

平成30年6月11日現在

機関番号：17102  
研究種目：挑戦的萌芽研究  
研究期間：2016～2017  
課題番号：16K14548  
研究課題名(和文) Mg水素化物を利用したリチウム電池の創成

研究課題名(英文) Li ion battery utilized Mg hydrides

## 研究代表者

秋葉 悦男 (AKIBA, Etsuo)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90356345

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：二次電池の更なる高性能化、特にエネルギー密度の向上を図るために、Mg水素化物をLiイオン二次電池へ応用することが提案されている。MgH<sub>2</sub>とLiの反応は固体反応であるので、反応速度と進行度にはマイクロ・ナノ構造による影響が極めて大きい。Mg系材料として問題の比較的少ないMg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>を選択し合成条件を決定した。更なる高容量化を目指して、Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>とLiの固体反応を行い、Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>から水素が放出され反応が進行した事が判った。異なるMgおよびLi化合物の組み合わせとして、MgH<sub>2</sub>と軽量のLiBH<sub>4</sub>のペアを選択して、ボールミル法による固体反応を試み、同様に反応が進行することを確認した。

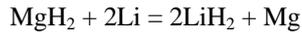
研究成果の概要(英文)：To improve secondary battery, Mg hydride is applied to Li-ion battery. Because the reaction between Mg hydride and Li is a solid state reaction, micro and/or nano structure is essential. Mg metal is difficult to be deformed. Therefore, Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> was selected for this research. Synthesis condition of Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> was investigated and the yield reached to around 90%. Reaction between Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> and Li was carried out and formation of hydrogen was confirmed. To find other couples of reaction, MgH<sub>2</sub> and light-weighted LiBH<sub>4</sub> was selected and reaction was carried out using the ball milling method.

研究分野：材料科学

キーワード：二次電池 Mg系水素化物 水素化物合成 ボールミリング

1. 研究開始当初の背景

電動自動車など多くの応用分野において二次電池の更なる高性能化、特にエネルギー密度の向上を図ることが求められている。そのために、Mg および Li は軽量であるので Mg 水素化物(MgH<sub>2</sub>)を Li イオン二次電池へ応用することが提案されている[1]。具体的には下記の反応式で示される。



2. 研究の目的

1の背景に示した反応式は MgH<sub>2</sub> と Li の反応は固体反応であるので、反応速度と進行度にはマイクロ・ナノ構造による影響が極めて大きい。

Mg 系材料として、滑り面の数が少なく加工しにくい六方晶系である Mg 純金属では、反応の進行が難しいとされることが、研究会直後の調査により判ったので、Mg に代わる材料の探索と Li との固体反応の確認を目的とした。

3. 研究の方法

加工に関して問題の比較的少ない上に活物質となる水素の含有量が多い Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> を対象として選択し合成条件を決定した。また、他の化合物の組み合わせとして軽量であることを理由に Mg 水素化物(MgH<sub>2</sub>)と LiBH<sub>4</sub> のペアについても検討した。更に、Mg の加工が難しい事から、異なる方法で製造した MgH<sub>2</sub> を用いて比較検討する事とした。

Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> は Mg<sub>2</sub>Fe 金属間化合物が存在しないことから、その合成が難しいとされていたので、まず合成法を検討した。

固体反応に関しては、ボールミリング法を用いて、反応を加速する事とした。ボールミリング法は容器に試料とボールを入れ、容器の設置された基板と容器それぞれを回転することで大きな機械的力をボールから試料に与えることで固体反応を加速させる方法である。

4. 研究成果

Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> の合成は、MgH<sub>2</sub> に Fe を加えて混合し水素雰囲気下で加熱することを試みた。具体的には、MgH<sub>2</sub> と Fe 粉を 2 : 1 でボールミル法により予備混合し、更に水素雰囲気下で加熱した。

