

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系酸化物や二酸化マンガンなどにとどまる。

今年度の研究では、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二次元層状構造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 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ に着目した。この材料の結晶構造 (図 8-1-1) は、現在リチウムイオン電池用正極材料として使用されている層状岩塩型構造 LiCoO_2 と同様に CoO_6 八面体からなる層間にキャリアイオンが存在する構造であり、結晶構造的に可逆的なカルシウムイオン脱離／挿入反応が予想されるため、本研究の検討対象とした。

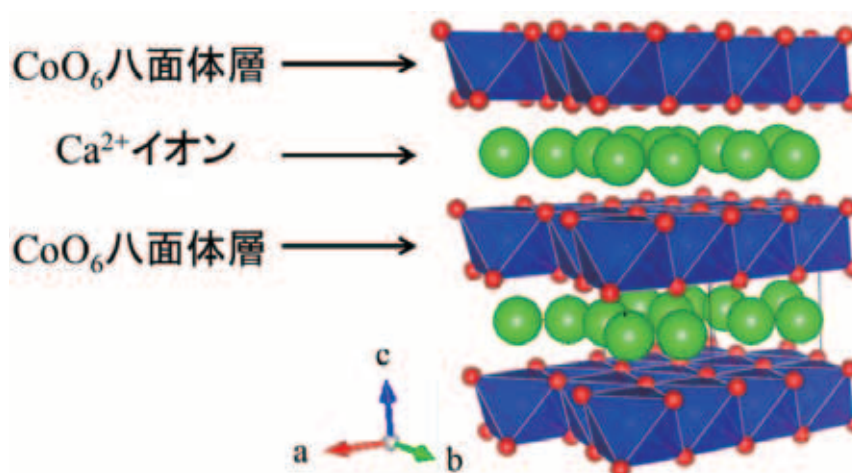
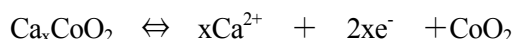


図 8-1-1 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の結晶構造

Ca_xCoO_2 を電極材料として用いた場合の想定反応式を以下に示す。



Ca_xCoO_2 は $x=0.5$ とした場合、コバルトの価数は 3 価となる。コバルトは 4 価にもなりうるため、電荷補償が可能である。そのため Ca_xCoO_2 から Ca^{2+} イオンが x 個脱離する反応が期待される。

この際、 Ca^{2+} イオンはab面に対し平行に移動する。

さらに、 CoO_6 八面体層の間には空きサイトが存在するため、 $x=0.5$ 以上に Ca^{2+} イオンを挿入できる可能性がある。

本研究では、 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の合成方法として(1) NaCoO_2 を母材料とするイオン交換法、および(2)錯体重合法を採り上げて合成手法依存性を検討するとともに、これまで報告例のない $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電気化学特性を明らかにすることを目的として、研究を進めた。

8-2 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の合成

(1) NaCoO_2 を母材料とするイオン交換法

①固相法による NaCoO_2 の合成

化学量論組成に対して10mol%過剰の Na_2O_2 と Co_3O_4 をAr雰囲気下で混合後ペレット化し、 650°C 、16h@ O_2 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、ほぼ単相の NaCoO_2 が合成できた。

