

# 第18回 SPring-8 産業利用報告会

## 第12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

口頭発表 : 2021年 9月 1日 (水) 12:10 - 12:50

ポスター発表 : 2021年 9月 2日 (木) 9:30 - 10:25/ 10:30 - 11:25

#### 場 所

口頭発表 : 神戸国際会議場 3階 国際会議室

ポスター発表 : 神戸国際会議場 3階 レセプションホール

## 豊田中央研究所 発表内容

**口頭発表：9月1日(水) 12:10 - 12:50 神戸国際会議場 3階 国際会議室**

- TO-1 放射光X線ラジオグラフィによる燃料電池内部の液水可視化  
○加藤 晃彦、加藤 悟、山口 聡、鈴木 孝尚、長井 康貴
- TO-2 In-situ XRD/XAFS を用いた無秩序岩塩型  $\text{LiMnO}_2$  正極の構造解析  
○馬原 優治、牧村 嘉也、岡 秀亮、中野 広幸、田島 伸、野中 敬正、佐々木 徹

**ポスター発表：9月2日(木) 9:30-10:25 / 10:30-11:25 神戸国際会議場 3階 レセプションホール**

- P42/T-01 二次元分解 XAFS による自動車用触媒のガス拡散性解析  
○山本 敏生、後藤 能宏、野中 敬正、岩崎 正興
- P32/T-02 急速充放電を可能にする新たな要因 - $\text{LiFePO}_4$ におけるオペランド XAS/XRD 測定-  
○宇山 健、野中 敬正、向 和彦
- P39/T-03 二酸化炭素の電気化学的還元によるエタノール生成反応前後における  $\text{Cu(I)}$  核配位高分子の電子状態検討  
○坂本 直柔、野中 敬正、西村 友作、大橋 雅卓、石田 亘広、北住 幸介、加藤 雄一、関澤 佳太、森川 健志、荒井 健男
- P37/T-04  $\mu\text{XRD}$ による SOFC (固体酸化物形燃料電池) 界面解析  
○藤田 悟、野崎 洋、人見 卓磨<sup>1)</sup>  
1) (株) デンソー
- P33/T-05 リチウムイオン電池の X 線ラマン散乱分光解析  
○野中 敬正、西村 友作、近藤 広規、木本 康司
- P40/T-06 X 線 CT 法を用いた粉体試料中の溶媒分布観察  
○草野 巧巳、横田 万里亜、代永 彩夏、松永 拓郎
- P53/T-07 放射光ラミノグラフィによる低環境負荷部品の内部劣化評価法  
○上山 道明、岸田 佳大、木本 康司、木村 英彦

## 放射光X線ラジオグラフィーによる燃料電池内部の液水可視化

(株)豊田中央研究所 加藤晃彦、山口聡、加藤悟、鈴木孝尚、長井康貴

## はじめに:

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell; 以下 PEFC)は、図 1a に示すように発電に伴いカソード触媒層で水が生成する。この水は、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 GDL 内に液水が滞留する場合には  $O_2$  拡散が阻害され、発電性能が低下することが知られている。PEFC の発電性能をさらに向上させるためには GDL の  $O_2$  拡散性と排水性の両者を向上させる必要がある。本研究では、トヨタ自動車から発売された新型 MIRAI で採用された絞り流路を模擬した構造を用いた。絞り流路では、図 1b に示すように流路間のガス移動(クロスフロー)が生じる。クロスフローが GDL 内の液水に与える影響を明らかにするために、発電時の GDL 内液水分布を X 線ラジオグラフィーで可視化した。

## 実験方法:

セル: カソード側の流路構造のみ異なる 2 種類のセル A、B を用いた。セルは、カーボン製流路兼集電体に、カソード GDL、触媒層付き電解質膜、アノード GDL、厚さ調節用ガスケットを挟み込む構成とした。セル A にはクロスフローの生じない通常型流路を、セル B にはクロスフローの生じる絞り模擬流路を使用した。電極面積は  $0.16 \text{ cm}^2$  である。  
Operando 放射光 X 線ラジオグラフィー: SPring-8 豊田ビームラインにおいて、発電前と発電時の X 線透過像を撮影し、両者の差分からセル内部の液水分布を定量化した。入射 X 線は Si(111)の二結晶分光器で  $11.4 \text{ keV}$  に単色化した X 線を用い、セルを透過した X 線を X 線カメラ(浜松ホトニクス製)で検出した。観察視野は  $2.6 \text{ mm} \times 2.6 \text{ mm}$ (縦×横)、実効分解能は  $1.3 \text{ }\mu\text{m}/\text{pixel}$  とした。露光時間は  $1 \text{ s}$ 、露光間隔は  $0.5 \text{ s}$  とし、 $1.5 \text{ s}$  ごとに X 線透過像を撮影した。セル温度  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  で、カソードには相対湿度 80%に加湿した  $O_2-N_2$  混合ガスを  $500 \text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$  で、アノードには相対湿度 80%に加湿した  $H_2$  ガスを  $200 \text{ cm}^3/\text{min}^{-1}$  で供給し、発電を行った。

## 結果:

図 2 に、発電時のセル内部の液水分布を示す。カソード側のリブに面した GDL 内の液水を比較すると、クロスフローの生じない従来型流路(図 2a)に比べ、クロスフローの生じる絞り模擬流路(図 2b)の方が GDL 内の液水が少なかった。このことから、流路間を移動するクロスフローが GDL 内の液水量を減少させることが明らかになった。

