

2次元 XAFS 法を用いた二次電池材料の価数分布評価

(株)豊田中央研究所 山口 聰

2次元 XAFS 法は XAFS と X 線イメージングを組み合わせた手法であり、元素状態(価数)の面内分布を迅速に把握することを可能にする。この手法を用いて Ni-MH 二次電池の充放電に伴って変化する正極活物質の Ni 価数の空間的分布の観察を試みた。電池を充放電させながら 2 次元 XAFS 測定が可能な *in-situ* セルを用いた。*in-situ* セル内の試料電極は、水酸化ニッケル正極活物質を充填した Pt グリッドメッシュのモデル電極である。検出器には X 線 CCD カメラを用いて、Ni-K 吸収端をまたぐエネルギーで約 1eV ステップで入射 X 線像および透過 X 線像を得た。なお 1 つのスキャンに 8 分を要し、それを繰り返し行った。また解析には、この材料系において吸収端付近の吸収量を所定の 3 点(8379eV, 8388eV, 8402eV)を用いれば Ni 価数を見積もることのできる方法(3 点法)を検討し、それを用いた。

図1に放電状態、充電過程中の Ni 価数マップを示す。充電が進むにつれて、グリッドメッシュ近傍から Ni 価数が上昇していくことが確認できた。

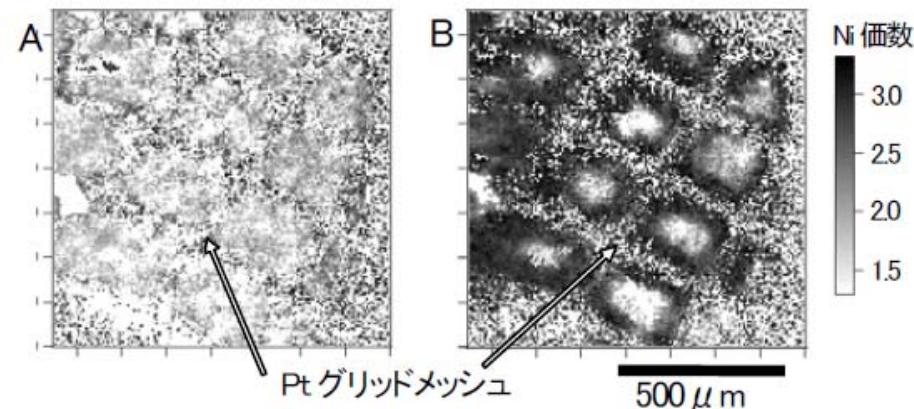


図1 試料の Ni 価数マップ A: 放電状態 B: 充電過程状態

第6回SPring-8産業利用報告会／第9回サンビーム研究報告会

2次元XAFS法を用いた 二次電池材料の価数分布評価

(株) 豊田中央研究所

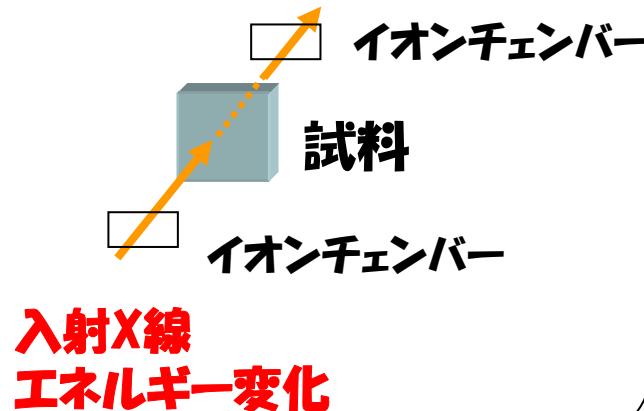
○山口 聰、近藤 康仁、小林 哲郎

結論

充放電に伴う正極面内のNi価数分布と反応分布を
in-situにて2次元XAFSで観察できた。

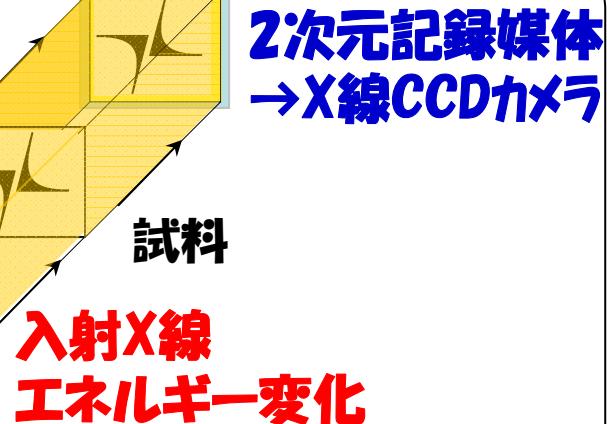
1-1. はじめに -2次元XAFS法-

透過XAFS法

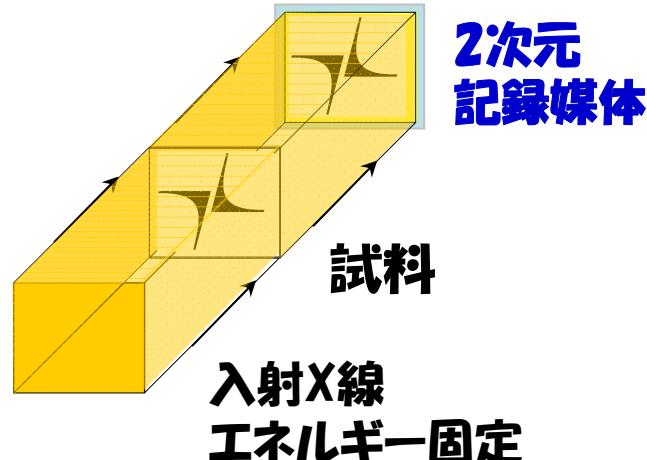


測定原理概略図

2次元XAFS



透過X線イメージング



記録媒体の各ピクセルが一つのカウンタとなり、
原理的にはピクセルごとのXAFS測定ができる。

フローラ法よりも迅速にかつ同時に測定できる。

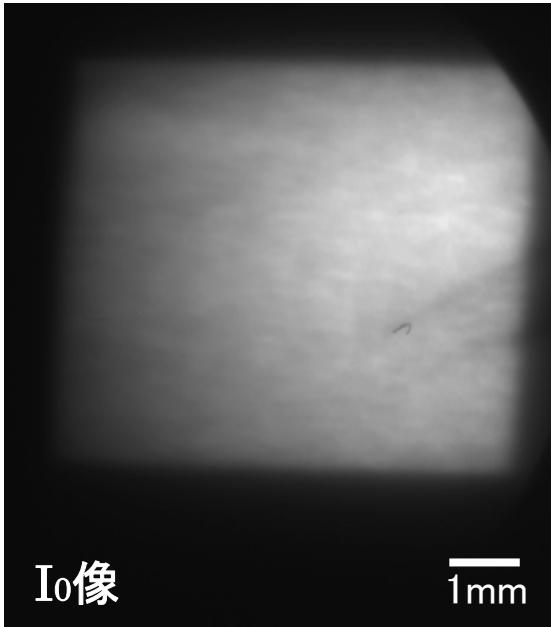
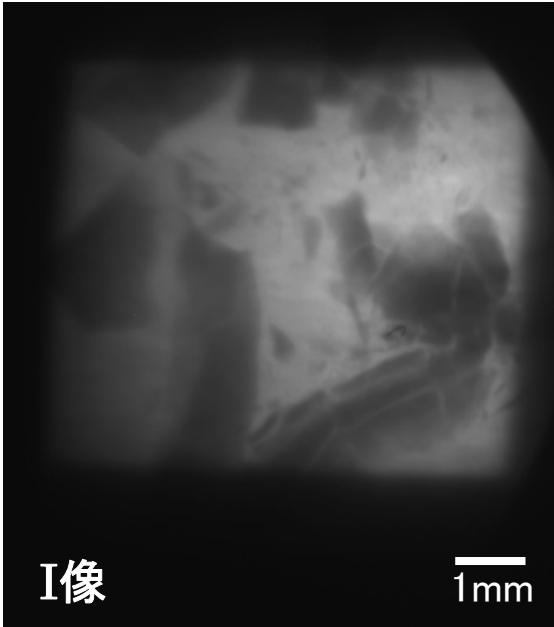


TOYOTA CRDL, INC.

