

電気化学キャパシタ電極材料の in-situ XAFS解析

関西電力(株) 電力技術研究所

田中篤嗣、出口博史、今井義博、堀口眞

関電パワーテック(株)

堀内正樹

(株) ジーエス・ユアサ コーポレーション

安田秀雄、田淵徹、安富実希、藤野有希子

目次

1 . 背景

2 . 測定(ねらい、条件)

3 . 測定結果(NiCoOOH 、 NiMnO_x)

4 . まとめ

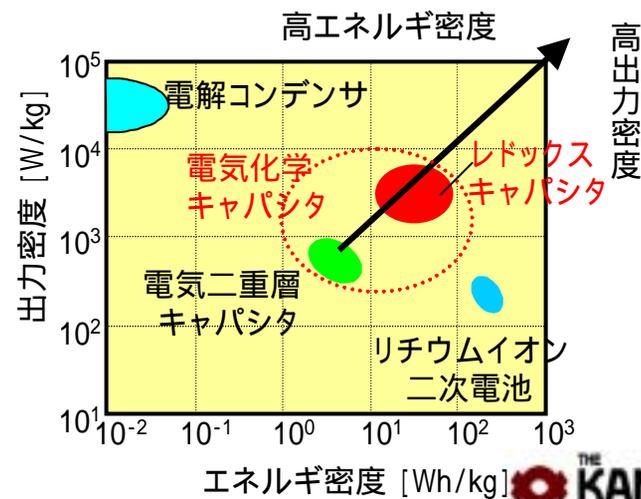
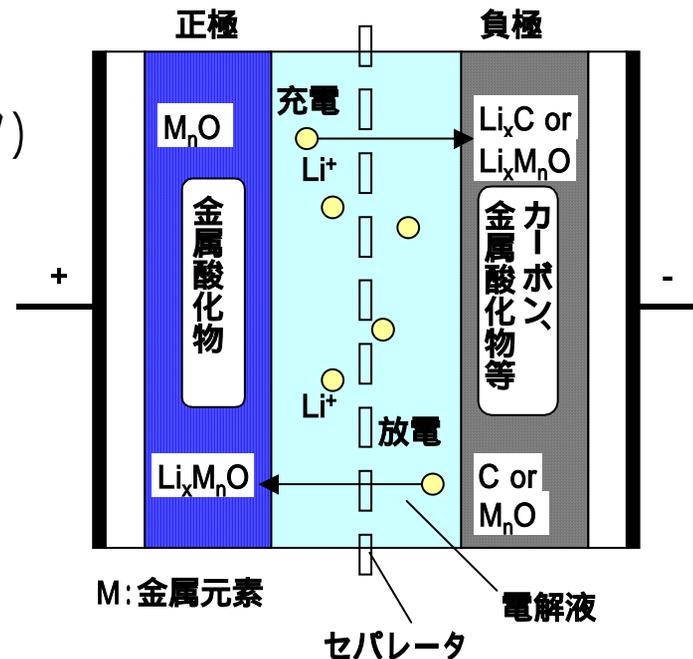
電気化学キャパシタ (レドックスキャパシタ)

- ・電極の酸化還元反応を利用
- ・高出力・エネルギー密度



期待される用途

- ・電力系統の瞬時電圧低下補償機器
- ・自然エネルギーの出力平滑化
- ・UPS

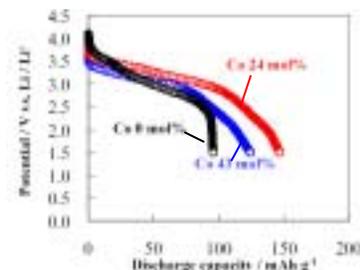
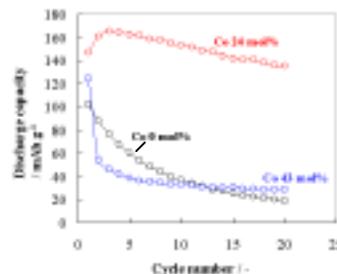


NiOOH : 層状構造 Li拡散速い

↓ 遷移金属 (Co, Mn) を添加、高性能化をはかる

・ NiCoOOH : 層状構造
適量のCoドーピング

サイクル性能が向上
放電容量が増加



・ NiMnO_x : スピネル構造、多孔質

Mnを固溶、熱処理

高電流放電時の容量大、サイクル特性良好



- ・充放電に伴う、Ni、Coの価数変化分担？
- ・Coドーピングによって充放電容量の増加、サイクル特性の向上がもたらされるメカニズム？



- ・充放電に伴う、Ni、Mnの価数変化分担？
- ・サイクル特性に関わる結晶構造変化？
(2サイクル目で放電容量が低下)



試料がアモルファスであるため、通常の解析では困難



充放電中の in-situ XAFS 解析

測定用セル

試料

- ・正極 NiOOH
- ・負極 Li

試料

Coドープ

- ・正極 $\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.24}\text{OOH}$
- ・負極 Li

試料

- ・正極 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.43}$
- ・負極 Li

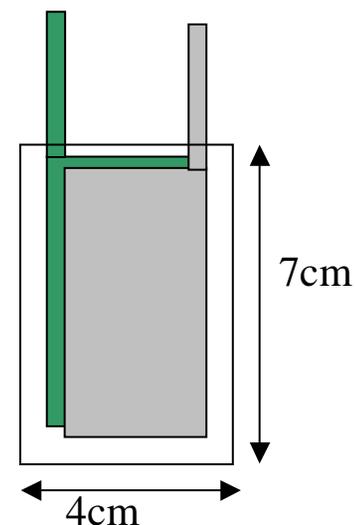
試料外観

正極 負極



試料構造

正極 負極 (Li)



XAFSジャンプ量最適になるよう設計
(電極厚み等)

測定条件(充放電)

