

# 論文の要旨

氏名 上里 裕紀

論文題目 Electrochemical Properties of Metal-Hydride/Hydrogen-Gas Hybrid Negative Electrode

(金属水素化物/水素ハイブリッド負極の電気化学特性)

本研究では、高解離圧  $\text{LaNi}_5$  系金属水素化物（高解離圧  $\text{LaNi}_5$  系 MH）および高圧水素ガス（高圧  $\text{H}_2$ ）で構成されるハイブリッド負極（MH/ $\text{H}_2$  負極）を用いることで大容量・高効率な二次電池の動作原理を確立することを目的とした。MH/ $\text{H}_2$  負極を用いた「ニッケル-金属水素化物/水素（Ni-MH/ $\text{H}_2$ ）電池」を提案し、その電気化学特性を評価した。その結果、 $\text{H}_2$  が MH を介して放電容量の増加に寄与することが実験的に明らかにされ、 $\text{H}_2$  の寄与する反応プロセスは MH 内部を通ると予想された。

本論文は、研究背景、目的、実験方法、結果・考察、結論の全5章から構成される。以下に各章の概要を示す。

第1章では、エネルギー貯蔵技術や水素を用いた二次電池について、既存技術をまとめた。また、本研究に関する、金属水素化物の熱力学および電気化学の基礎、関連する研究背景について述べた。

再生可能エネルギーの利用は、世界が化石燃料に頼らずに二酸化炭素（ $\text{CO}_2$ ）フリーで持続可能な社会を実現するために重要である。変動的且つ局所的な再生可能エネルギーを効率的に利用するためには、大容量で高効率、そして資源が豊富なエネルギー貯蔵技術が必要である。二次電池は比較的高いエネルギー密度・効率を有するため注目され、これまで様々な研究が行われてきた。

本研究では、特にニッケル-金属水素化物（Ni-MH）電池に注目している。Ni-MH 電池は水系電解質を用いるため発火リスクが低く室温（ $20\text{ }^\circ\text{C}$ ）付近で動作するため、

単3 充電池・ハイブリッド自動車バッテリー・定置型非常用電源など、幅広い用途で用いられている。しかし、リチウムイオン電池やナトリウム硫黄電池と比べ重量エネルギー密度が低く、Ni-MH 電池のさらなる大容量化のためには重量エネルギー密度の向上が必要である。Ni-MH 電池の負極には、水素放出プラトー圧（水素解離圧）が 0.1 MPa 未満の低解離圧水素吸蔵合金の水素化物（MH）が用いられており、特に LaNi<sub>5</sub> 系 MH はアルカリ水溶液中でも高い安定性を示すことから多用されてきた。Ni-MH 電池の容量は、主として負極に用いる MH の重量水素密度によって決定されるため、LaNi<sub>5</sub> 系 MH の高重量水素密度化が検討されてきた。しかしながら、従来の LaNi<sub>5</sub> 系 MH は重量水素密度が 1.1 wt.%程度であるため、同条件下では材料ベースで LaNi<sub>5</sub> 系 MH の高重量水素密度化は困難であった。従って、Ni-MH 電池の大容量化には新しい手法・コンセプトが必要であると考えられた。

一方、水素貯蔵分野では、LaNi<sub>5</sub> 系 MH は水素ガス（H<sub>2</sub>）の水素吸蔵/放出サイクルにおいて高い耐久性を有するため、H<sub>2</sub> 貯蔵用 MH タンクに利用されている。同分野では、MH と高圧 H<sub>2</sub> を組み合わせる「高圧 MH タンク（ハイブリッド MH タンク）」というコンセプトが提案されており、これによって従来の MH タンクに比べて高密度な水素貯蔵が可能であることが報告されている。

第2章では、本論文における研究の目的を述べ、着眼点について説明した。

本研究では、Ni-MH 電池とハイブリッド MH タンクのコンセプトを組み合わせることで、大容量かつ高効率な二次電池の動作原理を確立することを目的とした。

具体的には、Ni-MH 電池の MH 負極部分を、水素解離圧が 0.1 MPa より高い LaNi<sub>5</sub> 系 MH と高圧 H<sub>2</sub> のハイブリッド負極（MH/H<sub>2</sub> 負極）にすることで従来 Ni-MH 電池よりも大容量な二次電池を実現することである。従来 LaNi<sub>5</sub> 系 MH は、Ni-MH 電池の負極活物質や水素貯蔵材料として利用するために研究開発されてきた。また白金（Pt）は、一般的にニッケル-水素ガス（Ni-H<sub>2</sub>）電池や燃料電池における H<sub>2</sub> の電気化学反応の水素解離触媒として研究開発されてきた。今回のハイブリッド負極は、高解離圧 LaNi<sub>5</sub> 系 MH を固体負極活物質として機能させつつ、H<sub>2</sub> を気体負極活物質として利用

