

特定課題研究3 全固体エネルギー変換デバイスにおける力学的作用

井口 史 匡

Mechanical Effect on All Solid State Energy Conversion Devices

Fumitada IGUCHI

研究代表者：井口 史匡（東北大学大学院・工学研究科）

コアメンバー：荒木 稚子（埼玉大学・理工学研究科）

大石 昌嗣（徳島大学大学院・社会産業理工学研究部）

佐藤 一永（東北大学大学院・工学研究科）

三好 正悟（物質・材料研究機構）

村松 眞由（慶應大学・理工学部）

山田 博俊（長崎大学大学院・工学研究科）

全固体型リチウムイオン二次電池（ASSLiB）、固体酸化物形燃料電池（SOFC）に代表される固体のイオン導電体を電解質とする全固体エネルギー変換デバイスには、製造、作動により大きな残留応力の導入が予測される。この大きな残留応力が引き起こすイオン伝導、局所的な化学ポテンシャル、また電極反応への影響（力学的作用）は、材料、構造に次ぐ新たなデバイス開発リソースとなるポテンシャルを秘めており大きな関心を集めている。そこで固体化学、材料力学、電気化学の異なる立場から力学的作用を、分野横断的、集学的に議論すべく ASSLiB を対象として計4回の研究会を開催した。

【活動内容】

キックオフミーティング（令和2年4月18日 オンライン開催）

本課題採択時には既にCOVID-19の感染拡大により年度前半は出張等に制限がかかることが濃厚であった。そのため今後の運営方法の協議を兼ねて研究代表者とコアメンバーによるキックオフミーティングを開催した。4月頭には幸いなことに、オンライン授業遂行のため多くの大学でWeb会議システムを導入しており、オンライン開催もスムーズに行うことができた。初めに井口より、本特定課題の目的、概要について説明が行われると共に、コアメンバー間でASSLiBの力学的作用を検討していくために必要な様々な事項について確認が行われた。全固体エネルギー変換デバイスに導入される応力に関するディスカッションでは、SOFCと酸化物リチウムイオン導電体を電解質としたASSLiBは脆性材料の積層構造体であり、さらに焼結でセルを作製するため、構成材料の熱膨張係数差に応じ熱応力が導入され、さらに充放電に伴う大きな体積変化による大きな化学応力は、構造破壊や有意な力学的作用を引き起こす可能性が示唆された。

しかし、ASSLiBにおいて充放電に伴い導入される応力が体系的に評価された報告例はないため、本課題の枠組みで数値計算や評価を行うことが検討された。

また、今後の研究会の開催方法、スケジュール等が議論され、感染状況が落ち着く少なくとも前期中はオンライン開催とすることを決定した。

第1回オンライン研究会（令和2年6月2日 オンライン開催）

本研究会は、コアメンバー間の知識の共有を目指し、コロナ禍であることを考慮し引き続きオンラインで開催した。まず徳島大大石により、リチウムイオン二次電池の主要な正極材料の種類、充放電時の結晶学的挙動とそれに伴う体積変化について、次に長崎大山田により現在研究開発が行われているASSLiBへの要求、基本構造、機能や界面の性質についてのレビューが行われ、それに基づきディスカッションが行われた。

正、負極活物質の充放電に伴う体積変化量は、構成材料間の熱膨張係数差と一般的な焼結温度と作動温度の差による生じる体積変化量の差より大きく、充放電に伴う化学応力が支配的であることは明らかである。しかし、ウェスティングハウスにより実証機が実現され30年近く経過し、商用販売も開始されたSOFCと比較し、研究開発段階にあるASSLiBは材料、構造自体、またその製法も多様である。材料力学の観点から考えても活物質の体積変化が基板に抑え込まれる薄膜型と、代表的な構造であるバルク型では導入される応力が大きく異なる。さらに酸化物、硫化物系固体電解質の機械特性は大きく異なり、前者が脆性材料であるのに対して、後者は塑性を示す。特に硫化物系は圧縮により電池作製が可能になりSOFCとは根本的に応力の導入機構が異なる可能性が示唆された。そこで、SOFCの知見を基に酸化物系固体電解質を用いたバルク型において数値計算により熱応力、化学応力を評価すると共に、バルク型、薄膜型の開発に携わる研究者を今後招聘していき、それらの知見を集積していくこととした。

