

令和 6 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14761

研究課題名（和文）金属負極全固体電池電極界面のブラスト加工による高速充電化メカニズムの解明

研究課題名（英文）Elucidation of the high-speed charging mechanism through blast processing of the metal anode solid-state battery electrode interface

研究代表者

兒玉 学（Kodama, Manabu）

東京工業大学・工学院・助教

研究者番号：90825879

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,100,000円

研究成果の概要（和文）：リチウム金属負極全固体電池において、固体電解質表面へのブラスト加工は高速充電時の内部短絡を防止し、充電速度を向上させる。この加工は低コストで実現可能であり、既存手法と比べて量産に適している。本研究では、ブラスト加工による高速充電化メカニズムの解明を行い、界面の耐久性向上と接触改善がキーであることが明らかになった。本給成果より、最適な加工条件によるさらなる性能向上が期待される。本研究の成果について国際論文1件、国際・国内学会で計9件発表を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、リチウム金属負極全固体電池のブラスト加工が高速充電を可能にし、安全性と効率を向上させることを示した。これは、電池技術の進展において重要な進歩であり、エネルギー貯蔵の持続可能性とアクセシビリティを高める。さらに、低コストで量産可能な方法であるため、電気自動車や再生可能エネルギーシステムへの応用が期待され、社会的・経済的影響も大きい。

研究成果の概要（英文）：In lithium metal anode solid-state batteries, blast processing of the solid electrolyte surface prevents internal short circuits during fast charging and enhances charging speed. This processing method is low-cost and more suitable for mass production compared to existing techniques. This study elucidates the mechanism behind the fast charging enabled by blast processing, revealing that improvements in interface durability and contact are crucial. The findings suggest that optimal processing conditions can lead to further performance enhancements. The results of this research have been published in one international paper and presented at nine international and domestic conferences.

研究分野：電気化学

キーワード：全固体電池 リチウム金属負極 デンドライト ブラスト加工

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素排出量削減に向けて、ガソリン車から電気自動車への転換が進められている。しかしながら、既存の電気自動車は航続可能距離が短く、充電に時間を要し、バッテリー発火リスクの懸念もあるなど、多くの課題を有することから、ガソリン車からの転換は進んでいない。その原因の主たる要因に、既存の電気自動車で採用されているリチウムイオン電池の容量と充電速度が十分ではなく、可燃性材料を用いていることにある。そこで、次世代電気自動車用蓄電池として、リチウム金属負極全固体電池が提案されている。負極活物質に理論上最大容量となるリチウム金属負極を採用することで、電池容量の課題を克服し、電解質に無機固体電解質を用いることで、 $\eta=1$ による高速充電化と難燃性による高安全化を実現する電池である(図1)。既に高イオン伝導性の無機固体電解質は開発されていることから、電池自体は作成可能であるが、高速充電化が実現できていない。これは、リチウム金属負極全固体電池にて高速充電を行うと、負極にてリチウム金属からリチウムデンドライトが伸びてしまい、固体電解質内部を進展し、正極に達することで内部短絡することによる。本研究では、このデンドライト成長によるリチウム金属負極全固体電池の充電速度が制限される問題に注目する。申請者らの研究より、リチウム金属負極全固体電池にて、リチウム金属負極に接する固体電解質表面にプラスト加工を施すと高速充電化することが確認されている。この理由は未解明であるが、デンドライト成長の抑制が何かしらの要因により実現されている可能性がある。