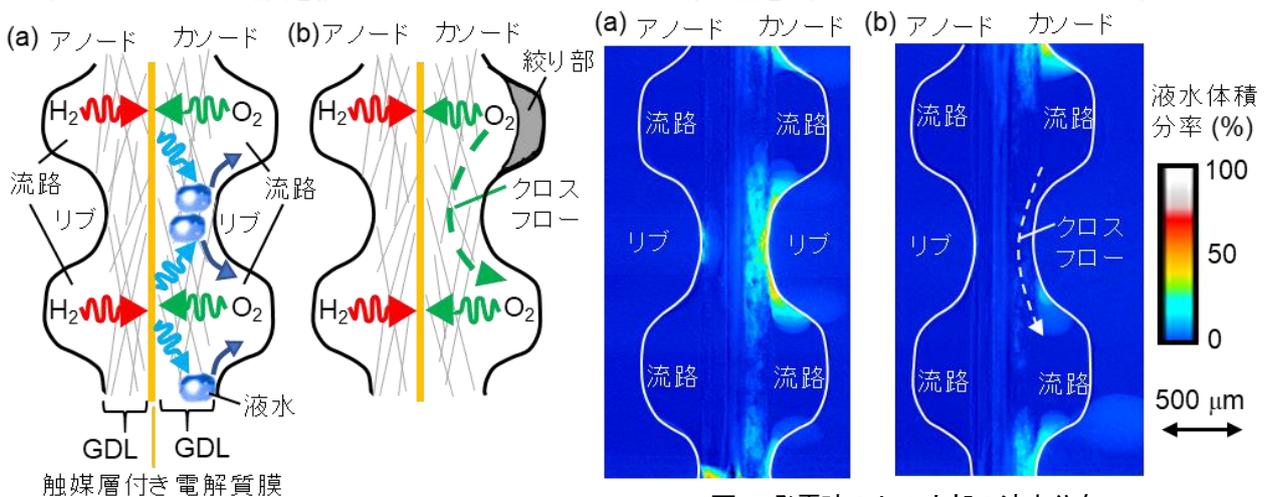


図 2 発電時のセル内部の液水分布

(a) セル A (通常型流路) (b) セル B (絞り模擬流路)

図 1(a) PEFC における発電の模式図

(b) 絞り流路におけるクロスフローの模式図

## 【謝辞】

本研究は、(株)豊田中央研究所、(株)SOKEN、トヨタ自動車(株)の 3 社で実施されました。関係者の方々に深く謝意を表します。

# In-situ XRD/XAFS を用いた無秩序岩塩型 LiMnO<sub>2</sub> 正極の構造解析

(株)豊田中央研究所 馬原 優治、牧村 嘉也、岡 秀亮、中野 広幸、田島 伸、野中 敬正、佐々木 巖

**はじめに:** リチウムイオン二次電池の正極材料として、安価で資源リスクの少ないマンガン(Mn)系酸化物正極の利用が期待される。無秩序岩塩型構造を有する LiMnO<sub>2</sub> 正極は、一般的な Mn 系正極であるマンガスピネルに比べて約 2 倍高容量である一方で、充放電サイクルの進行に伴ってマンガスピネルに特徴づけられる 4 V プラトーが出現し、充放電曲線が大きく変化するという懸念点があった。そこで本研究では、in-situ X 線回折(XRD)/X 線吸収微細構造(XAFS)測定を用いて、無秩序岩塩型 LiMnO<sub>2</sub> の充放電中および充放電サイクル試験後における構造変化を考察した。

**実験:** LiMnO<sub>2</sub> 正極(以下、LMO と表記)は、遊星ボールミルを用いて斜方晶 LiMnO<sub>2</sub> を破碎して合成した。得られた活物質粉末をアセチレンブラックおよびポリテトラフルオロエチレンと所定比で混合・ペレット化し、正極とした。負極に金属 Li を用いた in-situ ラミネートセルを作製し、SPring-8 BL33XU にて図 1 の配置で In-situ XRD/XAFS 測定を行った。終止電圧 5.0 – 2.0 V で定電流充放電を行い、その間に 10 分刻みで 8.031 keV の X 線エネルギーで 25 – 50° の範囲の XRD パターンの収集と Mn K 端 XAFS スペクトルの収集を行った。

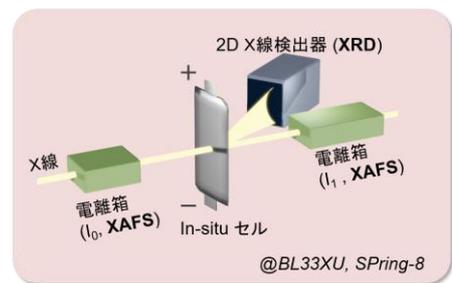


図 1 In-situ XRD/XAFS 測定の概略図

**結果:** 遊星ボールミルで合成した LMO は無秩序岩塩型構造を有していることが粉末 XRD 測定から明らかになった。In-situ XRD/XAFS 測定によって、充放電曲線(図 2(a))に対応する一連の XRD パターン(図 2 (b))と Mn K 端 XAFS スペクトルが得られた。XRD の結果から、無秩序岩塩構造由来の 200 ピークが充放電に伴って低角度側にシフトし、21 サイクル目にはマンガスピネル由来のピークが出現していないことが確認できた。200 ピークのピークフィッティングにより、充放電に伴う LMO の格子サイズの変化を調べた。初回(1cyc)と 11 サイクル目(11cyc)と 21 サイクル目(21cyc)における LMO の放電時の格子サイズの変化を調べたところ、充放電サイクルが進行するに伴って、参照正極であるマンガスピネルの格子サイズの変化の傾向に近づいていくことがわかった(図 2(c))。同時に測定した Mn K 端 XAFS スペクトルのカーブフィッティング結果からも、充放電サイクル試験後に、LMO の Mn 周辺構造はマンガスピネルの特徴に近づくことが明らかになった。

