

X線CTによる亜鉛合剤電極中の亜鉛成長機構の解明 Analysis of Zinc Crystal Growth Reaction in Zinc Oxide Composite Electrodes Using Micro X-ray Computed Tomography

岸見 光浩^a, 森田 将史^b, 松原 英一郎^b
Mitsuhiro Kishimi^a, Masahito Morita^b, Eiichiro Matsubara^b

^aマクセル(株), ^b京都大学
^aMaxell. Ltd., ^bKyoto University

局所的な酸化亜鉛と亜鉛の形態変化を追跡するため、X線マイクロCTを測定した。酸化亜鉛合剤電極を作用極としたニッケル亜鉛電池を充放電に供し、亜鉛極をサンプリングして開発セルに充填し、BL46XUにて撮像した。得られたデータの線吸収係数から、電極中の亜鉛ならびに酸化亜鉛を判別。亜鉛極の深さ方向(図1のY軸方向)によって、電極の空隙や、生成した亜鉛および、その周辺環境が大きく異なることを突き止めた。

キーワード： 電気化学反応、電極反応、亜鉛、マイクロCT、その場測定、時間分解測定

背景と研究目的：

LIBをはるかに凌駕する高エネルギー密度を有する革新型蓄電池のひとつである空気亜鉛電池の開発を進めている[1, 2]。特に高エネルギー密度の必須要件である亜鉛極の厚膜化に取り組んでいる。

電極のイオンおよび電子の伝導パスは、一般的には電極の構成(化学組成・多孔度などの物理特性)が重要となるが、本検討の酸化亜鉛電極では、電極中の酸化亜鉛を金属亜鉛に転換する工程(化成)の進め方が重要になる。特に厚い電極を高い利用率で使用するには、イオンパス・電子パスを電極全体にわたって形成する必要があるため、電極構成後に各伝導パスを形成する化成段階が、重要な工程となる。

これまで、厚膜の亜鉛極を非解体で解析(in-situ)する手法を検討し、BL28XUにてXRDによる亜鉛および酸化亜鉛の分布の有無を確認できた。そこで、具体的な亜鉛の形状や大きさや発生箇所の構造的な因子を明確にするため、2017B1785では、BL46XUにてX線マイクロCTを行った結果、各亜鉛種が判別できる条件を見出してきた[3]。

そこで、本検討では、厚膜の亜鉛極について、初期充放電における亜鉛種の変化について検討した。

実験：

本検討では、局所的な酸化亜鉛と亜鉛の形態変化を追跡するため、X線マイクロCTを測定した。測定試料には酸化亜鉛合剤電極を作用極としたニッケル亜鉛電池を充放電に供し、亜鉛極をサンプリングして開発セルに充填し、測定に供した。

BL46XUのCT用回転台に測定試料を設置し、撮像を行った。使用するエネルギーは、0.6 mmφの亜鉛合剤を透過させるため、37 keVとした。ビームサイズは0.7 mm(H)×0.3 mm(W)とした。検出器にはLuAGシンチレーターと対物レンズを組み合わせたCMOSカメラを用いた。透過画像データは、サンプルを180度回転させる間に、0.2度ごとに取得した。3次元再構成後、得られたデータの線吸収係数から、電極中の亜鉛ならびに酸化亜鉛を判別した。

結果および考察：

上述の方法により、亜鉛極のX線マイクロCT撮像を行った。図1に亜鉛極の透過像を、図2に図1で示した亜鉛極の断面CT像の一例を示す。図2のとおり、亜鉛極の深さ方向(図1のY軸方向)によって、電極の空隙や、生成した亜鉛および、その周辺環境が大きく異なることを突き止めた。今後、各条件で撮像したデータを処理、解析し、亜鉛発生の素過程を追求するとともに、

高エネルギー密度を達成する亜鉛極の特性改善に向けて考察を進める。

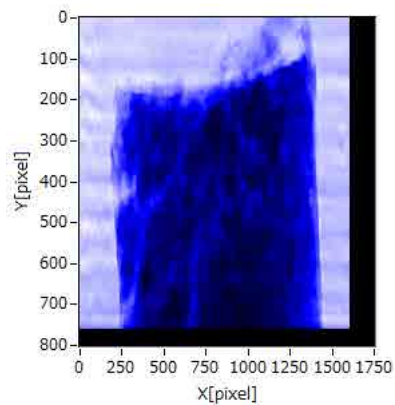


図 1. 亜鉛極の透過像

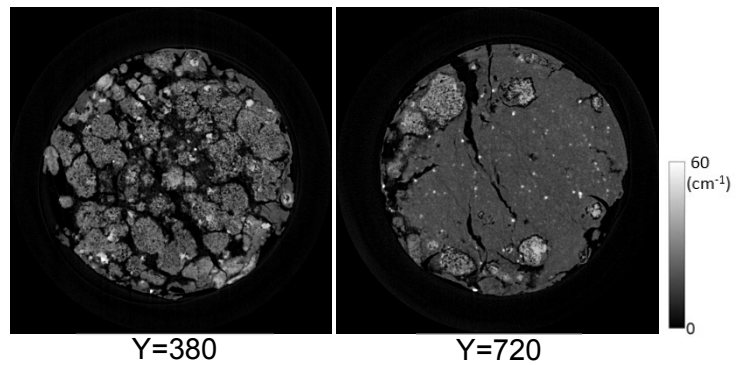


図 2. 亜鉛極の断面 CT 像

今後の課題：

亜鉛発生初期の位置情報、形態情報、周辺情報、成長様式を追求するに加え、ミリメートルオーダーの電極箇所の違いによる亜鉛析出パターンの違いがどのように引き起こされるかといったことを検討する必要がある。より高エネルギーで透過能の高いビームを用い、より複雑な実セル、より現実系に近い状態での観察を行う必要がある。

参考文献：

- [1] Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5257 (2014)
- [2] J. Fu, Z. P. Cano, M. G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, *Adv. Mater.* **29**, 1604685 (2017)
- [3] 松原英一郎 他、SPring-8 利用課題実験報告書、2017B1785