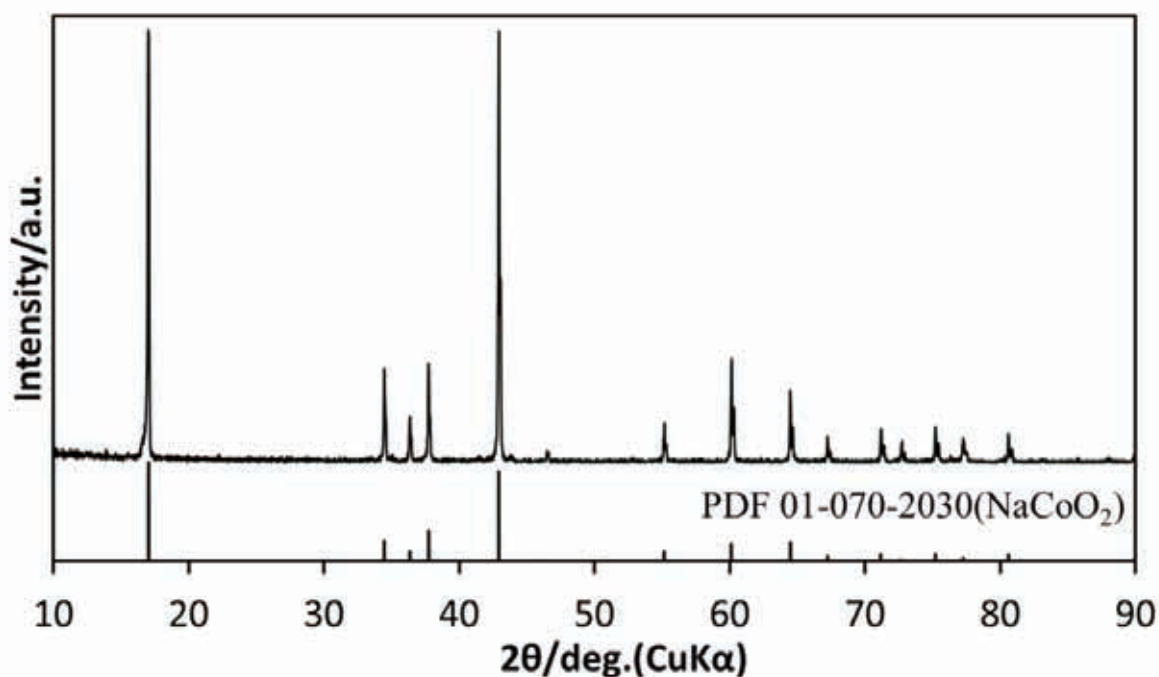


図8-2-1 固相反応 NaCoO_2 試料のXRDパターン

②イオン交換法による $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の合成

固相反応により得た NaCoO_2 を母材料として、これと化学量論組成に対して10mol%過剰の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とをAr雰囲気下で混合後、 300°C 、48h大気中で熱処理を行った。その結果、図8-2-2に示すとおり、ほぼ単相の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ が合成できた。

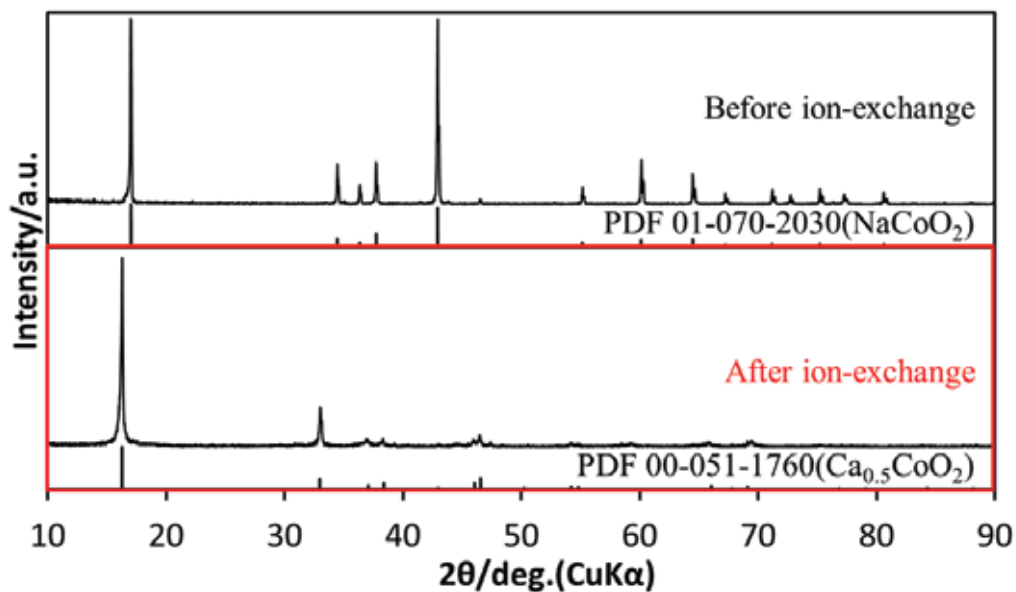


図 8-2-2 イオン交換反応法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 試料の XRD パターン

③イオン交換前後の粒子形態観察および元素分析

イオン交換前後の試料の粒子形態および構成元素について、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) を用いて観察・測定した結果を、図 8-2-3 に示す。イオン交換前後で粒子形態に大きな変化は見られなかったが、イオン交換後の試料には Na が検出されない一方で Ca のピークが明瞭に出現しており、イオン交換反応によって Na^+ イオンが Ca^{2+} イオンにイオン交換されていることが EDX スペクトルから明らかになった。

