

実験室系 X線回折装置 SmartLab を用いた リチウムイオン電池材料の評価

白又 勇士*, 紺谷 貴之**

1. はじめに

リチウムイオン電池は、他の2次電池と比較して重量および体積当たりのエネルギー量であるエネルギー密度が高いことから、小型化・軽量化し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急速に普及した。需要は留まることなく、昨今では低炭素社会実現のため、2次電池を用いた自動車の電動化は世界的な流れとなっている。加えて電解質に有機溶媒を用いる従来の液体電池は可燃性であるため、電解質を固体とした安全な全固体電池の開発が日本を含めて世界で盛んに行われている。

リチウムイオン電池は長寿命・安全性を担保しつつも性能の向上が求められ、その評価のための有効な分析手法の1つとしてX線回折 (X-Ray Diffraction, XRD) が挙げられる。

手軽に利用できる実験室系X線回折装置は、合成された電池材料の結晶性評価や定性分析等に頻繁に使用される。一方、高輝度のX線を利用できる放射光施設では、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 operando (もしくは in-situ) 測定が盛んに行われている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。このような迅速分析ではX線強度が重要となるが、最近では、実験室系X線回折装置においてもX線源・光学素子・検出器の性能向上により operando 測定が可能となってきた。本稿では、最新のX線回折装置 SmartLab を用いたリチウムイオン電池材料の評価例を紹介する。

2. X線回折装置 SmartLab について

2.1. ハードウェア (X線源・光学系・光学素子・検出器)

電池材料分析によく使用されるX線源は、Co・Cu・Mo・Agである。それぞれ波長は $\text{CoK}\alpha$ (1.790 Å) > $\text{CuK}\alpha$ (1.541 Å) > $\text{MoK}\alpha$ (0.710 Å) > $\text{AgK}\alpha$ (0.560 Å) であり、 $E=hc/\lambda$ の関係から波長が短いほどエネルギー

が大きくなるため物質への透過力が高くなる。

リガクでは、それぞれの波長に対応した封入式X線管球を用いる装置に加えて、より高出力な回転対陰極式X線管球を利用可能な装置を提供している。特に後者は、Co (40 kV-135 mA=5.4 kW), Cu (45 kV-200 mA=9.0 kW), Mo (60 kV-150 mA=9.0 kW), Ag (60 kV-100 mA=6.0 kW) の出力を印加することにより、封入式X線管球と比較して、3倍~5倍程度の強度を得ることができる。例えば、充放電時の電流値を大きくした高速充放電中の分析においては、短い時間間隔でXRDデータを取得する時分割測定が要求される。その場合でも、高出力が可能な回転体陰極式X線管の場合、解析に十分な強度を得ることが可能である。

また、X線回折装置では測定目的に応じて反射法・透過法の光学系に切り替えることができるため、それぞれの光学系について紹介する。

2.1.1. 反射法

反射法は、発散ビームを利用した Bragg-Brentano の集中法光学系が汎用的に使用される。容易に高強度・高分解能なXRDプロファイルを取得することができるので、デスクトップ型から据え置き型のX線回折装置まで幅広く利用される。電池材料に対しては、Co線源、Cu線源、Mo線源がよく使用される。

リガクでは独自の電池セルアタッチメントを提供しており、反射法で充放電中の反応を観察することができる。正極材の回折線を取得しやすくするために、正極材を塗布したアルミニウム集電体そのものをX線用の窓として用いている点が特長である。従来は、X線の窓材に金属ベリリウムを使用していたため、ベリリウムと人体に有害な酸化ベリリウムの回折ピークが観測されることや、窓材に不具合が生じた場合に交換費用が高価であること等がデメリットとなっていた。電池セルアタッチメントの構成を図1に、また SmartLab に電池セルアタッチメントを載せた光学系を図2に示す。

正極材においては、マンガン・鉄・コバルト・ニッ

*株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

**Rigaku Europe SE

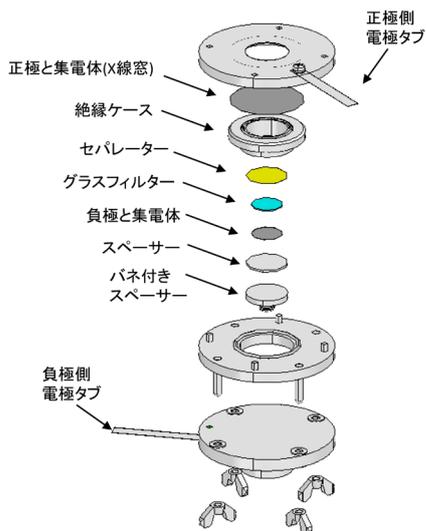


図1. 電池セルアタッチメントの構成.



図2. SmartLabの反射配置 (検出器 HyPix-3000).

