

全固体リチウム二次電池電極・電解質接合界面計測 X-ray CT Analysis on Electrode/Electrolyte Interface of All-solid State Lithium Battery

折笠 有基^a, 宇野 拓真^a, 山重 寿夫^b, 古田 典利^c
Yuki Oriksa^a, Takuma Uno^a, Hisao Yamashige^b, Noritoshi Furuta^c

^a立命館大学, ^bトヨタ自動車(株), ^c(株)SOKEN
^aRitsumeikan University, ^bToyota Motor Corporation, ^cSOKEN, INC

全固体リチウム電池は、無機固体電解質を使用していることから安全性とエネルギー密度の向上が期待される。全固体電池の実用的な性能向上に向け、電極の状態、圧力、セルの形状など、多くの問題を考慮する必要がある。全固体電池の開発において、電極の作製とセルの組み立てのために高い圧力を加えることは一般的に知られているが、圧力によるセル性能への影響は十分に解明されていない。圧力を加えると、合剤電極と固体電解質の形態および界面における接合状態の変化が生じる。そこで、本研究ではマイクロ X 線コンピュータ断層撮影 (X 線 CT) により粉体同士の固体・固体接合界面を観察し、これらが固体電解質の導電率に与える影響を分析し、全固体電池の設計指針を提示することを目的とした。

キーワード： 全固体電池、X 線 CT

背景と研究目的：

リチウムイオン電池はパソコン・携帯電話のポータブルデバイスを超えて、自動車用および定置用の大型蓄電デバイスへの用途拡大が進んでいる。特に、電気自動車用途で用いられるリチウムイオン電池は、大型化に伴う複雑な現象がネックとなり、安全性に極めて重大な影響を与えることが、研究開発の過程で明らかになっている。安全性を最大限確保するために、次世代二次電池として、固体電解質を用いた全固体電池の実用化がのぞまれる。しかしながら、固体同士の接合性 (固体電極・固体電解質が形成する界面) が不十分であると想定され、これが特性支配因子となっている可能性がある。全固体電池の内部現象を、作動条件下で観測することは容易でなく、現在のところ、トライ&エラーによる開発に頼っているのが現状である。本研究では、全固体電池における 3 次元構造に焦点をあて、固体電解質の圧力を加えた際の内部構造変化を X 線 CT 法により解析し、全固体電池設計の基盤情報を取得することを目的とした。

実験：

固体電解質は $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) を使い、アルゴン雰囲気中のグローブボックス内で $\phi = 1 \text{ mm}$ のアクリル製シリンダーに入れた。電解質はステンレスの集電体によって挟み圧縮した。そして、ひずみゲージにより電解質に加わる圧力をモニターした。SPing-8 BL20XU にて、マイクロ X 線 CT 測定により三次元的に内部構造を観察した。このとき X 線エネルギーは 20 keV であった。

結果および考察：

あらかじめ導電率と加えられる圧力の依存性を検証した。測定結果から圧力の増加に伴い、導電率が向上した。これは、圧力が大きくなるほど固体粉末間の界面抵抗が小さくなり、見かけの導電率が向上していると考えられる。しかしながら、圧力と導電率の変化は単調ではなく、固体電解質圧粉体

の3次元構造と相関している可能性が示唆された。

Fig. 1は、圧力を変化させた際に測定した電解質LGPSのCT像である。Fig. 1 a では空隙が多く確認できるのに対し、Fig. 1bで圧力が大きくなると、粒子が潰れて中心部にはほとんど空隙は見られず、空隙の減少が確認できる。これにより固体電解質粒子が潰れるにしたがい、見かけの導電率が向上することが確認された。

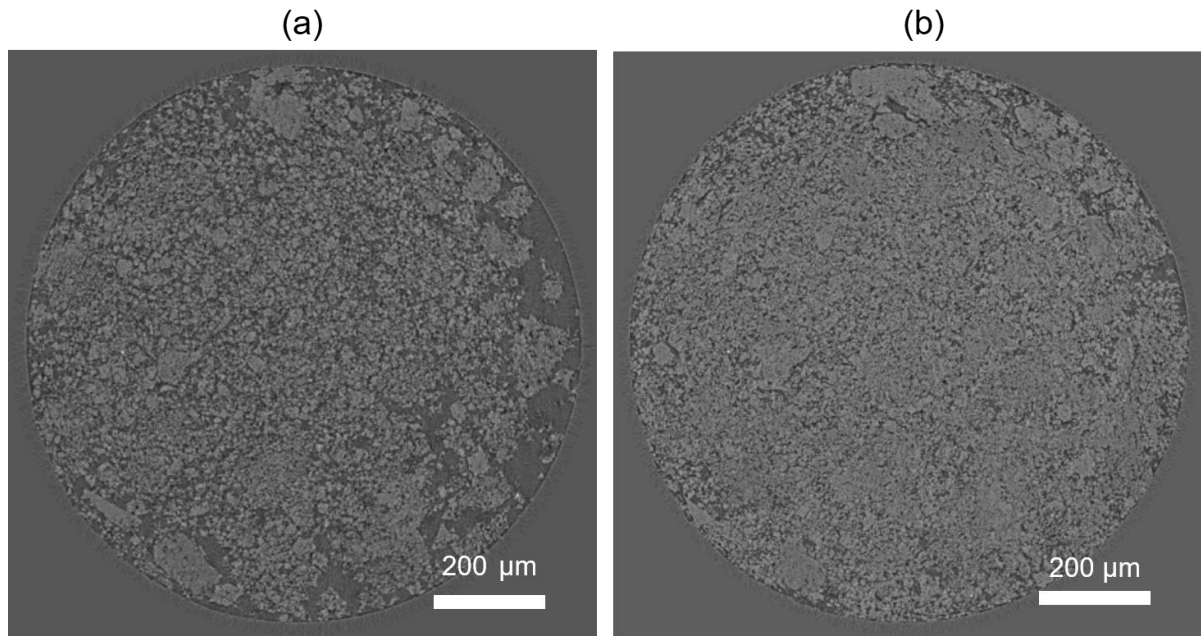


Fig. 1 固体電解質のX線CT像の圧力依存性 ((a)が低圧、(b)が高圧)

現在、得られたCT像を3次元化したうえで、空隙率等の詳細な解析を行っている。その結果をもちいることで、固体電解質を用いた全固体電池作製プロセスに重要な知見が提供できると想定される。

謝辞

本実験では、JASRIの上杉 健太郎氏および、竹内 晃久氏に多大なるご支援をいただき、研究を実施することができました。ここに感謝の意を表します。