

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^a、山崎 貴司^a、安岡 茂和^b、甲斐 拓也^b、梶原 剛史^b、卯野木 昇平^b
Shuuichi Doi^a, Takashi Yamazaki^a, Shigekazu Yasuoka^b, Takuya Kai^b, Takeshi Kajiwara^b, Shohei Unoki^b

^a 株式会社 富士通研究所、^b FDK 株式会社
^a Fujitsu Laboratories, Ltd., ^b 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。本研究では、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。また、実際に X 線 CT 像を取得しながら観察用の試料作製方法を検討した結果、試料をキャピラリーに充填する方法が良いことが分かった。測定の結果、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窮大であり、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 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ナノ微粒子[1]、導電剤の Ni 粉末（直径 $\sim 3 \mu\text{m}$ ）、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 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 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。

本研究では、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、実験を実施した。

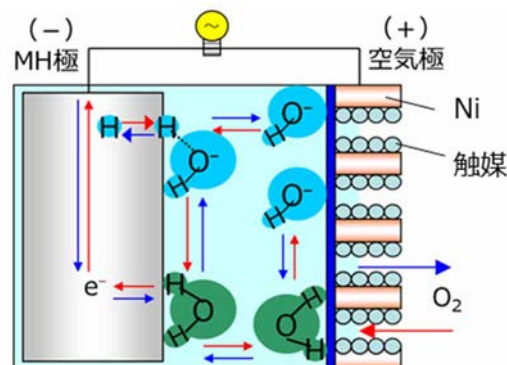


図 1. 水素/空気二次電池の模式図

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、X 線エネルギーを 30~37 keV とし、空気極シートを 300~500 μm の短冊状に加工することとした。その際、加工した空気極シートが X 線 CT 観察中に安定して自立できるように、(1)カバーガラスに空気極を接着させた後にホイールカッターで切断しガラスで支持する方法、(2)ハサミやカッターで空気極を切断した後にキャピラリーに充填してガラスキャピラリーで支持する方法、及び(3)Ni メッシュ (線径 200 μm) 付きの空気極シートをカバーガラスに接着させた後にホイールカッターで切断しガラスで支持する方法、の 3 種類の方法を採用し、実際に X 線 CT 観察を実施することで比較を行った。図 2 に本研究の X 線 CT 測定に使用した実験配置図を示す。



図 2. X 線 CT 測定の配置

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。本研究に使用した CCD カメラでは、空間分解能を決定する画素サイズは 0.37 μm であった。

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、空気極試料の断層画像を再構成した。図 3 に得られた断層画像の例として、a) 上述の(1)の方法で作製した試料を用いた場合、また同様に、b) 上述の(2)の方法で作製した試料を用いた場合、及び c) (3)の方法で作製した試料を用いた場合の観察結果をそれぞれ示す。色が白い領域は X 線吸収係数の大きい領域、色が暗い領域が X 線吸収係数の小さい領域を表している。a) と b) の場合、X 線エネルギーは 30 keV であったが、Ni メッシュによる X 線吸収が影響する c) の場合、十分な透過 X 線強度を得るために、X 線エネルギーを 37 keV にする必要があった。その結果、得られた断層画像は、30 keV の X 線で取得した Ni メッシュ無しの a) 及び b) の像に比べて白黒の濃淡の差が小さく、低コントラストとなった。また、図 3 a) の右側、及び図 3 c) の下側の四角のグレーの領域はカバーガラスであり、図 3 b) の円状の部分はガラスキャピラリーに対応する。

