

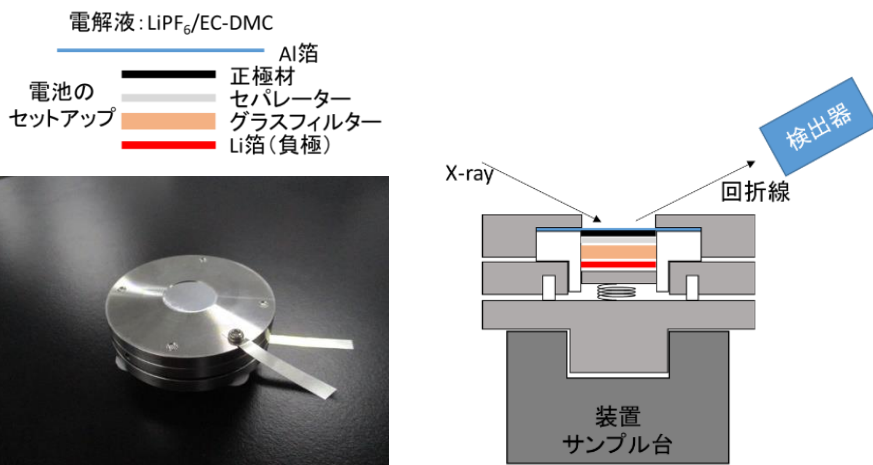
## 【技術資料】Li イオン電池材料の XRD による解析

### 概要

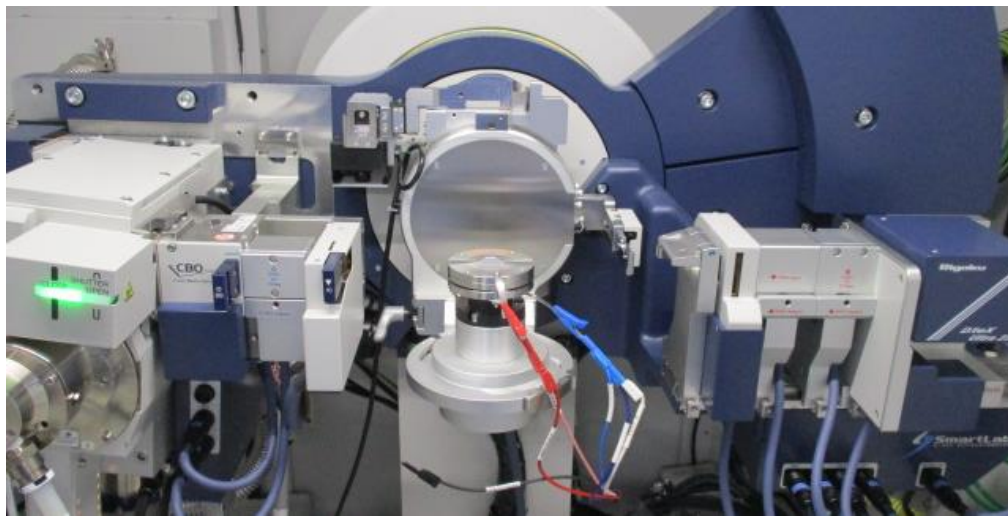
電池材料の新規開発や劣化要因解析のため、充放電時のリアルタイム構造解析が求められています。ここでは、リチウムイオン二次電池 (LIB) の正極材料として使用される  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) について、充放電に伴う構造変化を追跡した事例を紹介致します。

### 分析方法

大気非暴露環境である Ar グローブボックス内で電池セル (図 1) を組立て、装置へマウントした様子を図 2 に示します。その後、充放電装置と XRD 装置を同期し、電池を充放電しながら正極材 (LMO) の XRD 測定を行いました。



