技術論文

実験室系 XRD 装置を用いるリチウム電池正極のオペランド測定

紺谷 貴之^{*1,2}, 白又 勇士², 中村 龍哉¹

実験室系の X 線回折装置を用いてリチウムイオン電池正極の充放電時におけるオペランド測定を実施するためには、二次電池としての機能を損なうことなく、正極材料からのシグナルを十分な強度で取り出せることが重要である。この双方を両立した電気化学セルを構築し、層状型正極材 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 及び高電圧スピネル型正極材 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の充放電に伴う結晶構造の変化を調べた。前者の層状型正極 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ では、充放電反応に伴い格子定数が連続的に変化する単相で進行することがわかった。後者の $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ スピネル正極では、ゆっくりとした充放電反応においては、二つの連続した二相反応で充放電反応が進行し、その変化は充電反応と放電反応で可逆的であることがわかった。ところが、速い充放電反応においては平衡状態からずれて三相共存状態を経て反応が進行し、充電反応と放電反応が非対称になることが認められた。

1 緒言

昨今、情報機器・通信機器などのエレクトロニクス機器の小型・軽量化や、電気自動車技術の発達に伴い、その動力として用いられるリチウムイオン二次電池にはさらなる高性能化が求められ、次世代の電池材料の研究が活発に行われている。特に電気自動車を目指した二次電池においては、長寿命・安全性の担保が重要である。他の電池系と同様にリチウムイオン二次電池の開発においても、正極・負極材料はその性能を左右する重要な要素である。特に、長寿命化を目指した電池の劣化機構についての研究が広く行われている^{1)~4)}。これらの研究においては、正極、負極、電解質及びそれらの相互作用を理解することが重要であることが示されている。一方、電池の高エネルギー密度化・高出力密度化を実現するために、高容量を有する Ni-rich 組成の $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 層状岩塩型酸化物^{5)~8)}、高電圧を示す正極材料である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ スピネル酸化物が注目されている^{9)~12)}。

これらの電池開発及び材料開発においては、充放電過程でどのような反応が起きているのかを把握することが非常に有益である。昨今では、特に放射光施設を用いたリチウムイオン二次電池のオペランド解析が盛んに行われている^{13)~15)}。輝度の高い X 線や中性子線を用いた解析は材料評価において非常に強力なツールである。同様のオペラン

ド解析の実験を実験室で行うことができれば、さらなる研究の加速が期待できるため、検討がなされている¹⁶⁾。実験室系の X 線回折装置においては放射光施設と比べて X 線の輝度が低いため、電池としての特性を保ちつつ、測定対象となる試料のシグナルをいかにして明瞭に観察するかが重要となる。本報告においては、窓材や試料の保持方法を工夫し、実験室系の X 線回折装置を用いてリチウムイオン二次電池のオペランド測定を可能にすることを目的とした電気化学セルを考案した。この手法を用いて、層状の結晶構造を持つ $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 正極材料及びスピネル型の結晶構造を持つ $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 高電圧正極材料の充放電過程におけるリチウムイオンの脱離、挿入に伴う結晶構造変化を解析した結果を紹介する。

2 実験と解析手法

電池の充放電オペランド XRD 測定を行う場合、大きく分けて 2 種類の測定方法を用いることができる。Fig. 1 に、この二つの測定配置である反射配置 (a)、透過配置 (b) を示した。ラミネート型電池の場合、コイン型セルよりも電池の厚みが薄いため、後者の透過配置が適している。この場合は、X 線を透過させるギンエ型配置を取ることでシグナルを検出する。ただし、試料を X 線が透過しなければならないので、Mo や Ag などの波長が短く、透過率の高い線源を用いることが必要である。また、回折シグナルには X 線が透過した範囲のすべての情報が含まれるため、着目している正極材以外の負極やセパレーターなどの情報も含まれることとなり、解析がいくらか面倒になる。これに比べて反射配置での測定では、目的とする正極の情報の

* E-mail: konya@rigaku.co.jp

¹ 兵庫県立大学大学院工学研究科電気物性工学専攻: 671-2201
兵庫県姫路市書写 2167

² 株式会社リガク: 196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12

Fig. 1 Battery cell attachments for SmartLab

(a) Coin cell attachment (reflection geometry) and (b) Pouch cell attachment (transmission geometry).

