

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
助教 東城 友都

8-1 はじめに

リチウムイオン電池に代表される蓄電池は、携帯電話やノートパソコン等の小型モバイル機器に利用が注力され、広く普及している。その一方で、電気自動車や自然エネルギーを利用した発電システム等の大型蓄電池への利用も検討され一部実用化されているが、更なる高エネルギー密度化かつ長寿命化が頭打ちの状況になりつつあり、現行の電池性能を凌ぐ新型電池の早期開発が求められていた。また現行のリチウムイオン電池を構成する電極・電解質材料の枯渇や安全性の観点から、これに代わる新型電池材料の開発が急務であった。

現在、新型電池として注目されているものに、カルシウムイオン電池がある。この電池の駆動イオンには二価のカルシウムイオン(Ca^{2+})が用いられ、一価のリチウムイオン(Li^+)で駆動させるリチウムイオン電池に比して、カルシウムイオン電池は倍の理論容量、豊富な資源量、高い安全性等の利点を有するため、将来的に実用化が期待されている。

しかしながら、カルシウムイオン電池の可逆的動作の実現には、解決すべき課題点が多々存在する。とりわけ、この電池の潜在的な性能を引き出すための電極材料・電解質材料が見つかっておらず、既存の電池材料に代わる新規電池材料の創出が求められている。現在までに、我々の大学を含む研究機関で、層状構造を有するバナジウム酸化物やトンネル構造を有するマンガン酸化物等の大きなイオン可動サイトを有する酸化物材料を電池用電極に用いることで、カルシウムイオンの挿入・脱離を報告している。

そこで我々の研究では、上述の研究成果を含む結晶学・電気化学の知見を活かし、二次元層状構造を有するコバルト酸カルシウム($\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$)、三次元フレームワーク構造を有するプルシアンブルー類似体(PBA)の結晶構造の安定性に着目し、カルシウムイオン電池の新規正極材料の設計および創製を目指した。

(1) Ca_xCoO_2 の結晶構造と想定反応式

図 8-1-1 に示すように $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の結晶構造は層状岩塩型構造であり、 CoO_6 八面体同士が稜を共有した層状構造の層間に Ca^{2+} イオンが存在する構造である。そのため、現行のリチウムイオン電池正極に使用されている層状岩塩型構造 LiCoO_2 と同様に、 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 中の Ca^{2+} イオンは ab 平面内の移動が可能であり、結晶構造の可逆的変化により Ca^{2+} イオンの可逆的な脱離・挿入が期待される。

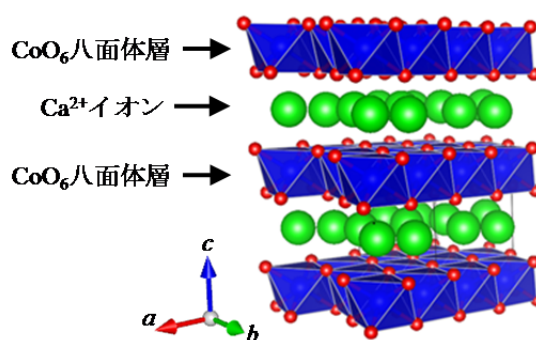
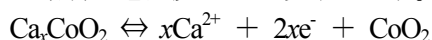


図 8-1-1 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の結晶構造

Ca_xCoO_2 を正極材料として用いた場合の想定反応式を以下に示す。



上式で $x=0.5$ とした場合、相互の反応で $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ の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。しかしながら、層状岩塩型酸化物の特徴として、 CoO_6

八面体の Co 位置にカチオンが、カチオン位置に Co が不規則に配列することが挙げられる。そして、これが可逆的な構造変化を阻害し電気化学的特性の劣化をもたらす要因となる。高温下で焼成することにより、その不規則的な配列を整列させることが可能であるが、高温下ではカチオンの蒸発による構造欠損等が導入されることが明らかとなっている。我々の先行研究においても、そのような焼成温度依存性を確認している。そこで本研究では、低温下で規則的配列の材料合成が可能とされるイオン交換法を用いて $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の合成を行い、これまで報告例のない $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電気化学特性の解明を目指した。

(2) プルシアンブルー類似体(PBA)の結晶構造と想定反応式

図 8-1-2 に示すように PBA の結晶構造は立方晶構造であり、遷移金属とヘキサシアノ基から構成される八面体が三次元的に連なったフレームワーク構造を有する。その細孔径は 5~6 Å と大きく、遷移金属イオンや水分子等が細孔内で安定に存在可能であることが知られている。またイオン交換処理や熱処理によりそれらを除去可能であることや、三次元フレームワーク構造に起因して強固な結合であることから、カルシウムイオンの三次元的な挿入・脱離が予想される。

