

第 17 回 SPring-8 産業利用報告会

第 11 回 豊田ビームライン研究発表会

豊田中央研究所発表予稿集

日 時

2020年 9月 3日 (木) 16:50 - 18:30

場 所

**神戸国際会議場 1階 メインホール
(兵庫県神戸市中央区港島中町 6-9-1)**

豊田中央研究所発表内容

口頭発表：9月3日(木) 16:50-17:41 神戸国際会議場 1階 メインホール

- TO-1 無歪み Li イオン電池材料のオペランド XRD/XAS 測定
○向 和彦
- TO-2 LiB 電極の電子/イオンパス構造制御のためのプレス時内部構造 3次元可視化技術の開発
○横田万里亜、草野巧巳、松永拓郎
- TO-3 固体高分子形燃料電池ガス拡散層の撥水層における液水の観察
○山口聡、加藤悟、吉宗航、加藤晃彦、長井康貴、鈴木孝尚

フリーディスカッション・タイム：9月3日(木) 17:41-18:30 神戸国際会議場

無歪み Li イオン電池材料のオペランド XRD/XAS 測定

(株)豊田中央研究所 向 和彦

緒言

高エネルギー密度・長寿命を特長とするLiイオン電池は、今日必要不可欠な電子デバイスの一つである。通常のLiイオン電池材料は、Liイオンの挿入・脱離に伴い、数%から十数%の格子体積変化(ΔV)を示す¹⁾。しかしスピネル構造を有するLi_{1/3}Ti_{5/3}O₄ (LTO)は $\Delta V = -0.22\%$ であり、“無歪み”Liイオン電池材料と呼ばれている²⁾。Liイオン電池は限られた体積で機能するデバイスゆえ、無歪み材料はより安全なLiイオン電池の設計に役立てることができる。最近、LTOのTiイオンの一部をZnイオンで置換した(Li_{1-x}Zn_x)[Li_{1/3+x/3}Ti_{5/3-x/3}]O₄ ($0 \leq x \leq 0.5$)を合成し、その充放電特性をex situ粉末X線回折(XRD)測定等で調べた。その結果、 $x = 0.25$ は $\Delta V = 0\%$ の完全なる無歪み材料であることが分かった³⁾。しかしその無歪み反応機構の詳細は不明であった。そこでオペランドXRD/X線吸収(XAS)測定を実施した。

実験

対極に金属Liを用いたハーフセルを作製し、豊田ビームライン(BL33XU)でオペランドXRD/XAS測定を行った。なおTi K吸収端とZn K吸収端双方のXAS測定を行った。

結果

図1に220、222、400回折線の変化を充放電曲線とともに示す。放電末期と充電初期で220回折線が消失し、222回折線の強度が増大した。220回折線は4配位サイトを占有したカチオンのみを反映する回折線であるため、LiイオンとともにZnイオンが4配位サイトから6配位サイトに移動していることが分かった。また220回折線と400回折線では放電末期と充電初期で低角側に回折線がシフトした。このことから格子定数が若干膨張していることが分かった。即ち、無歪みLi電池材料中ではダイナミックな構造変化が発生していることが明らかとなった。

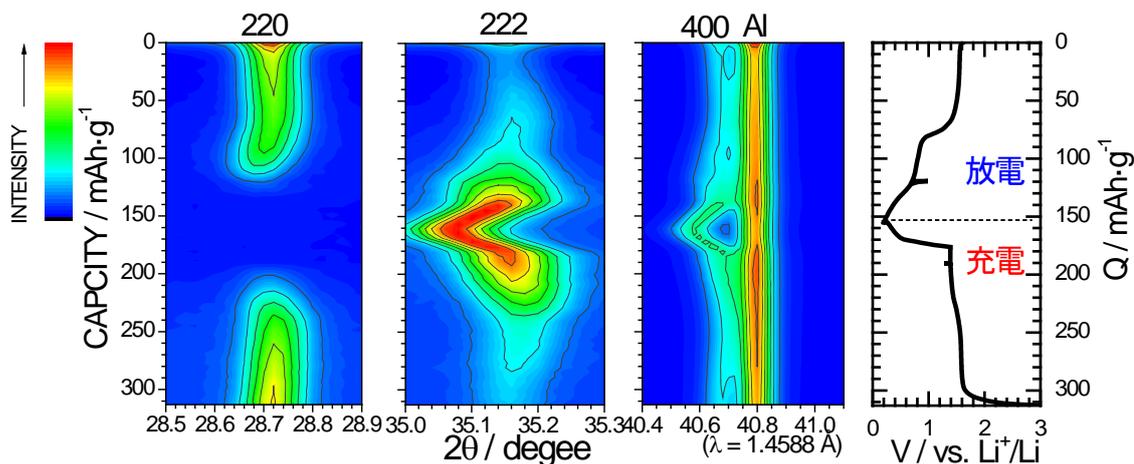


図1 $x = 0.25$ のオペランド XRD 測定結果。充放電中の 220、222、400 回折線の変化を充放電曲線(右図)とともに示した。Al の回折線は、ハーフセルの部材に用いたラミネートバッグによる。

(1) K. Mukai, *Ionics* **24**, 2181 (2018).(2) T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1431 (1995).(3) K. Mukai, *Inorg. Chem.* **58**, 10377 (2019).

