

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 聡

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。

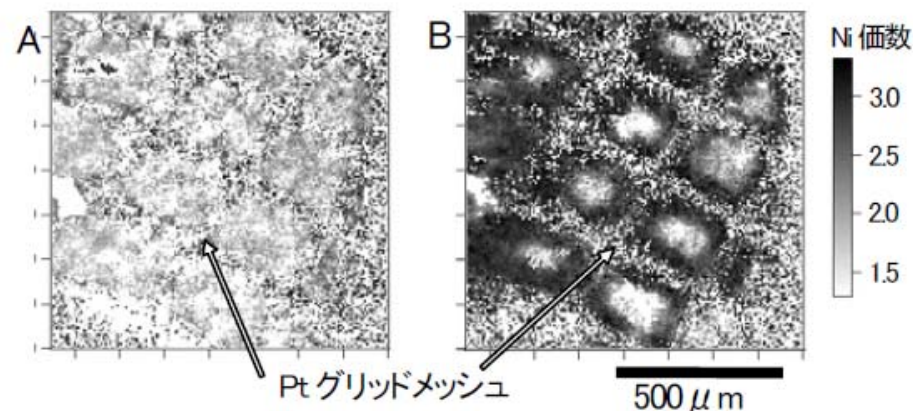


図1 試料のNi価数マップ A:放電状態 B:充電過程状態

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

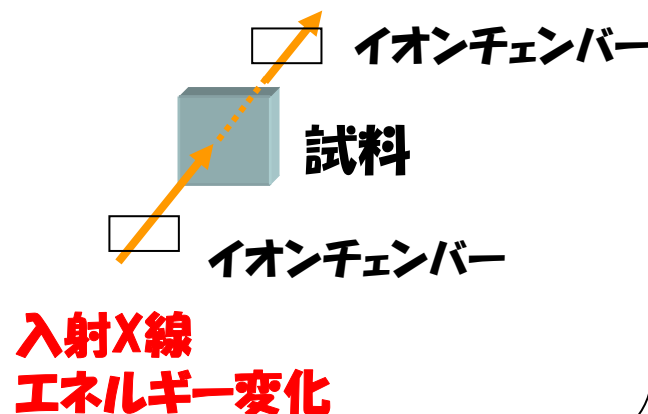
○山口 聡、近藤 康仁、小林 哲郎

結論

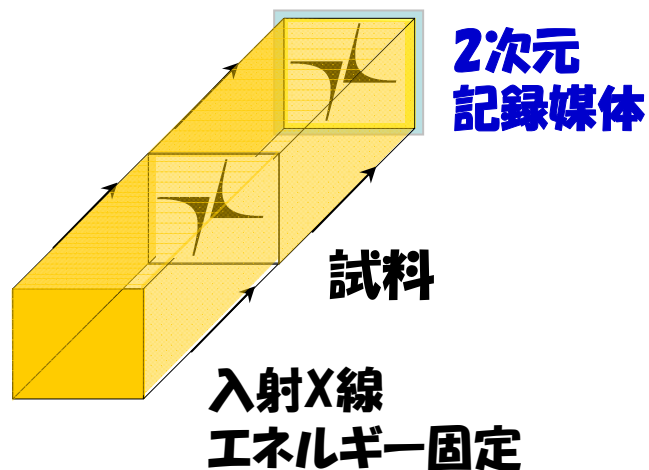
充放電に伴う正極面内のNi価数分布と反応分布を
in-situにて2次元XAFSで観察できた。

1-1. はじめに -2次元XAFS法-

透過XAFS法

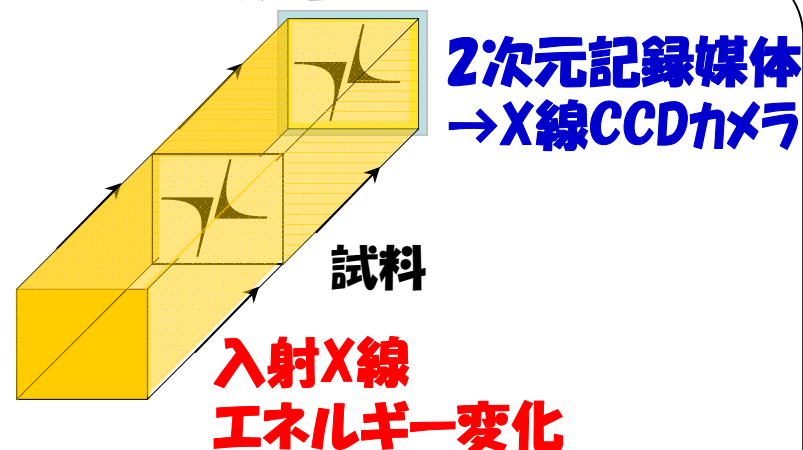


透過X線イメージング



測定原理概略図

2次元XAFS



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

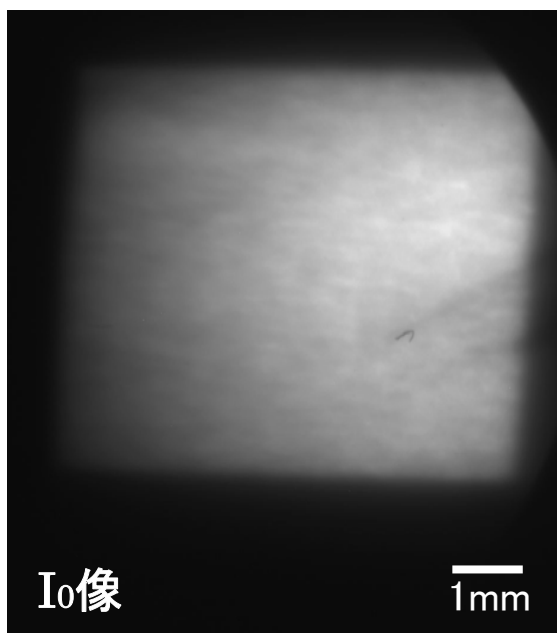
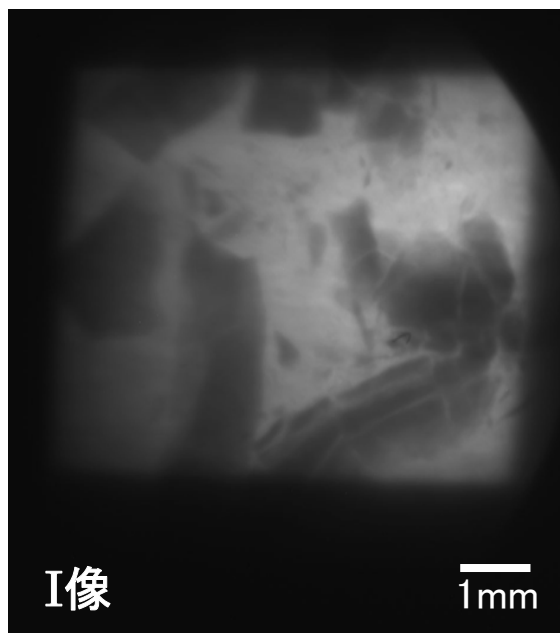
フロー法よりも迅速にかつ同時に測定できる。

TOYOTA CRDL, INC.

