

## X線全散乱を用いた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 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

リチウム二次電池に対する大容量化・高電流密度化の要求から、大面積の電極を均一に反応させることが重要である。実際には反応分布が生成しており、Li 塩の濃度分布がこの一要因として挙げられるが、Li 塩濃度を定量化する高空間・時間分解能な検出手段はない。そのため今回、X線全散乱法に着目した Li 塩濃度の検出手段を考案した。これを有機溶媒の混合物を用いた一般的な電解液に適用し、導出した簡約二体分布関数(PDF)の、C-O 間の結合距離が Li 塩濃度依存性を持つことを明らかにすることで、X線全散乱法が Li 塩濃度の検出手段として妥当であることを示した。

**キーワード：** リチウム二次電池、X線全散乱、二体分布関数

### 背景と研究目的：

優れたエネルギー密度と高い作動電圧のために、リチウム二次電池はハイブリッド車並びに電気自動車の車載電源として、2010年代から急速に利用が拡大している。車載電池には大容量化と高電流密度化が要求され、この実現のために大面積の電極を均一に反応させることが重要である。しかし実際の電池には反応分布が生成しており、その一要因として、Li イオンの経路となる電解液内の Li 塩の濃度分布が挙げられる。この濃度分布は、充放電に応じて刻々と変化することが予想され、*operando* での現象把握が重要となる。しかしながら、Li 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・時間分解能な検出手段はない。そのため、筆者らは *operando* 解析に適用可能な Li 塩濃度の検出手段の確立を目指している。

今回、Li 塩濃度が変化すると、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。結合距離が変化するのであれば、高エネルギーな X 線で広い波数範囲を測定する X 線全散乱法を用いることで、結合距離の変化に由来するハローパターンの変化を検出でき、Li 塩濃度を定量的に導出できる可能性がある。また X 線全散乱法は、微細な X 線ビームと回折像の 2 次元取得により高空間・時間分解能が期待でき、*operando* 解析にも適用可能である。実際、SPring-8 において、電解液に対して X 線全散乱法を適用し、Li 塩と簡約二体分布関数(PDF)との関係が調査されており[1]、この調査結果では、Li 塩の有無によって C-O 間の結合距離が変化することが報告されている。

一方この PDF を用いた電解液の解析は、有機溶媒として EC と、これを溶解させる EMC 又は DMC の 2 種類の混合物で実施されており、また Li 塩濃度も 1 mol/L のみである。実際に車載されるリチウム二次電池の電解液は、EC/EMC/DMC の様に 3 種類の溶媒を混合することが多い。そこで本試験においては、新たに溶媒が 3 種類の場合に、Li 塩濃度に関するパラメータが検出できるかを明らかにすることを目的とした。

### 実験：

(評価試料)

EC/EMC/DMC を溶媒とし LiPF<sub>6</sub> を Li 塩として混合した電解液(キシダ化学社製 battery grade)を、Ar 循環型のグローブボックス内で、石英ガラスキャピラリー(直径 2 mm)に封入・密栓した。塩濃度を変更したもの及び、比較のため Li 塩を含まない有機溶媒のみを試料とした。

(評価方法)

SPring-8 BL08W において、入射 X 線強度 115 keV にて、ビームサイズは高さ 300  $\mu\text{m}$ 、幅 500  $\mu\text{m}$  となるようスリットを設定した。バックグラウンドノイズを低減するため、ガラスキャピラリーと検出器の間に真空パスが設置された。透過法で得た X 線回折像は、定盤上に設置されたフラットパネル検出器で取得し、露光時間 5 秒で得た回折像を 60 回積算した。キャピラリー及び空気散乱の影響を排除するため、空キャピラリーの回折像を除算した。セリアの回折像を用いて校正したカメラ長を用い、波数を導出した。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[2]を用いて行った。