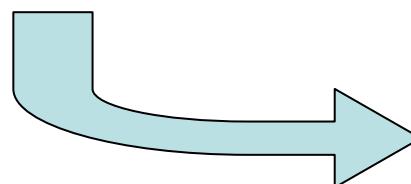
1-2 はじめに -Mn酸化物の測定-

(2005年 産業利用報告会より)

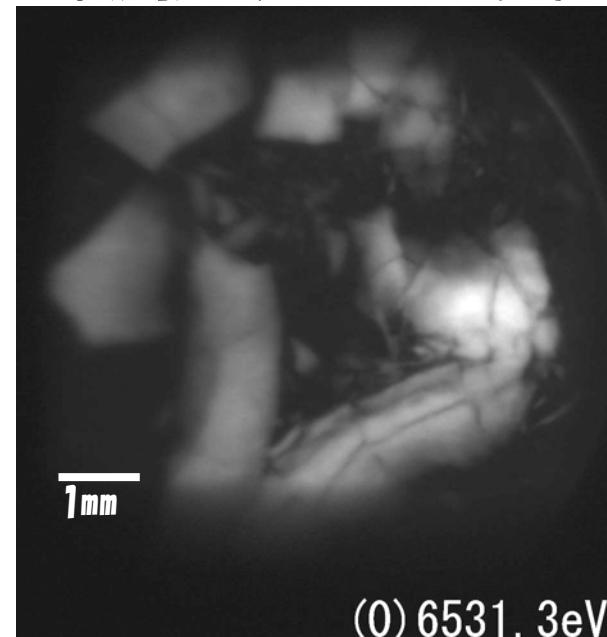
MnO, MnO₂, KMnO₄の混合物



I像およびIo像 @6531.3eV
(X線が強いほど白)



I0/I像
(吸収が大きいほど白)



TOYOTA CRDL, INC.

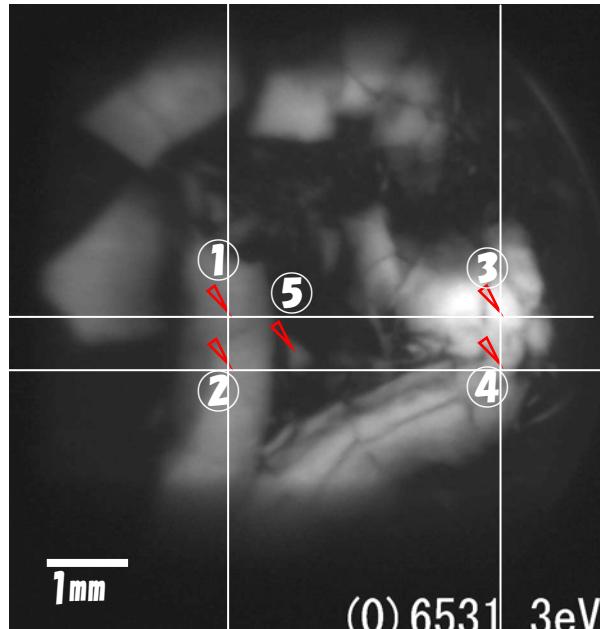
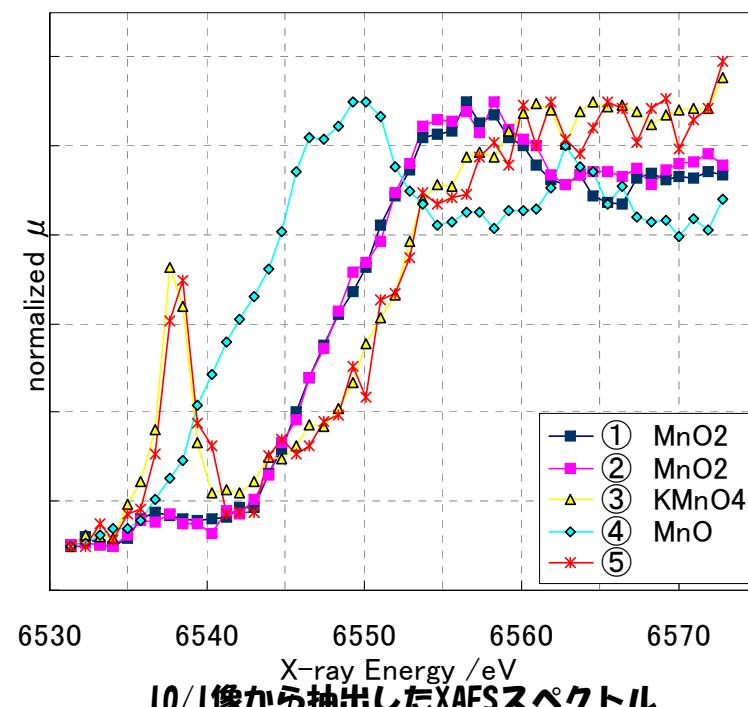
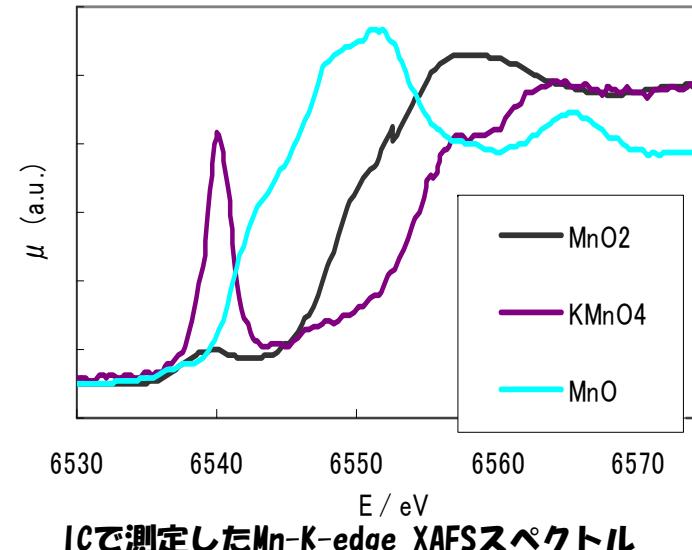


図2 I0/I像 ①～⑤のピクセルで強度を抽出

①～⑤ピクセルで各エネルギーでの強度を抽出
 ⇒ XAFSスペクトル

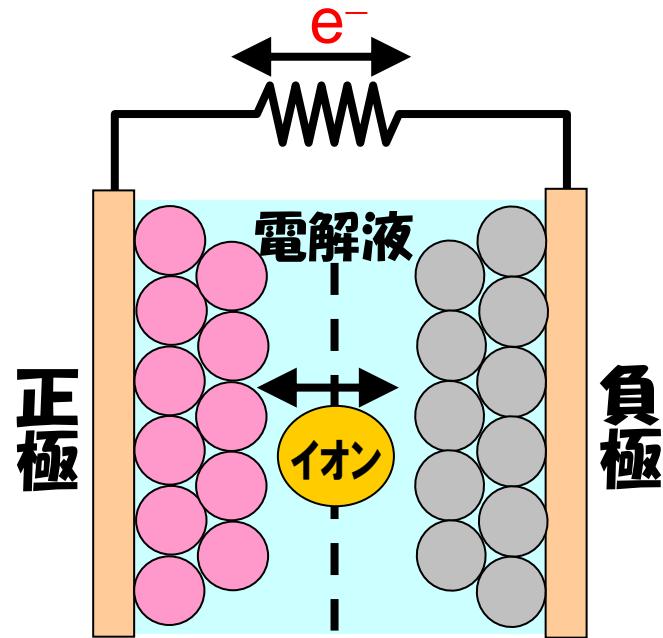
①、 ②	⇒ MnO ₂
③	⇒ KMnO ₄
④	⇒ MnO
⑤	⇒ 不明試料 ⇒ KMnO ₄ と推定

→ Mn酸化物を識別できた！



TOYOTA CRDL, INC.

1-3 はじめに -目的-



二次電池の概略図

二次電池の充放電反応例

< Ni-MH 二次電池 >

(放電状態) (充電状態)



充放電により正極活性物質のNiが
 $2+ \rightleftharpoons 3+$ に価数変化

二次電池の正極中のNiの価数分布および反応分布の
観察技術を確立

広範囲観察…2次元XAFS法
動作条件下…in-situセル



TOYOTA CRDL, INC.

