

## 放射光 X 線 CT による水素/空気二次電池空気極の内部構造観察[2] Internal Structure Observation of Air Electrode for Metal Hydride Air Battery Using Synchrotron X-ray CT [2]

土井 修一<sup>a</sup>, 山崎 貴司<sup>a</sup>, 安岡 茂和<sup>b</sup>, 梶原 剛史<sup>b</sup>, 卯野木 昇平<sup>b</sup>  
Shuuichi Doi<sup>a</sup>, Takashi Yamazaki<sup>a</sup>, Shigekazu Yasuoka<sup>b</sup>, Takeshi Kajiwara<sup>b</sup>, Shohei Unoki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社 富士通研究所, <sup>b</sup>FDK 株式会社  
<sup>a</sup> Fujitsu Laboratories LTD., <sup>b</sup> FDK CORPORATION.

大気中の酸素を正極活物質に用いる水素/空気二次電池において、酸素を還元・発生させる役割を担うガス拡散電極(空気極)は、水素/空気二次電池の特性に大きな影響を与える。本課題では、放射光 X 線 CT を用いて、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  触媒、Ni 粉末及びポリテトラフルオロエチレンで構成される空気極の内部構造を調査するとともに、空気極内部のアルカリ電解液を可視化する技術の開発を行った。アルカリ電解液として水酸化セシウム水溶液を用いてセシウムの K 吸収端による吸収効果を利用することで、アルカリ電解液を可視化することができた。アルカリ電解液に浸漬させた空気極の測定から、空気極内部にアルカリ電解液が浸透していく過程の観察に成功し、空気極の組成によってその浸透速度が異なることが分かった。

キーワード： 空気二次電池、空気極、ガス拡散電極、X 線 CT

### 背景と研究目的：

水素吸蔵合金を負極活物質に、空気(酸素)を正極活物質に用いる「水素/空気二次電池」は、大気中の酸素を利用するため正極容量は無限大であり、高エネルギー密度化が期待できる新しい二次電池である(図 1)。ニッケル水素二次電池にも利用される水素吸蔵合金負極は、充放電時に溶解析出反応を伴わないため、Li や Zn のような金属 dendrite 成長による内部短絡がなく、安定した電池特性が期待できる。

水素/空気二次電池の正極(空気極)には、放電時に酸素を取り込み還元し、充電時にアルカリ電解液中の水酸化イオンを酸化させて酸素を発生させる機能を向上させるため、触媒を付与したガス拡散電極が使用されている。特に、水素/空気二次電池の放電には、空気極の内部に気相(空気)、液相(アルカリ水溶液)、固相(触媒)の三相界面が形成されることが鍵となる。現在、開発中の水素/空気二次電池では、酸素の還元・発生反応の二元活性を持つとともにアルカリ水溶液中で安定な新規触媒であるパイロクロア型酸化物  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  微粒子[1]、導電剤の Ni 粉末、及び結着剤のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を混練して 4 cm×4 cm サイズ、厚さ 250  $\mu\text{m}$  のシート状に整形した空気極を用いている。

我々は、放射光を利用した高分解能 X 線 CT によって、空気極の内部構造を非破壊で観察する手法を確立することを主目的として、2017A 期より空気極の製造条件と内部構造の関係の調査を開始した。前期の実験課題(課題番号 2017A1612)では、放射光 X 線 CT を実施するための空気極試料の作製方法を検討するとともに、X 線エネルギー 30 keV の放射光を利用することで、空気極の内部構造観察に成功した。得られた空気極の断層画像から、空気極内部に触媒粒子の凝集物や大きな空隙が存在することが判明し、空気極の課題を抽出することができた[2]。

本課題では、この技術を推し進めて、アルカリ電解液浸漬前後の空気極の内部構造と空気極の製造条件との関係をさらに調査するため、放射光 X 線 CT を利用して空気極内部のアルカリ電解液を可視化する技術の検討を行った。