その結果、回転速度 400rpm、2 時間のボールミル装置での予備混合後、420°C、8MPa の水素圧力下で 48 時間の焼成を二回繰り返す事で、89%の Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> の収率を得た。これは先行研究における焼結温度 500°C、12.5MPa の水素雰囲気下で焼結した Polanski 等の収率 90%をより穏和な条件で達成したことを意味する[2]。表 1 には、様々な条件の下で合成した Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> の合成条件とその収率を示した。

表 1 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> の合成結果の一例

合成条件		sample1	sample3	sample5
ボールミリング	速度 (rpm)	200	400	400
	時間(h)	2	12	12
焼結	温度(°C)	400	400	420
	水素圧力(MPa)	5	8	8
	時間(h)	24	48	48
Mg <sub>2</sub> FeH <sub>6</sub> 収率	%	36	55	89

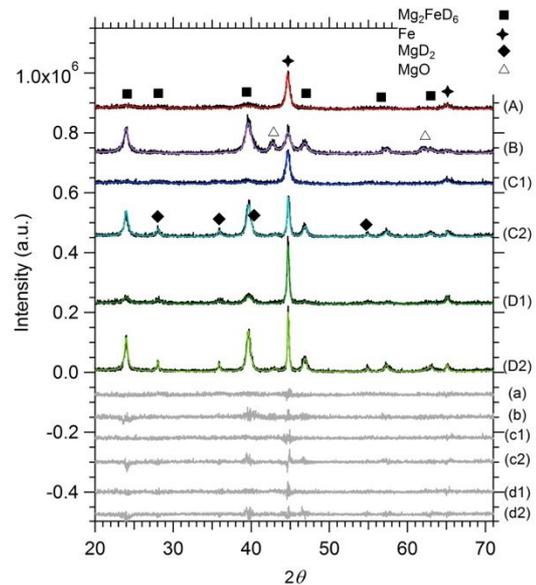


図 1 Mg<sub>2</sub>FeD<sub>6</sub> の X 線回折図

ドイツの Helmholtz 財団のグループとより困難な重水素化物の合成にも挑戦した。一般に重水素化物の方が反応性が低いと考えられているため反応の進行が遅く、生成物の収率も悪いからである。また、重水素ガスは 1~3MPa の低圧で供給されるため、軽水素に比べて水素化物の合成に支障がある。同財団から派遣された修士課程学生とともに、様々な条件の下で合成に取り組み、上記の (D2) では重水素圧力 1MPa の条件下で 58%のこの条件下では十分に高い収率での合成に成功し論文にて結果を公表した(下記の発表論文)。

このようにして高収率を穏和な条件で成功した Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> について、Li との反応を同様にボールミル装置を用いて行った。図 2 には合成した Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>、図 3 には Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> と Li の反応後の X 線回折パターンを示した。

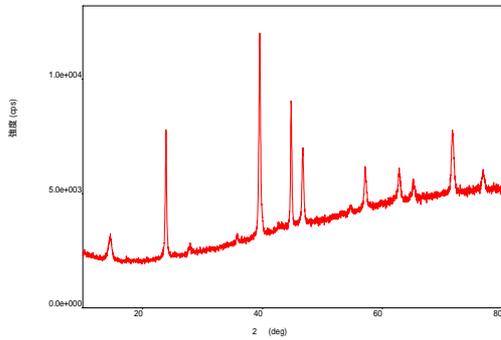


図2 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>のX線回折図

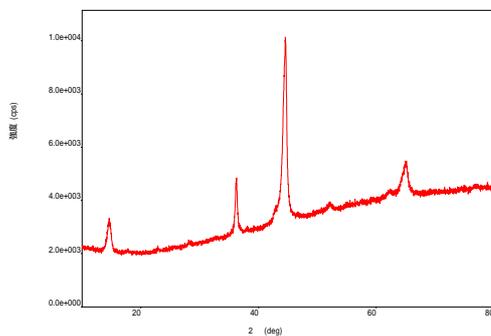


図3 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>+Liの反応後X線回折図

この結果から、Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>とLiが反応してMg金属、Fe金属およびLiHと水素ガスが発生していることが判る。これは、最近のZhangらの結果[3]と良い一致を見た。以上のように、Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>はLiと反応してLiHを生成することが明らかとなり、二次電池の電極材料としての候補とすることができると結論づけた。

Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>以外の組み合わせとしてMgH<sub>2</sub>と軽量のLiBH<sub>4</sub>のペアを選択して、ボールミル法による固体反応を試みた。

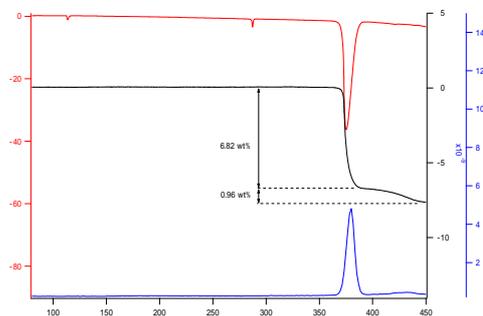


図4 MgH<sub>2</sub>+LiBH<sub>4</sub>の分解過程

図4にはヘリウムガス雰囲気下でTG-DTA-MSを用いて、MgH<sub>2</sub>とLiBH<sub>4</sub>(10:1)を乳鉢で混合した後に昇温時の分解過程を調べた結果を示した。赤がDTA、黒がTG、青が水素のMSである。380付近で水素が7.8 wt%放出された。すなわち、この反応の化合物ペアも高温にすることで容易に分解し固体反応が進行することが判った。しかしながら、ここで反応が起きた温度は室温に比べて高温であり、電極を形成しての室温での反応性については今後の課題である。

更に、今までの組み合わせを変えたMg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>とLiBH<sub>4</sub>の固体反応についても、同様な方法で調べた。

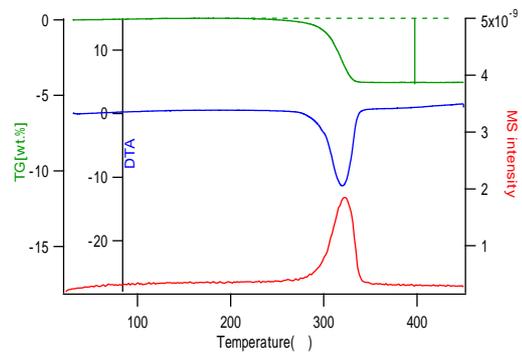


図5 Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>+LiBH<sub>4</sub>(3:1)の固体反応

図5において、緑がTG、青がDTA、赤が水素のMSである。この反応では、310付近での分解が観測され、水素の放出量は4.5 wt%であった。MgH<sub>2</sub>とLiBH<sub>4</sub>の場合は、それぞれの物質から異なる温度で水素が放出され、化合物がそれぞれ単独での分解であることが示されたが、図4ではMg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>とLiBH<sub>4</sub>が複合体を形成しているためか、一つのピークのみが観測され、電極反応の材料ペアとしてはより優れていることが示唆された。

異なる製造法で合成されたMgH<sub>2</sub>を用いて固体反応を試みたが何れのMgH<sub>2</sub>を用いてもMgの生成が観測され、反応が進行した。MgH<sub>2</sub>の合成法による反応への影響は認められなかったと結論づけられる。

今後は、これらの候補材料の電気化学的容量と繰り返し試験を行い、高性能な二次電池の実現を目指す事としたい。

#### <引用文献>

1. Y. Oumellal et al., Nature Materials, 7, 916-921 (2008).
2. M. Polanski et al, International Journal of Hydrogen Energy, 35, 3578-3582 (2010).
3. J. Zhang et al., Journal of Materials Chemistry A, 1, 4706-4717 (2018)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

A-L. Chaudhary, S. Dietzel, H-W. Li, E. Akiba, N. Bergemann, C. Pistidda, T. Klassen, M. Dronheim, International Journal of Hydrogen Energy, 42, 11422-11428 (2017).

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mech.kyushu-u.ac.jp/~hssl/>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

秋葉悦男 (AKIBA, Etsuo)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター

・特任教授

研究者番号：90356345