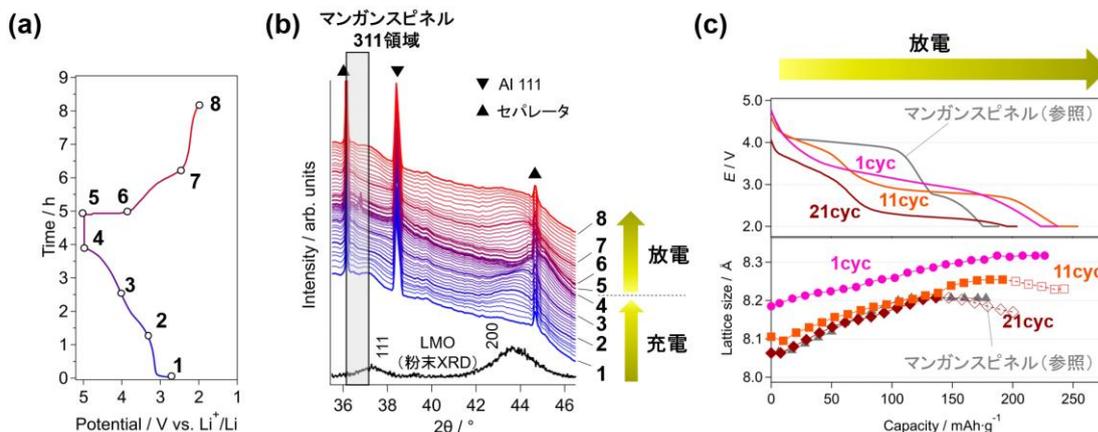


図 2 In-situ XRD/XAFS 測定で得られた LMO 正極の 21 サイクル目の(a) 充放電曲線と(b) XRD パターン。(c) LMO の初回(1cyc)、11 サイクル目(11cyc)、21 サイクル目(21cyc)、およびマンガスピネル(参照正極)における、放電時の容量に対する XRD から見積もった格子サイズの変化推移。

## 二次元分解 XAFS による自動車用触媒のガス拡散性解析

(株)豊田中央研究所 山本 敏生、後藤 能宏、野中 敬正、岩崎 正興

**はじめに:** 自動車用触媒は、モノリス基材にコートされた触媒層を空間速度の高い排気ガスが拡散することが特徴であり、触媒活性点上での反応のみならず、触媒コート層内のガス拡散性の評価手法確立が求められている。本研究では、触媒層内のガス拡散挙動を捉える評価手法を考案した。すなわち、ガス拡散に伴う触媒の状態変化を in-situ 二次元分解 XAFS で測定することで触媒層内のガス拡散挙動を時分割二次元像として可視化した。

**実験:** Rh/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒層にマクロ孔を導入した試料(pore)、およびマクロ孔を導入していない試料(no-pore)を石英反応管(内径 2.0 mm、外径 2.4 mm)にそれぞれ充填した(図 a,b)。それらをプラグフロー型反応器(内径 4.0 mm)に挿入し、500 °Cにて 1%O<sub>2</sub> から 2%CO のガスに切り替え、ガス拡散に伴う Ce の還元挙動を次の 2 通りの手法で測定した。1) 触媒の上流端面から 0.5, 1.0, 1.5 mm の位置に集光した X 線を照射し、各位置における Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup> の経時変化を Ce-K 吸収端位置から求めた(narrow X-ray、図 c)。2) 触媒に拡大した X 線を照射し、上流端面から 3.5mm までの範囲を X 線カメラで撮影し、Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup> の経時変化を Ce-K 吸収端近傍の X 線吸収強度像(エネルギー 5 点解析)から求めた(wide X-ray、図 d)。

**結果:** narrow X-ray、wide X-ray の解析結果を図 e,f に示す。CO ガス拡散に伴う Ce<sup>4+</sup> から Ce<sup>3+</sup> への還元を、narrow X-ray では時間分解能 0.2 秒/空間分解能 0.5 μm で、wide X-ray では時間分解能 0.22 秒/空間分解能 1.3 μm で捉えることができた。Ce<sup>4+</sup> から Ce<sup>3+</sup> への還元を測定することで、ガスが上流から下流へ拡散する挙動を捉えることができた。下流側における Ce<sup>3+</sup> への還元は pore の方が no-pore よりも速く、下流ほどその差が拡大した。これより、触媒層内の細孔構造の違いによるガス拡散挙動の違いを捉えることができた。以上より、本測定法はいずれもガス拡散挙動を二次元で捉えられ、特に wide X-ray を用いた測定では、ガス拡散挙動を二次元像として高い時間・空間分解能で追跡することができた。本結果より、in-situ 二次元分解 XAFS 解析は、触媒コート層内のガス拡散挙動を理解するうえで有効な評価法であることを実証した。

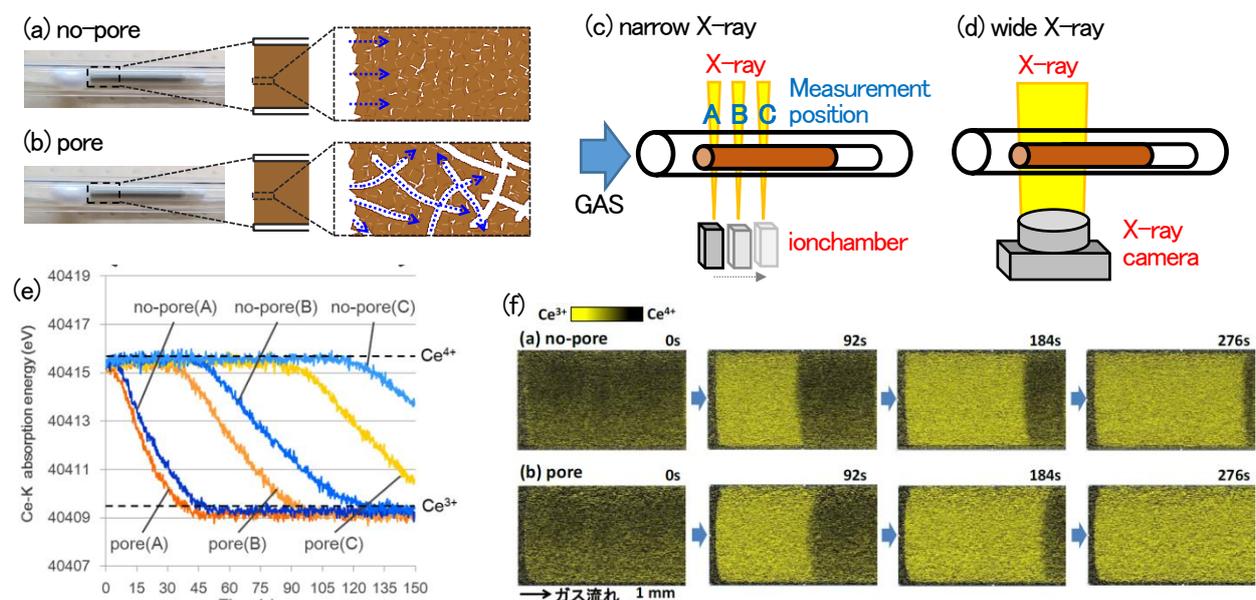


図. a,b) no-pore および pore の触媒層内でのガス拡散イメージ、c,d) 各 XAFS 測定方法の概略、e) no-pore および pore の O<sub>2</sub> → CO 切替え後の Ce-K 吸収端エネルギーの経時変化(触媒上流端面から 0.5 mm(A)、1.0 mm(B)、1.5 mm(C))、f) no-pore および pore の O<sub>2</sub> → CO 切替え後の Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>強度像の経時変化

