

あいちシンクロトロン光センター
10周年記念講演会

「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）」

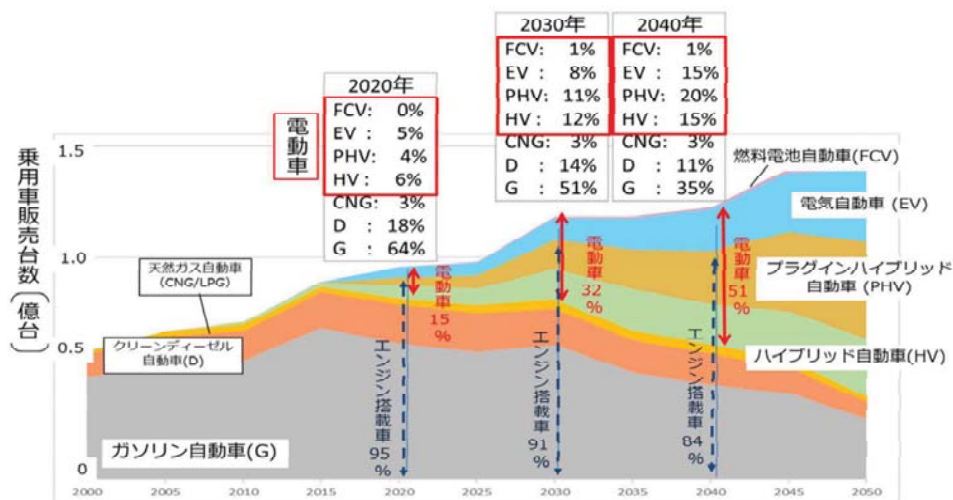
○山重寿夫（トヨタ自動車株式会社）

知の拠点あいち 2023年4月20日

本日の流れ

1. 自動車の将来動向
世界の車種別の将来予測
求められる技術革新
車載用電池に求められる性能
2. リチウムイオン二次電池における課題
液系電池における反応分布
放射光利用研究の有用性と活用状況
全固体電池特有の課題
X線CT法による電極内部の可視化
内部構造・電気化学特性の圧力依存性
3. まとめ

