

Operando X線全散乱測定によるリチウム二次電池電解液の構造解析 Structural Analysis of Electrolytes in Lithium Ion Battery using Operando Total X-ray Scattering

高井 智明^a, 木村 耕治^b, 谷口 真菜^b
Tomoaki Takai^a, Koji Kimura^b, Mana Taniguchi^b

^a 株式会社 SOKEN, ^b 名古屋工業大学
^a SOKEN, INC, ^b Nagoya Institute of Technology

リチウム二次電池の経時劣化として、電極内での反応分布による容量低下があり、この一要因として Li 塩の濃度の不均一化が挙げられる。しかし Li 塩濃度を定量化する高空間・時間分解能な解析手段はなく、現在、X線全散乱測定による検出を目指している。本課題においては、電極の複数個所を透過法にて全散乱測定可能な *operando* 電池セルを開発・製作した。この電池セルで測定した初期状態の電解液の X線回折強度は、キャピラリーに封入した同一濃度のものと一致し、妥当な結果が得られることを確認した。

キーワード： リチウム二次電池、X線全散乱

背景と研究目的：

リチウム二次電池は、高いエネルギー密度と出力特性を兼ね揃え、車載用電池や定置型蓄電池として広く利用されている。一方電池の経時劣化として、充放電サイクルによる容量低下があり、要因の一つに電解液中の Li 塩濃度変化[1]に起因する、電極内の塩濃度の不均一化が考えられている。このため、大面積の電極の塩濃度分布を導出することは、容量低下現象を理解する上で重要である。しかし塩濃度の検出手段は乏しく、特に *operando* での現象把握に適用できる高空間・時間分解能な手段はない。

ここで Li 塩濃度が変わると、有機溶媒と Li 塩の相互作用により、原子同士の結合距離が変化する可能性があることに着目した。高エネルギーな X線で広い波数範囲を測定する X線全散乱測定により、電解液中の Li 塩濃度の変化に対応する、原子同士の結合距離の変化を検出する手法を考案した。X線全散乱測定は、微細な X線ビームと回折像の2次元取得により高空間・時間分解能とすることができるため、*operando* 解析への適用が期待される。我々はこれまでに、実用化されている一般的な電解液について、Li 塩濃度を变化させた試料に対し X線全散乱測定を行い、簡約二体分布関数(PDF)と Li 塩濃度の関係性を検討しており、C-O 原子間の結合距離が Li 塩濃度依存性を持つことを見出している。

この関係を用い、これまで検討してきた電池セル内の電解液由来の信号を抽出する手法[2]に基づいて、電極中の塩濃度分布を検出する手段の開発を目指している。本課題においては、新たに開発・製作した、電極の複数個所を測定可能な塩濃度解析用の *operando* 電池セルにおいて、X線全散乱測定が可能であるかを明らかにすることを目的とした。

実験：

(評価試料)

今回、透過法で X線回折像を得られる構成とした、専用の封止窓を取り付けた電池セルを開発・製作した(図 1(a))。正極として LiCoO₂ 系、負極として黒鉛系の活物質を用い、有機溶媒が EC/EMC/DMC、Li 塩が LiPF₆ 1mol/L で構成される電解液(キシダ化学社製 battery grade)をセパレータに保持した。電池セルへの電極の組み付け及び電解液の注入は、Ar 循環型のグローブボックス内にて行った。

(評価方法)

X線全散乱測定は SPring-8 BL08W にて、入射 X線のエネルギー115 keV、ビームサイズは高さ 300 μm、幅 500 μm となるようスリットを設定して実施した。Q 範囲は 0.14~25.4Å⁻¹ の条件で 2D

フラットパネル検出器を用いて回折像を取得した。バックグラウンドノイズを低減するため、電池セルと検出器の間に真空パスを設置した。実験ハッチ内に Biologic 社製 VSP を設置し、0.25C で電池セルを充放電した(図 1(b))。測定箇所は負極近傍の電解液部分、負極部分を各 1 か所、正極・負極が対向した部分を 4 か所であり、充放電を行いながら各点において、露光時間 5 秒で得た回折像を 60 回積算する 5 分間の回折像の取得を行った(図 2)。なお電池セルの窓及び空気散乱の影響を排除するため、充放電試験に先立ち取得した、電解液を注入しない状態での回折像を除算した。一連の解析処理及び回折像の 1 次元化は、データ解析ソフト Orochi[3]を用いて行った。

