

革新電池における金属水素化物への期待

射場 英紀

トヨタ自動車株式会社

〒410-1193 静岡県裾野市御宿1200番地

Expectation toward Metal Hydride for Innovative Batteries

Hideki Iba

Toyota Motor Corporation

1200 Mishuku Susono Shizuoka 410-1193 Japan

Abstract: Ni-MH battery have been commercialized for hybrid vehicle since 1997. In order to realize sustainable mobility, novel metal hydrides will be used not only for anode material of Ni-MH battery but also for innovative batteries such as materials for all solid state battery, metal-air battery, or multi-cation battery.

Keywords: Ni-MH battery, anode, conversion reaction, metal-air battery, hybrid vehicle

1. サステナブルモビリティ

持続可能な社会を実現するためには、化石燃料の消費が少なく、CO₂の排出の少ないモビリティが必要である。そのために、車両の小型・軽量化やエンジンの低燃費化など、多くの取り組みが行なわれてきた。



図1. ハイブリッド車の例

ハイブリッド車(図1.)は、低燃費と走行性能の両立という観点から、1997年の初代プリウスの発売以降、車種と台数を増やしている。現在のハイブリッド車は、ガソリンを給油して、エンジンとモータ(発電機)そして蓄電池との間での効率的なエネルギーのやりとりをす

ることにより低燃費を実現している。

プラグインハイブリッド車は、住宅などの電源から車両に搭載された蓄電池に充電することにより、従来のガソリンのみを給油するハイブリッド車に比べて、一次エネルギーの多様化に対応できるとともに、CO₂の排出やエネルギーコストの低減も期待できる。CO₂の排出やエネルギーコストの低減効果は、電気のみで走行できる距離が長ければ長いほど大きくなるので、蓄電池のエネルギー容量拡大への期待が大きい。

電気自動車は、例えばゴルフカートやフォークリフトなど古くからさまざまな形で実用例があり、さらには新しい小型のモビリティ(図2.)の試作車などでもその動力として適用されている。電気自動車が、走行時のCO₂排出がゼロで、エネルギーコストも小さいことは、上記のプラグインハイブリッド車の例をみるまでもなく明らかだが、大量普及のためには、やはり、蓄電池のエネルギー容量向上による航続距離の延長が最大の課題である。

燃料電池車は、水素と酸素を燃料とし、その結合反応により、排出物は水蒸気のみということから、究極のクリーンビークルと位置付けられてきた。これまで発表されてきた試作車や限定ユーザー向けの市販車では、航続距離や低温始動などの問題をひとつひとつ解決してきており、近い将来の普及型の販売が予定されている。



図2. 小型のモビリティ (試作車)

2. 革新電池

2.1. 「佐吉の電池」

豊田佐吉翁は、トヨタ自動車(株)の母体となった豊田自動織機の創始者である。1925年、佐吉翁は、当時100万円の賞金をかけ、ガソリン以上のエネルギー密度の蓄電池の公募を行っている。いうまでもなく、「佐吉の電池」は、80年以上経過した現在でも実現していないが、そのビジョンは現在社会でもそのまま適用できるものである。サステナブルモビリティは、「佐吉の電池」が求めるエネルギー密度の1/5程度で、きわめて実現性が高まるが、現状のニッケル水素電池やLiイオン電池では、その理論容量でも1,000~2,000Wh/Lのエネルギー密度には及ばない。

これまでの蓄電池は、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池など新しい原理の発明とあわせて、水素吸蔵合金やリチウム酸化物あるいは種々のカーボン材料の発見により、その性能を段階的に向上させてきている。

今後の革新型の電池の候補として、全固体電池や金属空気電池などがあげられるが、やはりその実現のためには、その電極や電解質などの構成材料のブレイクスルーが必要不可欠である。