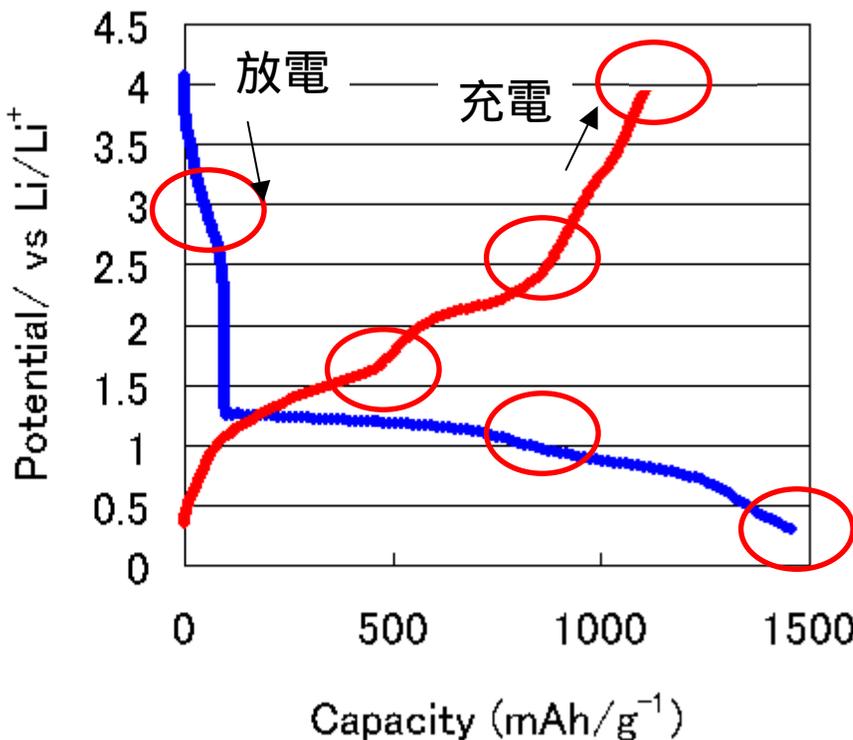
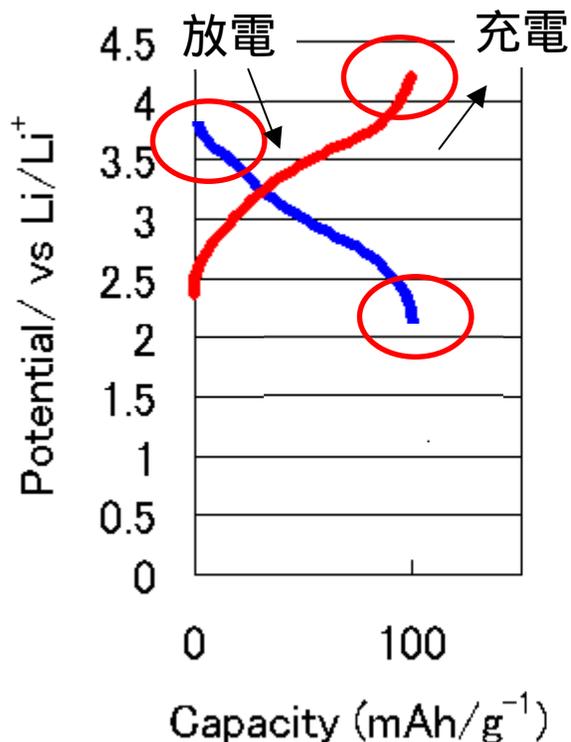
測定

各電位に保持しながら XAFS測定

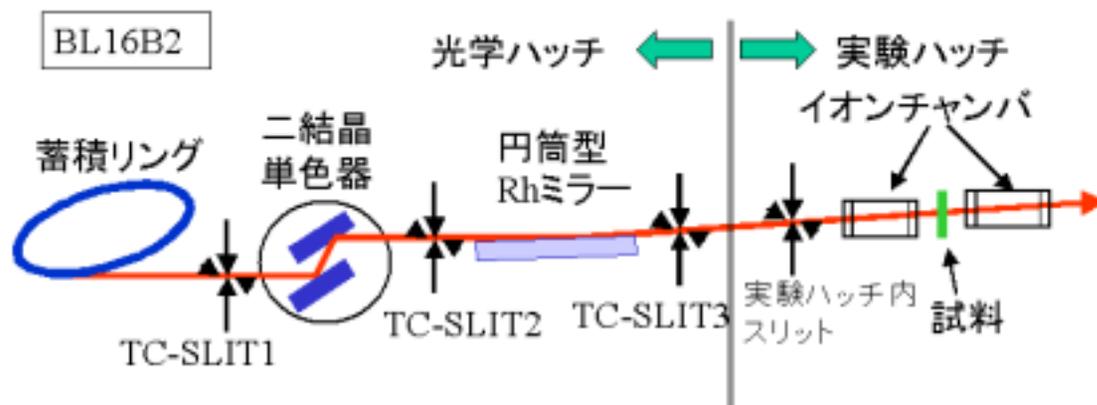
初期(3.6V) 2.2V 4.2V

NiCoOOH

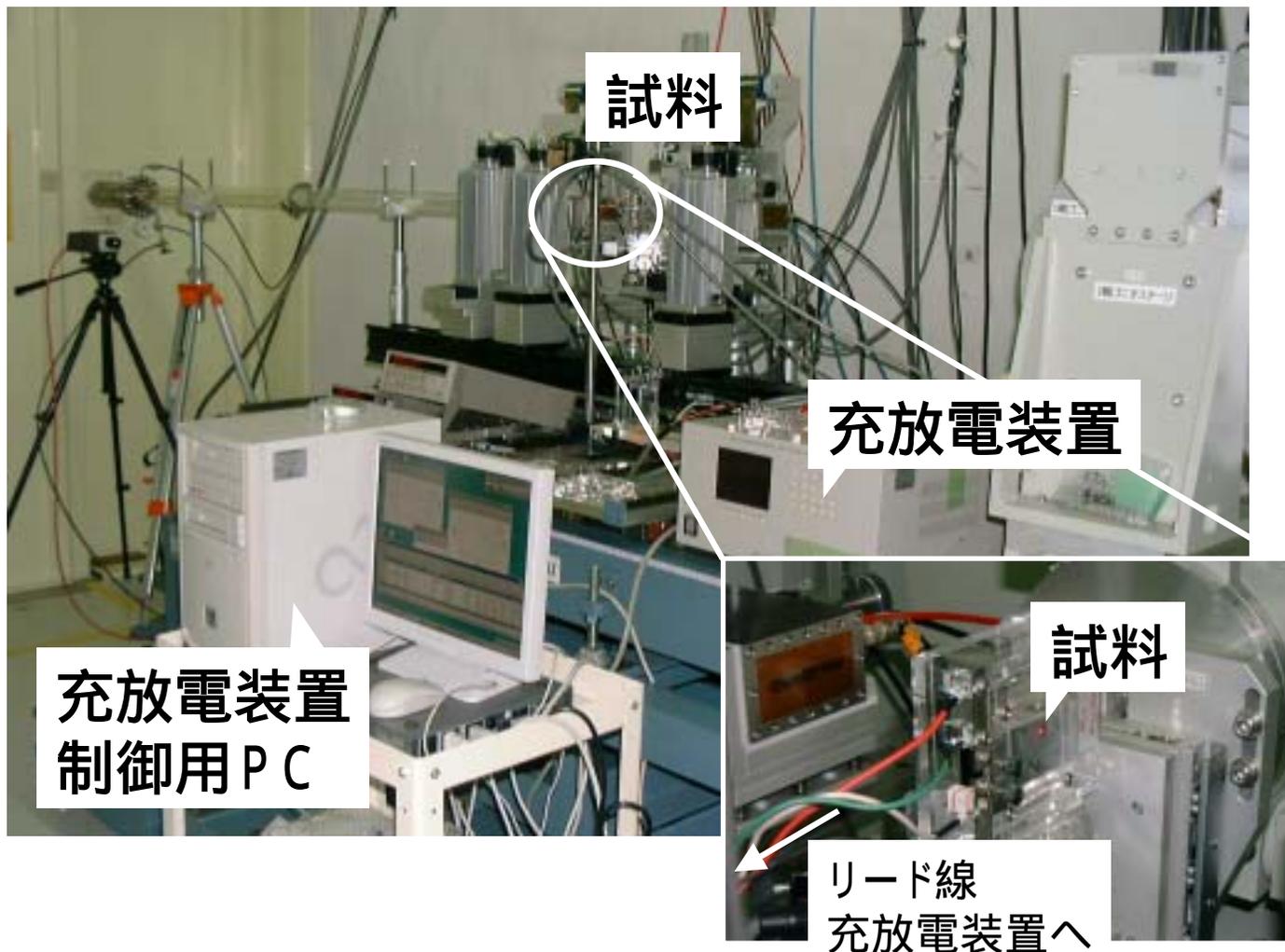
4.2V 3V 1V 0.3V 1.7V 2.5V 4V



○ : 測定点 → 結晶構造が変化?