ケルなどが含まれる遷移金属化合物が使用されることが多く、Cu線源を選択した場合、試料からの二次的なX線として蛍光X線が放射され、XRDプロファイルのバックグラウンドが上昇する。バックグラウンドが高いデータの場合、P (ピーク)/B (バックグラウンド) 比が悪くなり誤差要因が増えることに加え、微小ピークが見えづらくなることから、バックグラウンドを低減させる必要がある。

そのため、SmartLabにおいては、エネルギー弁別を行うことができる半導体1次元検出器D/teX Ultra 250⁽⁴⁾や半導体2次元検出器HyPix-3000⁽⁵⁾を使用することに加え、多層膜平板ミラー (CBO- α)⁽⁶⁾を用いることで、低バックグラウンド化を実現している。特にCBO- α は、単色化された発散X線ビームによる集中法が適用できるため、高分解能で低バックグラウンドの良質なXRDプロファイルが得られる。図3に酸化ニッケル粉末を測定した際のCBO- α の効果を示す。CBO- α を用いた場合、入射側のX線を単色化しているためニッケルからの蛍光X線が低減され、P/B比が劇的に向上していることがわかる。

2.1.2. 透過法

実際の製品に近いラミネートセル (ラミネート箔・

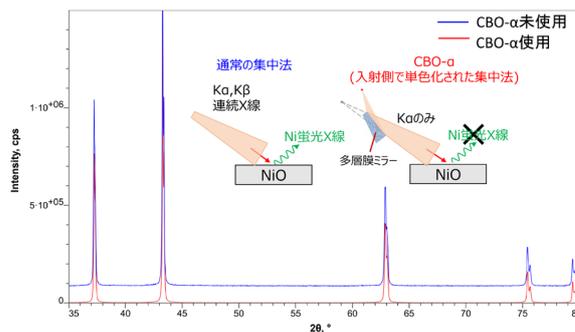


図3. CBO- α を用いた際の酸化ニッケル粉末 (NiO) のXRDプロファイル.

正極材・負極材・電解質・集電体・セパレーターで構成)型電池を測定する際には透過法を用いる。そのことにより、正極材・負極材を一度に評価することができる。試料を透過させるためには、物質透過力の高いMo線源やAg線源を用いる必要がある。

リガクではセルのサイズに合わせたラミネートセルアタッチメントを提供している。ラミネート箔をアタッチメントに装着し、各線源で透過した際の透過率とXRDプロファイルを図4に、透過配置でのSmartLabの構成を図5に示す。Mo線源では十分なX線強度を得られているが、Cu線源では試料からの回折X線が観測されていないことがわかる。

透過法は従来、放物面多層膜ミラー (CBO) を用い平行化させたビームを使用していたが、そのままと検出器上でのビーム幅が広く、分解能が悪いデータになってしまうため、入射側のスリット幅を絞る必要があり、X線強度をロスしていた。

このような透過法の測定においては、楕円面多層膜ミラー (CBO-E) を用い検出器上で集光するビームを利用することにより、高強度・高分解能のXRDプロファイルが得られる。平行ビーム光学系と集光ビーム光学系の比較結果を図6に示す。

更に、高エネルギーX線に対応するためセンサーを3倍程度厚くした半導体検出器D/teX Ultra 250 HEを用意しており、通常のD/teX Ultra 250よりも感度が2倍程度向上している。

2.2. ソフトウェア

リガクの統合X線解析ソフトウェアSmartLab Studio II⁽⁷⁾では市販の充放電装置とX線回折装置をI/Oケーブルで接続し、充放電の時間とXRDの測定時間をリンクさせることが可能である。SmartLabとHZ-7000 (北斗電工株式会社製)を組み合わせたシステムの概要図を図7に示す。またSmartLab Studio IIのData Visualizationプラグインを使用することで、充放電プロファイルとXRDプロファイルをドッキングすることも可能である。解析の一例を図8に示す。充放電プロファイル中の黒丸で示される点におけるXRDプロファイルが表

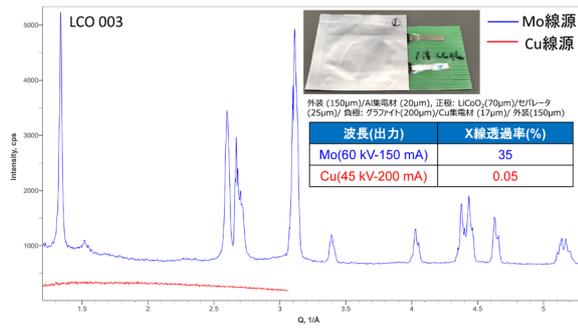


図4. Cu線源とMo線源を用いた時のラミネートセルへの透過率およびXRDプロファイル (横軸は $Q=4\pi \sin\theta/\lambda$).

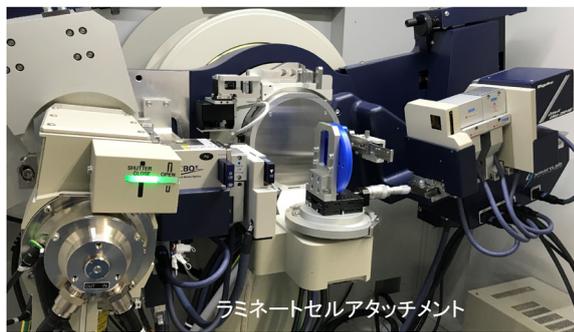
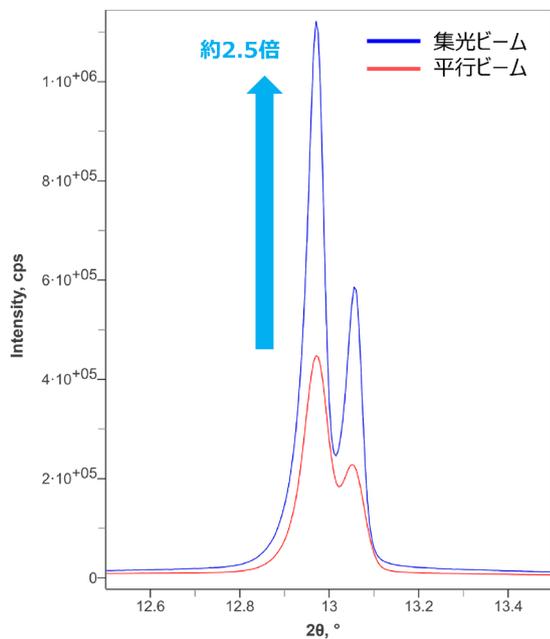


