

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360109

研究課題名(和文)カルシウムイオンをキャリアとするポスト・リチウムイオン電池の研究

研究課題名(英文)A Study on Post Lithium-ion Batteries with Calcium-ion as Carrier

研究代表者

櫻井 庸司 (SAKURAI, Yoji)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80452217

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究において、カルシウムイオン電池用材料候補として数多くの1D、2D、3D構造化合物を合成・評価した。これら材料の物理化学特性ならびに電気化学特性評価により、 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ およびNiFe-PBAはともに、 Ca^{2+} 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初めて明らかとなり、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。

研究成果の概要(英文)：In this study, many compounds having 1D, 2D, 3D- structure were synthesized and evaluated as candidates as the battery material for calcium-ion batteries. Based on the physicochemical and electrochemical evaluations, $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ and NiFe-PBA were found to be promising electrode materials with reversible Ca^{2+} ion insertion/extraction reaction, for the first time.

研究分野：電気化学エネルギーデバイス

キーワード：二次電池 ポスト・リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止とエネルギーセキュリティーの観点から、安全かつ二酸化炭素削減に資する再生可能エネルギーの普及・拡大に向けたエネルギーシフトや、電気自動車・プラグインハイブリッド車などの先進環境対応車の比率向上が求められている。

このような背景から、太陽光・風力発電など不規則変動する自然エネルギーの高度利用に不可欠なエネルギーバッファ（蓄電システム）や負荷平準化・スマートグリッド用電源、先進環境対応車用電源として、環境負荷が小さく高エネルギー密度かつ高安全・低コストな二次電池（充電可能な電池）の開発が必要とされており、リチウムイオン電池を超えるポスト・リチウムイオン電池が期待されている。このポスト・リチウムイオン電池の有力候補として多価イオン電池がある。キャリアとして2価以上のイオンを用いることでリチウムイオン電池比2倍以上の高容量が期待できる多価イオン電池としては、マグネシウムイオンをキャリアとするマグネシウム二次電池に注目が集まっているが、研究開始時点では負極としてのマグネシウム金属の可逆的溶解析出が可能な電解液は酸化耐性の低い特殊な電解液（グリニャール試薬/エーテル系）に限られ、また、マグネシウムの酸化還元電位が -2.36V vs. NHE と貴電位であることから、高電圧な電池を構成する事は難しいという問題があった。

2. 研究の目的

本研究のカルシウムイオン電池は、カルシウムの酸化還元電位が -2.87V vs. NHE とマグネシウムの電位よりも約0.5V卑でありリチウムの電位に近いため、より高電圧かつ高容量な電池が構成できる点、および資源量が豊富で熱安定が高い点で優位性がある。また、電池の電流取得性能に直結する電極内のイオン伝導性の観点でマグネシウムと比較すると、同じ価数であっても Ca^{2+} のイオン半径は Mg^{2+} の約1.5倍であることから電荷密度が相対的に小さく、電極材料の結晶格子との静電相互作用が小さいため電極内のイオン伝導性が高くなり得るというメリットがある。

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り、その中でも最大の課題は、研究開始時点で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ったことが挙げられる。そこで本研究では主に、結晶化学的ならびに電気化学的観点から材料設計し、カルシウムイオン電池用新規電池材料の合成・評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

本研究のカルシウムイオン電池は、原理的にはリチウムイオン電池の容量を倍増できるが、その実現に向けては、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である。そのため特に、電極材料の設計にあたっては、可逆的な充放電を可能とする価数変化可能な元素を含み、 Ca^{2+} イオンが可逆的に結晶構造内に入り出できる空隙のある、結晶骨格が1次元(1D)、2次元(2D)、3次元(3D)構造の新規電極材料の合成・評価を行うこととした。

材料合成には、一般的な高温焼成による固相反応法に加えて、カルボサーマル反応法、イオン交換反応法、共沈法、錯体重合法など、材料に応じて合成法を適宜選択し、広範な電池材料合成を行った。

合成した材料に対しては、X線回折(XRD)による結晶構造評価、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)による粒子形態・構成元素の観察・測定を行い、合成の妥当性を検証した。また電極材料の電気化学特性を評価するため、アセチレンブラック等の導電助剤とテフロン結着剤を混合・成形・真空乾燥してペレット電極を作製し、作用極とした。また対極としてはこれまでの知見を活かして V_2O_5 または活性炭を用い、参照極・電解液にはそれぞれ非水溶媒系 Ag/Ag^+ 参照極・ $0.5\text{ mol L}^{-1}\text{ Ca}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2/\text{AN}$ を使用し、Arガスで満たされたグローブボックス中で三電極ビーカーセルを構成した。充放電試験は、30に設定した恒温槽内に上記セルを配置し、定電流（電流密度： $25\text{ or }50\ \mu\text{Acm}^{-2}$ ）で評価した。

以下では、本研究において検討した数多くのカルシウムイオン電池用材料の代表例として、2D層状構造を有する $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ ならびに、3Dフレームワーク構造のプルシアンブルー類似体(PBA)に関して得られた研究成果について報告する。

なお、エアロゾルデポジション(AD)法による Ca^{2+} イオン伝導性薄膜の成膜検討や電極材料単一粒子電気化学特性評価系構築も行ったが、紙面の都合上ここでは割愛する。