2.2 全固体電池

従来のリチウムイオン電池に一般的に使われている電解液を、固体の電解質に置き換えることにより、コンパクト化、部品点数や工程の削減、充放電条件の拡大などの可能性があり、それらを総合して高容量化が期待される。このような全固体電池に適用する可能性のある固体電解質として、固体内のリチウム伝導が高い種々の材料が提案されている[1]~[3]。ただし、電池の出力は、電解質のバルク内のリチウム伝導だけでなく、電解質の粒子間の伝導や電極活物質と電解質の界面、さらには、正負極の活物質内でのリチウム伝導と電子伝導が影響してお

り、それに関連して多くの研究課題がある。

2.3 金属空気電池

金属空気電池は、負極で金属の溶出、正極では溶出した金属が空気中の酸素と反応して放電析出物となることで放電することは古くから知られており、すでに亜鉛空気電池などは一次電池としてすでに実用化されている。これまでは、その逆反応による充電は難しいとされてきたが、最近の研究事例で、充電が可能なものいくつか報告されている[4]~[6]。充電反応は、負極での金属の析出と、正極での放電析出物の還元という反応が予想されるので、負極では、平坦に金属を析出させること、正極では低いエネルギーで還元反応を起こすような触媒の探索が研究課題となる。

3. 金属水素化物

金属水素化物は、これまで電池用材料として、種々の材料が検討されてきた[7]。すでに実用化された材料、さらには、今後、革新電池の構成材料として適用の可能性が期待される材料について以下に示す。

3.1. ニッケル水素電池の負極材料

ハイブリッド車の発売以降、そのほとんどの電池には、ニッケル水素電池が用いられてきた。その負極材料は、LaNi₅を基本組成として組成を最適化した金属水素化物である。

最近、ハイブリッド車にリチウムイオン電池を適用する事例もみられるが、今後は、搭載要件や要求特性、さらにはコストなどのバランスで、車種により使い分けが図られると考えられる。

3.2. 燃料電池の水素貯蔵タンク用材料

燃料電池車の水素タンクは、現在は、高圧水素タンクが用いられる場合が多いが、初期の実験車においては、金属水素化物が適用されていた。水素の搭載量を増やすために、水素吸蔵量の多いAB₂合金やBCC合金[8]~[10]が検討された。今後の実用化のためには、さらなる水素吸蔵量の増大に加えて、耐久性や水素の充填時間など多くの課題があり、これらの解決のための材料開発が期待される。

車載以外の用途では、特に水素吸蔵量の大きいBCC合金を用いて深海調査用の潜水艦に適用されるような事例[11]もあり、今後、応用の拡大が期待される。

3.3 リチウムイオン電池の負極材料

リチウムイオン電池の負極材料は、一般的には、黒鉛が用いられるが、さらにエネルギー密度を拡大する目的で、SnやSiなどの金属負極が検討されてきた[12]- [14]。これらの金属はリチウムと合金化することにより、負極材料として機能することが知られている。図3に、Siスパッタ薄膜を負極とし、充放電前後の表面SEM像を示す。リチウムとの合金化による大きな体積変化により、わずか20サイクルでも表面形態が大きく変化することがわかる。このような金属の割れや微粉化により大きく形態変化するプロセスは、金属水素化物のそれとよく似たメカニズムで共通の解析手法や対策[15]が検討されている。

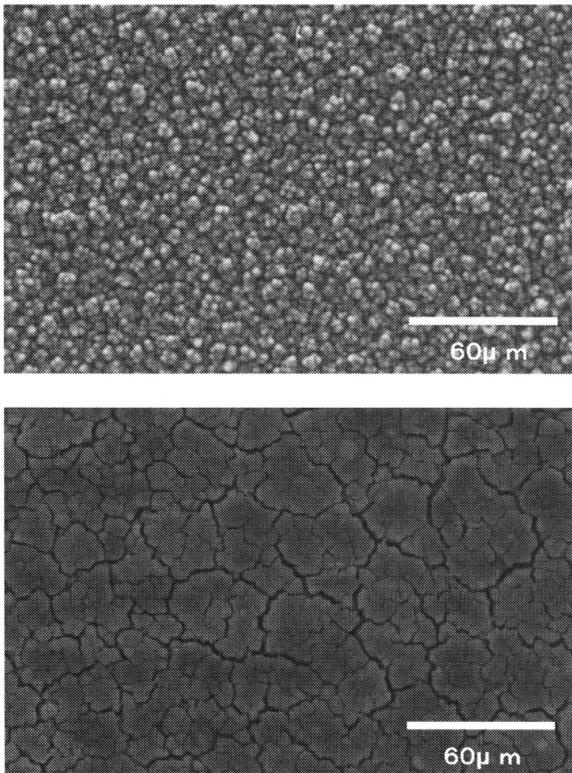
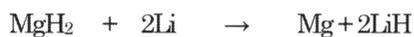


