

Press Release

2024 年 7 月 24 日

報道機関 各位

国立大学法人 東北大学
国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学
国立大学法人 島根大学

全固体電池電解質を保護するコート層の設計指針を確立
～長寿命・高性能な全固体電池の実現に貢献～

【発表のポイント】

- 次世代型蓄電池として期待されている全固体リチウムイオン電池(SSB)^(注1)の電極/固体電解質界面の保護層(コート層)に求められる特性や厚みを定量的に明らかにしました。
- SSB の各構成要素を考慮した最適なコート層設計を可能とする計算フレームワークを開発しました。
- 充放電時に電極と固体電解質の界面で起こる固体電解質の分解を防ぎ、高性能で長寿命な SSB の実現に貢献することが期待されます。

【概要】

次世代型蓄電池の一つである SSB を実用化する上で、充放電時に電極/固体電解質界面で生じる固体電解質の分解を抑制することが大きな課題となっています。この課題に対する対策として、電極/固体電解質界面への保護層(コート層)の導入が広く行われています。しかしながら、固体電解質を保護する上で、コート層にどのような特性・厚みが求められるのかは不明確でした。

今回、東北大学多元物質科学研究所 木村勇太助教らの研究グループは、固体内のイオンや電子伝導を記述できる Wagner 理論^(注2)を用いて固体電解質とコート層内のリチウム化学ポテンシャル^(注3)分布を理論的に計算することで、固体電解質を熱力学的に保護するために必要なコート層の特性や構造を定量的に明らかにしました。それにより、コート層の電子伝導率と厚みが、固体電解質保護効果を決める重要なパラメータであることを見出しました。さらに、コート層がその効果を発揮するためには、固体電解質の特性や電極電位なども考慮した総合的な最適化が必要であることを示し、それを可能にする計算フレームワークを開発しました。これにより、SSB の性能向上と実用化に向けた効率的なコート層設計が可能となりました。

本成果は、2024 年 7 月 20 日に、材料科学分野の専門誌、Communications Materials に掲載されました。

なお本研究は、東北大学多元物質科学研究所 木村勇太助教、中村崇司准教授(当時、現・名古屋大学未来材料・システム研究所 教授)、雨澤浩史教授、大学院工学研究科機械機能創成専攻の志水哲也大学院生(当時)、島根大学材料エネルギー学部 藤崎貴也助教、名古屋大学大学院工学研究科 入山恭寿教授らの共同研究グループにより行われました。

【詳細な説明】

研究の背景

液系電解質を上回る高い導電率を持つ固体電解質材料が開発されたことを契機に、全固体リチウムイオン電池(SSB)は、次世代型蓄電池の筆頭として活発な研究開発の対象となっています。しかし現状では、材料単体の優れた特性から期待されるような高性能な SSB を開発することは、容易ではありません。その原因の一つとして、充放電時に、電極材料(正極あるいは負極材料)との界面で、固体電解質が熱力学的に不安定になって分解し、高抵抗な相に変質してしまうことが挙げられます(図 1a 左)。そのため、固体電解質を熱力学的に保護し、高抵抗な相が電極/固体電解質界面に形成されるのを防ぐために、界面に固体電解質保護層(コート層)を導入することがSSB開発の現場において広く行われています(図 1a 右、図 1b)。しかしながら、固体電解質を熱力学的に保護するために、コート層にどのような特性・どの程度の厚みが求められるのかについてはよくわかっておらず、試行錯誤によってコート層の選択・設計が行われているのが現状でした。

コート層が固体電解質を熱力学的に保護するためには、コート層が電極材料および固体電解質材料の両方に対して化学的に安定であるだけでは十分でなく、コート層/固体電解質界面の Li 化学ポテンシャル(μ_{Li})を、固体電解質が安定に存在できる範囲(電位窓)内に収めることが求められます(図 1a 右)。したがって、あるコート層が固体電解質を熱力学的に保護できるかどうかを判断するためには、そのコート層を用いた時に、コート層/固体電解質界面の μ_{Li} がどのようなになっているかを理解する必要があります。そしてそのためには、固体電解質およびコート層の全域に形成される μ_{Li} の空間分布を計算することが必要になります(図 1b)。

