

## X線CT法を用いた全固体電池固体電解質の圧力依存性解析 Analysis of Pressure Dependency on Solid Electrolyte for All-solid-state Battery

山重 寿夫<sup>a</sup>, 宇野 拓真<sup>b</sup>, 作花 勇也<sup>b</sup>, 櫻井 祐輔<sup>b</sup>, 折笠 有基<sup>b</sup>  
Hisao Yamashige<sup>a</sup>, Takuma Uno<sup>b</sup>, Yuya Sakka<sup>b</sup>, Yusuke Sakurai<sup>b</sup>, Yuki Orikasa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>トヨタ自動車(株), <sup>b</sup>立命館大学

<sup>a</sup>Toyota Motor Corporation, <sup>b</sup>Ritsumeikan University

全固体電池の実用化に向けて、高いイオン伝導度を有する固体電解質が発見されているが、実際のセルとして作動させると固体界面の抵抗の大きさから十分な性能を発揮できていない。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。硫化物固体電解質では高い圧力を加えてセルを作製することが知られているが、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解析し、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、固体電解質、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。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開発が進んでいる。これまでに、我が国では、液体電解質を凌駕するリチウムイオン固体電解質の創世[1]や、電極・電解質界面の緻密な制御による反応抵抗の低減[2]といった、材料由来の性能向上につながる結果が創出されている。しかしながら、高い導電率を有する固体電解質を用いても、リチウムイオン電池に匹敵する性能を発現させることは容易でなく、その要因を明らかにすることが必要である。粉体を圧縮することで作製される硫化物固体電解質を用いた全固体電池では、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。特に、セル作製時の圧力によって、固体電解質の導電率や、充放電反応でのサイクル特性が異なることが報告されている[3]。これらの要因は全固体電池におけるマイクロ構造に起因しており、FIB-SEMやX線CTを用いた観察例が報告されている[4, 5]。X線CT像を用いて固体電解質圧粉体の導電率をシミュレーションして、インピーダンスとの整合性を検証した報告はあるものの[6]、固体電解質粒子同士の定量的な解析をした報告は我々が知る限りない。本研究では、固体電解質の圧力を加えた際の内部構造変化をX線CT法により可視化し、数値解析を行うことで、電解質内部の空隙率・屈曲率・粒子の接合状態を定量化し、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)を用い、アルゴン雰囲気中のグローブボックス内で直径 1 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。下部のステンレス棒はロードセルに接続されており、電解質に加わる圧力をモニターできる。マイクロX線CT測定をSPing-8 BL20XUにて実施した。Si 111 二結晶分光器にて、エネルギー20 keVに単

色化された X 線を用いた。測定時のイメージサイズは  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  であり、ピクセル分解能は  $0.5\ \mu\text{m}$  である。露光時間を 1 秒にて、試料を  $180^\circ$  回転させながら、1800 枚の透過像を撮影した。測定は圧力が低い状態から順に 3.8, 6.9, 12.1, 18.2, 27.9 MPa に設定し、CT 測定を行った。画像データの定量化には、三次元画像解析ソフト Dragonfly (Object Research Systems 社製) を用いて、 $261\ \mu\text{m} \times 261\ \mu\text{m} \times 261\ \mu\text{m}$  の立方体に切り出し解析した。

### 結果および考察：

図 1(a)および(b)は、3.8 MPa および 27.9 MPa で計測したデータについて、再構成された像と、電解質部と空隙部にセグメンテーションし、二値化を行った結果である。上部が再構成像であり、色が薄い部分に固体電解質が存在し、濃い部分が空隙である。下部に示した二値化の結果では、両者の違いを明確に区別して分離できていることがわかる。圧力が高い場合には、空隙の占める割合が小さくなっていることが確認できる。