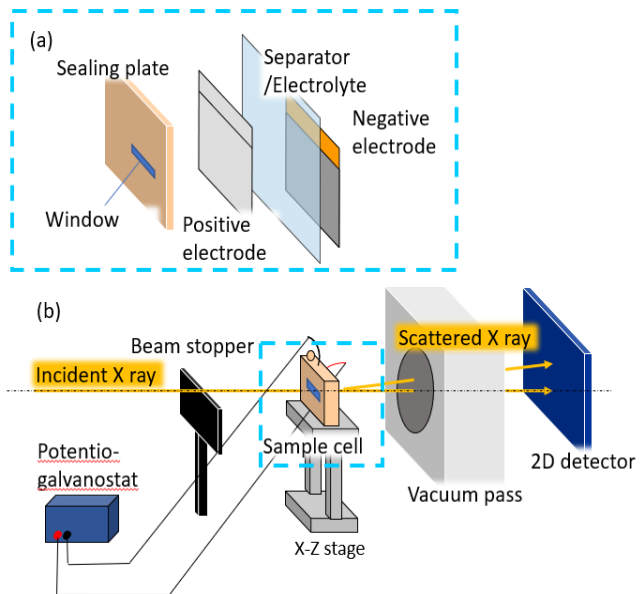


図 1 電池セルと実験ハッチ内のセットアップ

結果および考察：

初期休止中の電池セルの電解液部分を測定し、一次元化した X 線回折強度 $I(Q)$ を図 3 に示す。比較のために、電池セルに注入した電解液と同じ塩濃度の試料をキャピラリーに封入・密栓し、測定した結果を示した。実験用セル、キャピラリーともに回折強度は 1.54\AA^{-1} にピークを示すことが分かった。従って、電池セル内の電解液成分を抽出することができたと判断した。強度曲線から計算される簡約二体分布関数 PDF は塩濃度依存性を持つ[4]ことから、強度曲線の一致は同一の塩濃度を示唆すると考えられる。

以上より今回開発した電池セルにおいても、妥当な $I(Q)$ が得られることが示された。今後は、充放電による $I(Q)$ の変化や、測定場所による違いについて検討する。

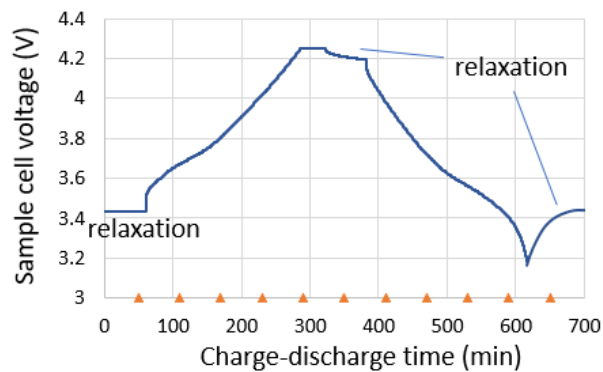


図 2 電池セルの充放電特性とデータ取得タイミング(▲)

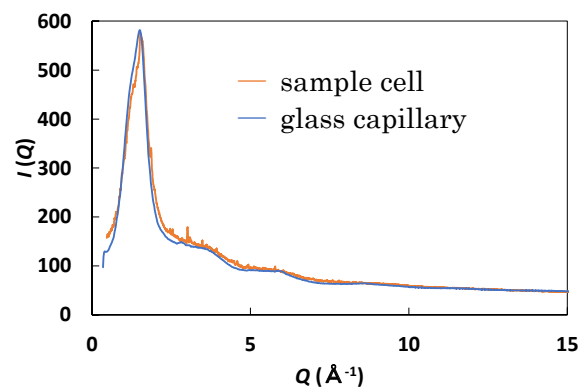


図 3 電池セルとキャピラリーの X 線回折強度

参考文献：

- [1] Zi Wei *et al.*, *J. Power Sources*, **449** 227361, (2020).
- [2] K. Kimura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **91**, 033907, 2020.
- [3] K. Ohara *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **25**, 1627-1633 (2018).
- [4] K. Kimura *et al.*, *Phys. Status Solidi B.* **257**, 2000100 (2020).