することを旨とする。MH 負極を高圧 H<sub>2</sub> 雰囲気下で電解質水溶液に部分的に含浸させることで、MH-電解質接触面では MH の電気化学反応が起こり、MH-H<sub>2</sub> 接触面では H<sub>2</sub> の吸蔵/放出反応が起こると予想される。本研究における重要な点の一つは、この電気化学反応と水素吸蔵/放出反応が共存できるかという点であり、実際に H<sub>2</sub> が電気化学反応に寄与する条件を明らかにすることである。一方、LaNi<sub>5</sub> 系水素吸蔵合金は水素解離触媒としても作用することが知られている。そこで、充放電課程で H<sub>2</sub> が MH に吸蔵/放出されることで MH 内部を通り電気化学反応に寄与する場合と、MH 表面の触媒作用で直接電気化学反応に寄与する場合が考えられる。この H<sub>2</sub> の反応経路を明らかにすることも本研究におけるもう一つの重要な点である。

第 3 章では、本研究で用いた試料や機器の情報、負極の作製方法、各実験・測定手法の原理および手順について述べた。

高解離圧 LaNi<sub>5</sub> 系水素吸蔵合金として、MmNi<sub>4.12</sub>Co<sub>0.79</sub>（水素解離圧：2.0 MPa at 20 °C）および MmNi<sub>4.19</sub>Co<sub>0.61</sub>Mn<sub>0.23</sub>Al<sub>0.05</sub>（水素解離圧：0.35 MPa at 20 °C）を用いた。ここで、Mm はミッシュメタルの略称で La, Ce, Pr, Nd の混合物である。各 LaNi<sub>5</sub> 系合金を粉砕し、湿式ペースト塗着法によって高解離圧 LaNi<sub>5</sub> 系合金負極（理論容量：12.5 mAh）を作製した。高圧 H<sub>2</sub> 雰囲気でも充放電測定が可能な耐圧電気化学セルを試作し、負極は部分的に電解質に含浸させ H<sub>2</sub> との接触面を確保した状態にて H<sub>2</sub> 圧雰囲気下で充放電測定を行った。正極には市販の Ni-MH 電池に用いられる水酸化ニッケル（Ni(OH)<sub>2</sub>）正極（理論容量：20 mAh）、電解質には 30 wt.%水酸化カリウム（KOH）水溶液、負極には上記の各高解離圧 LaNi<sub>5</sub> 系合金負極および市販の Ni-MH 電池に用いられる LaNi<sub>5</sub> 系合金負極（理論容量：12.5 mAh）を用いた。正極および負極の粉末 X 線回折（XRD）測定を行うことで、固体試料の相同定を行い、反応に伴う構造変化を調べた。各 LaNi<sub>5</sub> 系水素吸蔵合金の水素吸蔵/放出特性を確認するために、圧力-組成-温度（PCT）測定法を用いた。反応後のガス成分について、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いた分析を行った。

第4章では、本研究について、得られた結果およびその考察を述べた。

従来の LaNi<sub>5</sub> 系 MH よりも高水素解離圧・高重量水素密度 (1.4~1.5 wt.%) である高解離圧 LaNi<sub>5</sub> 系 MH および高圧 H<sub>2</sub> を負極活物質に用いた Ni-MH/H<sub>2</sub> 電池の反応モデルを立て、理論容量・エネルギー密度計算を行った。その結果、H<sub>2</sub> 圧 35 MPa 下で体積エネルギー密度を同程度に設定した場合、MH 使用量 32% で従来の Ni-MH 電池に比べ約 1.5 倍の重量エネルギー密度が得られると推定された。