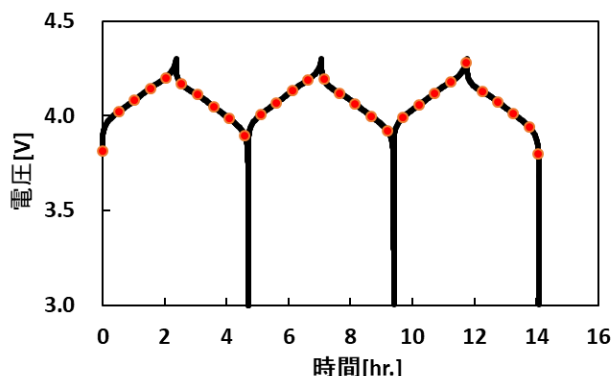
【図 1】電池セルの構成



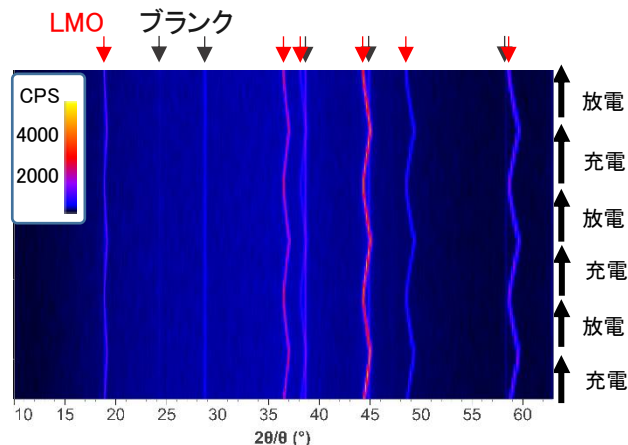
【図 2】電池セルアタッチメント付属の XRD 装置

## 結果

得られた充放電プロファイルを図 3 に、XRD チャート(2D イメージ)を図 4 に示します。図 4 の横軸は  $2\theta$  (deg.)、縦軸は時間を表しており、明るさがピーク強度に相当します。上段の赤矢印で示した位置に LMO 由来の回折線が観測されています。



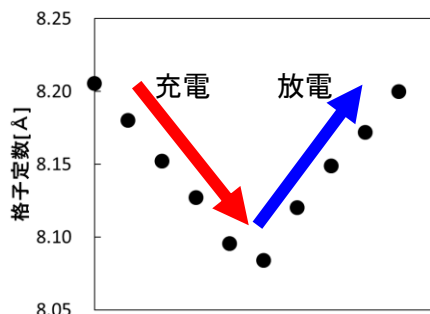
【図 3】充放電チャート(●で XRD 測定)



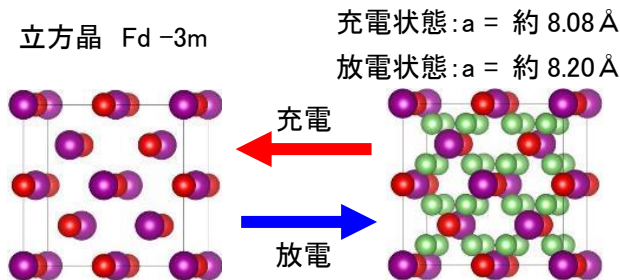
【図 4】LMO 正極の XRD チャート 2D イメージ図  
(明るさはピーク強度)

図 4 から、LMO 由来の回折線は、充電時には高角側へ、放電時には低角側へ波打つようにシフトしていることが分かります。これは、充放電により LMO の結晶格子が収縮と膨張を繰り返しているためです。

XRD パターンをリートベルト解析し、LMO の格子定数を求めた結果を図 5 に示します。今回得られた格子定数の変化は、充放電時のリチウムイオンの挙動を反映しており、充電でリチウムイオンが LMO から脱離(格子の収縮)し、放電で挿入(格子の膨張)されると考えられます(図 6)。



【図 5】LMO の格子定数変化



【図 6】LMO の結晶構造<sup>1)</sup>

1) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272–1276 (2011).

## まとめ

専用の充放電セルを用いた二次電池の in-situ XRD により、電極材料の結晶相や格子定数の変化を直接追跡することが可能です。

適用分野：電池材料、無機材料、有機材料

キーワード：XRD、X線回折、結晶構造解析、電池材料、LMO