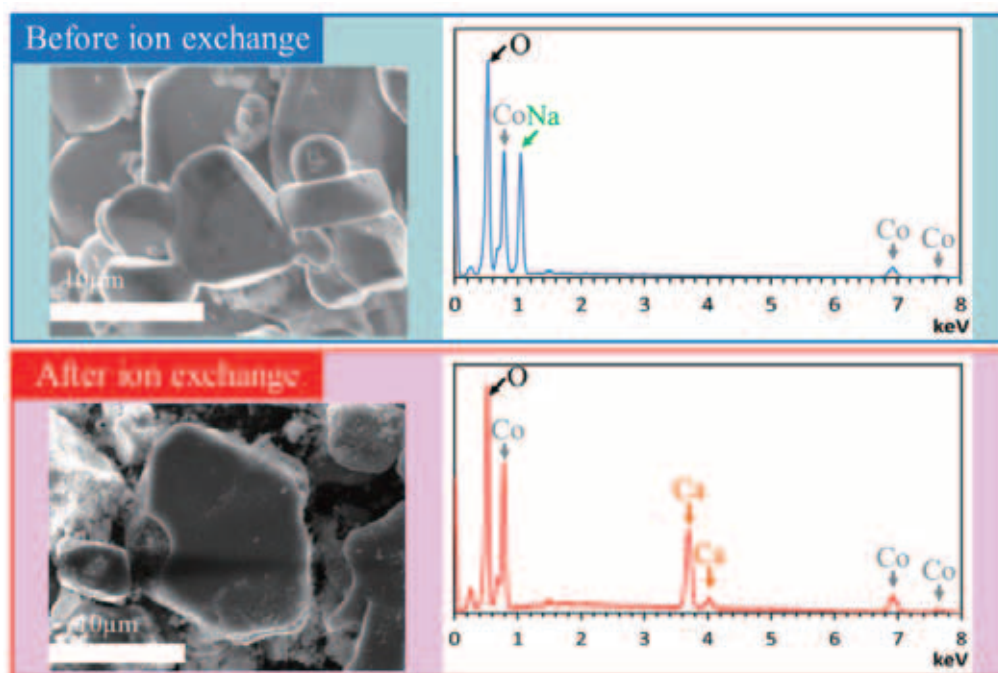


図 8-2-3 イオン交換前後の試料の粒子形態および EDX スペクトル

(2) 錯体重合法

①合成方法

クエン酸をキレート剤として用い、4 g の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ が得られるよう各原料を秤量して、次のように合成実験を行った。

- 1) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を秤量後、蒸留水 100ml に入れ、攪拌、溶解させた。また、クエン酸($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$)は秤量後、50 ml の蒸留水に入れ、攪拌、溶解させた。
- 2) 1)の水溶液をクエン酸水溶液へ滴下した (モル比は総金属カチオン：クエン酸=1：1)。
- 3) 2)の溶液にエタレングリコールをゆっくり入れた (モル数はクエン酸：エタレングリコール=1：4)。
- 4) 溶液の pH が 3 になるよう、アンモニア水を用いて調整した。
- 5) 4)で作製した溶液を、スターを用いて 140℃に加熱しつつ攪拌した。
- 6) 水分が抜けだしてゲル状になった後、190℃程度で加熱しつつ高粘度まで攪拌を続けた。
- 7) ガスを放出し有機発泡ポリマーが生成された後、粉状になるまで加熱を 12 h 続けた。
- 8) 得られた粉体試料を瑪瑙乳鉢で磨り潰し、アルミナ坩堝に入れて各種熱処理条件で焼成した。

