



Tokyo Tech



TOHOKU
UNIVERSITY



平成 30 年 8 月 6 日

報道機関各位

東京工業大学

東北大学

日本工業大学

高出力な全固体電池で超高速充放電を実現

全固体電池の実用化に向けて大きな一歩

【要点】

- 5 V 程度の高電圧を発生する全固体電池で極めて低い界面抵抗を実現
- 14 mA/cm² の高い電流密度での超高速充放電が可能に
- 界面形成直後に固体電解質から電極へのリチウムイオンが自発的に移動

【概要】

東京工業大学の一杉太郎教授らは、東北大学の河底秀幸助教、日本工業大学の白木将教授と共同で、高出力型全固体電池で極めて低い界面抵抗を実現し、超高速充放電の実証に成功しました。

全固体電池の開発は、世界中で競争となっています。特に、通常のリチウムイオン電池より高い電圧を発生する高出力型全固体電池が注目されています。この実用化のために解決すべき課題の1つが、高電圧を発生する電極と固体電解質が形成する界面でのリチウムイオンの抵抗低減です。しかし、界面抵抗低減についての明確な方策はなく、実現性は不明でした。

本研究では、薄膜作製技術と超高真空プロセスを工夫して、高電圧を発生する電極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ を用いて、固体電解質と電極との良好な界面を作製しました。その結果、極めて低い界面抵抗を実現できました。さらに、その界面は大きな電流を流しても安定で超高速充電が可能であることを実証しました。

この成果は、高出力型全固体電池の実用化に向けて重要な一歩となるのみならず、固体電解質と電極の界面におけるイオン輸送の学理構築にもつながります。

本研究成果は 8 月 1 日(米国時間)に米国化学会誌「ACS Applied Materials and Interfaces」オンライン版に掲載されました。

●背景

固体の電解質を用いる全固体電池は、高いエネルギー密度(注 1)と安全性を兼ね備えた究極の電池として、早期の実用化が期待されています。特に、現在広く利用されている 4 V 程度の発生電圧の LiCoO_2 系電極材料でなく、5 V 程度のより高い電圧を発生する電極材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ を用いた高出力型全固体電池が注目されており、研究が活発化しています。

しかし、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ を用いた高出力型全固体電池は、固体電解質と電極が形成する界面における抵抗(界面抵抗)が高く、リチウムイオンの移動が制限されてしまうため、高速での充放電が困難でした。高速充放電が実現すれば、携帯電話やパソコンが数分で充電完了することも夢ではありません。そこで、高出力型全固体電池における界面抵抗の低減、さらには高速充放電の実証は、喫緊の課題でした。

●研究の成果

本研究グループでは、薄膜作製技術と超高真空プロセスを活用し、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ エピタキシャル薄膜(注 2)を用いた理想的な全固体電池を作製しました(図 1)。そして固体電解質と電極の界面におけるイオン伝導性を評価した結果、界面抵抗が $7.6 \Omega\text{cm}^2$ という極めて低い値となることを見出しました(図 2)。これは、従来の全固体電池での報告より 2 桁程度低く、液体電解質を用いた場合と比較しても 1 桁程度低い値です。さらに、活性化エネルギーを見積もったところ、超イオン伝導体(注 3)と同程度の低い値(0.3 eV 程度)を示すことがわかりました。

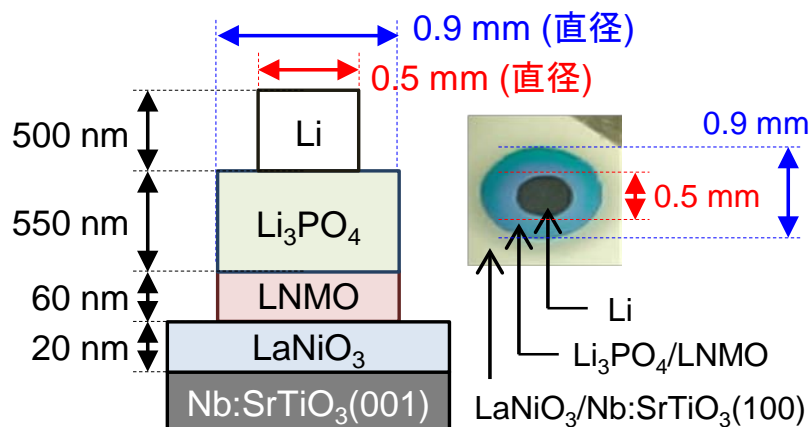


図 1. 本研究で作製した全固体電池の概略図(左)と写真(右)

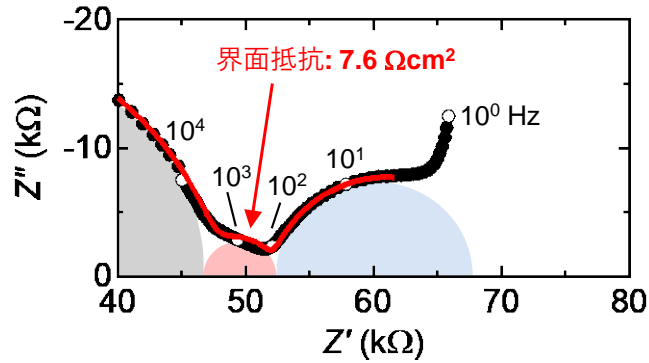


図 2. 全固体電池の界面抵抗の測定結果(交流インピーダンス測定)。x 軸が実部、y 軸が虚部に
対応する。赤の円弧の大きさから、界面抵抗の値を $7.6 \Omega\text{cm}^2$ と見積もることができる