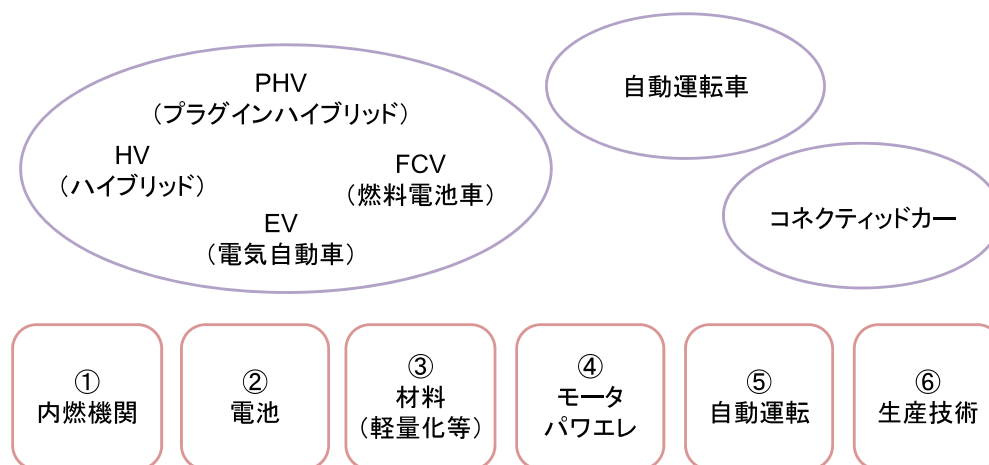
世界の車種別の将来予測



出典：経済産業省「自動車新時代戦略会議（第1回）資料」2018

持続可能な社会の実現に向けた環境への貢献のため
次世代自動車（HV、PHV、電気自動車、燃料電池自動車）が普及

求められる技術革新

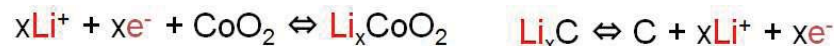
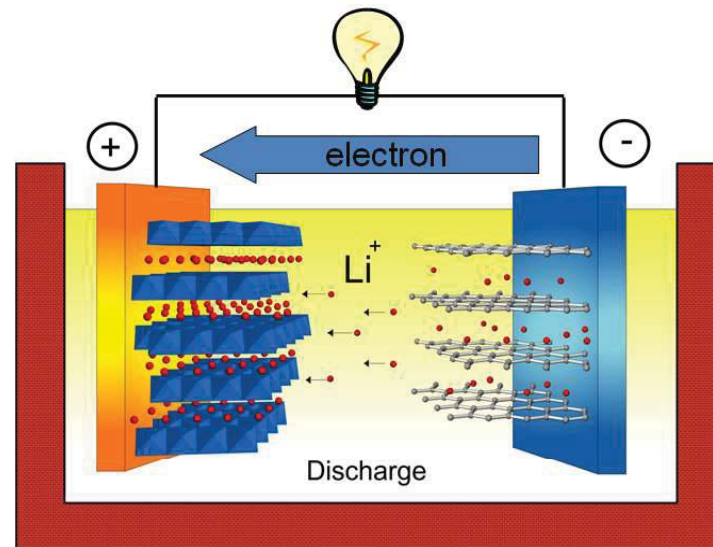
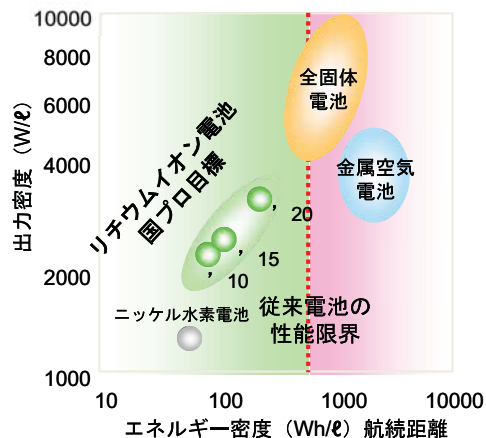


