

オペランド X 線 CT 法による固体電解質中の不均一な金属デンドライト析出機構の解明

Operando X-ray CT Analysis on Dendrite Formation in Solid Electrolyte of All-solid-state Battery

櫻井 祐輔^a, 山重 寿夫^b, 作花 勇也^a, 折笠 有基^a
Yusuke Sakurai^a, Hisao Yamashige^b, Yuya Sakka^a, Yuki Orikasa^a

^a 立命館大学, ^b トヨタ自動車(株)
^a Ritsumeikan University, ^b Toyota Motor Corporation

全固体二次電池において、金属負極を用いることができれば、エネルギー密度の向上に寄与することから、その実用化が期待される。しかしながら、デンドライト析出を機械的に抑制することは容易ではなく、固体電解質中でのデンドライト発生要因を解析することが必要とされる。本研究では、X線に対して吸収が強い銀電極を用いて、X線CT法によって、電流印加時のデンドライト発生現象を観察した。粒界やクラックが少ないガラス電解質においても、クラック形成を伴いながらデンドライトが発生する挙動を検出した。

キーワード： 全固体電池、固体電解質、デンドライト析出、X線CT

背景と研究目的：

次世代電池として負極にリチウム金属を用いた全固体リチウム二次電池が期待されている。しかし、デンドライト析出を機械的に抑制することは容易ではなく、金属負極の固体電解質中における電析挙動を解析する必要がある。先行研究では、結晶性固体電解質 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ において、デンドライトは電解質の粒界に沿って成長することが確認されている[1]。また、剛性率がリチウム金属の数倍大きいガーネット型固体電解質においても、デンドライトは発生することが確認されている[2]。しかし、粒界を持たない非晶質固体電解質や単結晶電解質でのデンドライト観察は報告例が非常に少ない。固体電解質中の電析挙動を解析する際、非破壊的に挙動を可視化できる X線コンピューター断層撮影(X線CT)が有用である。しかしながら、軽元素のリチウムは電解質中の空隙を区別して観察することは困難である。そこで本研究では、銀イオン伝導体を用いてガラス電解質内における銀デンドライトの形成・成長機構を観察することを目的とした。

実験：

大気中において AgI 、 Ag_2O 、 P_2O_5 をそれぞれ物質質量比 1:1:1 で混合し、電気炉を用いて 520°C で 2 時間焼成した。焼成後、室温下において $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ ガラス融液を内径 $\phi 0.24$ mm 石英ガラス管内で急冷し、厚みを約 1 mm に成形したものを電解質とした。また、 Ag 粉末と電解質粉末を質量比 3:1 で混合した粉末を電極として用いた。そして、両電極に $\phi 0.20$ mm のチタン線を接続することで $\text{Ag}|\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5|\text{Ag}$ 測定セルを作製した。セルの模式図を図 1 に示す。この測定セルに対して定電流測定を行う前後で X線CT測定を行った。CT測定はSPring-8のBL20XUで行い、20 keV の X線を使用した。そして、CT測定により得られた 3次元CT画像からデンドライトの全体像を観察し、2次元CT画像を定電流測定前後で比較することに

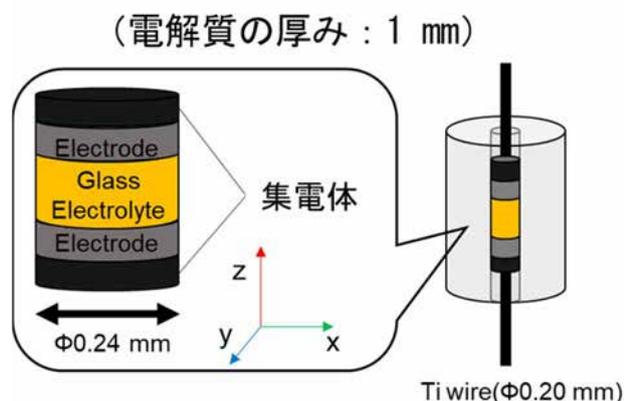


図 1. X線CT測定用セルの模式図。

より、デンドライト形成前後での電解質内の変化を観察した。

結果および考察：

図2は、電流印加後に得られたCT画像をもとに構築したデンドライトの全体像を表す3D画像である。画像コントラストを元に、電解質内に存在する銀を黒色で示した。一方の電極から他方の電極に向かって銀デンドライトが伸びている様子が観察された。電流印加前のX線CTからは電解質中央部分は目立ったクラックや粒界を確認することはできないことから、粒界がない固体電解質中でもデンドライトが成長していくことを確認した。

