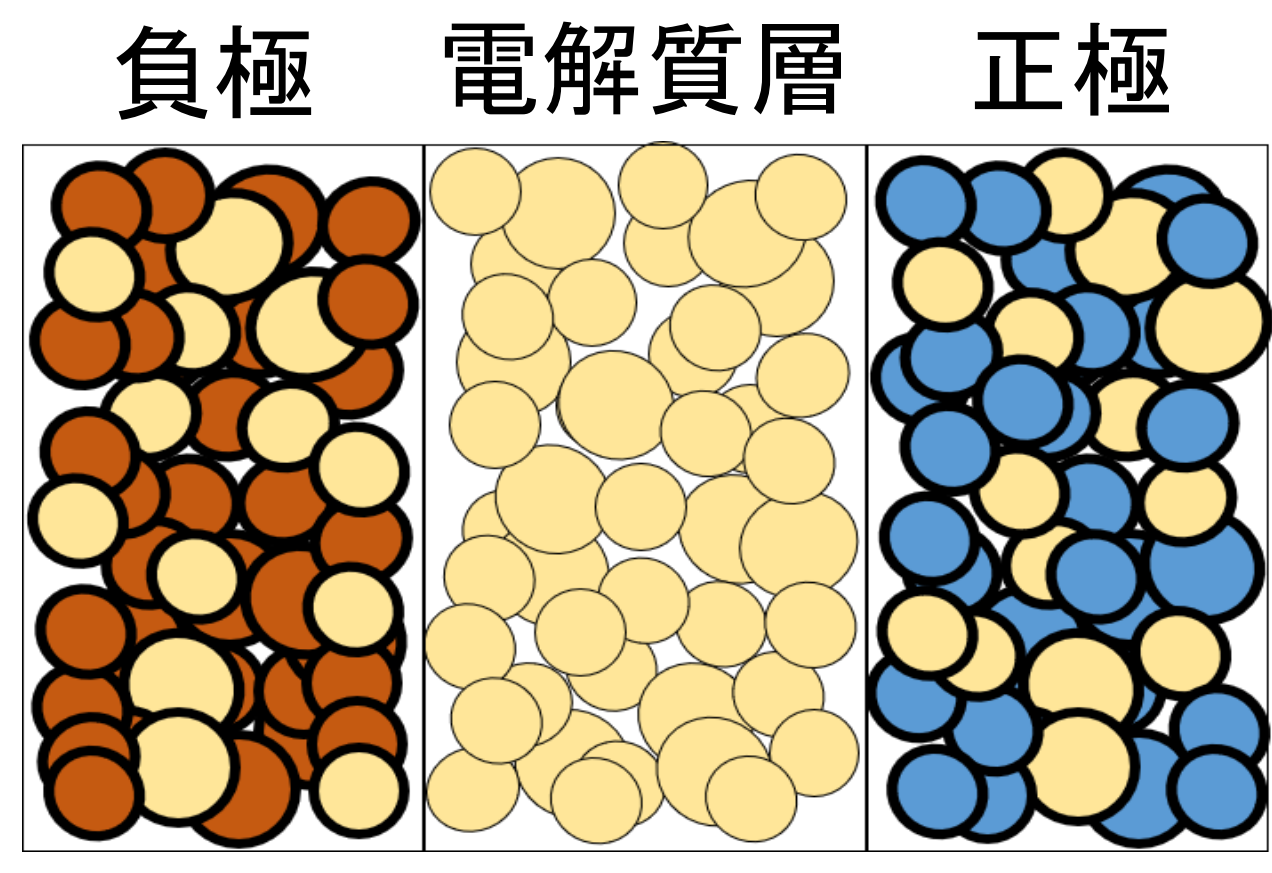


# Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の負極のリシエーション過程における固体電解質自己生成反応

陳伊新 (九大院総理工)

