

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月13日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21686068

研究課題名（和文） リチウム吸蔵合金を用いた新規水素貯蔵材料の創製

研究課題名（英文） Creation of a Novel Hydrogen Storage Materials using Lithium Absorbing Alloy

研究代表者

市川 貴之（ ICHIKAWA TAKAYUKI ）

広島大学・先進機能物質研究センター・准教授

研究者番号：10346463

研究成果の概要（和文）：リチウムを多量に吸蔵可能な合金に着目し、水素化・脱水素化反応を利用して、合金からのリチウム脱離及び合金へのリチウム挿入反応による新しい水素貯蔵材料のシステムを創製した。特に、リチウムイオン電池の負極材料として注目される、シリコン系合金において、水素吸蔵放出反応における熱力学特性と、二次電池反応における電気化学特性の相関性を明らかにした。また、シリコン系合金とのアナロジーから、ゲルマニウムへも同様の考察を適用し、新たな水素貯蔵材料系を確立した。

研究成果の概要（英文）：In this work, we focused on the Li absorbing alloy, to create a novel hydrogen storage systems, where the Li ion can be inserted into and extracted from the alloy by using the hydrogenating and dehydrogenating reactions. In particular, the silicon- lithium system, which is recognized as a next generation anode of the lithium ion secondary battery, has been investigated, leading to the clarification of a relationship between thermodynamic properties of de/hydrogenations and the electrochemical properties of the anode material. This relationship was applied for the germanium systems based on the analogy with the silicon system, which conducts us to the creation of novel hydrogen storage systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2010年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：物質科学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素貯蔵材料，リチウムイオン電池，メカニカルアロイング，新エネルギー，ナノ材料，複合材料・物性，表面・界面物性

## 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー利用社会の実現において、高性能な水素貯蔵材料の開発は避けて通れないキーとなる要素技術である。材料物性科学と言う観点において、高性能とは

（1）重量あたりおよび容量あたりの貯蔵密度が高いこと，（2）水素を吸蔵放出速度が $-40^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲で十分に速いこと，同様に（3）これらの温度領域で十分に高い水素放出圧を示すこと，

(4) 水素を繰り返し吸蔵放出可能なことを指す。それぞれにおいて、具体的な数値目標が各国の専門機関より提示されているが、世界に目を向けたとしてもこれらを全て満足できる水素貯蔵材料の開発には至っていない。

## 2. 研究の目的

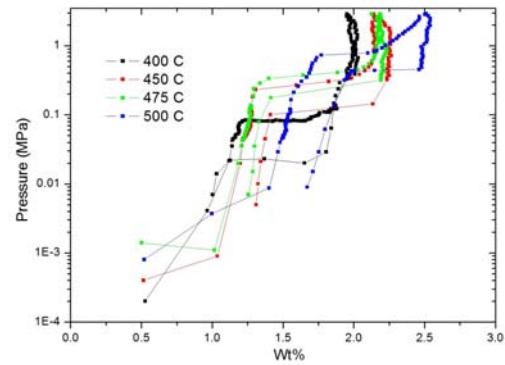
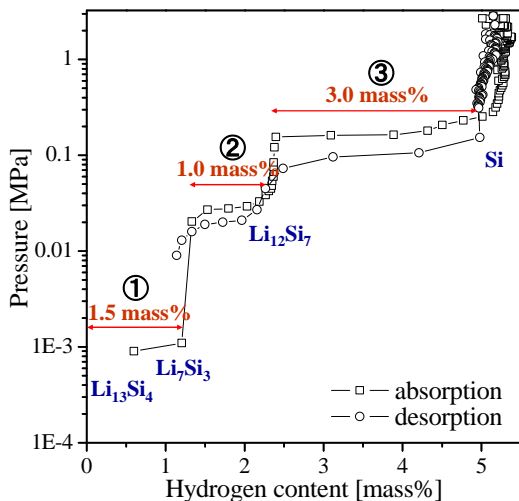
本研究では、リチウムイオン二次電池において負極材料として開発がすすめられているリチウム吸蔵合金を水素貯蔵材料としてとらえ、水素貯蔵技術の新たなカテゴリーを創出することを目的とする。

## 3. 研究の方法

まず、熱化学法、電気化学法およびメカノケミカル法などの多彩な方法を駆使して、リチウム吸蔵合金を合成する。これらは、Li という軽元素で構成されるため、キャラクターゼーションには、高輝度のシンクロトロン光を有用する。次に、得られた新規リチウム吸蔵合金について、「 $xLiH + M \leftrightarrow Li_xM + (x/2)H_2$ 」の反応式で期待される水素吸蔵放出反応を確認し、この熱力学特性について詳細かつ系統的に明らかにする。以上の知見をもとにして、リチウム吸蔵合金を用いた新規で高性能な水素貯蔵材料の創製を試みる。

## 4. 研究成果

リチウムを多量に吸蔵可能な合金に着目し、水素化・脱水素化反応を利用して、合金からのリチウム脱離及び合金へのリチウム挿入反応による新しい水素貯蔵材料のシステムを創製した。リチウムを多量に吸蔵可能な合金としては、4A族元素であるシリコン、ゲルマニウムが注目され、リチウムイオン電池の電極材料としての応用が期待されている。まず、シリコン系においては、下図に示した通り、水素吸蔵放出反応におけるPC (圧力-組成) - i (等温) 測定を何点かの温度で行った。図から