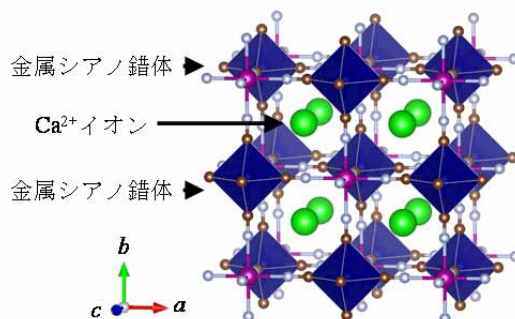
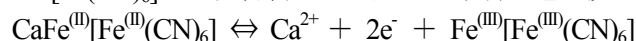


図 8-1-2 $\text{Ca}_x\text{@PBA}$ の結晶構造

PBA の組成は、 $\text{A}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と表され、略称としては $\text{MM}'\text{-PBA}$ と表される。従来のプルシアンブルーは A_x がカリウム(K)、M と M' が共に鉄(Fe)であるのに対し、プルシアンブルー類似体(PBA)は A_x がアルカリ金属、M と M' が Fe, Co, Ni, Mn 等の遷移金属となる。

PBA のうち例えば、 $\text{CaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を正極材料として用いた場合の想定反応式を以下に示す。



PBA を構成する遷移金属において、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の電荷補償が可能である。そのため、 Ca^{2+} イオンが最大 1 個脱離・挿入する反応が期待される。PBA 内の遷移金属に異種金属を用いることによっても電荷補償が可能であり、水溶媒系や非水溶媒系電解液においてイオンの挿入・脱離が確認されている。しかしながら、 Ca^{2+} イオンを可動イオンとして PBA の電気化学特性を検討している事例は皆無である。そこで本研究では、電荷補償が報告されている $\text{M}' = \text{Fe}$ とした MFe-PBA に着目し、種々の遷移金属 $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ を構造内に有する MFe-PBA の合成を行うと共に、 Ca^{2+} イオンを用いた MFe-PBA の電気化学特性の解明を目指した。

8-2 新規電池用正極材料の合成

(1) NaCoO_2 を母材料としてイオン交換反応させた $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の構造解析

① 固相法による NaCoO_2 の合成

化学量論組成に対して 10 mol% 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, 16 h @ O_2 ガスフロー (1 L/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、固相法より合成した NaCoO_2 のピークは、粉末 X 線回折データファイルのピークにほぼ一致し、ほぼ単相の NaCoO_2 が合成されたことを確認した。

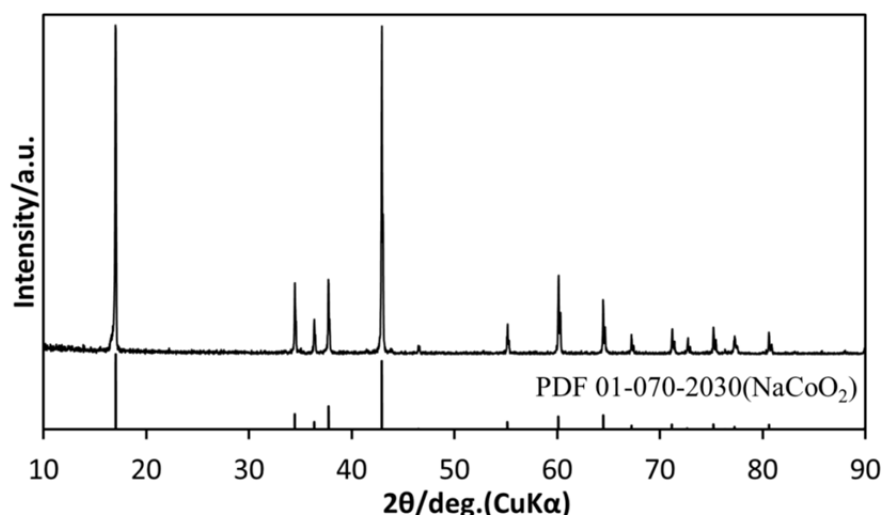


図 8-2-1 固相法により合成した NaCoO_2 試料の XRD パターン

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

化学量論組成に対して 10 mol% 過剰の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と固相法から合成した NaCoO_2 を Ar 雰囲気下で混合後、300 °C、48 h 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、イオン交換後のピークは、粉末 X 線回折データファイルの $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ のピークにほぼ一致し、ほぼ単相の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ が合成されたことを確認した。