図3. Siスパッタ薄膜負極の表面SEM像
(上：充放電前、下：20サイクル充放電後)

また、金属水素化物を、そのままリチウムイオン電池の負極に用いる研究事例[16]もある。

例えば、



のように、水素を金属とリチウムとの間で、交換することからコンバージョン反応と呼ばれている。

この反応は、図4. に示すように極めて大きな容量を示すが、反応の不可逆分が多く、2回目以降の容量が減少す

ることが課題である。これは、充電時に脱水素化されたMgの分散形態により、放電時にMgの水素化が十分に起こらないことに起因していると考えられる (図5)。

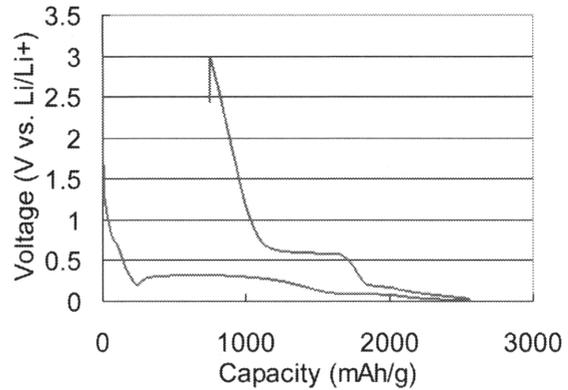


図4. Mg負極のLi充放電特性

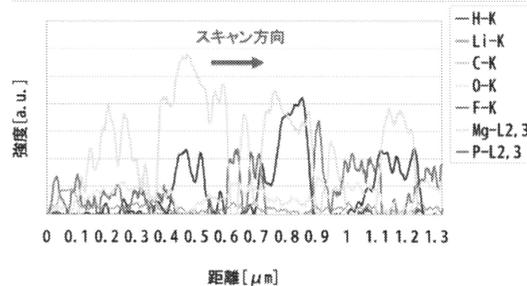
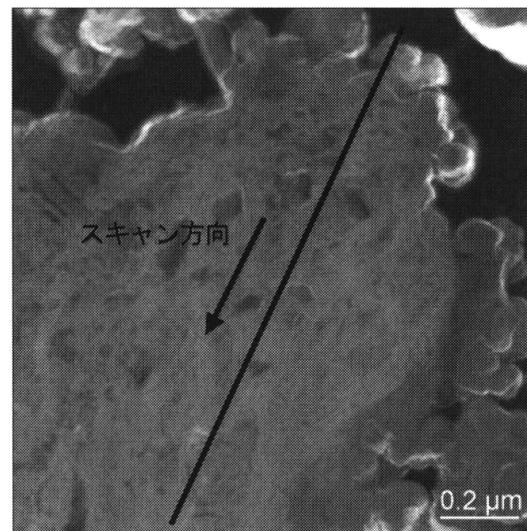


図5. 充放電後の組織写真(STEM-EELS)

3.4 固体電解質

先述したように、リチウムイオンを伝導する固体電解質は、硫化物や酸化物が多く知られているが、前川ら[17]は、世界で初めて、水素化物で、リチウムイオンを伝導する固体電解質リチウムボロハイドライドを発見した。