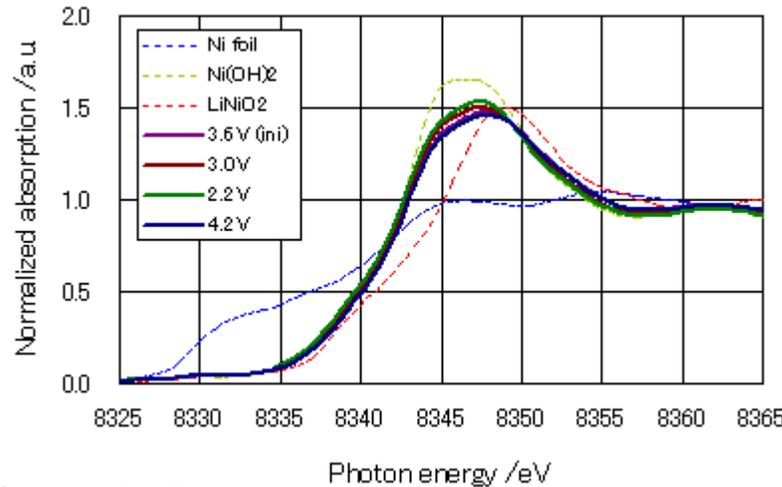


利用したビームライン。	SPring-8 BL16B2 (産業用専用ビームライン)。
単色器結晶面。	Si 111。
全反射ミラー入射角。	5 mrad。
スリット(縦幅×横幅)。	TC-SLIT1 0.5mm×15mm。 TC-SLIT2 full open。 TC-SLIT3 full open。 実験ハッチ内スリット 1mm×3mm。
イオンチャンバー。	入射光強度測定用。 長さ 17cm、 利用ガス 100% N ₂ 。 電圧 1kV。 透過光強度測定用。 長さ 17cm、 利用ガス 25% Ar-75% N ₂ 。 電圧 1kV。

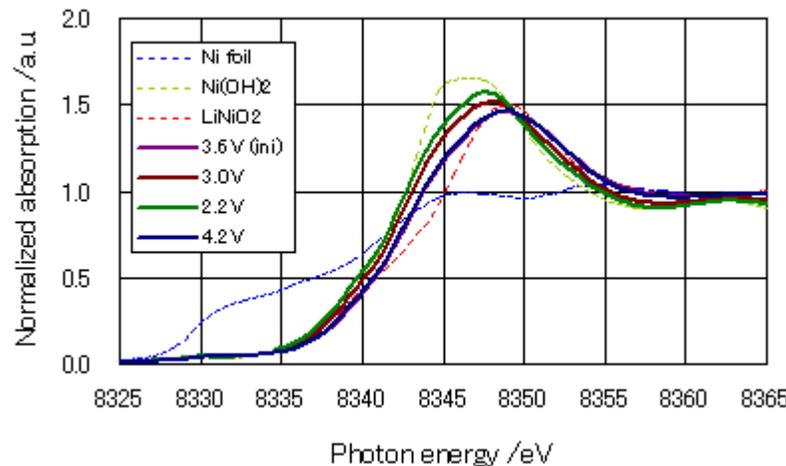


Ni K-edge

NiOOH

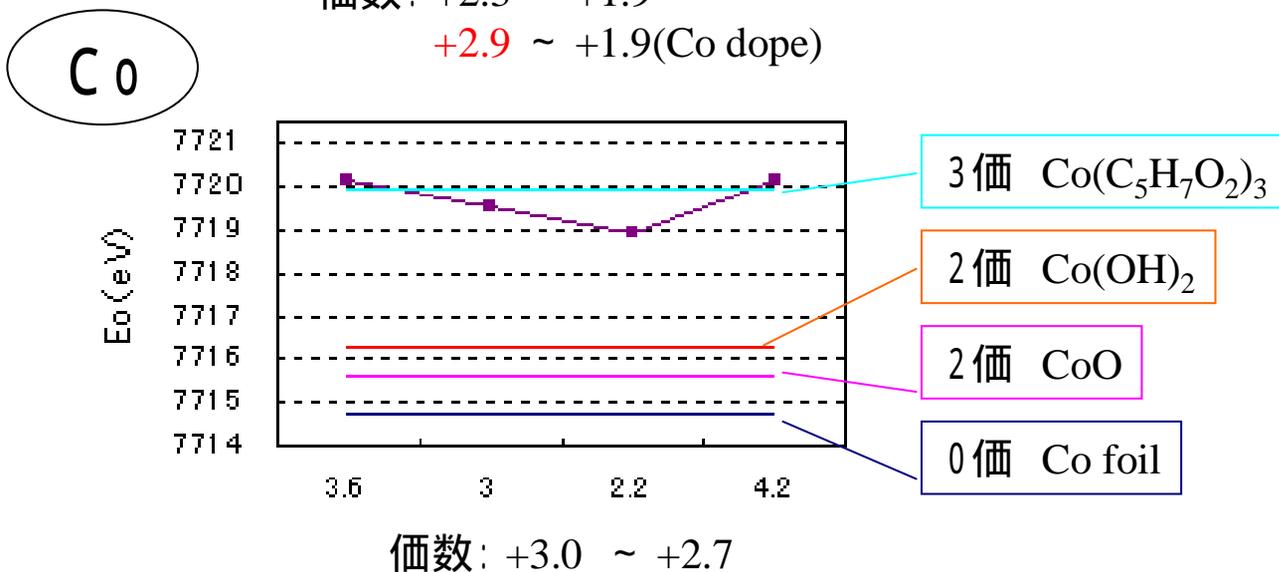
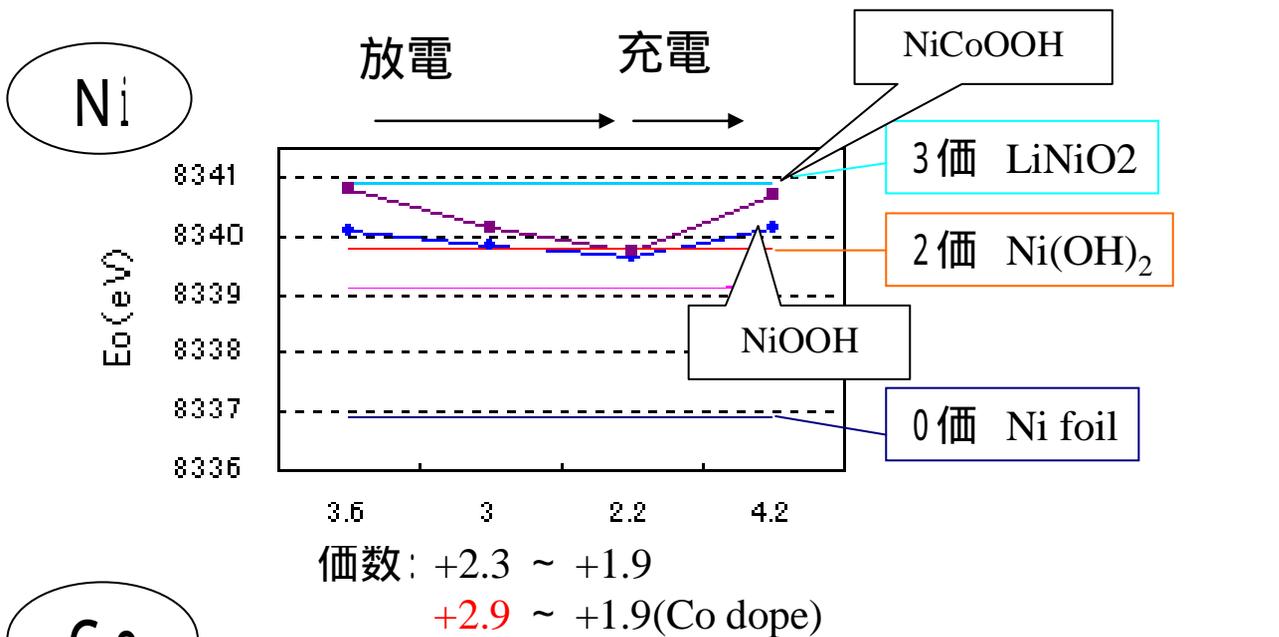