図3に定電流測定前後における電極付近の電解質を撮影したCT画像を示した。X線透過能に応じて、空隙や亀裂は黒色、電解質は灰色、銀は白色で表されている。図3の定電流測定前の画像より、電解質内に空隙や亀裂が存在することが確認できました。そして測定後の画像から、電解質内に存在する空隙や亀裂に局所的に銀が析出し、それによって空隙や亀裂が拡大している様子が観察された。以上から、粒界を持たないガラス電解質においてデンドライトは、電解質内に存在する空隙や亀裂を起点に析出し、空隙や亀裂を拡大させながら成長することが確認された。

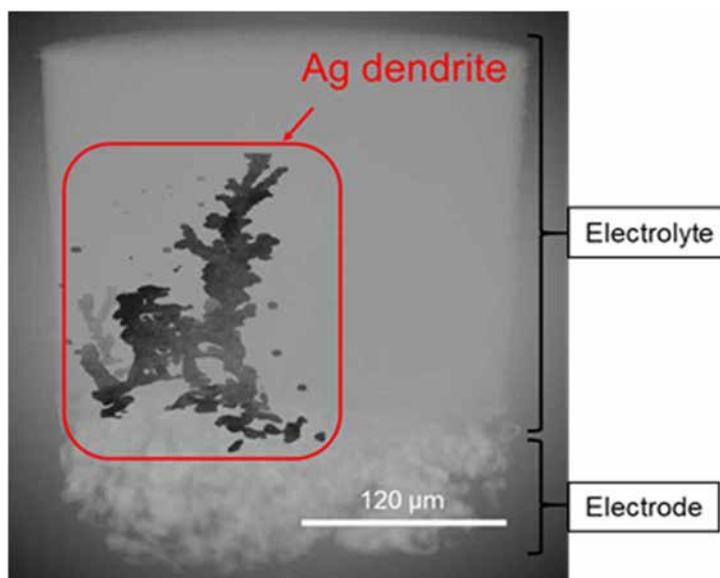


図2. 電流印加後のX線CTから得られた3次元像.

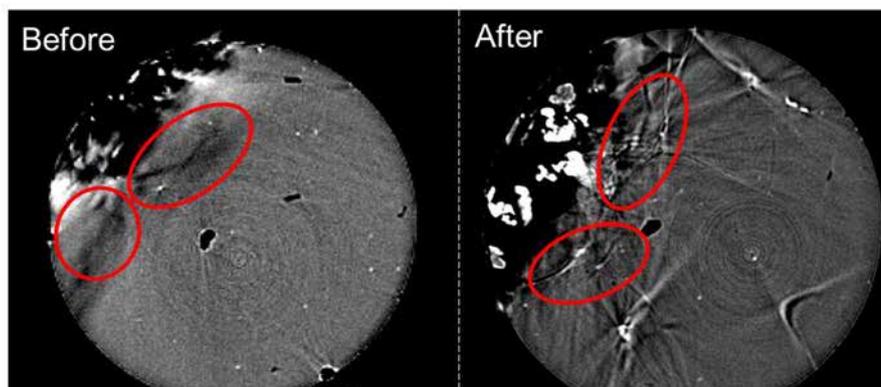


図3. 電流印加前後の電極近傍におけるX線CTから得られた断層像.

参考文献：

- [1] R. Sudo, *et al.*, *Solid State Ionics*, **262**, 151-154 (2014).
- [2] F. Yonemoto, *et al.*, *J. Power Sources*, **343** 207-215 (2017).