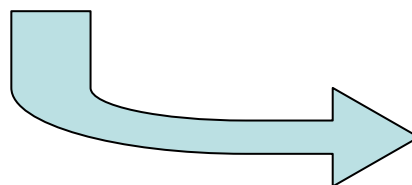
1-2 はじめに -Mn酸化物の測定-

(2005年 産業利用報告会より)

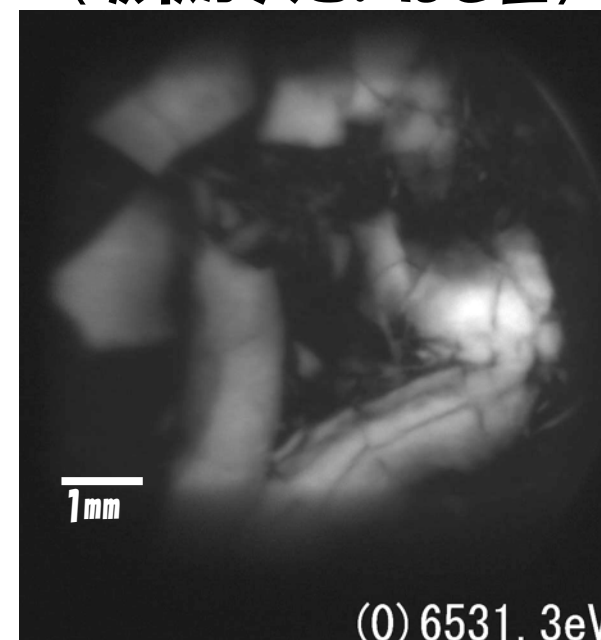
MnO, MnO₂, KMnO₄の混合物



I 像および I₀ 像 @6531.3eV
(X線が強いほど白)



IO/I 像
(吸収が大きいほど白)



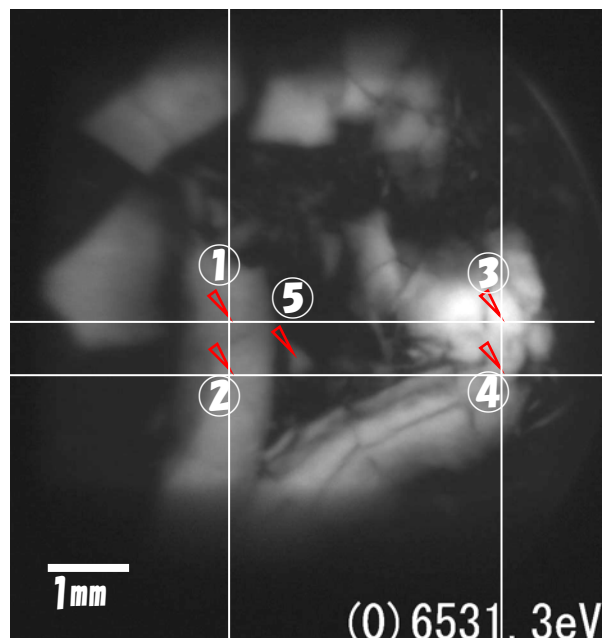
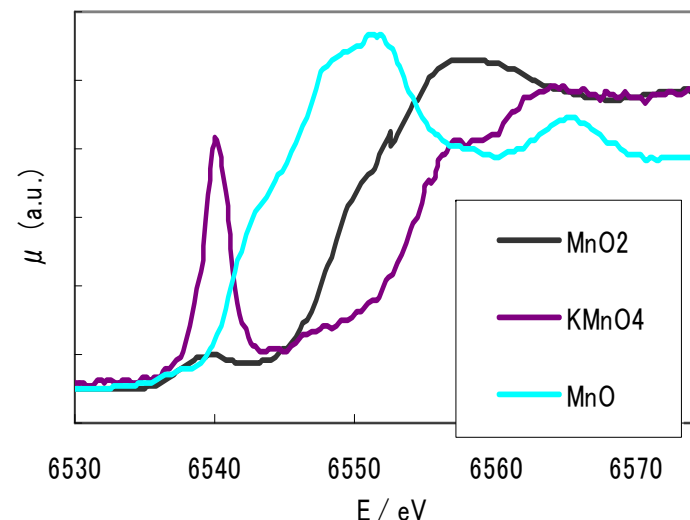


図2 10/1像 ①～⑤のピクセルで強度を抽出

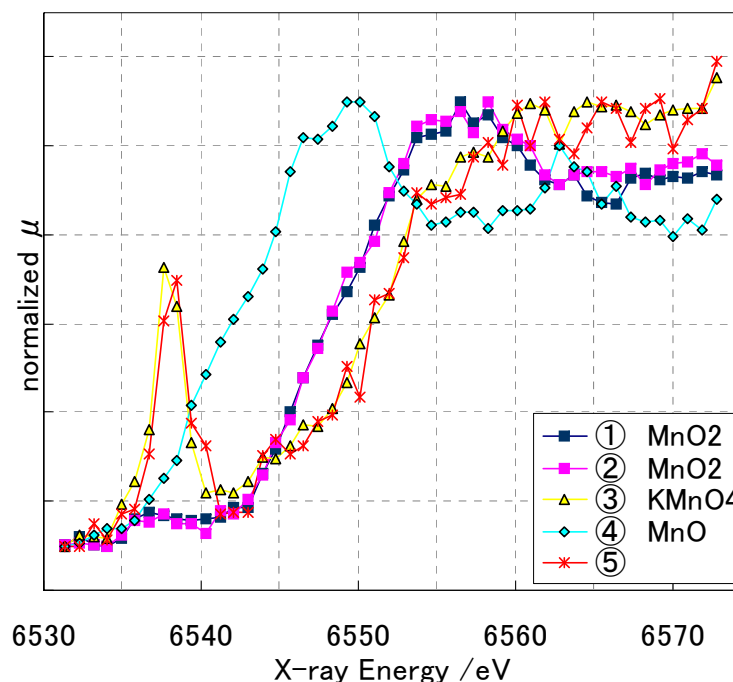
①～⑤ピクセルで各エネルギーでの強度を抽出
⇒ XAFSスペクトル

- | | |
|-----|--------------------------------|
| 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！