2 実験方法

試料… in-situセルに組み込んだNi-MH二次電池
モデル電極（正極）

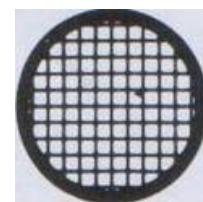
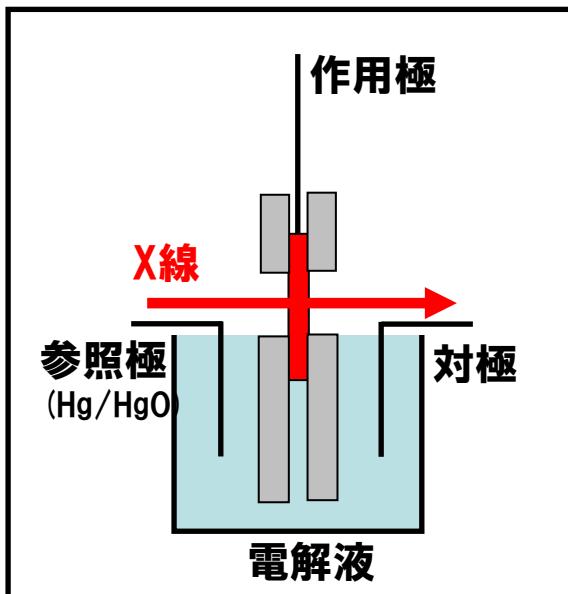
検出器… X線CCDカメラ

測定… BL16B2、Ni-K吸収端、

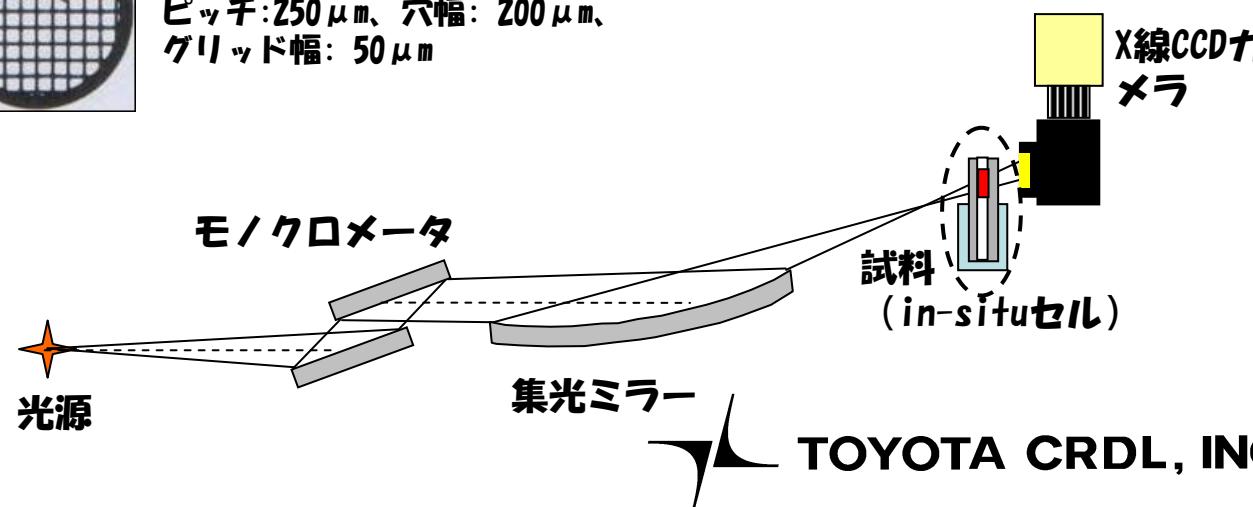
8300eV～8407eVを約1eV間隔で撮影（1秒/1枚、8分/1スキャン）

入射X線像（10像）と透過X線像（1像）を別々に取得

充放電しながらのin-situ測定



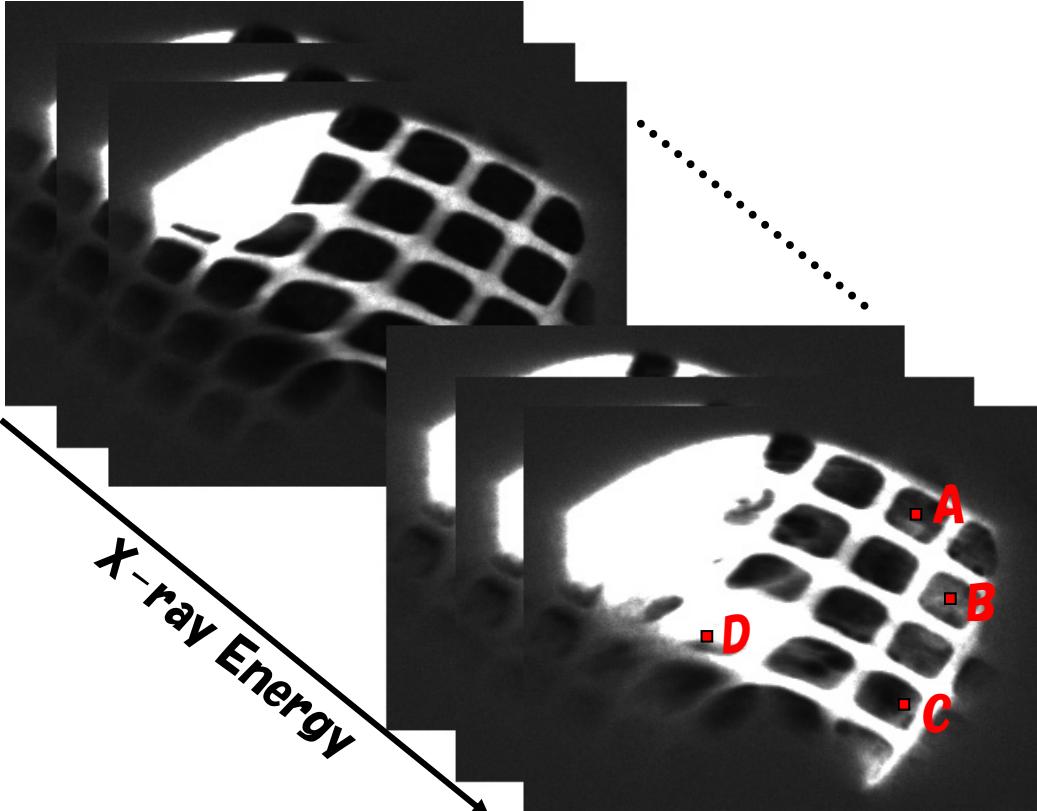
Φ3mm Ptメッシュ
ピッチ: 250 μ m、穴幅: 200 μ m、
グリッド幅: 50 μ m



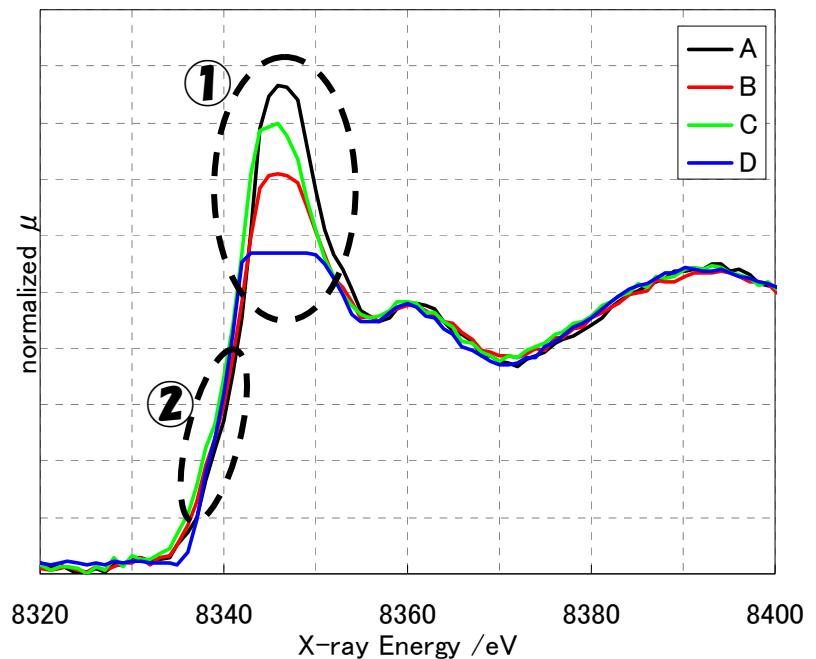
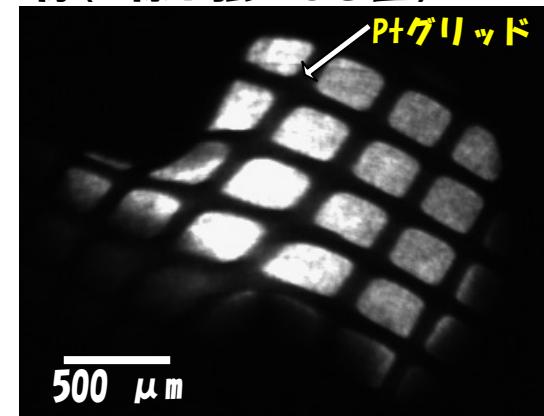
TOYOTA CRDL, INC.

