

8. 新しい電池技術の研究開発

電気・電子情報工学系 教授 櫻井 庸司

8-1 はじめに

新しい電池として、現行リチウムイオン電池と異なり駆動イオンを二価のカルシウムイオン (Ca^{2+}) とする充電可能なカルシウムイオン電池が注目されている。この電池は原理的に、一価のリチウムイオンをキャリアとするリチウムイオン電池の容量を倍増できるとともに、リチウムイオン電池に比して高安全・低コストという特性も併せ持っている。

しかしながら、この新型電池を実現するためには多くの克服すべき課題がある。最大の課題は、この電池に期待されている所期性能を見通せる電極材料・電解質材料が皆無であり、リチウムイオン電池など既存電池とは全く異なる新規電池材料の探索が必要なことである。特に、カルシウムイオンが挿入／脱離可能な正極材料に関する報告は極めて少なく、我々を含む 2,3 の研究機関がこれまでに検討し報告してきた五酸化バナジウムや二酸化マンガンにとどまる。これらはいずれも、結晶構造中にカルシウムイオンを含んでおらず、リチウムイオン電池のように充電により高電圧を発現する状態に変化させることができない材料であった。

本研究では、材料合成段階で可動カルシウムイオンを構造中に内包させた正極材料を材料設計・創製することを目指した。具体的には、これまで我々が行ってきた材料開発を通して蓄積してきた材料科学的知見を元に、結晶化学的・電気化学的観点から候補材料として CaV_2O_5 に着目した。この材料は図 8-1-1 に示すように合成時点で結晶構造内に Ca^{2+} イオンを内包しており、充電により Ca^{2+} イオンが脱離できるものと考えれば、電池反応は $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 間の 2 電子レドックス反応であり現行リチウムイオン電池比約 2 倍の容量が期待できる。しかも、充電後の組成は V_2O_5 であり、その結晶構造は、結晶系・空間群が充電前の CaV_2O_5 と同一の斜方晶・ $Pmmn$ であることから、図 8-1-1 に記載したように結晶構造的に可逆的な充放電反応が予想される。

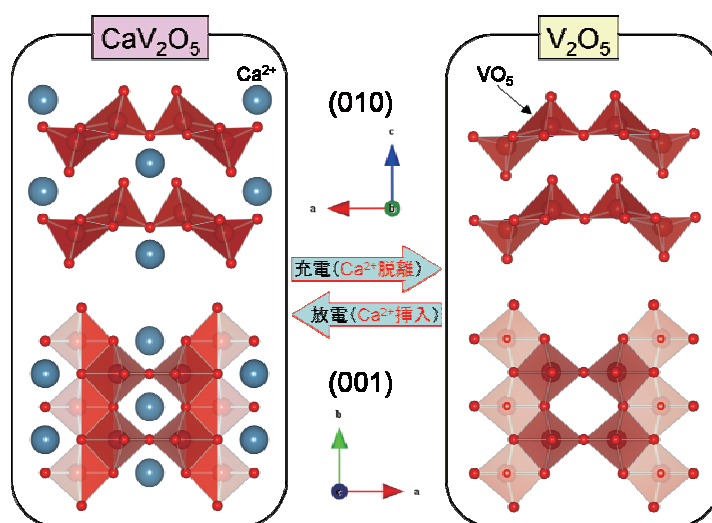


図 8-1-1 CaV_2O_5 の結晶構造と予想される構造可逆性

この材料はこれまで、石英管に原料を真空封入して高温長時間焼成する特殊な方法（真空封管法）のみによって合成されていたが、本研究では、より簡便・低コストな CaV_2O_5 の新規合成プロセスを開発することを第一の目標とした。また、これまで報告例のない CaV_2O_5 の電気化学特性を明らかにすることを第二の目標として、研究を進めた。

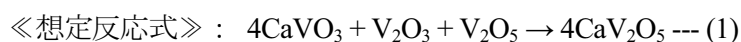
8-2 CaV_2O_5 の合成

CaV_2O_5 は、これまで次のような特殊な合成法によってのみ合成されていた材料であった。

- i) 原材料である 4CaVO_3 , V_2O_3 , V_2O_5 を混合する。
- ii) 混合した試料をディスク状ペレットに成型する。
- iii) 石英チューブ中に真空封管し、 950°C , 24 時間の仮焼成を 2 回行う。
- iv) 1100°C , 30 日間の本焼成を行う。

