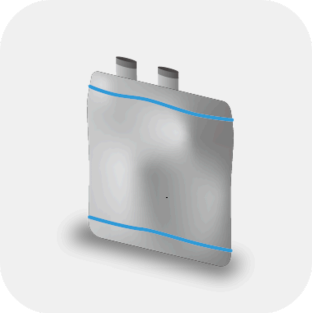
アプリケーションノート　BATT0003

rigaku.comで見る

BATT0003 - 電池評価



充放電サイクル測定しながらX線回折（XRD）やX線顕微鏡（XRM）測定することにより、結晶相の変化や劣化挙動を調べることが可能で、材料の特性や挙動を非破壊で観察できます。

ラミネートセルのXRD-充放電(オペランド)測定と電池内部の観察

1. ラミネートセルのオペランド測定

正極および負極材料の反応挙動は、放電・充電過程でのオペランド測定により解析することができます。繰り返し測定することで、充放電サイクル中の材料の劣化挙動を直接観察することができます。、正極材（NMC）の挙動に着目し、リチウム金属酸化物電池のインオペランドXRD測定を実施した結果を示します。NMCの劣化を調べるために、充放電サイクルを繰り返しながら測定を行いました。放電・充電サイクルの回数を増やすと、電池の容量が減少する一方で、c軸の格子定数が膨張することがわかりました。この格子膨張は、正極からのLiイオンが負極の炭素から離脱していないことに起因しています。キャプチャーされたLiイオンは充放電の際に使用されないので、実質的に電池の蓄電容量が減少します。キャプチャーされたリチウムイオンが増えると、やがて金属デンドライトが発生し、電池が短絡してしまう恐れがあります。

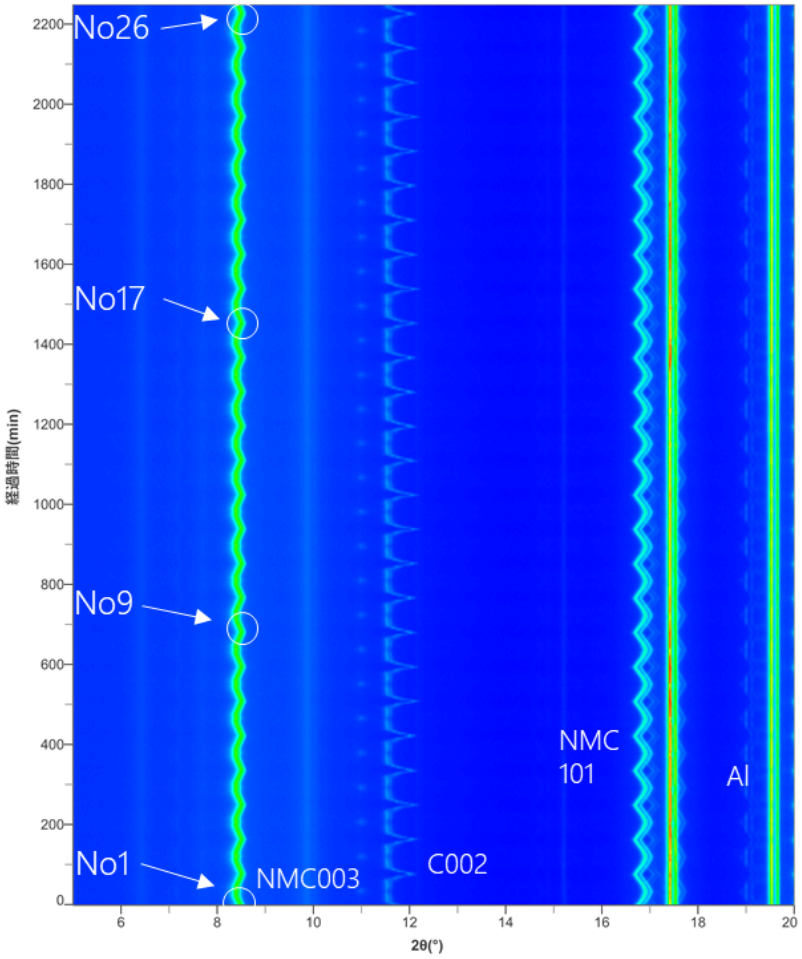


図. 充放電サイクル測定におけるウォーターフォールプロット
(横軸は2θ、縦軸は経過時間、色は強度を示しています)