次世代自動車の普及のためには
内燃機関、電池、材料、モータ・パワエレ、自動運転、生産技術
における技術革新が求められる

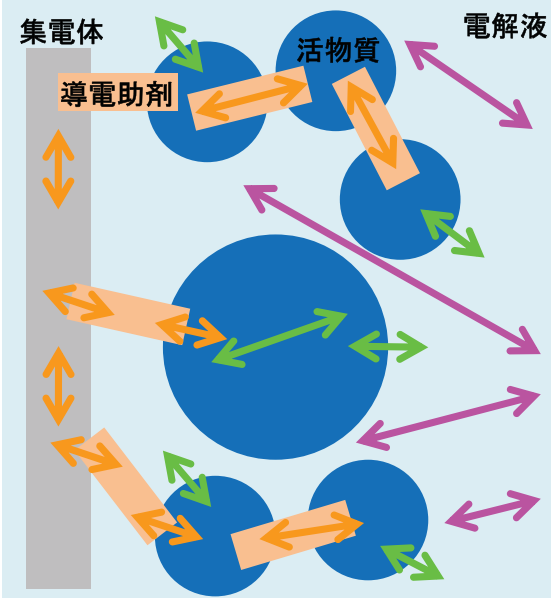


求められる性能

- ・高安全性
- ・高出力
- ・高容量
- ・長寿命など



合剤電極の内部抵抗(正極、電解液)のイメージ図



各抵抗

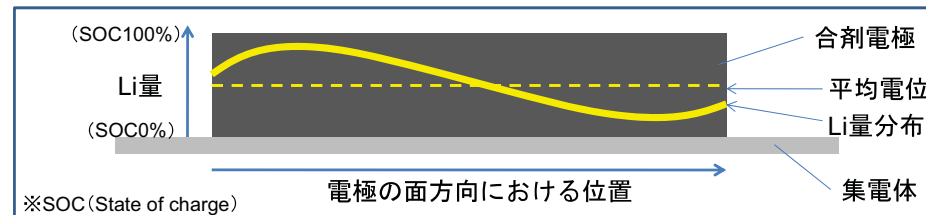
- ・電子・接触抵抗
- ・反応・拡散抵抗
- ・液(イオン)抵抗

低いところが優先的に反応
反応するサイトの分布は

【内的要因】 電極構成や電解液種など
【外的要因】 電池構造や温度など
によって支配される

反応の分布が不均一になる

電極内におけるLi量分布のイメージ図



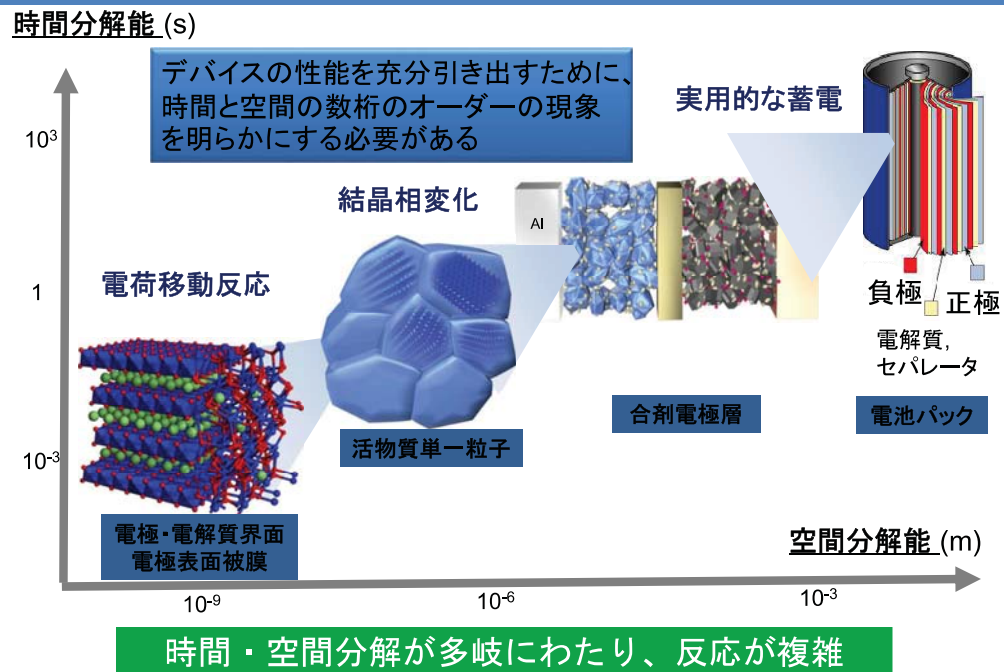
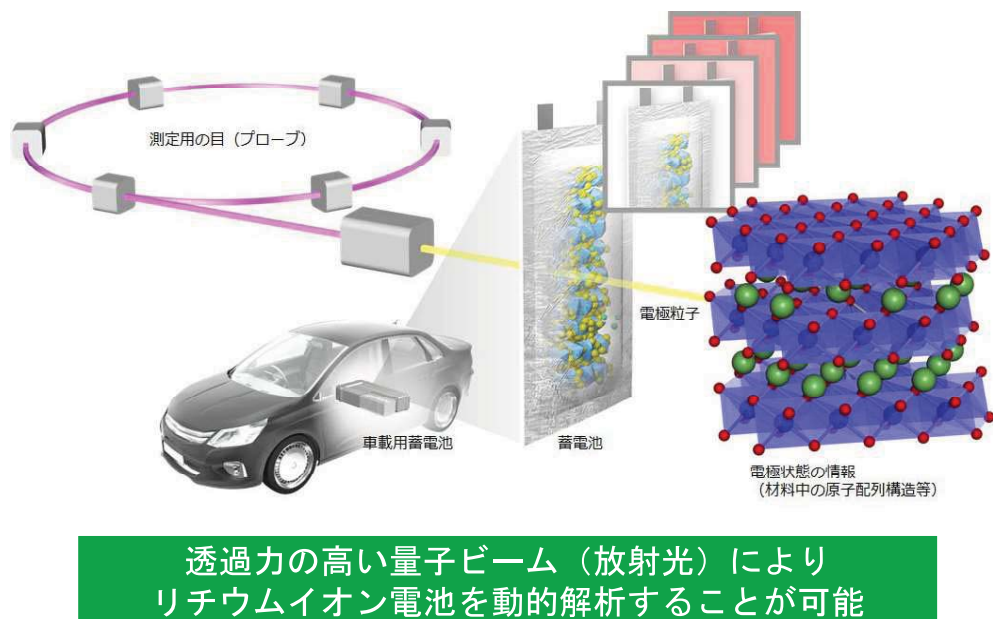
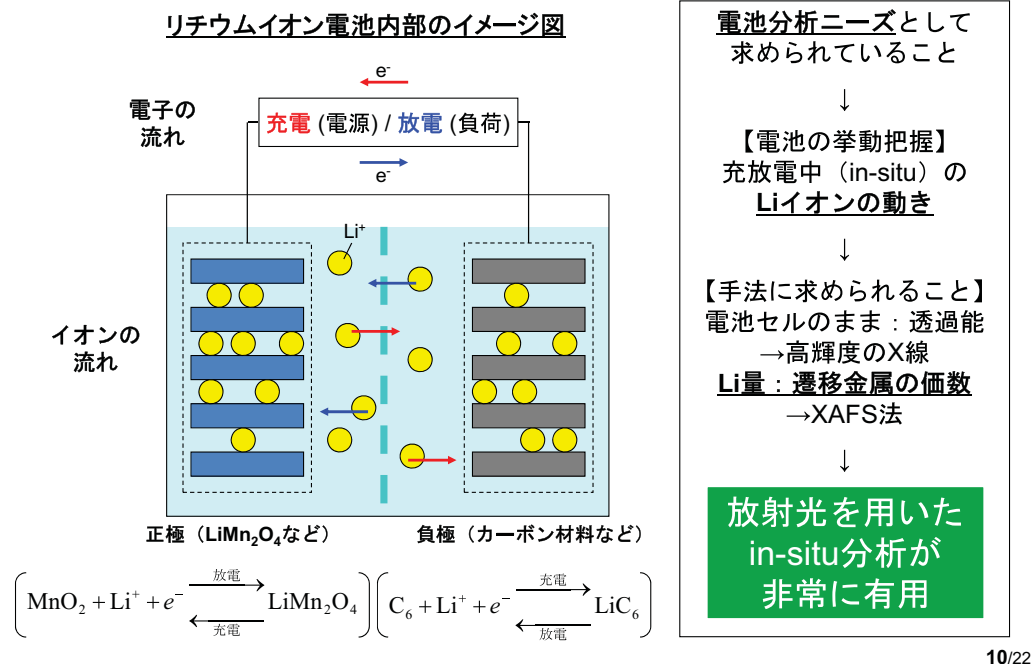
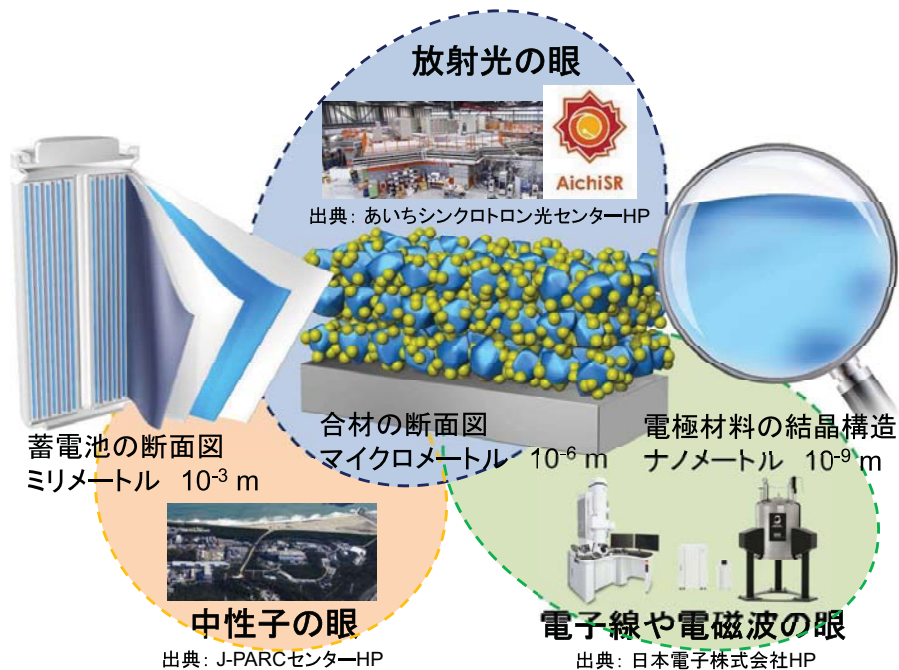
懸念点:

