



AichiSR

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

キーワード：マッピング XAFS，Ni-MH，反応分布

1. 測定実施日

2018年8月29日 BL11S2 (2シフト)

2018年9月11日 BL11S2 (2シフト)

2018年10月10日 BL11S2 (2シフト)

2018年11月15日 BL11S2 (2シフト)

2. 概要

高容量・高耐久性の電池設計には、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であり、近年その技術開発が活発である。実際の電池設計に応用するためには、実用セル級大面積の反応分布を測定する技術が望まれていた。しかし、大面積の反応分布を捉えるには面内各点の XAFS を測定する必要があり、測定に長時間を要することが課題であった。本研究では、田淵らが開発した XAFS 新規解析手法である MLCF (Modified Linear Combination Fitting) 法^[1]を用いたマッピング XAFS により実セル級大面積の Ni-MH 正極の反応分布を捉えることを試みた。MLCF 法は、エネルギー数点の XAFS スペクトルから標準試料の混合比を算出でき、大面積のマッピングにおいて測定時間を大幅に短縮することができる。

3. 背景と研究目的

高容量・高耐久性の電池設計には、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であり、近年その技術開発が活発である。これまでに、二次元検出器を用いた XAFS により LiB 正極の遷移金属の価数を測定し、反応分布を捉えた事例が報告されている^[2]。二次元検出器を用いた場合、反応分布を捉えられる面積としてはビームの大きさで制限されるため、大きくとも 1mm 角程度に限られる。今後の高容量・高耐久性の電池開発のためには実用セル級大面積の反応分布を測定する技術が望まれる。しかし、大面積の反応分布を捉えるには電極面内各点の XAFS を測定する必要があるため、測定に長時間を要することが課題であった。

本研究では、田淵らが開発した XAFS 新規解析手法である MLCF (Modified Linear Combination Fitting) 法を用いたマッピング XAFS により実用セル級大面積の Ni-MH 正極の反応分布を捉えることを試みた。MLCF 法は、5 点ほどのエネルギーの XAFS スペクトルから標準試料の混合比を算出できるため、大面積のマッピングにおいて測定時間を大幅に短縮することが可能である。さらに、混合比と同時にスペクトルのプレエッジラインとエッジジャンプ量も推定するので、通常の線形結合法と同様の高い精度で標準試料の混合比を算出可能と期待される。Ni-MH 正極においては 2 価である Ni(OH)₂ (放電状態) と 3 価である NiOOH (充電状態) の 2 相反応で充放電が進行するので、標準試料を Ni(OH)₂ と NiOOH とし、その混合比を算出することで充放電の状態を推定することが可能である。

4. 実験内容

マッピング XAFS において面分布測定用のサンプルは、所定の SOC (State of charge : 充電率) に充電し分解した Ni-MH 正極板から正極活物質を有機テープに転写することで作製した。断面分布測定用のサンプルは、充電または放電により SOC60%に調整した Ni-MH 正極板を樹脂包埋しダイヤモンドワイヤーソーにより厚さ 1mm 程度の薄片とすることで作製した。

XAFS 測定は、あいちシンクロトロン光センターBL11S2 で行った。標準 XAFS の測定は 1 測定あたり 1 分間で Ni の K 端近傍を測定した。マッピング XAFS の測定は、所定の X 線エネルギーに固定しサンプル面内をスキャンすることで、面内各点の測定エネルギーにおける吸光係数を求めた。これを面分布では 5 つ、断面分布では 8 つのエネルギーで繰り返し行い、MLCF 法で解析することにより Ni 価数分布を求めた。面分布では標準物質を Ni(OH)₂ と NiOOH とし、断面分布では Ni(OH)₂ と NiOOH に加え集電体である Ni の 3 成分とした。

5. 結果および考察

MLCF 法で算出される Ni 価数の妥当性を検証するため、標準 XAFS を通常の線形結合法で解析した場合と MLCF 法で解析した場合とを比較した。測定サンプルとして、Ni-MH 正極を SOC0, 20, 40, 60, 80, 100%に調整し面分布の測定と同じく有機テープに転写したものを用いた。MLCF 法の解析には、エネルギーとして 8250, 8350, 8377, 8390, 8477eV の 5 点を用いた (Fig.1)。比較した結果を Fig.2 に示す。MLCF 法で求めた Ni 価数は線形結合法で求めた Ni 価数に SOC0~100%の広い範囲でほぼ一致し、MLCF 法の価数算出精度は線形結合法と同程度に高いことが示唆された。