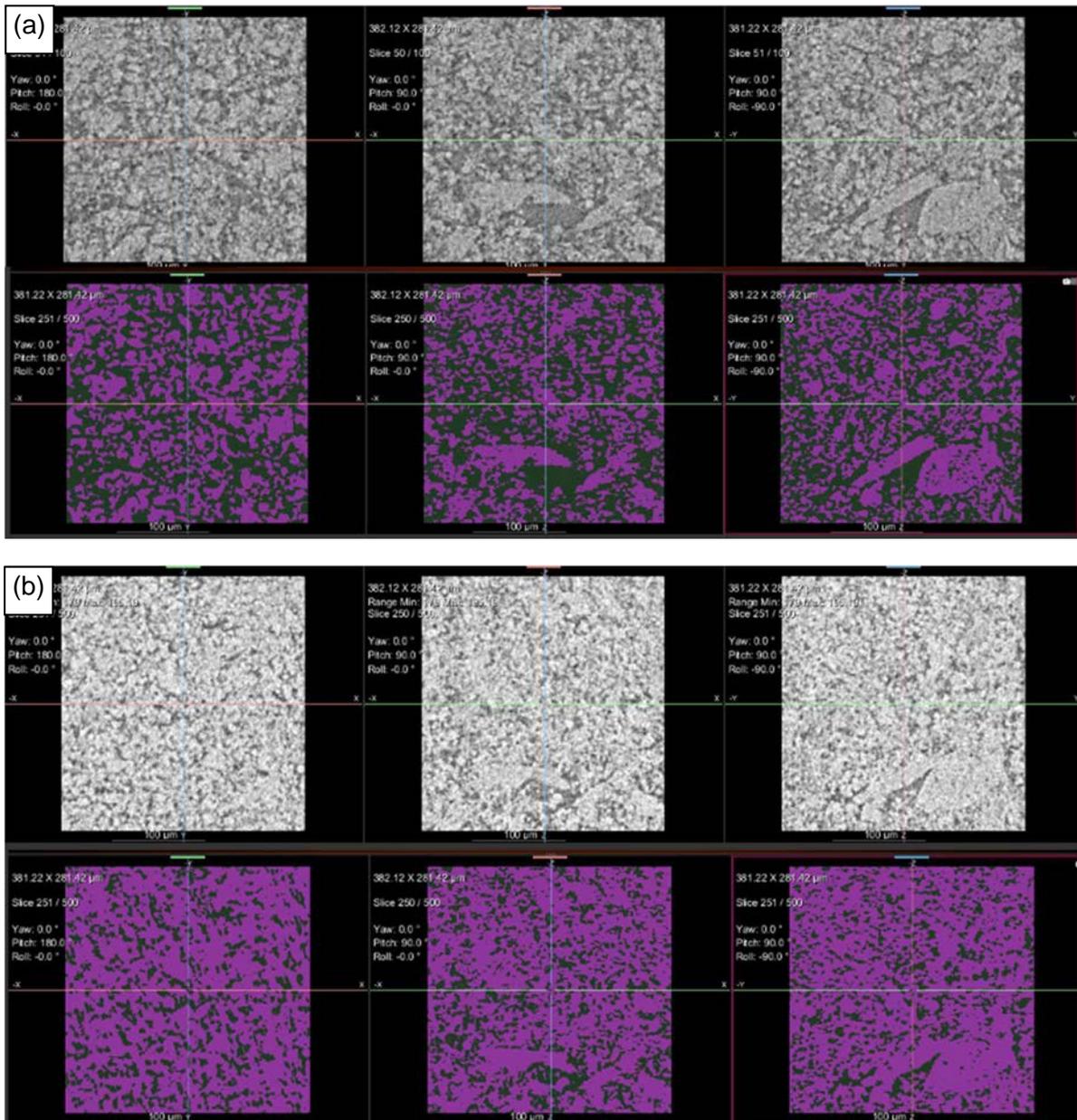


図 1 (a) 3.8 MPa および(b)27.9 MPa 下で X 線 CT 測定したデータについて、再構成された像（上側）と、電解質部と空隙部にセグメンテーションし、二値化を行った結果（下側）。