は、三段のプラトーが確認され、それぞれの反応は、X線回折実験により同定し、反応におけるエンタルピー変化を実験的に明らかにした。この際、熱力学特性を記述する van' t Hoff の式と電気化学特性を記述する Nernst の式の相関性から、リチウムイオン二次電池の電極材料としての特性を見積もる関係式を得た。ゲルマニウム系においても同様に、上図に示した通り、PC-i 測定を行った。結果として、シリコン系の合金と同様に数段のプラトーが確認でき、これらを解析することによって、熱力学特性と電気化学特性の相関性を明らかにした。

このことは、一方でリチウムイオン二次電池の開発で注目されている電極物質の開発特性から、最適な水素貯蔵特性を示すか否かを推定可能であることを意味する。リチウムイオン電池の電極反応と同様に、水素化にともなってリチウムが合金から脱離される際に水素化リチウムが形成される。この水素化リチウムは、多くの元素の中で 10 質量%を超える水素量を示す数少ない材料の一つである。したがって、本研究成果の一つとして、一方で電極物質として注目され、リチウムの挿入脱離における電位の制御という観点から、系統的な研究がなされているリチウム吸蔵合金の研究成果を、最大限に利用することが可能となった。

シリコン系及びゲルマニウム系合金への第三元素の添加効果により、水素吸蔵放出における熱力学特性の制御が可能であることを示唆しており、リチウムのような典型元素の水素化物の水素貯蔵材料としての利用に向けて、大きな前進であると言える。さらに、最近注目されるマグネシウムやナトリウムイオンを電動させる新しい二次電池の電極材料の開発においても、同様に水素貯蔵特性との相関性が見出されることは自明であり、新たな電力貯蔵材料、あるいはさらにエネルギー貯蔵媒体としての発展が十分期待されるのではないかと考えている。

## 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2件)

1. K. Doi, S. Hino, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, Hydrogen Storage Properties of Lithium Silicon Alloy Synthesized by Mechanical Alloying, Journal of Power Sources, 有, 196, 2011, 504-507
2. K. Doi, S. Hino, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, Thermodynamic Characterization on Hydrogen Absorption and Desorption Reactions of Lithium-Silicon Alloy, Materials Science Forum, 有, 654-656, 2010, 2815-2818

[学会発表] (計13件)

1. 河迫恵莉加, 市川貴之, 宮岡裕樹, 小島由継, Li-Ge合金の水素吸蔵/放出特性, 日本金属学会 2011年秋期講演(第149回)大会, 2011年11月9日, 宜野湾市
2. E. Kawasaki, T. Ichikawa, H. Miyaoka, Y. Kojima, Hydrogen storage properties of lithium germanium alloy, 6<sup>th</sup> Symposium on Hydrogen for Young Scientists, 2011年8月30日, Seoul National University, South Korea
3. 河迫恵莉加, 市川貴之, 宮岡裕樹, 小島由継, Li-Ge合金の水素貯蔵特性, 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部鉄鋼第54回・金属第51回 合同講演大会, 2011年8月8日, 岡山市
4. 市川貴之, 次世代エネルギーとしての水素の必要性と水素貯蔵材料の開発～水素貯蔵材料の基礎研究とその応用～, 平成23年度第1回テクノフォーラム(招待講演), 2011年7月21日, 広島市
5. 土居 光一, Li-Si-Metal合金の水素吸蔵/放出特性, 日本金属学会第147回秋期大会, 2010年9月26日, 札幌市
6. 土居 光一, Li-Si合金系の水素貯蔵特性とリチウムイオン二次電池の電気化学特性の関係性, 第5回水素若手研究会, 2010年9月3日, 福岡市
7. K. Doi, Thermodynamic Characterization on Hydrogen Absorption and Desorption Reactions of Lithium-Silicon Alloy, 7<sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM7), 2010年8月3日, Cairns Convention Center Cairns, Australia
8. T. Ichikawa, Lithium-Silicon Alloy as

Hydrogen Storage Material, MH2010-International Symposium "Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications", 2010年7月20日, Moscow State University, Moscow, Russia

9. 土居 光一, Li-Si合金の水素吸蔵/放出特性評価, 日本金属学会 第146回春期大会, 2010年3月30日, つくば市
10. 土居 光一, リチウムシリコン合金の作製と水素吸蔵放出反応の熱力学特性評価, 第29回水素エネルギー協会大会, 2009年12月3日, 東京都
11. 土居 光一, シリコンリチウム合金の作製と水素吸蔵放出特性評価, 第4回水素若手研究会, 2009年9月1日, 吹田市
12. 土居 光一, リチウムを吸蔵する合金を用いた新規水素貯蔵材料, 材料における水素有効利用研究会, 2009年8月20日, 北見市
13. 土居 光一, シリコンリチウム合金の水素吸蔵放出特性, 第49回日本金属学会中四国支部大会, 2009年8月6日, 高松市

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/hydrogen/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

市川 貴之 (ICHIKAWA TAKAYUKI)  
広島大学・先進機能物質研究センター・准教授  
研究者番号: 10346463

(2) 研究分担者 ( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者 ( )

研究者番号 :