### 結果および考察：

図 1 に Li 塩濃度 1 mol/L での、X 線回折強度  $I(q)$  を示す。また  $I(q)$  から、式(1)の関係による Faber-Ziman 型の構造因子を導出し、式(2)の関係によりフーリエ変換して PDF を導出した結果を図 2 に示す。ここで、 $f(q)$  は原子散乱因子、 $N$  は原子の総数、 $C$  は定数である。また  $q_{max}$  と  $q_{min}$  は、各々 25、 $0.2\text{\AA}^{-1}$  に設定した。

$$S(q) = \frac{C I(q) - \langle (f(q)^2) \rangle - \langle f(q) \rangle^2}{\langle f(q) \rangle^2} \quad (1)$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{q_{min}}^{q_{max}} q [S(q) - 1] \sin(qr) dq \quad (2)$$

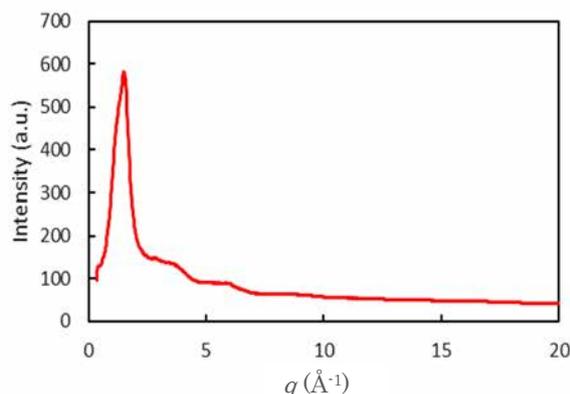


図 1 電解液の X 線回折強度  $I(q)$  の一例

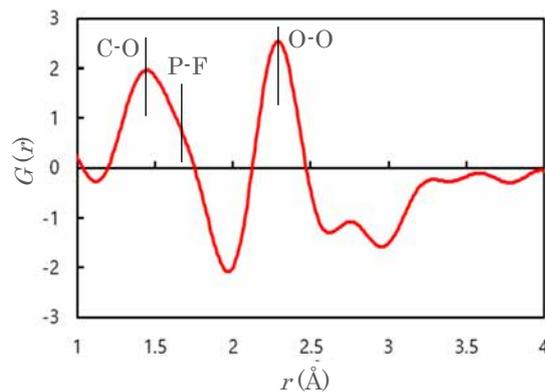


図 2  $I(q)$  から導出した PDF の一例

これまでに報告されている EC/EMC を溶媒とした結果との比較から、 $G(r)$  の 1.45  $\text{\AA}$  付近及び 2.3  $\text{\AA}$  のピークは各々 C-O 間、O-O 間の結合距離に帰属し、1.7  $\text{\AA}$  付近のショルダーは Li 塩に由来する P-F 間の結合距離に帰属すると推定される。C-O 間の結合距離に帰属するピーク位置を、異なる塩濃度の電解液及び有機溶媒のみのもので比較した結果、図 3 の相関関係を持つことが判明した。

以上より、実際の車載電池と同様の 3 種類の有機溶媒の混合物に対し、Li 塩濃度の変化により有機溶媒の構造が変化することで PDF のプロファイルが変化するため、この変化から Li 塩濃度を導出可能であることが示された。

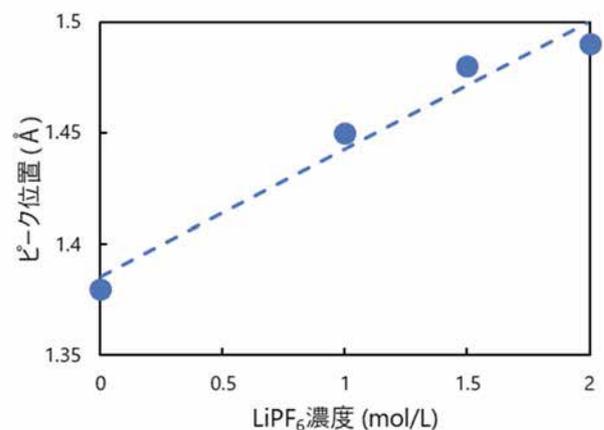


図 3 C-O 間の結合間距離の Li 塩濃度依存性

### 参考文献：

- [1] K. Kimura et al., *Phys. Status Solidi B*. **257**, 2000100 (2020).
- [2] K. Ohara et al., *J. Synchrotron Rad.* **25**, 1627-1633 (2018).