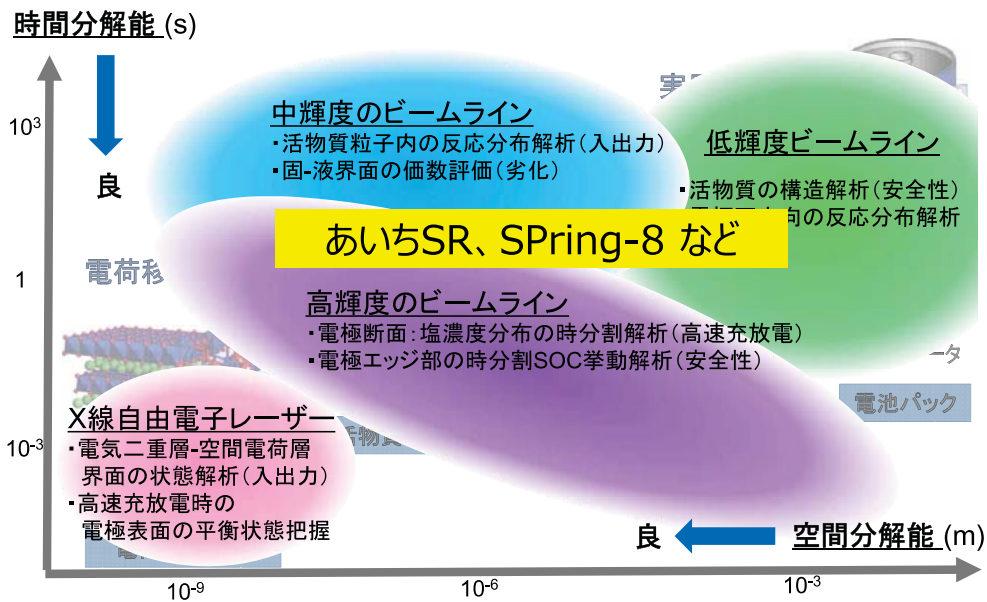
①内的 / 外的要因によって反応分布が不均一になり、
上記のようなLi量分布が発生する。