②焼成条件依存性の検討

焼成条件依存性を検討するにあたり、まずはじめに TG/DTA 熱分析を行った。得られた結果を図 8-2-4 に示す。

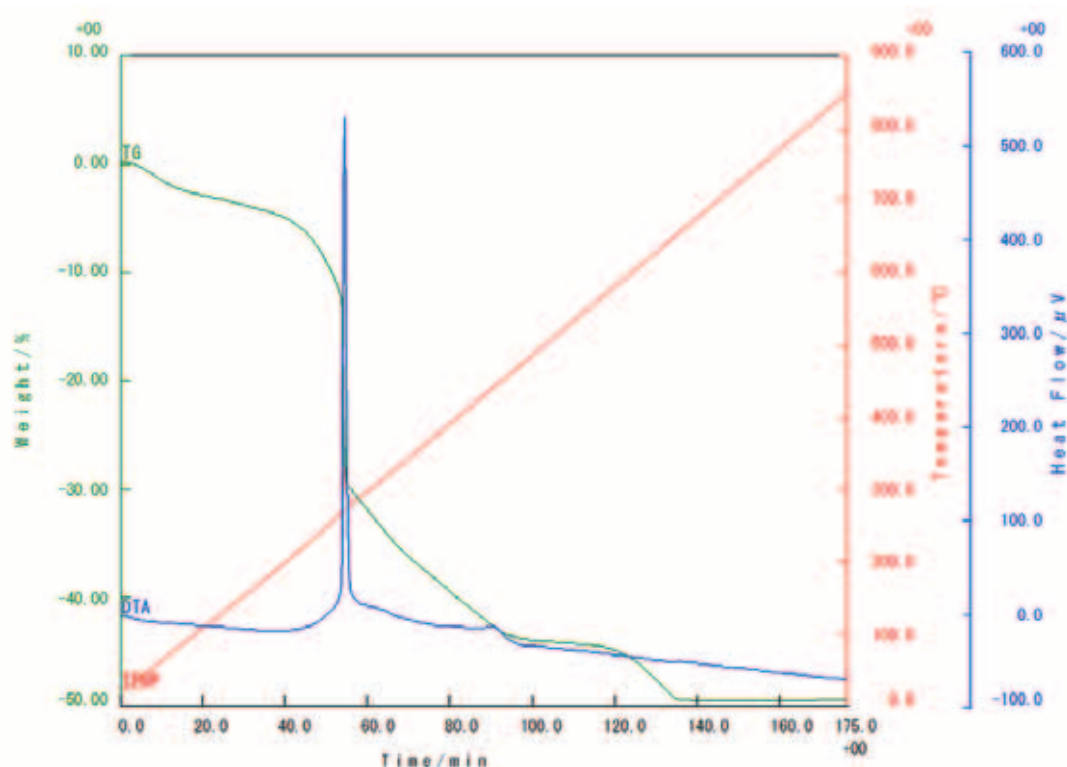


図 8-2-4 錯体重合法による前駆体の TG/DTA 測定結果

この結果から、250 ℃付近で大きな重量変化が見られる。そこで、その直後（320 ℃）、第一プラトー（520 ℃）、第二プラトー（850 ℃）及び固相反応法と共通の 650 ℃での焼成を行うこととした。また、錯体重合法は焼成時間が短時間で済むことが知られており、固相反応法と比べて焼成時間を短く設定し、表 8-2-1 のように各条件を設定した。各焼成試料については、XRD による結晶相の同定を行い、また、酸素雰囲気、650 ℃、6 h 焼成の試料について FE-SEM による結晶形態観察を行った。

表 8-2-1 錯体重合法試料の焼成条件

最高温度 [℃]	焼成時間 [h]	焼成雰囲気
320	2	大気
520	2	大気
650	2	大気
	6	酸素
850	2	大気

得られた試料の XRD パターンを、焼成温度依存性として図 8-2-5 に示す。

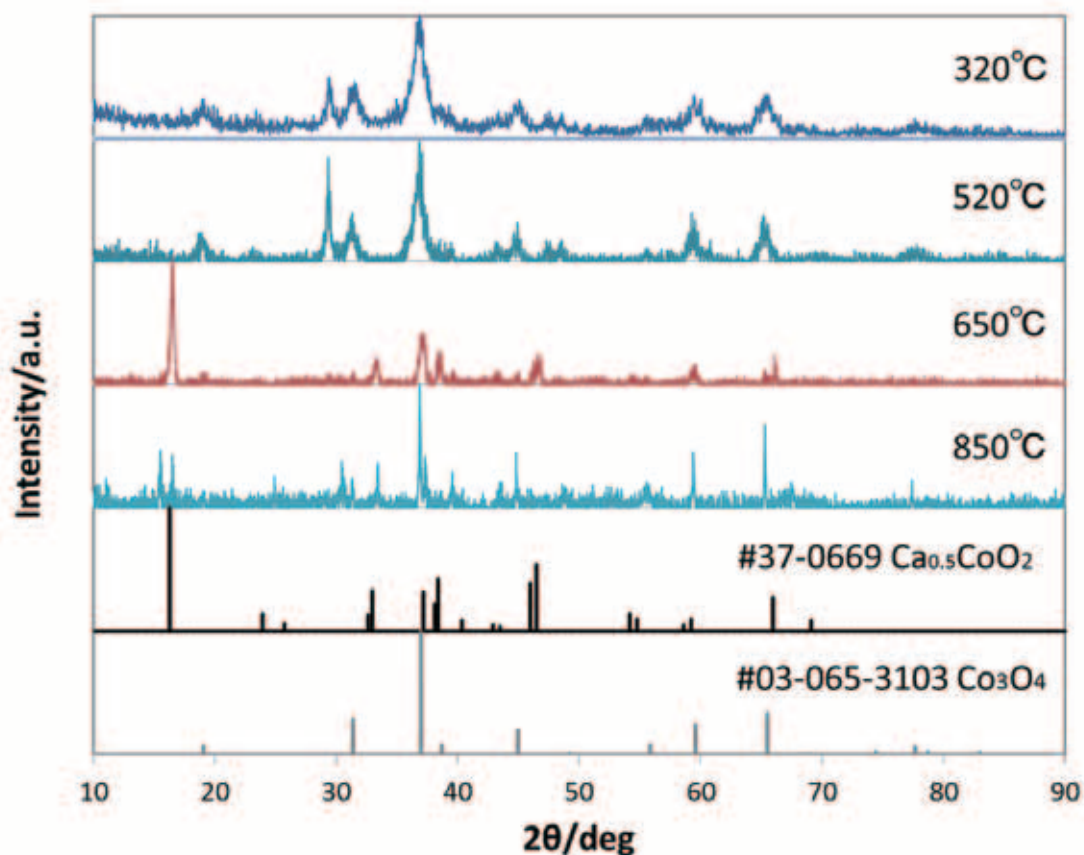


図 8-2-5 錯体重合法試料の焼成温度依存性（大気中焼成）

図 8-2-5 における 520 °C 及び 650 °C の焼成試料に対する XRD 測定結果から、DTA カーブの同一プラトー内における焼成であっても結果が大きく変わることが分かる。また 850 °C の高温では不純物ピークが多数現れるようになっている。以上の結果から、 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ は 650 °C 付近でのみ安定して生成するものと推測される。また、320 °C の結果において Co_3O_4 の存在が確認され、以降全ての温度でもそのピークが見られる。 Co_3O_4 の分解温度が 900 °C と焼成温度と比べて高いことと併せて考えると、いかに生成を抑えるかが単相 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 合成のポイントであると推測される。

