

水素化物を用いたリチウムイオン 二次電池用新規負極材料の開発

市川 貴之*

1. はじめに

大気中に含まれる二酸化炭素の濃度上昇を受け、それと関連しているといわれる地球の平均気温の上昇を抑制するために、一次エネルギーの効率利用(省エネ)のみならず、再生可能エネルギーの利用割合の増加を伴う一次エネルギーの構造的変革が求められている。こうした背景を受け、二次エネルギーとしての水素および二次電池の重要性が「エネルギー基本計画」を含む主要な政策の中で改めて指摘されている。中でも、二次電池産業の日本企業のプレゼンスを高めるべく、その技術発展に国を挙げて取り組む旨が、このエネルギー基本計画に明記されていることは特筆に値する。しかしながら、昨今の中国における市場の拡大、それに呼応した中国企業の躍進により、リチウムイオン電池の開発力は日本企業が世界トップであると言われながらも、その座が揺らぎ始めていることは周知の事実である。

こうした背景のもとで、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)が2013年に発表した二次電池技術開発ロードマップでも、二次電池自体の性能目標のみならず二次電池を構成する様々な部材に対して、明確に技術開発目標が掲げられている。リチウムイオン二次電池において現在多用されている負極材料は黒鉛(グラファイト)であり、その容量密度は約370 mAh/gであるが、二次電池の高容量化のためにはこれを大きく上回る新しい電極材料の開発が求められている。ケイ素やゲルマニウム、スズなどは、合金系と称され注目を集めているが⁽¹⁾、その他の候補として挙げられるのが金属水素化物であり、コンバージョン系と称されている。本稿ではその水素化物を用いた場合の負極特性について詳述したい。

2. 水素貯蔵材料としてのMgH₂

我々のグループでは長く水素貯蔵材料に注目して研究を行ってきた。現状の水素貯蔵の主たる方法は圧縮水素を用いた

輸送で45 MPa、水素燃料電池自動車における車載で70 MPaという超高压を必要とし、一方、多量に水素を消費することを前提に、より多くの水素を一度に輸送する手法として、液化水素はマイナス253°Cという超低温を必要とする。このような中、材料に水素を吸蔵させた場合、例えばニッケル水素二次電池の負極材料として知られるAB₅系合金では、バルク体において液体水素を凌ぐ体積水素密度を実現する。しかしながら、水素貯蔵材料として捉えた場合、ランタンやニッケルで構成される金属原子に対して1:1から1:3の原子数比で水素が吸蔵されたとしても、重量水素密度という観点では著しく低くなる。結果として、水素を吸蔵する材料の候補として、マグネシウムなどの軽元素で構成される材料が注目されている。特に水素化マグネシウム(MgH₂)は、重量比で6%以上と高容量の水素貯蔵材料として期待されてきたが、大きな問題点として水素を吸蔵および放出する温度として300°C程度以上を必要とする点が挙げられ、世界中の研究者たちがこうした特性改善を目指して研究を進めてきた。こうした中、私たちのグループでは、このMg粉末の表面を触媒付与によって改質し、300°C程度以上を必要としてきた水素吸蔵温度を、室温程度以下まで下げることに成功した⁽²⁾。図1には、初期圧2 MPaにおける各温度での水素吸蔵特性を示した。図から明らかなように、室温、150°C、250°Cのそれぞれの温度で、数秒程度という高速で多量の水素が吸蔵されている。また、本結果は熱活性なふるまいを示していないが、十分な水素圧力で水素吸蔵実験を行ったため、水素化に伴って発生した熱が水素化速度を加速し、結果的にほぼ同様の水素化特性を示したと考察した。事実、低温低圧で一定温度を維持できる環境において水素化実験を行った場合は、熱活性のふるまいを示したことを強調したい⁽³⁾。以上のように、私たちのグループでは、水素貯蔵材料の開発という目的のもとで、研究ターゲットとしてこのMgH₂に注目してきた。

* 広島大学大学院工学研究科；教授(〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1)

Development of Novel Anode Materials for Lithium-Ion Secondary Battery by Using Hydrides; Takayuki Ichikawa* (*Graduate School of Engineering, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima)