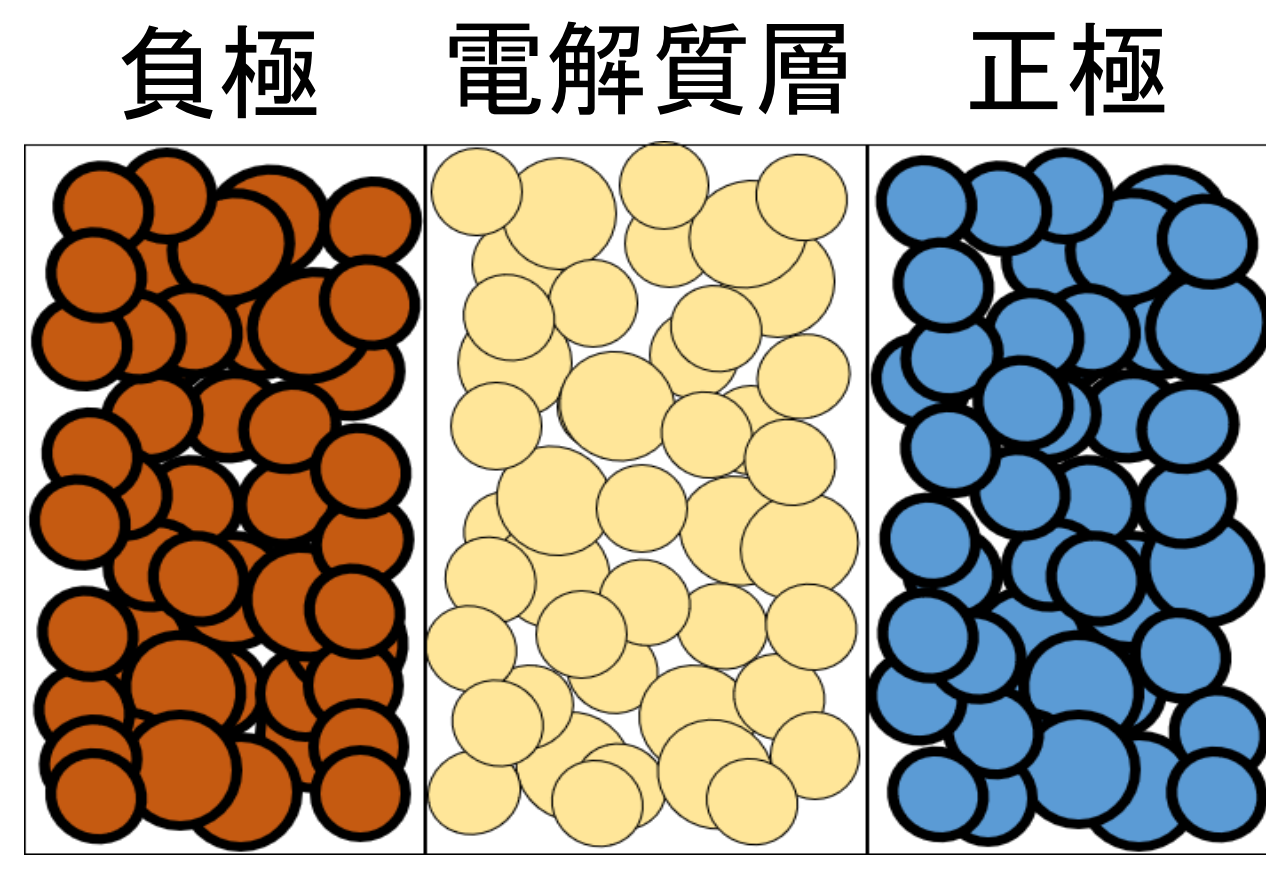
## Introduction

### ◆ 全固体電池の電極構成 一般的な構成



● 負極活物質 ● 正極活物質  
● 固体電解質 — 導電助剤  
○ 電極内のイオン伝導度  
× 容量

### ◆ 電解質フリー



● 負極活物質 ● 正極活物質  
● 固体電解質 — 導電助剤  
× 電極内のイオン伝導度  
○ 容量

### ◆ 自己生成固体電解質候補

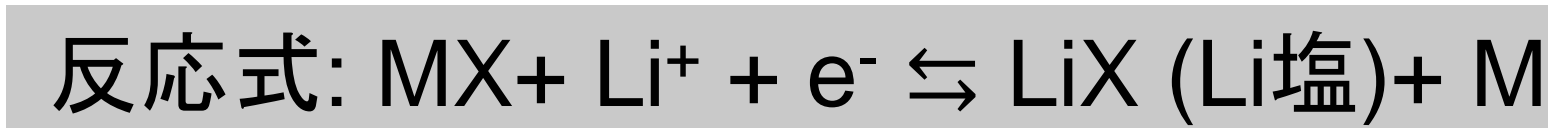


表1 自己生成固体電解質のイオン伝導度

Li塩	イオン伝導度 (S/cm)
LiBH <sub>4</sub> <sup>[1]</sup> (120°C)	$1.0 \times 10^{-3}$
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>[2]</sup>	$7.0 \times 10^{-8}$
Li <sub>2</sub> S+P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (70:30) <sup>[3]</sup>	$2.2 \times 10^{-3}$
Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>[4]</sup>	$2.0 \times 10^{-6}$

