

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 [3] Internal Structure Observation of Air Electrode for Metal Hydride Air Battery Using Synchrotron X-ray CT [3]

土井 修一^a, 安岡 茂和^b, 梶原 剛史^b, 如野木 昇平^b
Shuuichi Doi^a, Shigekazu Yasuoka^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

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)の内部構造は、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、前課題に引き続きエネルギー可変な放射光 X 線特有の特徴を生かし、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($E=36$ keV)近傍で入射 X 線エネルギーを微調整することにより、空気極内部のアルカリ電解液、空隙、空気極、及び触媒の凝集体を区別して観察することができるようになった。

キーワード： 空気二次電池、空気極、ガス拡散電極、アルカリ電解液、X 線 CT、吸収端

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。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電解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 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ サイズ、厚さ $250\text{ }\mu\text{m}$ のシート状に成形した空気極を用いている。水素/空気二次電池の放電には、上記の空気極の内部に気相(空気)、液相(アルカリ電解液)、固相(触媒)の三相界面が形成されることが鍵となるため、空気極内部にどのようにアルカリ電解液が浸透・分布するかが放電特性に影響すると考えられる。

我々は、2017A 期(課題番号 2017A1612)より高分解能の放射光 X 線 CT 技術を利用して、空気極の製造条件と内部構造の関係の調査を行っている。X 線 CT 測定で可能となる空気極の非破壊観察の結果から、これまでに開発した空気極の内部に触媒粒子の凝集物や大きな空隙が存在することを見出し、空気極の課題を抽出することができた[2]。また前期 2017B 期(課題番号 2017B1815)からは、アルカリ電解液浸漬に伴う空気極の内部構造の変化と空気極の製造条件との関係を調査するため、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開始した。アルカリ電解液として実際に用いる水酸化カリウム(KOH)と類似の水酸化セシウム(CsOH)を使用し、 36 keV の Cs の K 吸収端に対し 37 keV で放射光 X 線 CT を実施することにより、電解液の吸収を大きくして空気極内部のアルカリ電解液を可視化することに成功した[3]。

本課題では、前期に実施した吸収端を利用した放射光 X 線 CT によるアルカリ電解液中の空気極の観察技術の確立を主目的として、Cs の K 吸収端近傍でエネルギーを微調整して Cs による X 線吸収量を制御することで、前回よりも良好なコントラスト・空間分解能でのアルカリ電解液、空隙、触媒粒子等の観察を試みた。

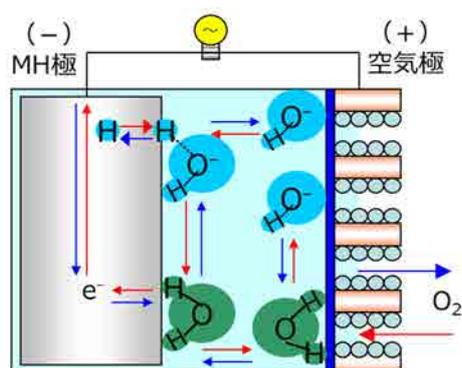


図 1. 水素/空気二次電池の模式図

実験および結果：

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 μm の短冊状に加工したものを測定試料とした。本実験では、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、その中にアルカリ電解液として濃度 6 mol/L の CsOH 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。

本課題では、空気極試料の測定の前に、CsOH 水溶液を用いて Cs K 吸収端近傍での照射 X 線エネルギー条件を決定するための予備測定を実施した。CsOH 水溶液のみをガラスキャピラリーに注入し、Cs K 吸収端近傍前後の放射光 X 線を照射した。各エネルギーにおいて、放射光 X 線 CT 測定に使用する CCD カメラ(画素サイズ 0.37 μm)を用いて、CsOH 水溶液がある場合とない場合の透過 X 線画像を取得した。図 2 に取得した画像に暗電流ノイズを補正した後 CsOH 水溶液の吸収画像を計算した例を示す。また、図 2 の中央部付近の吸収量から簡易的に得た Cs K 吸収端での XAFS スペクトルを図 3 に示す。図 2 及び図 3 の結果から、アルカリ電解液に浸漬させた空気極の測定では、CsOH 水溶液による X 線の吸収が大きく変化する $E=35.980\sim 36.040$ keV の範囲で照射 X 線エネルギーを調整すると良いことが分かった。