図5. SmartLabの透過配置 (検出器: D/teX Ultra 250 HE).



| Optics | Intensity(cps) | FWHM(deg) |
|----------|----------------|-----------|
| 平行ビーム光学系 | 408172 | 0.0653 |
| 集光ビーム光学系 | 1107569 | 0.0457 |

図6. Mo線源を用いた平行ビーム光学系 (CBO) と集光ビーム光学系 (CBO-E) のSi111のプロファイル比較.

示される.

また Powder XRD プラグインや Data Manager プラグインを使用することにより、横軸を 2θ 、縦軸を強度とした多数のXRDプロファイルにオフセットを掛けた従来の多重書きに加えて、横軸に 2θ 、縦軸には温度や時間を適用し、強度を色で表現したプロファイルマップを作成することができる。この機能により、ピークの位置や強度の経時変化を見やすく表示することが可能となった。図9に温調測定によって得られたXRDプロファイルの多重書き表示と、プロファイルマップ表示の例を示す。プロファイルマップではピークの変化が非常に理解しやすい。

3. XRD測定例

3.1. 反射法を用いたリチウムイオン電池中の様々な正極材のoperando測定

リチウムイオン電池の正極材料としては、層状岩塩型 $\text{LiM} (\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、オリビン型 LiFePO_4 、スピネル型 LiMn_2O_4 が有名である。どの材料もリチウムを使用しているものの、結晶構造の違いによりリチウムイオンの導電経路が異なっており、電池設計のためには結晶構造を把握することが重要なポイントとなる。

それぞれの電池に対して充放電に伴う結晶構造変化



図7. X線回折装置SmartLabと充放電装置HZ-7000の電池評価システム.

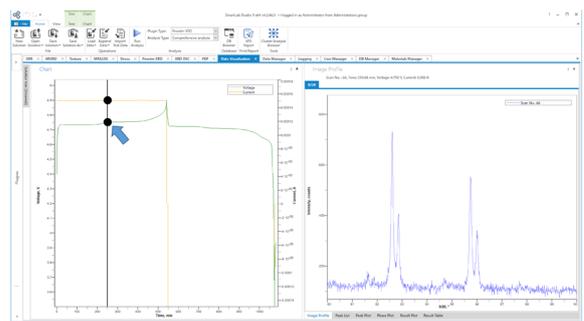


図8. 充放電プロファイルとXRDプロファイルのドッキング例.