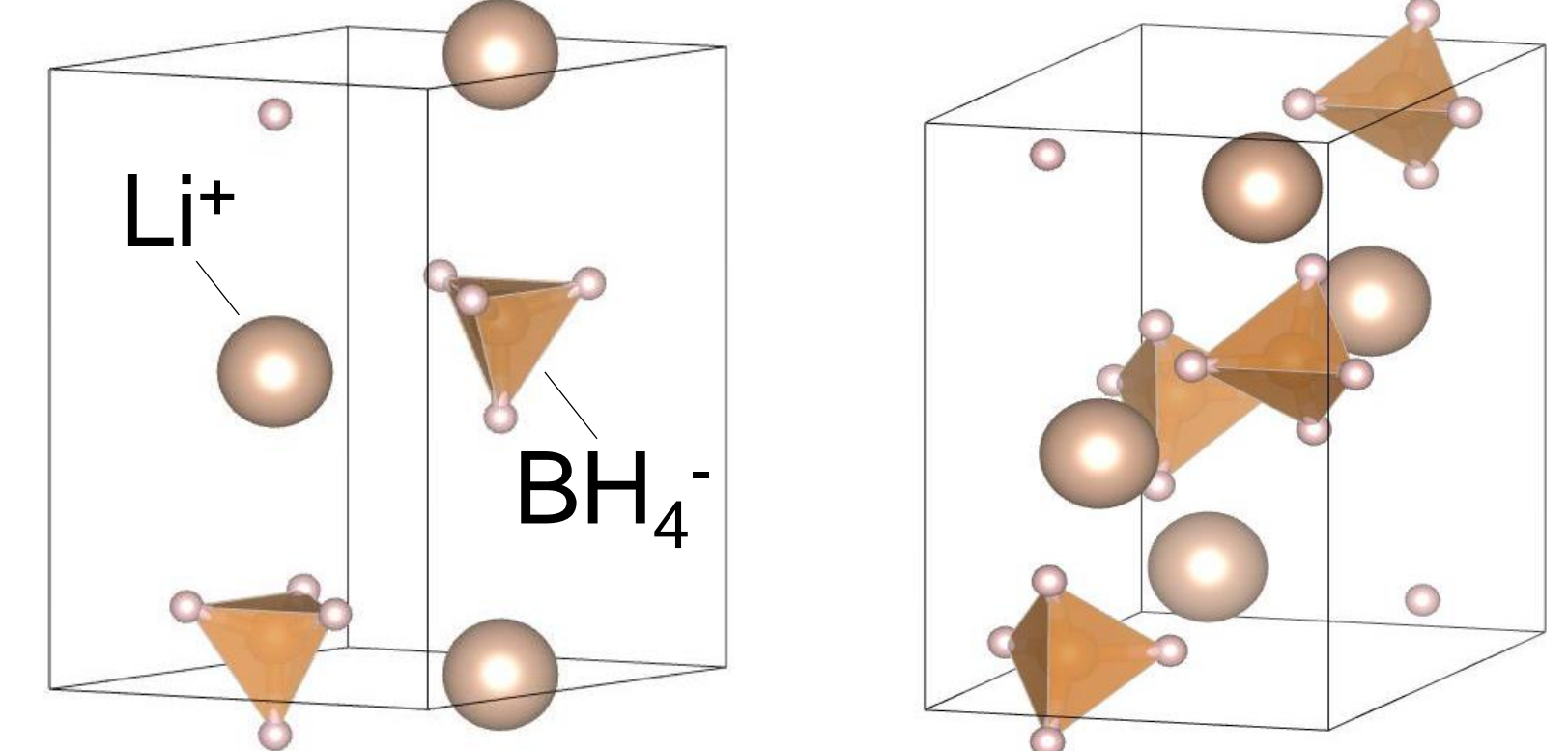


図1 LiBH<sub>4</sub>の結晶構造(高温相(左)と低温相(右))<sup>[5]</sup>

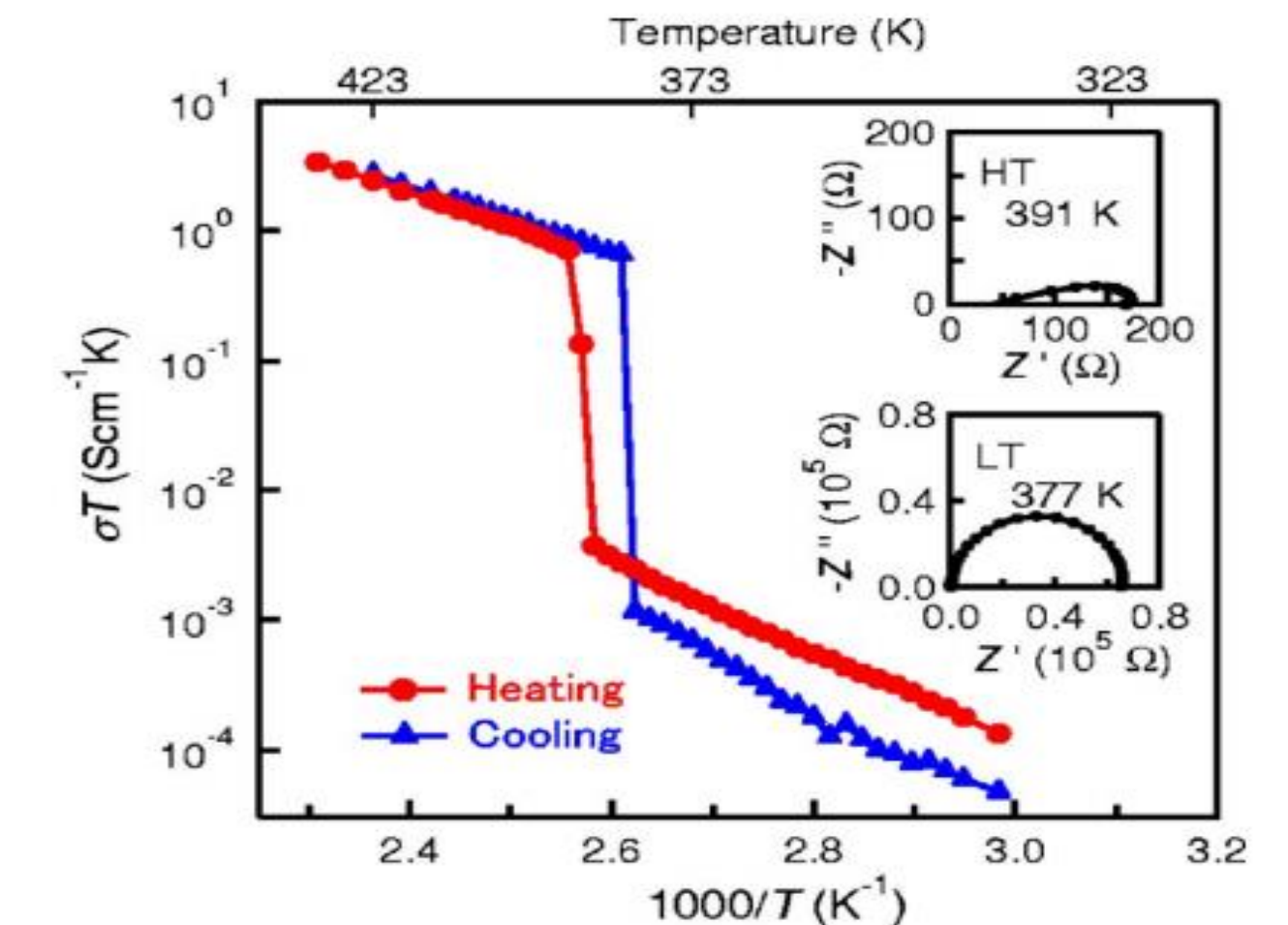


図2 LiBH<sub>4</sub>のアレニウスプロット<sup>[6]</sup>

充放電過程で固体電解質を自己生成する活物質によりこの問題を解消

### ◆ 固体電解質自己生成型負極活物質候補

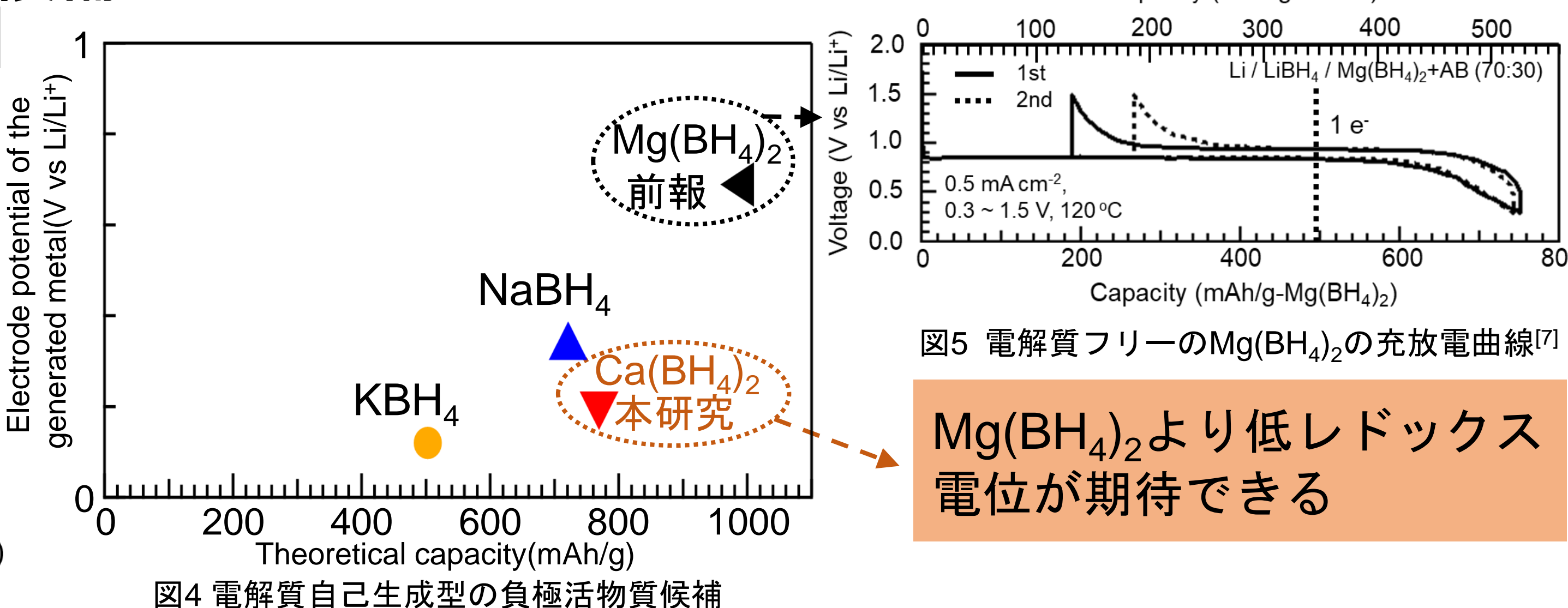
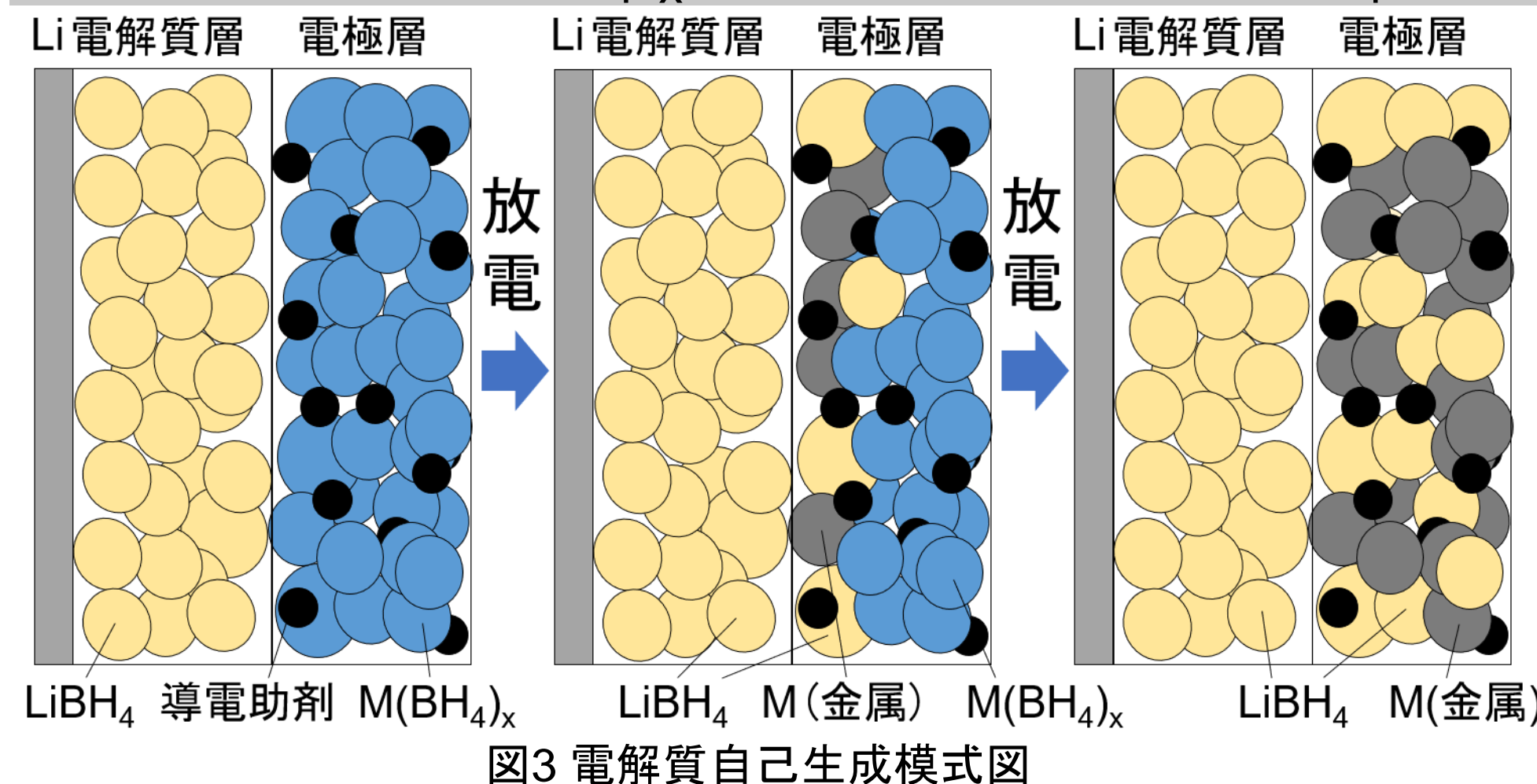


図4 電解質自己生成型の負極活物質候補

研究目的:  
Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の充放電特性  
と反応機構の解明

- [1] H. Maekawa, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 894.
- [2] S. Ohta, et al., *J. Power Sources*, **238** (2013) 53.
- [3] J. Li, W. Lai, *Solid State Ionics*, **351** (2020) 115329.
- [4] M. Tatsumisago, F. Mizuno, *J. Power Sources*, **159** (2006) 193.
- [5] F. Yaroslav, et al., *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 10579.
- [6] M. Matsuo, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007) 224103.
- [7] H. Sato, et al., *Chem. Commun.*, **14** (2021) 2575.

