

2次電池および触媒材料のXAFS解析

(株)豊田中央研究所 分析・計測部 広瀬美治
e0432@mosk.tytlabs.co.jp

XAFSは従来から、非晶質系にも適用できる構造解析ツールとして大変注目を集めていたが、実験室では適用元素が限られたり、測定に長時間要したために、汎用的な分析ツールとはなっていなかった。放射光を利用したXAFSでは、それらの制限がないばかりか、精密な解析、微量元素の分析が可能となり、XAFSの応用範囲が大幅に拡大した。

我々は、電池(2次電池、燃料電池)、触媒、ナノ材料を優先課題と位置付け、材料開発の現場で立ちはだかる壁をブレイクスルーするのに役立ちたいという願いで材料研究グループと共同でXAFSによる材料解析を進めている。まだ、実用化に大きく貢献する画期的な成果は得られていないが、材料精製の指針となるデータが幾つか得られている。

リチウム2次電池では、充放電サイクルを繰り返すことによる劣化を抑えることが重要である。充放電サイクルで起きている正極材料LiNiO₂の変化をコインセルを用い、生きた電池のまま分析(その場分析)することができた。フーリエ変換スペクトルの第一ピークの解析により、充電(正極からLiが抜ける反応)に伴う(Ni-O₆)配位多面体の変形を見出した。変形はNiの平均価数および正極中のLi量とよく対応していた。充放電サイクルを繰り返すと配位多面体が放電状態の形状に戻らなくなることがわかり、正極材料の劣化を原子レベルの構造変化として明らかにすることができた。

自動車用触媒は、排ガス中のHC、COを酸化し、NO_xを還元するという相反する反応を担われている。これを両立させるためには、触媒表面を理論空燃比に保つことが必要である。運転条件が激しく変動する中でこれを実現するために触媒担体は酸素貯蔵能OSCが必要である。我々は、CeO₂担体にZrO₂を添加することによりOSCが飛躍的に増えることを見出したが同時に、同じ組成でも合成条件によりOSCが大きく異なることを見出した。フーリエ変換スペクトルの第二ピークも含めた精密な解析により、OSCが最も大きな試料ではCeとZrとが原子レベルで均一に固溶していることがわかり、最大のOSCが原子レベルの構造の最適化により実現していることが明らかとなった。

