



Title	X線分析手法を用いた高性能電池材料電極特性に及ぼすナノ構造の評価方法に関する研究
Author(s)	屋代, 恒
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/27559">https://hdl.handle.net/11094/27559</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【146】

氏 名	やしろ ひさし 恒
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 2 1 2 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学 位 論 文 名	X線分析手法を用いた高性能電池材料電極特性に及ぼすナノ構造の評価方法に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐藤 了平 (副査) 教 授 廣瀬 明夫 教 授 藤本 公三 准教授 木村 吉秀 准教授 岩田 剛治

## 論文内容の要旨

燃料電池やLiイオン(二次)電池は、携帯電話やノート型パソコン等のモバイル機器の電源や、自動車用や家庭用、産業用の据え置き型の電源として、今後飛躍的に発展する分野であると言われている。さらに地球温暖化対策における二酸化炭素排出量削減や、電力供給・蓄電問題に対し、燃料電池やLiイオン電池がその問題解決の一旦を担うことを大きく期待されている。燃料電池やLiイオン電池における電極の役割は、表面化学反応(触媒反応)により水素イオンを生成することやLiイオンの脱挿入を行うことにあり、電極特性を促進したり阻害したりする要因として、ナノの結晶相構造、粒子径、表面構造そして格子定数といったナノ構造因子が挙げられる。現在、

これらの電極特性に及ぼすナノ構造因子をX線回折法(XRD)、TEM観察などにより分析・評価しているが、様々な課題があるのが実情である。

本研究では、電極特性に及ぼすナノ構造因子に対する新たな分析・評価方法として、X線吸収分光法(XAFS)、小角X線散乱法(SAXS)、in-situ\_X線回折法(XRD)を提案した。これらの提案した分析手法をナノ構造因子に対する分析・評価方法として適用するために、課題を明らかにし以下の解決法を検討した。

X線吸収分光法によるPtとRuの合金化形態の評価のためには、高強度の入射X線を必要とする。これは、X線吸収スペクトルの上に見える非常に微細な振動成分を抽出してフーリエ変換を行い、結合距離成分に分離するためであり、強度が弱いと微細な振動成分が得られずに、フーリエ変換を行ったあとの結合距離成分の分離性が悪くなるためである。そこで、X線源から出射された発散光を効率よく利用するために、湾曲結晶を用いた分光器を開発して測定した。この方式により、従来型である平板結晶分光方式に比べ2桁程度の強度向上を達成し、PtとRuの合金化形態を明らかにし、ナノ結晶相構造の分析法として、有効であることを見出した。

小角X線散乱法による粒子径の評価のためには、やはり高強度の入射X線を有する小角X線散乱光学系が必要となる。粒子径が数nmの粒子からの散乱強度は、散乱角が小さな領域に非常に弱く現れるのが特徴である。従来用いられていた小角X線散乱光学系は、X線源から発せられた発散光を極細のスリットで成型していたために、強度の減衰が非常に大きいのが課題であった。そこで、本研究では放物面多層膜ミラー(平行ミラー)を用いて入射X線を成型することで、強度ロスを抑えた小角X線散乱光学系を使用して、Pt粒子の粒径分布の分析・評価を可能にした。

LiFePO<sub>4</sub>表面上にコーティングされたカーボン膜厚の評価には、小角X線散乱法を用いた。強度の向上には前述の多層膜ミラーを用いた光学系を用いた。一般的な小角X線散乱光学系では、入射X線源としてCu-K $\alpha$ 線が用いられるが、試料にFeが含まれると入射X線によってFeが励起されて多量の蛍光X線を発し、それが小角X線散乱プロファイル上でバックグラウンド成分となる。コーティングされたカーボン膜厚由来の散乱強度は弱いために、バックグラウンドが高いプロファイルでは、それに埋もれてしまう可能性がある。そこで、本研究ではFeを励起せずバックグラウンドが低くなるようなX線源としてCo-K $\alpha$ 線を用いることにより、LiFePO<sub>4</sub>/C系のコアシェルナノ構造を分析・評価出来ることを見出した。

最後に、充放電下での格子定数の変化を評価するためには“in-situ”で測定を行う必要がある。そのために、“in-situ”で測定が可能なセルを開発して、その中に電池を擬似的に組み込み、充放電しながら測定できるようなシステムを構築した。