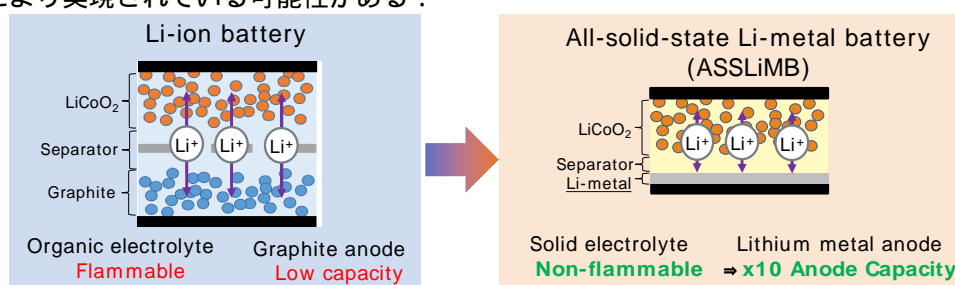


図1：既存のリチウムイオン電池とリチウム金属負極全固体電池

2. 研究の目的

本研究では、前述の「固体電解質へのプラスト加工による高速充電化」のメカニズムの解明と更なる高速充電化の実現を目的とする。本目的が達成されることにより、リチウム金属負極全固体電池の更なる高速充電化に向けた指針が確立され、リチウム金属負極全固体電池の実用化に貢献できると研究代表者は考える。

3. 研究の方法

本研究は二段階より構成される。

第1段階では、プラスト加工による高速充電化のメカニズムの解明を行う。プラスト加工による高速充電化メカニズムの候補として、固体電解質表面への加工による加工硬化が電解質表面強度を増加させ亀裂を伴うデンドライト成長を抑制すること、固体電解質表面に凹凸を付与することで固体電解質とリチウム金属負極の接触性が改善すること、表面状態が変化することでリチウム金属の濡れ性が改善すること、の三つが挙げられる。これらの候補の中から現実に作用している現象を、各種温度における電気化学インピーダンス計測、材料物性計測等を用いて解明する。

第2段階では、第1段階より明らかとなった高速充電化メカニズムを用いて更なる高速充電化の実現を目指す。高速充電化メカニズムをより強力に作用させるような加工方法もしくは電池動作方法を考案し、それを適用した電池を作成後、電池性能検証することで、高速充電化が有効かを確認する。

4. 研究成果

(1) プラスト加工による高速充電化のメカニズム解明

プラスト加工による高速充電化原理を検討したところ、プラスト加工により電解質表面が加工硬化することで、破壊靱性が増加し、電解質表面への亀裂発生が抑制されることで、デンドライトの電解質内成長が抑制されること、ならびにプラスト加工により表面凹凸が形成され、それが電解質に食い込むことで界面反応が促進されること、の2点が高速充電化のメカニズムである事が明らかとなった。図2に電池温度を-20 から+60 に変更させながら電気化学インピーダンス計測を実施することで得た、界面抵抗のアレニウスプロットを示す。無加工の電池(w/o proc)に比べて、プラスト加工を施したサンプル(S.P.)、金スパッタを施したサンプル(Au)、プラスト加工とスパッタを共に施したサンプル(S.P.&Au)の順で界面抵抗が低く、そしてそれらの活性化エネルギーは概ね同一である事が分かる。このことから、プラスト加工による高速充電化

は界面抵抗を低減しながらも、界面反応には寄与せず、スパッタと重複利用できることから、物理的/機械力学的な電解質とリチウム金属負極の接触性改善を引き起こしているといえ、プラスト加工により表面凹凸が形成され、それが電解質に食い込むことで界面反応が促進されることが高速充電化メカニズムの一つと言える。

図3に各種加工を施した固体電解質の破壊靱性を示す。プラスト加工を施した電解質にて、スパッタの有無にかかわらず明確な破壊靱性の増加が確認された。このことから、プラスト加工による加工硬化により、電解質に亀裂が入りにくくなり、これにより、電解質内への亀裂進展を伴うデンドライト成長が抑制されることが高速充電化メカニズムの一つであると言える。