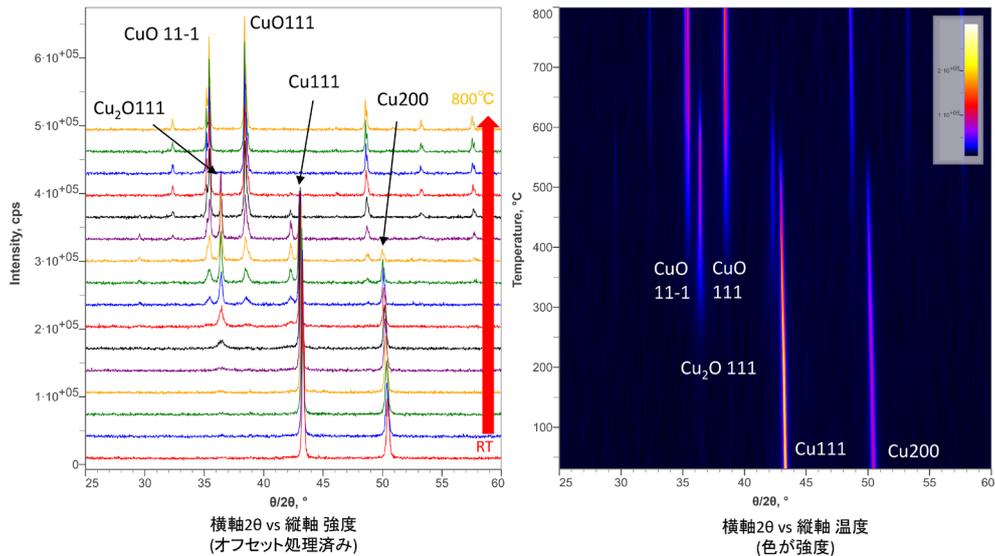


図9. 温調測定時の重ね書き XRD プロファイルとプロフィールマップ。

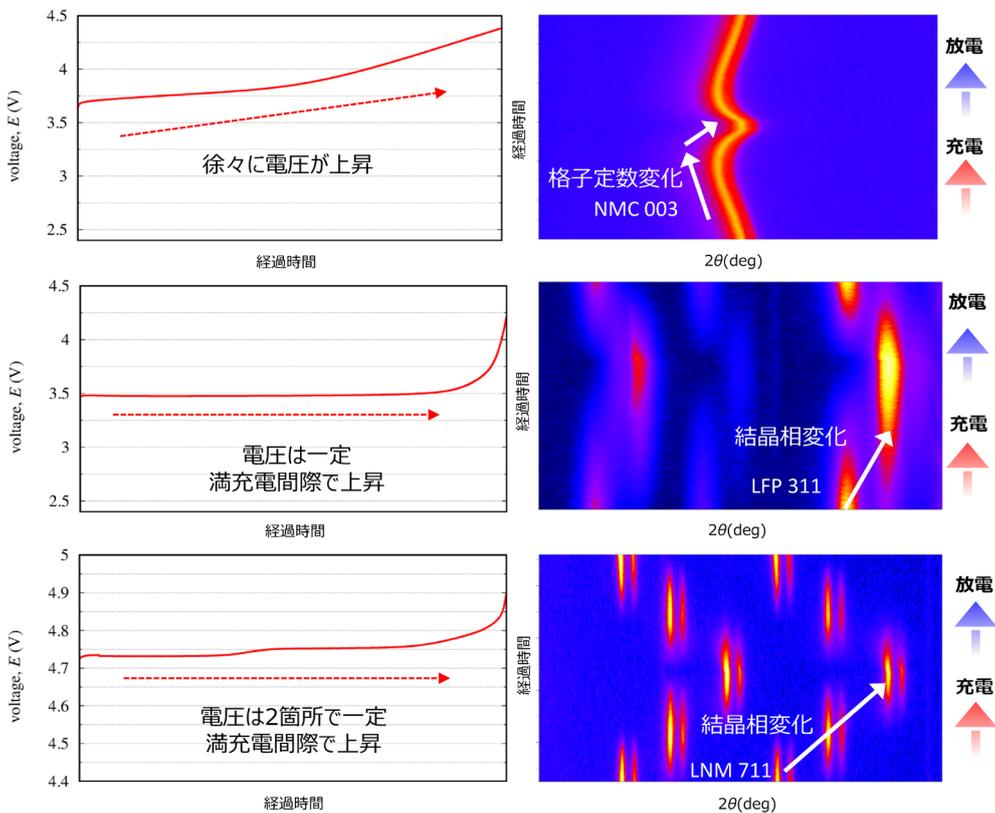


図10. 充電プロフィールとプロフィールマップ。
(負極がLiのハーフセル)

を確認するために、電池セルを作製し operando 測定を実施した。セルは、電解液に $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ を用いて、負極材に金属リチウムを使用したハーフセルとした。それぞれの充電プロフィールと XRD プロファイルマップを図10に示す。

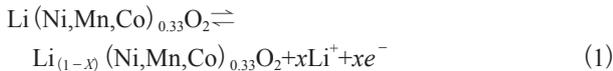
使用した正極材と充放電の条件は、層状岩塩型 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) [1 C=180 mA/g, 上限4.3 V 下限2.5 V], オリビン型 LiFePO_4 (LFP) [1 C=170 mA/g,

上限4.2 V 下限2.0 V], スピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ (LNM) [1 C=150 mA/g, 上限4.9 V 下限3.5 V] とした。

それぞれの充電プロフィールは、正極材毎によって異なっており、これらは正極材の結晶構造変化と酸化・還元される遷移金属イオンの電子状態に関係している。

NMCの場合、ピーク位置が連続的に変化していることから反応式(1)のようにLiの脱離による格子定

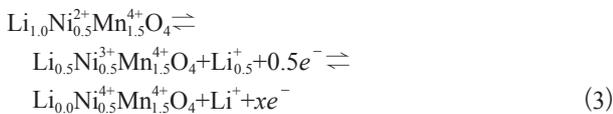
数の変化のみで反応が進行する固溶体反応 (1 相反応) であることが伺える。



LFP の場合、ピーク位置が連続的に変化しておらず、新たなピークが観測されることから結晶相の相転移が確認されており、反応式 (2) のように 2 相共存反応であることがわかる。



LNМ の場合、同じくピーク位置の変化から結晶相の相転移が 2 回観測されており、反応式 (3) のように 2 つの 2 相共存反応が生じている。



このように充放電プロファイルと正極材の変化は関連しており、operando 測定による XRD プロファイルを解析することで、充放電中に生じている結晶構造変化を明らかにすることができる⁽⁸⁾。

3.2. 透過法を用いたリチウムイオン電池中の正極材 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ と負極材グラファイトの operando 測定

ラミネートセルは Mo 線源や Ag 線源を用いて透過測定することで、製品に近い状態で正極材・負極材を同時に測定できるメリットがある。Ni:Mn:Co=5:3:2 の比率に調製された正極材 NMC と負極材グラファイトのフルセルを使用し幾つかの評価を行った例を示す。またラミネートセル内の構成要素とそれぞれの厚みは、外装 (100 μm) / Al 集電材 (15 μm)、正極: NMC (70 μm) / セパレーター (25 μm) / 負極: グラファイト (100 μm) / Cu 集電材 (10 μm) / 外装 (100 μm) であり、電解液は $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ を用いた。

3.2.1. 充放電による結晶構造変化の確認

0.1 C=7 mA, 上限 4.3 V 下限 3.2 V とし、充放電および XRD 測定した結果を図 11, 図 12 に示す。正極材のリチウムイオンの脱離に伴う格子定数変化と負極材グラファイトのステージ構造の変化を確認することができた⁽⁹⁾。またステージ構造のモデルを図 13 に示す⁽¹⁰⁾。