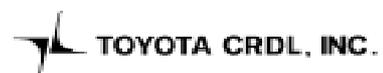
2

サンビーム研究発表会

2001年8月3日

2次電池および触媒材料のXAFS解析

(株)豊田中央研究所
分析・計測部 広瀬美治



豊田中研のSPring-8への取組み³

材料解析の目標

材料開発のブレークスルーに貢献すること

材料設計の指針

材料屋と分析屋は、運命共同体

重点領域

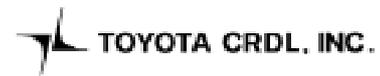
触媒、二次電池、燃料電池、ナノデバイス

放射光利用への期待

従来の手法

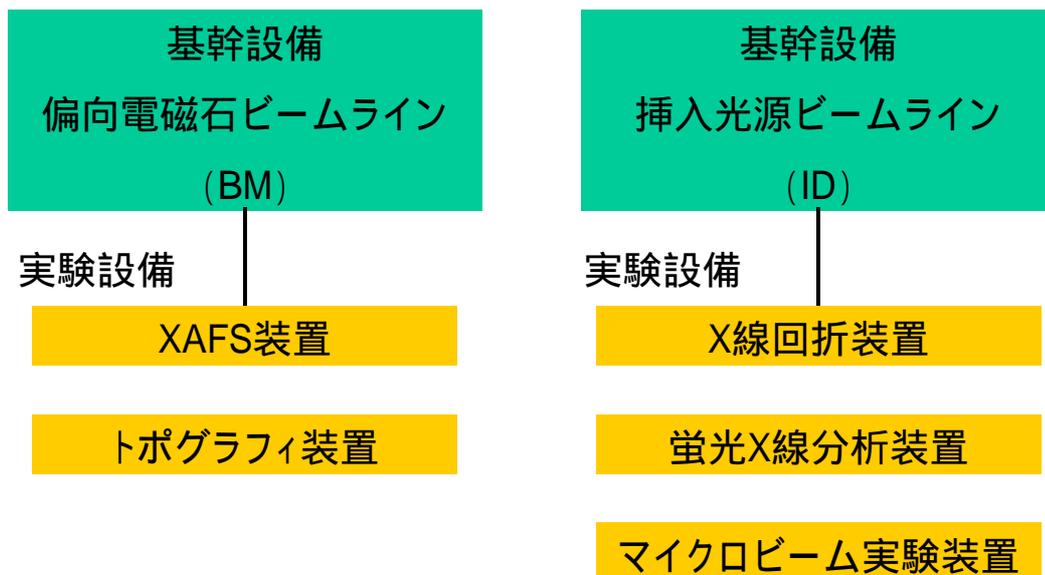
X線構造解析、表面分析、電子顕微鏡
では得られない結果を得ること

放射光は新しいチャレンジの機会

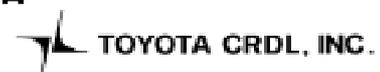


4

産業用専用ビームライン

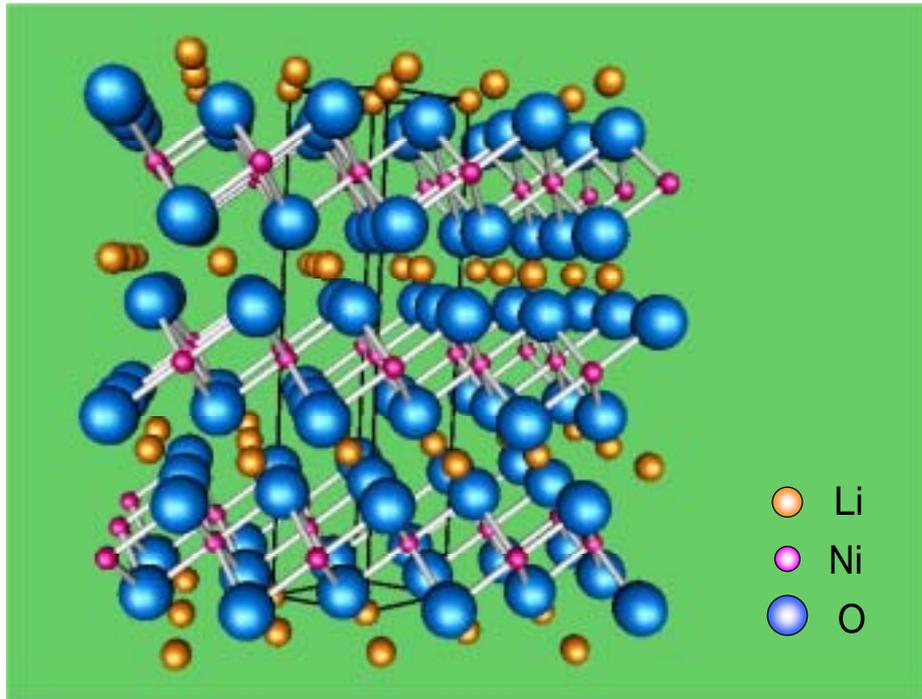


1999Bより実験開始



LiNiO₂の結晶構造

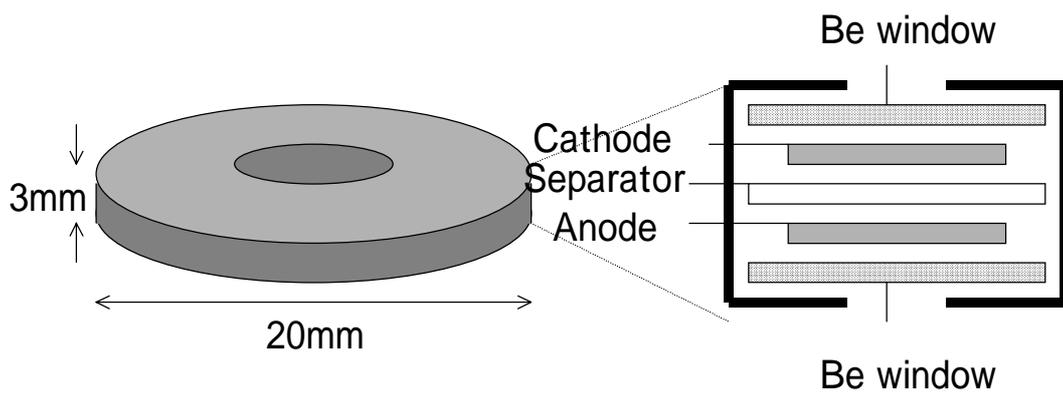
5



TOYOTA CRDL, INC.