Fig. 2 Schematic view of the battery cell attachment

みが含まれているため、より解析の精度が高まることが期待できる。反射配置での測定の場合、コインセル型の電池を用いて、正極の裏側に当たる上面に設けられた窓からX線を照射する。今回の著者らの測定においては、この反射型オペランドX線回折測定に適した電池セルを構築した。

Fig. 2に今回用いた電池セルアタッチメントの内部構成を示す。このセルでは、正極材料の回折シグナル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線の窓として用いることにした。セルの内部には、セパレーター、グラスフィルター、負極、電解液を入れコインセルを作製した。ところで、電池の充放電動作をスムーズに行わせるためには、通常のコインセル同様に正極に適度な圧力をかけることが望ましい。このため、スペーサーの厚みとバネの強さを調節して、充放電反応が十分に行われることを確認した。正極材料のみのシグナルを

Fig. 3 Schematic view of CBO-α

十分な強度で取得するために、CuやCoなどの比較的波長の長いX線源を用いることでX線進入深さを浅く設定した。Fig. 3に測定に用いたX線回折測定用多層膜平板ミラー（CBO-α）の模式図を示す。入射線源の後ろに多層膜平板ミラーを入れることで、入射したX線の強度を保ちながら単色化性能を向上させ、ピーク/バックグラウンド比を高めた。このミラーで回折したX線をそのまま発散ビームとして利用した集中法光学系を採用し、さらに半導体検出器を用いた一次元検出器を組み合わせることで、高速かつ高分解能なデータを取得することを可能とした。

2・1 正極材料の合成と電極・セルの作製

2・1・1 層状型正極材 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$

試料は、水酸化ナトリウム-水酸化アンモニウムアルカリ性溶液中で共沈法を用いて合成した。水酸化物前駆体と水酸化リチウム-水和物を十分に混合し、大気中500℃で熱分解させた。その後、粉碎・混合・圧縮成形したのち、大気中850℃で焼成することで正極材料を合成した。得られた電極活物質粒子粉末に対して、7 wt%のアセチレンブラックと7 wt%のポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドン溶媒中で混合して塗料を調製した。この塗料を15 mmφのマスクをつけたアルミニウム集電体の上に塗布し、乾燥・圧着することで正極/集電体窓材を作製した。前述の電池セルアタッチメントを用いて、コインセル型の電池

Fig. 4 SEM image of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode particles

を作製した。負極には金属リチウム、電解液には 1.0 mol L^{-1} のヘキサフルオロリン酸リチウム/炭酸エチレン-炭酸ジメチル ($\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$; 体積比 3:7) を用い、乾燥アルゴン雰囲気下、露点 -80°C 以下に制御されたグローブボックス中で電池を作製した。

2・1・2 スピネル型正極材 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 試料は、二段階合成法を用いて作製した¹⁷⁾。硝酸塩、酢酸塩とクエン酸の混合水溶液を用いた錯体重合法を用いてゲル状の前駆体を作製した。この前駆体を 400°C で熱分解したのち、 900°C で加熱・焼成した。さらに 700°C 、酸素雰囲気中で加熱することで酸素組成を制御した。前述の層状型正極材の場合と同様の手法にて正極/集電体窓材を作製、電池セルを作製した。

2・2 測定条件

合成した正極材料に対して、X線回折装置（リガク SmartLab Cu-K α , 45 kV 200 mA）を用いて粉末X線回折測定を行い、定性分析及び格子定数の精密化を行った。また、走査型電子顕微鏡（日本電子 JSM-7000F）を用いて、粒子の観察を行った。

層状型正極材 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ のオペランドX線回折測定においては、測定範囲 $2\theta = 35 \sim 60^\circ$ とサンプリングステップ 0.01° を一定とし、走査速度を充放電速度にあわせて変化させた。電池の動作条件は、充電の上限電圧 4.5 V 、放電の下限電圧を 2.5 V とした。 $1 \text{ C} = 180 \text{ mA g}^{-1}$ とし、測定に供した正極材の重量から電流値を決定し、 0.1 C に相当する定電流充放電時には走査速度を $10^\circ \text{ min}^{-1}$ とし、1ステップの回折測定における正極活物質での Li 含有量の変動が 0.5% 以下と十分に小さくなるようにした。