本研究では、上記のような手間やコストのかかる合成方法ではなく、安価かつ容易に CaV_2O_5 を合成する新規合成手法として、(1)不活性雰囲気下固相反応法、(2)カルボサーマル反応の適用を試みた。想定反応式および代表的な合成条件とともに、得られた結果の概要を下記に示す。合成した試料の相同定は X 線粉末回折法に基づいて行った。

(1) 不活性雰囲気下固相反応法



事前に合成した CaVO_3 と V_2O_3 , V_2O_5 を混合し、 800°C , 24h@Ar ガスフロー(1L/min)の条件で熱処理を行った。その結果、図 8-2-1 に示すとおり、未だ若干の不純物は見られるものの、 CaV_2O_5 を主相とする材料が狙い通り合成できた。さらなる合成条件精査により単相化が可能であると考えられる。

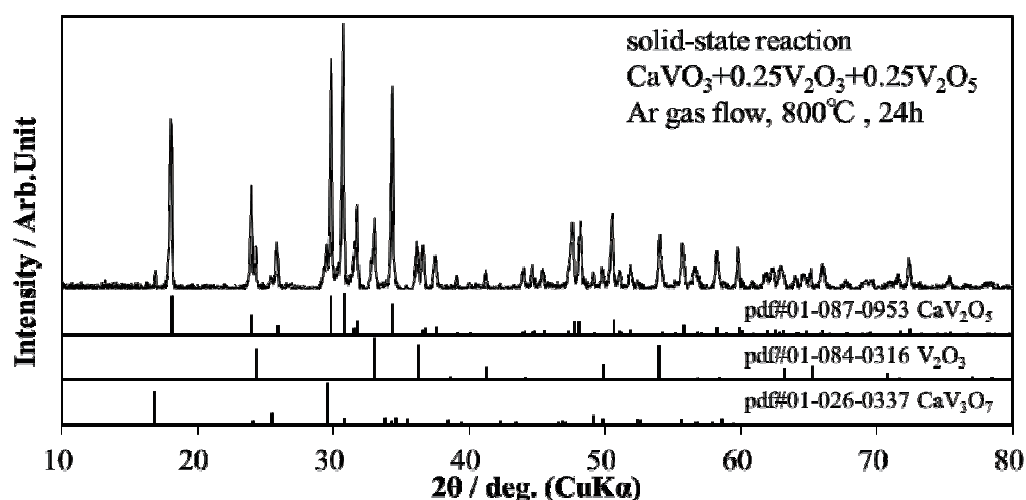
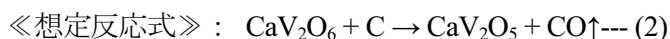


図 8-2-1 不活性ガス流通下固相反応試料の XRD パターン (800°C , 24h @Ar 1L/min)

(2) カルボサーマル反応法



事前に合成した CaV_2O_6 とアセチレンブラック（無定形炭素粉末）の混合粉を用い、 CaV_2O_6 の融点が 778°C であることを考慮して、 $700\sim 770^\circ\text{C}$ の温度範囲で Ar ガスフロー(1L/min)の条件下で合成を行った。この際、カルボサーマル反応において炭素により還元されるプロセスとしては CO_2 生成、CO 生成の二つの過程が考えられるが、この設定温度領域においては CO 生成が優先するとされている材料が多いことから、炭素混合モル比を(2)式のように 1 : 1 に固定して実験を行った。

①熱処理時間依存性の検討

熱処理温度を 750°C として熱処理時間を変化（1, 6, 12, 24h）させ、カルボサーマル反応を行った。得られた試料の X 線回折結果を熱処理時間依存性として図 8-2-2 に示す。当初の予想では(2)式の反応が一段階で進行するものと考えていたが、図の結果から明らかなように、目的物よりも Ca 量が少ない CaV_3O_7 相（バナジウムの価数は 4 価）を経由して目的物の CaV_2O_5 が生成されることが明らかとなった。しかしながら、熱処理温度 750°C の条件下では 24 h 加熱でも反応不十分ため単相化までは至っておらず、次項に示す熱処理温度依存性を検討することとした。

