

論文の要旨

氏名 川人 浩司

論文題目 **Electrochemical Properties of MgH_2 and TiH_2
for All-Solid-State Lithium Ion Batteries**
(全固体リチウムイオン電池における MgH_2 と TiH_2 の電気化学特性)

本研究では、 LiBH_4 固体電解質を用いて MgH_2 と TiH_2 電極の充放電反応について評価を行い、そのリチウム挿入・脱離反応メカニズムの詳細を明らかにした。また、そのサイクル特性は有機電解液を用いた場合よりも大きく改善することがわかった。一つの要因として、金属水素化物における水素交換反応により充放電反応速度が向上したことが示唆された。

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

第 1 章では、リチウムイオン電池用負極材料としての金属水素化物、また、全固体電池について説明しこれまでの研究背景を述べた。現在、リチウムイオン電池は主に携帯電話やノートパソコンなどの小型電子機器に用いられているが、電気自動車や定置用蓄電池といった大量に電力を消費する機器への利用が想定されるようになり、更なる高エネルギー密度化を目的とした研究が盛んに行われている。高エネルギー密度化を達成する方法の一つとして、電極材料の研究開発が挙げられる。特に、負極材料では、現在利用されている炭素材料（重量比容量約 400 mAh g^{-1} 、体積比容量約 800 mAh cm^{-3} ）より高容量が期待される金属系材料が検討されている。それらの中で水素化マグネシウム (MgH_2)、また、水素化チタン (TiH_2) といった金属水素化物は、リチウムイオン挿入に伴い、金属と水素化リチウム (LiH) が生成するコンバージョン反応を示し、大きな理論容量を持つ (MgH_2 : 重量比容量 2038 mAh g^{-1} 、体積比容量 2878 mAh cm^{-3} 、 TiH_2 : 重量比容量 1074 mAh g^{-1} 、体積比容量 3815 mAh cm^{-3})。しかしながら、実用材料としては充放電によるサイクル劣化が激しい等の課題が残されている。また、高エネルギー密度の電極材料が開発されている中、イオン伝導体として有機電解液を用いている限り発火という危険性が存在する。これを解決するために、固体電解質を用いた全固体電池が検討されている。

第 2 章では、本論文における研究の着眼点について説明し、その研究目的を述べた。 MgH_2 は水素化ホウ素リチウム (LiBH_4) との固相-固相間において水素交換反応により高いエントロピー状態をとることが報告されている。これは、水素が高い移動度を示す状態と捉えることができ、 MgH_2 の電極反応に影響を与え

る可能性がある。また一方で、 LiBH_4 は $115\text{ }^\circ\text{C}$ 以上において高いリチウムイオン伝導性を示すため、固体電解質として用いることにより全固体電池を構成することができる。これまで、リチウムイオン電池として MgH_2 と LiBH_4 を用いた研究は過去に報告されていない。そこで、本研究では、金属水素化物 (MgH_2 , TiH_2) と LiBH_4 を用いて全固体電池を作製し、その充放電メカニズムを解明することを目的とした。

第 3 章では、本研究で使用した試料、実験装置及びその原理、実験方法について述べた。電極複合剤作製のため、電極活物質 (MgH_2 , TiH_2), LiBH_4 固体電解質、また、電子伝導性向上のためにアセチレンブラックを所定の割合で混合し、ボールミリング処理を行った。ペレット作製器具を用いて、電極複合剤 / LiBH_4 固体電解質 / リチウム箔のように三層構造で全固体電池を作製した。作製した全固体電池は、固体電解質が十分なイオン伝導率を示す $120\text{ }^\circ\text{C}$ の条件下で充放電測定を行った。粉末 X 線回折 (XRD) 測定、X 線光電子分光 (XPS) 測定及び、フーリエ変換赤外吸収分光 (FT-IR) 測定を用いて電極複合剤の分析を行った。

第 4 章では、4.1 で MgH_2 の電気化学特性、また、4.2 で TiH_2 の電気化学特性についてそれぞれ結果と考察を述べた。

4.1 では MgH_2 の充放電反応を特定するため、様々な電位において電極複合剤の XRD 測定、また、XPS 測定を行った。 MgH_2 のコンバージョン反応、 Mg と Li の合金化・脱合金化反応、さらに、水素化ホウ素マグネシウム ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$) のコンバージョン反応の 3 段階の反応が生じた。また、そのサイクル特性について評価を行ったところ、3 段階全ての電気化学反応を含めると、サイクル数増加により大きく容量劣化を起こした。そこで、充放電電位を制御し MgH_2 のコンバージョン反応のみに限定した結果、高いサイクル特性を得ることができた。その 50 サイクル後の初期容量維持率は 62% であり、有機電解液を用いた場合よりも 4 倍以上の容量維持率を示した。

4.2 では TiH_2 について充放電反応の評価を行った。その結果、 TiH_2 から水素が一部引き抜かれる反応、また、その TiH_2 のコンバージョン反応が観測された。そのサイクル特性について評価を行ったところ、50 サイクル後の初期容量維持率は 80% であった。有機電解液を用いた場合では、初期サイクルで容量維持率が 10% まで低下することが報告されており、 LiBH_4 固体電解質を用いた場合では大きく改善された。また、 MgH_2 の系では約 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から水素交換反応が観測されるのに対して、 TiH_2 の系では約 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 付近から水素交換反応が観測された。これは、 TiH_2 の系の方が水素の移動度がより高い状態であることを示唆しており、 MgH_2 よりも TiH_2 の方が高い初期容量維持率を示した要因であると考えられる。

第 5 章では、第 4 章で得られた結果及び考察をまとめた。本研究では、 LiBH_4 固体電解質を用いて MgH_2 と TiH_2 電極の充放電反応について評価を行った。その結果、 MgH_2 では 3 段階の充放電反応が観測された。また、充放電電位を最適化することにより、高いサイクル特性を実現することができた。 TiH_2 では 2 段階の充放電反応が観測された。 TiH_2 のコンバージョン反応は可逆性が乏しいために

サイクル特性はこれまで報告がされていなかったが、本研究により初めて TiH_2 は電気化学的にサイクル可能であることが明らかとなった。

MgH_2 , TiH_2 のいずれの電極においても、有機電解液を用いた場合よりサイクル特性が大きく改善することがわかった。これは、水素交換反応により水素が高い移動度を示す状態となっていることに起因すると考えられる。