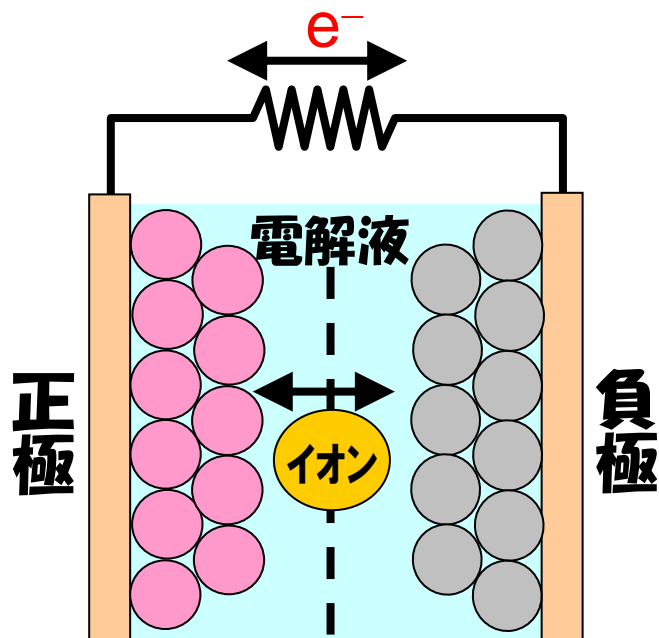


ICで測定したMn-K-edge XAFSスペクトル



10/1像から抽出したXAFSスペクトル

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

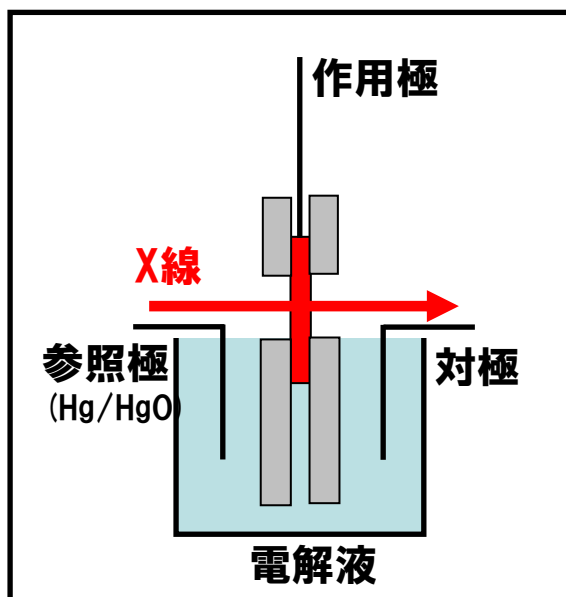
TOYOTA CRDL, INC.

2 実験方法

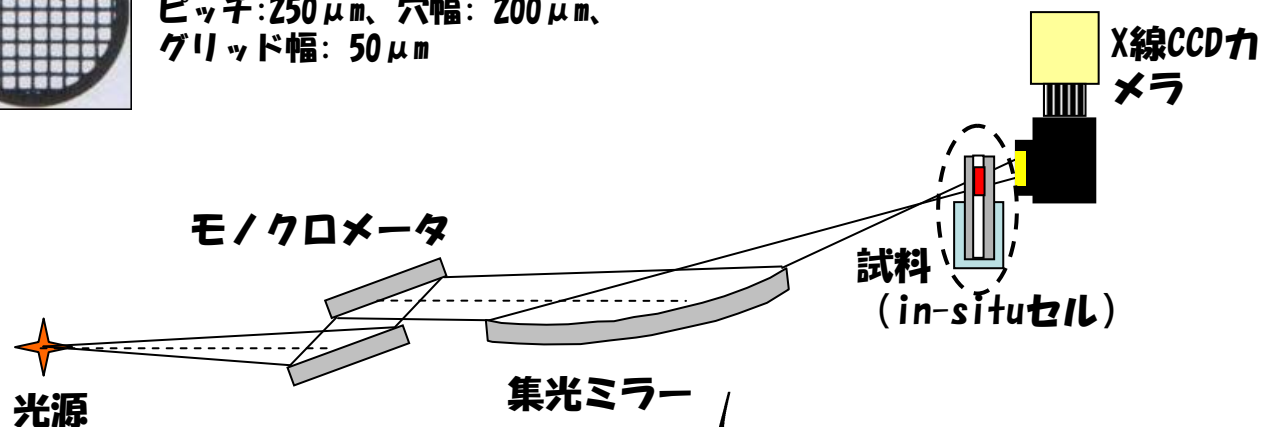
試料・・・ in-situセルに組み込んだNi-MH二次電池
モデル電極（正極）

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



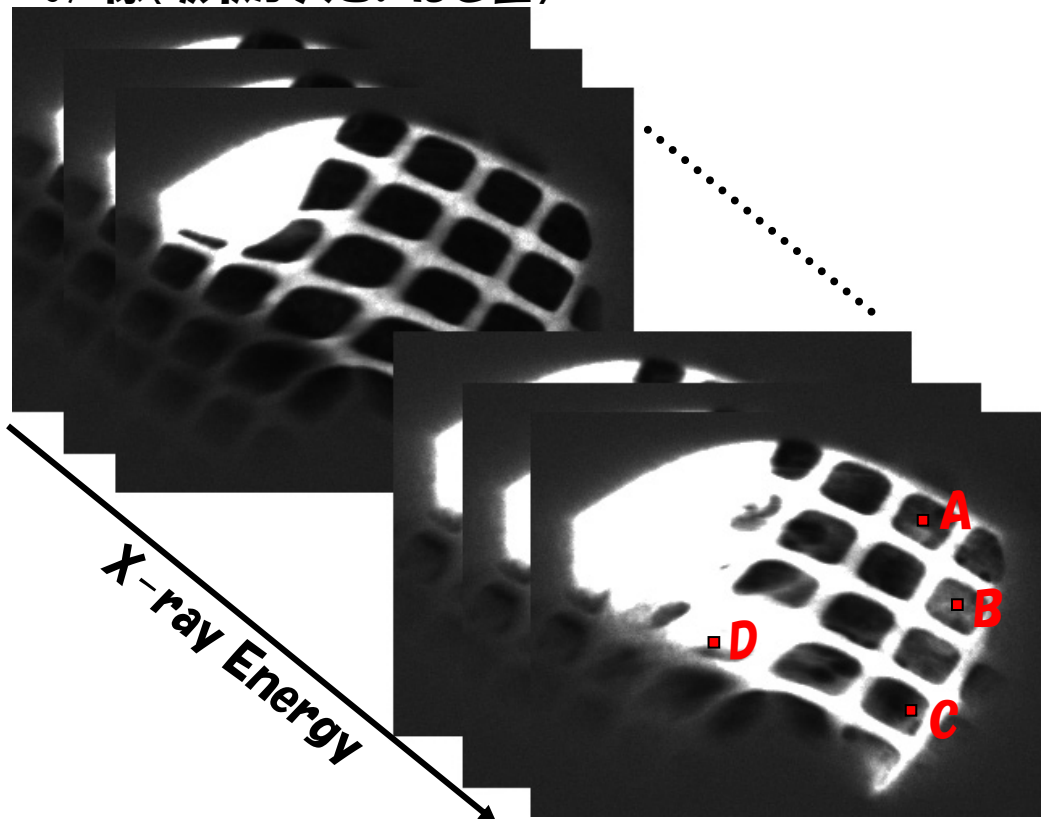
Φ3mm Ptメッシュ
ピッチ: 250 μm 、穴幅: 200 μm 、
グリッド幅: 50 μm