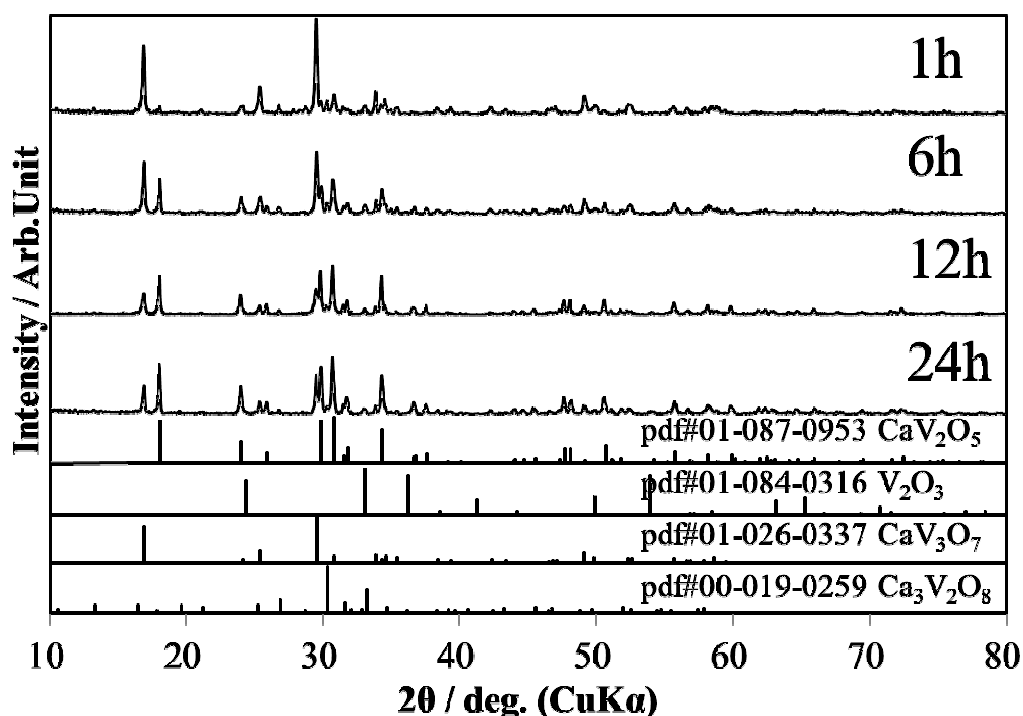


図 8-2-2 カルボサーマル反応の熱処理時間依存性（ 750°C @Ar 1L/min）

②熱処理温度依存性の検討

前項で得られた結果を元に、熱処理時間を 12 時間に固定し、熱処理温度を $700, 750, 770^\circ\text{C}$ と変化させてカルボサーマル反応の熱処理温度依存性の検討を行った。得られた試料の X 線回折測定

結果を図 8-2-3 に示す。700℃, 12h の結果は前項図 8-2-2 の 750℃, 1h の結果とほぼ同様の X 線パターンを示しており、この温度域でのカルボサーマル反応の素過程は同様のものと考えることができ、熱処理温度を上げることで反応速度を高められることが明らかとなった。その結果、微量の V_2O_5 が混入しているものの 770℃, 24h の条件でほぼ単相の CaV_2O_5 が合成できることがわかった。

