

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05243

研究課題名（和文）イオン伝導経路を電気化学的に形成する全固体電池用電極材料の探索

研究課題名（英文）Development of electrode materials which form in-situ formed electrolyte for solid-state batteries

研究代表者

猪石 篤（Inoishi, Atsushi）

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：10713448

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：研究開始当初、 MgH_2 、 $Mg(BH_4)_2$ 、ハロゲン化マグネシウムといったマグネシウム化合物を負極活物質とした全固体リチウムイオン電池において、電極合材中に固体電解質を含有させなくても充放電が可能な「固体電解質その場形成電極」となることを見出している。本研究では、電子伝導性の高い TiH_2 、イオン導電性の高い $Ca(BH_4)_2$ 等、新たに複数の固体電解質その場形成負極を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体電解質その場形成は全固体電池の実質的な負極用量を大幅に向上する技術であり、蓄電池のエネルギー密度向上に寄与する。また、固体電解質その場形成の反応は電極反応を進行させる際のイオン導電パスを自身の放電生成物に依存するものであり、コンバージョン反応の進行しやすさを理解する上で好適な題材である。

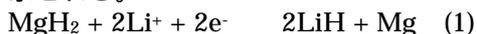
研究成果の概要（英文）：At the beginning of the research, it was discovered that all-solid-state lithium-ion batteries using magnesium compounds such as MgH_2 , $Mg(BH_4)_2$ could be charged and discharged without containing a solid electrolyte in the electrode mixture. In this research, TiH_2 with high electronic conductivity and $Ca(BH_4)_2$ with high ionic conductivity were newly developed as negative electrodes which form in-situ formed electrolyte.

研究分野：電気化学

キーワード：固体電解質その場形成負極 $Ca(BH_4)_2$ TiH_2 MgH_2 $MgCl_2$ $LiBH_4$ LiH コンバージョン反応

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池のさらなる大容量化を目的として、電極材料の高容量化や電池の全固体化が進められている。近年、 MgH_2 等の水素化物が、リチウムイオン電池用の電極材料として報告されている。具体的には、 $LiBH_4$ を固体電解質とした全固体電池(金属リチウム / $LiBH_4$ 固体電解質 / MgH_2 、 $LiBH_4$ 、炭素)として検討され、約 1700 mAh/g の大容量、小さな過電圧、優れたサイクル特性が示されている。 MgH_2 へのリチウムイオン挿入時の電極反応は以下のように示される。



この反応は前後で結晶構造が大きく変化するコンバージョン反応に分類される。 MgH_2 電極では実際に 1700 mAh/g 程度の極めて大容量の反応が進行し、その優れた電気化学特性は FeF_3 に代表される大容量コンバージョン電極を大きく凌駕している。我々は、この電極反応でイオン伝導性を示す LiH が生成することに着目し、電極合材中に固体電解質を充填しなくても充放電が進行することを見出した(図1)。一般的に全固体電池では、イオン伝導パスや電子伝導パスを確保するため、電極合材中に活物質、電解質、炭素の全てを含有することが常識であったが、 MgH_2 の場合は放電生成物の LiH がリチウムイオン伝導性を示すため、予め固体電解質を含まない電極合材でもリチウム挿入時に「その場形成固体電解質」によりイオン伝導パスが形成され、充放電反応が進行する。このその場形成固体電解質により、電極合材中に電気を貯める活物質をより多く充填することができ、実質的な電池容量を大幅に向上させることができる。このような合材中に電解質を含有せずとも電極反応が進行するような材料系はこれまでに報告がなく、この現象がなぜ起こるのかは明らかになっていない。実際、 LiH のリチウムイオン導電率は 120 でも 10^{-7} Scm^{-1} 程度と決して高くはないにも関わらず、十分なイオン導電パスが形成される。これは合材内での粒子同士の界面の接合状態や、生成する LiH の粒子径が影響していることが推測される。この現象を包括的に理解するためには MgH_2 以外の系で「その場形成固体電解質」の利用が可能な材料系の探索し、それらを相対的に比較する必要である。新たな電極系の開拓は同時に革新電池の開拓にもつながる。

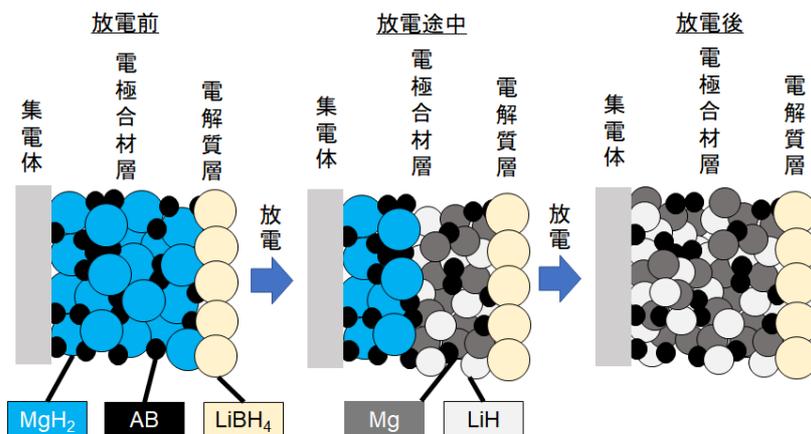


図1 MgH_2 とリチウムイオンの反応による「固体電解質その場形成」生成の模式図 (AB: アセチレンブラック)