## 急速充放電を可能にする新たな要因

-LiFePO<sub>4</sub>におけるオペランド XAS/XRD 測定-

(株)豊田中央研究所 宇山 健、野中 敬正、向 和彦

## 【緒言】

LiFePO<sub>4</sub> はリチウムイオン電池用の正極活物質の一つであり、資源豊富で供給リスクが低い Fe から構成されるため、電気自動車への適用が拡大している。更に、LiFePO<sub>4</sub> の充放電反応は Li リッチな Li<sub>1-δ</sub>FePO<sub>4</sub>(LFP)と Li プアな Li<sub>δ</sub>FePO<sub>4</sub>(FP)の 2 相共存状態で進行し大きな体積変化を伴うにも関わらず<sup>1)</sup>、LiFePO<sub>4</sub> を用いたリチウムイオン電池は急速充放電できることが知られている。オペランド X 線回折(XRD)測定によると、この高いレート特性は固溶相 Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub><sup>2)</sup>や中間相 Li<sub>0.76</sub>FePO<sub>4</sub><sup>3)</sup>を経由する非平衡な相転移挙動によると報告されているものの、その詳細は不明な部分が多かった。そこで、オペランド X 線吸収分光(XAS)/XRD 同時測定により、LiFePO<sub>4</sub> の微細な相転移変化を調べた。

## 【実験】

カーボンコートした LiFePO<sub>4</sub>(宝泉製)を用い、対極に金属 Li を備えたハーフセルを作製した。充放電時の Fe-K 吸収端 XAS スペクトルと XRD パターンを豊田ビームライン(BL33XU)にて測定した。

## 【結果・考察】

XAS スペクトル及び XRD パターンはいずれも、多変量スペクトル分解法により、LFP と FP の 2 相に分解された。Ex situ XRD 測定でも LFP と FP の 2 相共存であったため、LiFePO<sub>4</sub> は低レート(= 1/14 C)のほぼ平衡状態では LFP と FP の 2 相共存で反応が進行することが分かった。図 1 に、各 LFP と FP 相の充電と放電時の格子定数及び格子体積の差(δa<sub>0</sub>、δb<sub>0</sub>、δc<sub>0</sub>、δV<sub>0</sub>)を示す。1/14 C レートでは、全領域に対して、LFP と FP 相の δa<sub>0</sub>、δb<sub>0</sub>、δc<sub>0</sub>、δV<sub>0</sub> はほぼ 0% であった。一方、5/14 C レートの中程度の充放電速度でも LFP と FP の 2 相共存反応であったものの、LFP 相の δa<sub>0</sub> は負の値を示して最小で約 -0.1% となり、δb<sub>0</sub> は正の値で最大で約 0.1% となった。これは、LFP 相には充電中には a 軸方向には圧縮歪がかかり、b 軸方向には引張歪が発生しており、放電ではそれらは逆転することを表す。しかし、FP 相の δa<sub>0</sub> と δb<sub>0</sub> はほぼ 0% であったため、この現象は母相のヤング率の違いに影響されると考えられた。LiFePO<sub>4</sub> は b 軸方向に Li<sup>+</sup> イオン拡散経路を有することを考慮すると<sup>4)</sup>、LiFePO<sub>4</sub> は充放電中に非対称で異方的な弾性歪を発生させることにより、急速充放電を実現していることが明らかになった。

## 【参考文献】

- 1) A. K. Padhi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 1188–1194.
- 2) H. Liu et al., *Science*, **2014**, 344, 1252817.
- 3) Y. Koyama et al., *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 2855–2863.
- 4) S. Nishimura et al., *Nat. Mater.*, **2008**, 7, 706–711.

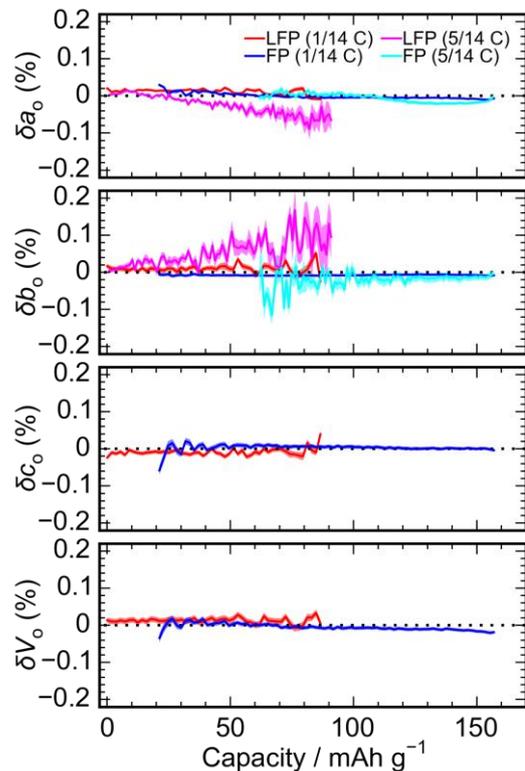


図1 LFPとFP相の充電と放電時の格子定数及び格子体積の差

## 二酸化炭素の電気化学的還元によるエタノール生成反応前後における

## Cu(I)2 核配位高分子の電子状態検討

(株)豊田中央研究所 坂本 直柔、野中 敬正、西村 友作、大橋 雅卓、石田 亘広、北住 幸介、加藤 雄一、  
関澤 佳太、森川 健志、荒井 健男

**はじめに:** Cu(I)<sub>2</sub> 核配位高分子(Cu-SCP)は二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)からエタノール(EtOH)への電気化学還元において、金属錯体触媒で最も高い生成効率を示す[1]。一方で、これまで報告されている Cu 系金属錯体触媒は反応前後で Cu(0)金属に変化するという課題があり、金属錯体触媒の構造を維持したまま EtOH を含む C<sub>2</sub> 化合物を生成することは挑戦的な課題の 1 つである。本報告では、CO<sub>2</sub> 還元反応中の Cu-SCP の構造変化の有無を確認するため、X 線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy: XAS)測定により Cu-SCP の反応前後の電子状態を調べた。