今回の取り組み

本研究では、固体電解質やコート層内の Li イオン伝導や電子伝導を記述できる Wagner 理論を活用して、一次元 SSB モデル(図 1c)中の固体電解質およびコート層に形成される μ_{Li} 分布を理論的に計算し、それに基づいて、コート層が固体電解質を保護する上で求められる特性や厚みについて定量的に検討しました。

本研究により、コート層の電子導電率(σ_{ele})と厚みがコート層/固体電解質界面の μ_{Li} に特に大きな影響を及ぼす重要なパラメータであること、固体電解質を熱力学的に保護する上では、より低い σ_{ele} を有し、かつより厚いコート層が望ましいことが示されました。ただ一方で、固体電解質を保護するために、どの程度の σ_{ele} や厚みが求められるかは、固体電解質の σ_{ele} や厚み、および正極や負極の電極電位などに強く依存するということも本研究で明らかとなりました。この結果は、コート層の特性や形状などにのみ着目していた従来のコート層設計指針を覆す、重要な示唆を与えるものです。すなわち、上記の結果は、例えば、全く同じ固体電解質材料を用いる場合であっても、固体電解質が薄い時にはコート層が十分に機能し、反対に固体電解質が厚い時には同じ σ_{ele} ・厚みのコート層であっても固体電解質を保護できないということがありうる、ということを意味します。また、コート層の σ_{ele} や厚みを変更することが難しい場合であっても、コート層でなく固体電解質の σ_{ele} や厚みを制御することで、コート層に十分な固体電解質保護効果を持たせられるということの意味します。このように、本研究は、コート層を導入する際には、コート層の特性や形状だけでなく、正極、固体電解質、負極などの他の SSB 構成要素も同時に最適化することが重要であることを示しました。

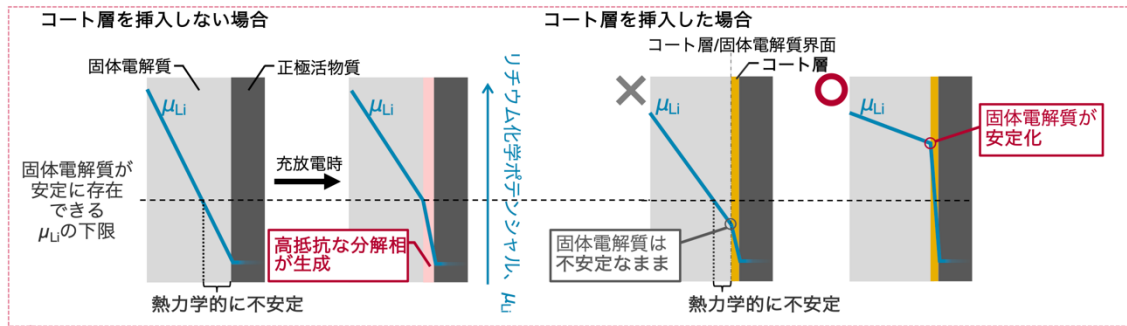
さらに本研究は、コート層のイオン導電率(σ_{ion})は、コート層の固体電解質保護能力にはほとんど影響を与えないことを明らかにしました。ただし、コート層の σ_{ion} は一般に固体電解質の σ_{ion} よりも低いため、コート層を厚くしすぎると、SSB の内部抵抗が増加し、SSB の充放電性能を劣化させる原因になり得ます。そのため、熱力学的に安定かつ内部抵抗の低い SSB を開発するためには、コート層の厚さ、 σ_{ele} 、 σ_{ion} を同時に最適化することが必要になることを示しました。それを踏まえ、本研究では固体電解質の σ_{ele} ・厚み、正極や負極の電極電位が与えられた時に、固体電解質を熱力学的に安定に保ち、かつ内部抵抗を所望の範囲に抑える上で必要なコート層の厚さ、 σ_{ele} 、 σ_{ion} を定量的に決定できる計算フレームワークを開発しました(計算例：図 2)。