スピネル型正極材 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ のオペランド測定では、走査速度を $10^\circ \text{ min}^{-1}$ 、サンプリングステップ 0.01° で一定とした。電池の動作条件は、充電の上限電圧 4.9 V 、放電の

Fig. 5 Charge and Discharge profile of a $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode at a current density of 0.1 C

下限電圧を 3.5 V として、 0.1 C の定電流充放電（CC 充電、CC 放電）で行った。ここでは、 $1 \text{ C} = 150 \text{ mA g}^{-1}$ と定義した。このとき、X線回折の測定範囲は $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ とし、1ステップの回折測定における正極活物質での Li 含有量の変動が 1.6% と十分に小さくなるように設定した。また、高速の充放電として、前述の層状型正極材の場合と同じ 1.0 C の CCCV 充電、 1.0 C の CC 放電を行った。このときは、X線回折の測定範囲は $2\theta = 80 \sim 90^\circ$ とし、1ステップあたりの回折測定における正極活物質での Li 含有量の変動を同じになるように調節した。

3 結果と考察

3・1 層状型正極材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$

合成した粒子粉末をX線回折測定し、空間群 $R\bar{3}m$ 、格子定数 $a = 0.286 \text{ nm}$ 、 $c = 1.425 \text{ nm}$ を有した O_3 型層状構造の化合物の単相であることを確認した。Fig. 4 に示す SEM 画像からもわかるように、サブミクロンサイズの一次粒子が凝集して、約 $10 \mu\text{m}$ の球状の二次粒子を形成していることがわかった。

ゆっくりとした電池反応である 0.1 C での定電流充放電反応における充放電プロファイルを Fig. 5 に示す。充電開始とともに急速に電圧が立ち上がり、約 3.7 V に到達したあとは緩やかに電圧が上昇し、充電末期に再び電圧上昇が急になって上限電圧に到達、充電容量は 178 mA h g^{-1} であった。放電反応時は緩やかに電圧が減少して、約 3.8 V 付近で平坦電圧を示したのち、急速に低下して放電の下限電圧に達し、このときの放電容量は 170 mA h g^{-1} であった。これらのプロファイル・容量はいずれもコイン型の電池で計測されたものとよく一致しており、オペランド用に設計した電気化学セルでの充放電反応は通常のコインセル

Fig. 6 Operand X-ray diffraction profiles of a $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode, (a) charging process and (b) discharging process at the current density of 0.1 C

のものと比べて遜色ないことが確認できた。

この定電流 0.1 C での充放電時に得られたオペランド X 線回折測定の結果を Fig. 6 に示す。得られた回折図には集電体である金属 Al のみに由来するシグナルも含まれており ($2\theta \sim 65.1^\circ$ 及び 78.2°)、その回折角度・回折強度は充放電が進行してもほとんど変わらないことから、回折パターンの変化は正極材の結晶構造変化によるものが正確に反映されていると考えられる。正極に由来する回折線を解析したところ、充放電反応に伴う結晶相転移などの挙動は認められず、格子定数のみが変化していることがわかった。すなわち、この層状酸化物正極における充放電反応は単相反応 $\text{Li}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ で進行する。

これらの格子定数を算出して、正極材料中の Li 量 x に対してプロットした結果を Fig. 7 に示す。格子定数 a は、充電反応が進行すると小さくなり、Li 量 x が 0.7 以下になるとその変化が小さくなった。放電時の変化は充電時のそれとほぼ可逆であることもわかった。Fig. 8 に空間群 $R\bar{3}m$ であらわされる層状酸化物正極の結晶構造を、結晶構造可視化プログラム VESTA3 (門馬綱一氏開発)¹⁸⁾ で可視化した図を示す。この構造では、酸素イオン層の層間にリチウムイオンと遷移金属イオンが交互に挿入されている。この格子定数 a の変化は、正極中に含まれている遷移金属イオンの