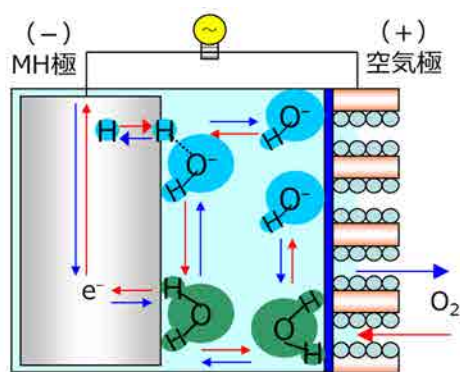


図 1. 水素/空気二次電池の模式図

#### 実験：

ビームライン BL46XU において、放射光 X 線 CT 測定を実施した。水素/空気二次電池の空気極には、X 線吸収の大きい Bi、Ru、Ni 等の元素が含まれるため、空気極シートを 300~500  $\mu\text{m}$  の短冊状に加工したものを測定試料とした。本実験では、アルカリ電解液を可視化するため、水酸化セシウムを用いて 36 keV 近傍のセシウムの K 吸収端による X 線吸収効果を利用する方法を採用した。試料を内径 0.3~0.5 mm のガラスキャピラリーに充填して固定し、その中に水酸化セシウム水溶液を注入することで、試料をアルカリ電解液に浸漬させた。セシウムの K 吸収端よりも十分エネルギーが高い 37 keV の放射光 X 線を試料に照射し、空気極試料を 0°から 180°まで連続的に回転させながら 300 msec ごとに合計 770 枚の透過 X 線画像を CCD カメラ (画素サイズ 0.37  $\mu\text{m}$ ) で取得した。また、同一の空気極試料について、上記の CT 測定を複数回繰返して実施することにより、空気極内部にアルカリ電解液が時間的に浸透していく過程を観察した。

#### 結果および考察：

測定した透過 X 線画像データから、Filtered Back Projection 法により、アルカリ電解液に浸漬させた空気極試料の断層画像を再構成した。例として、組成の異なる試料 A 及び B の 2 種類の空気極試料のそれぞれについて得られた、アルカリ電解液浸漬直後 (図 2 a) 及び c)) としばらく時間が経過した後 (図 2 b) 及び d)) の断層像を図 2 に示す。図 2 において、各画像の中央部の白い領域が X 線吸収の大きい  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  触媒や Ni 粉末を含む空気極、周縁部の黒い領域が空気に相当する。また、図 2 中の注釈で示したように、空気極の外側にある明るい灰色の領域がアルカリ電解液である。このことから、液中に含まれるセシウムの X 線吸収効果により、本課題においてアルカリ電解液を可視化することに成功した。さらに、空気極内部の黒い領域は、前回の実施課題でも観察された空気極内部に存在する空隙である。なお、前回確認された数 10  $\mu\text{m}$  サイズの触媒粒子の凝集体[2]は、前回の測定結果を受けて空気極の製造方法が改良されたため、今回測定した空気極試料では確認されなかった。

図 2 から、組成の異なる 2 種類の空気極試料において、アルカリ電解液の浸透速度が異なることが分かった。試料 A に関しては、アルカリ電解液に浸漬してから 1 時間後に取得した断層像 (図 2 b)) では、浸漬直後 (図 2 a)) に空気極内部に確認された空隙の一部が、アルカリ電解液で満たされたために見えなくなっている。一方、試料 B に関しては、アルカリ電解液に浸漬してから 8 時間経過 (図 2 d)) しても、浸漬直後 (図 2 c)) に確認された空隙のほとんどが残留しており、空気極中にほとんど電解液が浸透していないことが推測される。このアルカリ電解液の浸透速度の違いは、空気極の組成の違いに起因した撥水性の違いによるものと考えられる。これらの結果から、放射光 X 線 CT を利用することにより、水素/空気二次電池の空気極の内部構造に加えて、電解液を非破壊的に可視化することができることが分かった。

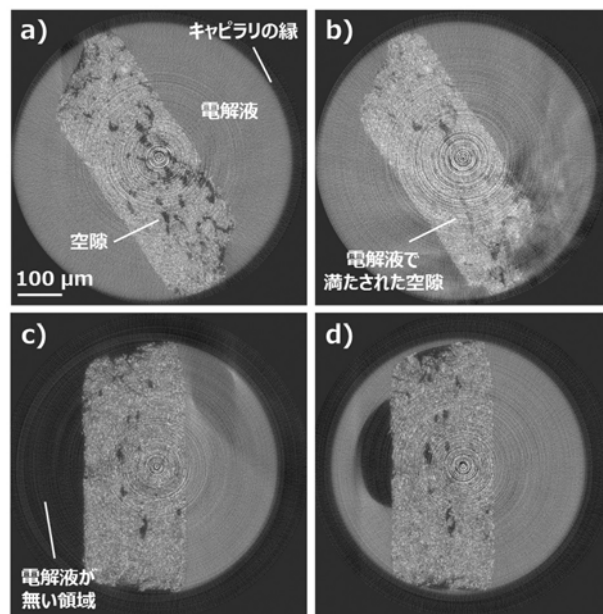


図 2. アルカリ電解液に浸漬させた空気極試料の X 線 CT 像の例  
a)試料 A の浸漬直後の X 線 CT 像, b)試料 A の 1 時間後の X 線 CT 像  
c)試料 B の浸漬直後の X 線 CT 像, d)試料 B の 8 時間後の X 線 CT 像

#### 今後の課題：

現在、得られた各試料の断層像の解析と断層像をもとにした 3 次元像の構築に取り組んでいる。得られた解析結果から、本分析手法の特長と活用法を把握するとともに、空気極の作製条件、充放電特性と内部構造の関係を明らかにする計画である。

#### 参考文献：

- [1] M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano, *Electrochemistry*, **78**(5), 493 (2010).
- [2] 土井修一 他、平成 29 年度 SPring-8 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書 (2017A) pp.124, 2017A1612.