3-1 実験結果 解析方法－3点法－

I_0/I 像(吸収が大きいほど白)



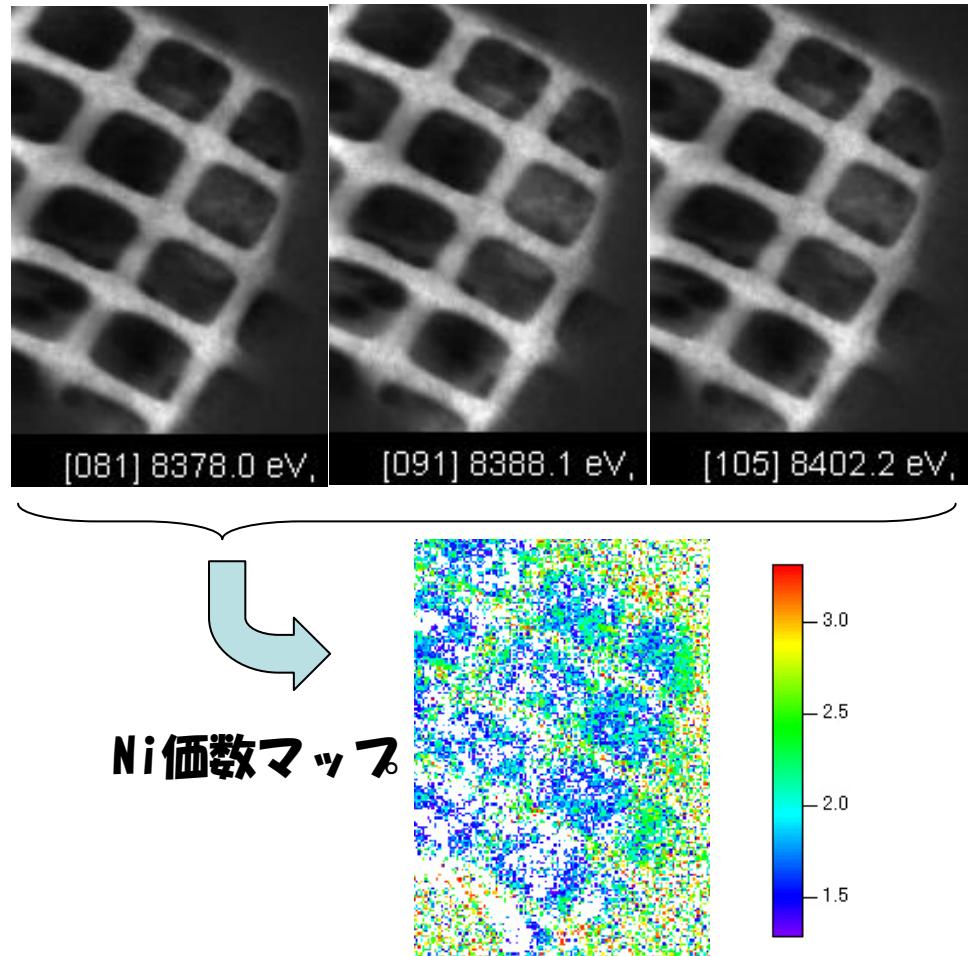
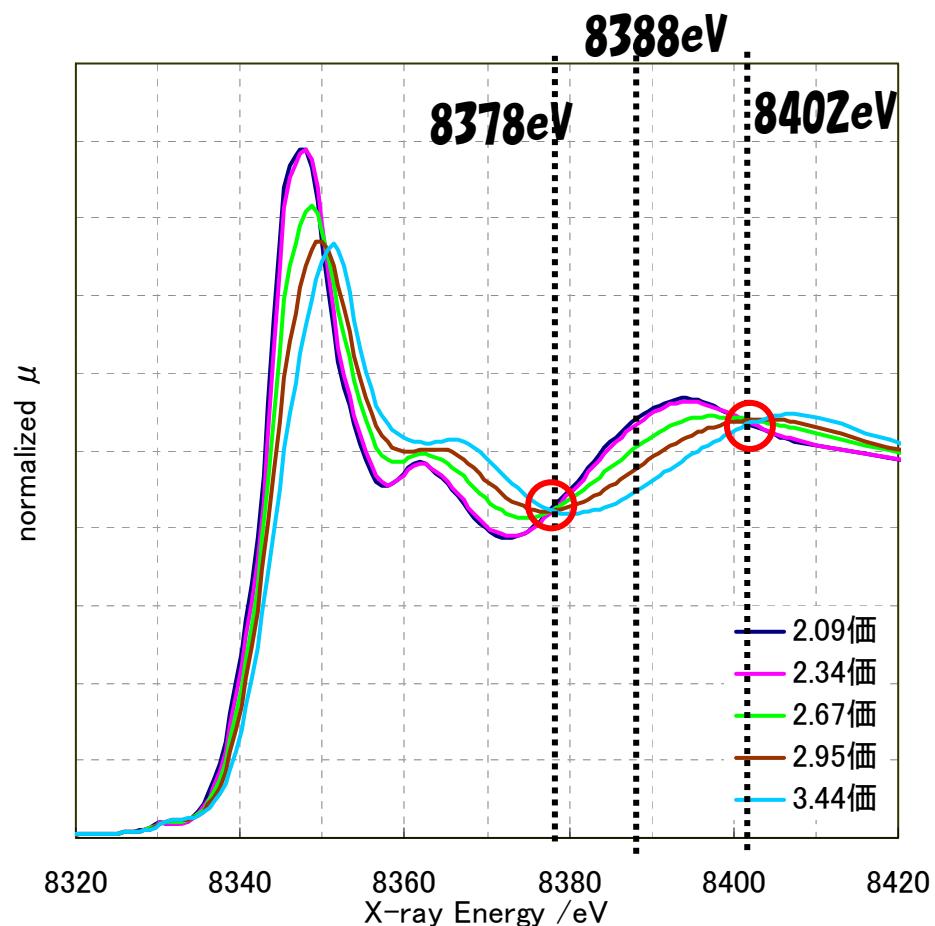
像(X線が強いほど白)



ここからNi値数を抽出する。通常は・・・

- ①ピーコトッフエネルギー ⇒ X カメラのダイナミックレンジ不足
- ②ピーコトッフエネルギー ⇒ △ 鉛直方法のエネルギー勾配あり

3-1 実験結果 解析方法－3点法－



Ni(OH)_2 および電気化学処理でNi価数を変化させた Ni(OH)_2 の
Ni-K吸収端XANESスペクトル（透過法、オンチューで測定）

3点法

8378eV, 8402eV, 8388eVの吸収量でNi価数が判定できる。



TOYOTA CRDL, INC.