また三方晶系 NMC の格子定数 a (Å) を 101 面から、 c (Å) を 003 面から計算しプロットした結果を図 14 に示す。充電に伴い遷移金属イオンの価数変化により a 軸は収縮しており、 c 軸はリチウムイオンの脱離により酸化物イオン間のクーロン反発が強くなったため膨張している。また c 軸に関しては、満充電する間に収縮している。この収縮は、リチウムイオンがある域値以上で脱離すると、遷移金属イオンと酸化物イオ

ンの共有結合性が増大し、酸化物イオン同士のクーロン反発が弱くなることが原因であると報告されている⁽¹¹⁾。

3.2.2. 各充放電レートにおける安定性の確認

0.2 C=14 mA, 0.5 C=35 mA, 1.0 C=70 mA で測定した結果、正極材および負極材は可逆的な反応を示し、それぞれのレートで安定して電池が作動していることがわかった。図 15 にプロファイルマップを示す。

次に、高速充放電の 4 C=280 mA で測定を行った。高レートの充放電のため、XRD 測定を素早く行う必要があり、2次元検出器 HyPix-3000 を用いて 10 秒間隔で露光測定した。HyPix-3000 を縦置きに配置することで、検出器の中心から $\pm 15^\circ$ の 2θ 範囲を測定可能となり、素早く解析に必要な角度領域を十分に観測することができる (図 16)。

実際に高レートで測定した結果を図 17 に示す。4 C では NMC 003 面のピーク位置変化 (結晶構造変化) がほぼ見られておらず、理論容量が出ない結果となった。このように充放電レートに対する結晶相変化を確認することにより、電池の性能確認や設計に役立つことが考えられる。

3.2.3. 容量劣化に伴う格子定数観測

電池はサイクル充放電に伴い容量が劣化する。要因は様々であるものの、特に負極にグラファイトを使ったりチウムイオン電池においては、負極表面での還元分解を伴った副反応が顕著であり、この副反応によって正極から供給されたリチウムイオンを消費してしまうため、可動のリチウムイオンがサイクルと共に減少し、理論容量がサイクル数を追って低下する。1 C=70 mA で 35 サイクル充放電を行い、NMC の 003 面から算出した各サイクルにおける放電後の格子定数 c (Å) と容量 (mAh) をプロットした結果を図 18 に示す。容量の低下に伴って、リチウムイオンが完全に正極材に戻らないため格子定数が経時的に膨張している。経時的な容量の低下は、格子定数を調べることで簡易的に評価することができる。

3.3. 透過法を用いた全固体リチウムイオン電池中の正極材 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) の operando 測定

全固体電池は、電解質に固体硫化物や固体酸化物を使用し、集電材には重元素の金属が使用されることがあるため、必然的に X 線の透過率が低くなる。ラミネートセルの構成と厚みを外装 (150 μm) / Au 集電材 (40 nm)、正極: NMC-Li₃PS₄ の複合体 (75 μm) / 固体電解質: Li₃PS₄ (600 μm) / 負極: Li-In (100 μm) / Cu 集電材 (10 μm) / 外装 (150 μm) とした全固体電池に対して、Mo 線源と Ag 線源での透過率とそのときの XRD プロファイルを図 19 に示す。波長が短い Ag 線源の方がより高い強度を得られていることがわかる。こ