Fig. 7 Variation of the lattice parameters during the charge/discharge reaction of the layered rock-salt cathode $\text{Li}_x[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ at a current density of 0.1 C

Fig. 8 Crystal structure of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material

イオン半径を反映していることが指摘されている。充電過程においては、リチウムイオンの脱離に伴う電荷補償のために遷移金属イオンが酸化され、イオン半径が小さくなる。放電反応時には、リチウムイオンが挿入されるため遷移金属イオンの価数が元に戻る。これが、格子定数 a の変化の要因である。一方、格子定数 c の変化は、格子定数 a とは大きく異なっており、充電反応が進行すると大きくなり、Li 量 x が 0.5 付近で最大値を示し、その後さらに充電が進行するとわずかに小さくなった。放電時の変化は、格子定数 a の場合と同様にほぼ可逆であった。この格子定数 c の変化には、層状化合物中の酸素イオン層間の層間距離が大きくかかわっている。充電反応によって酸素イオン層間からリチウムイオンが脱離すると、負の電荷を帯びた酸素イオン層が相対することになり、酸素イオン層間のクー

Fig. 9 SEM image of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ high-voltage spinel particles

Fig. 10 Charge and Discharge profile of a $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode at a current density of 0.1 C

ロン反発が強くなる。このため、格子定数 c は大きくなったと考えられる。しかし、リチウムイオンが多く脱離し遷移金属イオンの価数が高くなると、遷移金属イオンと酸素イオンの間で共有結合性が強くなる。この共有結合性増大のため酸素イオンの持つ負電荷が遷移金属イオンの方向でひきつけられるため、酸素イオン層間のクーロン反発は小さくなる。これが、Li 量 x が 0.5 以下の深い充電で格子定数 c が小さくなった原因であると考えられる。このように、格子定数の変化に、充放電反応に伴う正極材料中での電子状態の変化が大きく反映されていることが推察される。

3・2 スピネル型正極材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$

合成した粒子粉末について粉末 X 線回折、SEM 観察 (Fig. 9 を参照) を行った結果、空間群 $P4_332$ 、格子定数 $a = 0.8165 \text{ nm}$ の立方晶スピネル型酸化物であり、粒子径 $2 \mu\text{m}$ 程度の単一粒子であることがわかった。0.1 C での定

Fig. 11 Operand X-ray diffraction profiles of a $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ high-voltage spinel cathode: (a) charging process and (b) discharging process at the current density of 0.1 C

電流充放電反応における充放電プロファイルを Fig. 10 に示す。充電開始とともに急速に電圧が立ち上がり、約 4.7 V で平坦なプロファイルを示し、充電末には再び急速に上昇して上限電圧に到達した。また、放電時においては、充電の時のプロファイルをほぼ可逆にたどって下限電圧に達した。充電・放電容量はともに 136 mA h g^{-1} であり、これらの値はこの正極の理論容量である 146 mA h g^{-1} の約 93 % であることもわかった。これらの結果から、今回設計したオペランド用の電気化学セルで十分にコイン電池の充放電反応を再現できていると考えられる。

定電流 0.1 C での充放電時に得られたオペランド X 線回折測定の結果の一部、回折角が $2\theta = 80 \sim 90^\circ$ の部分のみを取り出して Fig. 11 に示す。前述の層状酸化物正極と全く異なり、充電・放電反応ともに相変化を伴って充放電反応が進行することがわかる。それぞれに三つのスピネル相が見られ、それぞれの格子定数は変化することなく存在比率が変化することで反応が進行するものと考えられる。そこで、この三つのスピネル相を充電時に現れる順に phase I, phase II, phase III とする (放電反応では逆に phase III, phase II, phase I の順に現れる)。得られた回折線の積分強度比から各相の存在比率を、また回折線の角度から各相の格子定数を算出して、充電深度 (SOC) 及び放電深度 (DOD) に対してプロットした結果を Fig. 12 に示す。phase I,

Fig. 12 Lattice parameters of three spinel phases (a and b) and their phase fractions (c and d) versus SOC and DOD degree, where the current density is constant of 0.1 C: phase I (○), phase II (△) and phase III (□)