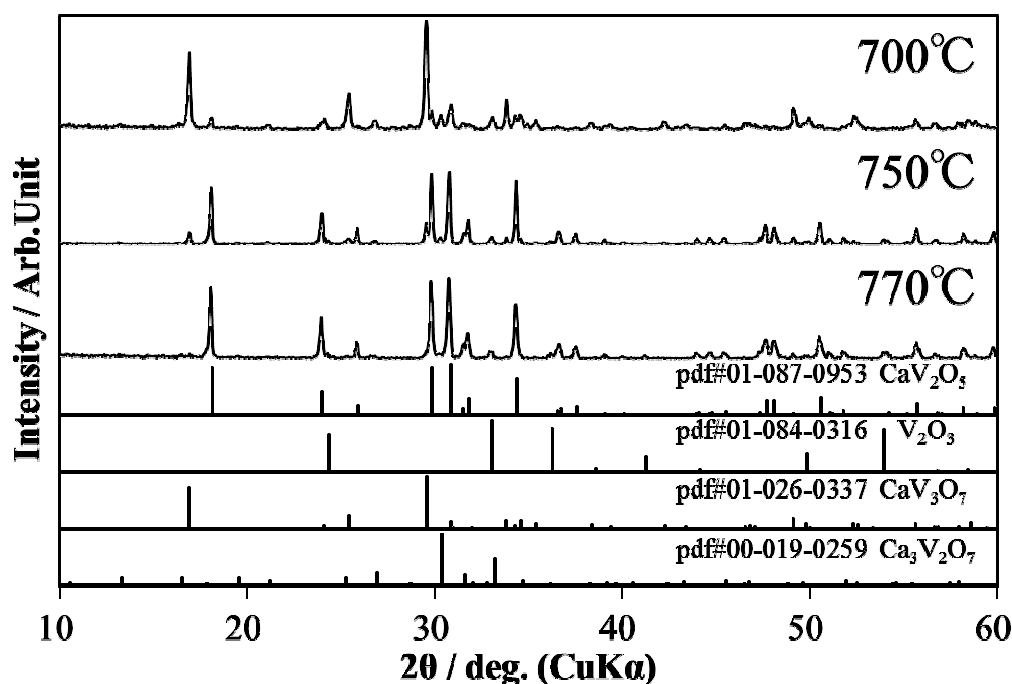


図 8-2-3 カルボサーマル反応の熱処理温度依存性 (12 h @Ar 1L/min)

8-3 CaV_2O_5 の電気化学特性評価

(1) 電極および電池作製

正極活物質、負極活物質として各々 CaV_2O_5 , V_2O_5 を用い、これに導電助剤としてのアセチレンブラックおよびバインダーとしてのテフロン粉末を重量比で 70 : 25 : 5 の割合で混合しロール成形したテフロン結着ペレット電極を作製し、80℃, 12h 真空乾燥したものをそれぞれ作用極、対極とした。参照極には非水溶媒系 Ag/Ag^+ 参照極を用いた。事前検討で CaV_2O_5 の溶出が認められなかった 2 種類の電解液を使用し、三電極ビーカーセルを構成した。電池の作製は、Ar ガスで満たされたグローブボックス中で行った。

なお CaV_2O_5 粉末としては、カルボサーマル反応法により合成したものを用い、電極作製に先立ってメノウ乳鉢／乳棒からなる攪拌播潰機で粉碎処理を行って粒径制御した。粉碎後粉末の走査型電子顕微鏡写真とレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置により測定した粒度分布を各々図 8-3-1 および図 8-3-2 に示す。後者については、水中超音波分散処理を行って 5 分毎に 3 回測定しているがほぼ同等の結果が得られており、平均粒径 11 μm (メディアン径) 程度であり、リチウムイオン電池用電極材料に一般的に用いられている粒径と同様なレベルまで粉碎されていることがわかる。