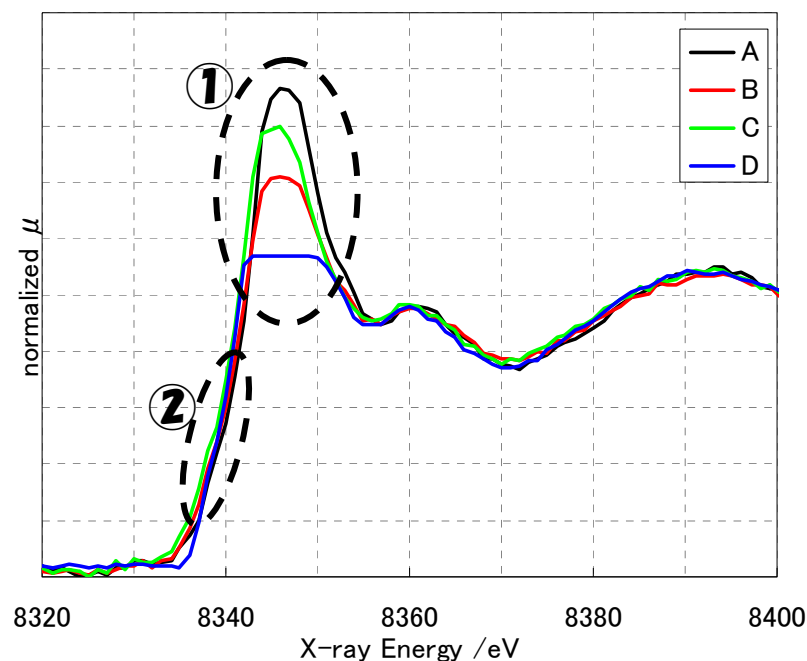
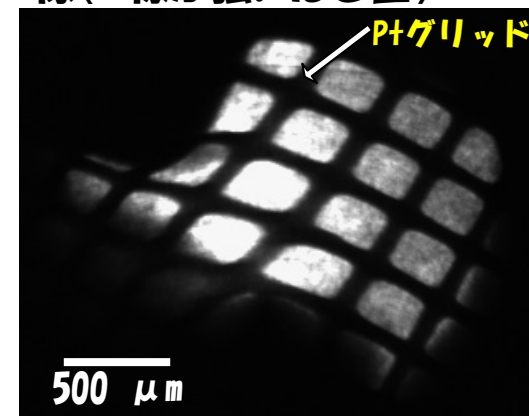
TOYOTA CRDL, INC.

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)



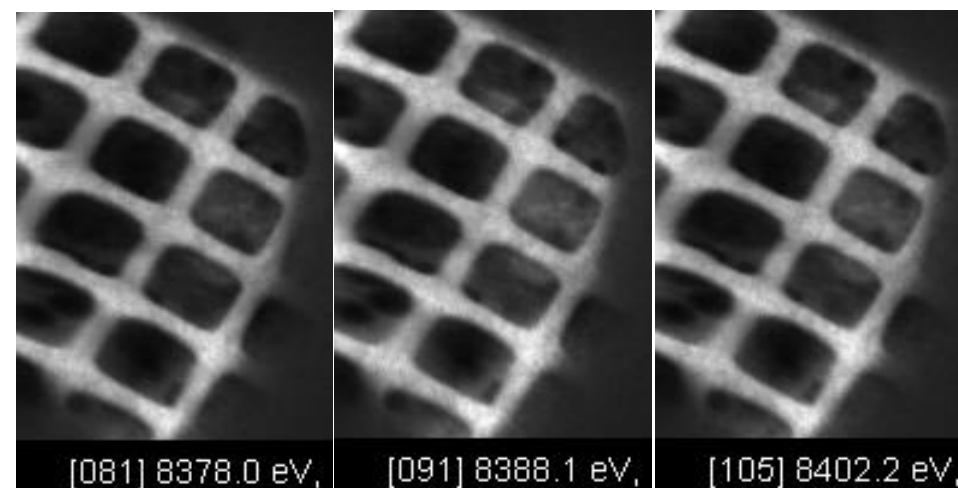
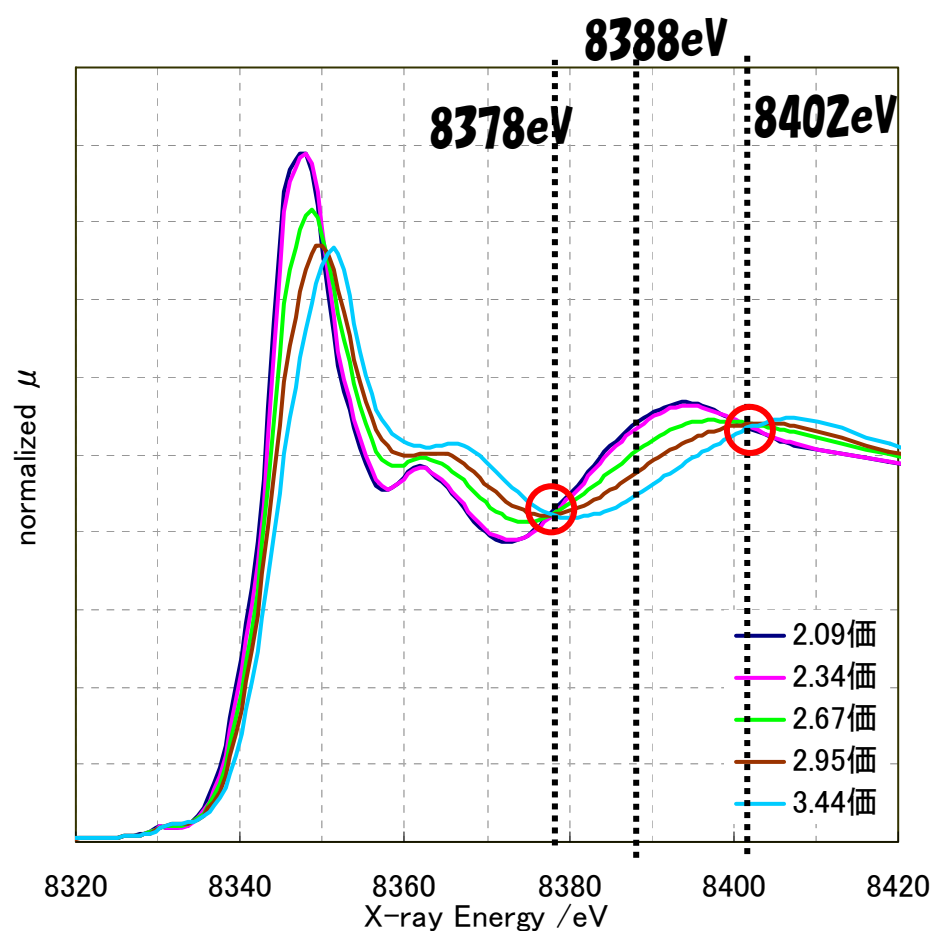
I 像 (X線が強いほど白)