↓

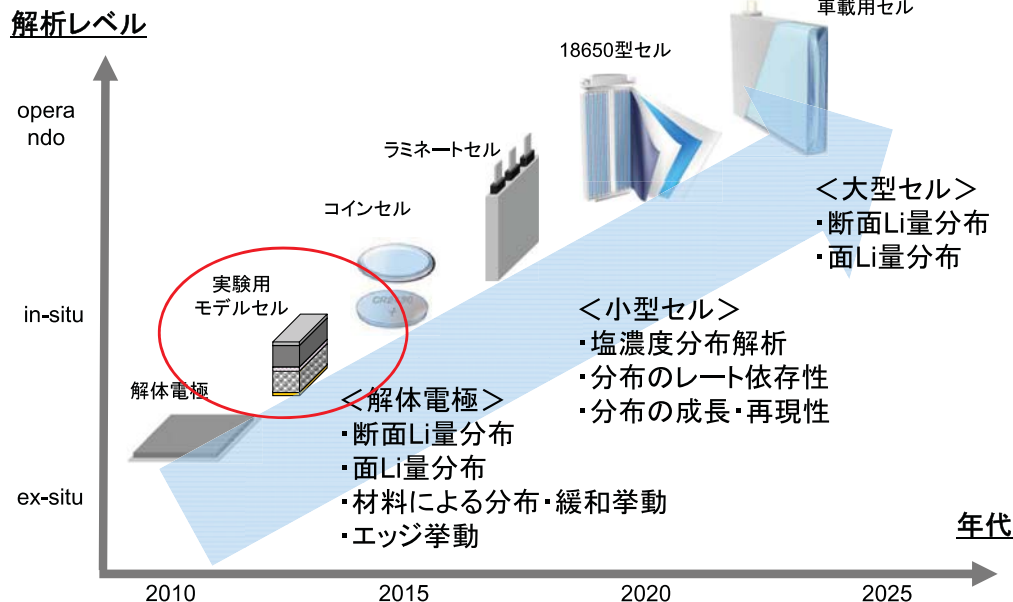
- ②この分布が発生した状態で、引き続き充放電が繰り返されるとある特定の部位が他に比べて
- ・過充電状態になる → 安全性
 - ・劣化が促進される状態になる → 寿命
 - ・抵抗の高い電位になる → 出力 などへ影響を及ぼす