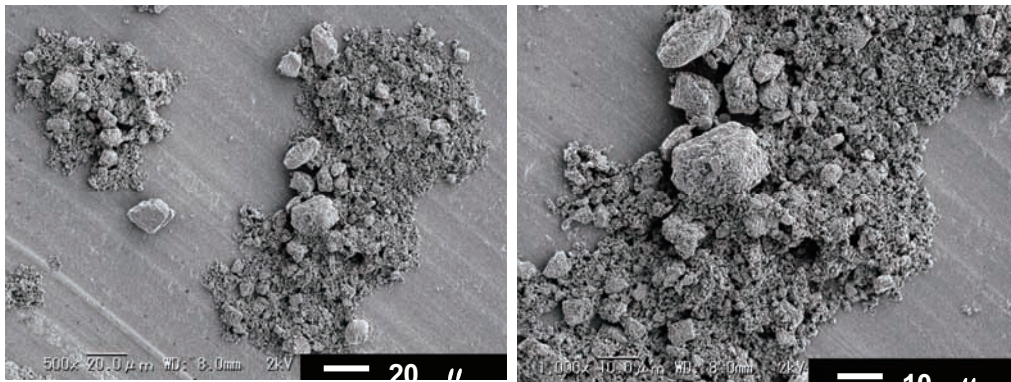


図 8-3-1 CaV_2O_5 粉末の走査型電子顕微鏡写真

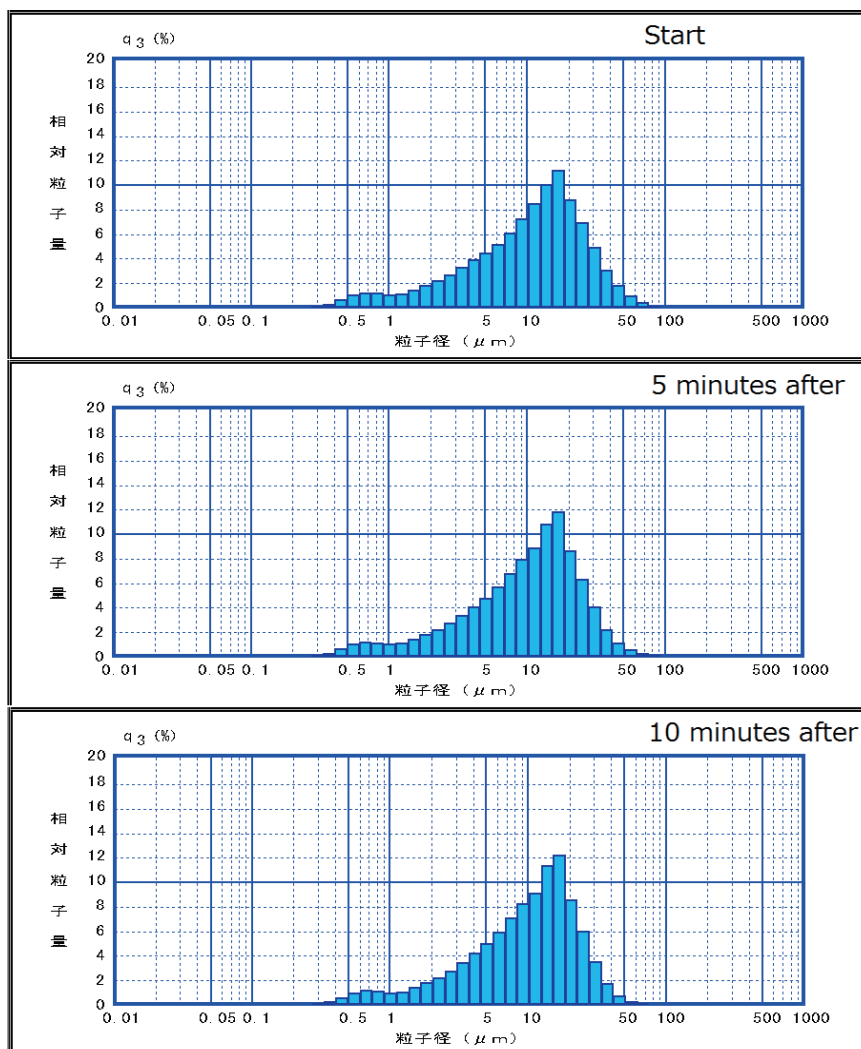
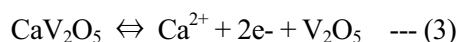


図 8-3-2 CaV_2O_5 粉末のレーザー回折・散乱式粒度分布測定

(2) 定電流充放電試験

CaV_2O_5 の結晶構造中の Ca^{2+} イオンが(3)式に従って全て充放電反応により脱離／挿入可能であ

ると仮定すると、その理論容量は 242mAhg^{-1} (CaV_2O_5 あたり)と計算される。



充放電試験を行うにあたり、この理論容量を上限容量とし、予備検討で決定された電位窓の電位範囲内で、下記の条件で定電流充放電試験を行った。

- ・ 環境温度： 20°C (恒温槽)
- ・ 電流密度： $50\mu\text{Acm}^{-2}$
- ・ 上限容量： 242mAhg^{-1} (CaV_2O_5 あたり)
- ・ 充電時の正極上限電位：
 - 1.5V vs. Ag/Ag^+ ($1\text{mol L}^{-1} \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$) ,
 - 1.0V vs. Ag/Ag^+ ($1\text{mol L}^{-1} \text{Ca}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]/\text{DMSO}$)
- ・ 放電時の正極下限電位：
 - -1.5V vs. Ag/Ag^+ ($1\text{mol L}^{-1} \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$) ,
 - -2.5V vs. Ag/Ag^+ ($1\text{mol L}^{-1} \text{Ca}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]/\text{DMSO}$)

図 8-3-3 および図 8-3-4 に、得られた試験結果を示す。いずれの電解液中でも、電位窓内の電位で上限容量までの充電・放電を行うことができ、リチウムイオン電池用正極として用いられている LiCoO_2 のおよそ 2 倍の比容量で充放電可能であることが明らかとなった。一方、電位窓の範囲内に収まっていたにも拘らず、充電後半に電解液に着色が見られたことから、カルシウムイオン脱離反応と並行して活物質の溶解反応あるいは活物質による触媒的電解液分解反応が進行している可能性が示唆された。