一方、焼成雰囲気を実験室から酸素雰囲気とし、650 °C、6 h で焼成した場合、図 8-2-6 に示すように、大気中焼成と比べて単相化が進んでいることが分かる。ただし、焼成時間が大気雰囲気の場合と比べて長くなっていることも単相化における重要なファクターであると考えられる。

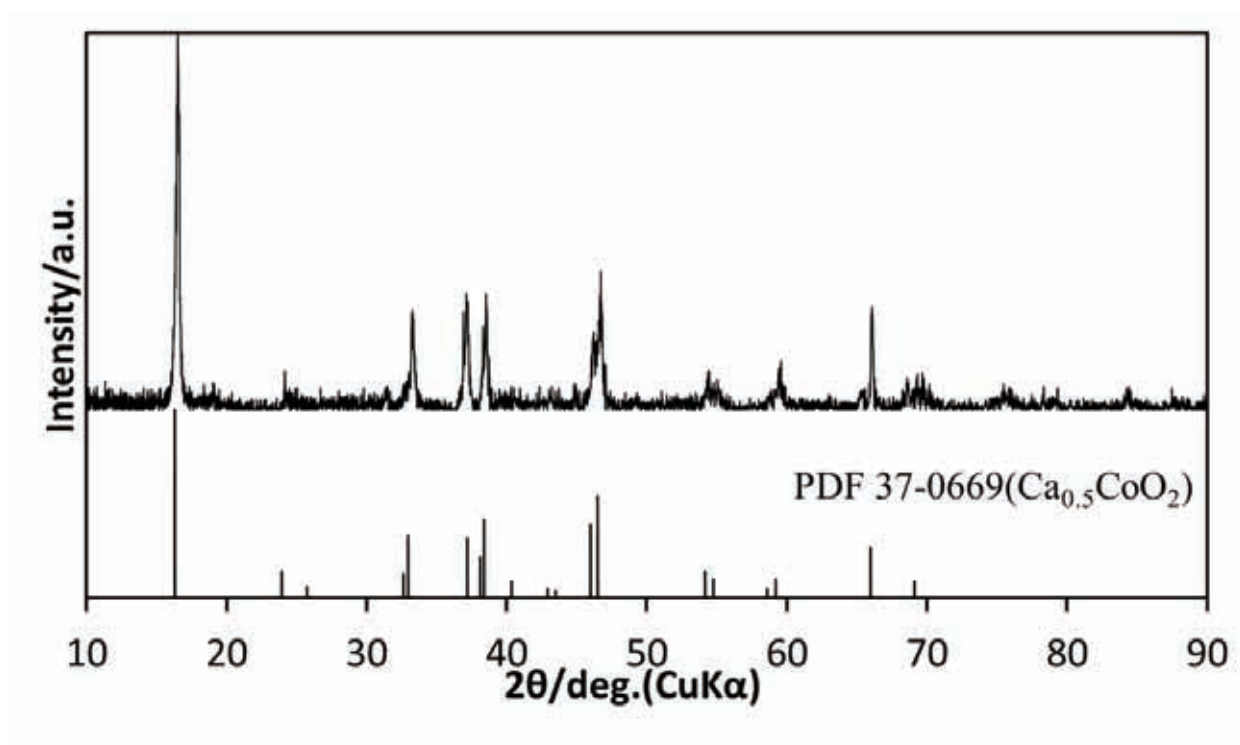


図 8-2-6 酸素雰囲気下焼成により得られた錯体重合法試料の XRD パターン

③粒子形態観察および元素分析

錯体重合法により得られた試料（酸素雰囲気、650 °C、6 h 焼成）の粒子形態および構成元素について、FE-SEM および EDX を用いて観察・測定した結果を、イオン交換法により得られた試料のデータと比較して図 8-2-7 に示す。イオン交換試料に比して粒径は極めて小さく、100nm オーダーの一次粒子が凝集した形態であった。粒子構成元素については、イオン交換試料とほぼ同様な EDX スペクトルを示しており、合成手法は異なるものの同様な組成の材料が合成されたことを支持する結果が得られた。