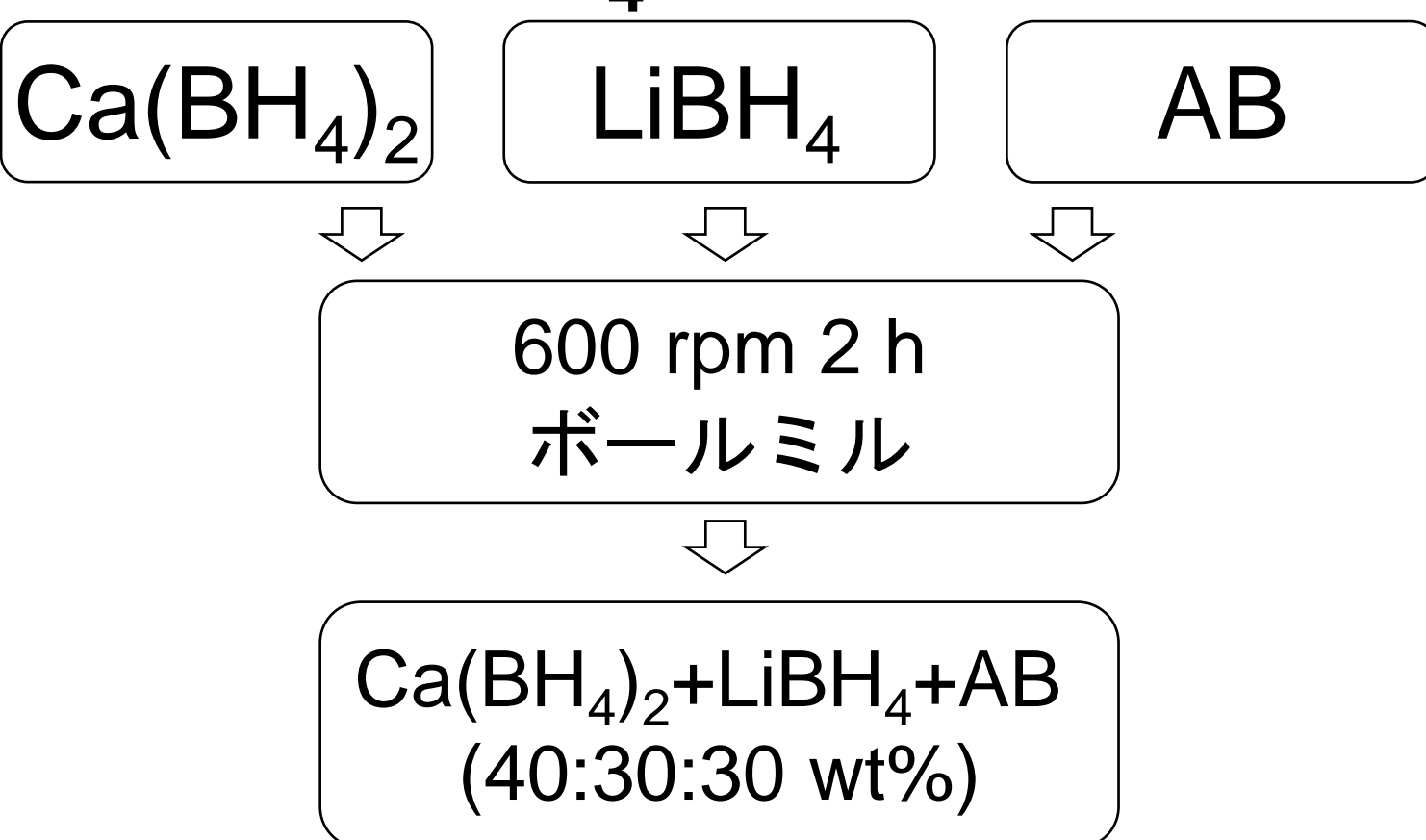
図5 電解質フリーのMg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の充放電曲線<sup>[7]</sup>

Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>より低レドックス電位が期待できる

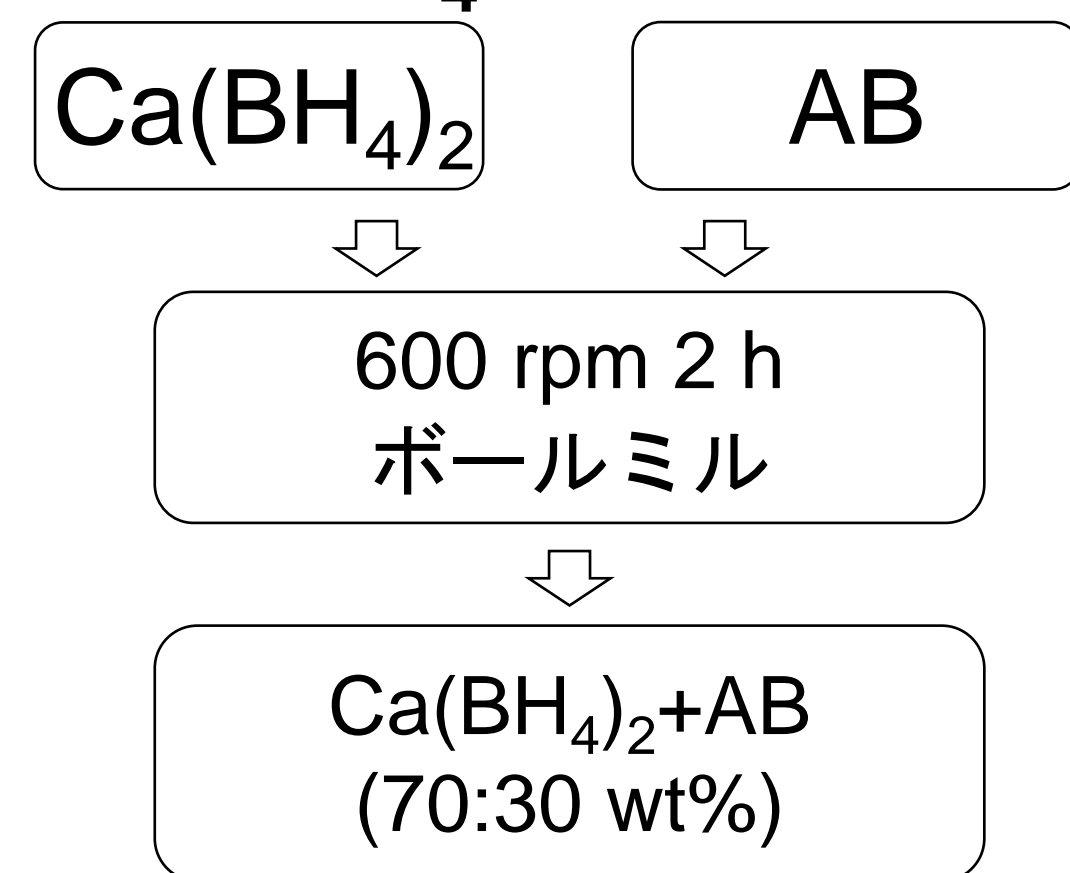
## Experimental

### ◆ 電極合材の作製 (Ar雰囲気下)

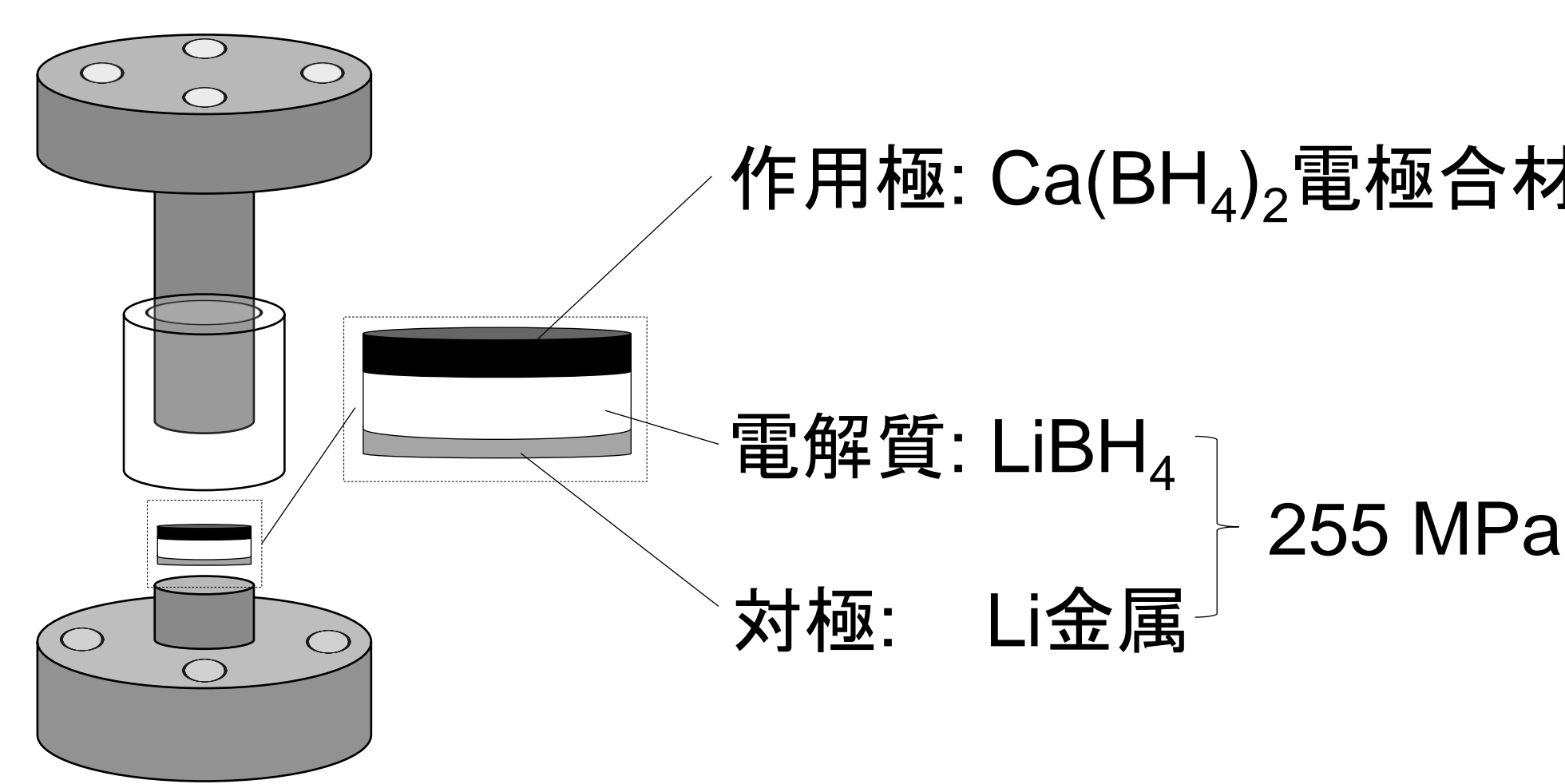
#### LiBH<sub>4</sub>あり合材



#### LiBH<sub>4</sub>なし合材



### ◆ セルの作製 (Ar雰囲気下)



### ◆ 充放電試験と分析

作動温度: 120°C  
電流密度: 0.5 mA/cm<sup>2</sup>  
電圧範囲: 0.2~1.4 V  
雰囲気: Arグローブボックス内  
分析手法: XRD, XAFS