NiCoOOH



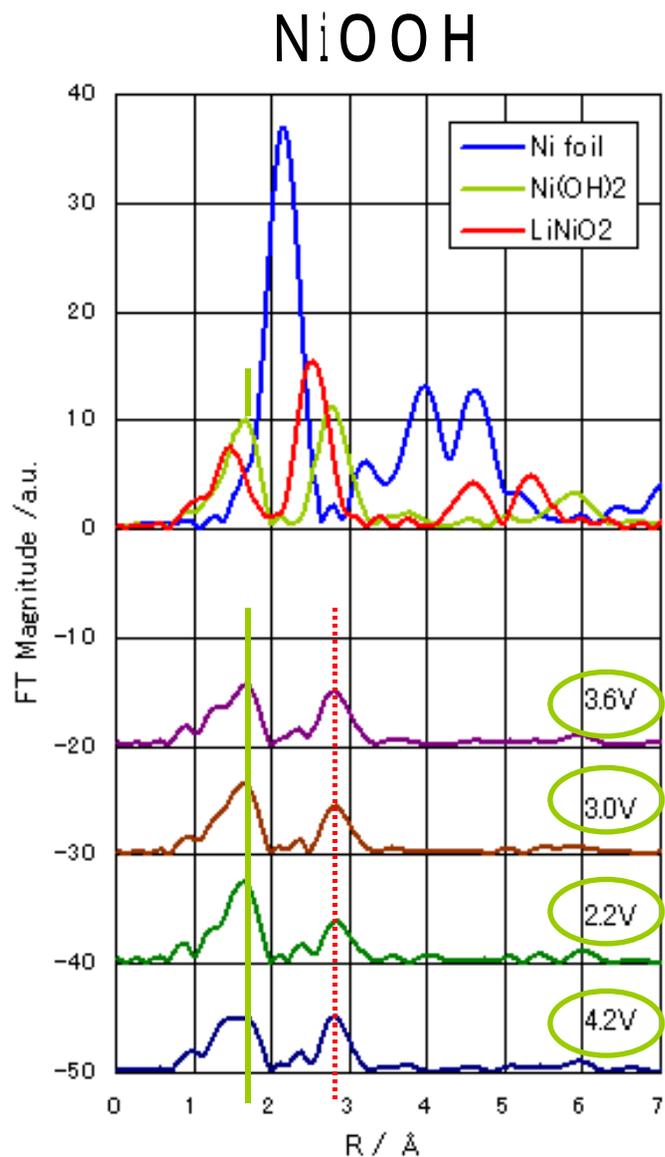
E_0 : 規格化強度0.5
となるエネルギー
とした

NiCoOOH Ni、Coのケミカルシフト (3.6 ~ 2.2 ~ 4V) 測定結果



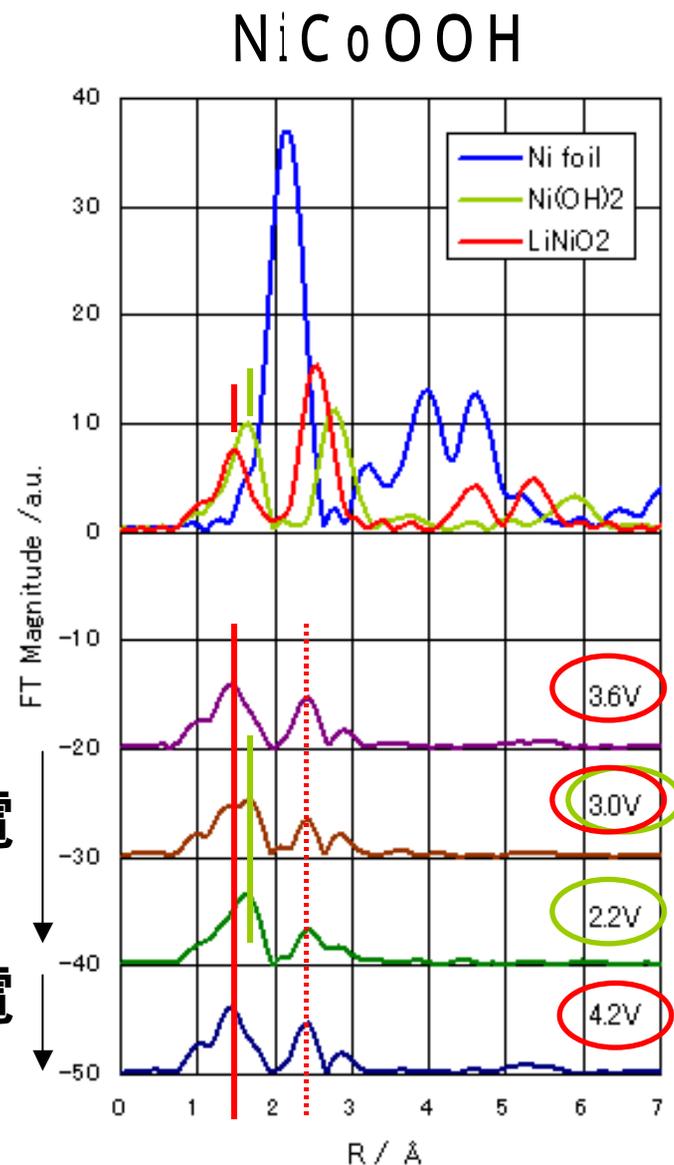
Ni動径関数 (3.6 ~ 2.2 ~ 4.2V)