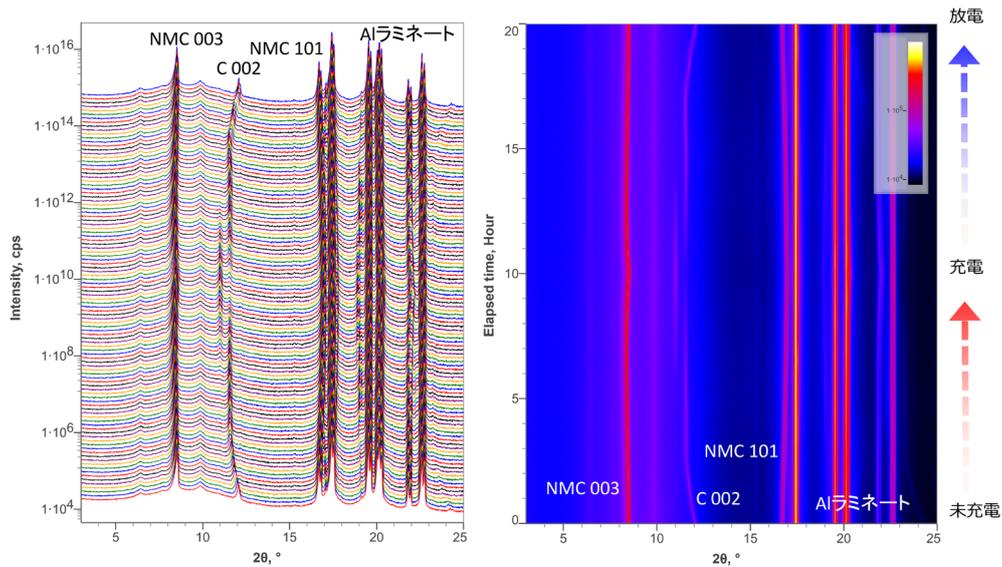


図11. 重ね書きXRDプロファイルとプロフィールマップ。

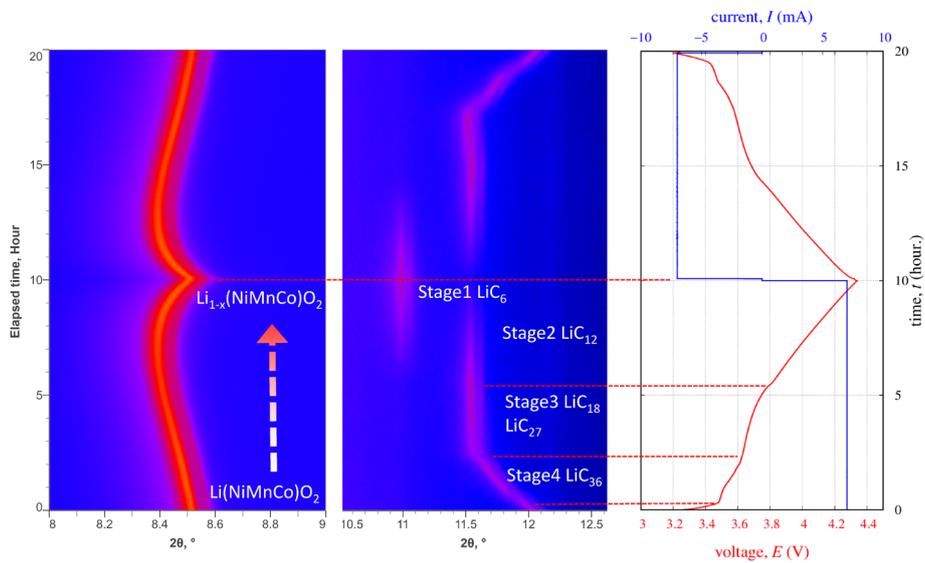


図12. 充放電プロファイル (0.1 C=7 mA) に伴うNMCとグラファイトのプロファイルマップ。

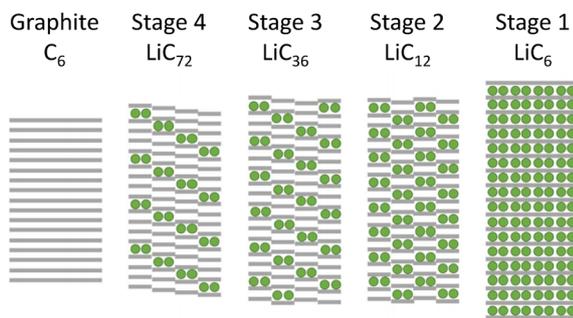


図13. グラファイトのステージ構造⁽¹⁰⁾。

のように構成材料によってはAg線源を選択すると、より高強度のXRDプロファイルを得ることができる。

充放電の条件を0.05 C=85 mA/g, 上限電圧3.8 V, 下限電圧1.9 Vで行い, Ag線源を用いてXRD測定を

行った結果, 図20に示す通り十分にNMC 003面のピーク位置変化を観測することができた。

3.4. 固体電解質 Li₇La₃Zr₂O₁₂の結晶系評価

Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) は酸化物系固体電解質の1種で, 室温で高いリチウムイオン伝導度を示し, 金属リチウムに対して安定であることから実用化が期待されている材料である。ただし, 結晶系によってイオン伝導率が異なり, 10⁻³ S cm⁻¹の高いイオン伝導率を示す立方晶系LLZと, 10⁻⁶ S cm⁻¹以下の低いイオン伝導率を示す正方晶系LLZが存在する。そのため, 電解質としての性能を引き出すためには, 結晶系のコントロールが必要となる。LLZの結晶系は, Alなどの金属イオンを固溶させることで, 室温でも立方晶系を保つことが報告されている⁽¹²⁾。

固溶における結晶構造の評価を行うために, LLZ単

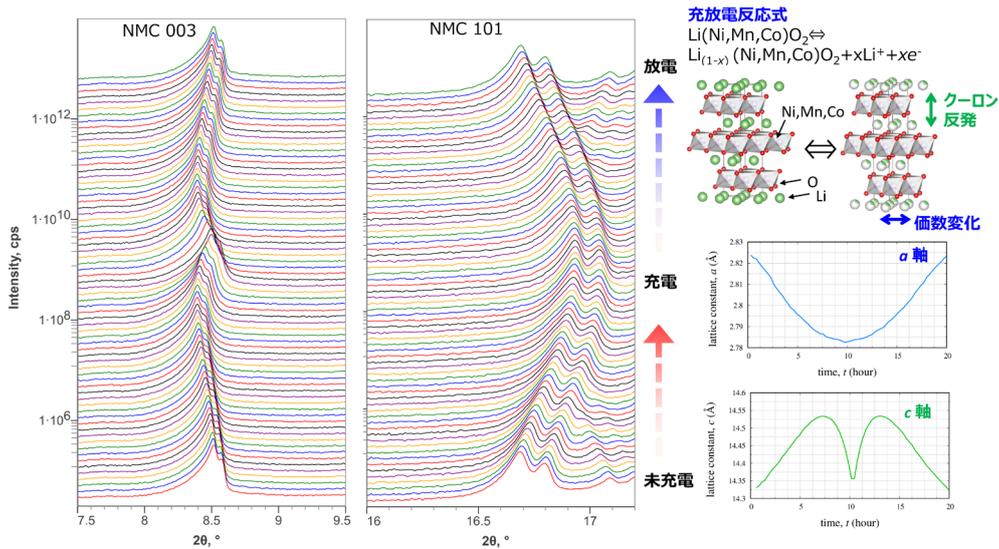


図14. NMCの格子定数変化.