コインセル

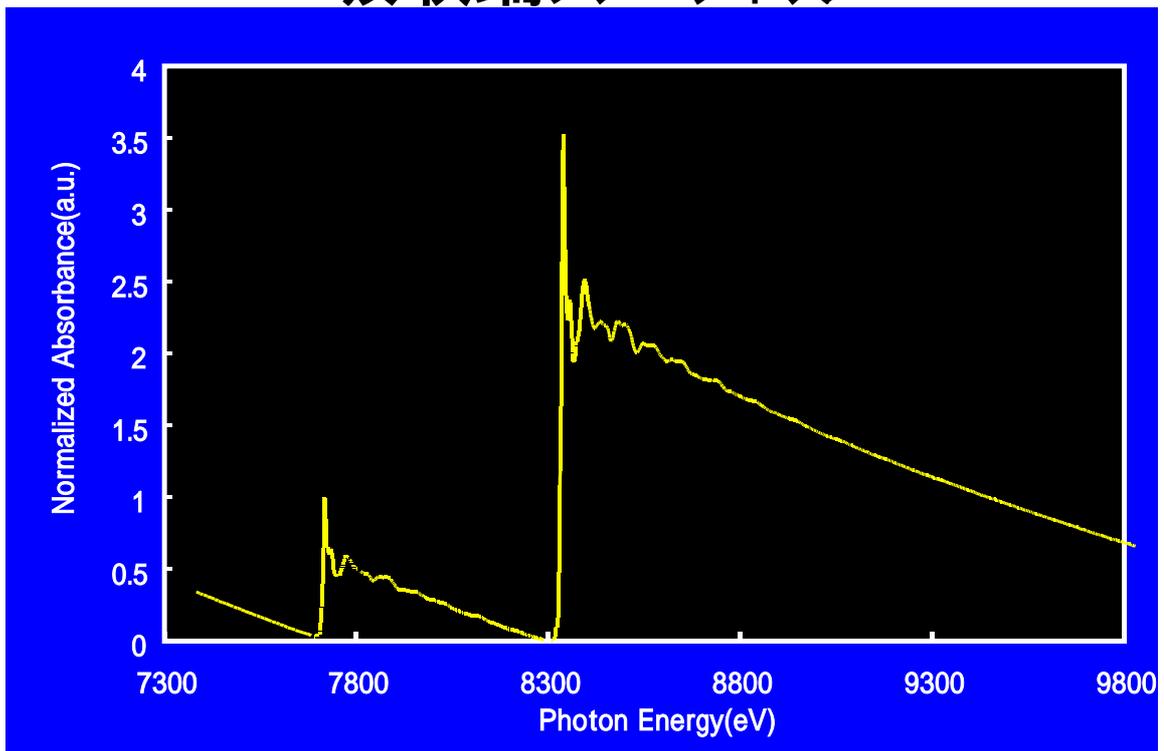
6



TOYOTA CRDL, INC.