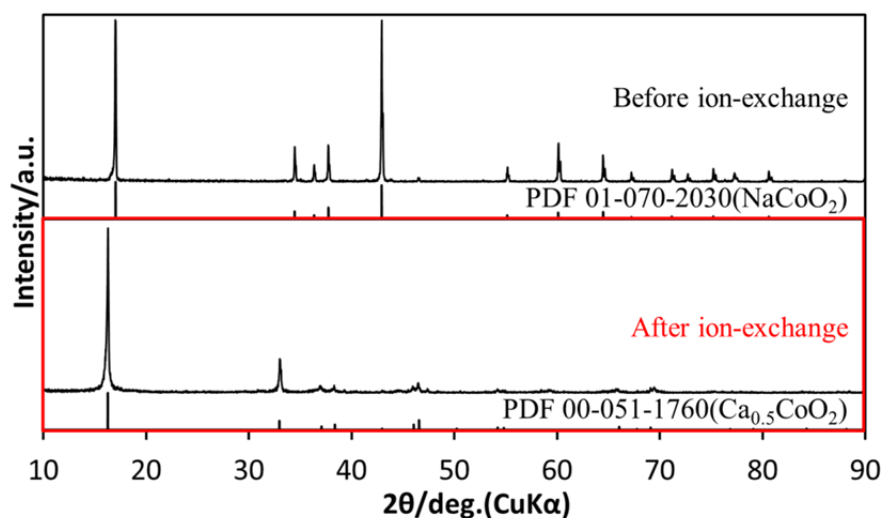


図 8-2-2 イオン交換反応法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 試料の XRD パターン

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 のピークがほとんど検出されない一方で Ca のピークが明瞭に観測された。このことから、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。

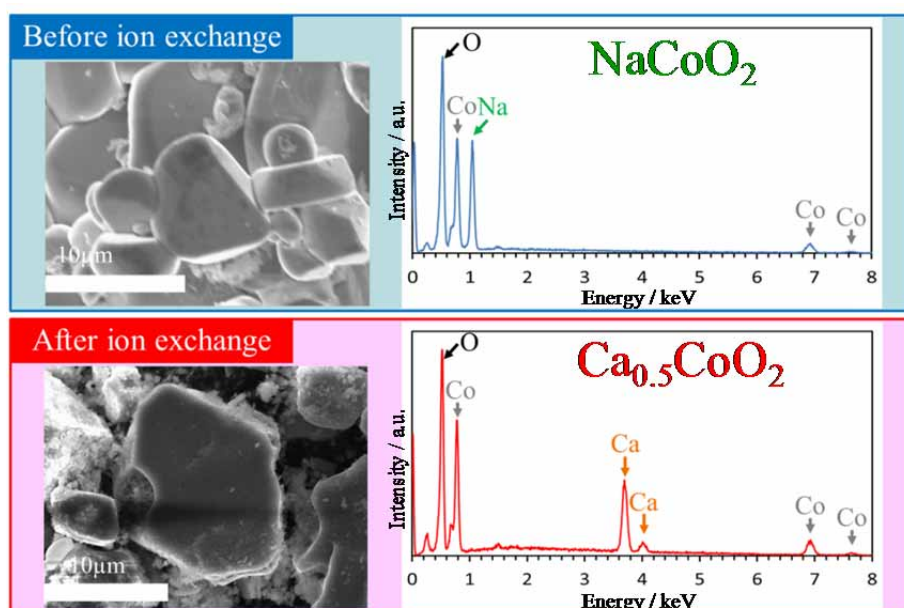


図 8-2-3 イオン交換前後の試料の粒子形態および EDX スペクトル

(2) プルシアンブルー類似体 (MFe-PBA) の構造解析

① 異なる遷移金属種を用いた MFe-PBA の液相合成

既報告のとおり, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 水溶液に $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{MCl}_2$ 水溶液を滴下し室温で 2 h 攪拌後, 蒸留水でリンスを行い, 80°C , 24 h の条件で真空乾燥を行った。ただし, M には Ni, Mn, Co を用い, M = Ni の場合のみ攪拌も 80°C で行った。その結果, 図 8-2-4 に示すとおり, 合成した試料の回折パターンは, 粉末 X 線回折データファイルの回折パターンにほぼ一致し, いずれもほぼ単相の MFe-PBA (M = Ni, Mn, Co) が合成されたことを確認した。