また、井口により固体電解質のイオン伝導に対する力学的作用を表す活性化体積についてのレビューが行われた。静水圧下におけるイオン導電率を計測することで得られる活性化体積は1950年代より銀イオン、フッ化物イオン、リチウムイオン等様々なイオン導電体で報告されている。リチウムイオン導電体については3例の報告例がありその値は $1.5 \sim 3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ とかなり異なる範囲を示した。この値は1 GPaの静水圧下で導電率が最大1/3になることを示唆するものであった。レビュー結果に基づき、他の酸化物系固体電解質においても活性化体積を本研究会の枠組みで評価していくこととされた。

本特定研究課題を進めるにあたり重要となる知識の共有化やそれに基づいたディスカッションが行われた有意義な研究会であった。

第2回オンライン研究会（令和2年8月18日 オンライン開催）

緊急事態宣言解除後はCOVID-19の感染者数も比較的落ち着き、地域を超えた移動も可能になっていたが、万が一の場合、入試業務等への影響を考慮し引き続きオンライン開催となった。本研究会では、外部から講師を招聘すると共に参加者を募り合計18名での開催となった。

荒木により全固体リチウムイオン二次電池とも共通の結晶構造を持つ酸化物、電子混合導電体であるストロンチウムと鉄を添加したコバルト酸ランタンが示す擬弾性について、また村松により固体酸化物形燃料電池における温度や電流密度により生じる残留応力、変形の数値解析手法について講演が行われた。さらに物質・材料研究機構桑田直明氏より薄膜型全固体リチウムイオン二次電池の基本構造、製造方法、発

電時の諸特性について講演が行われた。その後のディスカッションでは、気相成長法を主な作製法とする薄膜型電池においては、残留応力を考慮するには、堆積時の組成ずれや、充電時の膨張挙動に影響を与える配向成長と膨張率の結晶方位依存性を考慮する必要があると示唆された。

最後に本特定課題での活動に基づき計算が行われた、酸化物系バルク型ASSLiBの正極充電過程において導入される残留応力について井口が紹介した。正極、固体電解質に導入される残留応力は電解質の厚さに強く依存し、厚い場合は正極に1 GPaを超える大きな圧縮応力が、薄い場合には電解質に数百MPaを超える引張応力が加わることが明らかになった。しかし、擬弾性や塑性の影響は組み込まれていないため、今後、本計算を発展させるため、村松らと材料特性に塑性変形を計算パラメータとして加えることを検討し、塑性モデルを作成、計算を試みることにした。

また、研究会の今後の運営として、酸化物系に加え、硫化物系バルク型ASSLiBについても応力状態を明らかにするために引き続き外部講師を招聘していくことを確認した。

第3回オンライン研究会（令和3年3月26日 オンライン開催）

当初の予定では12月のオンライン若手交流会後、そのコメントを受け3回目の研究会を対面式で開催しようと考えていた。しかしCOVID-19感染者数の再度の増加、緊急事態宣言の再発令により引き続きオンライン開催となった。本研究会でも外部から講師を招聘すると共に参加者を募り、合計10名での開催となった。

本研究会では大阪府立大の作田敦氏より“硫化物系固体電解質の常温加圧焼結現象”という題目で硫化物系バルク型ASSLiB、特に加圧下において硫化物系固体電解質が示す、緻密化について講演が行われた。講演とその後のディスカッションにおいては硫化物系固体電解質が示す塑性のメカニズムについて議論が行われ、硫化物系ASSLiBにおいても残留応力が導入されており、力学的作用が内部で引き起こされる可能性が高いことが示唆された。本特定研究課題を進めるにあたり重要となる知見やディスカッションが行われた有意義な研究会であった。

【今後の予定】

令和2年度に開催した4回の研究会を通して、全固体型リチウムイオン二次電池に導入される応力についての理解が深まり、数値計算ではあるが一部評価が行えるようになってきている。令和3年度は実験的実証を進めると共に、力学的作用についての検討も進める予定である。研究会としては複数回、海外の研究者の招聘（オンラインでの招聘も検討する）を視野に入れ開催準備を進める。それに加えて2021年9月に行われる日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンスにおいてオーガナイズドセッションを行う。