

2018A1740

BL46XU

## 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>、加野木 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>富士通株式会社、<sup>b</sup>FDK 株式会社  
<sup>a</sup>Fujitsu, 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、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 ( $E = 36 \text{ keV}$ ) 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量大であり、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。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  $250 \mu\text{m}$  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きた。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。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、 $36 \text{ keV}$  の Cs の K 吸収端に対し  $37 \text{ keV}$  で放射光 X 線 CT を実施することにより、アルカリ電解液を可視化することに成功した。

しかしながら、Cs による吸収が比較的大きく、空気極と電解液のコントラストの差が小さくなり、また一部試料で熱的に気泡が発生し試料が動くという課題が残った。本課題では、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、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。

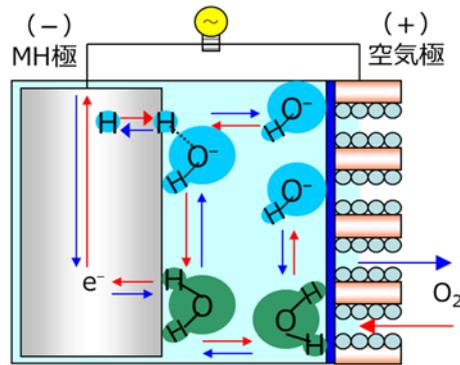


図1 水素/空気二次電池の模式図

**実験：**

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[2]には、X 線吸収の大きい Bi、Ru、Ni 等の元素が含まれるため、試料を回転させても X 線が透過できるように、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。

また、これまでの課題で得た実績に基づいて、内径 0.3～0.5 mm のガラスキャピラリーに測定試料を充填して固定した。キャピラリー内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。本研究は、アルカリ電解液中の気相を含んだ空気極の状態観察、そして最終的にはアルカリ電解液の空気極への浸透の観察が目的のため、測定試料をアルカリ電解液に浸漬させた際、真空脱気等を行うことなく、そのまま X 線 CT 測定を行った。図 2 に本課題の 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

最初に、Cs の K 吸収端より高エネルギー ( $E=37\text{ keV}$ ) の X 線を照射して予備測定を行い、図 3 に示すように測定中に試料の各所から気泡が発生し試料位置及び構造が変化する現象を確認した。この現象が確認されると空気極や電解液等を区別できるような断層像が得られない。そこで放射光 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。また、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°までこれまでのように断続的ではなく、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

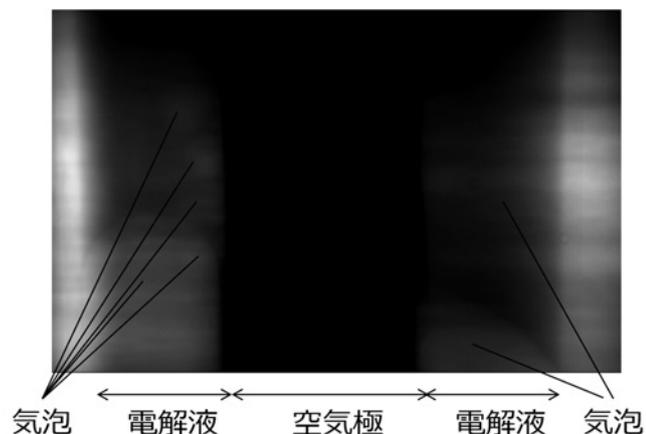


図3 X線照射による気泡の発生

X線画像を CCD カメラで取得した。このようにすることにより、アルカリ電解液に浸漬した試料の動きを抑えることができた。

#### 結果および考察：

Cs の K 吸収端近傍において、空気極と電解液の吸収コントラストを制御するために、照射 X 線エネルギーの調整を行った。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  $0.37 \mu\text{m}$ ）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 4 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 4 の右の図は、吸収画像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 スペクトルである。図 4 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  $E=35.980\sim 36.040 \text{ keV}$  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。なお、CsOH 水溶液のみであれば、Cs K 吸収端よりも高エネルギーの X 線を照射しても、気泡はほとんど発生しないことが分かった。