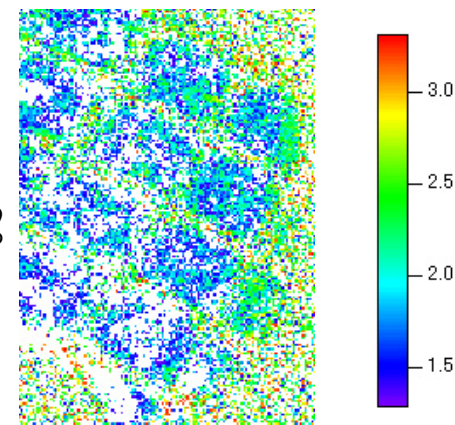
ここからNi価数を抽出する。通常は・・・

- ①ピークトップエネルギー ⇒ × カメラのダイナミックレンジ不足
- ②ピーク立上がりエネルギー ⇒ △ 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価数マップ



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、イオンビームで測定）

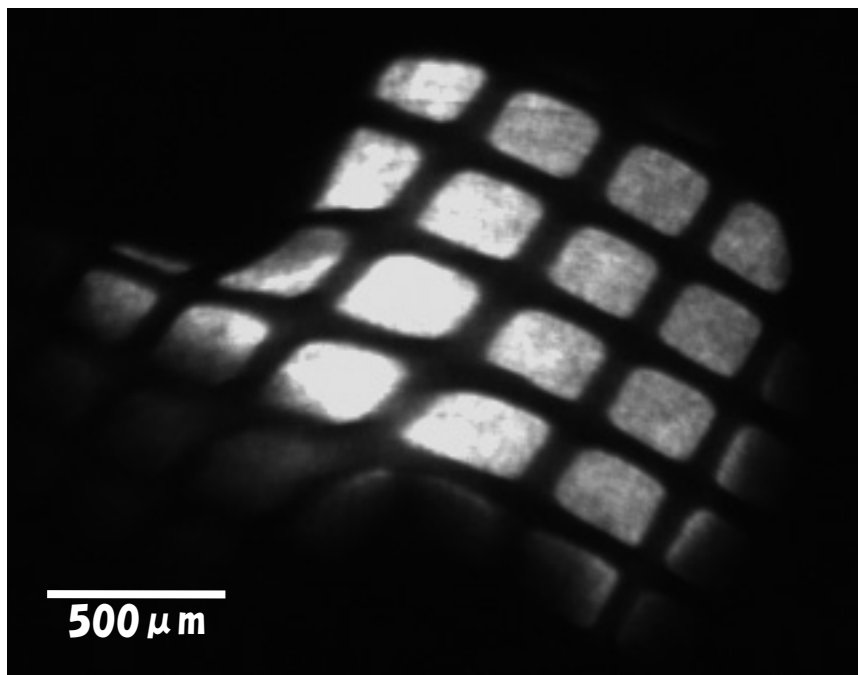
3点法 8378eV、8402eV、8388eVの吸収量でNi価数が判定できる。

