

XAFS新規解析手法であるMLCF法を用いた マッピングXAFSによるNi-MH正極の反応分布可視化

坂本廉¹, 田淵雅夫², 竹田晋吾³, 小西俊輔¹, 鈴木俊正¹, 加藤真樹¹, 坂本弘之¹, 永見哲夫⁴

¹プライムアースEVエナジー株式会社
²名古屋大学シンクロトロン光研究センター
³スプリングエイトサービス株式会社
⁴あいちシンクロトロン光センター

1. 背景

Ni-MHは安全性の高さから、ハイブリッド自動車のバッテリーとして広く用いられている
今後の高容量/高耐久性の設計には電池内の不均一な反応を制御するため反応分布を捉える技術が必要
⇒正極の反応分布を捉える技術を確認し均一な反応を設計

■理想的な電池
→ 均一に反応

■不均一な電池
→ 局所的な反応

劣化が促進 ⇒ 性能低下

使用大 使用小 → 劣化

使用継続

2. XAFSとNi-MH

Ni-MH充放電反応

$$\text{Ni(OH)}_2 + \text{M} \xrightleftharpoons[\text{放電}]{\text{充電}} \text{NiOOH} + \text{MH}$$

2価 (Ni(OH)₂) / 3価 (NiOOH)

Ni価数を測定することで正極の充放電状態を判別可能

■ Ni-MH正極 XAFSスペクトル

※等吸収点が存在するため二相共存反応 ⇒線形結合法でNi価数を算出するのが一般的

3. 反応分布の解析事例

■ 2次元検出器を用いての測定

捉えられる面積はビームサイズに限られる

■ LiB正極(LiFePO₄)測定例

充電 / 放電

500 μm

※(株)リガクHPより <https://www.rigaku.com/>

M. Katayama et al., J. Power Sources, 269, 994 (2014)

正極の反応分布を捉えた事例は極小領域のみ
⇒実用セル設計には、大面積の反応分布を捉えることが必要

4. マッピングXAFSにおける検討事項

■ アウトプットイメージ

電極面内各点のNi価数から分布を可視化

3価: NiOOH (充電状態)
2価: Ni(OH)₂ (放電状態)

■ 通常のNi価数算出方法

標準試料(Ni(OH)₂, NiOOH)の混合比を線形結合フィッティングで算出

問題点:
フルのスペクトルを取得すると測定に長時間を要する
ex. 80×30mmを2mm角 ⇒ 15時間

本研究:
線形結合と同等の価数算出精度を有する新規XAFS解析手法を応用

5. MLCF法とは?

※MLCF: Modified Linear Combination Fitting

■ 新規XAFS解析手法のコンセプト

5つのエネルギー点のみでNi価数を高精度に算出可能

5つのエネルギー点のみで求められる5つの項目

- 1 標準試料の混合比
- 2 エッジジャンプ量
- 3 プレエッジライン (C_L³⁺ + D_L⁴⁺ + BG)
- 4
- 5

線形結合法での解析方法

エッジジャンプ量で規格化

標準試料の混合比

解析項目は同等

6. MLCF法と線形結合法

線形結合と同等の価数算出精度

標準XAFSの解析に線形結合法を用いた場合とMLCF法を用いた場合とを比較

○: MLCF法での解析に用いたエネルギー点

値数算出

線形結合法

MLCF法

$y = 0.8681x + 0.2903$
 $R^2 = 0.9941$

7. Ni-MH正極面分布

■ MLCF法適用時のマッピングXAFS測定方法

各エネルギーでの測定点のX線吸収度を測定

測定: 60分

8250eV 8350eV 8377eV 8390eV 8477eV

※各SOC(State of Charge)に調整したNi-MH正極のマッピングXAFSを測定

MLCF法による解析

MLCF法を用いたマッピングXAFSによりNi-MH正極の反応分布を可視化

SOC0% SOC20% SOC40% SOC60% SOC80% SOC100%

10mm

Ni価数

-3.2
-2.9
-2.6
-2.2
-1.9
-1.6

8. Ni-MH正極断面分布

■ マイクロビームを用いたマッピングXAFS

MLCF法は標準試料が3つ(Ni, Ni(OH)₂, NiOOH)以上のときでも解析可能
集電体であるNi金属の比率が高い箇所は黒色とした

充電によりSOC調整

放電によりSOC調整

同一のSOCでも充電/放電によって集電体付近のNi価数の傾向が異なる

200μm

Ni-MH正極断面顕微鏡写真

Ni
Ni(OH)₂+NiOOH
Ni
Ni(OH)₂+NiOOH

100μm

9. まとめ

◇MLCF法を用いたマッピングXAFSにより実用セル大面積のNiMH正極の反応分布を捉えることに成功

◇MLCF法はマイクロビームを用いたマッピングXAFSでも適用可能であり、断面の反応分布も可視化

謝辞

本研究のXAFS測定はあいちシンクロトロン光センターBL11S2で行わせて頂きました。
センタースタッフの方々の多大なるご協力に感謝致します。