吸収端スペクトル

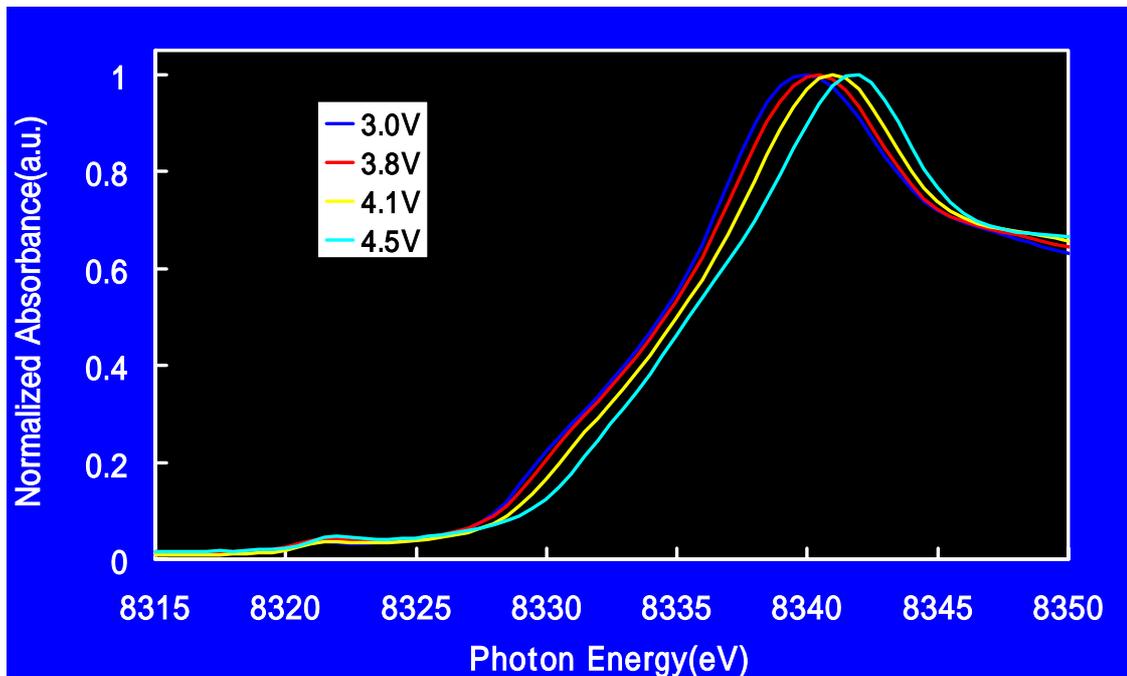
7



TOYOTA CRDL, INC.

充電に伴う吸収端のシフト

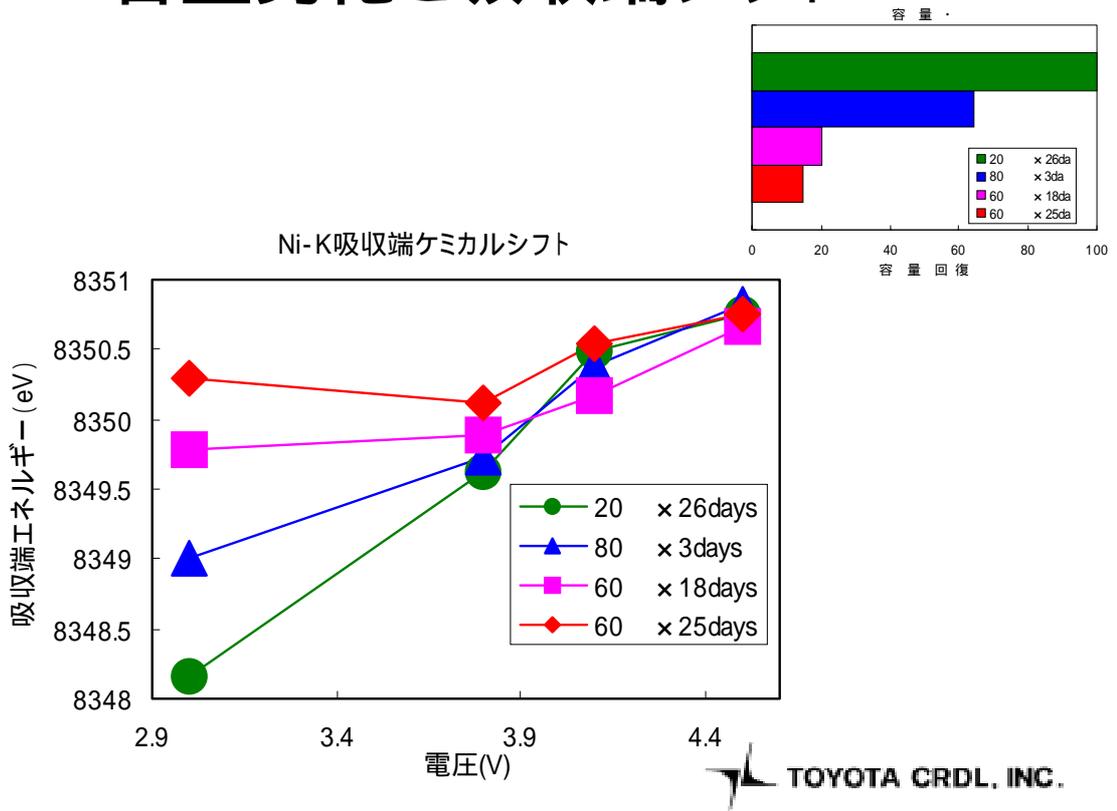
8



TOYOTA CRDL, INC.