このような低抵抗界面の安定性を探るため、大電流で充放電試験を行い、 14 mA/cm^2 という大電流でも安定して高速充放電することに成功しました。100 回の超高速充放電では、電池容量の変化は全く見られず、リチウムイオンの高速な移動に対して、固体電解質と電極の界面が安定であることを実証しました。(図 3)

また、全固体電池の構造解析を行った結果、固体電解質と電極の界面を形成した直後に、固体電解質から電極へ、リチウムイオンが自発的に移動することも明らかになりました。

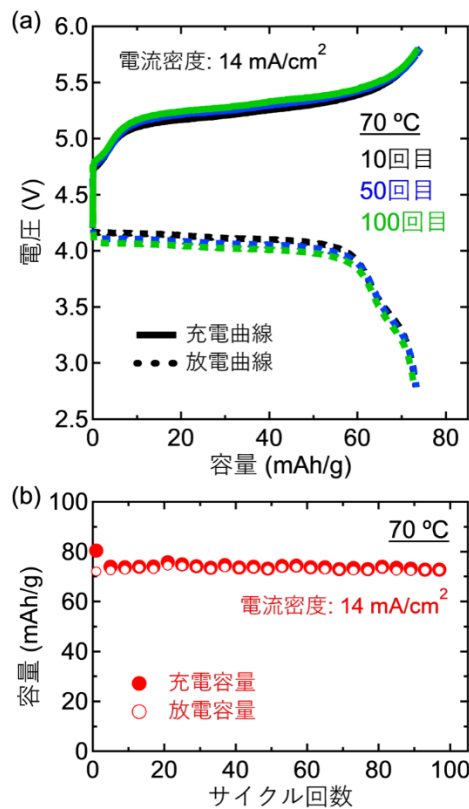


図 3. 全固体電池の超高速充放電試験の結果

●今後の展開

今回の成果により、従来の 4V 程度の発生電圧から 5V へ、全固体電池を高出力化する道筋が見えてきました。極めて低い界面抵抗を得ることができ、さらに、超高速充放電が実現しました。

高出力型全固体電池における界面抵抗の低減や高速充放電の実証は、全固体リチウム電池の実用化の鍵であり、実用化を目指す上で、大きな一歩です。

また、今回見出した固体電解質と電極の界面におけるリチウムイオンの自発的な移動は、界面近傍でのイオン輸送についての学理を構築する上でも意義深いものです。今後、詳細な界面構造の解析により、さらなる電池特性の向上につながる界面設計指針の構築が期待されます。

なお本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)リチウムイオン電池応用・実用化先端技術開発事業、トヨタ自動車株式会社、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業(CREST)「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」の支援を受けて行われました。

【用語説明】

- (注1) エネルギー密度：電池から取り出すことのできるエネルギー量の値。単位体積や単位質量などで規格化される。
- (注2) エピタキシャル薄膜：基板となる結晶の上に成長させた薄膜で、下地の基板と薄膜の結晶方位が揃っているもの。良好な界面の作製によく用いられる。
- (注3) 超イオン伝導体：液体電解質と同等のイオン伝導度を有する固体電解質。リチウムイオンの場合、 1 mScm^{-1} 程度の値が最高のイオン伝導率とされている。

【論文情報】

掲載誌：ACS Applied Materials and Interfaces

論文タイトル：Extremely low resistance of Li_3PO_4 electrolyte/ $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ electrode interfaces

著者：Hideyuki Kawasoko, Susumu Shiraki, Toru Suzuki, Ryota Shimizu, and Taro Hitosugi

DOI：10.1021/acsami.8b08506

【問い合わせ先】

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授

一杉 太郎 (ひとすぎ たろう)

Email: hitosugi.t.aa@m.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2636

東北大学大学院 理学研究科 化学専攻 助教

河底 秀幸 (かわそこ ひでゆき)

Email: hideyuki.kawasoko.b7@tohoku.ac.jp

TEL: 022-795-7727

日本工業大学 基幹工学部 応用化学科 教授

白木 将 (しらき すすむ)

Email: shiraki.susumu@nit.ac.jp

TEL: 0480-33-7741

【取材申し込み先】

東京工業大学 広報・社会連携本部 広報・地域連携部門

Email: media@jim.titech.ac.jp

TEL: 03-5734-2975 FAX: 03-5734-3661

東北大学大学院 理学研究科・理学部 広報・アウトリーチ支援室

Email: sci-pr@mail.sci.tohoku.ac.jp

TEL: 022-795-5572, 6708 FAX: 022-795-5831

日本工業大学 教育研究推進室

Email: kyoken@nit.ac.jp

TEL: 0480-33-7712 FAX: 0480-33-7713