反応分布によるLi量分布により特性へ悪影響を及ぼす

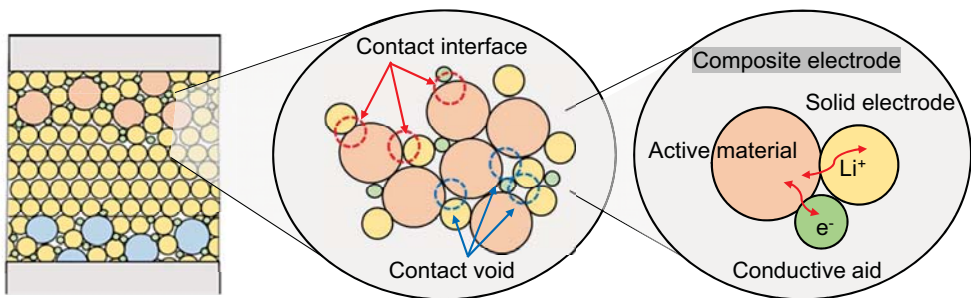




多岐にわたる解析対象を施設やビームラインで使い分け



全固体電池における合剤電極内部構造のイメージ図

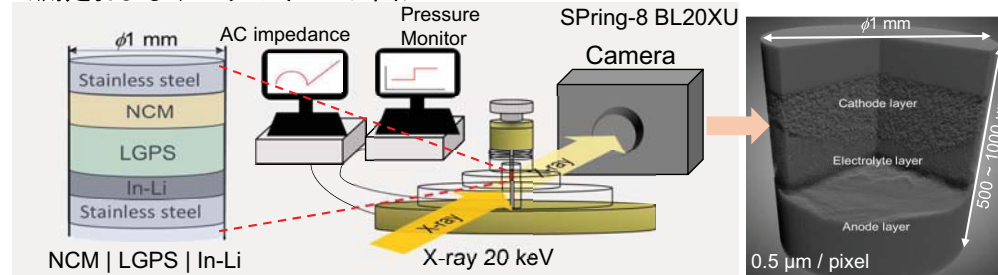


液系電池では、電解液（イオン伝導体）の含浸により活物質表面全体でのイオン移動ができる

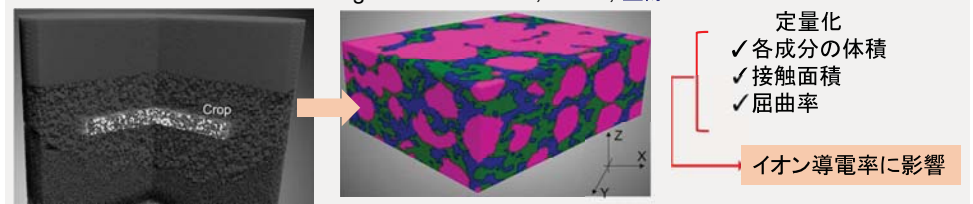
しかし、全固体電池では、固体電解質（イオン伝導体）が活物質と接触していないとイオン移動ができない

合剤電極内の材料同士が物理的に接触する必要がある

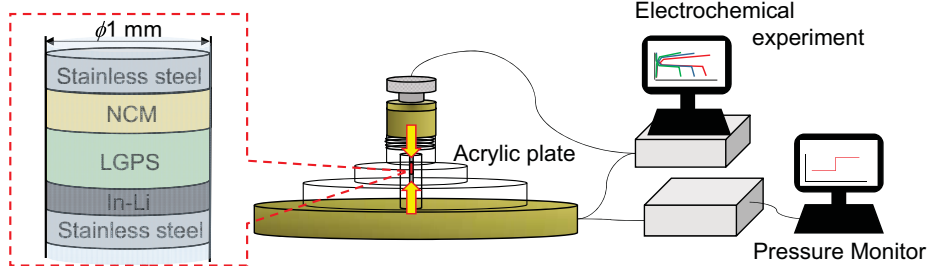
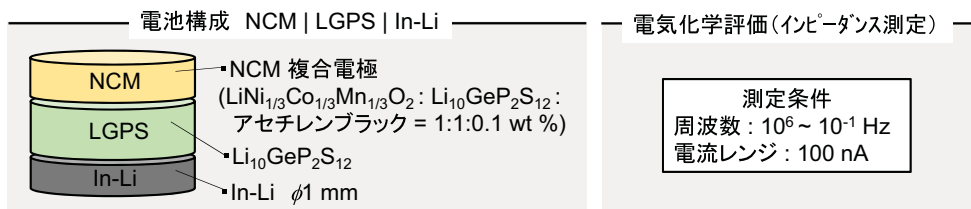
<測定およびデータのイメージ図>