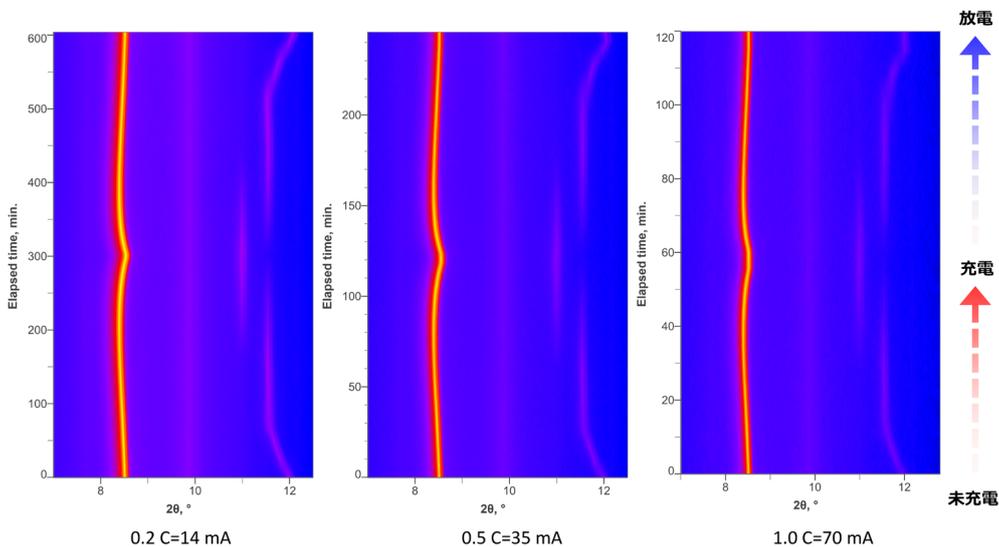


図15. 各充放電レートにおけるプロファイルマップ.

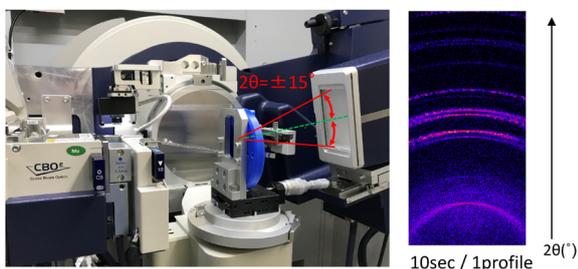


図16. HyPix-3000の縦置き配置および2次元プロファイル.

体とLLZにAlを固溶させた $\text{Li}_{7-x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LALZ) に対して試料高温装置を用いて、窒素雰囲気下でRT~900°Cまで100~200°Cステップにてin-situ測定を行った結果を図21, 22に示す。

LLZ単体では、600~700°Cで正方晶系から立方晶系に転移しており、降温後の室温においては、正方晶に

戻っていることがわかる。

一方、報告されている通り、LALZでは昇温前後および昇温中の全温度領域で立方晶系を保持している。

4. まとめ

リチウムイオン電池中の正極材・負極材・固体電解質の構造学的研究は性能向上には欠かせず、その点でXRDを用いた分析は非常に重要である。SmartLabは基礎的な物性や合成状態を確認するためのツールに加えて、operando測定を実現するために、反射用の電池セルおよび光学系、ラミネートセルを用いた電池の透過光学系を用意している。また電池充放電とXRDデータ取得を同期させて測定・解析することも可能としており、SmartLabの電池評価システムが未来の電池発展に貢献できることを期待したい。

