

XAFS による Li 正極材料の価数評価 Valence Analysis of Li Positive Electrode using XAFS

平野辰巳、寺田尚平、高松大郊、湯浅豊隆
(株)日立製作所、日立研究所

プラグインハイブリッド電気自動車に搭載されるリチウムイオン二次電池の課題は、高容量化、高安全化、低コスト化である。高安全化と低コストを両立する正極材として、 LiMPO_4 (M: Fe, Mn など) が注目されている。しかし、低いレート特性、高抵抗による電圧降下などが課題となっている。そこで、これらの課題解決を目指し、Li イオンの移動に伴う正極材内部の現象解明を目的に、XAFS により充放電における電極表面と内部の遷移金属の価数差異を評価した。

正極は LiFePO_4 、負極は金属リチウムを用い、充電方向および放電方向で所定の電位状態 (SOC) に調整後、モデル電池セルから正極を取り出し、アルミラミネートで Ar 雰囲気下で封止した。高エネルギー加速器研究機構の BL9C、12C で透過法による試料全体の QXAFS、He 転換電子収量法 (CEY) による表面 (100nm 程度) の QXAFS を測定した。吸収スペクトルのエネルギー位置から Fe の価数を算出した。

充電方向で SOC を調整した場合、表面側 (セパレータ側に対応) の価数は試料全体の価数に比べて大きい。一方、放電側で調整した場合は、この逆の関係になっていた (図1)。二相系反応の LiFePO_4 は、電圧一定の二相間相転移反応であり、SOC 調整後の電極内部の電位勾配が存在しないために、Li が移動できず、表面と内部で価数差異が存在すると考えられる (図2)。

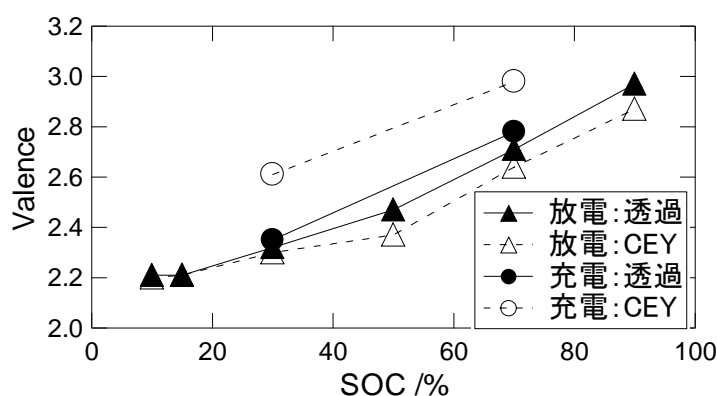


図1 LiFePO_4 におけるFe価数のSOC依存性。塗りつぶし(●)は透過法で試料全体の価数。白抜き(○)はCEY法でセパレータ側表面の価数。
●(▲)は充電(放電)方向でSOCを調整。

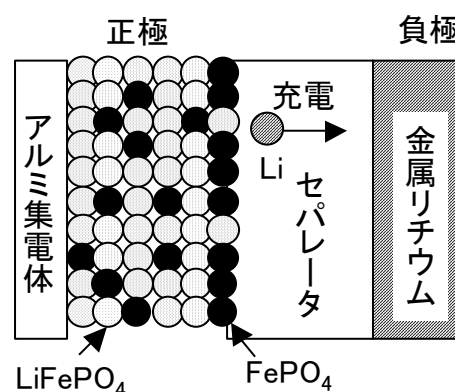


図2 LiFePO_4 の充電による正極内でのLi分布のモデル。