測定サンプルは転写したものをを用いているので、測定点ごとにサンプルの厚みが異なりエッジジャンプ量に変化する。かつ、本研究で用いた Ni-MH 正極は XAFS を測定した Ni 以外にも Co 等の X 線を吸収しやすい元素を含有するため、測定点ごとにバックグラウンドも変化している。そのような条件下においても MLCF 法と線形結合法で求めた Ni 価数は一致し、MLCF 法が実材料の測定に有効であることが窺える。

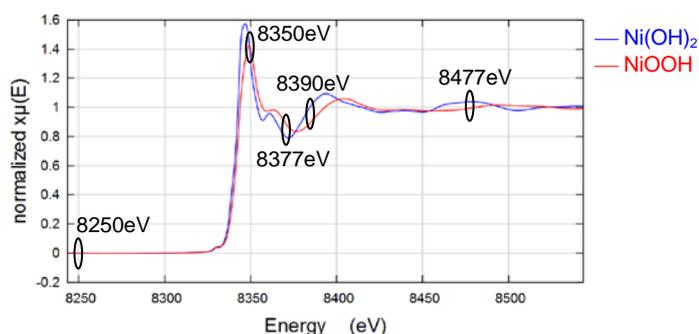


Fig.1 Ni(OH)₂ と NiOOH の Ni K 端近傍 XAFS スペクトルと MLCF 法の解析に用いたエネルギー点

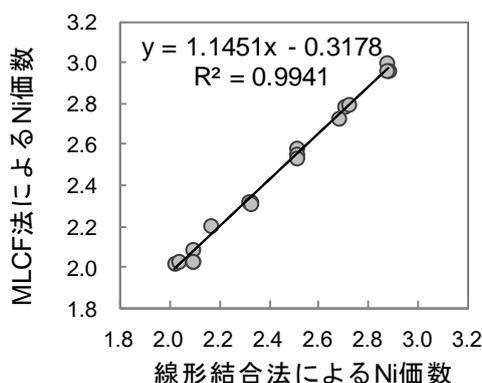


Fig.2 線形結合法と MLCF 法により算出した Ni 価数の比較

Ni-MH 正極板を SOC0%から充電により SOC0~100%に調整し、Ni 価数の面分布を測定した結果を Fig.3 に示す。SOC60%では 2.6 価付近の Ni 価数が、SOC100%では 3 価付近の Ni 価数が MLCF 法により算出され、得られた Ni 価数が適切であることが窺える。かつ、各 SOC での正極板の反応分布を捉えることができた。測定時間は 80mm×30mm の正極板を 1mm 角で測定し 60 分以内で測定を完了した。MLCF 法ではなく面内各点の標準 XAFS を測定した場合は、2400 点の標準 XAFS を測定することになり 1 点を仮に 1 分で測定すると 40 時間を要するため、MLCF 法により測定時間を大幅に短縮できたことが分かる (40 時間→1 時間)。