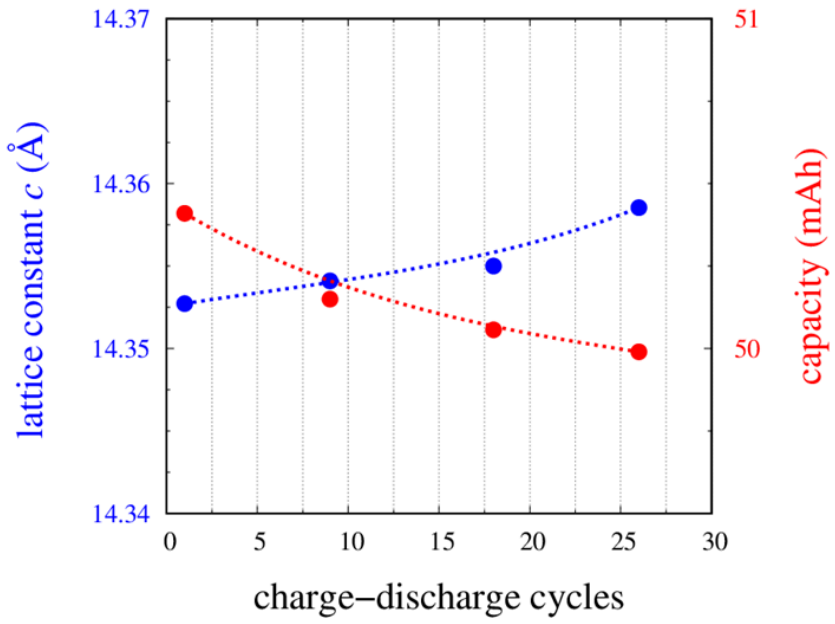


図.充放電サイクルに伴うNMCの格子定数*c*の変化および容量変化
サンプル提供 : (株)東レリサーチセンター

2.充放電中の電解質内クラックの可視化

電池の劣化は様々な要因によって引き起こされます。マクロ的に考えると、空孔、クラック、粒子の崩壊、界面剥離などの問題が挙げられます。内部観察法であるX線CTを用いれば、電池を分解することなくその場で内部を観察することが可能です。さらにX線顕微鏡(XRM)を用いることで、X線マイクロCTよりも高コントラスト・高解像度の計測が可能です。電池動作中の固体電解質内のクラック成長を非破壊で可視化した結果を示します。

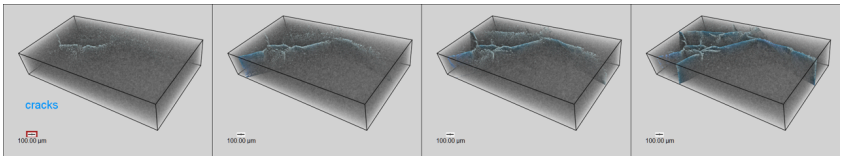


図. 固体電解質のX線CTイメージ 2.5 micron/voxel

下記論文を参考

Misae Otoyama, Motoshi Suyama, Chie Hotehama, Hiroe Kowada, Yoshihiro Takeda, Koichiro Ito, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi,
ACS Applied Materials & Interfaces **2021** *13* (4), 5000-5007

https://doi.org/10.1021/acsami.0c18314

RELATED APPLICATIONS

Rigaku
Leading With Innovation

B-XRD 1123

透過 X 線回折測定によるラミネートセルの正極材と負極材の同時オペランド測定

はじめに

リチウムイオン電池は、他の二次電池と比較しエネルギー密度が高く小型化・軽量化が容易なことから、ノートパソコンや携帯電話などの携帯機器の電源として広く普及しています。その電池の評価には X 線回折法が頻繁に利用されますが、中でも充放電過程における電池内の正極材や負極材の結晶構造変化をその場で観測するオペランド測定は、反応の進捗や機序、構造の変化、劣化等を明らかにできる有用なツールです。Mo 線源を使用した透過 X 線回折測定では、製品に近いラミネートセルの正極材・負極材の結晶構造変化を同時に捉えることが可能です。

測定・解析例

透過力の高い Mo 線源を用いて、正極材に NMC（$Li(Ni,Mn,Co)O_2$）、負極材にグラファイト（C）を使用したラミネートセルの透過 X 線回折測定を行いました。図 1 に測定の概要図を示します。

図 2 に、ラミネートセルの充放電（充放電レート：0.1C = 7.0mA/g））を行いながら観測した (a) X 線回折プロファイル（全体）、(b) 正極材・負極材の回折ピーク付近のプロファイルマップ、および(c) 電圧・電流グラフを示します。充放電中の NMC の格子定数変化に伴う回折ピーク位置の変化とグラファイトのステージ構造の変化を同時に観測することができました。