Fig. 13 Cyclic voltammogram of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode between 4.6 and 4.9 V at a scan rate of 0.10 mV min^{-1}

phase II, phase III の格子定数は、充電・放電反応が進行しても変化せずほぼ一定であり、その値は 0.8165 nm, 0.8087 nm, 0.8000 nm であった。充電反応の前半は、充電に伴って phase I の割合が直線的に減少し、代わって phase II の割合が直線的に増加する。充電反応の後半では、充電が進行すると phase II の割合が直線的に減少し、代わって phase III の割合が直線的に増加する。放電反応時はこれと全く逆の可逆な反応が見られ、放電前半では phase III と

phase II、放電後半は phase II と phase I の間で相変化が起きていることがわかる。すなわち、Li イオンの挿入・脱離反応は、完全な放電相である $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ と中間相に相当する $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 間での二相反応と、この中間相 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と満充電相である $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 間での二相反応が、連続して起きることによって進行することがわかった¹⁹⁾。この反応機構は、この高電圧スピネル正極を用いたコイン電池のサイクリックボルタメトリの結果とも整合している。Fig. 13 にコイン電池のサイクリックボルタメトリの結果を示す。充電に相当する電圧上昇時には、4.74 V 付近と 4.76 V 付近に酸化電流 (Li イオン脱離) のピークが見られ、放電に相当する電圧下降時には、4.72 V 付近と 4.70 V 付近に還元電流 (Li イオン挿入) のピークが観測された。この電流ピークは二相反応に特有のものであることから、二つの二相反応が連続して起きていることを示しているものと考えられる。また、この二つの連続した二相反応における結晶格子の体積変化は、全体としては約 6.0 % であり比較的大きな体積変化であるが、ちょうど満充電と満放電の中間に phase II が存在しており、phase I と phase II の間では約 2.8 %、一方、phase II と phase III の間では約 3.2 % となっており、中間相である phase II の存在が急激な格子体積の変化を緩和しているものと考えられる。

Fig. 14 Contour map for operant X-ray diffraction profiles of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ high-voltage spinel cathode at the current density of 1 C: (a) charging and (b) discharging processes

次に、1.0 C で CCCV 充電-CC 放電を行ったときのオペランド X 線回折測定の結果について議論する。Fig. 14 に回折角が $2\theta = 80 \sim 90^\circ$ の部分の変化を等高線図を用いて示した。0.1 C の定電流充放電の場合と同様に、三つのスピネル相が順に現れることがわかる。しかし、充電・放電が 50 % 程度進行した付近の様子を詳しく見てみると、充電においては phase I から phase II への反応に加えて phase II から phase III の反応が同時に進行していること、放電においては phase III から phase II への反応に加えて phase II から phase I への反応が重なって進行していることがわかる。すなわち、充電・放電の進行度が 50 % 付近のところで、三相が共存する状態が認められた。ゆっくりとした充放電においてはこれら二つの相変化が連続して起きるが、オーバーラップする現象は見られなかった。また、1.0 C での充放電反応においては、この三相共存の観測される範囲が充電反応時よりも放電反応時のほうが広く、充電反応と放電反応で非対称・非可逆であることもわかった。これらの現象は、充放電反応の様子が反応速度に大きく依存しており、層状酸化物正極の場合と同じように、相変化の様子が充放電の速度の影響を受けて、速度論的な制約を受けてが平衡状態からずれていることを示しているものと考えられる。非対称性から、この高電圧スピネル正極では、充電反応よりも放電反応の方が遅い可能性もあり、この点に関してはさらに詳しく調べる必要がある。

4 結 言

オペランド X 線回折測定用のコイン型セルを設計し、これを用いて、層状型酸化物正極 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ とスピネル型酸化物正極 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ の充放電過程を調べ、その結晶構造の変化を観測した。前者では単相の固溶体で充放電反応が進行すること、後者では連続した二つの二相反応で反応が進行することが認められた。また、充放電反応の速度に影響を受けて速度論的な制約に起因すると考えられる現象も観測できることもわかった。急速な充放電における電池内部での反応、安全性や性能劣化の要因を調べるなど、さらなるリチウムイオン二次電池の研究開発には多くの課題解決が必要である。設計開発したコインセル型のアタッチメントを有効に活用してさらなる研究を進めることが今後の課題である。