30 keV の X 線で取得した図 3 a) と b) を比較すると、(1) と (2) のどちらの方法を用いて観察用の試料を作製しても、ほぼ同じような像を取得できることが分かった。しかしながら、カバーガラスに試料を貼りつけた後に試料を加工する(1)の場合、試料サイズを 300~500 μm に加工できても、カバーガラスの厚み分試料サイズが大きくなり、観察視野をはみ出すことがあった。一方、37 keV の X 線で取得した Ni メッシュ付きの空気極シートを用いた図 3 c) の場合でも、30 keV で取得した Ni メッシュ無し試料と同様の像を得ることができたが、Ni メッシュが切断されたときに Ni メッシュの形状が変わったためか、Ni メッシュの近傍に亀裂が入ったり Ni メッシュ自体が空気極から剥離していたりすることが分かった。以上の結果から、試料の切断場所が幾分丸くなる傾向があるものの、加工の手間から考えて Ni メッシュ無しの試料をキャピラリーに充填して支持する上述(2)の方法が簡便であり、これを水素/空気二次電池用空気極の X 線 CT 観察用試料の作製方法に採用する方針とした。

図 4 に、図 3 b) の一部を拡大した図を示す。図 3 及び 4 から、空気極内部に 10~数 10 μm 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、前者は触媒微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、前者の触媒粒子の凝集物の近くに存在する傾向があることが分かった。また、空気極内部の比較的均一に見える領域においても、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。特に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 μm の Ni 粉末に相当すると考えている。こ

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。空気極内部に気相（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水素/空気二次電池の放電反応に重要という観点から考慮すると、本実験で得られた触媒微粒子の凝集物、特に凝集物内部の触媒微粒子は、水素/空気二次電池の放電反応に寄与できない可能性が高く、改善が必要と考えられる。

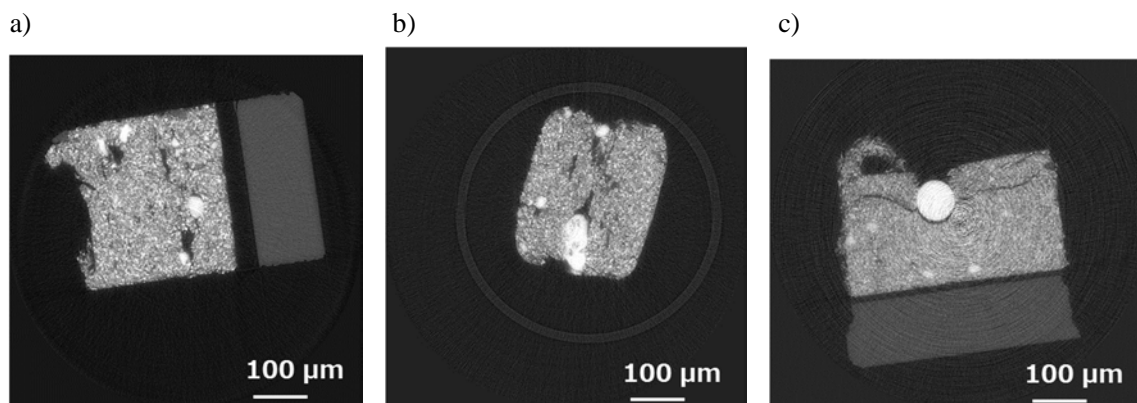


図 3. 空気極試料の X 線 CT 像の例

- a) カバーガラスに試料を貼りつけた場合
- b) 試料を切断後キャピラリーに支持させた場合
- c) Ni メッシュ付きの空気極試料

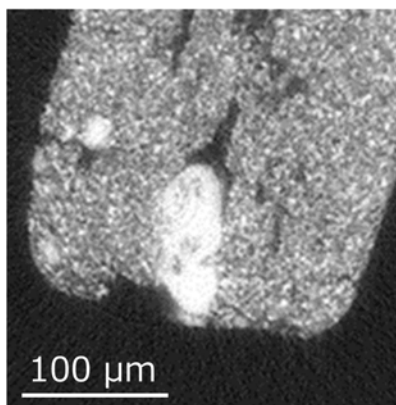


図 4. 図 3 b)の拡大図

今後の課題：

本研究ではあまり実施できなかったが、組成違いの試料の空気極の内部構造の違いについて継続して調査する計画である。また、本研究で見出された空気極の課題の解決にむけて空気極の製造工程を改良した試料の測定を行い、空気極の製造方法の適正化に向けて、本研究の実験で得られた知見を活用する。

参考文献：

[1] M. Morimitsu *et al.*, *Electrochemistry*, **78**(5), 493 (2010).