Crop : 512 μm × 512 μm × 50 μm Segmentation : NCM, LGPS, 空隙

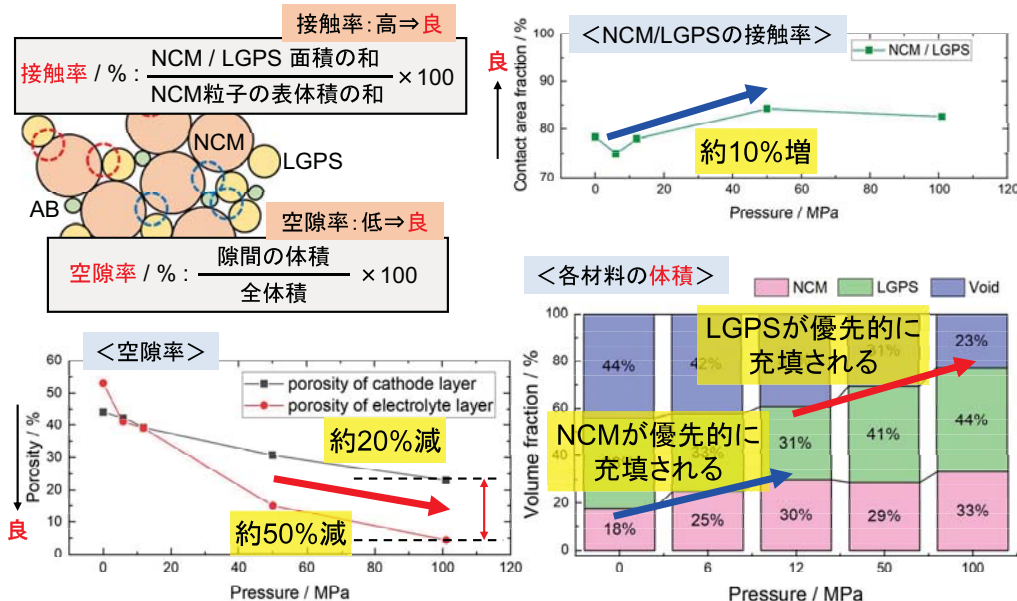


X線CT：合剤電極内の内部構造を非破壊にてin-situ 3D観察可能（吸収、位相コントラストにより各材料を識別可能）

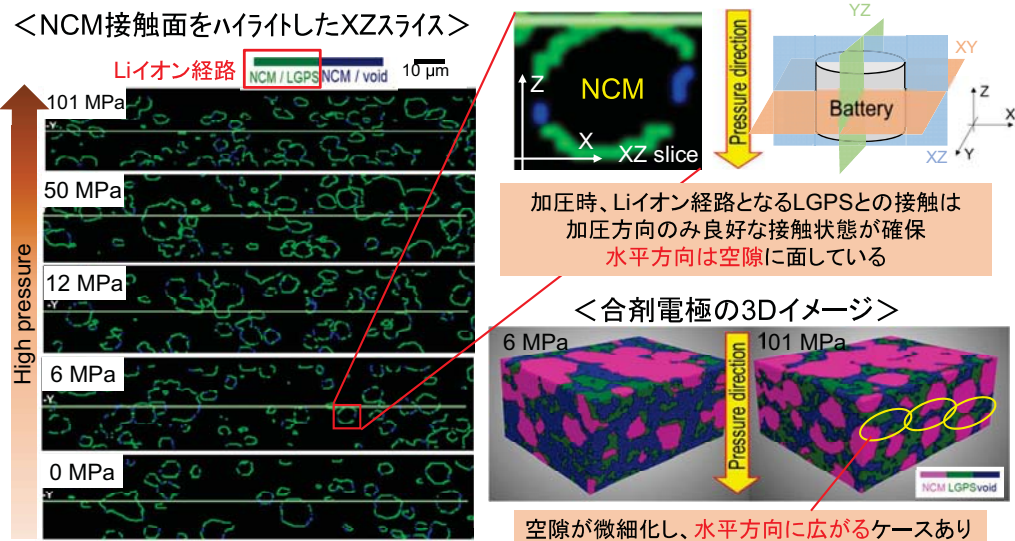


圧力を制御しながら電気化学特性を評価
(電荷移動抵抗 \leftrightarrow NCM/SE接触率、イオン導電率 \leftrightarrow 空隙率)