さらにリチウムボロハイドライドにヨウ化リチウムを固溶させることにより、室温でも相当の伝導度が得られている (図6)。

—また、近年、岡田[18]や駒場[19]らの電極活物質の発見により、室温でも機能するナトリウムイオン電池の研究が盛んに行われているが、折茂ら[20]は、 $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ が固体電解質として用いることができることを見出した。これらの水素化物の電解質は、今後のさらなる伝導度の向上と水素化物の特性を活かした電極活物質との組み合わせなど、研究の進展が期待される。

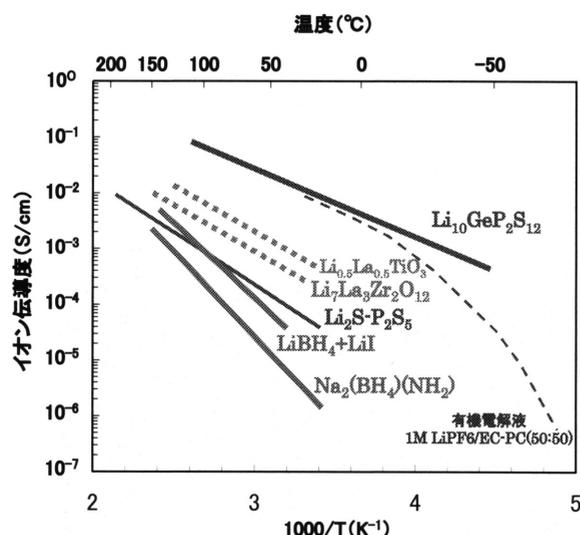


図6- 固体電解質の伝導度

3.5. 金属空気電池の負極材料

金属空気電池の負極材料としては、前述したように亜鉛やリチウムについての研究事例が多いが金属水素化物を適用しようという事例[21]もある。盛満ら[22]は、負極にさらに水素吸蔵量の大きい金属水素化物を用いる金属空気電池 (水素/空気二次電池) を提案している。図7. に示すように、負極の反応は、ニッケル水素電池と同様であるが、これに吸蔵量の大きい金属水素化物と、正極に空気極を用いることにより、大きな容量が期待できる。また、空気極についても、固体電解質型の燃料電池と共通の技術であり、水素エネルギーの分野と蓄電池の分野との相互の技術融合が期待される。

3.6. マグネシウム電池の電解質

—ポストリチウム電池として、マグネシウムやアルミニウムをキャリアのイオンとした電池が研究されている。これらはリチウムイオンに比べると単位体積あたりの重量は大きい、2価や3価であるため、大きな容量が得ら

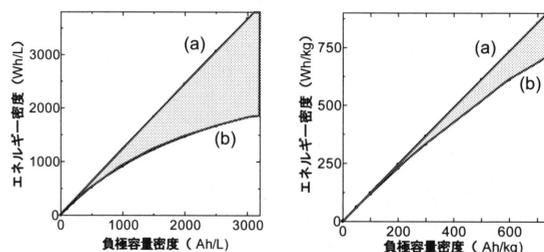
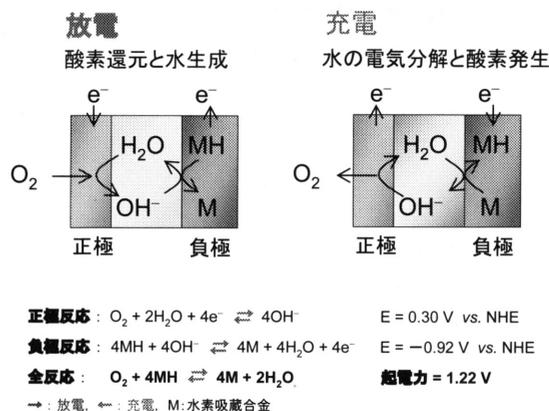


図7- 水素/空気二次電池の概念図とエネルギー密度計算 (a)放電生成物の水を含まない場合, (b)水を含めた場合 (同志社大学盛満教授の提供による)

