

全固体電池の高性能化に向けた界面イオンダイナミクス

(名大院工) ○入山 恭寿

Interfacial Ion Dynamics for Advanced All Solid State Batteries

(¹Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Yasutoshi Iriyama

All-solid-state rechargeable lithium batteries (SSBs) have expected as a candidate for next-generation batteries. Formation of low-resistive electrode-solid electrolyte interface and its stabilization within wide operating voltages are indispensable to improve the battery performance. In this presentation, our research works in addition to recent research topics in “Interface IONCS” focusing on interface of SSBs will be introduced.

Keywords : all solid state battery, interface

カーボンニュートラルの実現に貢献する次世代蓄電池の一つとして、全固体リチウム二次電池 (SSB) が注目されている。最近ではバルク型 SSB を搭載した電気自動車が発行ナンバープレートをつけて走行し、積層セラミックコンデンサのプロセス技術を活用した積層型 SSB も開発されるなど、実用化の取り組みが加速している。SSB の更なる高性能化には、コア材料となる電極活物質の高容量化と高イオン伝導固体電解質の開発とともに、界面でのイオン移動抵抗の低減とその安定化が必要である。

全固体電池の高エネルギー密度化にむけて高容量な Li 金属負極の利用が期待されている。一方、固体電解質上で Li 金属の析出溶解を高電流密度で行う、あるいは析出溶解厚みを増やすと固体電解質が短絡するという問題点がある。この短絡要因には化学的・電氣的・機械的要因などの諸説があるが、LLZ の場合には Li 析出溶解に伴う界面での空隙形成とその後の電流集中が短絡トリガーになっていると考えられる。この空隙形成を緩和する手法として、演者らは LLZ 上で起こる Li 金属の析出・溶解反応が表面洗浄や高温 (~100 °C) での充放電反応が有効であることを見出している。25 °C での Li 析出溶解反応の安定化には依然課題が多いが、固体電解質の比表面積を増やして電流密度を低減し課題克服を目指す取り組みもある。

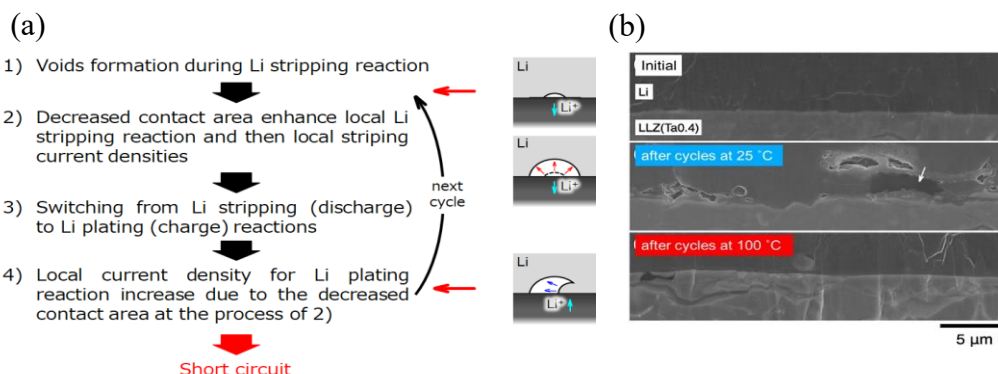


Fig. 1 (a) A plausible short-circuit process of LLZ. (b) Cross-sectional SEM image of Li/LLZ interface of pristine (top) and after Li plating-stripping reactions at 25 °C (middle) and 100 °C (bottom).

高エネルギー密度化に向けて、電池の作動電圧の向上も期待される。その際、固体電解質の電位窓と界面で起こる不定比性、空間電荷層形成の様相を明らかにすることは重要である。従来、固体電解質の電位窓は例えば CV を用いた電気化学的な評価を元に見積もられてきた。一方、計算科学による熱力学的安定性の観点からは、実験から予想される値より電位窓がかなり狭い可能性が指摘されている。この熱力学的安定性は分解生成物の生成を想定して見積もられているが、分解生成物の生成とは別に、準安定的な Li 組成変化が固体電解質の酸化還元を通じて生じるという指摘もある。実験的には、固体電解質の界面近傍で Li 濃度変化が生じることが EELS や ERD 法等を用いて確認されている。また、酸化還元とは異なり、空間電荷層が形成される材料が存在することも報告されており、用いる固体電解質の種類と電位に応じて界面の様相は変化すると考えられる。

硫化物系固体電解質は高いイオン伝導率を備えるとともに成形性にも優れ、加圧することで動作可能な SSB が構築できる。この硫化物系 SSB は車載用 SSB の第一世代に位置づけられているが、その次の候補の一つに酸化物系 SSB が挙げられている。酸化物系固体電解質のイオン伝導率は硫化物系に比べて現状では低い。また、一般に硬い材料であるため、硫化物系のように加圧するのみで動作する電池を構築することが難しい。従って、電池の大型化にも資する界面接合プロセスの開発も重要な課題である。更にその次の世代には、全固体フッ化物イオン二次電池などの革新型電池の開発も期待されている。新学術「蓄電固体界面科学」では、こうした“蓄電池の固体化”を支える界面イオンダイナミクスの基礎学理構築に向けた研究を進めている。領域で得られた成果のいくつかを当日の講演で紹介する。

謝辞

本発表の一部の内容は 19H05813、19H05814、19H05815、20H05288 新学術領域研究「蓄電固体界面科学」、JST ALCA-SPRING の助成を受けて行ないました。関係各位にお礼申し上げます。