謝 辞

研究結果について活発に意見交換をいただいた、一般財団法人電力中央研究所・小林陽博士、国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター・田淵光春博士に深く感謝いたします。また、本研究を進めるにあたって御尽力いただいた株式会社リガク取締役副社長・渡邊好章氏にも感謝いたします。

文 献

- 1) A. M. Andersson, A. Hennigson, H. Siegbahn, et al. : *J. Power Sources*, **119-121**, 522 (2003).
- 2) T. Sasaki, T. Nonaka, H. Oka, et al. : *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A289 (2009).
- 3) S. Muto, Y. Sasano, et al. : *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A371 (2009).
- 4) M. Shikano, H. Kobayashi, et al. : *J. Power Sources*, **196**, 6881 (2011).
- 5) N. Yabuuchi, T. Ohzuku : *J. Power Sources*, **119-121**, 171 (2003).
- 6) Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku : *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1499 (2004).
- 7) Y. K. Sun, S. T. Myung, B. C. Park : *Nat. Mater.*, **8**, 320 (2009).
- 8) K. Ishidzu, Y. Oka, T. Nakamura : *Solid State Ionics*, **288**, 176 (2016).
- 9) Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn : *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997).
- 10) T. Nakamura, M. Tabuchi, Y. Yamada : *J. Appl. Phys.*, **98**, 093905 (2005).
- 11) M. Kunduraci, G. G. Amatucci : *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A1345 (2006).
- 12) H. Arai, K. Sato, Y. Orikasa, et al. : *J. Mater. Chem. A*, **1**, 10442 (2013).
- 13) J. B. Leriche, S. Hamlet, J. Shu, et al. : *J. Electrochem. Soc.*, **157** (5), A606 (2010).
- 14) W. S. Yoon, K. W. Nam, D. Jang, et al. : *J. Power Sources*, **217**, 128 (2012).
- 15) Y. H. Cho, D. Jang, J. Yoon, et al. : *J. Alloys and Compounds*, **562**, 219 (2013).
- 16) D. Mohanty, S. Kalnaus, R. A. Meisner, et al. : *J.*

- Power Sources*, **229**, 239 (2013).
17) R. Hanafusa, K. Kotani, K. Ishidzu, Y. Oka, T. Nakamura : *Solid State Ionics*, **288**, 180 (2016).
18) K. Momma, F. Izumi : *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
19) T. Nakamura, T. Konya, Y. Shiramata, Y. Kobayashi, M. Tabuchi : *Solid State Ionics*, **319**, 105 (2018).

Operando Measurement of Cathode in Lithium Batteries Using a Laboratory-type XRD Instrument

Takayuki KONYA^{*1,2}, Yuji SHIRAMATA² and Tatsuya NAKAMURA¹

* E-mail : konya@rigaku.co.jp

¹ Department of Electrical Engineering, University of Hyogo, 2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-2201

² X-ray Instrument Division, Rigaku Corporation, 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 169-8666

(Received May 30, 2019; Accepted June 19, 2019)

An electrochemical cell with a specifically designed X-ray window was fabricated in order to evaluate the structural evolution of the cathode material under the operating condition. It enabled us to obtain strong signals from a positive electrode material without a significant loss of the battery function. With use of this system, the structure evolution during the charge-discharge process of a layered cathode material $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ and a high voltage spinel cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ was studied. It was found from the experimental results that the $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode exhibited a single-phase reaction, where the lattice parameters continuously changed. In the case of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode, the charge-discharge reaction proceeded in two continuous two-phase reactions. Especially for the latter, the phase evolution was reversible in the low-current density reaction. On the other hand, in the high current density charge-discharge reaction, asymmetric behavior was observed. This means that the kinetic limitation of the battery reaction is observable even in this laboratory X-ray diffraction system.

Keywords: lithium battery; *operando* X-ray diffraction; cathode materials; structural evolution.