

放射光イメージングによるリチウムイオン電池 反応挙動のオペランド計測

○高松大郊¹, 米山明男², 平野辰巳¹

(株)日立製作所 日立研究所¹, 中央研究所²

リチウムイオン二次電池 (LIBs) のさらなる高エネルギー密度化・高出力化・長寿命化のためには、電池内で起こっている反応を十分理解して対策を立てる必要があるが、電池反応の不均一性・動的挙動の詳細は未解明なことが多い。我々は、これまでに二次元イメージング X 線吸収分光法 (2D-XAS) による充放電中の電極内反応のその場可視化から、合剤電極内で生じる反応分布を報告している^{1,2)}。また、X 線回折法 (XRD) と XAS の相補計測である時分割 XRD/XAS 法により、充放電中の活物質粒子レベルの反応の動的挙動を報告している³⁾。このような放射光 X 線によるその場計測技術の確立により、LIB の合材電極内における反応不均一性や動的挙動に関しては、その詳細が明らかになってきた。一方、充放電中の電解液内では、リチウムイオンを始めとした各種イオンの濃度勾配が生じていることが予想される。しかし、電解液は、①軽元素のイオン種からなるため吸収法による検出が困難、②溶液は周期構造を有さないため回折法による評価が困難であるため、従来の LIB その場計測法が適用できない。そのため、充放電中の電解液内のイオン分布の動的挙動をその場可視化できる計測法が確立されておらず、その詳細は未解明である。

X 線に対する物質の複素屈折率 n は、 $n = 1 - \delta + i\beta$ で表わされる。 δ : 原子散乱因子の実数部 (位相を表す量)、 β : 原子散乱因子の虚数部 (吸収を表す量) で、 $\delta \cdot \beta$ とも密度に比例する。X 線イメージング法で広く用いられている吸収コントラスト法では、試料による X 線の減衰を画像化 (β を利用) している。一方、位相コントラスト法では、試料による X 線の位相シフトを画像化 (δ を利用) する。軽元素領域では、 $\delta \gg \beta$ であるため⁴⁾、吸収コントラスト法では困難な電解液内の軽元素イオンの濃度変化 (イオン分布) も、位相コントラスト法なら検出できる可能性がある。日立では、これまでに位相コントラスト X 線イメージング法の高感度計測の技術開発を進めてきた⁵⁾。本研究では、位相コントラスト X 線イメージング法を LIB に適用することで、充放電中の電解液内のイオン種の動的挙動のその場計測を試みた。

正極にオリビン LiFePO_4 を活物質とした合剤電極、負極にリチウム金属、 LiClO_4 をカーボネート系溶媒に溶解させた有機電解液からなる密閉式 LIB セルを作製した。作製したセルの電池動作環境下での *in operando* 位相コントラスト X 線イメージング測定は、PF BL14C で行った。入射 X 線エネルギーは 35 keV、検出器には CCD カメラ (VHR) を用いた。定電流充電・放電中における正極/電解液/負極断面の X 線干渉像を透過法にて連続取得した。取得した干渉像は、縞走査法を用いた解析により、位相像 (位相シフト像) に変換した。

その結果、対向した正負極間の電解液内における干渉像が、充放電により可逆的に変化したことから、充放電に伴う電解液内のイオン種の密度変化を捉えていることが示唆された。位相像から、充放電によるドラスティックな位相シフトが観測された。これは、充放電中はイオン分布が偏ることを示唆しており、電解液内の動的挙動のその場可視化に成功したといえる。

講演では、リチウムイオン電池研究に位相コントラスト X 線イメージング法が有力なツールになりうることを、具体的な実験結果とともに紹介する。

- 1) 高松大郊他、電気化学会第 81 回大会、3Q17 (2014).
- 2) 平野辰巳他、サンビーム年報・成果集 part2、vol.3、p39 (2013).
- 3) D. Takamatsu et al., Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-7) Meeting Abstracts 29 (2014).
- 4) A. Momose, *JJAP*, **44**, 6355 (2005).
- 5) A. Yoneyama et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A 523**, 217 (2004).