測定結果

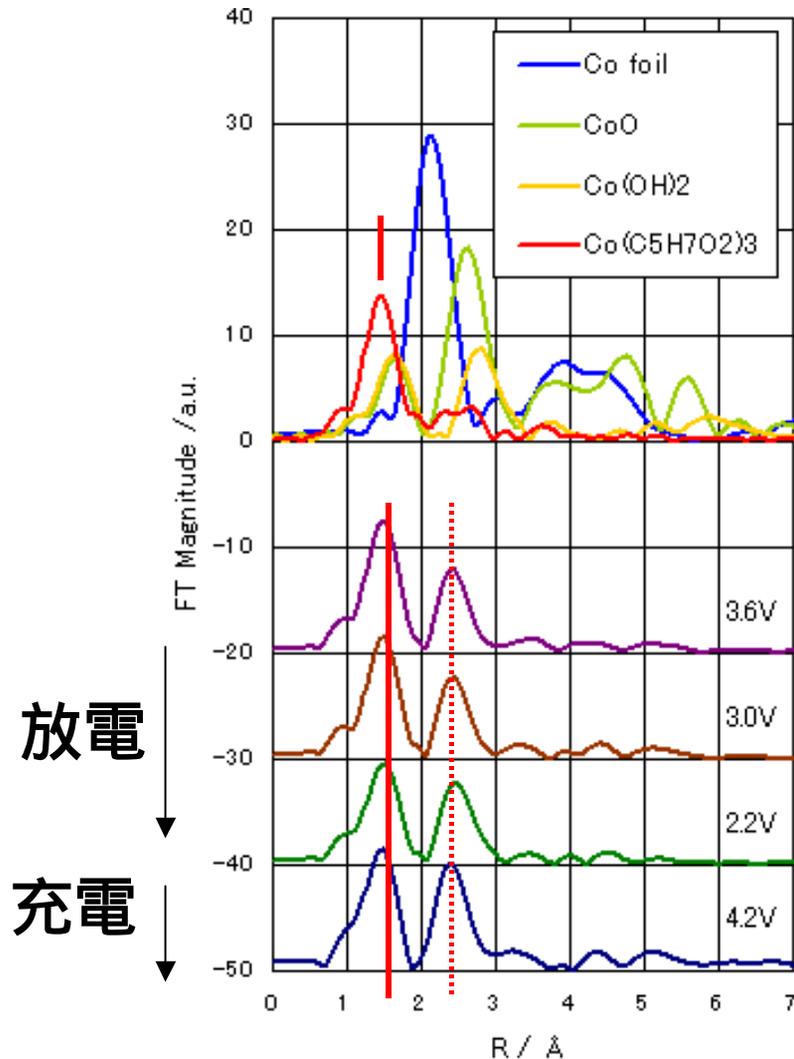


放電

充電



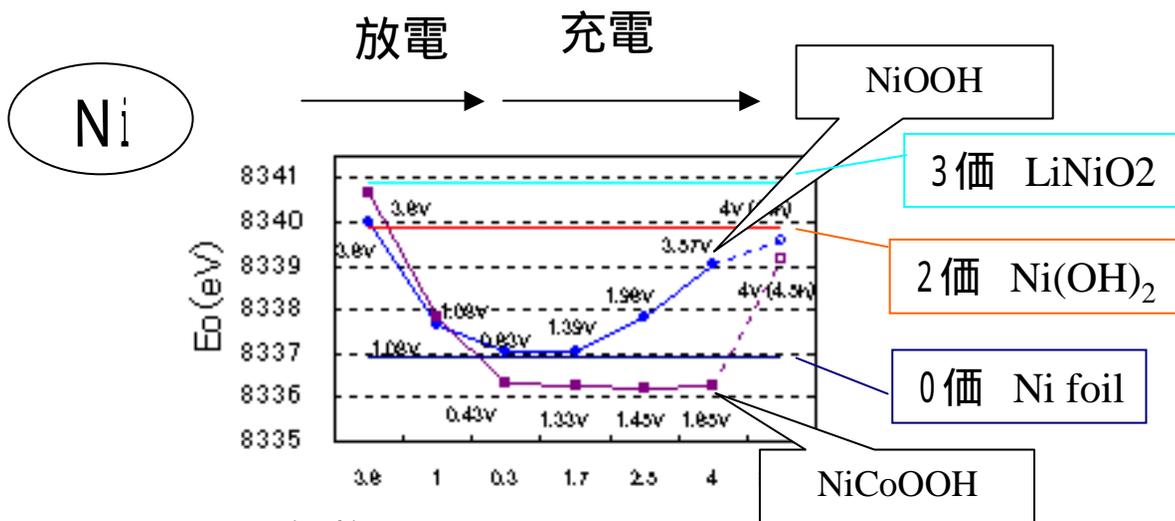
NiCoOOH



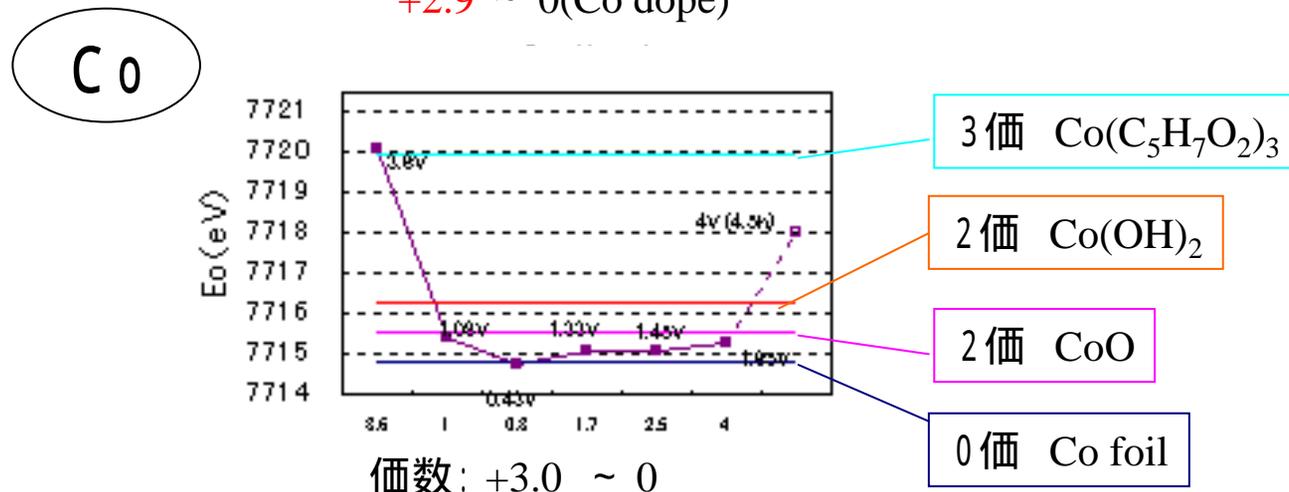
電位領域3.6 ~ 2.2 ~ 4.2Vでは

- ・おもにNiが価数変化
- ・第二近接のピーク不変
大枠の結晶構造は保持
- ・Coドーピングで、Niの価数変化大

