

# オペランド X 線位相イメージングによる リチウムイオン電池電解液挙動の定量的な可視化 Quantitative visualization of electrolyte properties in Li-ion battery by *in operando* X-ray phase imaging

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。最近では、放射光を用いた X 線吸収分光 (XAS) や X 線回折 (XRD) による LIB その場計測技術が確立され、①活物質粒子レベルでの相変化挙動[1]、②電極/電解液ナノ界面挙動[2]、③合剤電極内での反応不均一性の把握[3]、④副次反応に起因する年レベルの劣化挙動[4]、といった LIB の空間的・時間的な階層構造での反応理解が進んでいる。一方、LIB の車載用途への適用には、安全性の確保と出力特性 (高速充放電特性) の向上が必要不可欠であり、いずれも“電解質”が鍵になる。現行の電解質は可燃性の有機電解液のため、不測の事態においては発火の危険性を抱えており、難燃性・不燃性電解質の開発が進められている。また、電解質中でのリチウムイオンの移動速度は、LIB の出力特性に大きな影響を与えるが、有機電解液中でのイオンの伝導度・輸率は水溶液系に比べて大幅に低い。このことから、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ることが予想され、この濃度分極による抵抗上昇は出力特性低下の大きな要因になりうる。そのため、充放電中の電解液内の動的挙動をその場可視化できる計測法の確立が求められている。

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[5]を LIB に適用することで、動作中 LIB の電解液挙動の可視化に取り組んできた。本講演では、PF BL14C で測定した電解液内のイオン濃度勾配のその場可視化から、拡散係数を定量評価した結果を紹介する。

- [1] D. Takamatsu et al., Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-7) Meeting Abstracts 29 (2014).
- [2] D. Takamatsu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 11597 (2012).
- [3] 平野辰巳他、サンビーム年報・成果集 part2、vol.3、p39 (2013).
- [4] 高松大郊他、第 12 回 Spring-8 産業利用報告会、S-04/P-44 (2015).
- [5] A. Yoneyama et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A 523, 217 (2004).