

XAFS 法および LIBS 法を用いたリチウムイオン二次電池の電極反応の評価 Characterization of electrode reaction of Li ion rechargeable battery using XAFS and LIBS methods

川又 透^{1*}, 田口 洋行², 今宿 晋², 藤枝 俊¹

¹ 東北大学 多元物質科学研究所, 〒980-8577 仙台市 片平 2-1-1

² 東北大学 金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市 片平 2-1-1

Toru KAWAMATA¹, Hiroyuki TAGUCHI², Susumu IMASHUKU² Shun FUJIEDA¹

¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced materials, Tohoku university,
2-1-1 Katahira, Sendai, 980-8577, Japan

² Institute for Material Research, Tohoku university, 2-1-1 Katahira, Sendai, 980-8577, Japan

1 はじめに

リチウムイオン二次電池の性能向上には、電極と電解質との界面における Li 脱着反応の機構解明が不可欠である。従来、電極中の Li 濃度は、充放電反応に伴う遷移金属(Fe, Co 等)の価数変化を XANES(X-ray absorption near edge fine structure)法で測定することにより間接的に評価されていたが、近年では Li 濃度を直接測定可能な新規分析手法として LIBS (Laser induced breakdown spectroscopy)法[1]が注目されている。本研究では、リチウムイオン二次電池正極材料(LiCoO₂)を対象として従来法(XANES 法)および LIBS 法による Li 元素濃度の定量測定を行い、これらの結果を比較した。

2 実験

LiCoO₂ を正極材料に用いたリチウムイオン二次電池の充放電反応は下式のように表され、充電反応に伴う Li⁺ の脱離に伴って Co の価数が 3 価から 4 価に変化する。



本研究では、充放電を繰り返した薄円盤状 LiCoO₂ 正極材料(厚さ約 0.1mm, 直径約 10mm)を試料として、Co K 吸収端を対象とする XANES 測定を実施し、吸収スペクトルの変化から 3 価および 4 価の Co 濃度比を見積もった。さらに、同試料における XANES 測定位置の Li 濃度分析を LIBS 法により実施した。

3 結果および考察

充電率 0%,50%および 80%における LiCoO₂ 正極材料の Co K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 1 に示す。充電反応の進行による Co(IV)の増加に伴い、吸収端が高エネルギー側にシフトする傾向が観察された。XANES 法および LIBS 法によって測定した吸収端エネルギーおよび Li 発光強度(Li 濃度に比例)のマッピング結果を Fig. 2 に示す。LIBS 測定で観察された比較的 Li 濃度の高い箇所と、XANES 測定から見積もられる Co(III)濃度の高い箇所の分布は、ほぼ一致しており、LIBS 測定によって直接的に測定される Li 濃度が、従来法(XANES 法)による間接的な見積もりに良く対応することが示唆された。

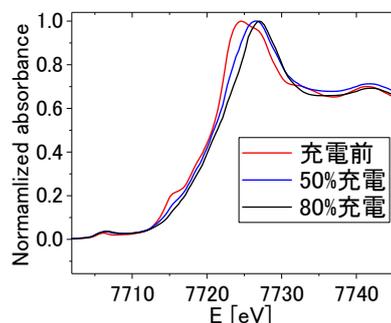


Fig. 1 LiCoO₂ 正極材料の Co K 吸収端における XANES スペクトル

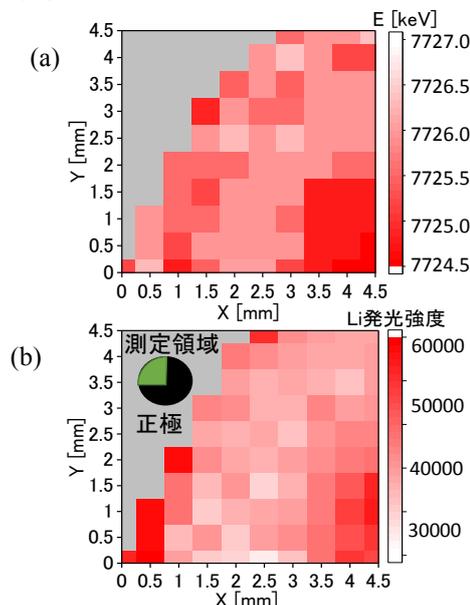


Fig. 2 (a)XANES 法を用いて測定した吸収端エネルギー (b)LIBS 法を用いて測定した Li 発光強度のマッピング結果

4 まとめ

充放電を繰り返したリチウムイオン二次電池正極材料(LiCoO₂)を対象に、XANES 法および LIBS 法による Li 濃度分布のマッピングを行った。これらの手法による測定結果は互いに良い対応を示しており、LIBS 法による電極反応状態の評価が可能であることが示唆された。

参考文献

- [1] P. Smyrek *et al.*, J. Electrochem. Soc. **163**, A19 (2016).

*kawamata@tagen.tohoku.ac.jp