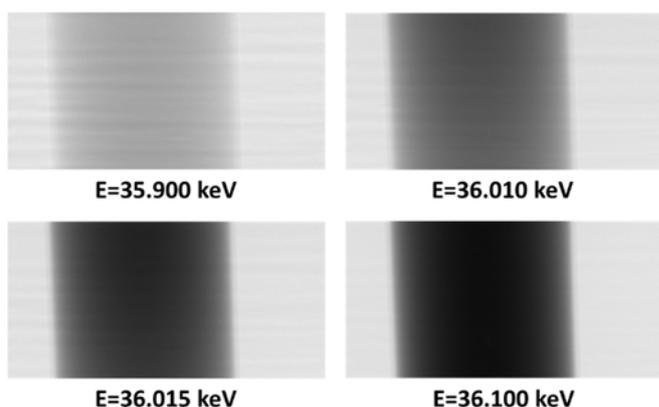


図 2. CsOH 水溶液の Cs K 吸収端近傍の吸収画像

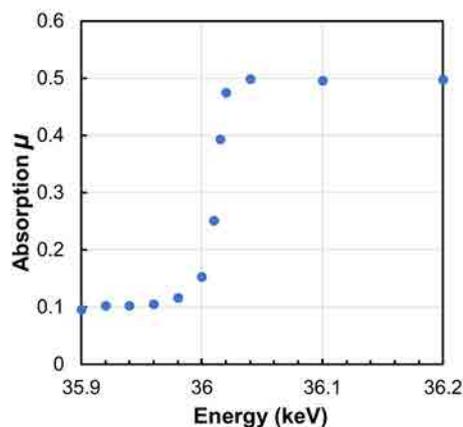


図 3. 図 2 から得られた CsOH 水溶液の Cs K 吸収端の XAFS スペクトル

図 3 の結果に基づいて、 $E=35.980\sim 36.040$ keV の範囲で照射 X 線のエネルギーを細かく変えながらアルカリ電解液に浸漬させた空気極試料の放射光 X 線 CT 測定を実施した。また、前回の $E=37$

keV での CT 測定において、測定中に試料中から気泡が発生し試料位置及び構造が変化する現象が認められたことから、放射光 X 線照射によるこの現象と試料ダメージの影響を低減させるために、Mo アテネータの厚みを調整して照射 X 線の強度を調整した。以上から今回の測定では、放射光 X 線の照射後、空気極試料を 0°から 180°まで連続的に回転させながら 1 sec ごとに合計 770 枚、もしくは 1504 枚の透過 X 線画像を CCD カメラで取得した。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。図 4 に、 $E=35.980\sim 36.040$ keV の範囲で得られた空気極試料の断層画像のエネルギー依存性を示す。図 4 において、試料内部に存在する黒い領域が空気極の製造過程で発生する空隙、白い輝点の領域が $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 触媒微粒子の凝集体である。図 4 から、図 2 及び 3 で得られた結果と同様に、Cs の K 吸収端前後で CsOH 水溶液の吸収量が変わるため、CsOH 水溶液(アルカリ電解液)領域の色が暗い灰色から白色まで大きく変化する結果を得た。前回測定での $E=37$ keV の条件では図 4 の $E=36.040$ keV と同様にほぼ白色となる結果となり、アルカリ電解液と元々の空気極領域のコントラストの差が分かりにくいという問題もあったが、図 4 の結果から $E=36.005$ もしくは 36.010 keV で CT 測定を実施することにより、アルカリ電解液、空気極、触媒の凝集体、空隙を区別して観測可能であることが分かった。また、同時にエネルギーを前回よりも低くすることにより、放射光 X 照射中の気泡の発生を低減させることができた。以上から、水素/空気二次電池の空気極内部のアルカリ電解液の分布を可視化するための放射光 X 線 CT 技術を向上させることができた。

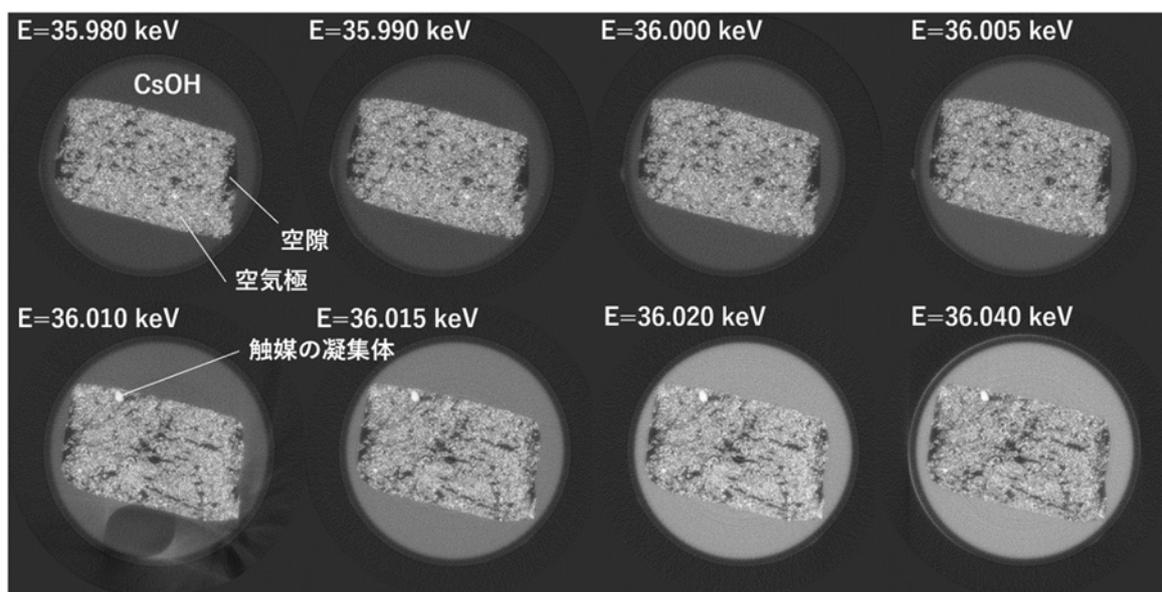


図 4. Cs K 吸収端近傍におけるアルカリ電解液に浸漬させた空気極試料の放射光 X 線 CT 像のエネルギー依存性

今後の課題：

現在、新しい測定条件で得られた各試料の断層像、及び 3 次元像の解析を進めている。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.
- [3] 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 (2017B) pp.148, 2017B1815.