

## 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<sup>a</sup>, 木村 耕治<sup>b</sup>, 谷口 真菜<sup>b</sup>  
Tomoaki Takai<sup>a</sup>, Koji Kimura<sup>b</sup>, Mana Taniguchi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 株式会社 SOKEN, <sup>b</sup> 名古屋工業大学  
<sup>a</sup> SOKEN, INC, <sup>b</sup> 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、実用されている電池セルの電極の一部を透過法にて全散乱測定可能とした、*operando* 電池セルを開発・製作した。電池セルの電極の X線全散乱から、Bragg ピークを除去して抽出したハローパターンは、キャピラリーに封入した同一濃度のものと一致し、手法として妥当であると判断した。

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。

我々はこれまでに、電解液の X線全散乱測定に着目し、得られるハローパターンと Li 塩濃度の関係性を調査している。実用されている一般的な電解液について、Li 塩濃度を変化させた試料に対し X線全散乱測定を行い、塩濃度に応じてハローパターンが変化することを見出している。一方、電極内に含浸し保持されている電解液については、電極による減衰及び活物質や集電箔による Bragg ピークのために、電解液に由来するハローパターンを直接得ることはできない。

これまでに、X線全散乱測定のための専用の電池セル[2]において、電解液由来のハローパターンを抽出する手法が検討されており、ガラスキャピラリーに封入された電解液単体と遜色ない信号が得られることが確認できている。本課題においては、実用されている電池セルの構成においても、電解液に由来するハローパターンが得られるかを明らかにすることを目的とした。

### 実験：

(評価試料)

実用されている電池セルの電極の一部について、透過法で X線回折像を得られる構成とした、*operando* 電池セルを製作した(図 1(a))。電極は正極として LiCoO<sub>2</sub> 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 LiPF<sub>6</sub> 1 mol/L で構成される電解液(キンダ化学社製 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 0.14~25.4 Å<sup>-1</sup> 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))。測定場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電極中央部から端部方向へ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分間の測定を行った(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。

### 結果および考察：

電解液を注液した直後の、電極中央部を透過・散乱したX線強度について、電解液有無で比較したものが図2である。また両者各々について、正負極の活物質及び集電箔による Bragg ピークを、voigt 関数でピークフィッティングし減算して、差分をとった結果が図3である。波数3又は7付近に一部ノイズが重畳した波形になっているが、これはフィッティングできなかつた微小な Bragg ピークが注液によってわずかにシフトした結果、差分をとった際に顕在化したものである。こうしたノイズの除去は、今後の課題である。

また図3には併せて、ガラスキャピラリーに封入した同じ濃度の電解液のハローパターンを示した。電池セル、キャピラリーともに回折強度は  $1.6\text{\AA}^{-1}$  にピークを示したため、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。これまでの実験において、塩濃度に応じてハローパターンが変化することが確認できていることから、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。

以上より実用されている電池セルにおいても、妥当な電解液の強度曲線が得られると判断した。今後は、充放電による変化や、測定場所による違いについて検討する。

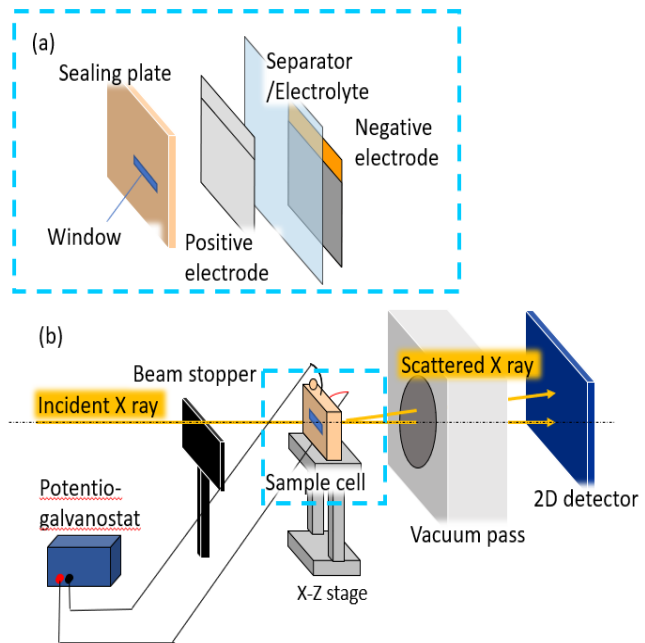


図1 電池セルと実験ハッチ内のセットアップ

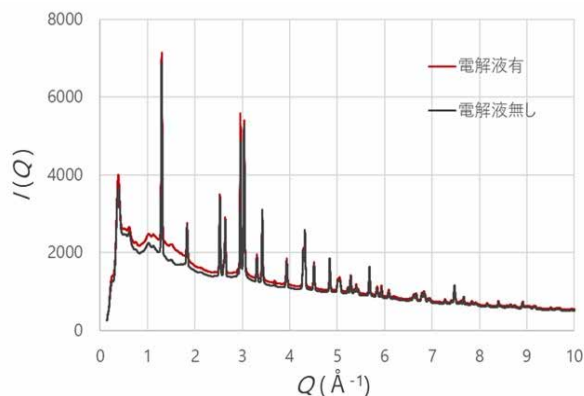


図2 電解液有無でのX線全散乱の比較

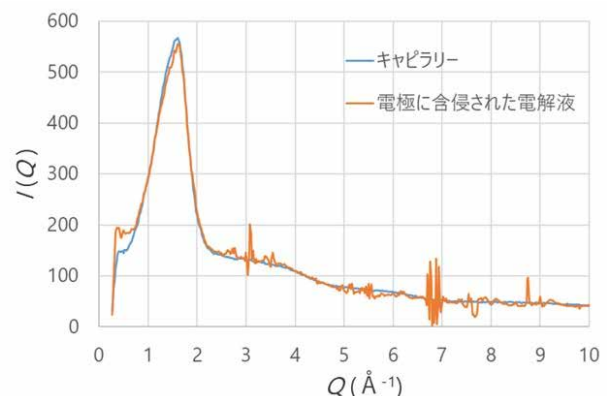


図3 電極部の電解液のハローパターン

### 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).