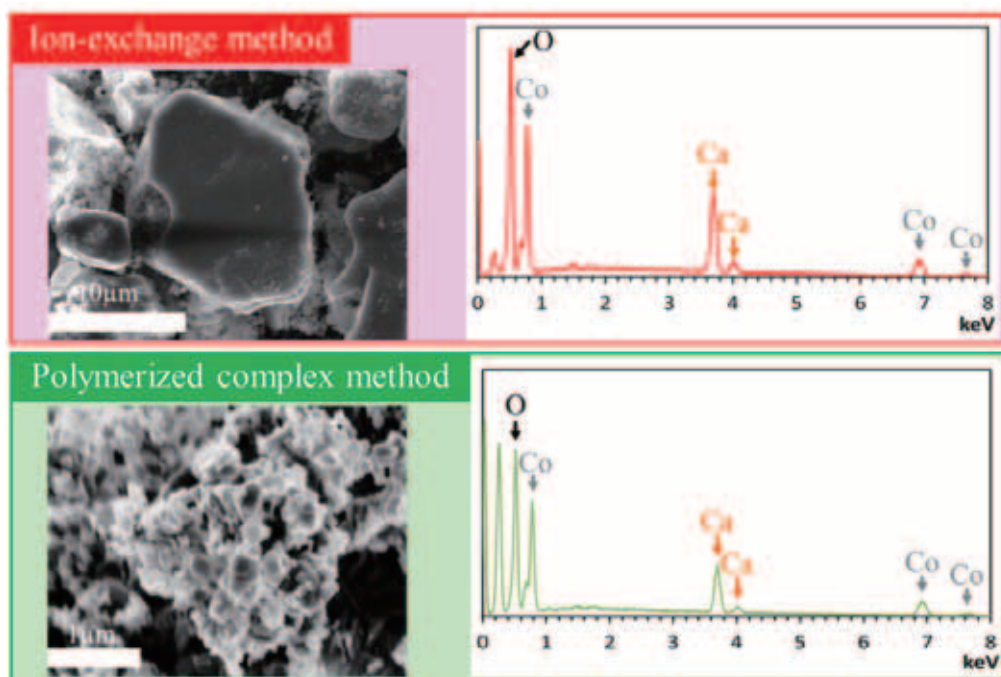


図 8-2-7 錯体重合法により得られた試料の粒子形態および EDX スペクトル

8-3 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 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 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、 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°C 、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。また電解液として 0.5mol L^{-1} $\text{Ca}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2/\text{AN}$ 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。

(2) 定電流充放電試験

$\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の正極活物質特性を評価するにあたり、初期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。なお、予備実験の結果、活物質中の Ca イオンが全て反応に寄与すると仮定した場合の容量で充電を行うと電解液の酸化分解反応が生じることが判明したため、上限容量を 80mAhg^{-1} ($\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ あたり) に制限して充放電試験を行った。

- ・ 環境温度： 30°C (恒温槽) ・ 電流密度： $50\mu\text{Acm}^{-2}$
- ・ 上限容量： 80mAhg^{-1} ($\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ あたり) ・ 充電時の正極上限電位： $1.3\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$
- ・ 放電時の正極下限電位： $-3.0\text{V vs. Ag}/\text{Ag}^+$

図 8-3-1 および図 8-3-2 に、イオン交換法および錯体重合法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の充放電試験結果を示す。いずれ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おり、 Ca^{2+} イオンの脱離・挿入反応が示唆され、カルシウムイオン電池用正極として充放電可能である

ことが明らかとなった。一方、充電／放電の電位に大きな開きがあることから、反応に伴う過電圧が大きいことがわかった。両者を比べると、粒径が細かい錯体重合法試料の過電圧が低減していることから、固相内イオン拡散が特性に大きな影響を及ぼしている可能性が示唆された。

