

奨励金No.1528

ショットピーニングによる酸化物系全固体リチウム金属負極電池の高速充電化原理の解明と改良

兒玉 学

東京工業大学 准教授

Elucidation and improvement of the principle of fast charging of oxide-based all solid-state lithium metal anode batteries by shot peening

Manabu Kodama,

Tokyo Institute of Technology, Associate Professor



次世代電気自動車用蓄電池として期待される全固体リチウム金属負極電池において、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、リチウム金属の進展が抑制され、充電速度が最大 10 倍になることが発見された。しかし、その原因は不明である。本研究では、SP 加工による高速充電メカニズムの解明と、改良型 SP 加工による高速充電電池の実現を目指す。圧縮残留応力、表面凹凸、アモルファス化などのいずれが寄与するかを実験で明らかにし、高速充電が可能な加工法を探索する。

The next-generation solid-state lithium metal anode battery, expected for electric vehicles, shows that shot peening (SP) on the solid electrolyte surface adjacent to the lithium metal anode can suppress lithium metal progression, increasing charging speed up to tenfold. However, the cause of this suppression is unclear. This study aims to elucidate the mechanism behind SP processing's rapid charging effect and develop high-speed charging batteries through improved SP processing. By isolating phenomena, we will determine if compressive residual stress, surface roughness, or amorphization contributes to rapid charging and explore processing methods enabling even faster charging.

1. 研究内容

1.1 研究背景

近年、電気自動車（EV）の普及に向け高性能な二次電池が求められており、次世代電気自動車用蓄電池として、酸化物系全固体リチウム金属負極電池が提案されている。全固体電池で使用される無機固体電解質は難燃性であることから、高い安全性を持ち、それに加えて、難燃性が付与されることにより従来のリチウムイオン電池には必要な冷却機構を削減できることから、全固体電池を搭載した EV は従来の EV と比較してバッテリーパックの電力量が増え、航続可能距離の増加が期待で

きる。

全固体電池の高性能化に向けて、電極材料の探索が行われている。リチウム金属負極は従来のグラファイト負極の 10 倍の比容量と低い標準電極電位を持つことから、負極材料として期待されている。しかし、高速充電時にリチウムの不均一析出により、負極からリチウムの樹上析出（リチウムデンドライト）が発生、成長し、正極に接触することで内部短絡する。したがって、リチウム金属負極全固体電池は、内部短絡の危険から高速充電性能に課題がある。リチウムデンドライトの発生と成長は①SE に亀裂が発生、②亀裂内部へのリチ

ウム析出、③析出したリチウムによる亀裂進展が繰り返されることにより、亀裂とともにリチウムデンドライトが成長し、最終的に正極と接触することで内部短絡すると考えられている。

リチウム金属負極全固体電池の高速充電の実現に向けて、リチウムデンドライトの成長抑制が必要である。リチウムデンドライトはSEの亀裂とともに成長することから、SEに圧縮残留応力を付与し、SEの破壊靱性を高めることでデンドライトの成長を抑制できると考えられている。イオン交換法によりSE表面に1.1 GPaの圧縮残留応力を付与することで、破壊靱性を8倍に向上可能であることを明らかにされているが、イオン交換法はリチウムイオンをカリウムなどの大きな等価イオンと交換する方法であることから、破壊靱性の増加に伴うリチウムイオン拡散率の低下が課題であった。そこで研究者らのグループでは、SEの組成を変えずに圧縮残留応力を付与する方法としてショットピーニング（SP）加工を提案している。SP加工は高圧気体によりメディア（砥粒）を加速し、試料表面に衝突させることで試料表面に圧縮残留応力と粗さを付与する加工法であり、自動車部品の疲労強度および耐摩耗性の向上等に使用されている。これまでの実験の結果、酸化物系SEにSP加工を施すことで、内部短絡が発生する電流密度である臨界電流密度（CCD）を7倍に向上可能なことを明らかにした。この臨界電流密度の増加は、ショットピーニングによる高破壊靱性化が一つの要因と考えられるが、固体電解質の表面形状の変化や、結晶構造変化なども引き起こすことから、その主要因は明らかになっていない。そこで本研究では、ショットピーニングによる酸化物系全固体リチウム金属負極電池の高速充電化（臨界電流密度の増加）の要因を明らかにし、また、その知見を踏まえてさらなる高速充電化を目的に、各種実験を実施した。

1.2 研究手法

ショットピーニングによる高速充電化メカニズムの検討では、固体電解質とリチウム金属負極界面の抵抗計測、固体電解質表面の破壊靱性計測を行った。界面抵抗計測では、グローブボックス内で作成したリチウム対称セルを電気化学インピーダンス計測装置に接続し、交流電圧を印加したときの電流のノルムならびに位相差を計測することで、電池全体の抵抗から界面抵抗を抽出した。破壊靱性計測では、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて、ダイヤモンド圧子を固体電解質に定荷重でおしこみ、そのときに形成される圧痕と亀裂の大きさから破壊靱性を算出した。以上の計測を、ショットピーニングを施した電池と施していない電池を対象に実施し、ショットピーニングが電池特性に与える影響を検討した。

高速充電化メカニズムの検討結果を踏まえて、さらなる高速充電化の検討と実証では、臨界電流密度の計測を行った。グローブボックス内でリチウム対称セルを構築し、密閉容器に封入した後に、グローブボックス外で充放電試験機に接続した。1時間毎に極性を反転させながら電流を印加し、2時間ごとに電流密度を増加させながら電圧波形を観察する。電圧が急峻に低下したところは電池が内部短絡した瞬間であることから、そのときの電流密度を臨界電流密度とした。