固体電解質内の空隙の増減が導電率に与える影響について考察する。二値化から得られたデータから固体電解質の充填率を換算し、導電率と比較した。各圧力における充填率と導電率の値をプロットした結果を図 2 に示す。充填率については圧力増加初期においてその増加率が最も大きく、その後徐々に緩やかに増加している。一方で導電率は 20 MPa を超えた領域で増加が顕著である。このように 2 つの増加傾向は全く異なり、固体電解質の圧力による導電率増加は単純な電解質内密度の増加では説明できないことが明らかになった。

定量的な解析データを用いて空隙率以外の支配因子を探索した。第一にその候補として挙げられるのが固体電解質内部の伝導パスの屈曲率 (Tortuosity) :  $\tau$  である。屈曲率は連なった電解質から成るパスの距離を立方体 1 辺の長さで割った値であり、電解質の繋がりによる経路が最短距離に対してどれだけ迂回しているかを表す指標となる。これまでに屈曲率が大きいほど導電率が減少すると報告されている[7]。本研究では、それぞれの粒子を球体に近似し、粒子と粒子のつながりを伝導パスとして三次元化した。これにより得られた屈曲率の分布から存在確率が最大となる値をプロットした結果を図 3 に示す。得られた屈曲率は  $\tau = 1.5 \pm 0.1$  であり、液系のリチウムイオン電池合剤電極で報