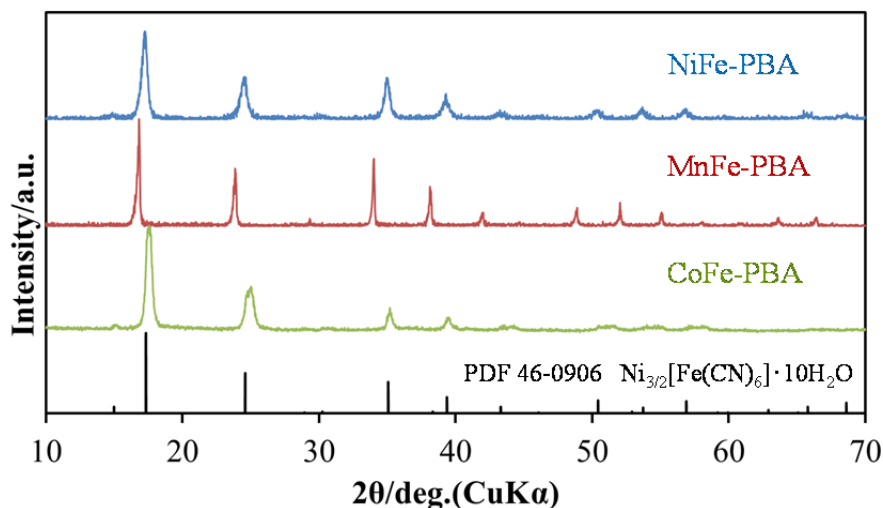


図 8-2-4 異なる遷移金属種を用いて合成した MFe-PBA の XRD パターン

② MFe-PBA の粒子形態観察および元素分析

異なる遷移金属種を用いて合成した MFe-PBA 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 8-2-5 に示す。MFe-PBA を構成する遷移金属の種類によって粒子形態に違いが見られ, NiFe-PBA, CoFe-PBA, MnFe-PBA の順に粒子径の増大と非晶質様な一次粒子の低減が確認された。図 8-2-4 の

MnFe-PBA の回折パターンが他の PBA よりも半値幅の狭いシャープなピークとなっていることから、MnFe-PBA は、微細な一次粒子の非晶質成分が少ないことが XRD 測定結果からも示唆される。EDX の元素分析の結果より、いずれも MFe-PBA を構成する遷移金属のピークが確認されたが、合成材料に含有される K のピークも確認され、K が MFe-PBA 構造内に残留することが明らかとなった。

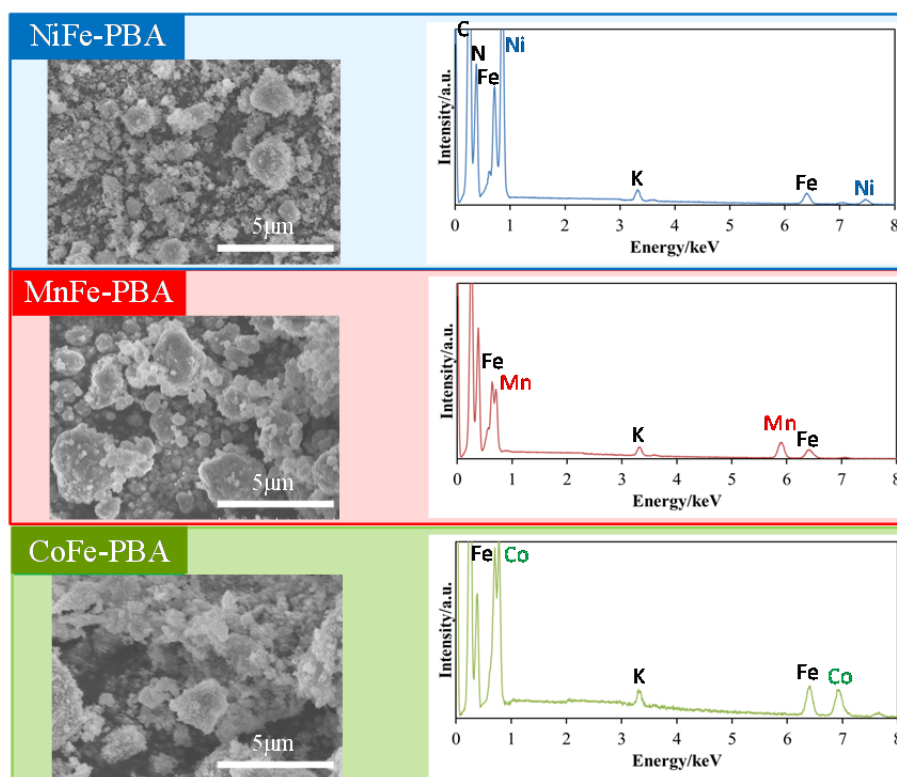


図 8-2-5 異なる遷移金属種を用いて合成した MFe-PBA の粒子形態および EDX スペクトル

8-3 電気化学特性評価

(1) $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の電気化学特性評価

① 電極および電池の作製方法

正極活物質に $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、負極活物質に V_2O_5 を用い、各々の活物質に導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてテフロン粉末を 70 : 25 : 5 の重量比率で混合し、ロール成形したテフロン結着ペレット電極を作製した。そして、80 °C、12 h 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。また電解液には $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{Ca}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]/\text{AN}$ 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

正極活物質として $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の充放電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^{2+} イオンが全て反応に参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を生じることが判明したため、上限容量を 80 mAhg^{-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。以下に定電流充放電試験に採用した条件を示す。

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

図 8-3-1 に、イオン交換法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の充放電試験結果を示す。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、 Ca^{2+} イオンの脱離・挿入反応が示唆された。この結果により、 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ は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／放電の電位プロファイルに大きな開きがあることから、反応に伴う過電圧が高いことがわかった。

