

オペランド X 線 CT 法による全固体リチウム二次電池シリコン負極・ 電解質接合界面の解析

Operando X-ray CT Analysis on Silicon Anode/Electrolyte Interface of All-Solid State Lithium Battery

作花 勇也^a, 松本 真緒^a, 櫻井 祐輔^a, 山重 寿夫^b, 折笠 有基^a
Yuya Sakka^a, Mao Matsumoto^a, Yusuke Sakurai^a, Hisao Yamashige^b, Yuki Oriyasa^a

^a 立命館大学, ^b トヨタ自動車(株)

^a Ritsumeikan University, ^b Toyota Motor Corporation

全固体電池のさらなる高容量化を実現するためにシリコン負極の活用が期待されている。シリコン負極は、充放電反応よりリチウムと合金化し、これに伴う大きな体積変化による劣化が顕著である。これまでにシリコン負極の膨張収縮現象は液体電解質を用いた解析が主なものであり、全固体電池に関する報告は極めて少ない。そこで、本研究では、全固体電池におけるシリコン負極活物質の膨張・収縮挙動を X 線コンピュータ断層撮影法により解析した。充放電反応時の体積膨張率、屈曲率変化、電極・電解質界面の接触状態を解析した。

キーワード： 全固体電池、固体電解質、シリコン負極、X 線 CT

背景と研究目的：

次世代蓄電池として、現行のリチウムイオン電池の電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が注目されている。全固体電池の更なる高容量化に向けて、リチウムとの合金化反応を利用した高容量負極活物質としてのシリコン材料が期待されている。しかしながら、シリコンを用いた充放電反応では、合金化反応に伴って活物質の体積変化による顕著な劣化挙動が数多く報告されている。現状では、これら報告の多くは電極全体の体積変化を対象とした解析にとどまっており、活物質自体の体積変化を定量的に解析した報告は少ない。また報告例の多くは液系電池を対象としており、全固体電池に関する報告例は我々が知る限りない。そこで本研究では、X 線コンピュータ断層撮影法(X 線 CT)を用いて、全固体電池におけるシリコン活物質の膨張収縮について検証した。オペランド三次元構造解析を行うことで、充放電中のシリコン粒子の膨張率や膨張収縮が与える電極への影響を評価した。

実験：

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NCM)、Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)、アセチレンブラック(AB)を重量比 1:1:0.2 で混合したものを正極複合体、Si、LGPS、AB を重量比 1:1:0.1 で混合したものを負極複合体とした。NCM 複合電極をシリコンへのリチウム供給源とした全固体セル Si|LGPS|NCM を内径 1 mm の円筒中に作製した。これを SPring-8 BL20XU に持ち込み、充放電測定を行いながらオペランド X 線 CT 撮影を行った。Si(111)二結晶分光器にて分光した 20 KeV の X 線を用いて、投影型の配置にて、CT 像を取得した。ピクセルサイズは 0.5 μm、視野は約 1 mm 角である。露光時間は 0.05 秒にて、180 度の範囲を 1800 枚撮影した。得られた 3D データの解析は、Dragonfly 2021(Object Research Systems)を用いて行った。

結果および考察：

Fig. 1 に、Si | LGPS | NCM セルの充放電中に追跡した 4 つのシリコン粒子の平均膨張率を示す。充電（リチウム化）によってシリコン粒子の膨張と、放電（脱リチウム化）によってシリコン粒子の収縮が確認された。また、充電終了後のシリコン粒子の体積膨張率は平均的に 300%を超えた。また、Fig. 2 に初期サイクル後のシリコン電極の X 線 CT 画像を示す。放電後、脱リチウム化に伴ってシリコンの収縮が起きるが、固体電解質がその体積変化に追従できず、活物質/固体電解質界面が大きく乖離している。しかしこの時、完全には乖離せず、電極との間に一部 (Fig. 2 中 \rightarrow) を残すようにして収縮する挙動が確認された。これは、収縮により生まれた空隙に電解液が浸透しない全固体電池において、シリコンのイオン・電子伝導パスが完全に失われないようにするためであると示唆される。

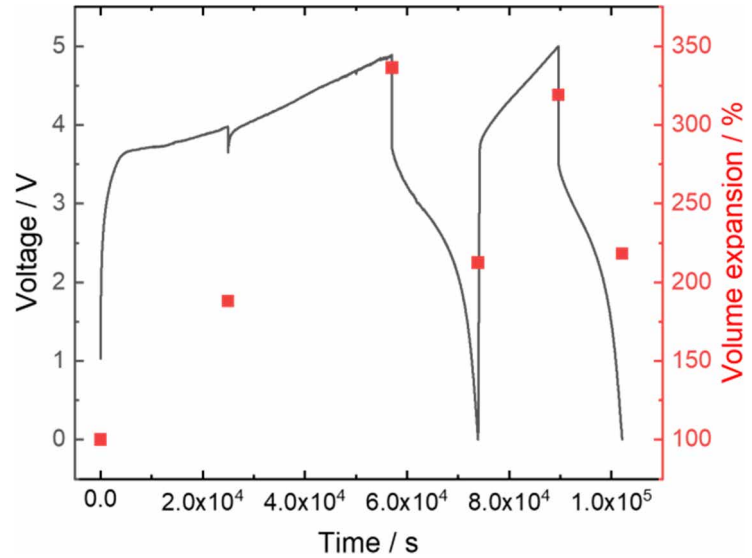


Fig. 1 Fraction of volume expansion during the charge/discharge cycle at 0.647 mA cm^{-2} using Si | LGPS | NCM. Red plots are average volume expansion of 4 tracked silicon particles.

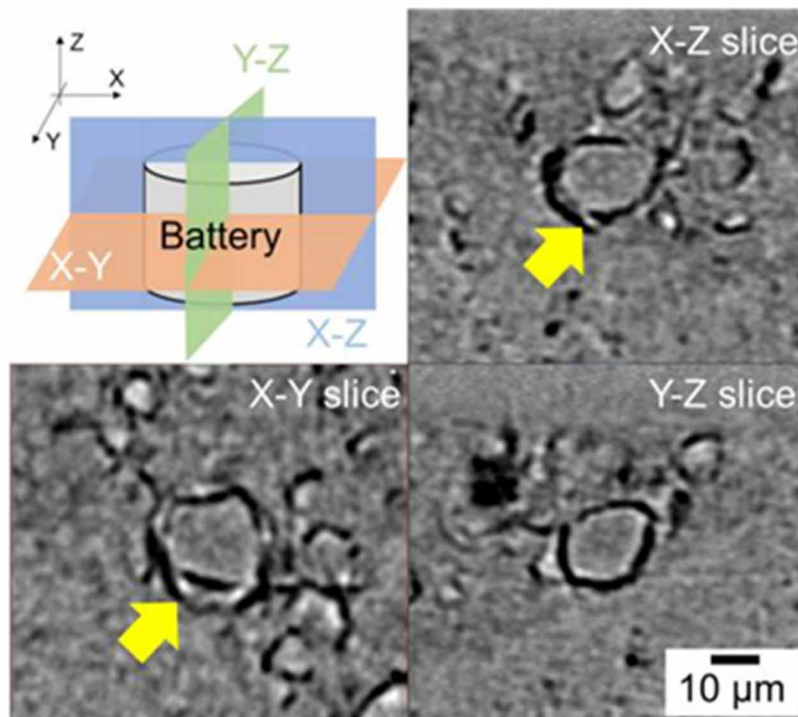


Fig. 2 XYZ axis and X-ray CT images focused on Si composite electrode after 1st discharge.