LiB 電極の電子/イオンパス構造制御のためのプレス時内部構造

3次元可視化技術の開発

(株)豊田中央研究所 横田万里亜、草野巧巳、松永拓郎

はじめに:

リチウムイオン二次電池電極は、リチウムイオンを脱挿入する活物質と導電助剤やバインダーから構成される。電子伝導、イオン伝導の観点から、多孔質である電極膜内の粒子配置制御は性能の高度化において非常に重要である。電極内の最終的な粒子配置は、プレス工程によって決まる。そのため、電池の性能/電極構造の制御技術構築において、プレス時の電極内部構造の可視化は不可欠である。そこで、プレス時の電極構造形成を直接可視化するために、放射光 X 線ラミノグラフィー用の圧縮セルを作製した。

実験:

実際のプレス工程を模擬するため、150 MPa の圧縮強度と高い X 線透過率を両立する材料を選択し、圧縮セルを設計した。ラミノグラフィー実験時の粒子界面における X 線の屈折の影響を防ぐため、試料-検出器間距離を 20 mm 以下に近づけられることを指針とした(図 1)。また圧子端部における粒子の流出を無視できるよう、圧縮面を粒子サイズより十分大きい直径 5 mm の円形とした。製作したセルの性能評価には、直径 10 μm のシリカ粒子を用いた。X 線ラミノグラフィー実験は、SPring-8 BL33XU にて実施した。X 線エネルギーは 29 keV とし、撮影画素サイズは 0.325 $\mu\text{m}/\text{px}$ にて撮影を行った。また、画像の鮮鋭度の比較参照として、内径 1.02 mm、外径 1.50 mm のガラスキャピラリー中のシリカ粒子を、13.7 mm の試料-検出器間距離で CT 観察した結果を用いた。

結果:

作製した圧縮セルを用いて、シリカ粒子粉体層を圧縮したところ、設計した 150 MPa まで圧縮応力を印加できることを確認した。図 2 に、シリカ粒子の CT 断面像及び作製した圧縮セルを用いたラミノグラフィー断面像、及び各再構成像の輝度値ヒストグラムを示す。参照測定であるガラスキャピラリーを用いた CT 断面像と同様、作製した圧縮セルを用いたラミノグラフィー観察においても、シリカ粒子が鮮明に捉えられていることがわかる。輝度値ヒストグラムを比較しても、空隙とシリカ粒子由来のバイモーダル形状となっており、粒子の境界が鮮明に観察できていることがわかる。また、粉体の空隙率と圧縮応力が示す圧縮曲線は、質量と体積から求めたマクロな値を用いた場合と、今回得られた像の二値化処理から得られた空隙率の平均値を用いた場合とで一致する結果を得た。

以上より、作製した圧縮セルにより、圧縮応力 150 MPa が負荷できること、及び 10 μm サイズの粒子粉体層の 3次元内部構造を鮮明に観察できることを確認した。

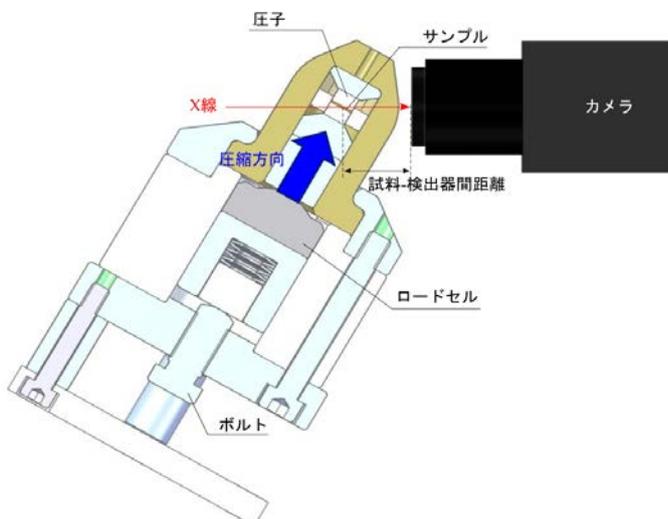
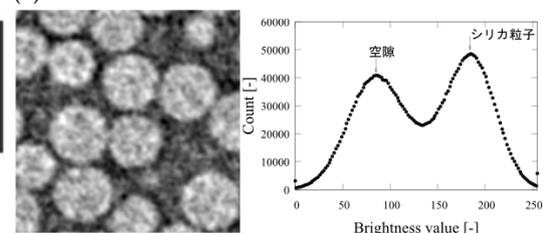


