

大容量金属負極全固体リチウム電池の短絡現象と微細構造の相関説明補助事業

研究背景・目的

次世代自動車用蓄電池である全固体電池について、リチウム金属負極を用いることによる超大容量化が期待されているが、既存電池は高速充電が困難である。本事業では充放電耐久実験と正極負極を隔てるセパレーターの内部・界面微細構造計測実験を行い、高耐久セパレーターの構造探索と提案を行うことを目的とした。

研究成果1：固体電解質層内部の空隙構造の計測手法の構築

リチウム金属負極全固体電池において高速充電を行うと、正極と負極を隔てるセパレーター中にリチウム金属が析出し、正負極間を短絡する。このときセパレーターを構成する固体電解質内部の空隙中にリチウム金属が析出すると言われているが、固体電解質内の空隙構造と絶縁特性の関係は未解明である。そこで研究の第1段階として固体電解質内の微細な空隙を計測する方法を検討した。

その結果、硫化物系固体電解質では大気非暴露で計測が容易な窒素吸着法が有効であり、酸化物系固体電解質ではデットポアに対して感度があるよう、イオンミリングによる断面作成と断面SEM観察が有効である事が明らかとなった。

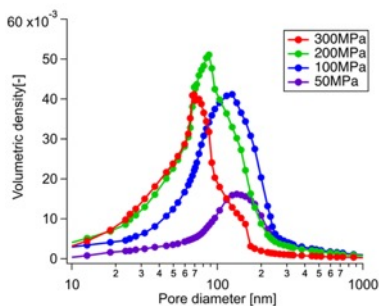


図1：硫化物系固体電解質内空隙の窒素吸着法による計測
※固体電解質ペレットの整形圧増加に伴い、細孔径が減少していることが分かる

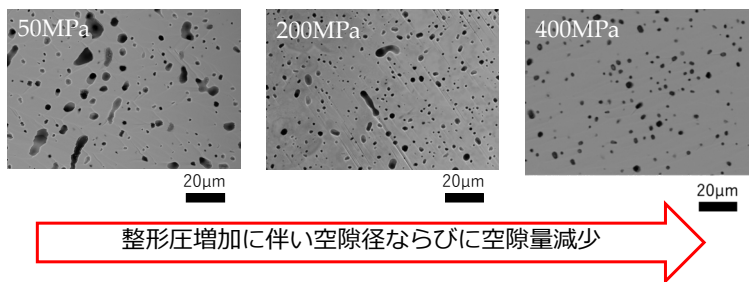


図2：酸化物系固体電解質内空隙の断面SEM観察
※酸化物系固体電解質の焼成前圧粉圧力の増加に伴い、固体電解質空隙径が原書売ることが分かる
※孤立空隙が多く窒素吸着と比較して断面SEMにて計測することが妥当

研究成果2：固体電解質空隙構造と電解質層の絶縁特性の関係

上記の研究にて構築した固体電解質内空隙構造計測手法を用いて、各種成形条件の固体電解質層内部の空隙構造を計測し、それと各固体電解質層の絶縁特性の関係を検討した。硫化物系固体電解質で整形圧の増加に伴い空隙径は小さくなるが、絶縁特性は200MPaで最も高くなり、静的な整形圧が存在することが明らかとなった。酸化物系固体電解質では、整形圧の増加に伴い同様に空隙径は小さくなるが絶縁特性は整形圧に依存せず、空隙構造と絶縁特性は無相関である事が示された。

以上より、リチウム金属負極全固体電池におけるセパレーター内部構造は硫化物系固体電解質ではその最適化が必要だが、酸化物系固体電解質では不要であると言える。

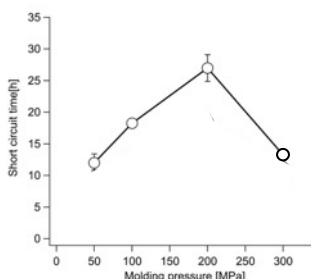


図3：硫化物系固体電解質における整形圧と耐久時間の関係
※絶縁可能な耐久時間(充電可能時間)と整形圧に相関があり、最適な整形圧が存在する。

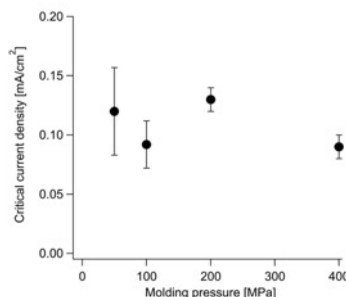


図4：酸化物系固体電解質における臨界電流密度と整形圧の関係
※臨界電流密度(充電可能速度)は整形圧に対して無相関である

本研究は、公益財団法人JKA2021年度機械振興補助事業の補助を受けて実施されました。ここに記して謝意を表します。