

放射光を用いた二次電池内部におけるイオン分布現象の可視化

立命館大学生命科学部
折笠 有基

二次電池においてはイオンを正極-負極間で行き来させる反応を如何に速く、数多く進行させるかが実用性能上のキーポイントである。実用的な二次電池の性能に深い因果関係を有するのが電極内で発生する反応分布であり、原理的には電極厚み方向での活物質の反応不均一と電解液の濃度分布が発生すると考えられる。電気化学測定によって得られる電位と電流の情報は電極全体の情報を反映しているものであり、場所ごとの反応がどのようになっているかの情報は与えない。反応分布が発生した場合は、特定部位の優先的な反応により、電極利用率や安全性の低下が懸念される。反応分布の発生状況を把握し、この結果を二次電池の設計へ反映させることは、実用上重要である[1]。

本講演では、放射光 X 線を用いた二次電池内部の可視化技術について紹介する。二次電池の充放電反応中では、電極の酸化還元反応が非平衡状態で進行するために、性能に関連するパラメータを合わせて理解する必要がある。サイズが大きい X 線と、二次元の位置分解能を有する検出器を用いることで、電極の厚み方向にて場所ごとの X 線吸収スペクトルを解析することができる[2]。合剤電極断面方向の反応分布は電極空孔率が低下するにつれ、顕著に発生しており、セパレータに近い領域が優先的に反応することが示された。空孔率によって合剤電極内のイオン伝導度と電子伝導度のバランスが大きく変化し、リチウムイオンと電子のポテンシャル差が、電極深さ方向で大きく変化したため、合剤電極内で反応分布が形成し、結果として、放電容量の空孔依存性に寄与していると見なせる。

全固体二次電池に用いられる固体電解質では輸率がほぼ 1 であるため、原理的に塩濃度分布は発生しない。しかしながら、全固体二次電池動作中における、イオン動的挙動の観察例は、ほとんど報告されていない。これは一般的なキャリアーイオンであるリチウムイオンが軽元素であり、直接的な観測が難しいことに起因している。そこで、モデルケースとして、銀イオン伝導体を利用した全固体二次電池モデルセルを作製し、高い透過率、空間分解能、時間分解能を有するシンクロトロン X 線による X 線透過イメージング法を用いることで、全固体二次電池充放電中の固体電解質および電極中の銀イオン濃度の動的分布を観察した[3]。全固体電池では、電解質中の濃度変化が発生しない利点がある一方で、電極中の反応分布は高エネルギー密度の電極実用化へ向けた課題となることが示唆された。

二次電池の反応機構は複雑であり、マルチスケールな反応の結果として、実用的な充放電反応が実現する。性能向上には、放射光 X 線をベースとした実験的な解析に加えて、得られた構造情報を用いたシミュレーションとの連携が今後の展開として期待される。

[1] Y. Oriksa *et al.*, Chem. Phys. Rev. **3**, 011305 (2022).

[2] Y. Oriksa *et al.*, Sci. Rep. **6**, 26382 (2016).

[3] K. Kandori *et al.*, Electrochemistry **87**, 182 (2019).