

位相コントラスト撮像法による LIB のオペランド観察

○高松大郊、米山明男、浅利裕介、平野辰巳
(株)日立製作所 研究開発グループ

リチウムイオン二次電池 (LIB) 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 X 線吸収分光法 (XAS) や X 線回折法 (XRD) による充放電中の電極内反応のその場計測から、合剤電極内で生じる反応分布を報告している¹⁻²⁾。電解液内においても、電池動作条件により、リチウムイオンなどの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り、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、その詳細はブラックボックスであった。

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³⁾。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。軽元素領域では、位相に相当する δ (\propto 原子散乱因子の実数部) が、吸収に相当する β (\propto 原子散乱因子の虚数部) よりも、3 桁以上相互作用が大きい⁴⁾ため、軽元素から構成される電解液内イオンの可視化には、X 線位相イメージングが有効である。X 線の光路長が一定であれば、位相シフト \propto 密度変化であるため、Li イオン移動に伴う電解液内の塩濃度変化が可視化できると考えた。そこで本研究では、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オペランド観察に取り組んだ⁵⁻⁶⁾。

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。密閉式 LIB セルの定電流充電・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、縞走査法を用いて位相像に変換した。充放電前 (開回路) の位相像からの変化量として、充放電中の位相シフト像を解析した。

充電前 (開回路) では、電解液内における位相シフトが一定であったが、充放電によってドラスティックに変化した。これは、一様であった電解液内の塩濃度分布が、Li イオン移動に伴って濃度勾配が顕在化することを示唆しており、充放電に伴う電解液内の塩濃度分布の不均一性をリアルタイムで可視化できたといえる。

講演では、これまでに得られた実験結果を理論計算による検証と合わせて紹介し、LIB 動作中に電池内で起こっている反応不均一性・動的挙動を考察する。

- 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) A. Yoneyama et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A 523**, 217 (2004).
- 4) A. Momose, *JJAP*, **44**, 6355 (2005).
- 5) 高松大郊他、第 56 回電池討論会、2E25 (2015).
- 6) D. Takamatsu, et al., *submitted for publication*.