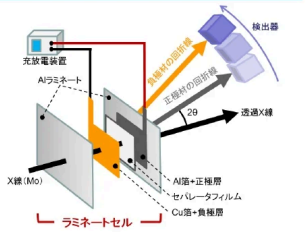


図 1 ラミネートセルのオペランド透過 X 線回折測定

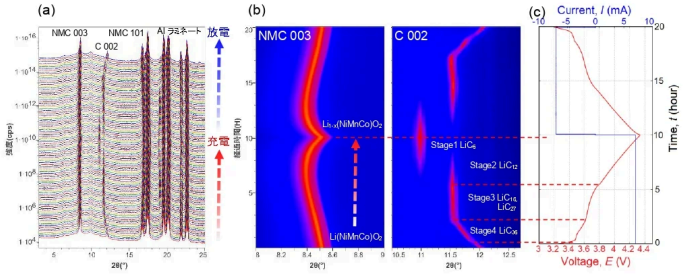


図 2 ラミネートセルのオペランド X 線回折測定結果
(a) 透過 X 線回折プロファイル (b)プロファイルマップ (c) 電圧・電流グラフ

参考文献： K.Ishidzu, Y. Oka, T. Nakamura : *Solid State Ionics* **288** (2016), 176-179.
試料ご提供： 株式会社東レリサーチセンター 様

推奨装置・ソフトウェア
- 全自動多目的X線回折装置 SmartLab + Mo管球 ＋ CBO-E集光光学系 + ラミネートセルアタッチメント
- 高分解能・高速1次元X線検出器 D/teX Ultra250 HE
- ハイブリッド型多次元ピクセル検出器 HyPix-3000 HE
- X線分析統合ソフトウェア SmartLab Studio II（Data Managerプラグイン）

(S0928ja)

www.Rigaku.com

透過X線回折測定によるラミネートセルの正極材と負極材の同時オペランド測定

B-XRD1123

Rigaku
Leading With Innovation

B-XRD 1124

Ag 線源を用いた 全固体リチウムイオン電池の透過 X 線回折測定

はじめに

固体電解質を使用した全固体リチウムイオン電池（全固体電池）は、既存の液体電解質を使用したリチウムイオン電池と比較して安全性、大容量化、小型化などの点で優れています。電池の性能は充放電過程における正極材の結晶相変化と密接な関係があり、透過力の高い短波長X線を用いたオペランド測定が盛んに行われています。短波長X線としてはMo線源のほかにAg線源が利用可能です。Ag線源と集光光学素子を組み合わせると、試料自体による吸収が顕著な全固体電池でも、透過X線回折法によるオペランド測定を行うことができます。

測定・解析例

図1に今回測定したラミネートセル型全固体電池の構造、図2にAg線源と集光光学素子を搭載したX線回折装置で測定したX線回折プロファイルを示します。他の構成材と比較して厚さが小さい正極材（NMC（$Li(Ni,Mn,Co)O_2$））からの回折ピークが明瞭に検出されました。図3に充放電レート 0.05 C = 0.05 mA/g で充放電を行いながら観測した (a) 正極材の回折ピークの多重書きと (b)プロファイルマップ、および (c)電圧・電流グラフを示します。充放電に伴って、NMC 003 回折ピーク角度が変化する様子が確認されました。