**実験:** Cu-SCP は、既報[1]の通り合成した。Cu K-edge, Br K-edge 透過 XAS 測定はアンジュレータに傾斜をつけた高速 XAS 測定で実施した。入射 X 線はチャンネルカットした Si(111)結晶で分光した。高次光除去および集光には Rh ミラー(傾斜 5 mrad [Cu K-edge], 4 mrad [Br K-edge])を用いた。XAS 測定用サンプルは、窒化ホウ素 100 mg と Cu-SCP の CO<sub>2</sub> 還元反応前後のサンプル 20 mg を混合し、めのう乳鉢で解砕した後、錠剤成形したものを用いた。

**結果:** Cu-SCP は -2.0 V vs. Ag/AgCl で 10 時間反応させると、反応開始直後は、メタン(CH<sub>4</sub>)が電流効率 50% で生成し、高い選択性を示した。水素(H<sub>2</sub>)ならびにエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)も生成し、電流効率はそれぞれ 30%、10%であった。反応時間とともに C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> の電流効率は増大し、10 時間時点で 35% となったのに対して、CH<sub>4</sub> と H<sub>2</sub> の電流効率は減少し、CH<sub>4</sub> は 20%、H<sub>2</sub> は 15% となった。また EtOH の電流効率は 10 時間時点で約 25% であった。10 時間時の EtOH 生成の部分電流密度は -10 mA/cm<sup>2</sup> であった。これは錯体触媒による EtOH 生成反応において最も高い電流効率と部分電流密度である。Cu-SCP が Cu 金属に変化せず、錯体触媒として EtOH を生成したかを反応前後の XAS 測定結果から検討した。XANES スペクトルでは、Cu(図 1)、Br 共に反応前後でスペクトルのシフトや形状の大きな変化は見られず、Cu(I)を反応前後で安定に保持していることが示唆された。また、Cu K-edge EXAFS スペクトルからも反応前後で変化しないことが確認された。計算により得られた Cu(0)クラスターの EXAFS スペクトルとも Cu-SCP のスペクトルは一致しなかった。Br K-edge EXAFS スペクトルにおいても反応前後で大きな変化はないことが確認された。上述の XANES、EXAFS 測定の結果から、Cu-SCP の Cu および Br の価数や電子状態は反応前後でほとんど変化がないことが示唆された。TEM、FE-SEM、XPS、FT-IR、XRD いずれの測定においても反応前後で Cu-SCP の状態はほとんど変化していないことを確認しており、XANES、EXAFS 測定も、これらを支持する結果であった。Cu-SCP は錯体構造を維持したまま CO<sub>2</sub> から EtOH を生成できることが示された。

[1] N. Sakamoto *et al.*, *ACS Catal.*, **2020**, 10(18), 10412–10419.

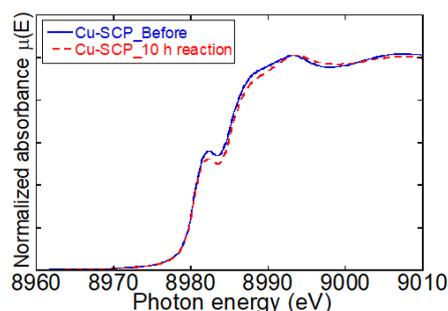


図 1 Cu-SCP の Cu K-edge XANES スペクトル

P37/T-04

2020A7024  
BL33XU

## μ XRDによるSOFC(固体酸化物形燃料電池)界面解析

(株)豊田中央研究所 藤田 悟、野崎 洋、(株)デンソー 人見 卓磨

はじめに: 固体酸化物形燃料電池(SOFC)はセラミックスから構成される燃料電池であり、700°C以上の高温作動で高効率発電を実現している。SOFCは燃料として、水素だけでなく、メタン、他のハイドロカーボンやアンモニアも使用できるため、車両に搭載される補助電源から定置型発電まで幅広い範囲の発電装置として期待できる。SOFC普及に向けて、セル耐久性の向上は必須である。とくに、電極、電解質、およびその界面における組成、結晶構造、副生成物を把握することは、セルの耐久性だけでなく信頼性に繋げることが出来る。本発表では、空間分解能の高いX線マイクロビーム法によって、セル断面における、電解質、電極、およびその界面における各構成材の結晶構造変化と副生成物相をマイクロレベルで可視化する技術を紹介する。

### 実験:

・試料 燃料極支持型 SOFC コインセルを厚み方向に切断し、さらに断面を鏡面研磨し観察面とした。電極構成(図1(a)): 空気極(LSCF)/中間層(GDC)/電解質(YSZ)/燃料極(Ni-YSZ サーマット)/支持層(Ni-YSZ サーマット)。

LSCF:(La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>、  
GDC:(Gd,Ce)O<sub>2</sub>、YSZ:Y 安定化 ZrO<sub>2</sub>

・測定条件 豊田ビームライン(BL33XU)において、

Si 311 分光結晶で単色化した 50 keV(波長 0.2478Å)の X線を、K-B ミラーで縦 1 μm × 横 1 μm に集光し、試料に 1.5° の入射角で照射した。試料からの回折 X線を試料から約 500 mm 離れた位置に設置した二次元検出器(Pilatus-300K)で計測した。さらに試料空気極膜厚方向へ 1 μm ステップで動かし、各点で 150 秒間 X線回折測定した(図1(b))。

### 結果:

図 2(a, b)は反応防止層、電解質およびその界面における XRD、SEM 結果を示す。反応防止層と電解質の界面では GDC と YSZ との反応による CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体、空気極の Sr と YSZ との反応による SrZrO<sub>3</sub>(SZO)を確認した。図 2(c,d)は電解質から支持層までの YSZ の格子定数の変化を示す。これらの格子定数の変化は Y ドープ量の変化によるもので、さらに、各層の界面付近では、各層における Y の相互拡散により、連続的な変化を示している。以上より、SOFCセル断面方向におけるマイクロオーダーでの結晶構造変化および副生成物相を可視化できることを確認した。