## Results and Discussion

### ◆ 充放電試験

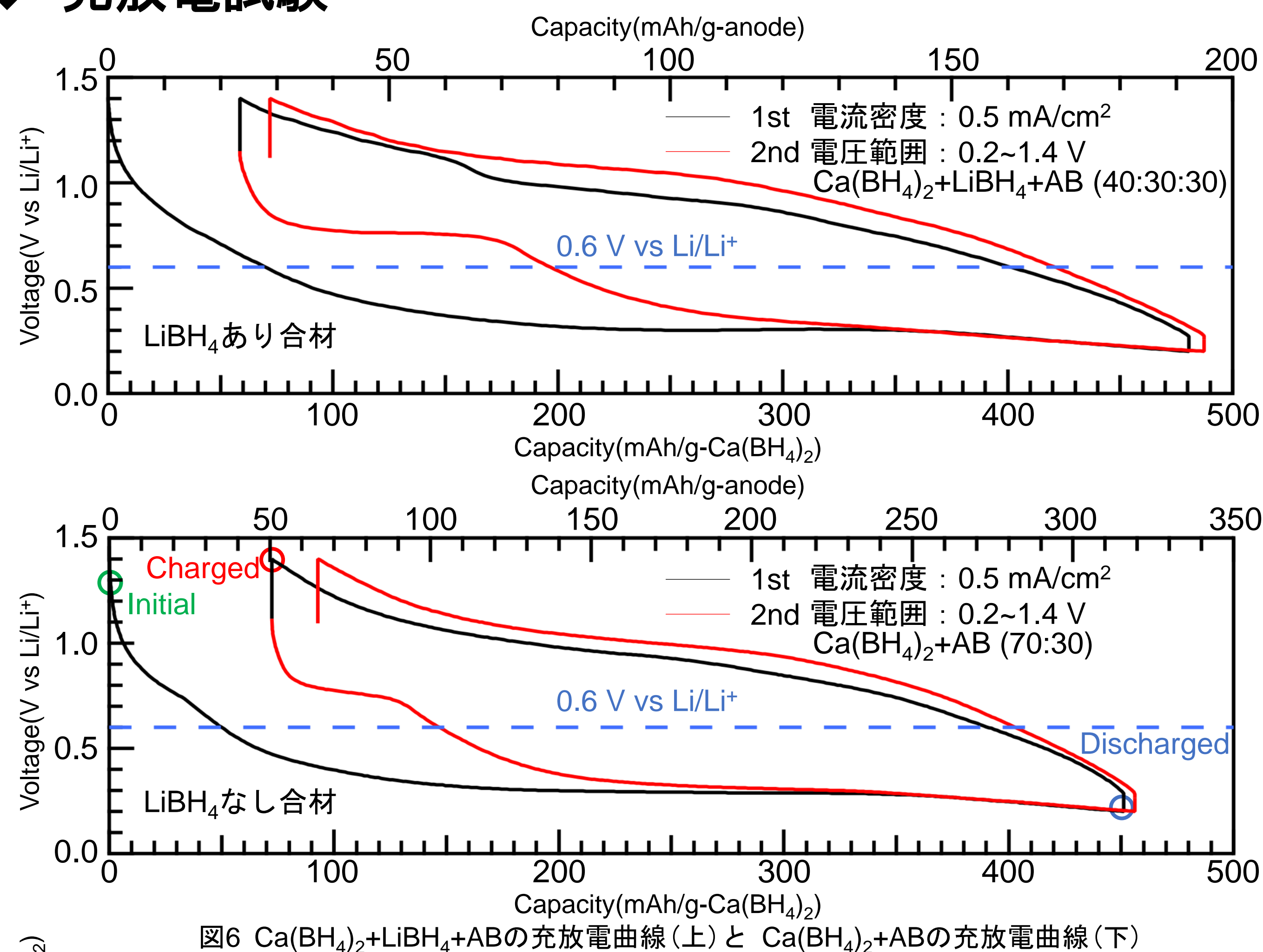


図6 Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+LiBH<sub>4</sub>+ABの充放電曲線(上)と Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+ABの充放電曲線(下)

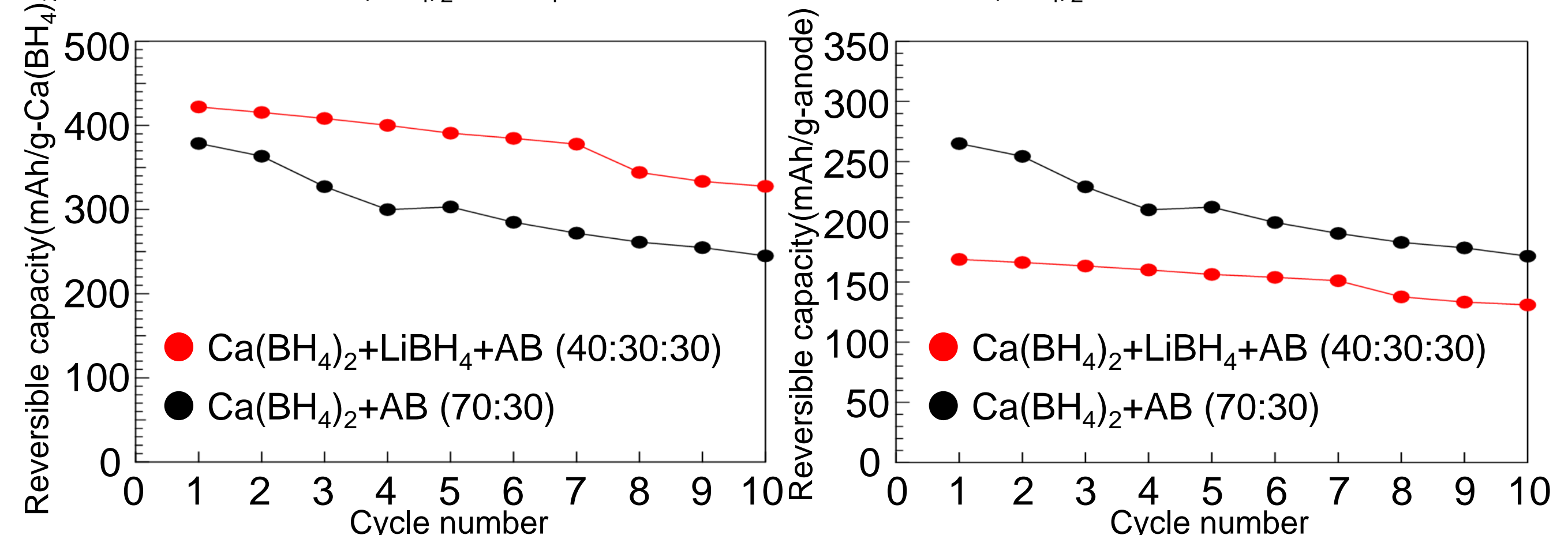


図7 Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>重量基準(左)と電極合材重量基準(右)の合材のサイクル特性

Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>よりもレドックス電位が低下し、合材中にLiBH<sub>4</sub>を含まずとも充放電が可能