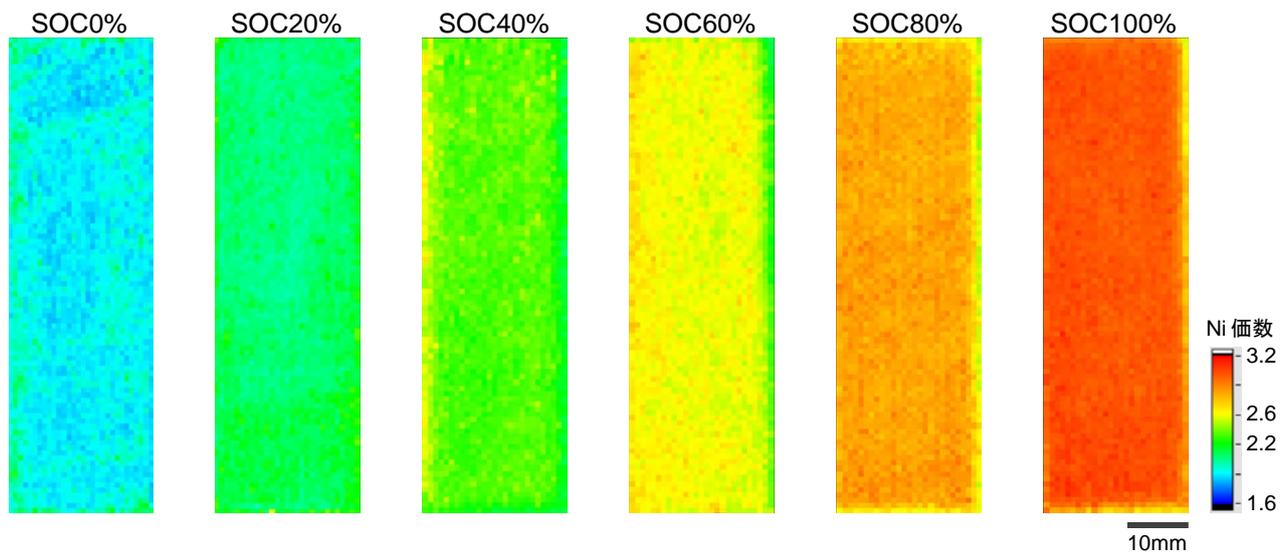


Fig.3 MLCF 法を解析に用いた Ni-MH 正極面方向のマッピング XAFS 測定結果

次に、充電と放電により SOC60%に調整した正極の断面方向を、マイクロビームを用いたマッピング XAFS により測定した。MLCF 法は線形結合法と同様に 3 つ以上の標準物質でも解析可能であるため、個々の測定点の集電体 Ni の比率も算出した。Ni 比率が高く算出された箇所は黒色とし、得られた断面方向の反応分布を Fig.4 に示す。充電により SOC 調整した場合は集電体 Ni に近い活物質の Ni 価数が内側に比べ高いのに対し、放電側ではその逆となった。以上より、Ni-MH 正極において、活物質の充放電反応が集電体 Ni 付近から起こっている様子を可視化することができた。これは活物質内でのプロトンの拡散が反応の律速となっているため、集電体 Ni 付近から反応が起こっていると考えられる^[3]。

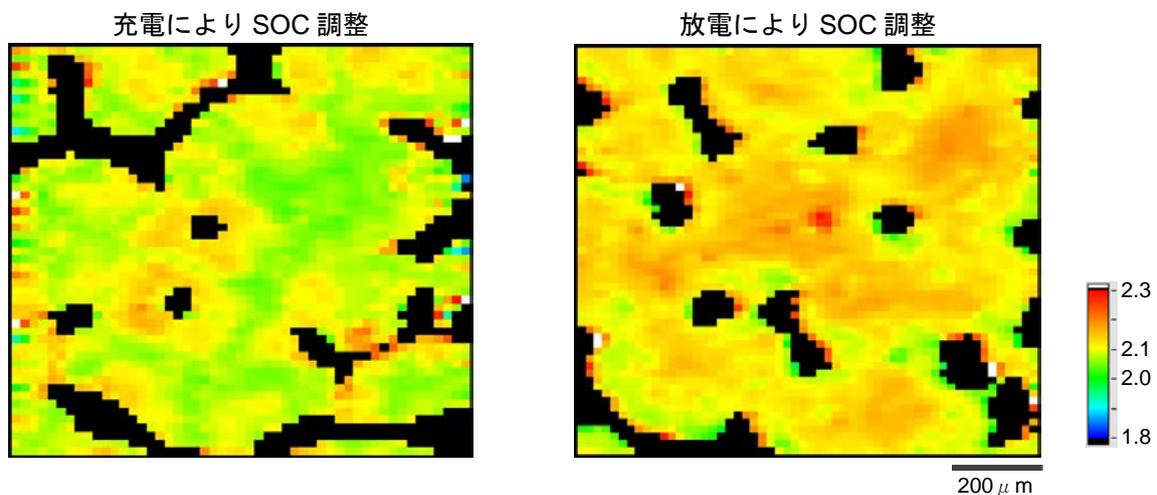


Fig.4 MLCF 法を解析に用いた Ni-MH 正極断面方向のマッピング XAFS 測定結果

6. 今後の課題

本研究では MLCF 法を用いたマッピング XAFS により、実用セル級大面積の Ni-MH 正極の反応分布を可視化できることが明らかとなった。しかし、測定はすべて *ex-situ* で行っているため、より実際の電池の作動中に近い状態を捉えるためには *in-situ* での測定が必要となる。現状、1 サンプルあたりの測定に 60 分を要しているため (分解能を半分に落としたとしても測定時間は 30 分)、*in-situ* で測定した場合には 60 分間に反応分布が緩和することが懸念される。したがって、今後の課題として測定時間のさらなる短縮化を図らなければならない。

7. 参考文献

1. ”MLCF(modified linear combination fitting)法の紹介”. Materials related to AichiSR BL5S1.
<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php?id=mlcf%E6%B3%95%E3%81%AE%E7%B4%B9%E4%BB%8B>,
(参照 2019-01-07)
2. M. Katayama *et al.*, *J. Power Sources*, **269**, 994 (2014)
3. R. Barnard *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 109 (1980)