Keywords: secondary battery, Li-Ion battery, conversion, hydrogen storage, magnesium hydride, anode, all-solid-state battery, lithium borohydride, magnesium borohydride

2017年4月24日受理[doi:10.2320/materia.56.434]

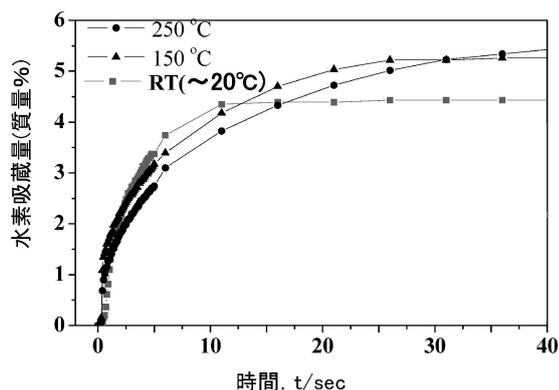


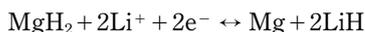
図1 活性化処理したマグネシウムの水素吸蔵特性。

3. 水素貯蔵材料としてのLiBH₄およびLiBH₄-MgH₂複合系

水素化ホウ素リチウム(LiBH₄)が水素貯蔵材料として注目されたのは、2003年のZüttelらの報告⁽⁴⁾以降であり、それまでの水素貯蔵材料の多くが重量比として5%程度以下であったのに対し、18%もの水素量を誇るとして発表がなされた。水素放出時には不均化を伴って、水素化リチウム(LiH)とホウ素(B)を生成しながら300°C程度以上で水素を放出するが、熱的な安定性の高いホウ素をLiBH₄へと再生するのが困難であることから、多くの研究者によって注目されるものの、水素貯蔵材料としての道のりは10年以上経過した現在でも遠い。一方、本系を上述のMgH₂と複合化して水素を吸蔵放出可能にする研究もなされている⁽⁵⁾。これを受けて我々のグループではその反応メカニズムに関する研究に着手した。その過程で、LiBH₄の融点以下である100°C程度の温度でも、二種の固体であるLiBH₄とMgH₂の間で高速に水素原子が行き来している現象を発見した⁽⁶⁾。この水素の交換現象は、上述した通りMgH₂の表面を触媒によって改質した場合の方が強く現れることも強調しておくべき事実である。

4. 負極材料としてのMgH₂

MgH₂の負極特性については、2008年にフランスのグループからNature Materialsに初めて発表された⁽⁷⁾。MgH₂を負極として利用した場合の化学反応は以下のとおりである。



この反応はMgH₂中の水素(H)をリチウム(Li)に受け渡すことでMg粒子近傍にLiHとしてリチウムイオンが取り込まれることを意味し、理論的には2038 mAh/gの高容量を示すことが知られている。このような電極物質中の原子の移動を伴う電極反応は、コンバージョン系と称され、水素化物だけでなく、酸化物、硫化物、ハロゲン化物等が研究されてきたが、その他のコンバージョン系と比べて著しく小さな分極電圧となることが示されている。一方、本系の問題点としては、反応の可逆性が問題視され、上記反応式において右方向

に進行した反応率と逆方向の反応率の比で示される、クーロン効率(充電容量と放電容量の比)が低く、充電初期は大きな容量が得られるものの、すぐにその容量は減衰してしまう点が研究課題として掲げられてきた。

5. 固体電解質としてのLiBH₄

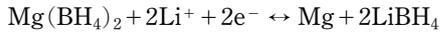
固体電解質としてのLiBH₄は2007年にMatsuoらによって発表された。そもそもLiBH₄は115°C程度で構造相転移を示すことが知られていたが、高温相において、リチウムのイオン伝導度が著しく向上する、超イオン伝導性を有することが示された⁽⁸⁾。加えて、LiBH₄にLiI等をドーピングすることにより、この構造相転移温度が低温化し、室温程度でも高温相が安定化することで、高いイオン伝導度が室温付近でも実現することが報告されている⁽⁹⁾。

6. 全固体セルを用いた水素化マグネシウム負極の特徴

水素貯蔵材料としてMgH₂、LiBH₄、およびMgH₂-LiBH₄複合系に注目してきた経緯と、MgH₂がリチウムイオン電池負極材料として、LiBH₄が固体電解質として注目されてきたという経緯から、我々のグループでは必然的に本系に注目した。電極合材としては、Mgの水素化および脱水素化反応に触媒として作用する五酸化二ニオブ(Nb₂O₅)を1 mol%添加したMgH₂と、固体電解質として用いるLiBH₄と、導電助剤としてのアセチレンブラック(AB)をそれぞれ、4:3:3の重量比で混合し、これを錠剤成型機で図2のように、Liフォイルと固体電解質部の三層構造に成型したものを、ガスタイトのコインセルを用いてオイルバス内で充放電測定を行った。

充放電測定については、LiBH₄が超イオン伝導を示す120°Cの温度で行った。電位のウィンドウを0.05~2 Vとし、1サイクル目の結果について図3に示した⁽¹⁰⁾。リチウムが電極内に取り込まれる前の、MgH₂の状態から出発しているため、図に示した(i)~(vi)の番号の通り、測定はLi Insertionから始まっている。この結果から、電極電位は0.7 V程度から速やかに低下し、0.5 V程度での比較的長いプラトー領域を経て1600 mAh/gの容量を示し、その後0.2 V程度でも短めのプラトーが観測されている。再現性に優れているため、いくつかのコインセルを作製して(ii)及び(iii)で一つずつセルを分解してX線回折を用いてキャラクタリゼーションを行ったところ、それぞれMgとLiHおよび、これに加えてLi₃Mg₇の存在が明らかになった。この結果は、最初にフランスのグループから報告された結果と等価なものであり、それぞれLiHの生成を伴うコンバージョン反応とMgとの合金化を伴う反応に対応することがわかる。驚くべき点はその後のLi Extractionの反応であるが、0.3 V程度と0.5 V程度と1.2 V程度に3つのプラトー領域が観測された。これらは、(iv)~(vi)でのX線回折によるキャラクタ

リゼーションから、Li-Mg合金からのLiの脱離反応、コンバージョン反応の逆反応に対応し、これに加えて以下の式で示される新たなコンバージョン反応が進行していることが明らかとなった。



結果として、図3にも示した通り、初期のリチウム挿入の容量は、2045 mAh/gであったのに対し、リチウム脱離に相当する容量は、固体電解質がコンバージョン反応に加わったために挿入容量を上回り、2791 mAh/gを示した。

残念ながら現在の反応条件では、3番目の水素化ホウ素マ

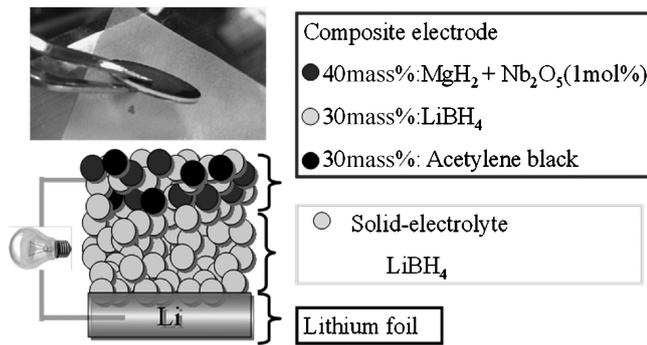


図2 全固体セルの概要.

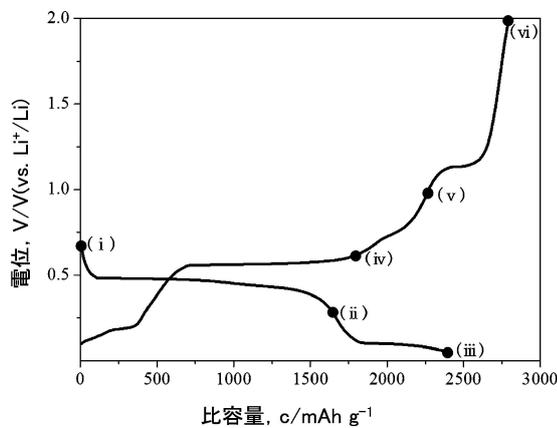


図3 MgH₂ 負極材料の充放電特性(電圧条件は 0.05~2 V).