1.3 実験結果と考察

図1にショットピーニングの有無における界面抵抗を示す。ショットピーニング無しの場合と比較して有にて顕著な界面抵抗の低下が見られた、ショットピーニングは元々、破壊靱性の増加を目的に施しており、界面抵抗の低減は期待されない現象である。この界面抵抗の低下要因の解明のため、ショットピーニング加工面のオージェ分光計測と表面3次元SEMを実施した。図2にオージェ分光波形を、図3に表面3次元SEM像を示す。オージェ分光計測より、ショットピーニングを施

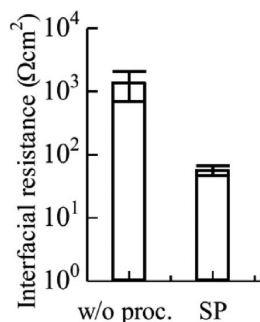


図 1：ショットピーニング有無における界面抵抗

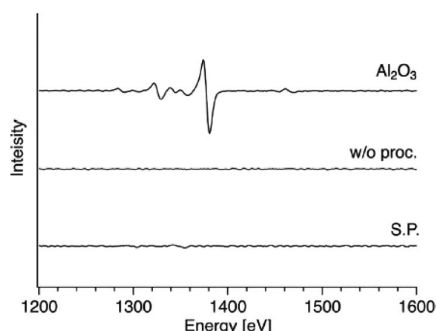


図 2：オージェ分光スペクトル

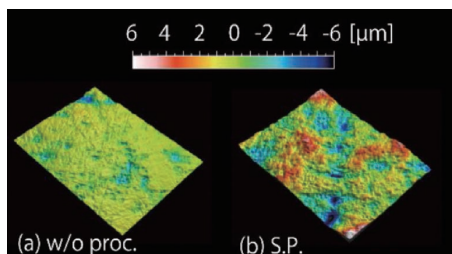


図 3：表面 3 次元 SEM 像

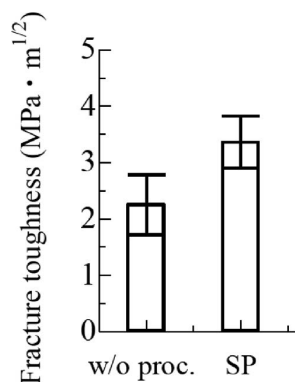


図 4：ショットピーニング有無における固体電解質の破壊靱性

しても表面元素に変化はないこと（特にショットピーニングで使用するメディアである Al_2O_3 の残留が確認されないこと）、表面 3 次元 SEM より、ショットピーニングにより表面凹凸が形成されていることが示された。この固体電解質表面凹凸が、リチウム金属に食い込むことで界面接触性が改善されることが、界面抵抗の低下につながったと考えられる。また、界面抵抗の低下は、反応面の均一化を示しており、リチウムの不均一析出を抑制することから、臨界電流密度の増加要因になったと考えられる。

図 4 にショットピーニング有無における固体電解質の破壊靱性を示す。ショットピーニングを施すことにより、明確な破壊靱性の増加が確認された。この破壊靱性の増加は、固体電解質内部への亀裂の進展を伴うリチウムデンドライトの成長を抑制することから、前述の表面凹凸に伴う界面抵抗低減とともに、臨界電流密度の増加要因になったと考えられる。

以上の結果より、ショットピーニングは固体電解質とリチウム金属負極界面の機械的接触状況と、固体電解質内部への亀裂進展特性の 2 つにより、電池性能の向上（臨界電流密度の増加）をもたらすことが明らかとなった。この 2 つはいずれも、電池の力学的条件の変化が、電池性能向上に有効であることを示している。そこで、さらなる電池性能向上策として、ショットピーニングを施した電池の、動作時の面圧の最適化による高性能化を試みた。その結果、8 MPa 程度の拘束圧とすることで顕著に臨界電流密度を向上できることが示され、本研究の中では最高値として 1.5 mA/cm^2 が得られた。この臨界電流密度は、既存研究の最高値と同等程度であるが、既存研究ではナノ構造生成などの高コストな手法により長時間加工を要するが、ショットピーニングは低コスト活短時間な方法であり、十分に優位性がある。

1.4 まとめ

本研究では、次世代電気自動車用蓄電池として期待される、酸化物系全固体リチウム金属負極電池を対象に、ショットピーニングによる高性能化メカニズムの解明と、それを元にした高性能化の実証を行った。ショットピーニングは界面凹凸の作成と高破壊靱性化により臨界電流密度を増加させ、電池の高性能化をもたらすことが明らかとなった。また、その結果をもとに、充放電時の面圧の最適化を行い、低コスト加工ながら 1.5 mA/cm^2 の高い臨界電流密度を達成した。

2. 発表（研究成果の発表）

- Manabu Kodama, Kanta Miyamoto, Kai Takashima, Shuichiro Hirai. Improvement of all solid-state lithium metal battery performance with sulfide and oxide electrolyte by shot peening, INCASE2023, Singapore, Sept. 2023.
- 兒玉学. 非平衡 MHD 発電技術を応用したリチウム金属負極全固体電池の高速充電化、新エネルギー・環境研究会、静岡大学浜松キャンパス、Sept. 2023.
- 兒玉学. EV 用高性能全固体電池の研究：放射光 CT 計測からプラズマプロセスまで、静電気・高電圧・放電・プラズマ若手・電気学会若手チャプター合同委員会、金沢工業大学、Dec. 2023.
- 兒玉学. ショットピーニングによる全固体電池の高速充電化、日本熱処理技術協会第 97 回講演大会、東京工業大学、May 2024.
- 福住ひと、兒玉学、平井秀一郎. ショットピーニングとスパッタがり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、第 61 回日本伝熱シンポジウム、神戸国際会議場、May 2024.