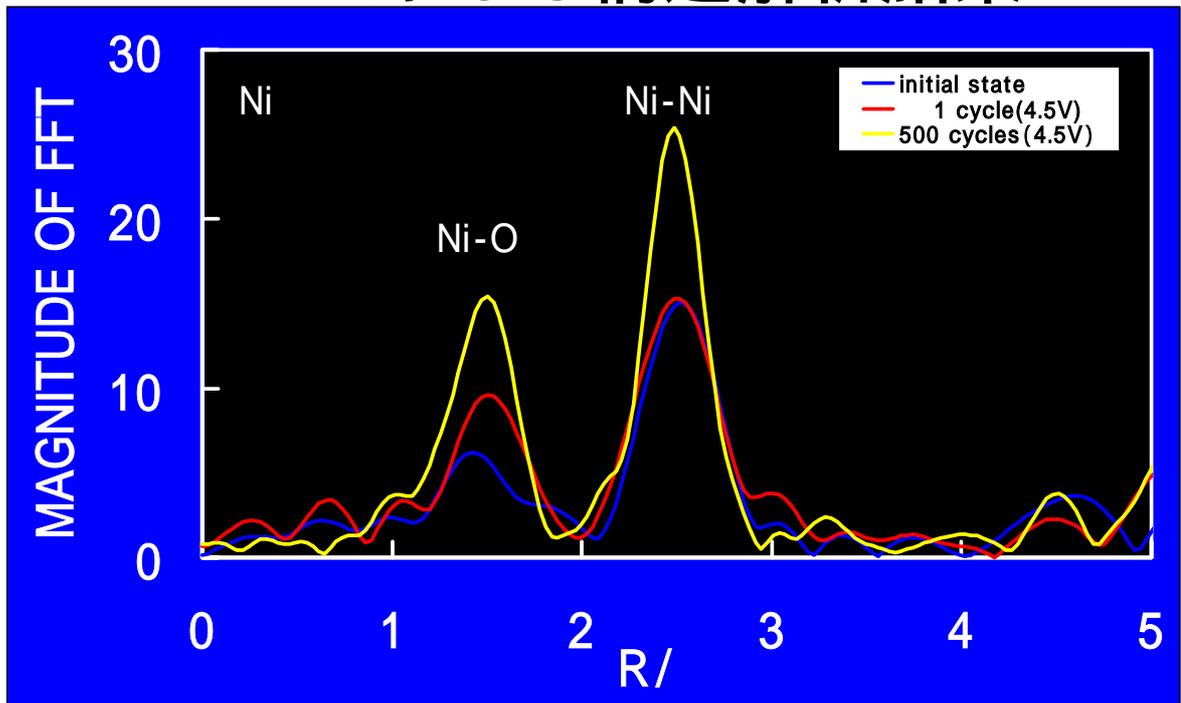
容量劣化と吸収端シフト

9



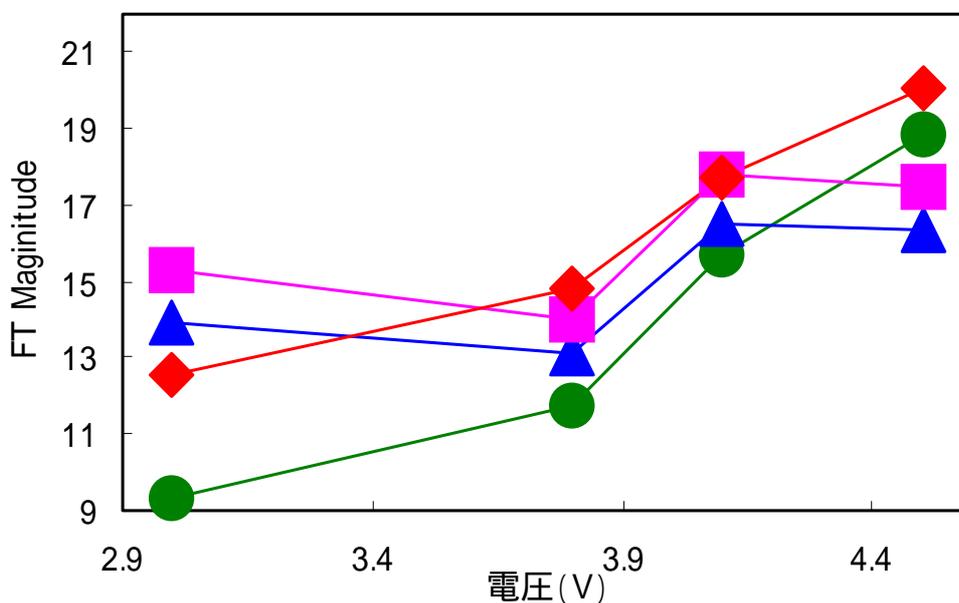