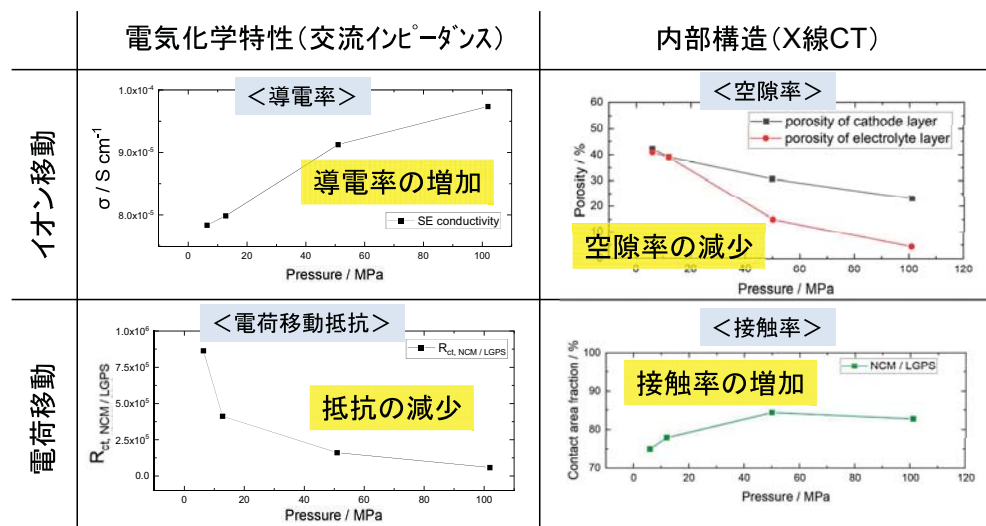
電気化学特性 \leftrightarrow 内部構造 (X線CT) 電気化学特性 \leftrightarrow 内部構造 (X線CT)



加圧に伴い、接触率_約10%増、空隙率_最大約50%減

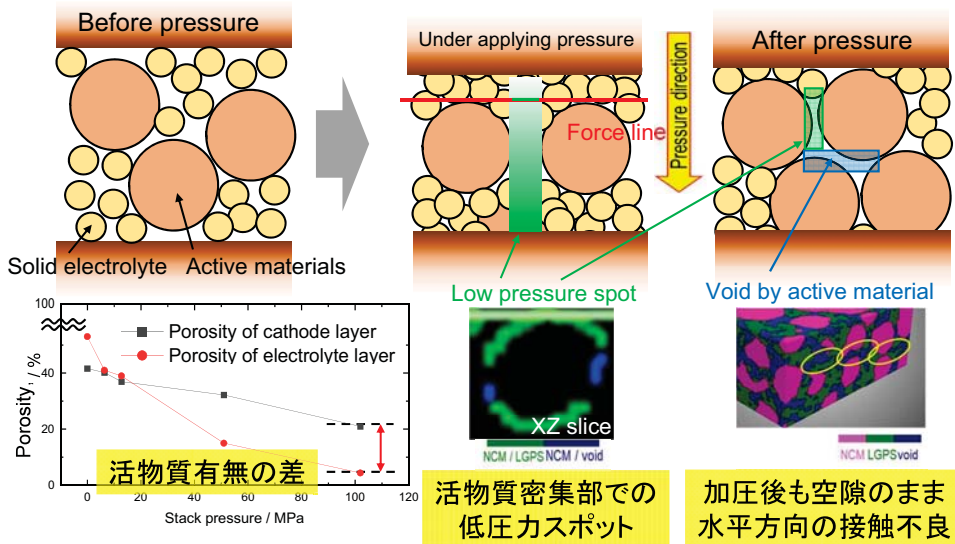


加圧に伴い、加圧方向のNCM/LGPS接触面積は増加するが
水平方向は空隙に面している状態



交流インピーダンス特性と構造パラメータの変化が対応しており
内部構造が電気化学特性に影響を与えていることを確認

＜一軸プレス前後における合剤電極内のイメージ図＞



一軸プレスでの圧粉体による合剤電極の制御は難しい

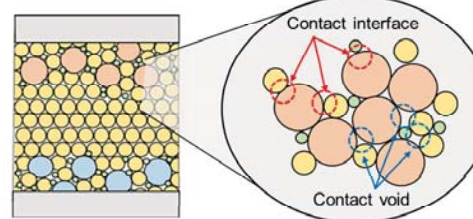
X線CTにより、内部構造⇔電気化学特性を明らかにした

内部構造(X線CT)	電気化学特性
空隙率: 42% ⇒ 23%, 54% ⇒ 4%	導電率: $7.8 \times 10^{-5} \text{ S/cm} \Rightarrow 9.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$
NMC / LGPS 接触率: 75% ⇒ 84%	電荷移動抵抗: $8.6 \times 10^{-5} \text{ ohm} \Rightarrow 5.9 \times 10^{-4} \text{ ohm}$

空隙率: 減少、接触率: 増加

導電率: 増加、抵抗: 減少

全固体電池における合剤電極内部構造のイメージ図



今回新たに分かった知見
合剤電極中の活物質が及ぼす影響

- 合剤電極層と固体電解質層で空隙率の変化挙動が異なる
- 一軸プレスでは、最適な内部構造の制御は難しい

今後も引き続き社内ニーズ⇔各ビームラインと連携
更なる研究開発加速に向けてあいちSRを活用