れる可能性がある。ただし、これらのイオンを駆動させる活物質や電解質についてはまだ研究事例[23] -[25]は少ない。

マグネシウム電池の研究では、不動態被膜を有するマグネシウム負極の溶解析出反応を促進するため、電解質に塩素を含む有機マグネシウム塩を用いられるのが中心であった。一方、塩素を含む電解質は集電体等の金属との間で腐食反応を生じ、酸化安定性が低いことがわかっている。そのため、マグネシウム負極の溶解析出可能なハライドフリー電解質が求められていた。Mohtadiら[26]は、マグネシウムホウ素水素化物 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ を塩に用いることで、DME- (dimethoxyethane) 溶媒中でのマグネシウム負極の溶解析出反応が進むことを確認した (図8)。さらに LiBH_4 の添加によってDME溶媒中での $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の解離を促進し、より高い電流密度での反応とクーロン効率の向上にも成功した (図9)。ここで、高電位正極との組み合わせた電池を考えると、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の酸化安定性は1.7V vs. Mg on Pt であり、その酸化安定性はまだ十分とは言えない。今回の取り組みは、マグネシウム電池研究の新たな切り口であり、今後の進展に期待したい。

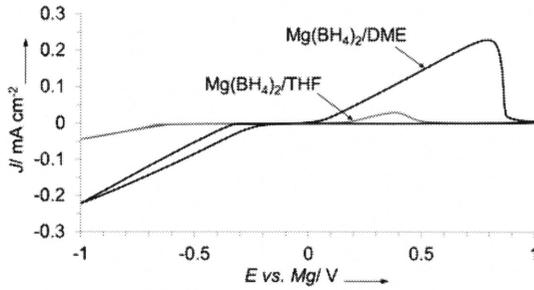


図8. Mg(BH₄)₂/THF とDME電解液中でのMg負極の溶解析出反応

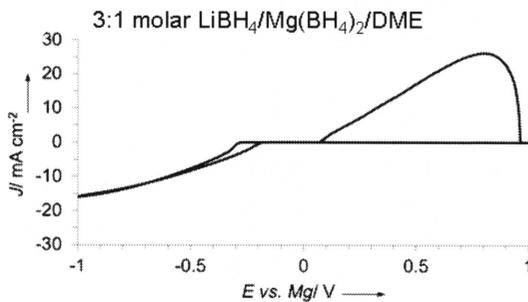


図9. Mg(BH₄)₂/DME中のLiBH₄添加効果

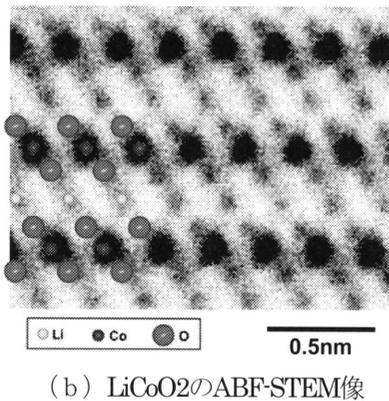
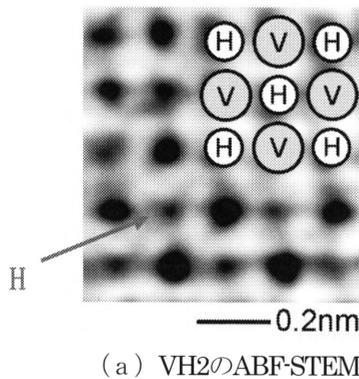


図10. 収差補正走査型電子顕微鏡像

3.7. 共通基盤技術

水素やリチウムというような軽元素は、一般的には検出がむずかしく、これらが、材料の結晶構造の中で、どの位置にあり、どこを動くかを知ることは、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池に共通する課題である。

これまでに、放射光や中性子回折を用いて、これらを知ることができるようになってきた。さらに、最新の収差補正走査型透過電子顕微鏡により、水素やリチウムの直接観察も可能になった (図10.) [27] [28]。

