

(様式第 5 号)

水素化物系負極を用いた全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 hydride-based anode material by XAS

猪石篤、堀博伸

Atsushi Inoishi, Hironobu Hori

九州大学先導物質化学研究所

Institute for Materials Chemistry and Engineering, 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）

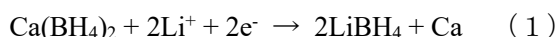
Ca(BH₄)₂ 負極は全固体リチウム物電池向けの大容量負極として利用可能である。本研究では、充放電前後の Ca(BH₄)₂ 負極の充放電前後の Li K 吸収端領域及び B K 吸収端領域の XAFS 測定を行い、リチウム挿入により LiBH₄ が生成し、リチウムを脱離させると Ca(BH₄)₂ に戻ることが分かった。

(English)

Ca(BH₄)₂ negative electrode is available as a high-capacity negative electrode for all-solid-state lithium batteries. In this study, we performed XAFS measurements of the Ca(BH₄)₂ negative electrode before and after discharging-charge measurement. It was found that Li(BH₄) is formed after the lithiation, and it was recovered to Ca(BH₄)₂.

2. 背景と目的

全固体リチウム電池は高いエネルギーを実現できるため、次世代電池の筆頭として高い注目を集めている。水素化物系固体電解質は金属リチウム及び水素化物電極との相性が良く、これを用いることで優れた特性を示す全固体リチウムイオン電池を構築することができる。申請者はこれまで、LiBH₄ を固体電解質に、Li 金属負極及び Ca(BH₄)₂ 電極を組み合わせることで優れた電池特性を示すことを見出している。Ca(BH₄)₂ では以下の反応式で電極反応が進行し、LiBH₄ と Ca が生成する可能性がある。



この過程で高いリチウムイオン伝導性を示す LiBH₄ と電子電導性の Ca が生成することで、充放電で高速でリチウムイオンが伝導するパスが形成されることが期待される。実際に、Ca(BH₄)₂ 電極へのリチウム挿入により大きな負極容量が観測されている。そこで本研究では、X 線吸収分光法を用いて Li K 吸収端領域及び B K 吸収端領域のスペクトルを観測することで、その充放電機構を明らかに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）

全固体電池の充放電試験はグローブボックス内で行った。充放電の各段階で電池を解体し、電池ペレットをトランスファーベッセルに取り付け大気非曝露で軟X線XAFS測定を行った。BL12を用いて、蛍光収量法によりリチウムK吸収端領域およびホウ素K吸収端領域のXAFS測定を行った。

4. 実験結果と考察

図1にCa(BH₄)₂負極の充放電前後のB K吸収端領域のXAFSスペクトルを示す。191 eV付近の立ち上がり位置に変化が認められ、リチウム挿入によりCa(BH₄)₂からLiBH₄に変化することが確認された。また、リチウム脱離によりCa(BH₄)₂に回復した。さらに、電極厚みを変化させてもリチウム挿入によってスペクトルに違いは見られず、290 μmの厚い電極を用いても反応が進行していることが確認された。図2にCa(BH₄)₂負極の充放電前後のLi K吸収端領域のXAFSスペクトルを示す。リチウム挿入によってLiBH₄が生成し、さらに脱離するとこれが消失することが確認された。

5. 今後の課題

今後、充放電を行いながらその場測定を行う。

6. 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. A. Inoishi, H. Sato, Y. Chen, H. Saito, R. Sakamoto, H. Sakaebe, S. Okada, *RSC adv.*, 2022, **12**, 10749-10754.
2. H. Sato, R. Sakamoto, H. Minami, H. Izumi, K. Ideta, A. Inoishi, S. Okada, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 2605-2608.

7. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

Ca(BH₄)₂、LiBH₄、ホウ素K吸収端、リチウムK吸収端

8. 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：2022年 12月）

B K-edge

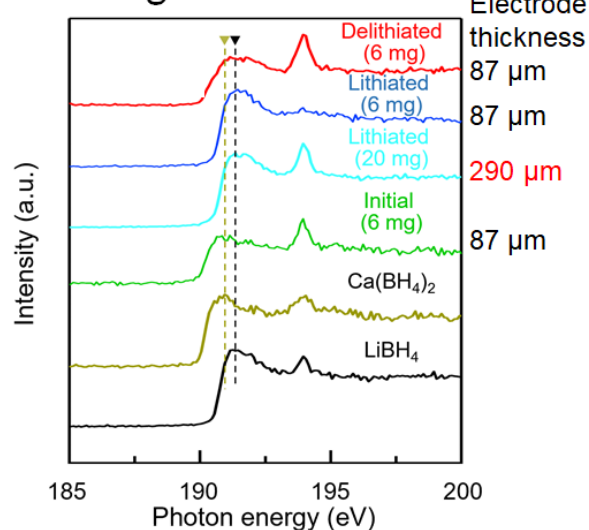


図1 Ca(BH₄)₂負極の充放電前後のB K吸収端領域のXAFSスペクトル

Li K-edge

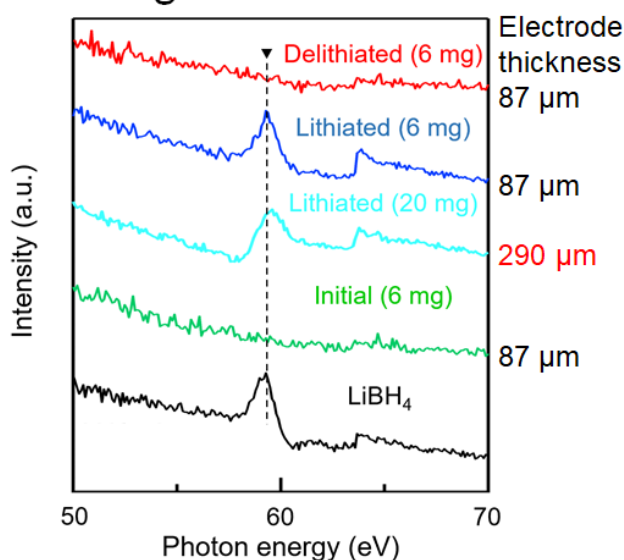


図2 Ca(BH₄)₂負極の充放電前後のLi K吸収端領域のXAFSスペクトル