3-2 実験結果 試料 1

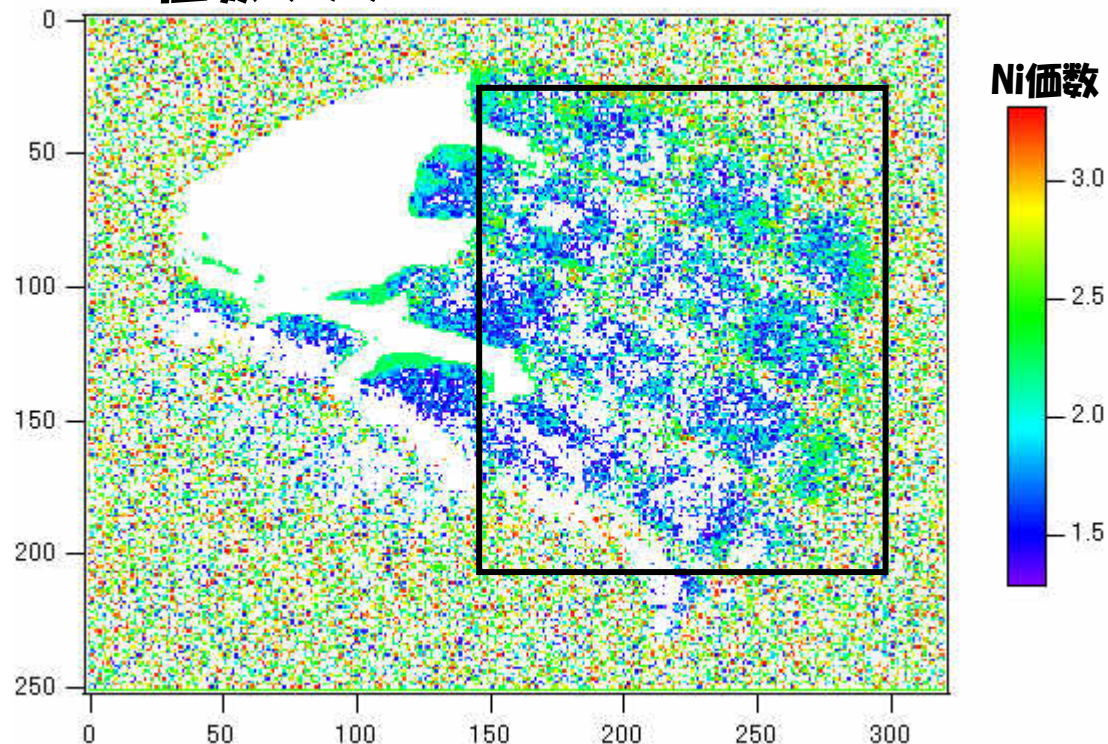
試料： 導電材を含まない正極

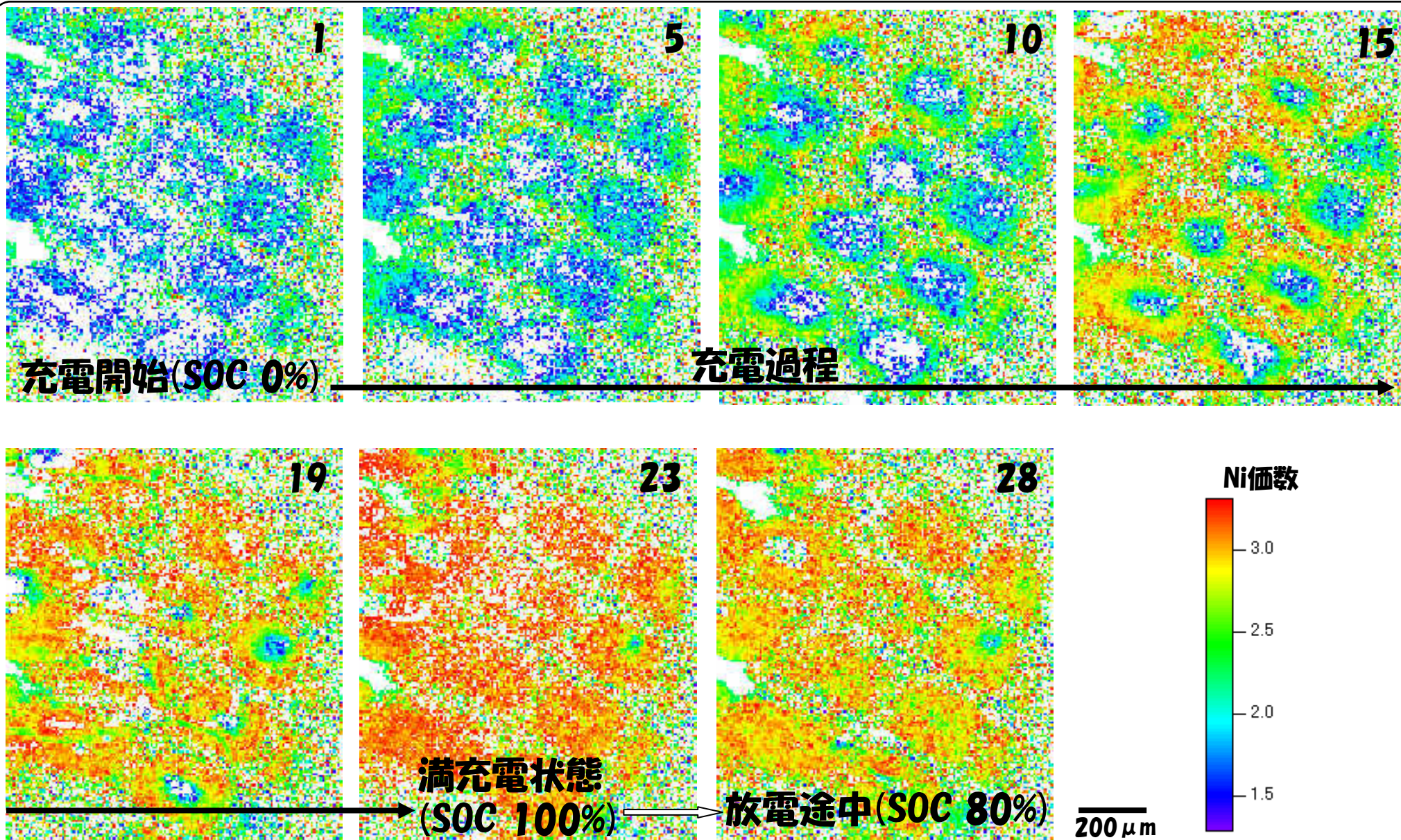
充放電条件：①0.5C 3時間充電 →②0.5C 0.1Vcut 25分放電

I 像 (X線が強いほど白)



Ni価数マップ





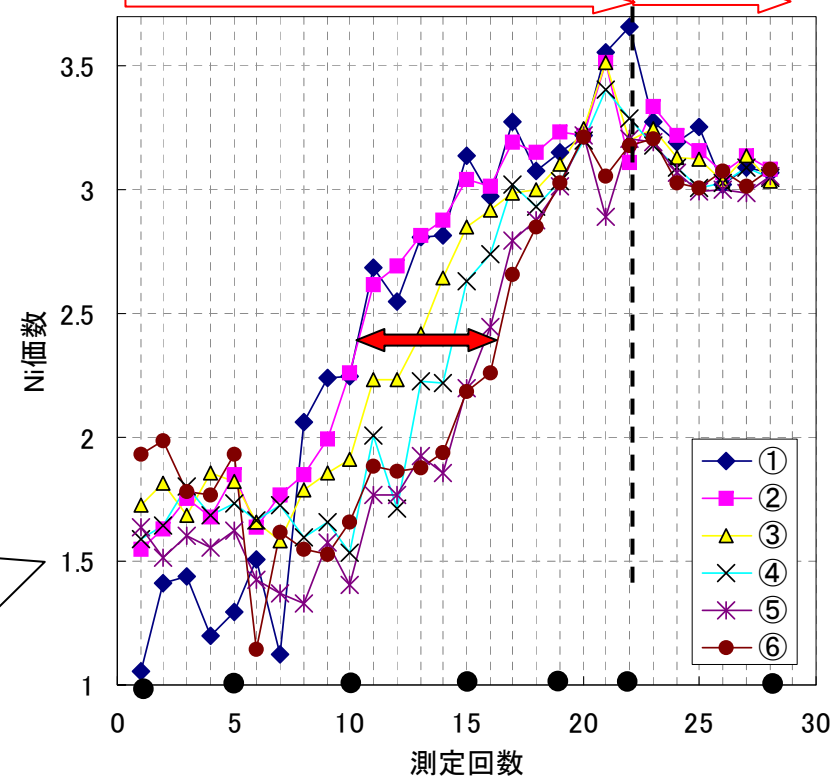
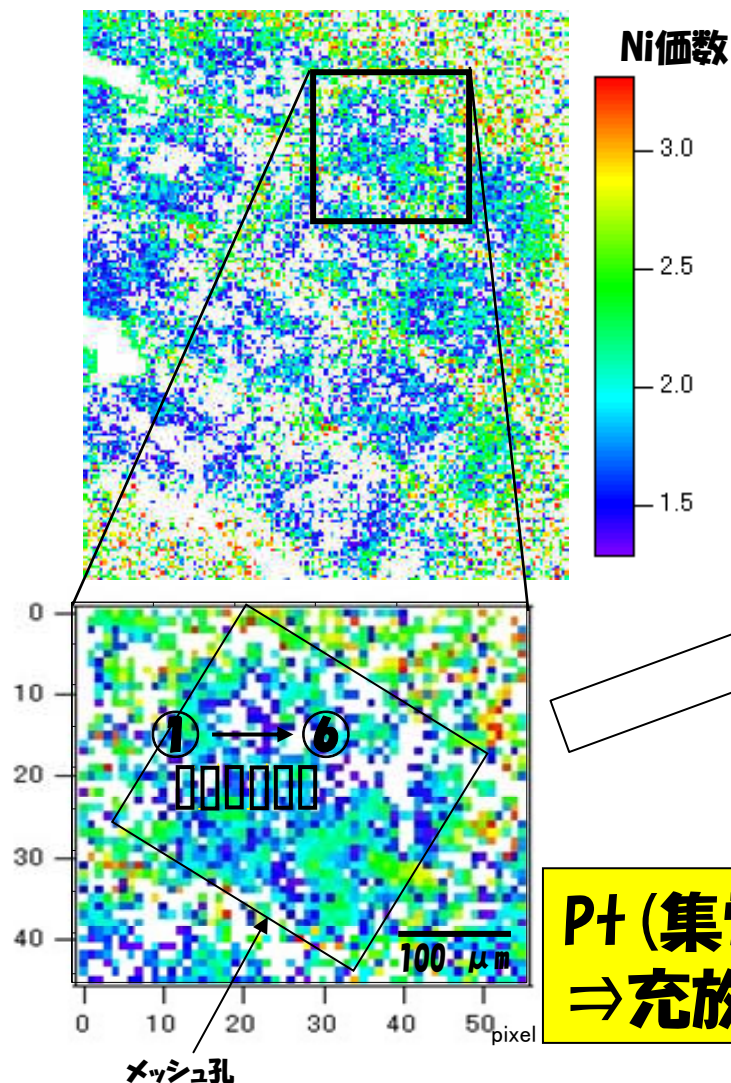
Pt (集電体) に近い部分からNi価数が変化