以上により、燃料電池とLiイオン電池の電極特性に及ぼす主要なナノ構造因子を、新たな工夫を加えた3つのX線分析手法を組み合わせることで分析・評価できることを明らかにした。

## 論文審査の結果の要旨

燃料電池やLiイオン(二次)電池は、携帯電話やノート型パソコン等のモバイル機器の電源や、自動車用や家庭用、産業用の据え置き型の電源として、今後飛躍的に発展する分野であると言われている。さらに地球温暖化対策における二酸化炭素排出量削減や、電力供給・蓄電問題に対し、燃料電池やLiイオン電池がその問題解決の一旦を担うことを大きく期待されている。燃料電池やLiイオン電池における電極の役割は、表面化学反応(触媒反応)により水素イオンを生成することやLiイオンの脱挿入を行うことにあり、電極特性を促進したり阻害したりする要因として、ナノの結晶相構造、粒子径、表面構造そして格子定数といったナノ構造因子が挙げられているが、これらを総合的かつ簡便に分析・評価する方法が望まれている。

本研究では、電極特性に及ぼすナノ構造因子を明らかにするため、取り扱いが容易なX線吸収分光法(XAFS)、小角X線散乱法(SAXS)、in-situ\_X線回折法(XRD)を用いて、分析・評価する方法の確立を目的に検討を行っている。

その結果、X線吸収分光法によるPtとRuの合金化形態の評価のためには、高強度の入射X線を必要とする。これは、X線吸収スペクトルの上に見える非常に微細な振動成分を抽出してフーリエ変換を行い、結合距離成分に分離するためであり、強度が弱いと微細な振動成分が得られずに、フーリエ変換を行ったあとの結合距離成分の分離性が悪くなるためである。そこで、X線源から出射された発散光を効率よく利用するために、湾曲結晶を用いた分光器を開発して測定した。この方式により、従来型である平板結晶分光方式に比べ2桁程度の強度向上を達成し、PtとRuの合金化形態を明らかにし、ナノ結晶相構造の分析法として、有効であることを見出している。

小角 X 線散乱法による粒子径の評価においては、同様に高強度の入射 X 線を有する小角 X 線散乱光学系が必要となる。粒子径が数 nm の粒子からの散乱強度は、散乱角が小さな領域に非常に弱く現れるのが特徴である。従来用いられていた小角 X 線散乱光学系は、X 線源から発せられた発散光を極細のスリットで成型していたために、強度の減衰が非常に大きいのが課題であった。そこで、本研究では放物面多層膜ミラー (平行ミラー) を用いて入射 X 線を成型することで、強度ロスを抑えた小角 X 線散乱光学系を使用して、Pt 粒子の粒径分布の分析・評価を可能にしている。

LiFePO<sub>4</sub> 表面上にコーティングされたカーボン膜厚の評価においては、小角 X 線散乱法を用いた。強度の向上には前述の多層膜ミラーを用いた光学系を用いた。一般的な小角 X 線散乱光学系では、入射 X 線源として Cu-K $\alpha$  線が用いられるが、試料に Fe が含まれると入射 X 線によって Fe が励起されて多量の蛍光 X 線を発し、それが小角 X 線散乱プロファイル上でバックグラウンド成分となる。コーティングされたカーボン膜厚由来の散乱強度は弱いために、バックグラウンドが高いプロファイルでは、それに埋もれてしまう可能性がある。そこで、本研究では Fe を励起せずバックグラウンドが低くなるような X 線源として Co-K $\alpha$  線を用いることにより、LiFePO<sub>4</sub>/C 系のコアシェルナノ構造を分析・評価出来ることを見出している。

また、充放電下での格子定数の変化を評価するためには“in-situ”で測定を行う必要がある。そのために、“in-situ”で測定が可能なセルを開発して、その中に電池を擬似的に組み込み、充放電しながら測定できるようなシステムを構築し、分析・評価を可能にしている。

以上のように、本論文は燃料電池と Li イオン電池の電極特性に及ぼす主要なナノ構造因子を、新たな工夫を加えた 3 つの X 線分析手法を組み合わせることで総合的かつ容易に分析・評価できることを明らかにしたものである。これらの成果は本系に限らず、益々微細・高密度・高機能化する次世代ナノデバイスのナノ構造分析・評価・設計に対して多大な知見を与え、工業的かつ学術的に大きな意義を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。