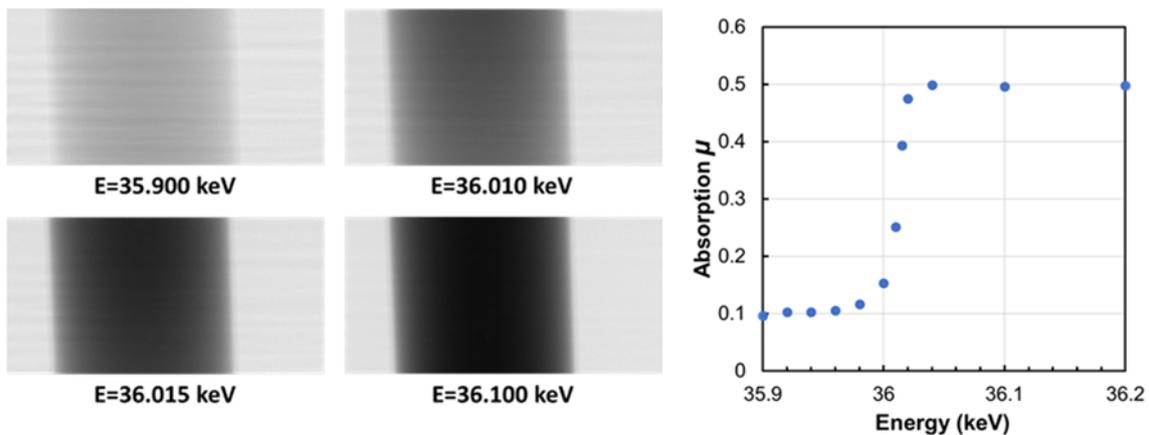


図 4 CsOH 水溶液の Cs K 吸収端近傍の吸収画像（左）と、吸収画像から得られた CsOH 水溶液の Cs 吸収端の XAFS スペクトル（右）

図 4 の結果に基づいて、 $E=35.980\sim 36.040 \text{ keV}$  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。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 5 に、 $E=35.980\sim 36.040 \text{ keV}$  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 5 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  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  触媒微粒子の凝集物である。図 5 から、図 4 で得られた結果に対応して、Cs の K 吸収端前後で CsOH 水溶液の吸収量が変化するため、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。 $E=36.040 \text{ keV}$  の条件ではアルカリ電解液の吸収が大きすぎて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。一方  $E=36.005 \text{ keV}$  近傍であれば、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。同時に、照射 X 線エネルギーを大きくしすぎた場合の試料から気泡が発生する問題を十分抑制させることができた。また、 $E=36.010 \text{ keV}$  以上の X 線を照射した場合、Mo アテネータで照射強度を調整していても、空気極試料によっては試料の各所から気泡が発生することがあった。CsOH 水溶液単独であれば気泡が発生しないことから、空気極試料における気泡発生は、空気極と電解液が接触する部分で発生している可能性が高く、空気極中への電解液の浸透度と関連があると考えている。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。

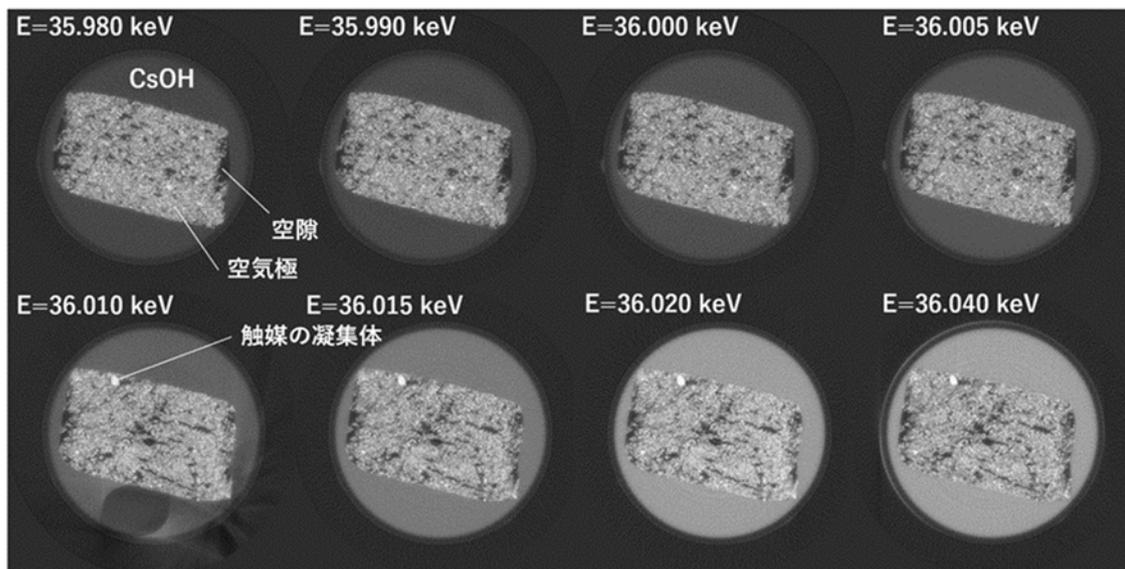


図5 Cs K 吸収端近傍におけるアルカリ電解液に浸漬させた空気極試料の放射光 X 線 CT 像のエネルギー依存性

#### 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 *et al.*, *Electrochemistry*, **78**(5), 493 (2010).
- [2] 土井 修一 他, SPring-8/SACLA 利用研究成果集 (SPring-8/SACLA Research Report), **9**, 96 (2021).

---

(Received: September 30, 2021; Accepted: April 1, 2022; Published: June 30, 2022)