今後の展開

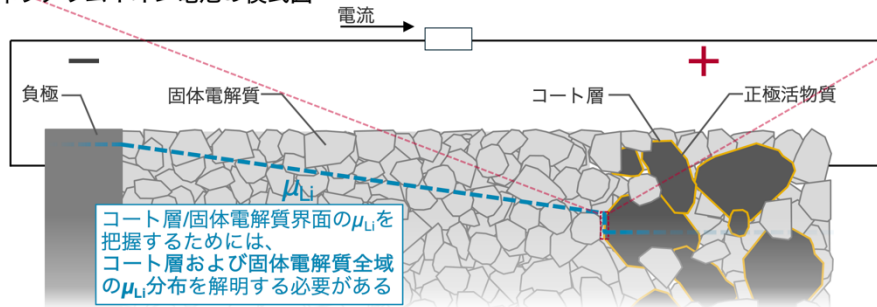
本研究により、SSB 用コート層の設計指針を明確にできたことで、これまで試行錯誤に基づいていたコート層の選択・設計を、より効率的かつ確実に行えるようになることが期待されます。

また本研究で開発した計算フレームワークは、各研究者・企業の電池構成に合わせて、最適なコート層の厚さ、 σ_{ele} 、 σ_{ion} を定量的に導出することができます。したがって、本研究は、長寿命かつ高性能な SSB の開発とその実用化に大きな貢献をすることが期待されます。

a. 固体電解質/電極界面の模式図



b. 全固体リチウムイオン電池の模式図



c. 全固体リチウムイオン電池一次元モデルの模式図

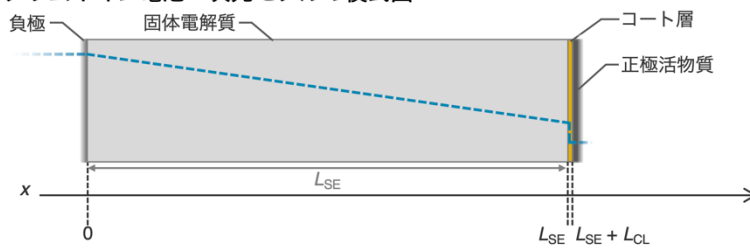


図 1. (a) 全固体リチウムイオン電池の固体電解質/電極界面の模式図、(b)全固体リチウムイオン電池の模式図、(c) 一次元全固体リチウムイオン電池モデルの模式図