NiCoOOH Ni、Coのケミカルシフト (3.6 ~ 0.43 ~ 4V) 測定結果



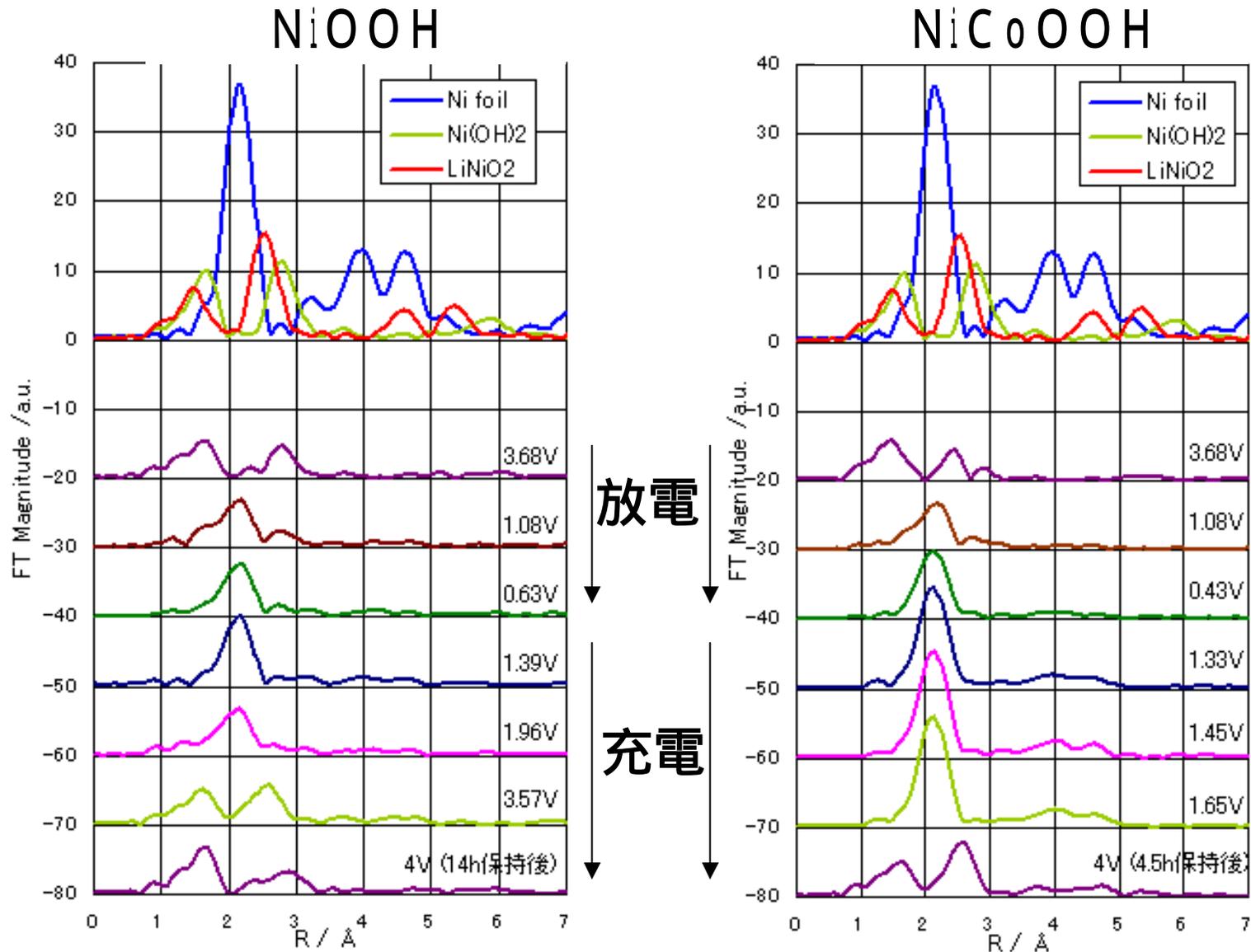
価数: +2.3 ~ 0
 +2.9 ~ 0(Co dope)



価数: +3.0 ~ 0

Ni動径関数 (3.6 ~ 0.43 ~ 4V)

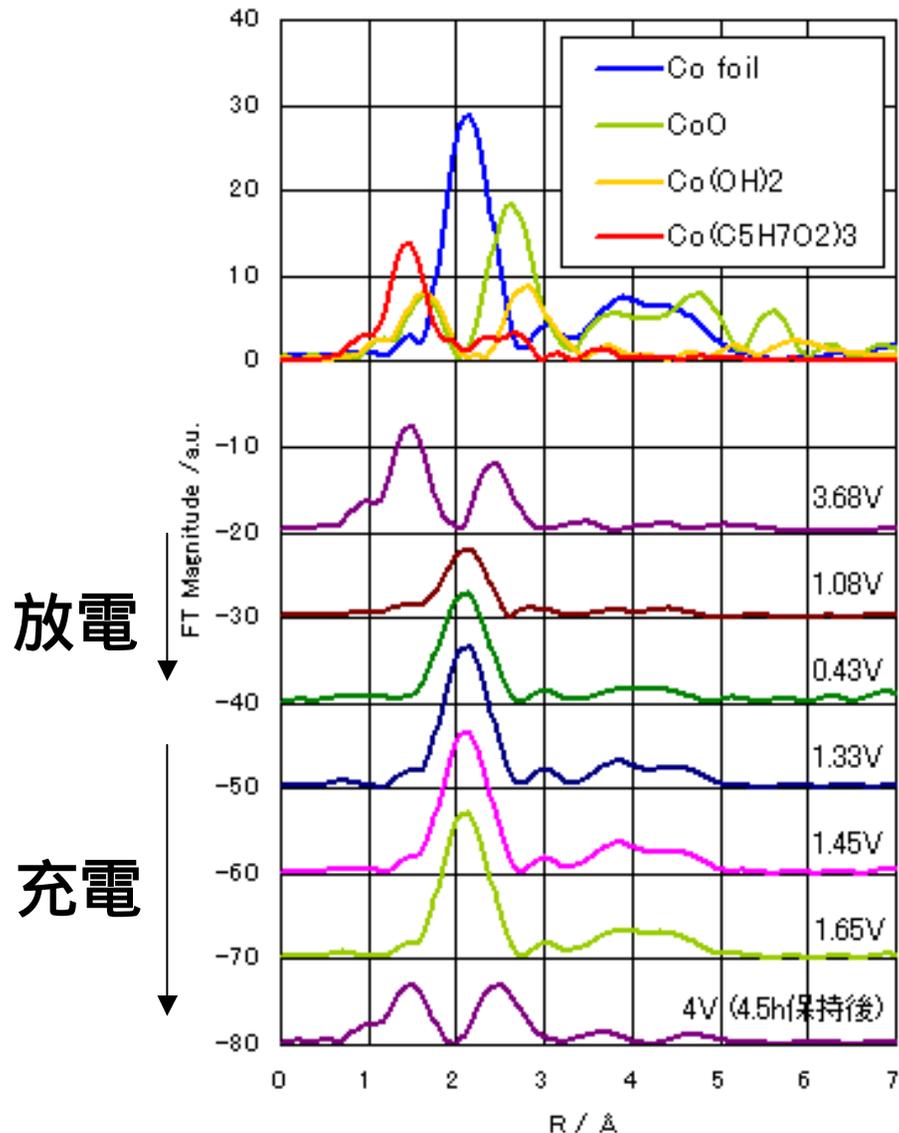
測定結果



Co動径関数(3.6 ~ 0.43 ~ 4V)

