

補助事業番号 2022M-239

補助事業名 2022年度全固体電池のショットピーニングによる高速充電化メカニズムの解明と高性能化補助事業

補助事業者名 東京工業大学 児玉学

1 研究の概要

地球温暖化問題を受けて、CO₂排出量削減が世界的に進められており、CO₂の排出源の一つであるガソリン自動車から電気自動車への転換が求められている。しかし既存の電気自動車は航続可能距離がガソリン自動車の半分程度であり、充電にも数時間を要することからガソリン自動車の完全な代替にはならない。本事業では、既存電池の倍以上の電池容量をもつことから、次世代大容量電池として注目されている、リチウム金属負極全固体電池に注目する。リチウム金属負極全固体電池は容量の点では性能が高く、既存のガソリン自動車と同等の航続距離が見込めるが、充電可能速度が極めて遅く、現状の性能では、電池充電に10~100時間を要してしまい電気自動車への実用は難しい。本事業実施者は、2021年度JKA補助事業を実施する過程で、リチウム金属負極に接する固体電解質表面にショットピーニング加工(高速で研磨剤を吹き付ける加工)を実施して電池を作成したところ、無加工状態の電池と比較して10倍近くの高速充電が可能となることが明らかとなった。しかし、このショットピーニング加工による高速充電化のメカニズムは明らかになっておらず、ショットピーニング加工法にも一般的な金属加工に用いられる条件を使用した限りでは、加工法の改良によりさらなる高速充電化も期待できる。そこで本事業では、はじめに、ショットピーニング加工による高速充電化メカニズムの解明を行った。界面へのショットピーニング加工により電池性能が変化していることから、界面抵抗の詳細計測により、メカニズムの解明を行う。具体的には電気化学インピーダンス計測により電池全体から界面抵抗を抽出して計測し、さらに電池温度を-20°C~+60°Cで変化させて解析を行うことで、界面抵抗の活性化エネルギーを算出した。各種加工条件で界面抵抗の絶対値とその活性化エネルギーを比較検証することで、ショットピーニング加工による高速充電化メカニズムが解明できる。続いて、解明されたメカニズムを踏まえた、改良型ショットピーニング加工によるさらなる高速充電化の検討を行った。ショット圧・ショット粒径・ショット材質などの最適化を行い、最終的に現在得られている充電速度の倍以上の充電速度の実証を行った。

2 研究の目的と背景

化石資源の有効利用とCO₂排出量の削減の観点から、石油燃料からの脱却と再生可能エネルギーの大規模導入が求められている。特にガソリン自動車より発せられるCO₂は大きな割合をしめることから、ガソリン自動車から電気自動車(EV)への転換は喫緊に実現すべき社会的課題である。既存のEVの航続可能距離はバッテリー容量の制約から300km程度であり、ガソリン自動車の航続可能距離(600km以上)と比較して十分とはいえない。つまりEVへの転換にはバッテリー性能の、特にバッテリー容量の向上が必須である。本事業ではガソリン自動車から電気自動車への転換

の加速に向け、リチウム金属負極全固体電池の高速充電化を大目的とする。2021年度JKA補助事業より、リチウム金属負極に接する固体電解質表面にショットピーニング加工(SP加工)を施すと、無加工状態と比較して10倍近くの高速充電化が可能であることが明らかとなった。しかしその原因は未解明である。そこで本研究では、SP加工による高速充電化メカニズムの解明と、解明されたメカニズムを元にSP加工法の改良による高速充電可能電池の実証を小目的として設定する。

3 研究内容

(1)ショットピーニング加工(SP加工)による高速充電化メカニズム解明実験

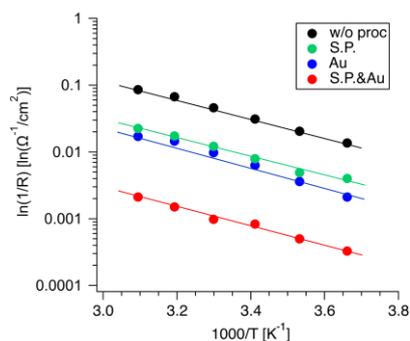
SP加工による充電可能速度向上のメカニズムの解明にあたり、電池に周波数変調させた電流を印加した際の電圧応答の計測による周波数毎の抵抗を計測するEIS計測システムの構築を行った。さらに、電池の温度を -20°C ~ 60°C に変化させながらEIS計測が可能なるよう、環境試験器と連動したEISを可能とした。以上にて構築された、温度可変EIS計測システムを用いて、様々な条件での抵抗計測を行い、高速充電化メカニズムの解明に取り組んだ。また、ここでえられた成果についてICSP14にて国際学会発表を行った。

電池温度を変化させたEIS計測実験より、SP加工を施すとSP加工無しの場合と比較して1/10未満まで界面抵抗が低下することが示され、さらに活性化エネルギーは変化しないことから、電気化学的な特性は変化せず、物理的に固体電解質とリチウム金属の接触性が改善されることで界面抵抗の低下が生じていることが明らかとなった。また、砥粒径ならびに吹き付け圧を変化させた実験を実施した、砥粒径を変化させた実験では、砥粒径 $10\sim 100\mu\text{m}$ にて最も高い充電可能速度が得られると共に、低い界面抵抗も得られた。ただし、表面凹凸ならびに破壊靱性は砥粒径の増加に伴い増加した。このことから、過小な砥粒径による小さい凹凸と低い破壊靱性や、過大な砥粒径による過剰な凹凸と高い破壊靱性では電池性能が低下することが示され、ある程度に高い破壊靱性と共に、適度な凹凸が電池性能を高めることが示された。