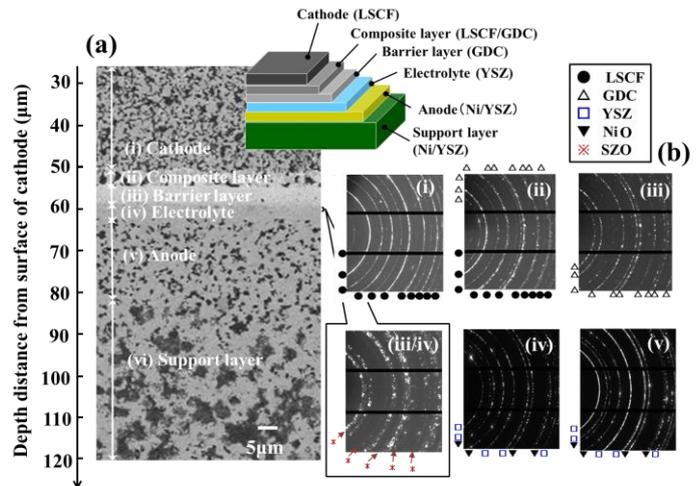


図1 (a) SOFC セル断面 (SEM 像)、(b) 回折 X線によるデバイリング

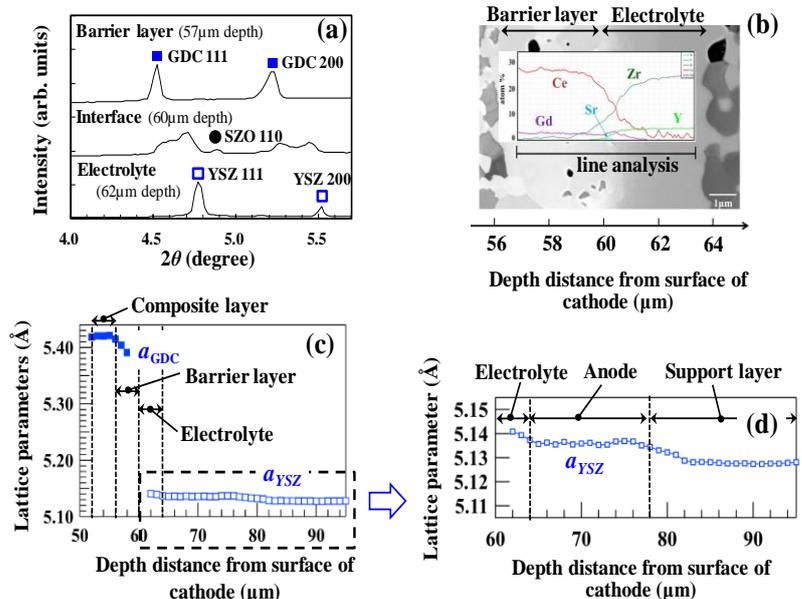


図 2(a, c, d) μ XRD、(b) SEM 結果

## リチウムイオン電池の X 線ラマン散乱分光解析

(株)豊田中央研究所 野中 敬正、西村 友作、近藤 広規、木本 康司

**はじめに:** X 線ラマン散乱分光(X-ray Raman scattering: XRS)は、透過能の高い硬 X 線をプローブとして軟 X 線吸収分光と同等の情報を得ることができる手法である。同手法を用いれば、軟 X 線吸収分光では一般的に困難である軽元素の非破壊・その場解析を容易に実現できる。我々はこれまでに、Li イオン電池黒鉛負極のその場 XRS 測定手法を開発し、電池動作中の黒鉛負極の電子状態評価が可能であることを明らかにした[1]。一方、XRS 法では、二次元検出器を活用することにより空間分解測定(イメージング XRS)も可能である。イメージング XRS 法により Li イオン電池内の Li の化学状態マッピングが可能になれば、電池信頼性の定量評価や高性能化に役立つと期待される。そこで本研究では、イメージング XRS 法を Al ラミネート封止した黒鉛負極に適用し、析出金属 Li および負極内 Li 原子の検出が可能であるか検討した。

**実験:** 試料には、サイクル試験により表面に金属 Li を析出させた黒鉛負極(Li 析出電極)、サイクル試験未実施の黒鉛負極(初期電極)、Li 金属箔の 3 種類を用いた。Li 析出電極および初期電極の充電深度(SOC)は 100%とした。各試料は、Al ラミネートフィルムで封止した上で、平坦性を保つために 2 枚の Be 板で挟んだ状態で測定に供した。イメージング XRS 測定セットアップの概念図を図 1 に示す。縦幅 10  $\mu\text{m}$  に集光した入射 X 線を傾斜角 3 度に設定した試料に照射した。発生した散乱 X 線を球面湾曲分光結晶で分光・集光し、二次元検出器 PILATUS により、入射 X 線に垂直な方向および深さ方向の試料分布を反映した散乱 X 線強度像を得た。分光エネルギーは 9722.5 eV、散乱角は 135 度、エネルギー損失の掃引範囲は 0~363.6 eV とした。

**結果:** Li 析出電極の散乱 X 線強度像を図 2 に、同図中に示した領域③および領域④から抽出した Li K 吸収端 XRS スペクトルを図 3 に示す。図 3 には Li 金属箔および初期電極のスペクトルも合わせて示した。図 2 の領域①からは Be、領域②からは Al の存在を示すスペクトルが得られた。領域③から抽出したスペクトルは、Li 金属箔に近い吸収端エネルギーを有していた。一方、領域④からは、初期電極に近い吸収端エネルギー・形状を有するスペクトルが得られた。これらの結果は、本手法により黒鉛負極表面に析出した金属 Li および負極内の Li 原子を検出できたことを示唆している。以上のように、イメージング XRS 法により電池内 Li の化学状態マッピングが可能であることがわかった。