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充電
[Scan#1~22]

②放電
[Scan#23~28]



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。**

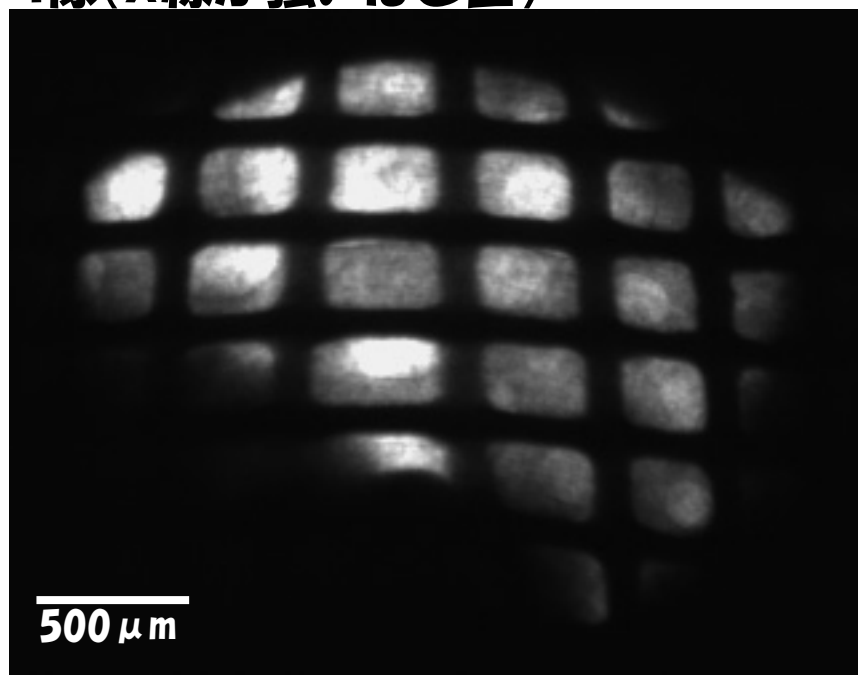
3-3 実験結果 試料2

試料： 導電材を含む正極

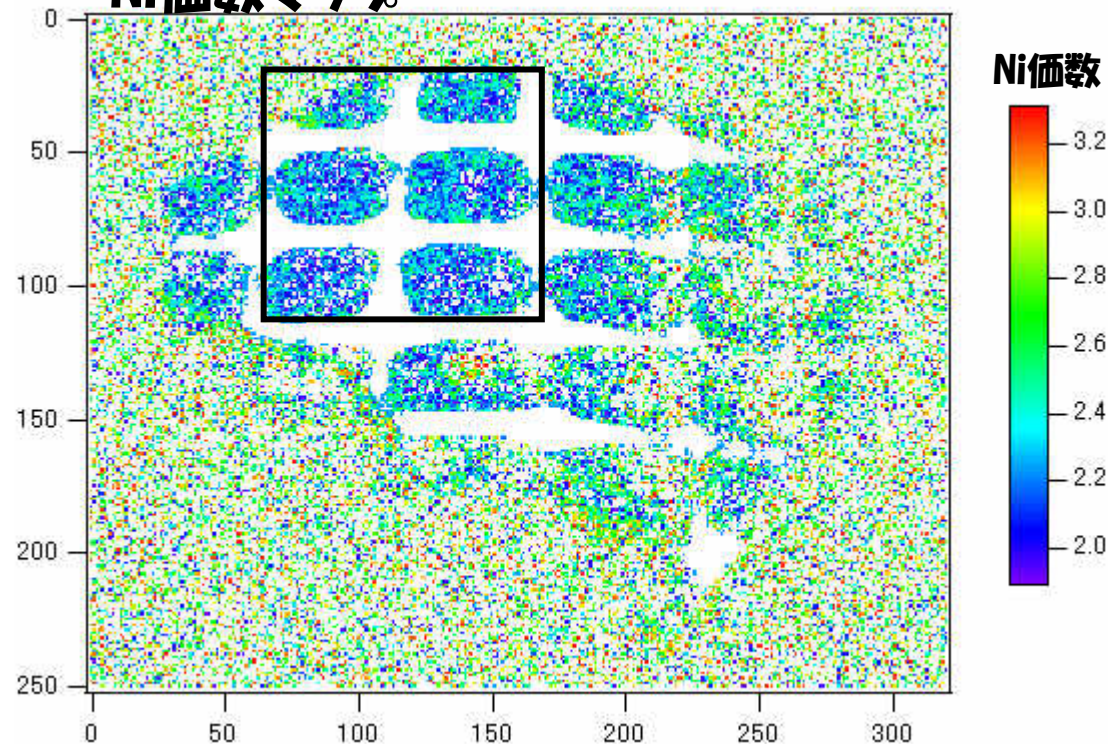
充放電条件：①1C 54分充電 (SOC 90%)

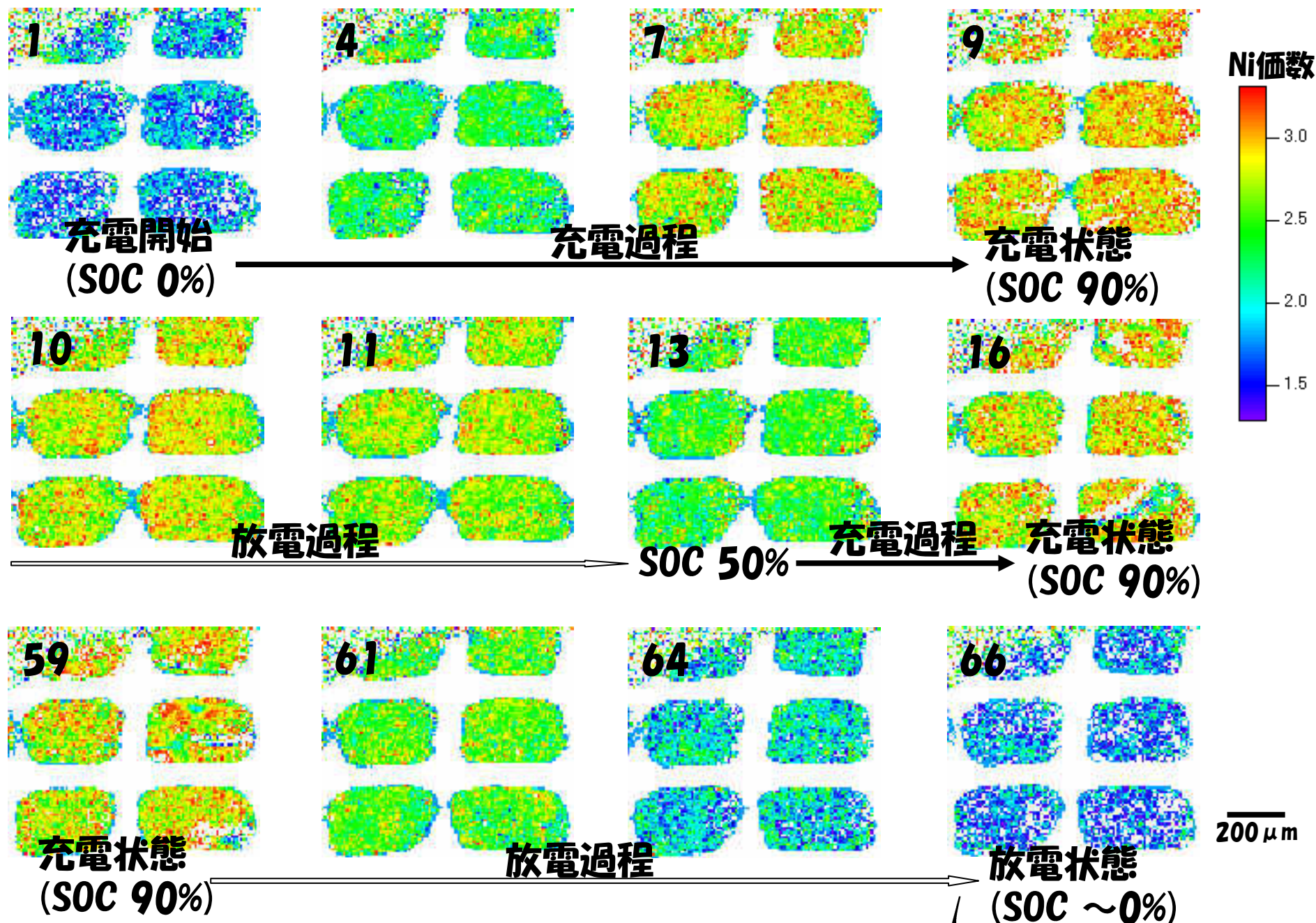
→② 24分放電 (SOC 50%) ⇔③ 24分充電 (SOC 90%) →④ 0.1V放電