各 LaNi<sub>5</sub> 系水素吸蔵合金の XRD 測定を行い、同一の結晶構造を有しつつ格子体積が異なることを確認した。また、結晶構造と水素解離圧との関係性は先行研究と同様の傾向を示し、格子体積が小さいほど水素解離圧は高くなることが確認された。また、PCT 測定の結果から可逆的な水素吸蔵/放出量を見積もり、高解離圧 LaNi<sub>5</sub> 系 MH の重量水素密度が 1.4~1.5 wt.% と従来の LaNi<sub>5</sub> 系 MH (1.1 wt.%) より高いことを確認した。さらに、各温度における水素解離圧と van't Hoff の式を用いて水素化エンタルピー変化 ( $\Delta H^0$ ) およびエントロピー変化 ( $\Delta S^0$ ) を求めた。

高解離圧 LaNi<sub>5</sub> 系合金負極を用いた試作セルの充放電測定結果から、LaNi<sub>5</sub> 系 MH の水素解離圧より高い H<sub>2</sub> 圧をかけた場合に LaNi<sub>5</sub> 系合金負極の理論容量を超える放電容量が観測され、H<sub>2</sub> の放電反応への寄与が示唆された。LaNi<sub>5</sub> 系合金負極に電解質を完全に含浸させた場合では LaNi<sub>5</sub> 系 MH の水素解離圧より高い H<sub>2</sub> 圧をかけても放電容量が同 MH の理論容量と同等の値であったことから、H<sub>2</sub> の放電容量への寄与に MH-H<sub>2</sub> 接触面が重要であることが示唆された。また、充放電測定前後における Ni(OH)<sub>2</sub> 正極の結晶構造変化から、正極では従来の Ni-MH 電池と同様な電気化学反応が起こっていることが示唆された。さらに、充電/放電における電圧の平均値を平均セル電圧と定義し、前述の水素化  $\Delta H^0 \cdot \Delta S^0$  および Nernst の式で算出した理論セル電圧と比較した。その結果、平均セル電圧が理論セル電圧と同様に LaNi<sub>5</sub> 系 MH の水素解離圧に依存する傾向を示し、Ni-MH/H<sub>2</sub> 電池の電圧は同 MH の水素化  $\Delta H^0 \cdot \Delta S^0$  によって決定されることが示唆された。一方、各セル内 H<sub>2</sub> 圧における平均セル電圧を測定したところ、H<sub>2</sub> 圧に依らず各 MH 種で概ね一定であることが明らかとなった。ここ

で、 $H_2$  に対して MH が Pt のような水素解離触媒として作用して電気化学反応を起こしている場合は  $H_2$  圧によってセル電圧が変化することが知られている。つまり、以上の結果は、負極における電気化学反応が MH を介した充放電反応であることを意味している。

これらの結果・考察から、セル内  $H_2$  圧が MH 水素解離圧より高い場合、放電時に MH-電解質接触面では MH が M に変化する放電反応と、MH- $H_2$  接触面から M に  $H_2$  が供給されることで再び MH に変化する反応が起こっていると結論される。これは、本技術のコンセプトに応じた反応メカニズムで充放電反応を制御できることを示している。

第 5 章では、本研究で得られた結果およびその考察を総括し述べた。

高解離圧  $LaNi_5$  系 MH/高压  $H_2$  ハイブリッド負極 (MH/ $H_2$  負極) を用いた「ニッケル-金属水素化物/水素 (Ni-MH/ $H_2$ ) 電池」を提案し、試作セルを用いて実験的に電気化学特性を評価した。Ni-MH/ $H_2$  電池は、重量水素密度が 1.4~1.5 wt.% の高解離圧  $LaNi_5$  系 MH および 35 MPa の高压  $H_2$  を組み合わせることで、従来 Ni-MH 電池と比較して 32% の MH 量で重量エネルギー密度を 1.5 倍に向上可能であると予想された。充放電測定の結果、MH の水素解離圧よりセル内  $H_2$  圧が高い場合に  $H_2$  が放電反応に寄与し、その寄与には MH- $H_2$  接触面が重要であることが明らかになった。各電極の XRD 測定の結果、 $Ni(OH)_2$  正極の電気化学反応は従来 Ni-MH 電池と同様の充放電反応であることがわかった。充放電における平均セル電圧に対する各 MH 水素解離圧およびセル内  $H_2$  圧の関係性を調べた結果、平均セル電圧は MH によって決定されることが明らかとなり、負極における電気化学反応は MH の充放電反応であることが示唆された。以上のことから、MH/ $H_2$  負極の電気化学反応について MH 内部を介して  $H_2$  が放電反応に寄与するというメカニズムが予想された。