

(様式第 5 号)

水素化物系固体電池のエクス線吸収測定による電極反応解析 Evaluation of the electrochemical reaction in the polyanion-type electrode material by XAS

猪石篤、西尾陽

Atsushi Inoishi¹⁾, Akira Nishio²⁾

1 九州大学先端物質化学研究所、2 九州大学大学院総合理工学府
1Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
2Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Mg(BH₄)₂ はリチウムイオン電池用活物質として利用でき、LiBH₄ と Mg を生成することが示唆されている。この電気化学反応が実際に起こることを明らかにするため、Li K-edge 等の X 線吸収測定を検討した。

(English)

It has been suggested that Mg (BH₄)₂ can be used as an active material for lithium-ion batteries and produces LiBH₄ and Mg. In order to clarify that this electrochemical reaction actually occurs, X-ray absorption measurements such as Li K-edge were examined.

2. 背景と目的

我々はこれまで、LiBH₄ を固体電解質に、Li 金属負極及び Mg(BH₄)₂ 電極を組み合わせることで、Mg(BH₄)₂ の合材電極では、固体電解質を必要としないことを見出している。この電極ではイオン伝導性の高い LiBH₄ と Mg が生成するため合材電極中に固体電解質粉末が不要であると考えられる。XAFS によって放電生成物を明らかにすることは電池反応を理解する上で重要である。そこで本研究では、軟 X 線の XAFS を用いて Mg(BH₄)₂ にリチウムイオンを挿入した際の充放電生成物を観測するために、まずは充放電前後で生成する可能性のある物質のスペクトルを取得することを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Mg(BH₄)₂ にリチウムを挿入する過程の模式図を図 1 に示す。今回は充放電反応に関与する可能性がある試薬を測定した。電池はグローブボックス

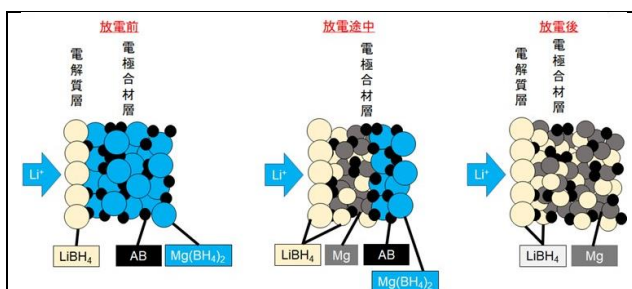


図 1 使用した全固体電池の模式図

ス中でトランスファーベッセルに封入し、大気非接触の環境で測定に持ち込んだ。BL12を用いて、電子収量法によりXAFS測定を行った。

4. 実験結果と考察

X線ラマン分光によってLiBH₄やLiH等の水素化物系材料のLi K吸収端測定がなされており、それぞれ56 eV、60 eV付近に吸収をもつことが報告されている。今回はこれを参考に正しいスペクトルが得られているかを判断した。今回測定した一例として、LiHのXASスペクトルを図1に示す。スペクトル形状から、Li₂Oになっていると考えられる。この原因として、グローブボックスからビームラインまで搬送する際の酸化があったことが考えられる。

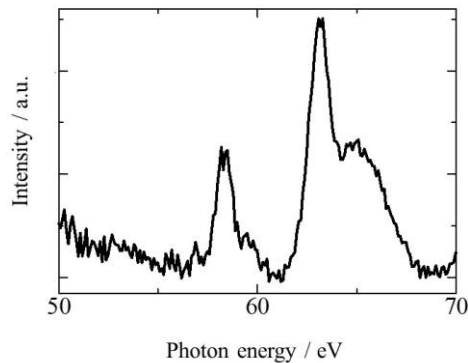


図1 LiHのLi K吸収端のXASスペクトル

5. 今後の課題

図1で示した通り、今回は期待されるスペクトルは取得されなかった。原因はトランスファーベッセルにリークがあったためと考えられる。リーク箇所については特定し解決されているので、今後修理したトランスファーベッセルを用いて再度実験を行う必要がある。

6. 参考文献

1) Peter S. Miedema *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 22651 – 22658.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. Hiroki Sato, Ryo Sakamoto, Hironari Minami, Hiroaki Izumi, Keiko Ideta, Atsushi Inoishi, Shigeto Okada, "The In-situ Formation of an Electrolyte via the Lithiation of Mg(BH₄)₂ in an All-solid-state Lithium Battery", *Chemical Communications*, 2021, **57**, 2605-2608.

2. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Silver Battery using Ag_{1.5}Cr_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ as anode, cathode, and electrolyte", *Chemistry Select*, 2018, 3, 9965-9968.

3. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Yuto Yoshioka, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Lithium Battery Based on Li_{1.5}Cr_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ for High Rate Capability and Low Temperature Operation", 2018, *Chemical Communications*, 2018, **54**, 3178-3181.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

Mg(BH₄)₂、電子収量法、Li K吸収端

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2021年 10月)