

持続可能な社会実現・環境貢献に向けた放射光活用（電池解析事例）

○山重寿夫¹, 作花勇也², 渡部綾香², 折笠有基²

¹トヨタ自動車㈱, ²立命館大学

hisao_yamashige@mail.toyota.co.jp

キーワード：全固体電池、X線CT

1. 緒言

次世代蓄電池として、現行のリチウムイオン二次電池の電解液を固体電解質に置き換えた全固体電池に注目が集まっている。全固体電池は、高い安全性と高エネルギー密度を併せ持つ一方で、粒子間接触が不十分であることから、その性能が制限されることが多い。一般的に、圧力を印加することで、粒子間接触が改善されることから、圧力と電気化学測定の相関について報告がされている。また電池作動下測定であるオペランド測定への注目は高く、X線コンピューター断層撮影法（X線CT法）を用いた電解質および電極の解析も報告されはじめている。しかしながら、報告の多くは、定性的な解析にとどまっており、印加圧力と電極3次元構造の関係を定量化することは電極設計において有益である。そこで本研究では、X線CT法を用いて、電極および固体電解質層に3次元構造解析を行うことで、空隙率や接触面積、屈曲率の圧力依存性を定量化し、それが及ぼす電気化学的特性への影響の評価を行った。

2. 実験

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NCM)、Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)、アセチレンブラックを重量比1:1:0.1で混合し、NCM複合電極とした。このNCM複合電極層を用いてNCM|LGPS|In-Liを、内径1mmの円筒形セル中に作製した。印加圧力を変化させて、充放電測定を行った。同種のセルをSPRING-8 BL20XUに持ち込み、印加圧力を変化させて、交流インピーダンス測定とX線CT像の撮影を行った。得られたCT像から、複合電極および固体電解質層中の空隙率、活物質/固体電解質界面の接触率、リチウムイオン伝導パスの屈曲率などの圧力依存性を定量化した。

3. 結果と考察

NCM|LGPS|In-Li全固体セルに対する印加圧力を増加させたとき、容量は増加したが圧力が大きくなるにつれて頭打ちとなった。撮影したX線CT像を再構成して得た全固体セルの3次元像をFig.1に示す。各圧力に対してCT像をNCMとLGPS、空隙にクラス分けし、求めた空隙率とNCM/LGPS接触率の圧力依存性をFig.2に示す。圧力の増加に応じて、複合電極および固体電解質層内の空隙率は減少し、NCM/LGPS接触率は増加した。正極層と固体電解質層で空隙率の減少挙動が異なっていることから、活物質の存在が電極内の空隙率減少を妨げている要因の一つであることが確認された。複合電極の場合、X線CT像より、加圧しても空隙は、水平方向に伸びて活物質周辺に残存することが分かった。電極中のリチウムイオン伝導の屈曲率については、圧力を増加させると活物質の密集により減少した後、増加し悪化するという特異な挙動を示した。また、インピーダンス結果からは、みかけの導電率の向上と電荷移動抵抗の減少が確認された。オペランド測定とX線CTの組み合わせにより、電気化学的性能の向上は、内部構造の変化により導電率が向上することによって引き起こされていることが定量的に示唆された。

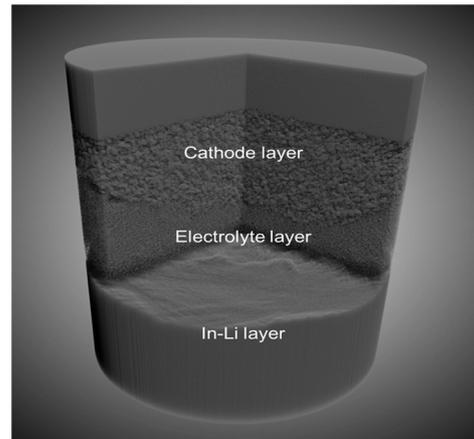


Fig.1 X-ray CT image of all-solid-state battery

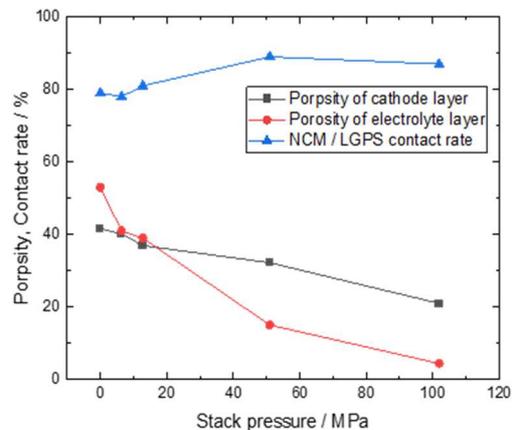


Fig.2 Pressure dependence of porosity and NCM / LGPS contact rate