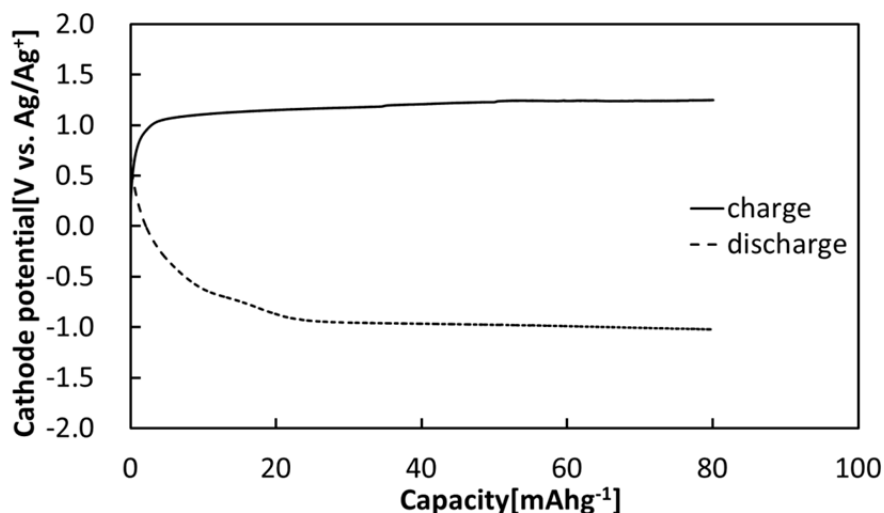


図 8-3-1 イオン交換法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の充放電特性

(2) NiFe-PBA の電気化学特性評価

リチウム塩溶解の非水溶媒系電解液を用いた予備実験より、MFe-PBA 正極の中でも NiFe-PBA が最も高い充放電容量を示したことから、以降 NiFe-PBA 正極／電池の作製方法および定電流充放電試験について記述する。

① 電極および電池の作製方法

正極活物質として NiFe-PBA、導電助剤としてケッチェンブラック、バインダーとしてテフロン粉末を 70 : 20 : 10 の重量比率で混合し、ロール成形したテフロン結着ペレット電極を作製した。また負極活物質として活性炭を用い、これにカーボン導電助剤およびテフロンバインダーを 80 : 10 : 10 の重量比率で混合し、正極と同様にテフロン結着ペレット電極を作製した。そして、80 °C、12 h 真空乾燥した負極を対極とした。正極に関しては予備実験により、可動イオンが内包される PBA のサイトに水分の存在が示唆されたため、脱水処理として 150 °C、6 h、Ar 雰囲気下で熱処理を施し、これを作用極とした。参照極には非水溶媒系 Ag/Ag^+ 参照極を用いた。また電解液には $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{Ca}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2/\text{AN}$ 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

正極活物質として NiFe-PBA の充放電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定電流充放電試験を行った。以下に定電流充放電試験に採用した条件を示す。

- ・環境温度： 30 °C (恒温槽)
- ・電流密度： $25 \mu\text{Acm}^{-2}$
- ・充電時の正極上限電位： 1.0 V vs. Ag/Ag^+
- ・放電時の正極下限電位： -1.0 V vs. Ag/Ag^+

図 8-3-2 に、NiFe-PBA の充放電試験結果を示す。この結果から放電時は 0.2 ~ -0.1 V vs. Ag/Ag^+ に、充電時は 0.4 V vs. Ag/Ag^+ 近傍に電位プラトーが観測された。これらのプラトーは予備実験のサイクリックボルタモグラムで確認された Ca^{2+} イオンの挿入・脱離反応に起因することが示唆された。この結果により、NiFe-PBA は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。