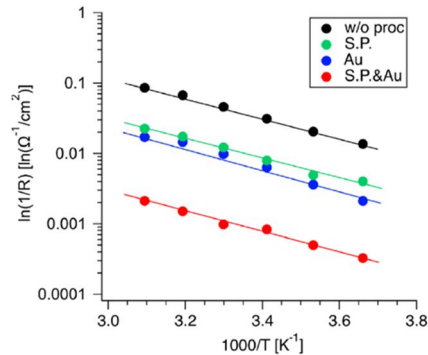


図2：電気化学インピーダンス計測より得た界面抵抗のアレニウスプロット

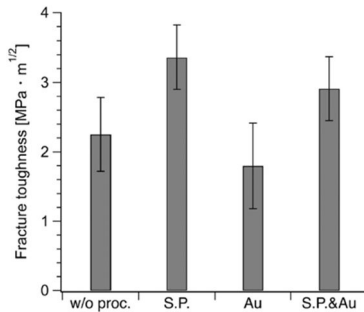


図3：各種加工を施した電解質の破壊靱性

(2) 更なる高速充電化の実現

前述の通り、プラスト加工による高速充電化は、プラスト加工による表面凹凸が電解質とリチウム金属負極の接触性向上に寄与すること、電解質の破壊靱性増加によりデンドライト進展が抑制されることの2つにより行われることが示された。この2つはいずれも、電解質とリチウム金属間の機械力学的な作用が関与することから、充放電時の力学構造が重要であると言える。そこで、電池に印加する面圧と電池性能の関係を検討した。図4に、各種加工を施した電池の充電可能速度の面圧依存性を示す。スパッタの有無・プラスト加工の有無で特性が大きく異なるが、いずれにおいても8MPa近傍にて最大性能が得られることが示された。リチウムを十分にクリープさせることで固体電解質との接触性を確保することと、過剰な面圧による電解質の機械的な破損が、8MPa近辺にて実現され、高性能が得られたと考えられる。

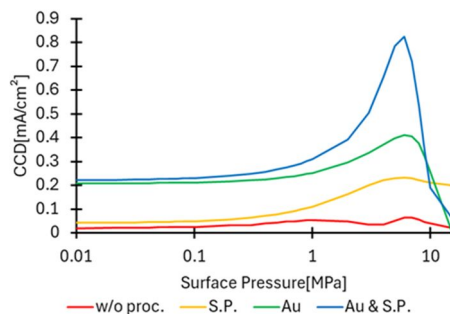


図4：各種加工を施した電池の充電可能速度(CCR)の面圧依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kodama M., Takashima K., Hirai S.	4. 巻 537
2. 論文標題 Improvement of lithium-metal electrode performance of all-solid-state batteries by shot peening on solid-electrolyte surface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 231556 ~ 231556
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2022.231556	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 M. Kodama, K. Takashima, S. Hirai
2. 発表標題 Shot Peening on All-solid-state Lithium Metal Battery for High-speed Charging
3. 学会等名 14th International Conference of Shot Peening（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Takashima, M. Kodama, S. Hirai
2. 発表標題 Performance Improvement of Lithium Metal Anode All-Solid-State Batteries By High-Speed Blowing of Abrasive Grains
3. 学会等名 242nd ECS meeting（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高嶋 快, 兒玉 学, 平井 秀一郎
2. 発表標題 Li金属負極全固体電池のショットピーニング加工による電極性能向上効果の砥粒径依存性
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 兒玉 学, 高嶋 快, 平井 秀一郎
2. 発表標題 リチウム金属負極全固体電池における砥粒吹付加工の固気二相流解析
3. 学会等名 熱工学カンファレンス2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高嶋 快, 兒玉 学, 平井 秀一郎
2. 発表標題 砥粒の高速吹き付けによる全固体リチウム金属負極電池の性能向上
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 兒玉学, 高嶋快, 平井秀一郎
2. 発表標題 酸化物系固体電解質へのショットピーニングにおける投射材粒子形状の影響
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 兒玉 学, 高嶋 快, 平井 秀一郎
2. 発表標題 リチウム金属負極全固体電池へのショットピーニングによる高速充電化
3. 学会等名 ショットピーニングシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 福住 ひと, 兒玉 学, 平井 秀一郎
2. 発表標題 ショットピーニングとスパッタがリチウム金属負極全固体電池性能の面圧依存性に与える影響
3. 学会等名 第61回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 兒玉学
2. 発表標題 ショットピーニングによる全固体電池の高速充電化
3. 学会等名 日本熱処理技術協会第97回講演大会
4. 発表年 2023年～2024年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者：60名、技術情報協会	4. 発行年 2023年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 529
3. 書名 EV用電池の安全性向上、高容量化と劣化抑制技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------