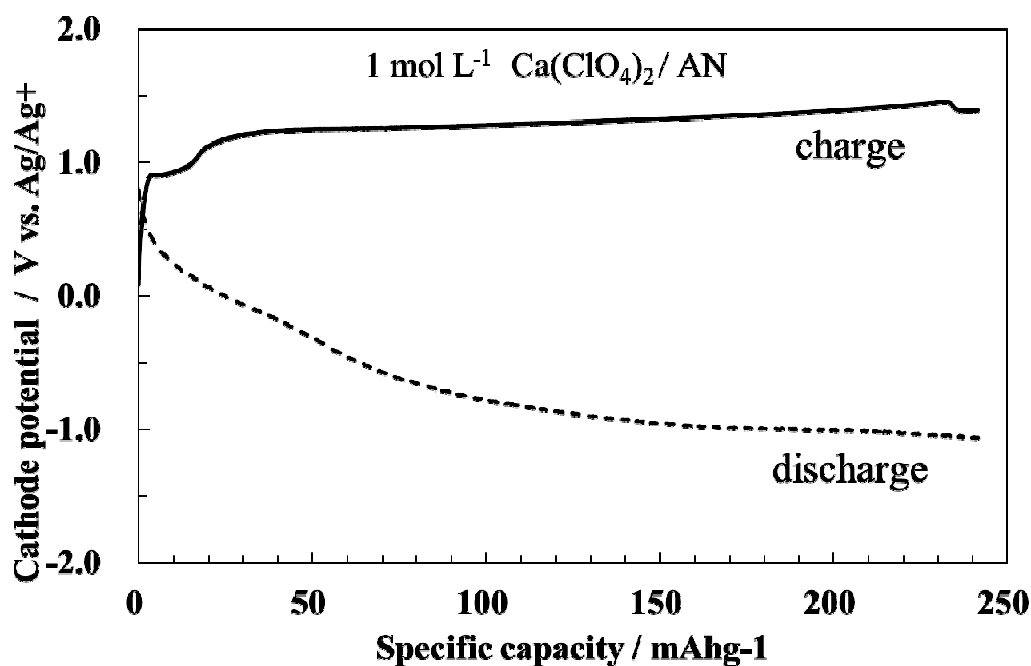


図 8-3-3 $1\text{mol L}^{-1} \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ 中における CaV_2O_5 正極の充放電特性

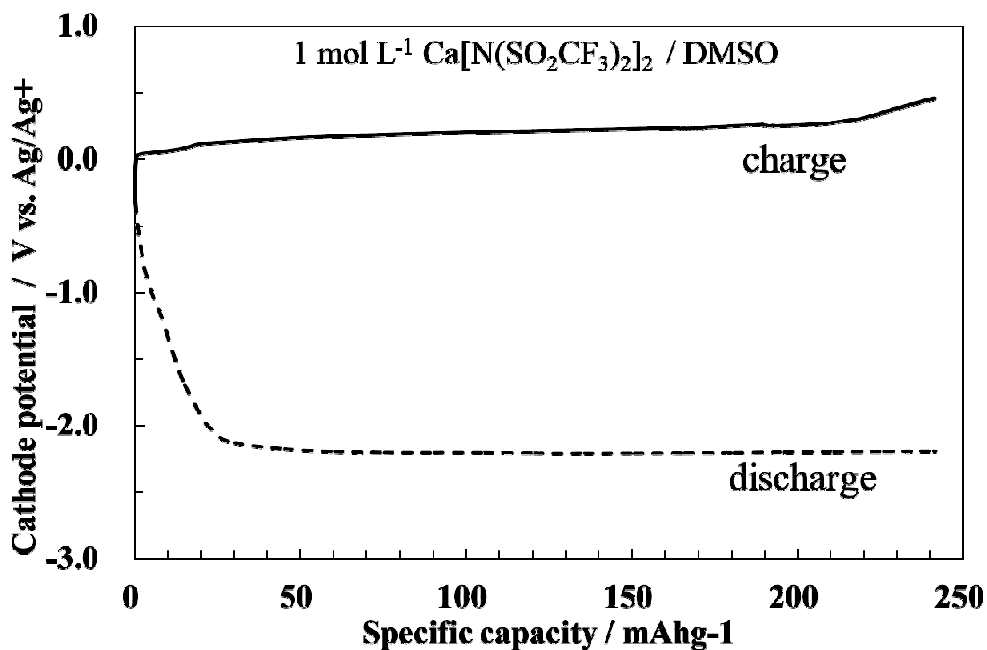


図 8-3-4 1mol L⁻¹ Ca[N(SO₂CF₃)₂]₂/DMSO 中における CaV₂O₅ 正極の充放電特性

8-4 充放電に伴う CaV₂O₅ 正極の反応機構

前節で述べたように、電気化学的には 242mAhg⁻¹ という高容量で充放電できたものの、電解液の着色が見られた。また、充電／放電電位の開きがかなりあり、反応に伴う過電圧が非常に大きい反応となっている。この特異な充放電試験結果を理解するために、充放電後の CaV₂O₅ 正極の結晶構造解析ならびに組成分析を行った。