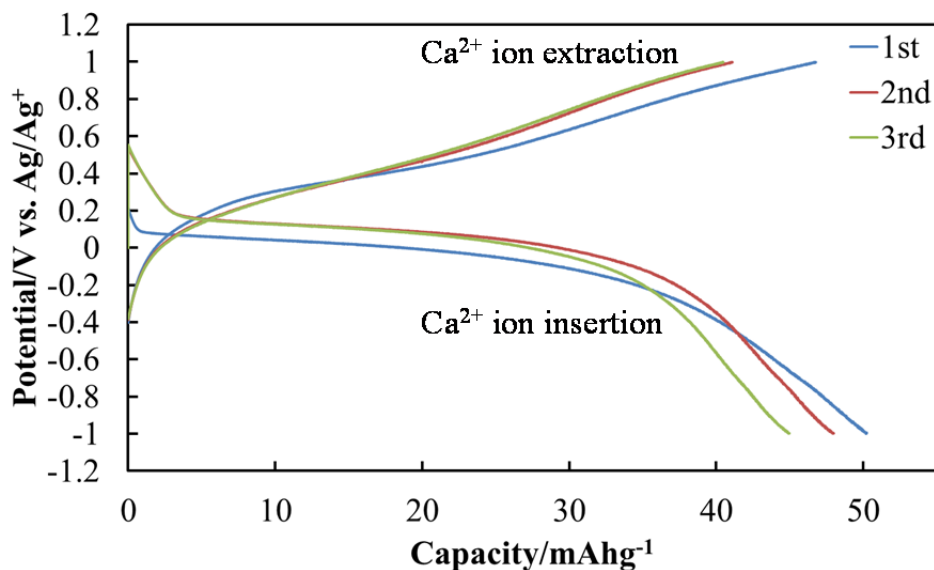


図 8-3-2 NiFe-PBA の充放電特性

8-4 充放電に伴う正極の反応機構

(1) 充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の構造解析

① X線回折による充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 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、 80 mAhg^{-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 に得られた XRD パターンを示す。なお、内部標準として添加した Si に起因するピークを基準としている。図 8-4-1 において充電に伴い、 CoO_6 八面体層方向に対応する(001), (002)ピークの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確認され、 Ca^{2+} 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 Ca^{2+} イオンの脱離・挿入反応が進んでいると考えられるが、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。

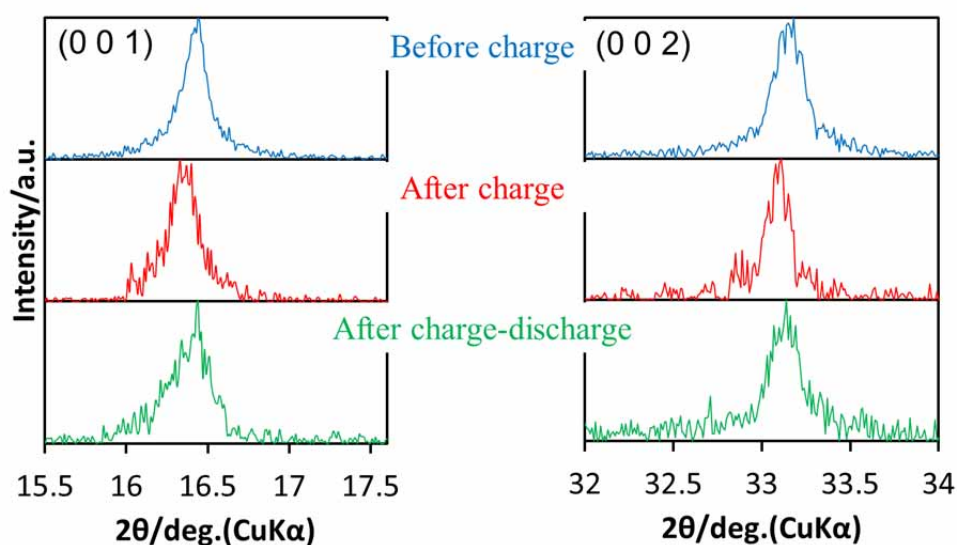


図 8-4-1 充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の XRD パターン比較

② EDX による充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の元素分析

前項で示唆された Ca^{2+} イオンの脱離・挿入反応を更に理解する目的で、イオン交換法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 8-4-2 に示す。

図 8-4-2 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 Ca^{2+} イオンが脱離し、放電により Ca^{2+} イオンが再び結晶格子中に挿入されていることがわかった。

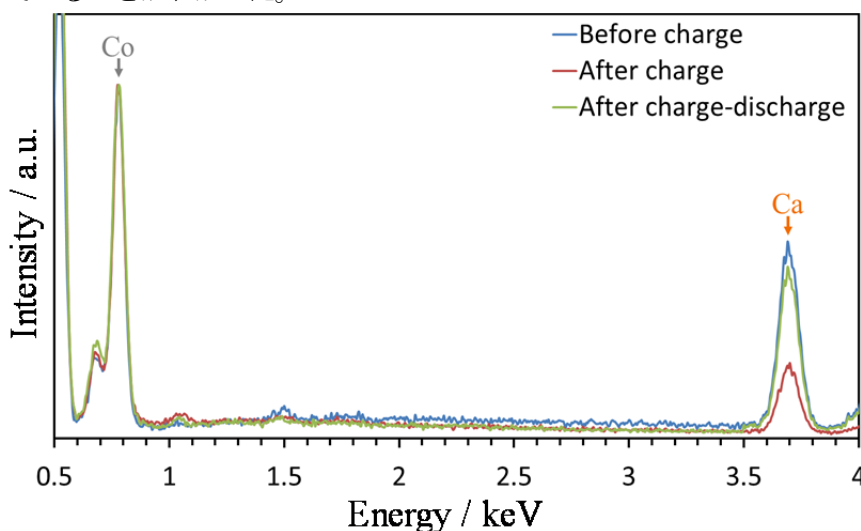


図 8-4-2 充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の EDX スペクトル

(2) 充放電前後の NiFe-PBA 正極の構造解析

① X 線回折による充放電前後の NiFe-PBA 正極の結晶構造解析

液相法により合成した NiFe-PBA に対し、放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 8-4-3 に得られた XRD パターンを示す。なお、内部標準として添加した Si に起因するピークを基準としている。図 8-4-3 において、NiFe-PBA の骨格格子に対応する(200), (220)ピークは、放電に伴い若干ではあるが高角度側にシフトし、 Ca^{2+} イオン挿入により細孔部の骨格格子が収縮していることがわかった。その後の充電では、ピーク位置が初期状態まで復帰しており、 Ca^{2+} イオンの挿入・脱離反応の可逆性を示すものと考えられる。