**参考文献:** [1] T. Nonaka et al.: J. Power Sources **419** (2019) 202–207.

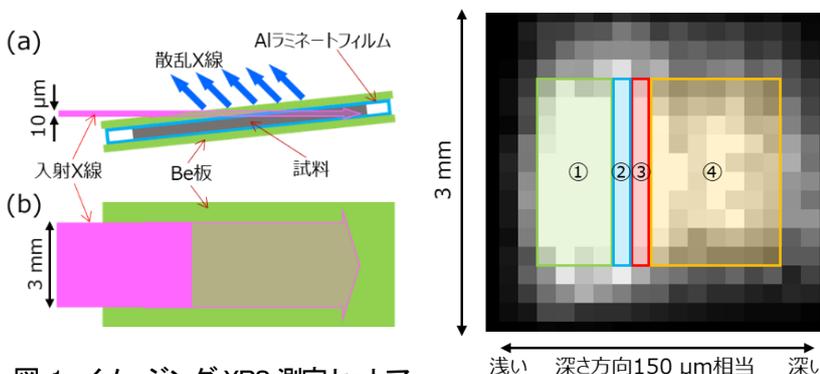


図 1 イメージング XRS 測定セットアップの概念図、(a)側面図、(b)上視図

図 2 Li 析出電極の散乱 X 線強度像 (エネルギー損失: 363.6 eV)

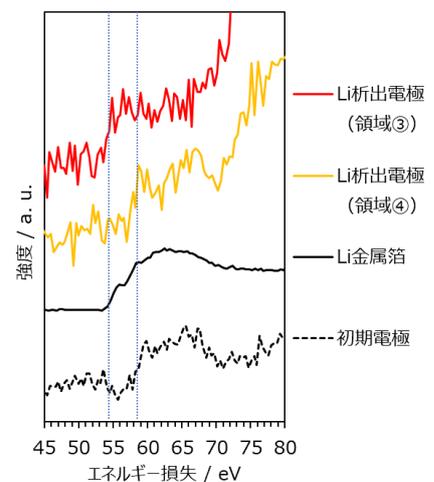


図 3 図 2 の領域③および領域④から抽出した Li 析出電極の Li K 吸収端 XRS スペクトル

## X 線 CT 法を用いた粉体試料中の溶媒分布観察

(株)豊田中央研究所 草野巧巳、横田万里亜、代永彩夏、松永拓郎

**はじめに:** リチウム二次電池電極の製造において、省エネルギー、低コストプロセスを実現するために、スラリー塗工プロセスに代えて湿潤粉体塗工プロセスの利用が検討されている。スラリー中では、分散媒中に粉体(粒子)が分散しているのに対し、湿潤粉体は分散媒が少なく粒子中に溶媒が分散した状態となる。湿潤粉体を用いて均一な塗工を行うためには、湿潤粉体中の分散媒分布が重要となる。そのため、湿潤粉体中の分散媒分布や各材料の分散媒分布への影響を理解することが重要である。水分量の異なる湿潤粉体の水分分布を観察することを目的に、屈折コントラスト X 線 CT 法による湿潤粉体中の水分分布観察を行った。

**実験:** 黒鉛とカルボキシメチルセルロース(CMC)にイオン交換水を加え、攪拌して湿潤粉体を作製した。固形分濃度( $C_{SV}$ )は 70 wt%, 76 wt%, 85 wt%となるよう調製した。攪拌は攪拌造粒機 VG-01(株式会社パウレック)を用いて、攪拌時間 30 s, 攪拌羽根回転数 500 rpm, 補助攪拌羽根回転数 3,000 rpm にて試料を作製した。湿潤粉体の X 線 CT 測定は、SPring-8 BL33XU(豊田ビームライン)にて実施した。試料の観察は、自作の圧縮セルを用いて 1.0 MPa 圧縮下で実施した。解析には X 線の屈折を利用した屈折コントラスト X 線 CT 法を用いた。また、屈折コントラスト X 線 CT 法により抽出した水領域について、GeoDict ソフトウェア(Math2Market GmbH)を用いて連続性の計算を行った。計算では、200 px × 200 px × 200 px (1 px = 0.325  $\mu\text{m}$ )の画像スタックに対して PoroDict モジュールを用い、ある連通パスに対してそのパス全体を通ることができる最も大きな粒子サイズをその連通パスの細孔径として、連通パスの平均細孔径を求めた。

**結果:** 図 1 に湿潤粉体の X 線 CT 再構成像の断面像を示す。吸収コントラスト画像を二値化した場合は空隙(赤)と水(青)が精度よく分離できていないのに対し(図 1(a))、画像処理に屈折コントラスト X 線 CT 法による屈折コントラスト像を用いて領域分けすることで、各成分を分離することができた(図 1(b))。図 2 に屈折コントラスト X 線 CT 法により抽出した各固形分濃度での水分分布(白色)と、GeoDict を用いて解析した水の連通パスを示す。固形分濃度が上がると溶媒の連通パスが減少している様子がわかる。 $C_{SV}=85$  wt%では水の連通パスは存在しなかった。また、パス径の平均値も、 $C_{SV}=70$  wt%で 1.57  $\mu\text{m}$ 、 $C_{SV}=76$  wt%で 1.36  $\mu\text{m}$  とわずかに小さくなっていった。これは、 $C_{SV}=76$  wt%では  $C_{SV}=70$  wt%と比較して、連通したパス数が少ないだけでなく、粒子間の水分量も少ないことを意味している。1.0 MPa の圧縮下で湿潤粉体層は、 $C_{SV}=70$  wt%と 76 wt%ではファニキュラー状態(液相が連通)、 $C_{SV}=85$  wt%ではペンデュラー状態(液相の連通無し)であることを確認できた。湿潤粉体の粉体特性と水分分布との関係についてはポスターにて説明する。

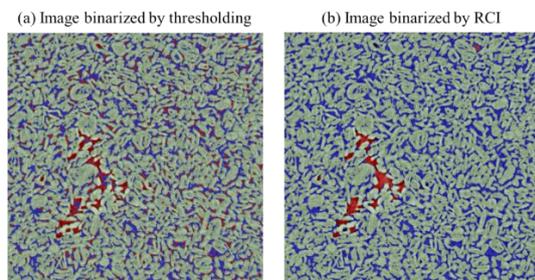


図 1 湿潤粉体の X 線 CT 断面像。(a)輝度値に閾値を設定して分離した結果と(b)屈折コントラスト X 線 CT 法により各分布を分離した結果。赤が空隙分布、青が水分分布、緑が黒鉛分布。