図 1 圧縮セルの断面図

(a) ガラスキャピラリー中のCT観察結果



(b) 圧縮セル中のラミノグラフィー観察結果

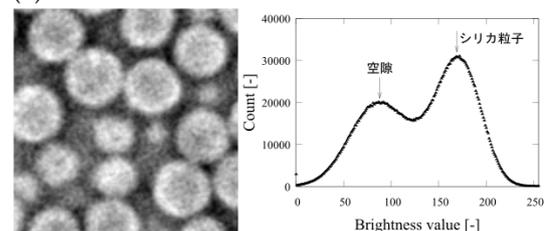


図 2 再構成像の断面図及び輝度値ヒストグラムの比較

固体高分子形燃料電池ガス拡散層の撥水層における液水の観察

(株)豊田中央研究所 山口聡、加藤悟、吉宗航、加藤晃彦、長井康貴、鈴木孝尚

はじめに:

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, 以下 PEFC)は、発電に伴いカソード側触媒層で水が生成される。その生成した水の多くは液体や気体の状態で、基材と撥水層からなるガス拡散層(Gas Diffusion Layer、以下 GDL)を通して流路へ排出される。高負荷運転時などで大量の液水がカソード GDL 中に滞留するフラッディングにより、触媒層への酸素ガスの拡散が阻害され、発電性能低下を引き起こす。そのため、PEFC の出力向上には GDL における排水性とガス拡散性の両立が重要である。特に触媒層に対向している撥水層は、排水に重要な役割を担っていると考えられる。

撥水層は撥水加工された非常に細かいカーボン粒子からなり、ナノスケールから数百 μm の細孔を有する多孔体である。これまで、GDL に水圧入することで発電中の刻々と変化する GDL 内の液水分布を模擬し、撥水層中の数十~100 μm の細孔中の液水の動的挙動を in-situ の X 線 CT で可視化した。ただし、数十~数百 nm の細孔での液水は観察できておらず、推測の域を脱しない。今回、撥水層中の数十~数百 nm の細孔での液水の状況を直接観察するため、撥水層を模擬した多孔体材料中の細孔の液水を X 線ナノ CT で観察した。

実験方法:

試料: 撥水層を模擬した撥水性多孔体。カーボン粒子(一次粒子径 30 nm)と撥水性である Polytetrafluoroethylene(以下 PTFE)粒子(一次粒子径 500 nm)を混合し、内径 60 μm のガラスキャピラリー内に充填、焼成して作製した。多孔体への液水の供給は、空気中の水分をキャピラリー内の多孔体で結露させることで行った。

ナノ CT 計測システム: SPring-8 豊田ビームラインに構築した(図 1)。照明光学系に疑似ケーラー照明、対物レンズに apodization フレネルゾーンプレート、位相コントラストを得るために Zernike 位相板を備え、検出器にファイバーカップリング型の X 線カメラ(ピクセルサイズ 6.5 μm)とした。入射 X 線を 8 keV、対物レンズと検出器の距離を 9.5 m とすると、実効ピクセルサイズは 70 nm が得られた。ナノ CT 計測は、各露光時間を 0.1 秒、0~180° 回転の間に 1800 枚撮影し、1 測定当たり 4 分で行った。

結果:

図 2 に、結露処理を行った試料の再構成断面像を示す。黒い粒状の像は、多孔体材料(カーボン粒子または PTFE)であり、背景の灰色部は空気の領域である。図 2 の中央部に確認できる円形の像が液水である。ほかの方向からの断面像でも円形であるため、この液水は球形である。一次粒子径 30 nm のカーボン粒子を含む撥水性多孔体内の液水は球形であることが直接観察できた。

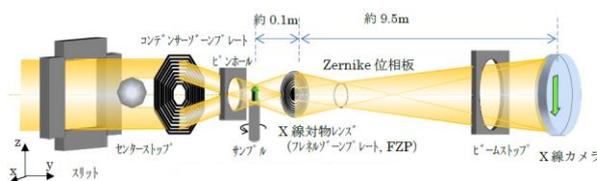


図 1 X 線ナノ CT 計測システム概略図

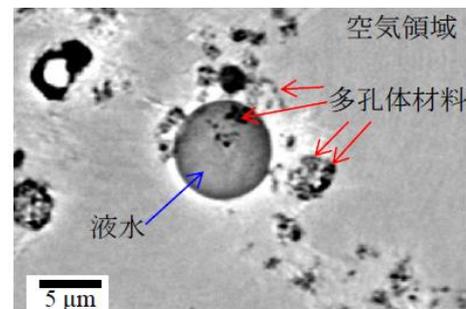


図 2 結露処理した多孔体のナノ CT 再構成断面像