(1) X線回折による充放電後の CaV₂O₅ 正極の結晶構造解析

各電解液を用いて 242mAhg⁻¹ の充電および充放電を行った後、グローブボックス中でセルを解体して電極を取り出し、ジメチルカーボネートで繰り返し洗浄・真空脱気を行った電極ペレットの X 線回折測定を行った。図 8-4-1 および図 8-4-2 に得られた試験結果を示す。いずれの電解液中でも、充電に伴ってピーク強度が低下しているものの、若干ではあるが全体的に高角度側にピークシフトが認められ、カルシウムイオン脱離に伴い結晶格子が収縮している可能性が示唆された。その後の放電では、ピーク位置が初期状態程度まで戻っているが、1mol L⁻¹ Ca(ClO₄)₂/AN 中の方はピーク強度がかなり低下していた。一方、1mol L⁻¹ Ca[N(SO₂CF₃)₂]₂/DMSO の方は、ピーク強度の復帰が観測されており、反応の可逆性を示唆するものと考えられる。いずれにしても、大きな構造変化を伴わずにカルシウムイオンの脱離／挿入反応が進んでいると思われるが、ピークシフトはわずかであり、今後詳細な構造解析が必要である。

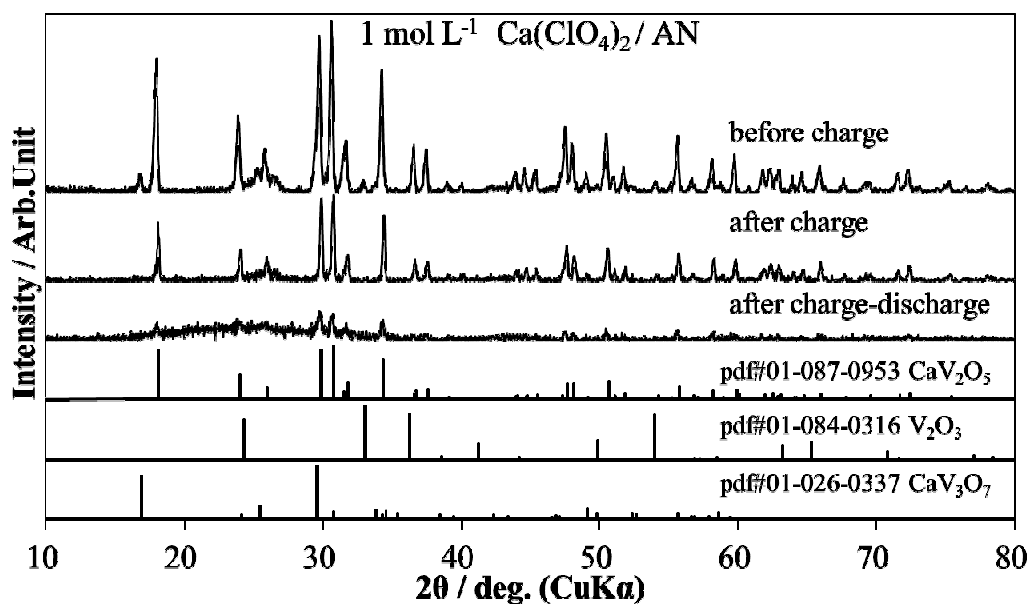


図 8-4-1 充放電前後の X R D パターン比較 (1mol L⁻¹ Ca(ClO₄)₂/AN)

