

## 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 Internal Structure Observation of Air Electrode for Metal Hydride Air Battery Using Synchrotron X-ray CT

土井 修一<sup>a</sup>, 山崎 貴司<sup>a</sup>, 安岡 茂和<sup>b</sup>, 甲斐 拓也<sup>b</sup>, 梶原 剛史<sup>b</sup>, 刈野木 昇平<sup>b</sup>  
Shuuichi Doi<sup>a</sup>, Takashi Yamazaki<sup>a</sup>, Shigekazu Yasuoka<sup>b</sup>, Takuya Kai<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.

正極活物質に大気中の酸素を用いる次世代二次電池「水素/空気二次電池」において、ガス拡散電極(空気極)は、酸素を還元・発生させる役割を担うため、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、放射光を利用した高分解能 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 (PTFE) で構成される空気極の内部構造の調査を目的として、非破壊観察を試みた。その結果、空気極内部に触媒粒子の凝集物や大きな空隙が存在しており、空気極の課題を抽出することができた。

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敵大であり、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 のような金属デンドライト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物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。

本課題では、放射光を利用した高分解能 X 線 CT により非破壊で空気極の内部構造を観察する手法を確立することを第一目的として、空気極の製造条件と内部構造の関係を調査した。

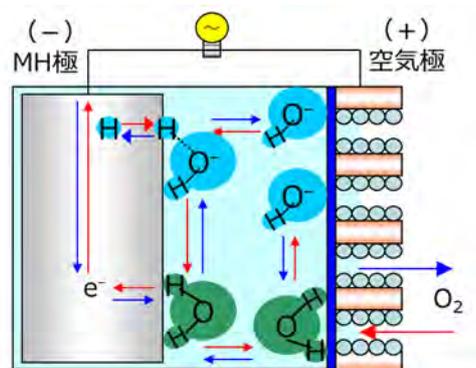


図 1. 水素/空気二次電池の模式図

### 実験：

ビームライン BL46XU において、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。従って、X 線 CT 測定における試料による正味の X 線吸収量と得られる画像の吸収コントラストについて検討し、空気極シートを 300~500  $\mu\text{m}$  の短冊状に加工するとともに、X 線エネルギーを 30 keV に設定した。測定においては、各空気極試料の固定(支持)のために、内径 0.3 mm のガラスキャピラリーに充填する、もしくはカバーガラスに接着させる方法を採用した。図 2 に本課題の X 線 CT 測定の配置図を示す。

図 2 において、空気極試料を 0.2° ずつ 0° から 180° まで回転させながら透過 X 線画像を CCD カメラで 600 msec の露光時間で取得した。本課題に使用した CCD カメラでは、空間分解能を決定する画素サイズは 0.37  $\mu\text{m}$  であった。



図 2. X 線 CT 測定の配置

### 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、空気極試料の断層画像を再構成した。得られた断層画像の一例として、図 3 にガラスキャピラリーに支持させて X 線 CT 測定を行った空気極試料の X 線 CT 像を示す。図 3 は、吸収量の違いを分かりやすくするため色をつけた像であり、色が黄色で明るい領域が X 線吸収係数の大きい領域、色が濃紺で暗い領域が X 線吸収係数の小さい領域を表している。なお、図 3 a) 中の青色の円は、空気極試料の支持に使用したガラスキャピラリーである。図 3 a) から、空気極内部に 10~数 10  $\mu\text{m}$  の色が明るい円・楕円状の領域やその近傍に色が暗い領域が確認された。X 線吸収係数の大きさから、前者は触媒粒子の凝集物と考えられる。一方、後者は空気極内部に存在する比較的大きな空隙と考えられる。また、図 3 b) は、触媒粒子の凝集体や大きな空隙が存在しない領域を拡大した像であるが、吸収が大きい領域と小さい領域が細かく入り混じっており、触媒、Ni 粉末、PTFE 及び空隙が複雑に存在していることを示唆している。また、図 3 b) 中の吸収が大きい細かい点状の領域は、その大きさから直径約 3  $\mu\text{m}$  の Ni 粉末に相当すると考えている。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。

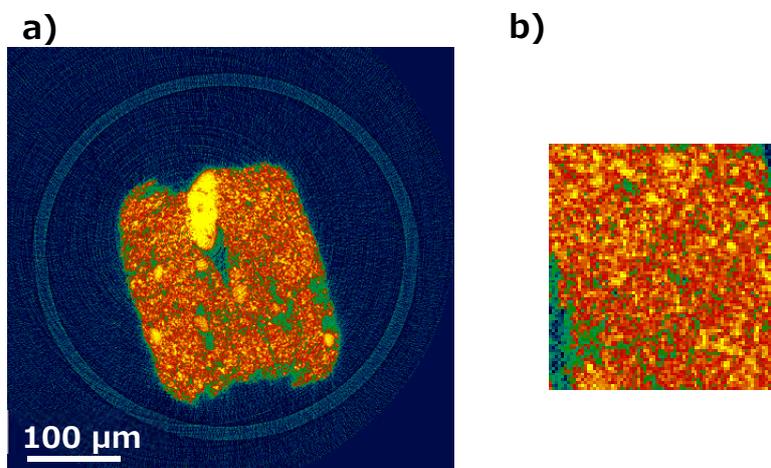


図 3. 空気極試料の X 線 CT 像の例 a) 全体 b) 一部を拡大したもの

**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).