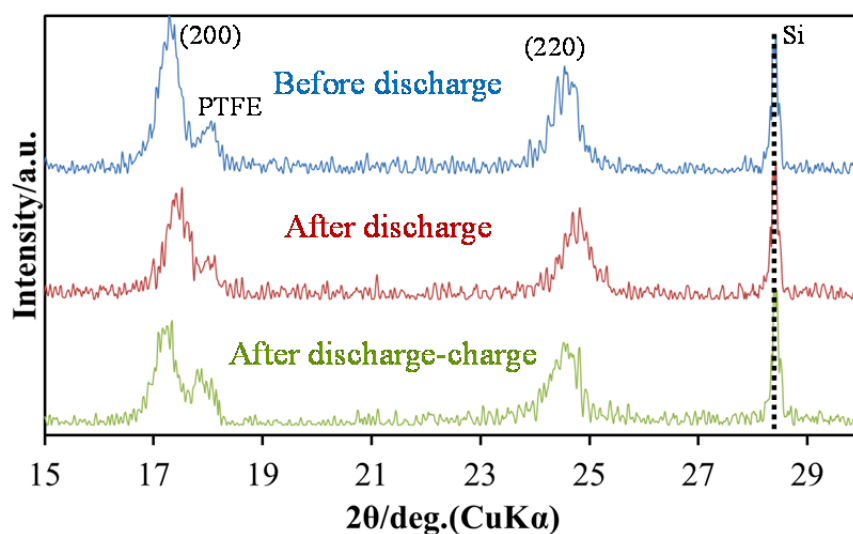


図 8-4-3 充放電前後の NiFe-PBA 正極の XRD パターン比較

② EDX による充放電前後の NiFe-PBA 正極の元素分析

前項で示唆された Ca^{2+} イオンの挿入・脱離反応を更に理解する目的で、放電後および充放電後の電極中のカルシウムと鉄の比率変化を、EDX により分析した。Fe のスペクトル強度で規格化した結果を図 8-4-4 に示す。

図 8-4-4 より、Ca のピーク強度が放電により増大し、PBA 細孔内に Ca^{2+} イオンが挿入されたことがわかる。その後の充電により Ca のピーク強度の低下が見られ、NiFe-PBA 正極から Ca^{2+} イオンが脱離していることが確認された。しかし、放電前・放電後に K のピークが検出されていることから、PBA 細孔内に K^+ イオンが残存していることが明らかとなった。またその後の充電により K のピーク強度は低下しているため、PBA 細孔内に残留した K^+ イオンが Ca^{2+} イオンと共に NiFe-PBA 正極から脱離していることが判明した。