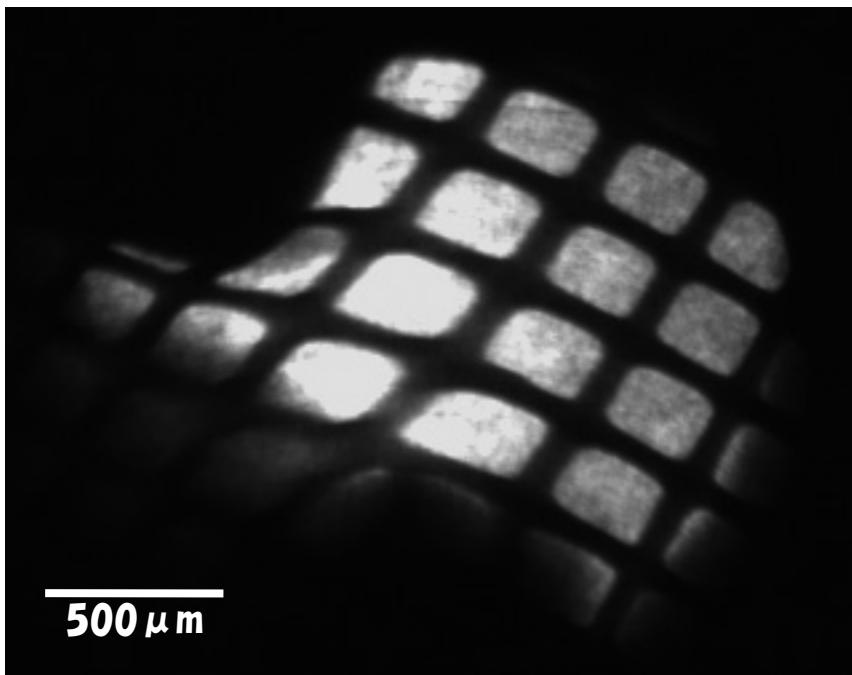
3-2 実験結果 試料 1

試料：導電材を含まない正極

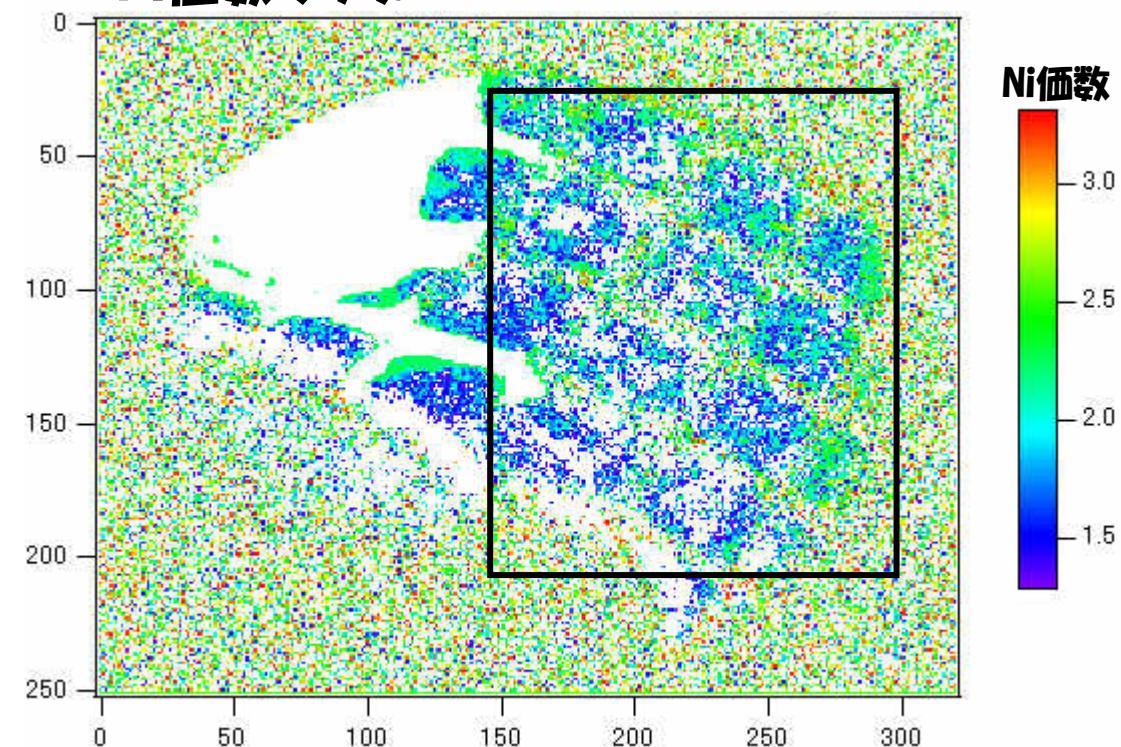
充放電条件：①0.5C 3時間充電

→②0.5C 0.1Vcut 25分放電

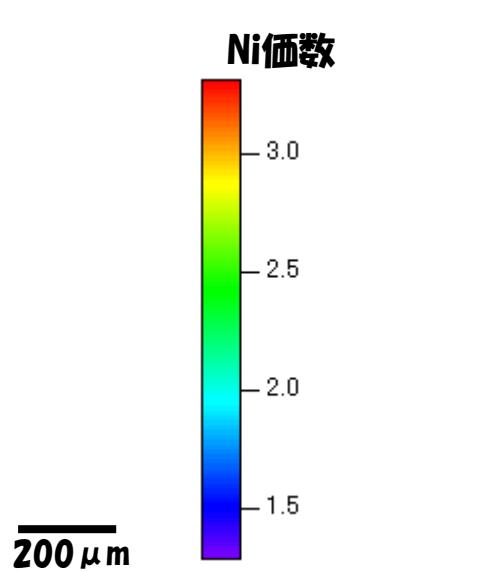
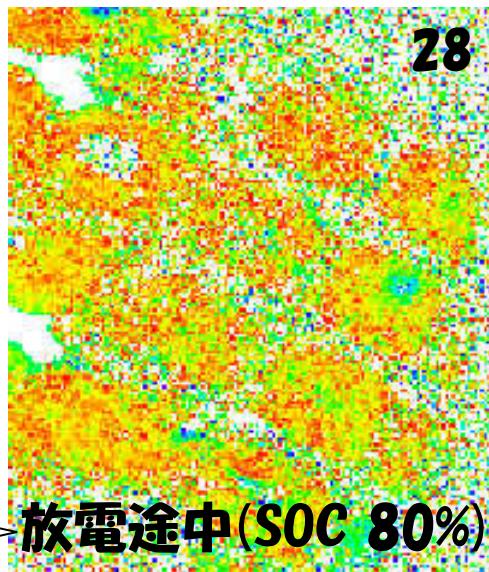
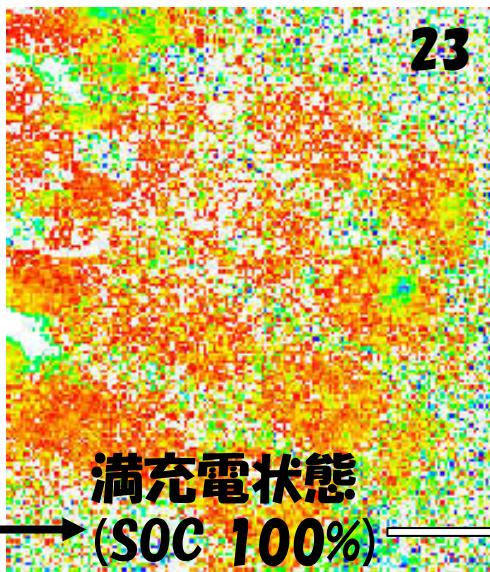
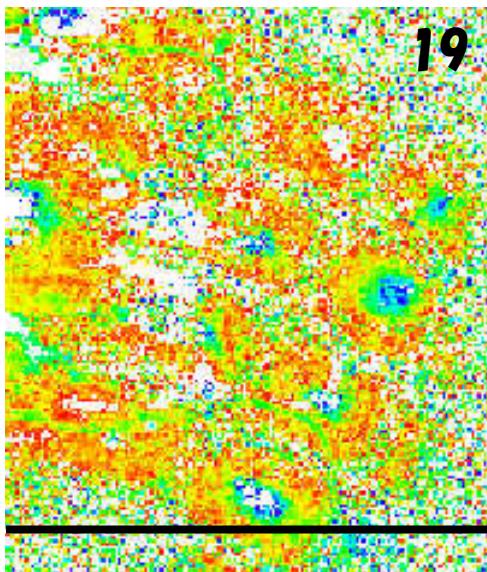
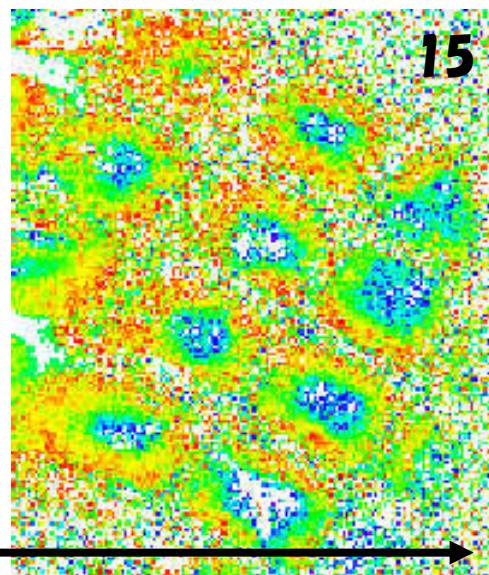
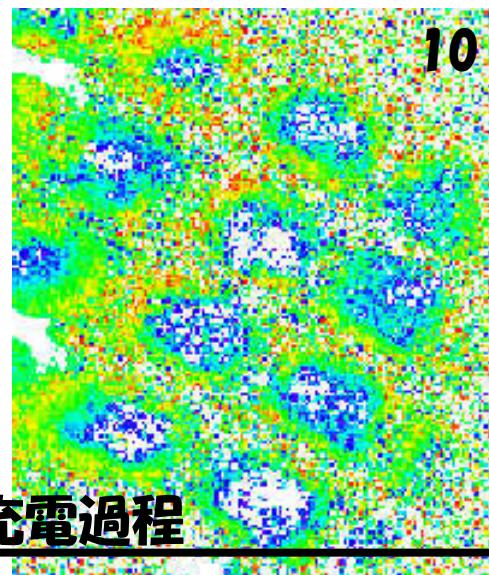
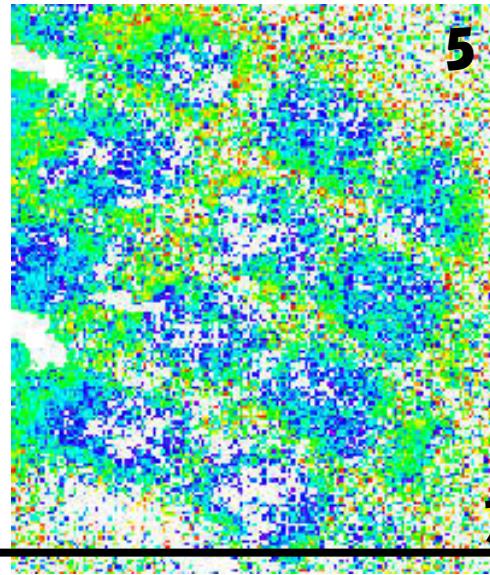
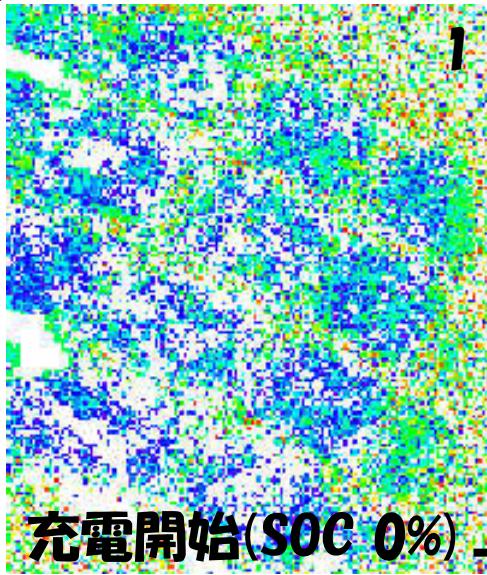
I像 (X線が強いほど白)