EXAFSによる構造解析結果

10



多面体の歪みが構造変化

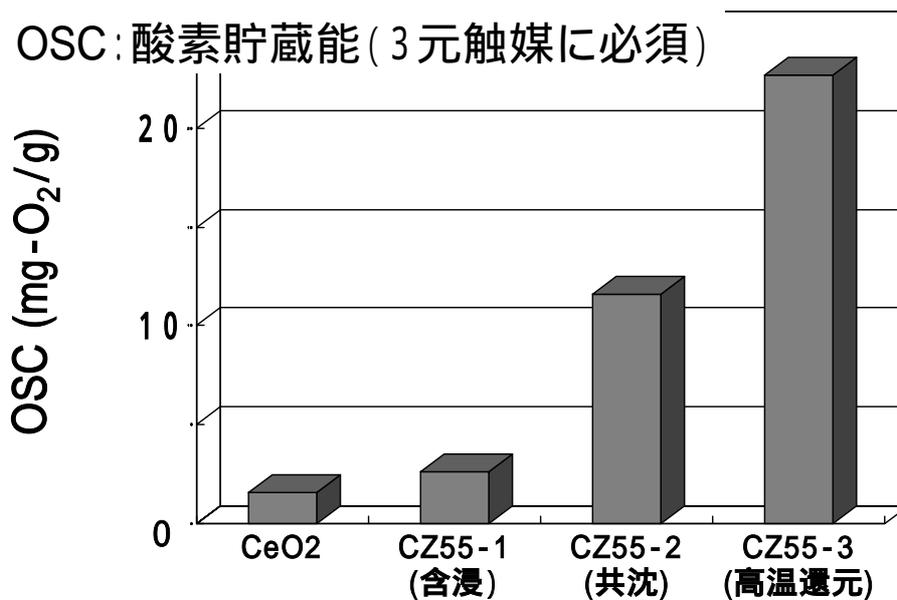
Ni-O FT強度 (歪みの目安)



TOYOTA CRDL, INC.