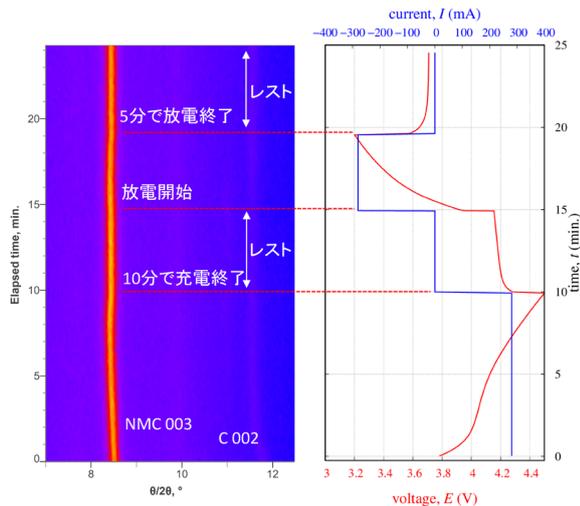


図17. 充放電プロフィール (4.0 C=280 mA) とプロファイルマップ。

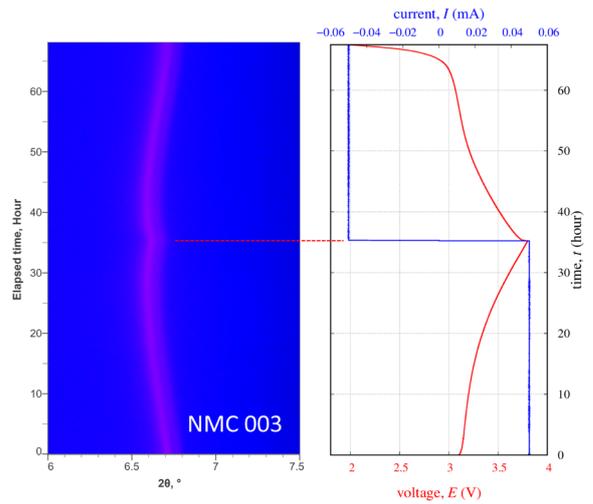


図20. 全固体電池の充放電プロフィール (0.05 C=85 mA/g) と重ね書きXRDプロフィール。

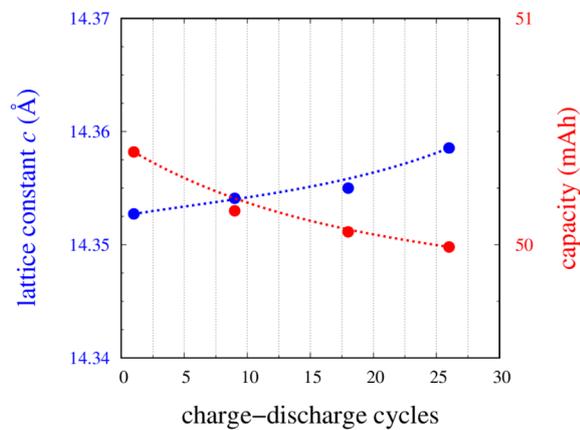


図18. サイクル充放電におけるNMCの格子定数cと容量の変化。

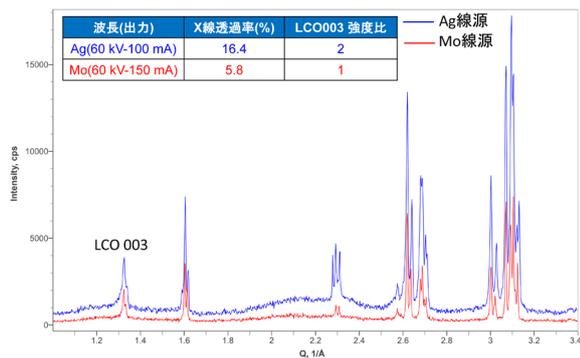


図19. Mo線源とAg線源を用いた時の全固体電池への透過率及びXRDプロフィール (横軸Q)。

謝辞

兵庫県立大学大学院工学研究科中村龍哉教授, 大阪府立大学大学院工学研究科辰巳砂・林研究室, 株式会社東レリサーチセンター辻洋悦氏には, サンプルの提供および測定のアドバイスを賜り, 深謝いたします。

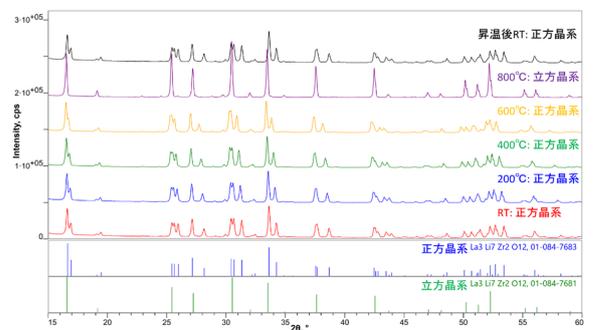


図21. 各温度におけるLLZの重ね書きXRDプロフィール。

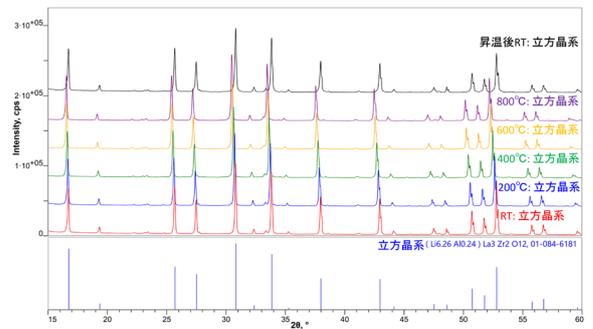


図22. 各温度におけるLALZの重ね書きXRDプロフィール。

参考文献

- (1) J. B. Leriche, S. Hamlet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouyard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaim and F. Baudalet: *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010), A606–610.
- (2) W. S. Yoon, K. W. Nam, D. Jang, K. Y. Chung, J. Hanson, J. M. Chen and X. Q. Yang: *J. Power Sources*, **217** (2012), 128–134.
- (3) Y. H. Cho, D. Jang, J. Yoon, H. Kim, T. K. Ahn, K. W. Nam, Y. E. Sung, W. S. Kim, Y. S. Lee, X. Q. Yang and W. S. Yoon: *J. Alloys and Compounds*, **562** (2013), 219–223.

- (4) リガクジャーナル, **44** (2013), No. 2, 47–50.
- (5) リガクジャーナル, **45** (2014), No. 1, 26–28.
- (6) 刑部 剛: リガクジャーナル, **47** (2016), No. 2, 1–11.
- (7) リガクジャーナル, **48** (2017), No. 1, 35–37.
- (8) T. Konya, Y. Shiramata and T. Nakamura: *Powder Diffraction*, 1–6, doi: 10.1017/S0885715619000083
- (9) T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai: *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993), 2490–2498.
- (10) D. Allart, M. Montaru and H. Gualous: *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018), A380–387.
- (11) K. Ishidzu, Y. Oka and T. Nakamura: *Solid State Ionics*, **288** (2016), 176–179.
- (12) 松田泰明, 松井雅樹, 今西誠之: 熱測定, **42** (2015), 62–68.