Ni値数マップ



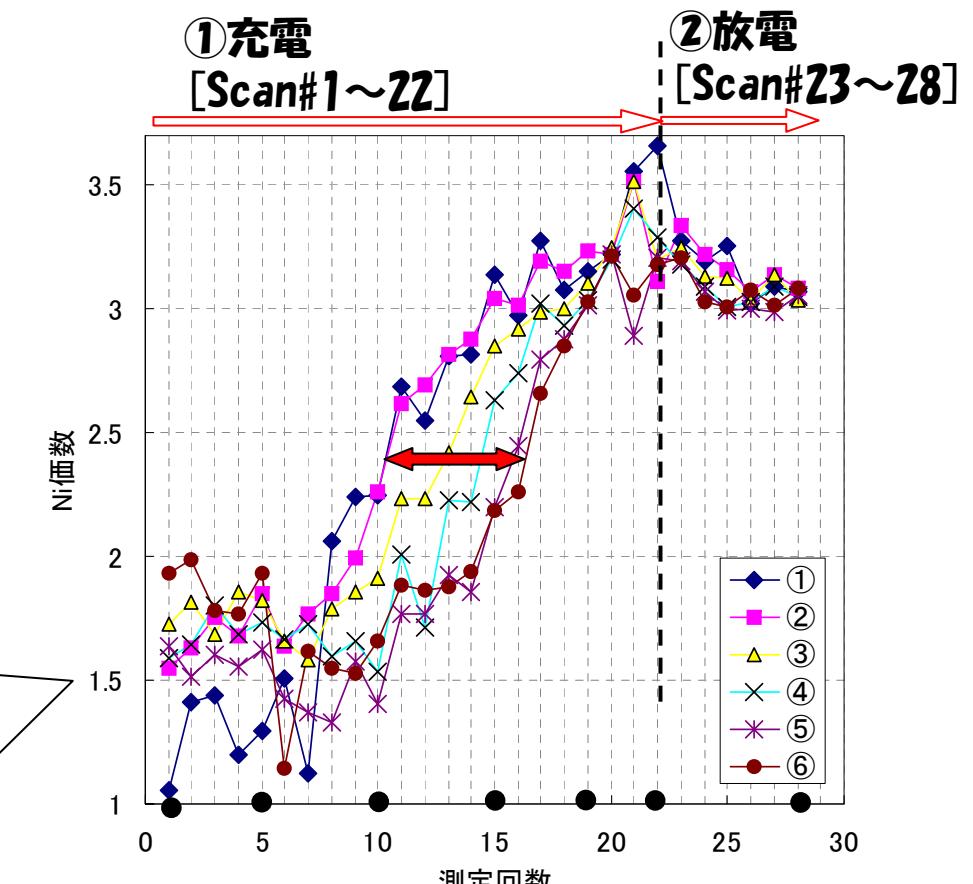
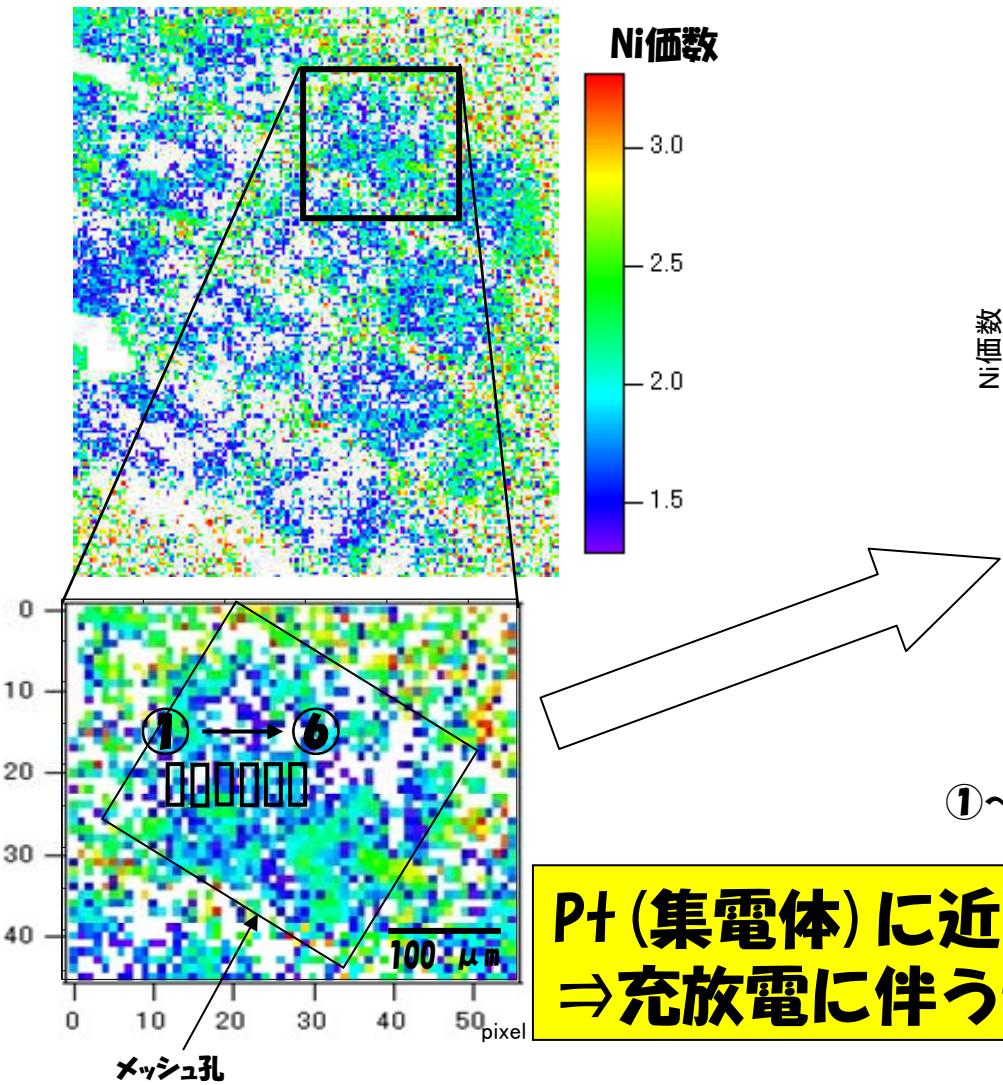
TOYOTA CRDL, INC.