このような解析技術だけでなく、金属水素化物とリチウムイオン電池とは、前述したように種々の材料課題に共通点が多い。これまでに研究開発されてきた多くの研究成果の共有と研究者の相互の参入と連携が期待される。

参考文献

1. F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Advanced Materials*, 17, 918-921, (2005)
2. N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, *Nature Materials*, 10, 682-686 (2011)
3. R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int.* 46, 7778 (2007).
4. T. Ogasawara, A. Debart, M. Holzapfel, P. Novac and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 1390-1393 (2006)
5. F. Mizuno, S. Nakanishi, Y. Kotani, S. Yokoishi, H. Iba, *Electrochemistry*, 78, 403-405 (2010)
6. S. Nakanishi, F. Mizuno, K. Nobuhara, T. Abe and H. Iba, *Carbon*, 50(13) 4794-4803 (2012)
7. 大角泰章; 水素吸蔵合金 —その物性と応用— アグネ技術センター
8. 射場 英紀, 塩野谷 美和子, 秋葉 悦男; *Toyota technical review* 45,2, 108-113 (1995)
9. E. Akiba, M. Okada, *MRS Bull.*, 27(9), 699-703 (2002)
10. D. Mori, N. Haraikawa, N. Kobayashi, H. Kubo, K. Toh, M. Tsuzuki, T. Shinozawa and T. Matsunaga, *Mater Res Soc Symp Proc* 884E, GG6.4.1. (2005)
11. T. Hyakudome, H. Yoshida, S. Tsukioa, T. Sawa, S. Ishibashi, T. Aoki, T. Iwamoto, Y. Kawaharazaki, A. Muto, T. Oda; *ECS transactions*, 17(1), 545-554 (2009)
12. R. A. Huggins, *Journal of Power Sources*, 81-82, 13-19 (1999)

13. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Science*, 270, 590 (1995)
14. H. Yamamura, K. Nobuhara, S. Nakanishi and H. Iba, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119(11), 855-860 (2011)
15. N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, M. Kamino, and S. Fujitani, *Journal of the Electrochemical Society*, 150(6), A679-A683 (2003)
16. Y.Oumellal, A.Rougier, G.A.Nazri, J-M.Tarascon, L.Aymard: *nature materials*, 7, 916-921 (2008)
17. H. Maekawa, M. Matsuo, H. Takamura, M. Ando, Y. Noda, T. Karahashi, and S. Orimo, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 894-895 (2009)
18. S. Okada, Y. Takahashi, T. Kiyabu, T. Doi, J. Yamaki and T. Nishida., *ECS Meeting Abstr.* 201 (2006)
19. S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, 2120, 3859-3867 (2011)
20. M. Matsuo, S. Kuromoto, T. Sato, H. Oguchi, H. Takamura, and S. Orimo, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 203904-1-4 (2012)
21. K. Videm: "Hydrides for Energy Storage", A.F.Andresen and A.J.Maeland, *Pergamon Press*, 463-477 (1978)
22. M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada and K. Takano, *Electrochemistry*, 78, 493-496 (2010)
23. D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R.Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature*, 724, 407 (2000)
24. H. S. Kim, T. S. Arthur, G. D. Allred, J. Zajicek, J. G. Newman, A. E. Rodnyansky, A. G. Oliver, W. C. Boggess, J. Muldoon, *Nat. Commun.* 427, 2 (2011).
25. J. Muldoon, C. B. Bucur, A. G. Oliver, T. Sugimoto, M. Matsui, H. S. Kim, *Energy Environ. Sci.*, 5, 5941 (2012)
26. R. Mohtadi, M. Matsui, T.S. Arthur, S. Hwang, *Angewandte chemie*, 51(39), 9780-9783 (2012)
27. R. Huang, T. Hitosugi, S. D. Findlay, C. A. J. Fisher, Y. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki, and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.* 98, 051913-1-3 (2011)
28. S. D. Findlay, T. Saito, N. Shibata, Y. Sato, J. Matsuda, K. Asano, E. Akiba, T. Hirayama, and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Express*, 3, 116603-1-3 (2010)