I 像 (X線が強いほど白)



Ni価数マップ

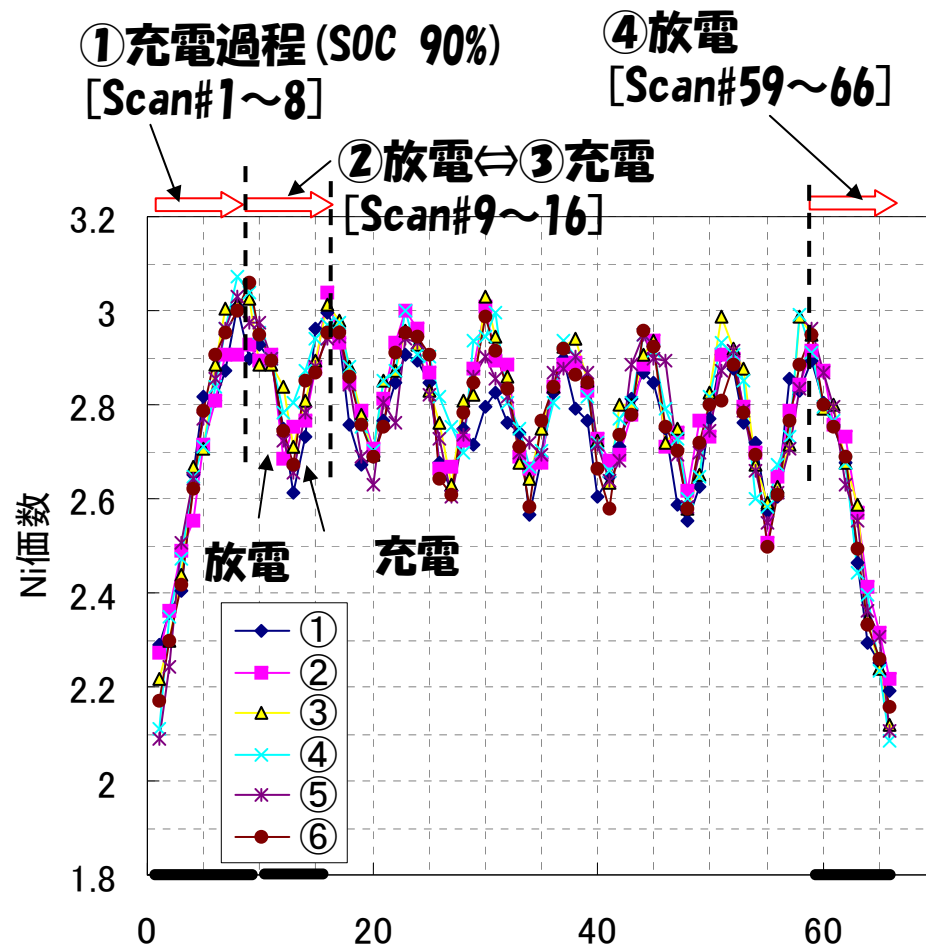
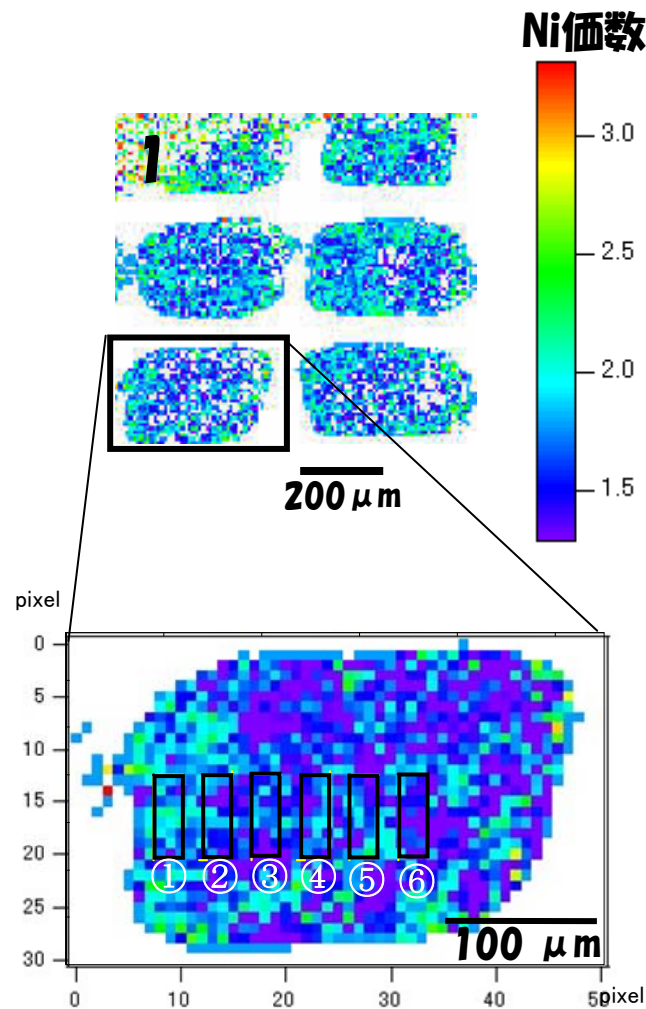




試料： 導電材を含む正極

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



①～⑥の横4ピクセル(28 μm)×縦10ピクセル(70 μm)の平均

導電材を入れると均一に充電反応が進む

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.