Pt(集電体)に近い部分からNi値数が変化

試料：導電材を含まない正極
充放電条件：①0.5C 3時間充電

→②0.5C 0.1Vcut 25分放電



①～⑥の横3ピクセル(21 μm)×縦6ピクセル(42 μm)の平均

Pt(集電体)に近い部分からNi価数が変化
⇒充放電に伴う電極内の反応分布を捉えられた。

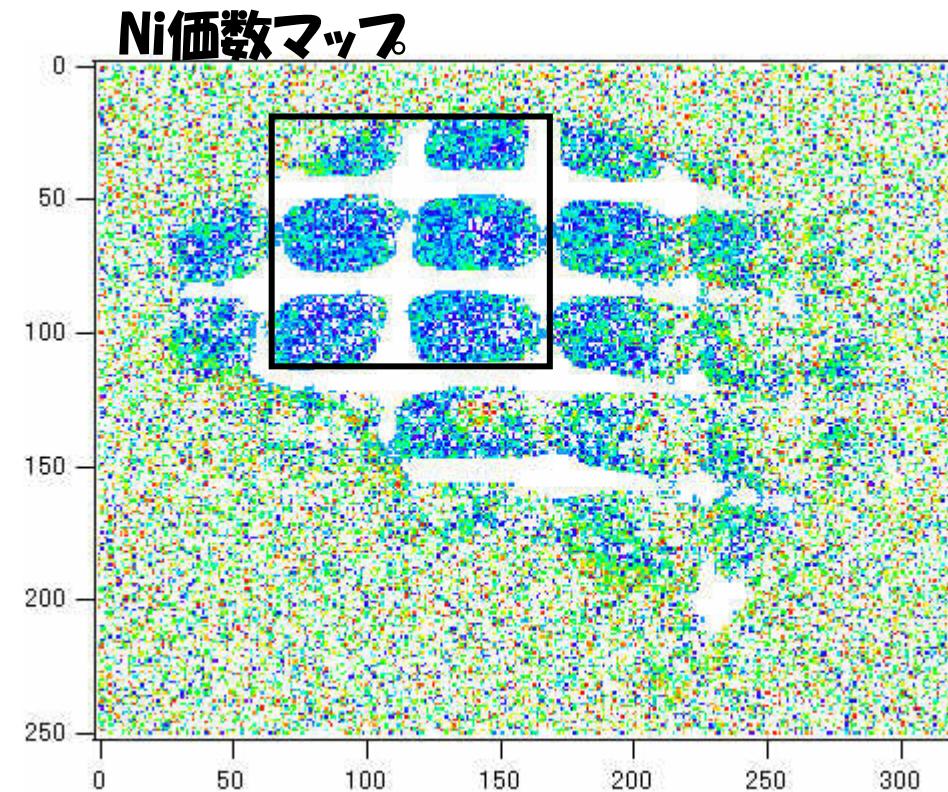
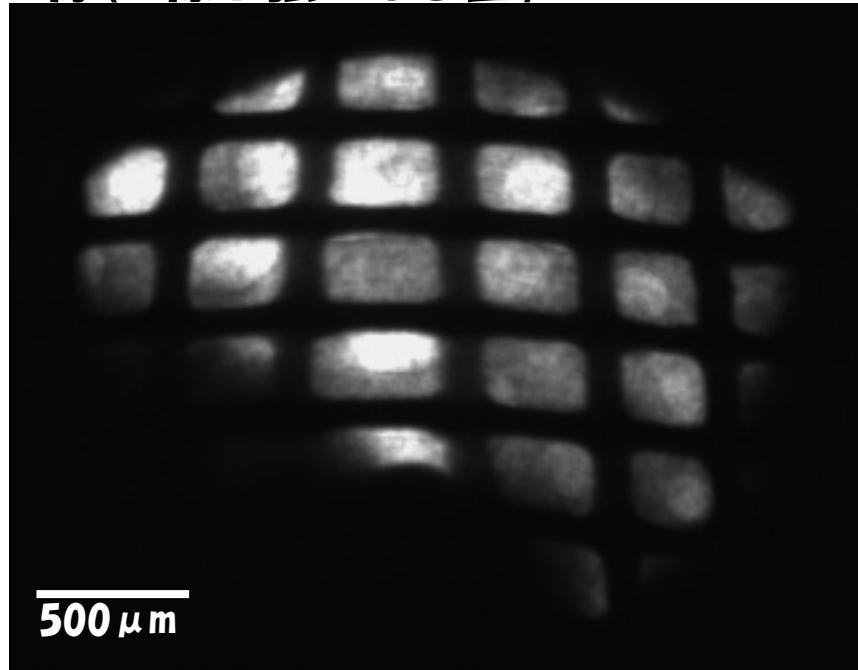
3-3 実験結果 試料2

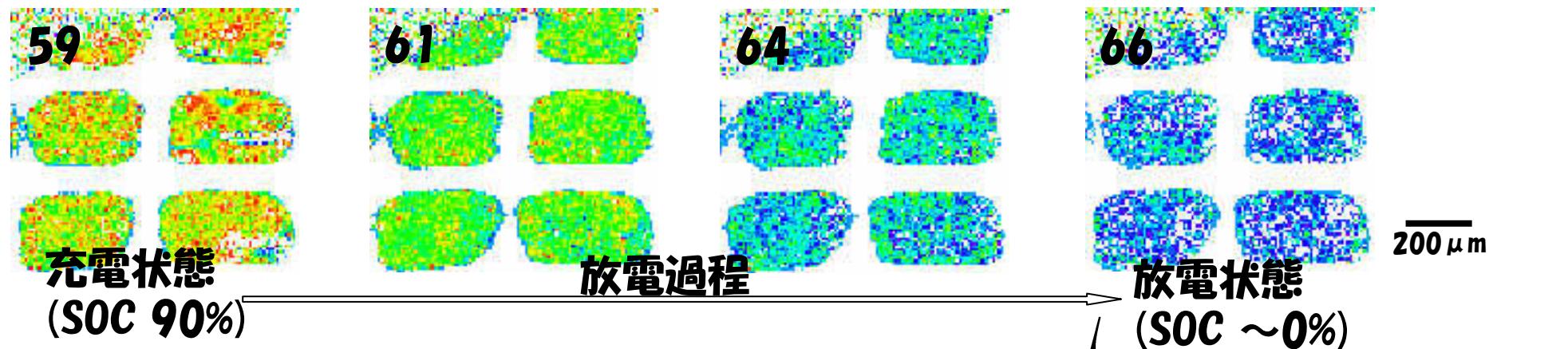
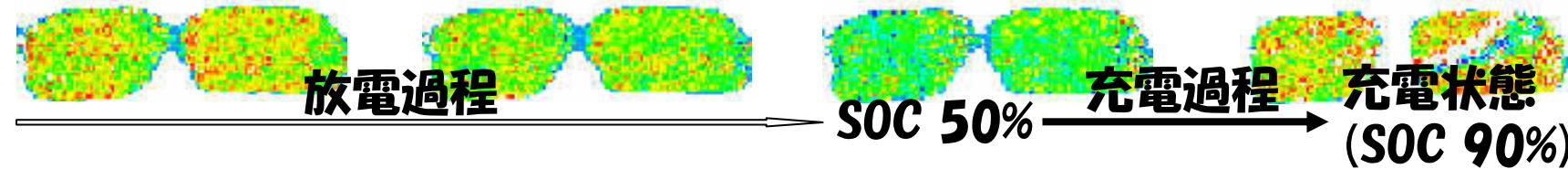
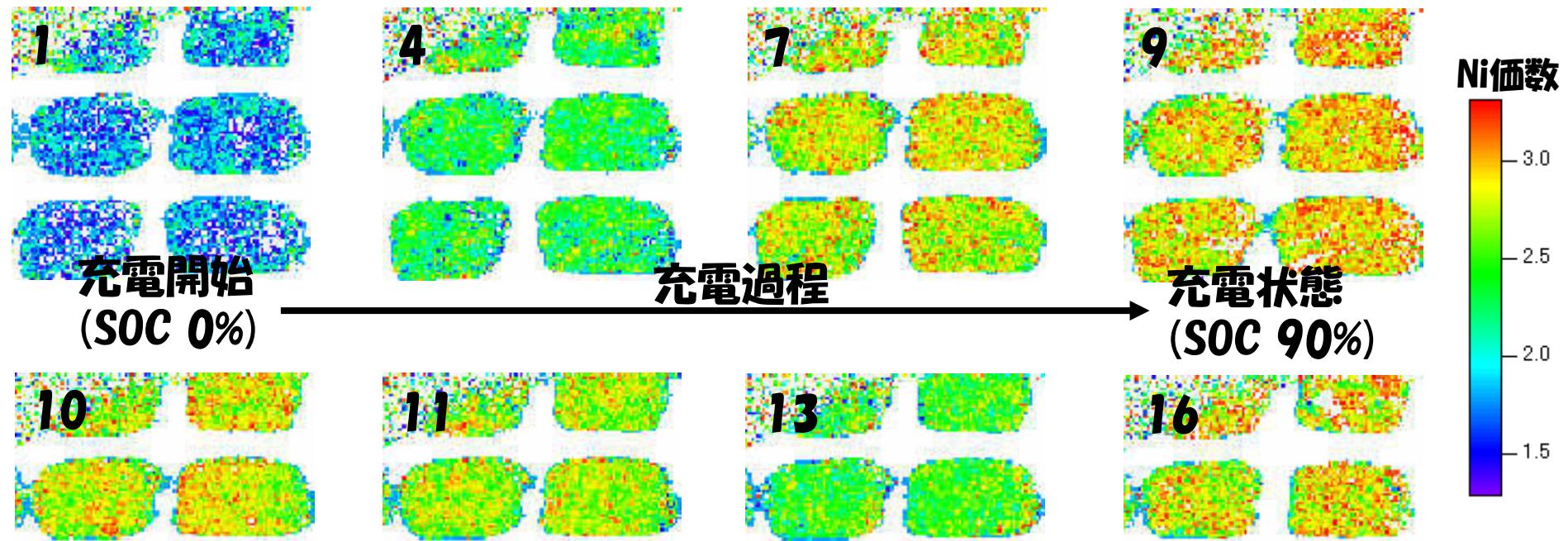
試料：導電材を含む正極