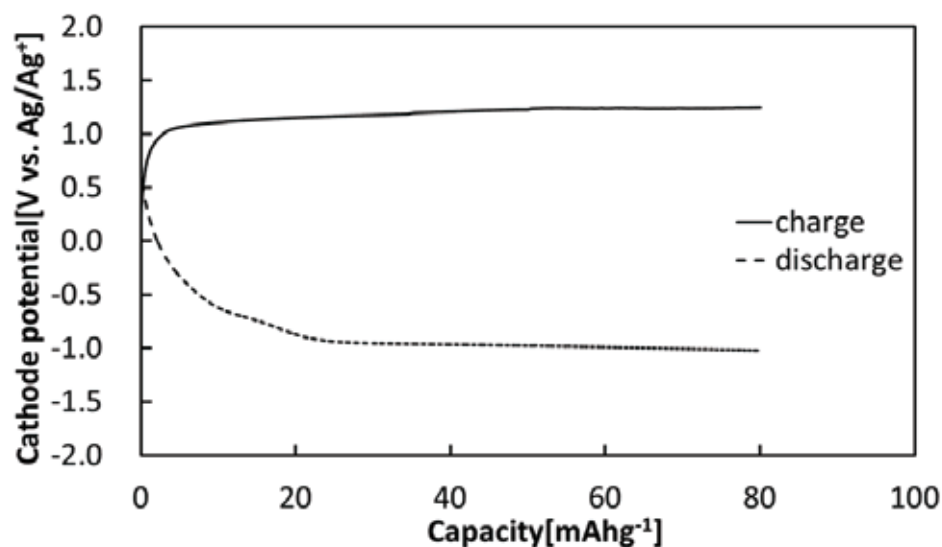


図 8-3-1 イオン交換法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の充放電特性

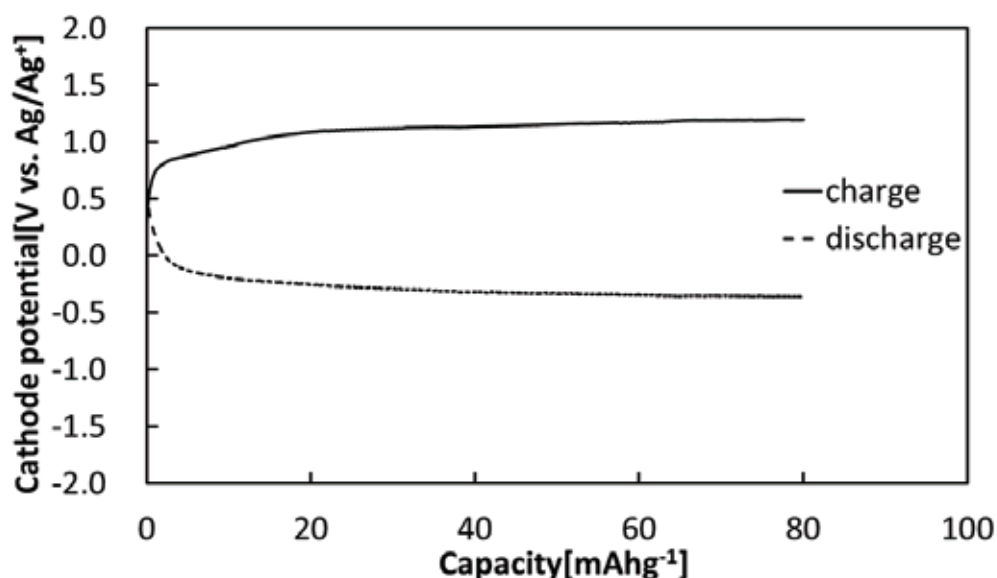


図 8-3-2 錯体重合法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の充放電特性

8-4 充放電に伴う $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の反応機構

(1) X線回折による充放電後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の結晶構造解析

イオン交換法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ に対して、 80mAhg^{-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。なお、図中*印は、内部標準として添加した Si に起因するピークである。図 8-4-1 では判然としないが、拡大した図 8-4-2 において層間距離に対応する(001),(002)ピークに着目すると、充電に伴ってピーク強度が低下しているものの、若干ではあるが低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膨張していることがわかった。その後の放電では、ピーク位置が初期状態まで戻っており、反応の可逆性を示すものと考えられる。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。