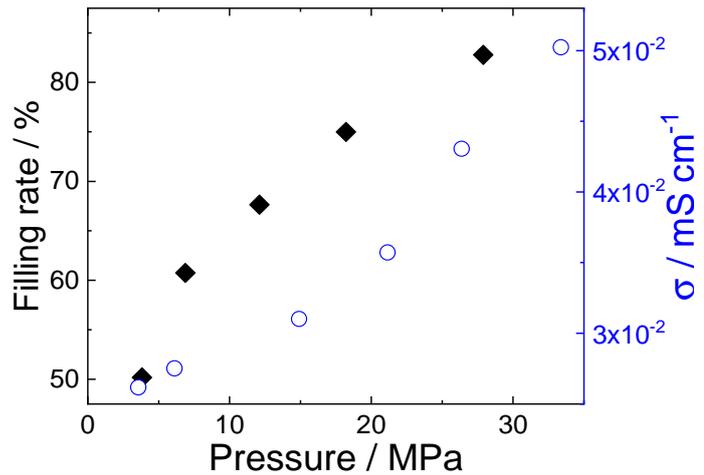


図 2 各圧力における固体電解質の充填率(左軸：黒)と交流インピーダンスから測定された導電率(右軸：青)。

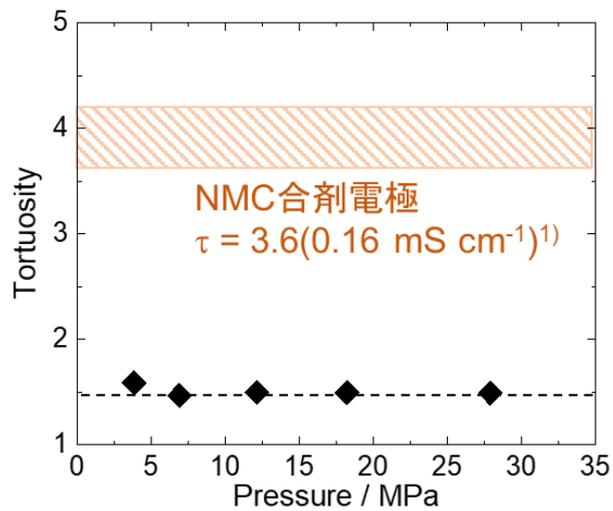


図 3 各圧力における屈曲率のプロット。

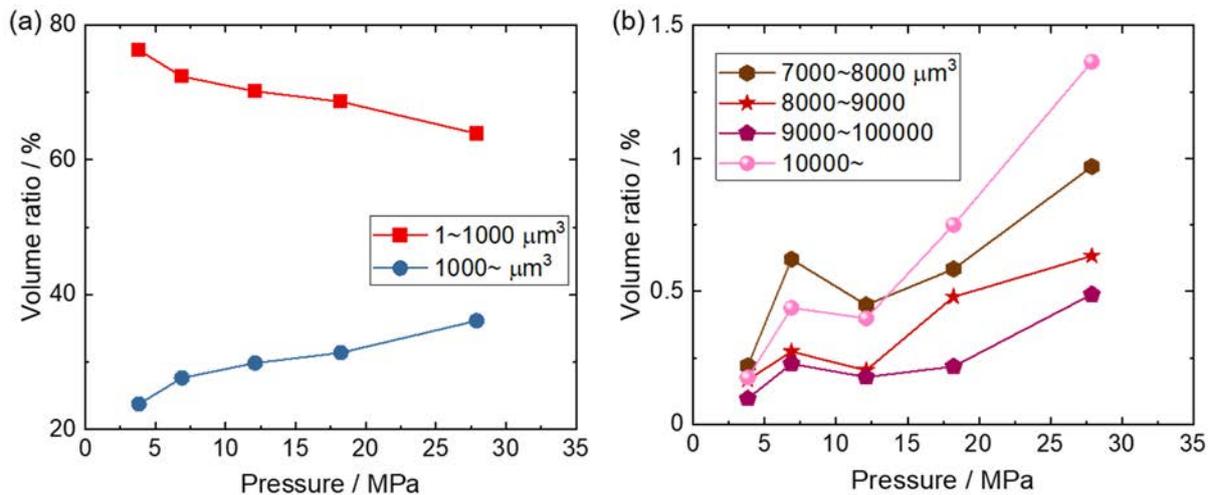


図 4 各圧力における LGPS 粒子の体積別存在比, (a) 体積  $1000 \mu\text{m}^3$  以下と  $1000 \mu\text{m}^3$  以上, (b)  $7000 \mu\text{m}^3$  以上。

告されている値[8]と比べて非常に小さい。固体電解質のみの圧粉体の場合、圧力に対して  $\tau$  はほとんど変化していないと考えることができ、屈曲率変化は固体電解質の導電率に大きく影響しないと言える。

粒子同士の接合度の変化を解析するために、固体電解質内部の粒子体積を分類し、大きさごとの存在比を算出した。1000  $\mu\text{m}^3$  より小さいおよび大きい粒子の割合を図 4 (a)に示す。1000  $\mu\text{m}^3$  以下の割合は圧力増加に伴い減少している。これに対して 1000  $\mu\text{m}^3$  以上の粒子は増加している。図 4 (b)には 7000  $\mu\text{m}^3$  以上の粒子の体積比を示しているが、導電率が大きく増加する 12 MPa 以上で、これらの割合が一定から増加へ転じることがわかる。したがって、7000  $\mu\text{m}^3$  以上の粒子の割合が閾値的な役割を果たしていると考えられ、粒子の体積が大きくなる、すなわち粒子同士の接触が増えることが粒界抵抗を低減させ、導電率向上の大きな要因となっていると考察できる。

## 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。

## 参考文献：

- [1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nature Energy*, **1**, 16030 (2016).
- [2] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **18**, 2226–2229 (2006).
- [3] M. Agostini, Y. Aihara, T. Yamada, B. Scrosati, J. Hassoun, *Solid State Ionics*, **244**, 48–51 (2013).
- [4] J.M. Doux, Y.Y.C. Yang, D.H.S. Tan, H. Nguyen, E.A. Wu, X.F. Wang, A. Banerjee, Y.S. Meng, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 5049–5055 (2020).
- [5] J.M. Doux, H. Nguyen, D.H.S. Tan, A. Banerjee, X.F. Wang, E.A. Wu, C. Jo, H.D. Yang, Y.S. Meng, *Adv. Energy Mater.*, **10**, (2020).
- [6] M. Kodama, S. Komiyama, A. Ohashi, N. Horikawa, K. Kawamura, S. Hirai, *J. Power Sources*, **462**, (2020).
- [7] L. Froboese, J.F.v.d. Sichel, T. Loellhoeffel, L. Helmers, A. Kwade, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A318–A328 (2019).
- [8] J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. Wall, H. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1373–A1387 (2016).