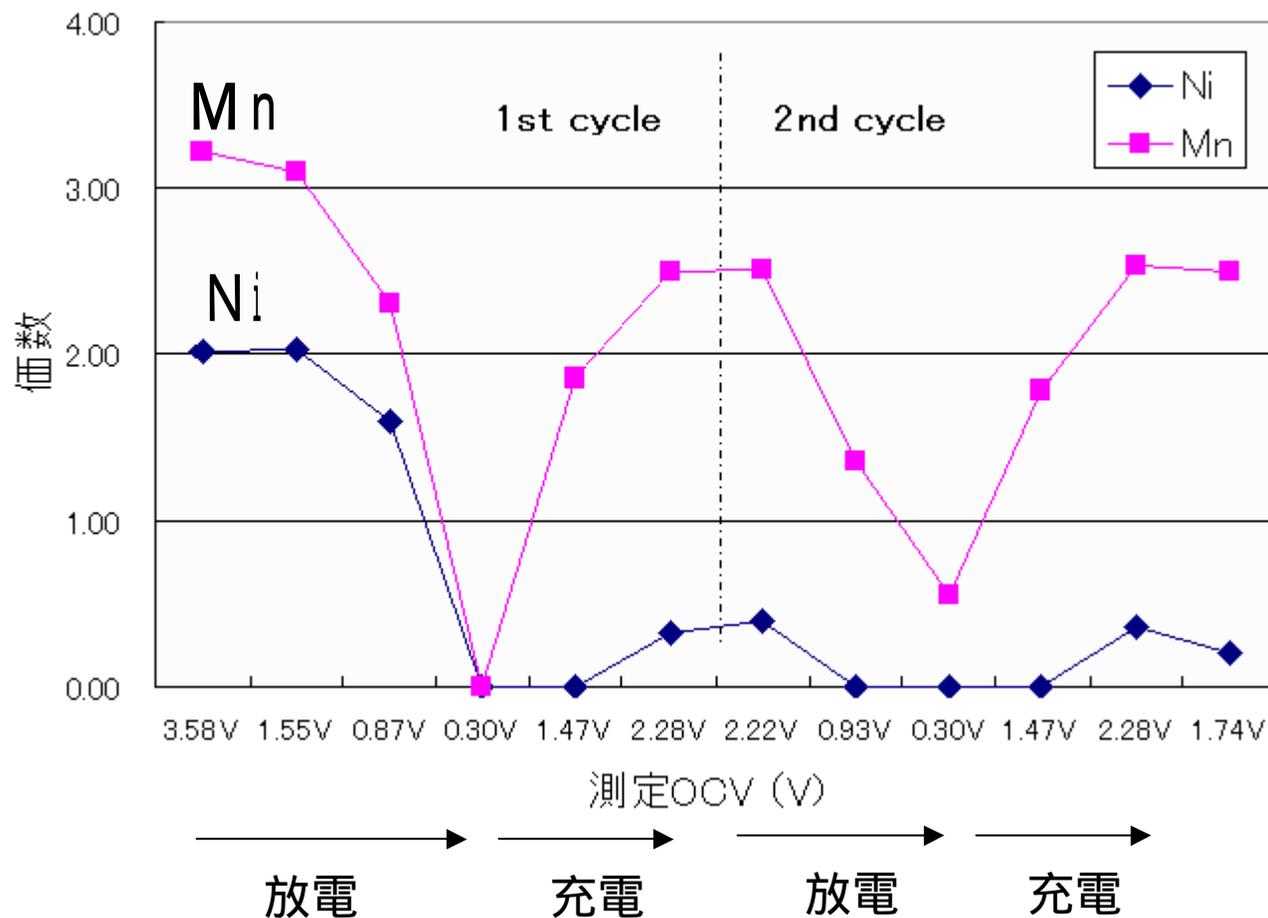
測定結果

NiCoOOH



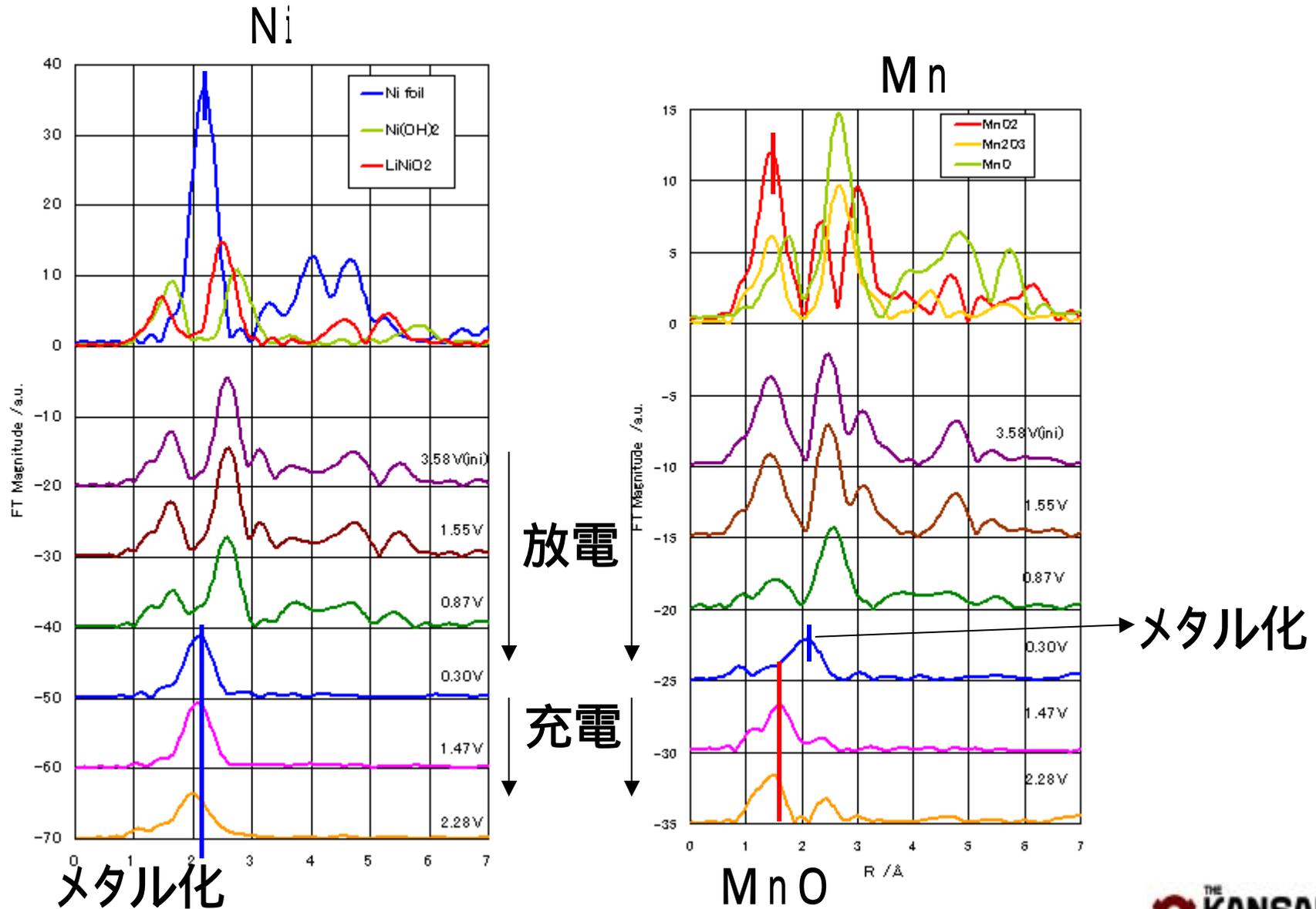
電位領域(3.6 ~ 0.43 ~ 4V)では

- ・Ni、Coともに価数変化
- ・放電状態ではNi、Coともメタル化



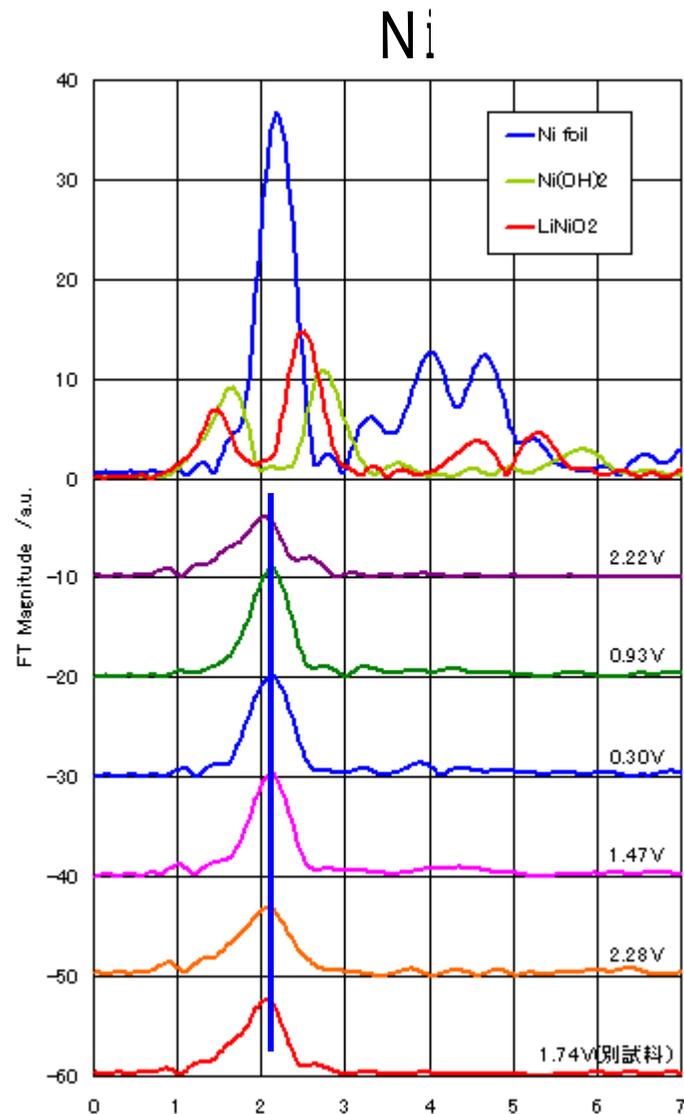
NiMnO_xのEXAFS (1st サイクル)

測定結果



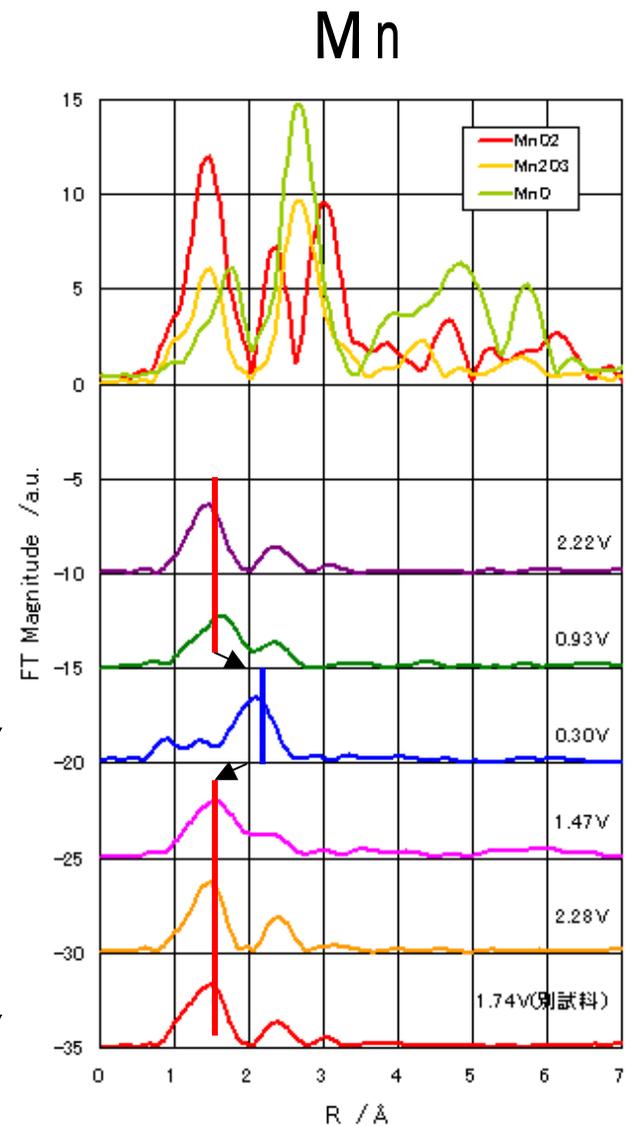
NiMnO_xのEXAFS (2ndサイクル)

測定結果



変化なし

放電
↓
↓
充電
↓
↓



変化



- ・充放電に伴い、Ni、Coともに価数変化
- ・(3.6 ~ 2.2 ~ 4.2V) では第二近接のピーク不変
大枠の結晶構造は保たれている
- ・Coドーブにより、Niの価数変化が大きくなる



容量が増加



- ・充放電に伴い、Ni、Mnともに価数変化
- ・2サイクル目は、おもにMnのみ価数変化
(Niはほぼメタル状態のまま)



2サイクル目: 放電容量低下