### ◆ XRD

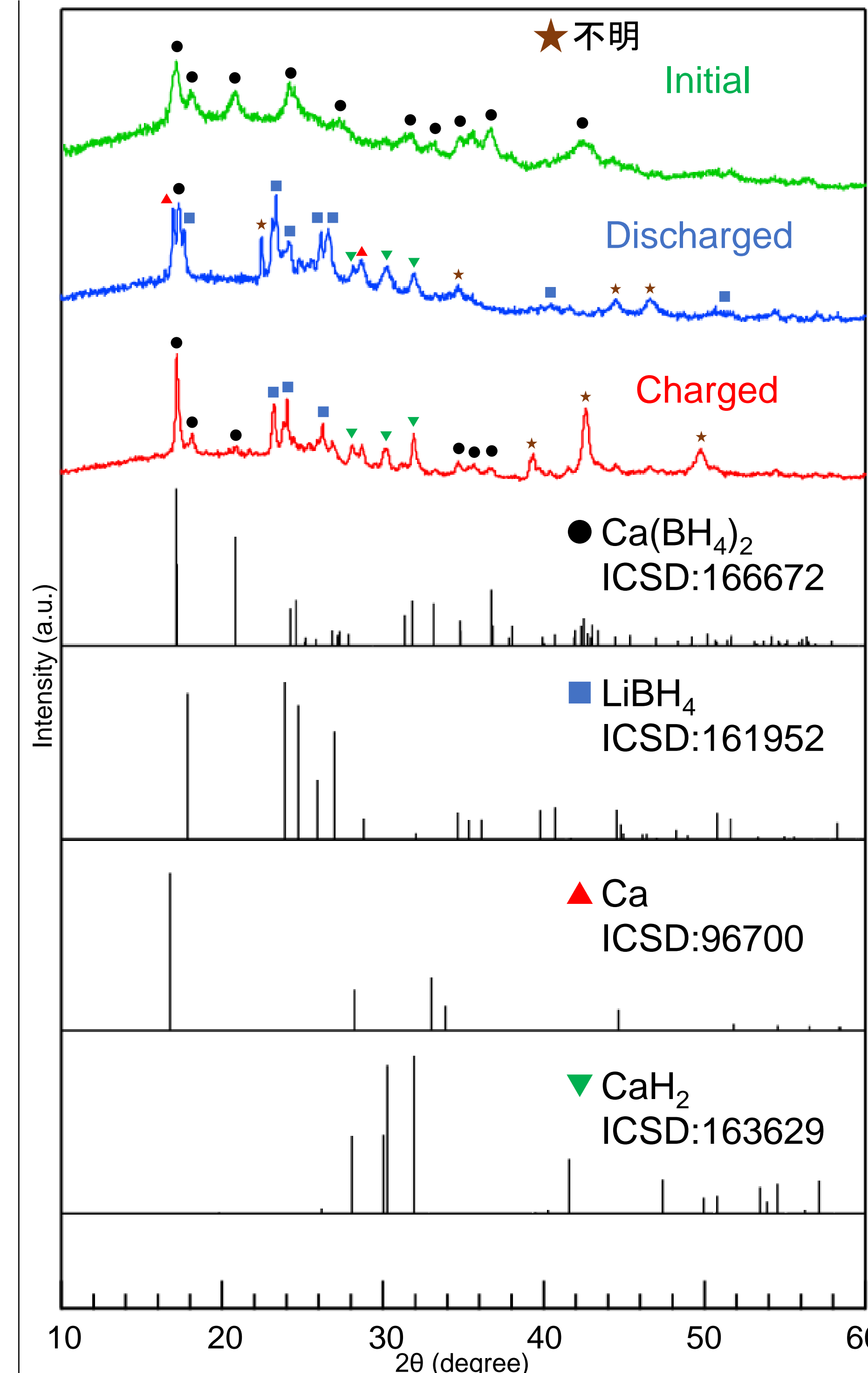


図8 充放電前後におけるLiBH<sub>4</sub>不含Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>合材のXRDパターン  
 > 放電状態でCaH<sub>2</sub>が形成  
 > 充電状態でCa(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>が形成されることを確認

### ◆ XAFS

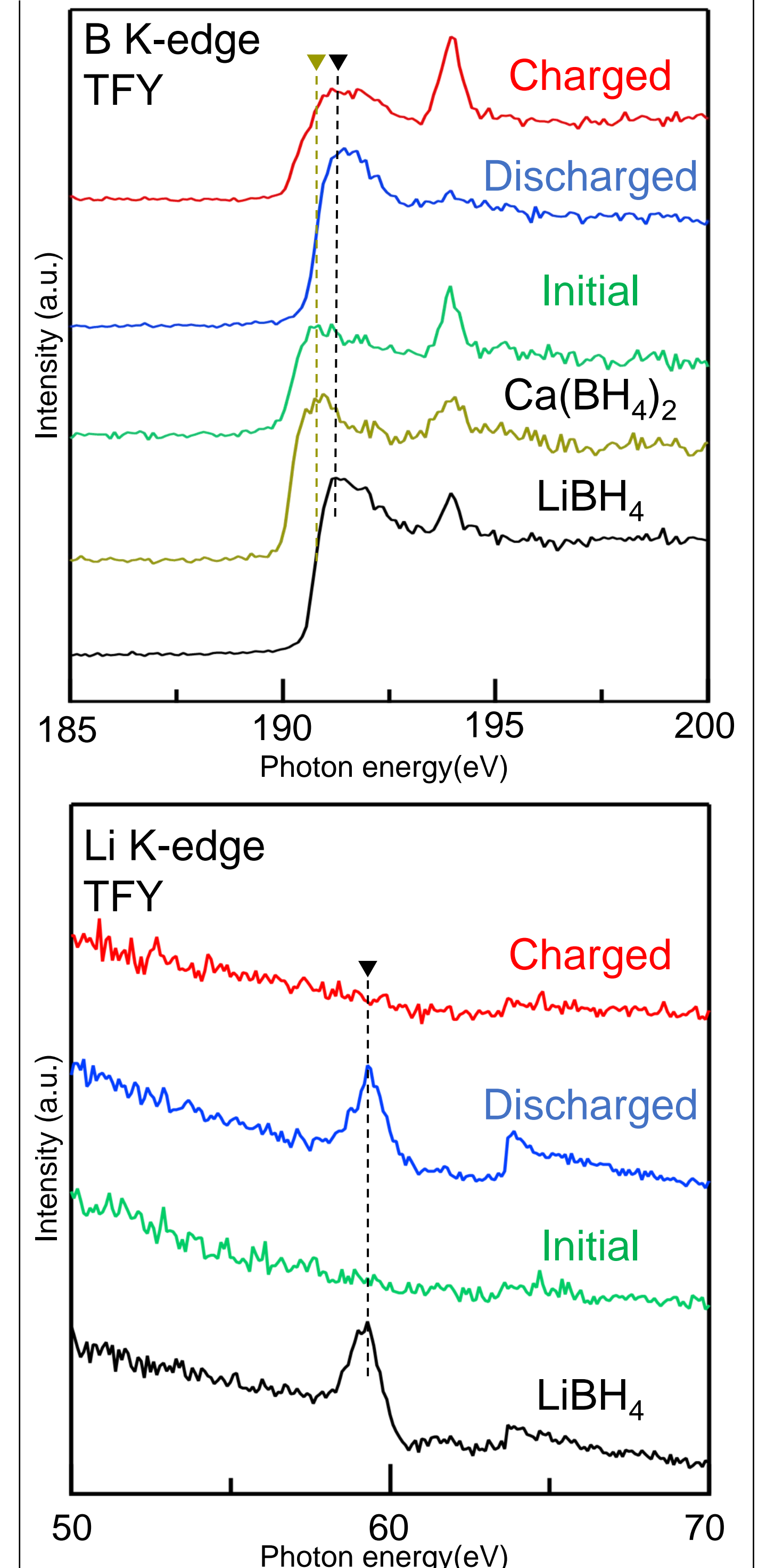


図9 LiBH<sub>4</sub>不含Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>合材のXAFSスペクトル  
 > 放電状態でLiBH<sub>4</sub>が形成  
 > 充電状態でCa(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の形成を確認

## Conclusion

Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>はMg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>と比べてレドックス電位が低下し、放電過程でLiBH<sub>4</sub>の自己生成を確認(図6、図9)。放電状態ではCaH<sub>2</sub>の形成が確認され、副反応の存在が示唆(図8)。