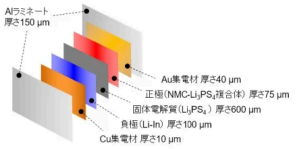


図 1 全固体電池の構造

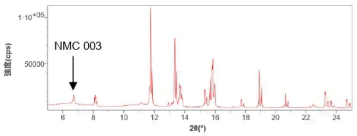


図 2 全固体電池の X 線回折プロファイル

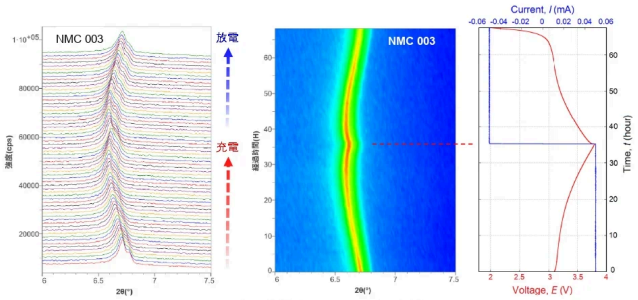


図 3 全固体電池のオペランド測定結果
(a) NMC 003 ピークの多重書き (b) NMC 003 ピークのプロファイルマップ (c) 電圧・電流グラフ

試料ご提供：大阪府立大学 大学院工学研究科 辰巳砂・林研究室 様

推奨装置
- 全自動多目的X線回折装置 SmartLab ＋ Ag管球 ＋ CBO-E集光光学系 ＋ ラミネートセルアタッチメント
- 高分解能・高速1次元X線検出器 D/teX Ultra250 HE
- ハイブリッド型多次元ピクセル検出器 HyPix-3000 HE

(S0928ja)

www.Rigaku.com

Ag線源を用いた全固体リチウムイオン電池の透過X線回折測定

B-XRD1124

Rigaku
Leading With Innovation

B-XRD 1116

2 次元検出器を用いた ラミネート型リチウムイオン電池のオペランド測定

はじめに

高容量、高安定性、長寿命なリチウムイオン2次電池の開発には、正極・負極材料の結晶構造評価や、充放電過程における結晶構造の安定性評価が重要です。Mo線源を搭載したX線回折装置と2次元検出器の組み合わせは、1秒間に最大131枚の透過X線回折像が取得可能です。さらにラミネートセルアタッチメントを使用すると、試料温度を安定に保ちながら高速充放電環境を再現でき、リチウムイオン電池の表面から内部領域で起こる急激な結晶構造変化を詳しく観察できます。

測定・解析例

図1にラミネートセルアタッチメントと2次元検出器を組み合わせた写真を示します。ラミネートセルの正極材として$LiFePO_4$を用い、充電レート2C、放電レート1C（1Cは満充電や完全放電が1時間で完了するときの電流値です。したがって例えば0.5Cでは2時間、2Cでは30分で充放電が完了します）で充放電しながら、露光時間10秒の透過法による露光測定を繰り返し、X線回折プロファイルの時間変化を調べました。図2に、充電中に観測された2次元回折像の一例を示します。点線で示した領域に、$FePO_4$と$LiFePO_4$の特徴的な回折ピークが観測されました。

図3に、図2中に点線で示した領域のプロファイルマップと電圧グラフ、$FePO_4$と$LiFePO_4$の回折ピーク強度のグラフを示します。充放電に伴い、$FePO_4$と$LiFePO_4$の間で可逆的な結晶相変化が起こることがわかりました。

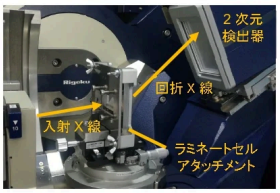


図 1 ラミネートセルによる透過露光測定

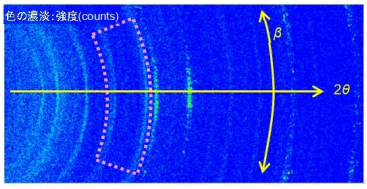


図 2 充電中に観測された 2 次元回折像

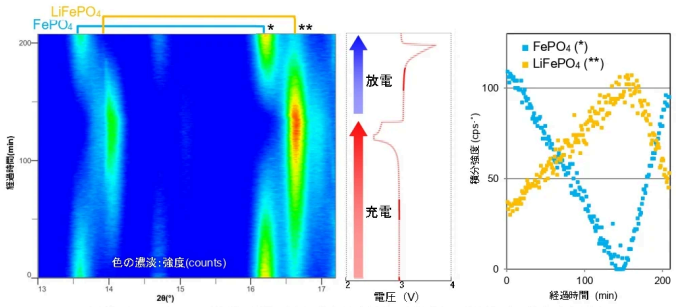


図 3 プロファイルマップと電圧グラフ（左） および $FePO_4$, $LiFePO_4$ 回折ピークの強度変化（右）

推奨装置・推奨ソフトウェア

▶ 全自動多目的X線回折装置 SmartLab ＋ Mo管球 ＋CBO-E集光光学系
＋ ラミネートセルアタッチメント ＋ ハイブリッド型多次元ピクセル検出器 HyPix-3000

(P0304ja)

www.Rigaku.com

2次元検出器を用いたラミネート型　　リチウムイオン電池のオペランド測定

B-XRD1116

おすすめの製品

nano3DX

高分解能3DX線 顕微鏡 *nano3DX*
サブミクロン領域が観察できるX線顕微鏡近接撮影用いた
超高分解能ナノグラフィー