充放電条件：① 1C 54分充電 (SOC 90%)

→② 24分放電 (SOC 50%) ⇄ ③ 24分充電 (SOC 90%) → ④ 0.1V放電

I像 (X線が強いほど白)

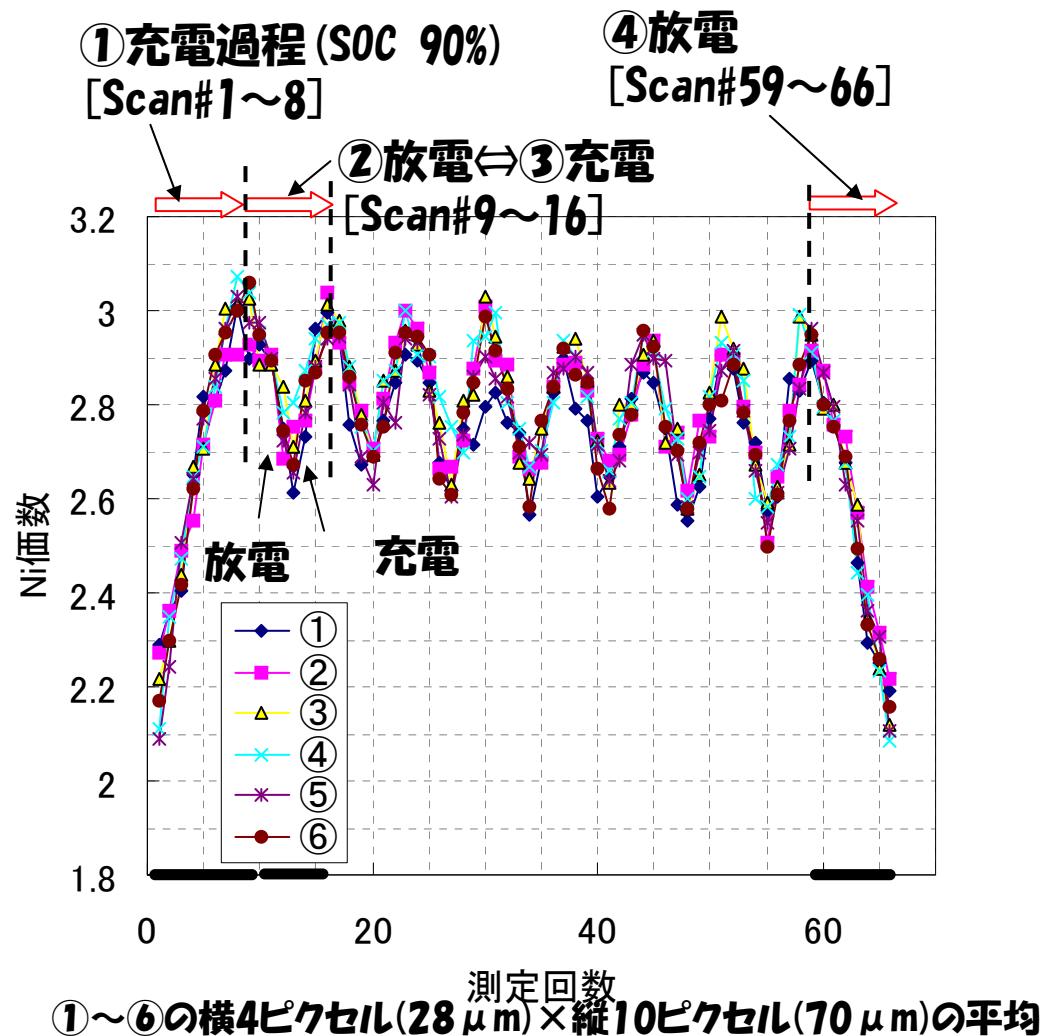
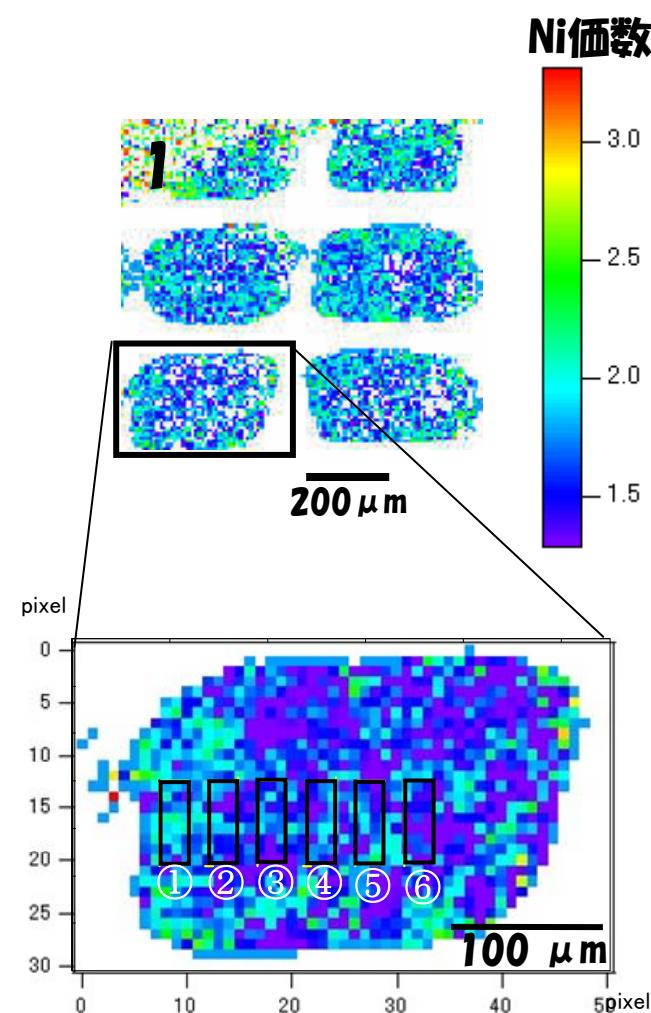




試料：導電材を含む正極

充放電条件：①1C 54分充電 (SOC 90%)

→② 24分放電 (SOC 50%) ⇄ ③ 24分充電 (SOC 90%) → ④ 0.1V放電



導電材を入れると均一に充電反応が進む



TOYOTA CRDL, INC.

4. まとめ

- 充放電に伴う正極面内のNi価数分布と反応分布を in-situ にて2次元XAFSで観察できた。
- 導電材が含まれていない正極では、集電体に近い部分から充放電反応が進行した。
- 導電材を含む正極では、均一に充放電反応が進んだ。

より鮮明な観察のためには

- 検出器の性能向上
- 入射X線の面内強度の均一化



TOYOTA CRDL, INC.