温調型EIS計測装置ならびに充電可能速度計測装置

吹き付け圧力を変化させた実験からは、0.2、0.4、0.6MPaの中で0.4MPaで最大の充電可能速度が得られた。表面凹凸は4つでほとんど変化がなく、破壊靱性は0.4MPaで最大となったことから、過小な吹き付け圧による低い破壊靱性や、過剰な吹き付け圧による圧縮残留応力層の除去による低い破壊靱性の状態では電池性能が低下し、十分な破壊靱性を付与できる条件で電池性能が高くなると言える。

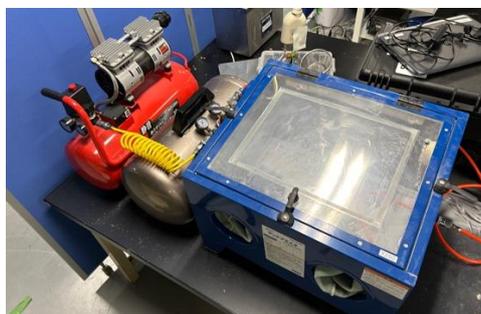


温度型EIS計測装置により得られたアレニウスプロット

(2) 改良型SP加工による超高速充電化

①ショットピーニング加工 (SP加工) による高速充電化メカニズム解明実験の結果を踏まえて、砥粒サイズならびに吹付圧の最適化が高速充電化に有効である事が示されたことから、改良型SP加工装置の設計製作を行った。特に、吹付圧の安定化に主眼を置き、SP加工装置と加圧ガス供給装置の間に圧力安定化ポンペを追加する改良を実施した。当該装置を用いてSP加工を施した電池作成を行い、充電可能速度計測ならびにEIS計測を実施した。

吹付圧ならびに砥粒径の最適化を、圧力安定化ポンペを追加することで製作した改良型SP加工装置を用いて行った。その結果、所定の加工条件にて充電可能速度を増加させることができ、本事業開始前は最大の充電可能速度は0.7mA/cm²程度であったが、充電可能速度を1.4mA/cm²まで倍に増加させることに成功した。



改良型SP加工装置

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本事業の発展として2つ挙げられる。1点目は全固体電池内部現象のさらなる解明である。本事業にてリチウム金属負極電池の耐久性に關与するセパレーターの構造パラメーターが抽出されたということは、それから逆算することで、短絡現象そのもののメカニズムを解明することが可能となり、それに対応した新規材料開発への応用が期待できる。2点目は本事業にておいて提案したセパレーター構造の応用による、さらなる高耐久電池の実現であり、将来的な超大容量電池・超高耐久な電池の実現と、市場に出る電気自動車への適用が期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

東京工業大学にて助教として5年間、研究教育に取り組んできた。近年の運営交付金の削減の中で、大学より支給される研究費はわずかであり、研究教育資金に大きな制約が生じる場合が多々あるが、本事業により、予算的な制約を受けずに実施できたことで、有意義な研究教育と研究成果を輩出する事ができた。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

査読付論文誌1件

- M. Kodama, K. Takashima, S. Hirai, Improvement of lithium-metal electrode performance of all-solid-state batteries by shot peening on solid-electrolyte surface, Journal of Power Sources. 537 (2022) 231556. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231556>

国際学会発表2件

- K. Takashima, M. Kodama, S. Hirai. Performance Improvement of Lithium Metal Anode All-Solid-State Batteries By High-Speed Blowing of Abrasive Grains, 242nd ECS meeting, A04-0481, Oct. 2022.
- M. Kodama, K. Takashima, S. Hirai. Shot Peening on All-solid-state Lithium Metal Battery for High-speed Charging, 14th International Conference of Shot Peening, Sept. 2022.

国内学会発表5件

- 高嶋 快, 兒玉 学, 平井 秀一郎. 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, 第63回電池討論会, Nov. 2022.
- 兒玉 学, 高嶋 快, 平井 秀一郎. 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, 熱工学カンファレンス2022, D124, Oct. 2022.
- 高嶋 快, 兒玉 学, 平井 秀一郎. 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, 第59回日本伝熱シンポジウム, May 2022.
- 兒玉 学, 高嶋 快, 平井 秀一郎. 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, ショットピーニングシンポジウム, Jan. 2023.
- 兒玉学, 高嶋快, 平井秀一郎. 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, 電気化学会第90回大会, Mar. 2023.

7 補助事業に係る成果物

<http://www.tanso.mech.e.titech.ac.jp/H&T/img/JKA2022report.pdf>

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京工業大学工学院(トウキョウコウギョウダイガクコウガクイン)

住 所: 〒152-8550

東京都目黒区大岡山2-12-1NE-8

担 当 者: テニユアトラック助教 児玉学(コダママナブ)

担 当 部 署: 機械系 平井笹部児玉研究室(キカイケイヒライササベコダマケンキュウシツ)

E - m a i l: tanaka.m.ay@m.titech.ac.jp

U R L: <http://www.tanso.mech.e.titech.ac.jp/H&T/index.html>