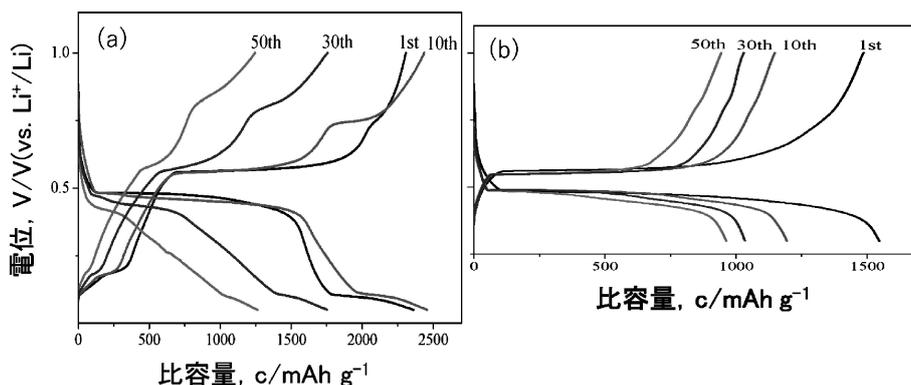


図4 MgH₂ 負極材料の充放電特性(電圧条件は (a)0.05~1 V, (b)0.3~1 V).

グネシウム(Mg(BH₄)₂)の生成を伴うコンバージョン反応のサイクル性能は、電極の劣化要因になってしまうことが明らかとなったため⁽¹⁰⁾、図4には充放電反応の電圧ウィンドウを現状の0.05 V-2 Vから、0.05 V-1 Vに制限し、サイクルした後の結果も含めて示した。図4(a)から明らかなように、1サイクル目ではきれいな充放電特性を示し、Mg(BH₄)₂の生成を抑制でき、より優れたサイクル性能を示すことが明らかとなった。一方で、10サイクル目では、0.7 V付近に新たなプラトーが出現し、50サイクルまでその影響が残っている様子が見取れる。一方で、図4(b)から明らかなように、電圧の下限を0.05 Vから0.3 Vに制限することで、LiMg合金の生成を抑制でき、結果として全体の容量は減少するものの優れたサイクル性能を示すことが明らかとなっている。特筆すべきは、電圧の下限を0.3 Vに制限することで、LiMg合金の生成を制限できるだけでなく、0.7 V程度のプラトーの出現も抑制できた点にある。このことから、履歴としてLiMg合金を経て生成したMgとMgH₂から直接生成したMgが異なる動力学特性を示すことが示唆された。この際の充電電位と放電電位の差は、図4からも明らかなように0.05 V程度であり、著しく小さなヒステリシス性能を示す。

本系の特徴を以下にまとめる。①MgH₂のコンバージョン系に注目し、②固体電解質としてLiBH₄を用いた。③LiBH₄が超イオン伝導性能を示す120°Cで充放電測定を行い、④MgH₂の負極特性として、Li挿入後に生成したMgがさらにLiを吸蔵し、更に⑤LiBH₄がコンバージョン反応のLi源として寄与し、Mg(BH₄)₂の生成を伴うため、それぞれ初期の容量増に寄与することが明らかとなっている。しかしながら、⑥これらの副反応はその後のサイクル性能劣化に寄与してしまうが、⑦充放電時の電圧ウィンドウを0.3 V-1 Vに制限することで、これらの副反応を抑制でき、サイクル性能の向上へと寄与することが明らかとなった。加えて、⑧MgH₂のコンバージョン反応は、全固体電池では考えられない0.05 V程度の著しく小さな分極電圧を示すことが明らかとなっている。また、最近ではさらにカーボンナノファイバーを導電助剤として利用することで、更なる特性向上につながったという報告も行っている⁽¹¹⁾。