固体電解質を安定に保ち、コート層導入による内部抵抗増加を10%以内に収められるコート層の電子伝導率、イオン伝導率、厚みの範囲

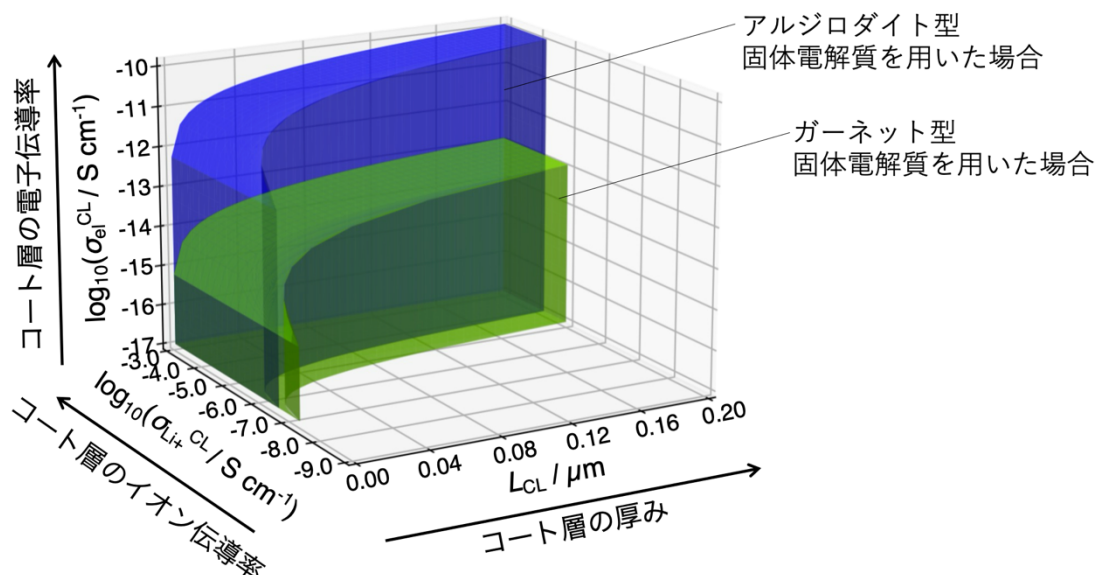


図 2. 特定の固体電解質に対し、熱力学的安定を保ち、かつ内部抵抗増加を所望の範囲に抑える上で必要なコート層の厚さ、 σ_{ele} 、 σ_{ion} を定量的に決定した計算例

【謝辞】

本研究は、JSPS 科研費、新学術領域「蓄電固体界面科学」(JP19H05813、JP22H04605)の支援を受けたものです。

【用語説明】

注1. 全固体リチウムイオン電池(SSB)：電解質を可燃性の有機電解液から難燃性の固体電解質に置き変えたりチウムイオン電池。幅広く実用化している電解液を用いる電池に比べ、①発火のリスクが低い、②エネルギー密度が高い、③広い温度域で安定して性能を発揮できる、④劣化しにくく長寿命、などの利点が期待される。しかし、開発課題が多く、本格的な商用化には至っていない。

注2. Wagner 理論：Carl Wilhelm Wagner らによって提唱された(*Z. Phys. Chem.*, 21, 25, (1933))、固体電解質やコート層などの固体内のイオン伝導および電子伝導を記述する理論。固体中のイオンや電子欠陥の部分電流が、それらの電気化学ポテンシャルの勾配によって駆動されるとする現象論的な輸送方程式と、固体内の至る所でイオンや電子欠陥などの間に局所平衡が成立しているという仮定を基礎としている。

注3. リチウム化学ポテンシャル：電氣的に中性なリチウムの粒子数の変化に伴って着目する系から放出/系に吸収されるエネルギーであり、ギブスの自由エネルギーなどの熱力学ポテンシャルのLiの粒子数に関する偏微分で定義される。リチウムの移動やリチウムが関わる化学反応の駆動力の一つとなる。

【論文情報】

タイトル：Coating Layer Design Principles Considering Lithium Chemical Potential Distribution within Solid Electrolytes of Solid-State Batteries

著者：Yuta Kimura*, Takaya Fujisaki, Tetsuya Shimizu, Takashi Nakamura, Yasutoshi Iriyama, Koji Amezawa*

*責任著者：東北大学多元物質科学研究所 助教 木村勇太、教授 雨澤浩史

掲載誌：Communications Materials

DOI: 10.1038/s43246-024-00578-1

URL: <https://doi.org/10.1038/s43246-024-00578-1>

【問い合わせ先】

（研究に関すること）

東北大学多元物質科学研究所

助教 木村勇太

TEL: 022-217-5341

Email: yuta.kimura.b2@tohoku.ac.jp

東北大学多元物質科学研究所

教授 雨澤浩史

TEL: 022-217-5340

Email: koji.amezawa.b3@tohoku.ac.jp

（報道に関すること）

東北大学多元物質科学研究所 広報情報室

TEL: 022-217-5198

Email: press.tagen@grp.tohoku.ac.jp

東海国立大学機構名古屋大学 広報課

TEL: 052-558-9735

Email: nu_research@t.mail.nagoya-u.ac.jp

島根大学 企画部企画広報課 広報グループ

TEL: 0852-32-6603

Email: gad-koho@office.shimane-u.ac.jp