2. 研究の目的

本研究では、 MgH_2 以外の新たな「その場形成固体電解質」を探索し、固体電解質を電極中に含有しなくても充放電が可能かを明らかにすることで、どのような因子が充放電反応に影響を及ぼすのかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

負極活物質と炭素(アセチレンブラック)はボールミル法により混合した。固体電解質(セパレーター層)には $LiBH_4$ を使用した。対極には金属リチウム泊を使用した。3層(負極/セパレーター層/対極)を PEEK 樹脂管中に挿入し、ステンレス治具で挟み込んで電池を作製した。充放電試験はグローブボックス中で 120 にて行った。

4. 研究成果

電子伝導性の高い TiH_2 を活物質として用いた場合、コンバージョン反応でありながら導電助剤と固体電解質を一切含まない電極で利用できることが明らかとなった。 TiH_2 からはイオン伝導性を示す LiH が生成し、イオン導電経路が確保される。したがって、電子導電性の活物質を

用いることで充放電中は電子もイオンも経路が確保される。また、 TiH_2 と MgH_2 を混合した活物質を用いることで、導電助剤の少ない条件で、 MgH_2 よりも高容量が得られることが明らかとなった。これは、 TiH_2 が高い電子導線性を示すことによるもので、理論容量の大きな MgH_2 と組み合わせることで容量が最大化されたと考えられる。一方で、 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 負極も新たに検討し、X線吸収分光等から、リチウムイオンの挿入によってイオン導電率の高い LiBH_4 を放電生成物として生成することを明らかにした。この場合、電極膜厚が 0.4 mm 程度まで厚くとも利用率を損なうことなく電極全固体を利用できることを見出した。これは MgH_2 等を活物質とした場合には観測されず、放電生成物のイオン導電率が膜厚依存性に影響することが明らかとなった。また、各種のマグネシウム化合物を検討した結果、放電生成物のイオン導電率が 10^{-7} Scm^{-1} 付近を閾値にして充放電の進行可否が決定することが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Inoishi Atsushi, Sato Hiroki, Chen Yixin, Saito Hikaru, Sakamoto Ryo, Sakaebe Hikari, Okada Shigeto	4. 巻 12
2. 論文標題 High capacity all-solid-state lithium battery enabled by in situ formation of an ionic conduction path by lithiation of MgH ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 10749 ~ 10754
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2RA01199A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Chen Yixin, Inoishi Atsushi, Okada Shigeto, Sakaebe Hikari, Albrecht Ken	4. 巻 86
2. 論文標題 TiH ₂ -based anode: In situ formation of solid electrolyte for high volumetric energy density with minimal content of conducting agent	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Energy Storage	6. 最初と最後の頁 111286 ~ 111286
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.est.2024.111286	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Chen Yixin, Inoishi Atsushi, Yoshii Kazuki, Sato Hiroki, Okada Shigeto, Sakaebe Hikari, Albrecht Ken	4. 巻 485
2. 論文標題 Electrode thickness dependence of charge/discharge performance and reaction distribution of an in-situ-formed solid electrolyte for MgH ₂ anodes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 144083 ~ 144083
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.electacta.2024.144083	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Chen Yixin, Sakamoto Ryo, Inoishi Atsushi, Okada Shigeto, Sakaebe Hikari, Albrecht Ken, Gregory Duncan H.	4. 巻 7
2. 論文標題 <i>In situ</i> Electrolyte Design: Understanding the Prospects and Limitations of a High Capacity Ca(BH ₄) ₂ Anode for All Solid State Batteries	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Batteries & Supercaps	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/batt.202300550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Inoishi Atsushi, Suyama Miyuki, Kobayashi Eiichi, Okada Shigeto, Sakaebe Hikari	4. 巻 6
2. 論文標題 In situ Formation of Solid Electrolyte during Lithiation Process of MgCl ₂ Anode in an All Solid State Lithium Battery	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Batteries & Supercaps	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/batt.202300187	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 猪石篤
2. 発表標題 XAFSを利用した革新電池の研究開発
3. 学会等名 第25回 XAFS討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 猪石篤、陶山美幸、陳伊新、坂本遼、アルブレヒト建、岡田重人、栄部比夏里
2. 発表標題 固体電解質を自己生成するハロゲン化マグネシウム負極を用いた全固体リチウム電池の大容量化
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Atsushi Inoishi, Yixin Chen, Ryo Sakamoto, Ken Albrecht, Shigeto Okada, Hikari Sakaebe
2. 発表標題 Large-capacity All-solid-state Lithium Batteries by in-situ Formation of Hydride-type Li ⁺ ion Conductor
3. 学会等名 17th Asian Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 猪石篤、陳伊新、佐藤寛基、坂本遼、泉博章、南浩成、栄部比夏里、岡田重人
2. 発表標題 水素化物負極のリシエーション過程における固体電解質自己生成機構
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Inoishi
2. 発表標題 Anode materials by in-situ formed electrolytes for all-solid-state lithium batteries
3. 学会等名 Asian Conference on Electrochemical Power Sources 12 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 陳伊新、猪石篤、岡田重人、アルプレヒト建、栄部比夏里
2. 発表標題 TiH ₂ を利用した高体積エネルギー密度水素化物負極の構築
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	University of Glasgow			