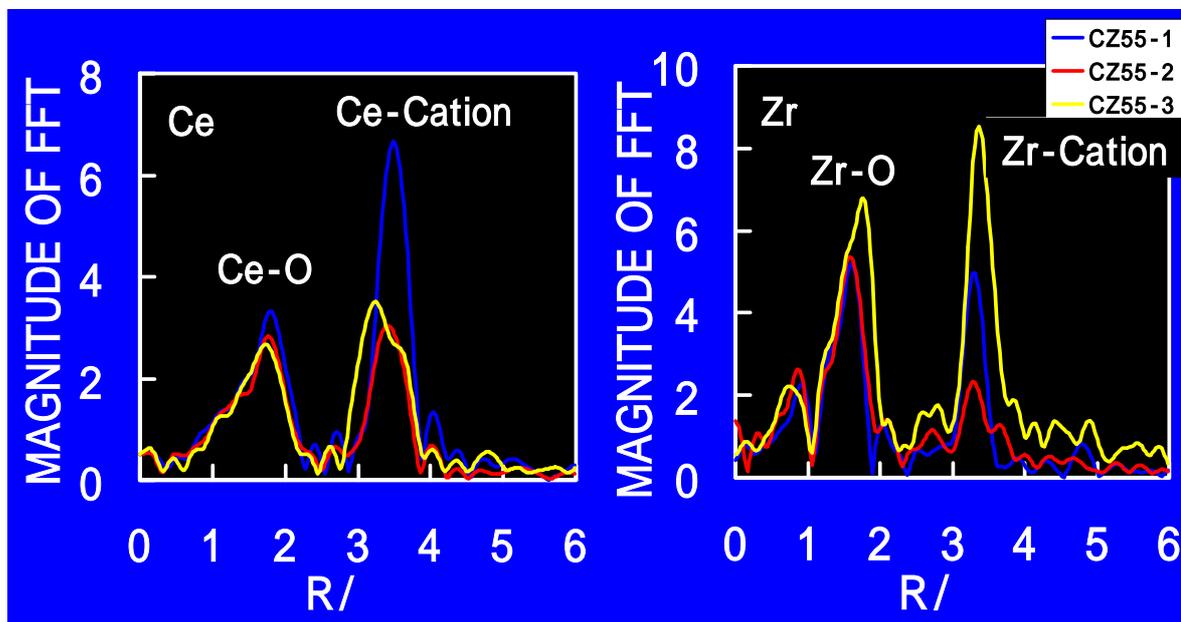
CeO₂ - ZrO₂系のOSC特性

OSC: 酸素貯蔵能 (3元触媒に必須)



TOYOTA CRDL, INC.

CeO₂-ZrO₂のEXAFSスペクトル



TOYOTA CRDL, INC.

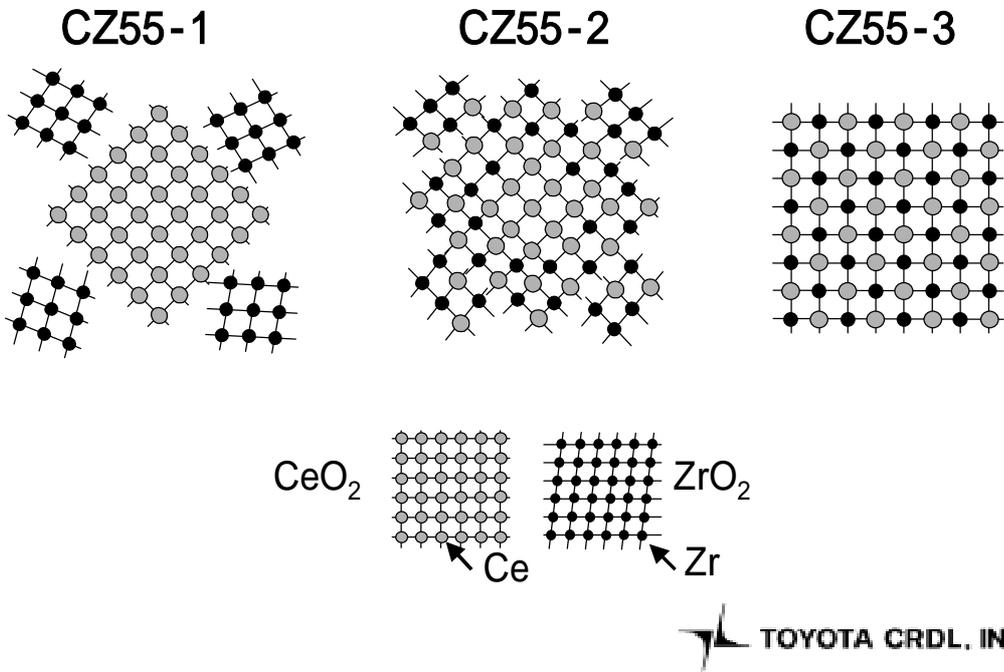
フィッティングの結果

試料	配位数	r(A)	配位数	r(A)
CZ55-1	Ce-O 8	2.33	Ce-Ce 12	3.82
CZ55-2	Ce-O 7.88	2.31	Ce-Ce 8	3.77
			Ce-Zr 4	3.71
CZ55-3	Ce-O 7.32	2.30	Ce-Ce 6	3.78
			Ce-Zr 6	3.72
CZ55-1	Zr-O 4	2.18	Zr-Zr 6.40	3.66
	Zr-O 4	2.36		
CZ55-2	Zr-O 5	2.19	Zr-Zr 2.98	3.69
	Zr-O 3	2.31	Zr-Ce 4.01	3.76
CZ55-3	Zr-O 8	2.23	Zr-Zr 5.99	3.62
			Zr-Ce 6.01	3.75

TOYOTA CRDL, INC.

CZ55の構造解析結果

15



まとめ

16

リチウム二次電池

Ni-O6配位多面体の不可逆変化

CeO₂-ZrO₂助触媒

複合酸化物における陽イオン配列

材料開発と分析結果の関連