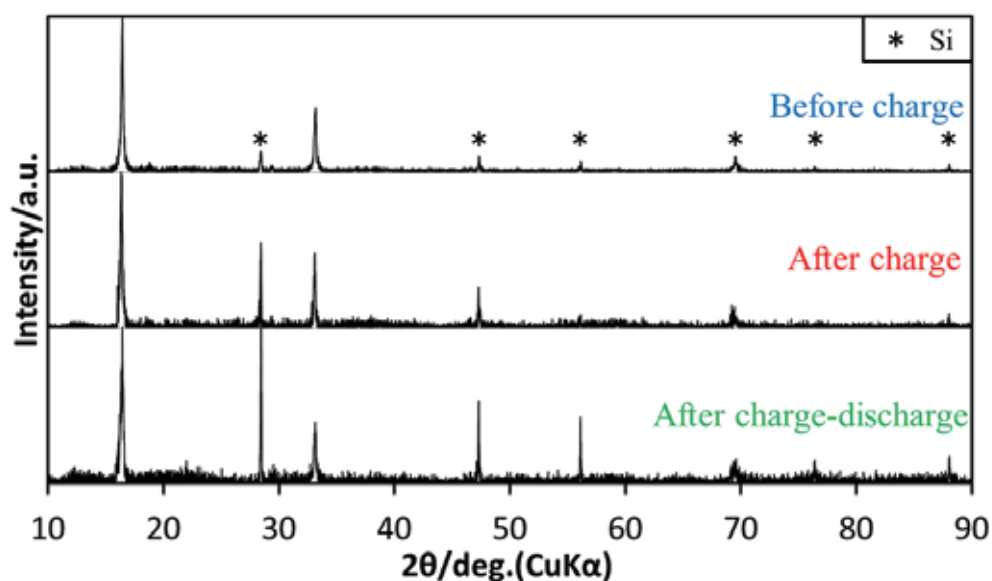


図 8-4-1 充放電前後の XRD パターン比較

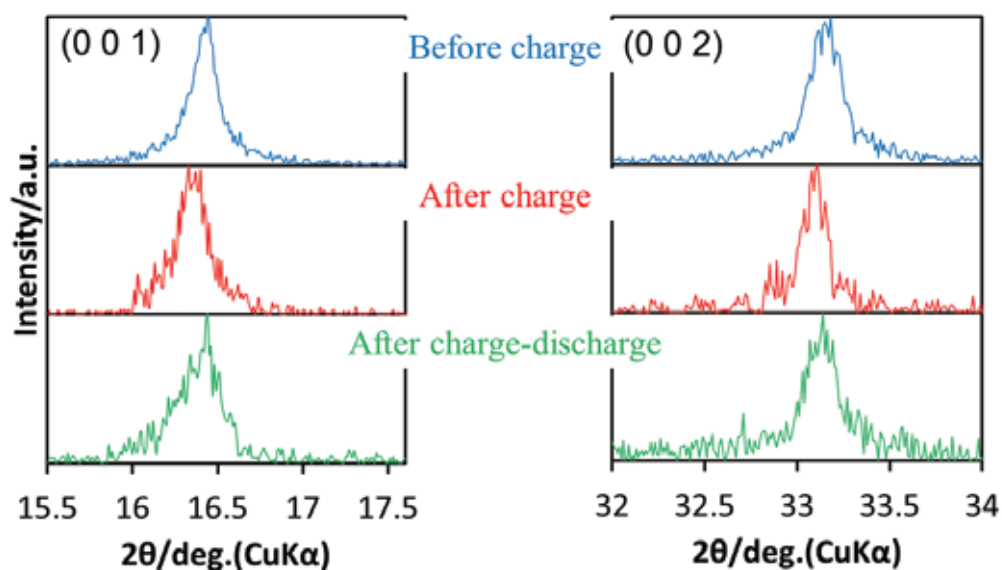


図 8-4-2 充放電前後の XRD パターン比較（部分拡大図）

(2) EDX による充放電後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の組成解析

前項の X 線回折による検討の結果より、カルシウムイオンの脱離／挿入反応が起こっている可能性が示唆された。生じている反応を更に理解する目的で、イオン交換反応により合成した試料について、充電後および充放電後の電極中のカルシウムとコバルトの比率変化を、EDX により分析した。Co のスペクトル強度で規格化した結果を図 8-4-3 に示す。

図 8-4-3 より、Ca のピーク強度が充電により低下し、その後の放電で充放電前の状態に復帰していることから、充電により $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極から脱離した Ca^{2+} イオンが放電に伴って再び結晶格子中に挿入されていることがわかった。

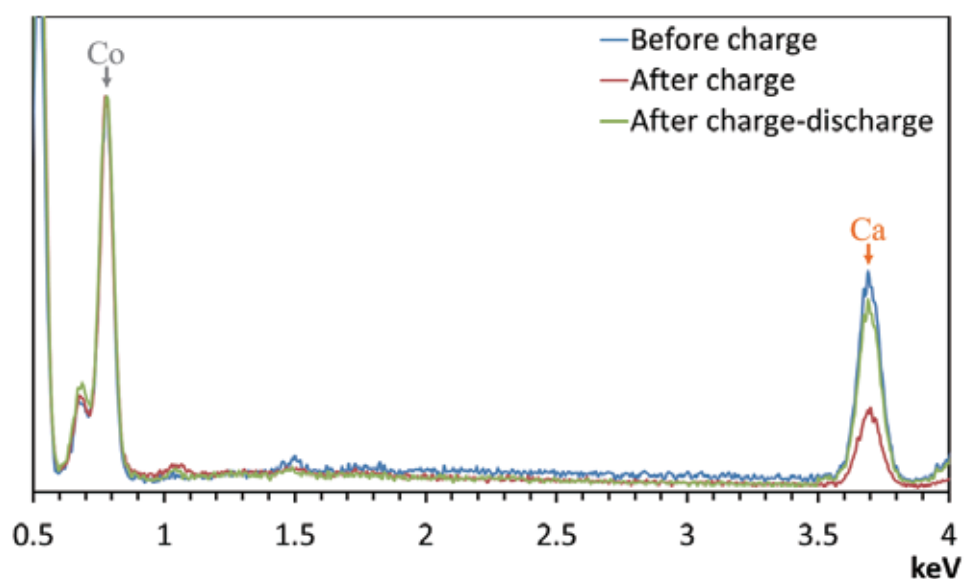


図 8-4-3 充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の EDX スペクトル

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 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ に着目し、その合成プロセスとして① NaCoO_2 を母材料とするイオン交換反応および、②錯体重合反応を検討した。その結果、いずれの方法でもほぼ単相の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ が合成できることがわかった。

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 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電気化学特性を初めて検討した。その結果、上記の 2 種類の方法で合成した材料はともに、カルシウムイオンの脱離・挿入を伴って充電・放電可能であったが、より粒径の細かい後者において、過電圧が低減されることが明らかとなった。