

位相コントラスト X 線イメージングによる蓄電・発電デバイスのオペランド計測

高松大郊

(株)日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センタ

低炭素社会実現に向けて蓄電池や燃料電池などのエネルギー変換デバイスの高エネルギー密度化・高出力化・長寿命化が求められている。そのためには、デバイス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、動作中のデバイス内部の反応不均一性・動的挙動の詳細は未解明なことが多い。放射光は、高強度かつ高い透過能、光学系や検出器の工夫によるミリ～ナノ程度までの空間分解能、エネルギーが可変による多くの解析手法、等の特徴から、動作中の電気化学デバイス内部で起こっている現象の非破壊その場評価に非常に有効である。これまでに我々は、放射光 X 線吸収分光/回折によるリチウムイオン電池 (LIB) の充放電中その場計測技術を活用し、活物質粒子・電極ナノ界面・合剤電極内といった空間的・時間的な階層構造での反応理解を進めてきた。しかし、電解液内の不均一性・動的挙動に関しては、適切な計測法がなかったため、詳細がブラックボックスであった。我々は、軽元素の可視化に有効な位相コントラスト 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でイオン濃度分布が発生している現場（過渡状態）を、位相シフトとしてその場可視化することに成功した[1]。特に連続高出力動作時には、イオン濃度分布（濃度分極）が顕在化し、電池容量を規定する可逆的抵抗上昇の要因になることを実証した。

近年、自動車からの CO₂ 排出規制のため、ハイブリッド車 (HEV)、アイドリングストップシステム (ISS) 車、電気自動車 (EV)、燃料電池車 (FCV) などが市場投入され、蓄電・発電デバイス需要が更に高まっている。なかでも、信号待ちや渋滞停車時にエンジンを停止させる ISS 車は、HEV や EV に比べて大幅に低コストで低燃費を実現できるため急速に普及している。この ISS 車に搭載される鉛電池 (LAB) には、高頻度な高速充放電サイクルに対する高い耐久性が要求される。LAB では、充電で電極から放出された高濃度の硫酸イオンが自重によりセルの下部に沈降し、セル内電解液の上部と下部で硫酸イオン濃度が異なる“成層化”現象が発生する。この成層化は電池寿命に直結するため、ISS 車用 LAB では成層化をいかに抑制するかが鍵になる。我々は、この成層化挙動の可視化に位相コントラスト X 線イメージング法が有効と考え、充放電中の LAB における硫酸イオンの動的挙動の可視化に取り組み、図 1 に示したように充放電中の LAB 電解液内で成層化（上下での電解液密度差）が起こる現場を二次元像としてリアルタイムで可視化することに成功した[2]。

本発表では、位相コントラスト X 線イメージング法を蓄電デバイスに適用した事例として、充放電中の LAB 電解液内の硫酸イオンの動的挙動をその場可視化した結果を紹介する。また、発電デバイスへの適用例として、IoT センサ電源への適用が期待される室温付近の微小な温度差で発電する熱化学電池の動作中オペランド計測結果についても紹介する予定である。

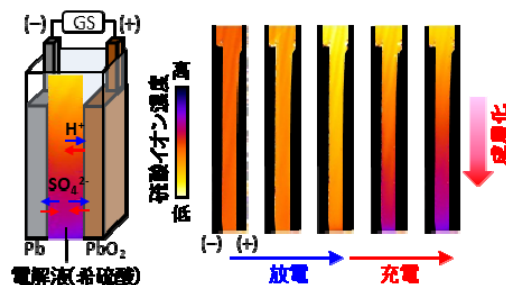


図 1. 充放電中の LAB 電解液内の成層化挙動の二次元像

[1] D. Takamatsu, A. Yoneyama, Y. Asari, and T. Hirano, *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (5), 1608 (2018).

[2] D. Takamatsu, T. Hirano, A. Yoneyama, T. Kimura, M. Harada, M. Terada, and T. Okoshi, *Chem. Commun.*, 56, 9553 (2020).