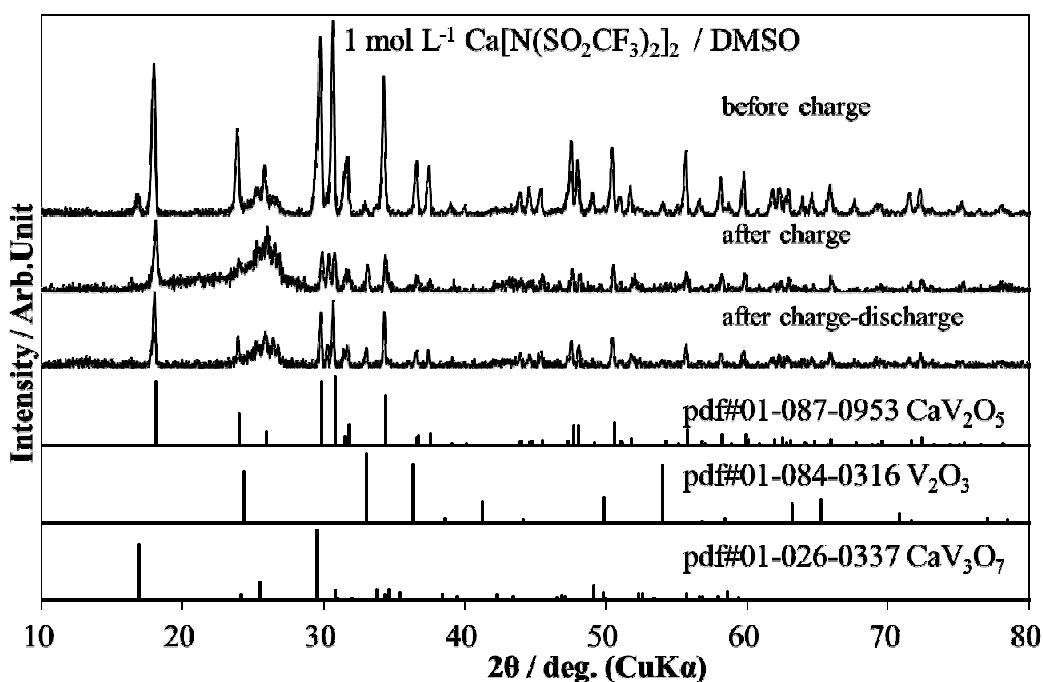


図 8-4-2 充放電前後の X R D パターン比較 (1mol L⁻¹ Ca[N(SO₂CF₃)₂]₂/DMSO)

(2) ICP-OES および EDX による解析

前項の X 線回折による検討の結果ならびに先に述べた充放電中に電解液着色が見られたことより、カルシウムイオンの脱離／挿入反応と電解液の触媒的分解反応が並行して起こっている可能性が示唆された。生じている反応を定量化する目的で、充電後、充放電後の電極中のカルシウムとバナジウムの比率変化を、誘導結合型プラズマ発光分析 (ICP-OES) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により定量化した。その結果を表 8-4-1 に示す。

純粹にカルシウムイオンの脱離／挿入反応のみが起きているとすれば、表の「計算値」に近い値が得られるはずであるが、ICP-OES, EDX とともに高い Ca/V 比となった。測定前の洗浄不足で電極ペレット内に Ca 塩が残留していることも考えられたが、EDX スペクトルには各溶質アニオンに含まれている Cl, S がほとんど見られなかったため、この可能性は低いと考えられる。このことより、充放電反応とともに電解液の触媒的分解が副反応として存在し、電極表面に Ca を多量に含む SEI 的な皮膜を形成し、これが大きな過電圧の原因ともなっていると推察された。今後、この電極上 SEI の分析ならびに生成抑制が必要である。

表 8-4-1 CaV_2O_5 正極の ICP-OES, EDX 測定結果

電解液	状態	Ca/V モル比		
		計算値	ICP-OES	EDX
$1\text{mol L}^{-1} \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$	充電後	0	0.49	0.48
	充放電後	0.5	0.57	0.63
$1\text{mol L}^{-1} \text{Ca}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2/\text{DMSO}$	充電後	0	0.94	0.56
	充放電後	0.5	1.55	5.37

8-5 まとめ

カルシウムイオン電池用正極材料候補として CaV_2O_5 に着目し、その新規合成プロセスを検討した結果、従来のような真空封管が不要な下記の 2 種類の合成ルートで、ほぼ単相の CaV_2O_5 が合成できることを新たに明らかにした。

(a)不活性雰囲気下固相反応法： $4\text{CaVO}_3 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{CaV}_2\text{O}_5$

(b)カルボサーマル反応法： $\text{CaV}_2\text{O}_6 + \text{C} \rightarrow \text{CaV}_2\text{O}_5 + \text{CO}\uparrow$

また、カルシウム塩を有機溶媒に溶解させた非水溶媒系電解液中で、カルシウムイオン電池用正極材料としての CaV_2O_5 の電気化学特性を初めて検討した。その結果、従来のリチウムイオン電池用正極材料である LiCoO_2 のおよそ 2 倍に相当する高容量で充電・放電可能であったが、副反応として電解液の分解反応／表面皮膜生成を伴うことが明らかとなった。