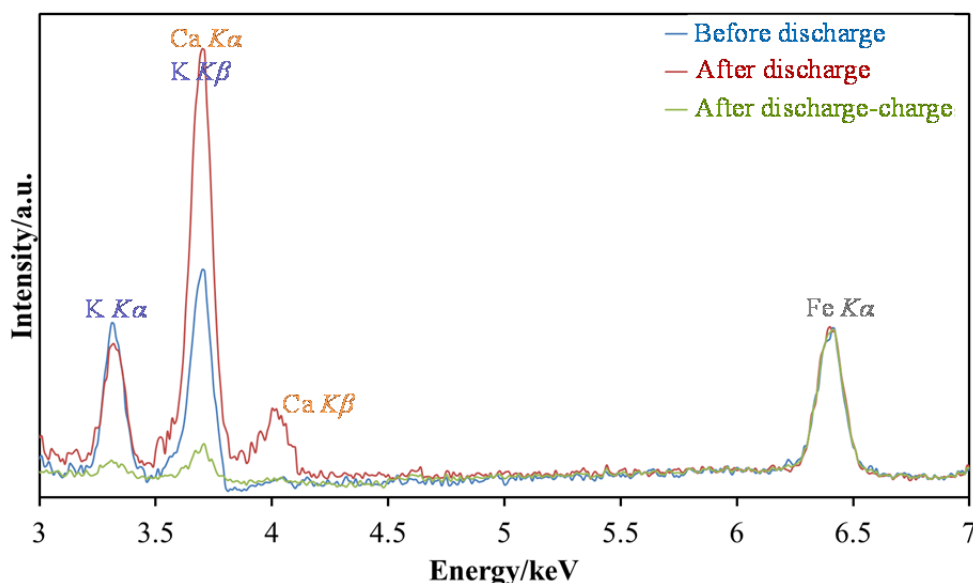


図 8-4-4 充放電前後の NiFe-PBA 正極の EDX スペクトル

③ XPS による充放電前後の NiFe-PBA 正極の結合状態解析

Ca^{2+} イオンの挿入・脱離反応に伴う、NiFe-PBA 内の遷移金属の価数変化を理解する目的で、X 線光電子分光(XPS)を用いて、放電後および充放電後の電極中の鉄とニッケルの結合状態分析を行った。それらの XPS スペクトルの結果を図 8-4-5 に示す。

図 8-4-5 の Fe 2p 軌道の XPS スペクトルより、放電による NiFe-PBA 細孔内への Ca^{2+} イオンの挿入に伴い、 Fe^{3+} に起因するピークが低エネルギー側にシフトし、 Fe^{3+} から Fe^{2+} に価数が減少することが確認された。その後の充電による NiFe-PBA 細孔内からの Ca^{2+} イオンの脱離に伴い、 Fe^{2+} のピーク位置が初期状態に戻り、 Fe^{2+} から Fe^{3+} に価数が戻ることが確認された。一方で、図 8-4-5 の Ni 2p 軌道の XPS スペクトルには、 Ni^{2+} に起因するピークのエネルギーシフトがほとんど確認されていないが、放電時に Ni^{2+} のピーク強度の低下が観測されると共に、863 eV 付近にブロードな Ni サテライトピークの出現が観測された。このため、Ni も Ca^{2+} イオンの挿入・脱離反応に関係することが示唆されるが、これに関して今後詳細な電子状態解析が必要である。

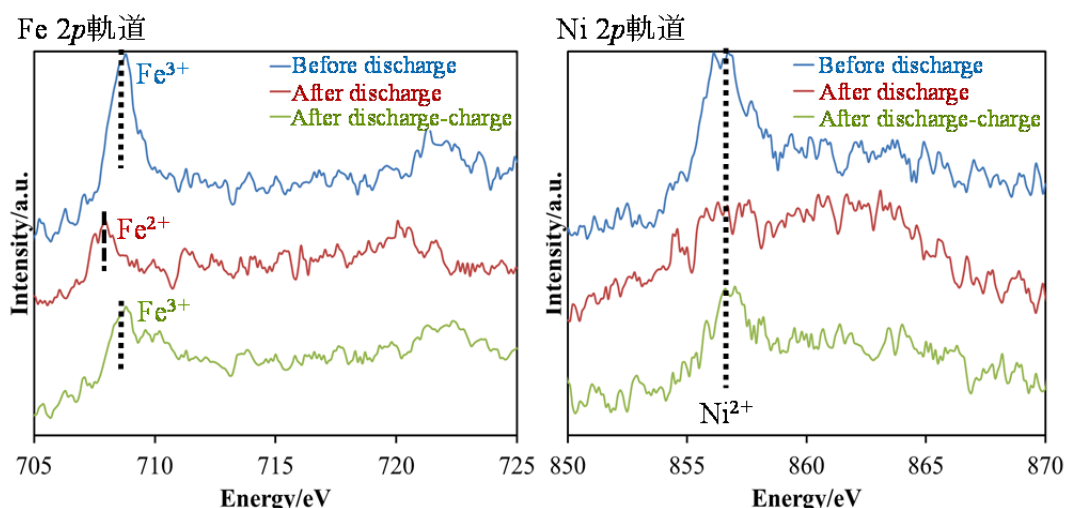


図 8-4-5 充放電前後の NiFe-PBA 正極の XPS スペクトル

8-5 まとめ

カルシウムイオン電池用正極材料の候補として $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ およびプルシアンブルー類似体 (MFe-PBA) に着目し、前者の材料において NaCoO_2 を母材料とするイオン交換法でほぼ単相の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ が合成できることがわかり、後者の材料において $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ の遷移金属を構造骨格にもち、いずれもほぼ単相の MFe-PBA が合成できることがわかった。

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。またリチウム塩溶解の非水溶媒系電解液を用いて、MFe-PBA 正極の電気化学特性を評価し、その中でも充放電容量が最も高い NiFe-PBA に着目し、カルシウム塩溶解の非水溶媒系電解液を用いた NiFe-PBA 正極の電気化学特性を初めて検討した。これらの結果、上記の正極材料は共に、カルシウムイオンの挿入・脱離反応を伴って充放電可能であることが明らかとなり、カルシウムイオン電池用正極材料として有望であることがわかった。しかしながら、カルシウムイオンの挿入・脱離反応に伴う電気化学特性を評価するためには、充放電前後の正極材料の結晶構造および電子状態に関して解明すべき点もあり、今後の研究課題である。