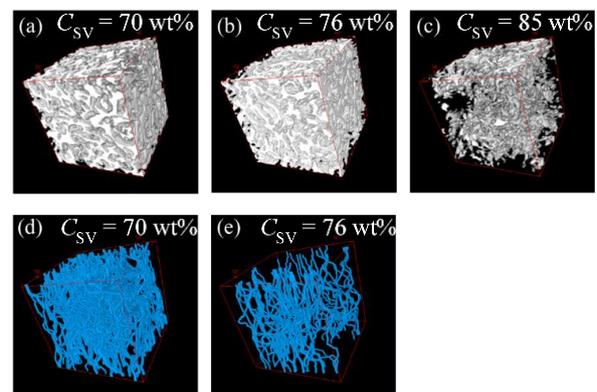


図 2 1.0 MPa 下での湿潤粉体の(a)(b)(c)水分分布の X 線 CT 画像 (200 × 200 × 200 px) と (d)(e)連通パス。

## 放射光ラミノグラフィによる低環境負荷部品の内部劣化評価法

(株)豊田中央研究所 上山道明、岸田佳大、木本康司、木村英彦

**はじめに:** 自動車の軽量化は走行性能のみならず環境性能を向上するため、金属から軽量の樹脂への代替は重要である。構造材料として樹脂を用いる場合、無機材料等を含有した樹脂複合材料として機械特性を向上することが有用である。樹脂複合材の機械特性向上には、粒子や繊維などのフィラーと母材の界面で発生するマイクロな内部劣化の評価が重要であるため、高分解能な非破壊可視化法が望まれている。

自動車のボディ部品や、モータ出力を制御するパワーモジュールなどの基盤部品は扁平な形状が多く、X線の透過性が低い場合があるため、従来のX線CTでは高分解能な内部計測が困難であった。高い透過性と輝度をもつ放射光X線を用いたラミノグラフィは、入射光を部品に対して斜め透過させることで透過距離を短くし、扁平な部品のまま非破壊の内部計測を実現する[1, 2]。しかし、ラミノグラフィは不完全CTであるため、再構成した3次元像の縦断面には独自の虚像(アーティファクトと呼ばれるノイズ)が発生し、定量評価の妨げとなる。本研究では、放射光ラミノグラフィにより樹脂複合材の内部形状を計測し、再構成した3次元像に対して機械学習により虚像の低減を試みた。

**方法:** 計測試料は樹脂の母材に無機材料の粒子がフィラーとして導入された樹脂複合材料である。計測(図1)はBL33XUで行った。放射光X線のエネルギーは29 keVとし、試料は入射光に対して30度傾斜した高剛性回転ステージに設置した。360度の回転で3600枚の透過像を撮影し、画素サイズは1.3および0.33  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ とした。

ラミノグラフィの虚像を低減する機械学習はディープラーニングで行った。虚像の無い正解像は、試料回転軸が放射光に対して垂直な一般的CTの配置で計測した。試料の大きさは、一般的CT配置でも透過計測できる小サイズとした。同一試料の同一位置においてラミノグラフィと一般的CT配置の計測を行い、これらを虚像および正解像のセットとしてディープラーニングにより虚像の特徴を学習した。ディープラーニングは二段階実施した。一段階目は三次元畳み込みオートエンコーダによる虚像の除去、二段階目はSRGANによるアーティファクト除去像の高画質化である。

**結果:** 図2にラミノグラフィおよび一般的CT計測から三次元像を再構成した結果と、機械学習によりアーティファクトを除去した結果を示す。ラミノグラフィの虚像が顕著となる縦断面を示した。図中の明部がフィラー粒子であり、暗部が母材の樹脂である。(a)はラミノグラフィ像であり、(c)が一般的CT配置で計測した虚像のない正解像である。(a)と(c)を比較すると、(a)では放射光方向の30度にストリーク状の虚像が顕著にみられ、フィラー粒子の形状が不明確である。(b)はディープラーニングにより(a)から虚像を除去した像である。(b)における粒子の個数や位置は(c)と同等であり、虚像を低減できている。今後、内部劣化を定量評価する場合に有用な技術と言える。

**参考文献:** [1] M. Hoshino et al.: Rev. Sci. Inst. 82-7 (2011) 073706, [2] M. Usui et. al.: Microelectronics Reliability 63 (2016) 152-158.

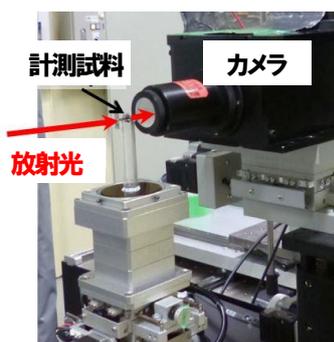


図1 計測のセットアップ

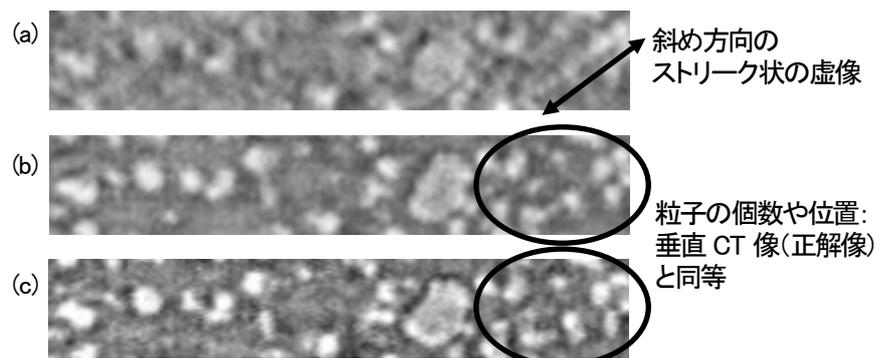


図2 樹脂複合材料の三次元像の縦断面  
(a) ラミノグラフィ像、(b) 機械学習によるアーティファクト除去像、  
(c) 垂直CT像(正解像)