4. 研究成果

(1) $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$, PBA の結晶構造および合成

$\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$

図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。

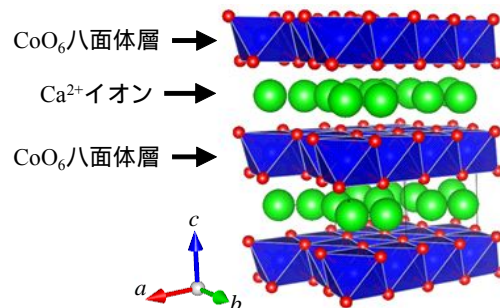


図1 $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の結晶構造

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、結晶構造の可逆的な変化により Ca^{2+} イオンの可逆的な脱離・挿入が期待される。

$\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ は、固相反応により得た NaCoO_2 を $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ イオン交換反応することによって、次のように合成した。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てほぼ単相の NaCoO_2 を得た。この NaCoO_2 を母材料として、化学量論組成に対して 10 mol% 過剰の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を Ar 雰囲気下で混合後、 300°C 、48 h 大気中で熱処理を行い、蒸留水でリンス後乾燥し、ほぼ単相の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ を得た (図 2)。

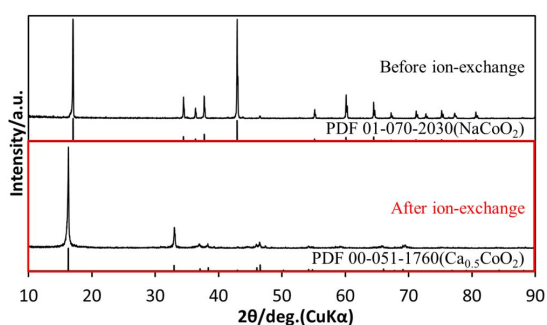


図 2 イオン交換反応法により合成した $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ の XRD パターン

PBA

図 3 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 $5\sim 6 \text{ \AA}$ と大きく、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。

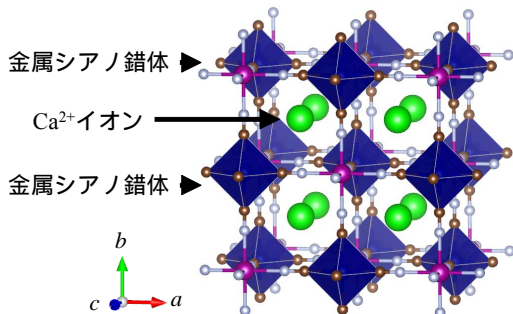


図 3 Ca^{2+} イオン挿入 PBA の結晶構造

PBA の組成は $A_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 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 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中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非水溶媒系電解液中で 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+} イオンをキャリアとする MFe-PBA の電気化学特性の解明を目指した。

異なる遷移金属種を用いた MFe-PBA の液相合成を行った。 $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 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、 $\text{M} = \text{Ni}$ の場合のみ攪拌も 80°C で行った。その結果、図 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 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) が合成されたことを確認した。

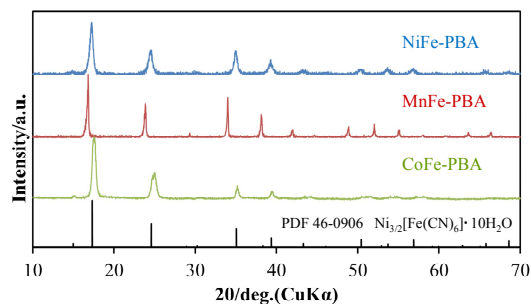


図 4 異なる遷移金属種を用いて合成した MFe-PBA の XRD パターン

(2) 粒子形態観察および元素分析

$\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$

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、FE-SEM および EDX を用いて観察・測定した結果を、図 5 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。

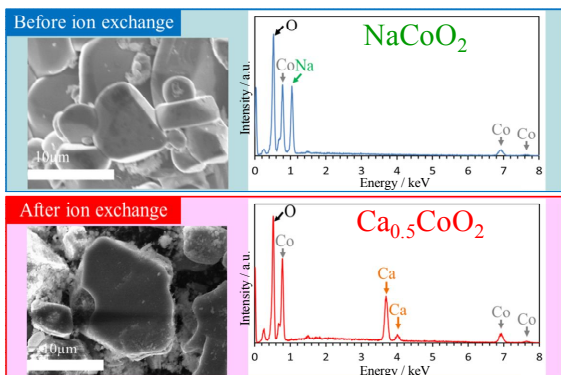


図5 イオン交換前後の試料の粒子形態およびEDX スペクトル

MFe-PBA

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、FE-SEM および EDX を用いて観察・測定した結果を、図6 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結晶性向上が確認された。EDX 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、K のピークも確認され、原料中の K が MFe-PBA 構造内に残留することが明らかとなった。

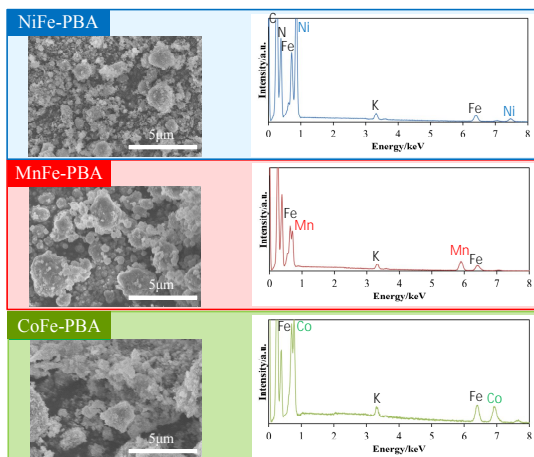


図6 異なる遷移金属種を用いて合成した MFe-PBA の粒子形態および EDX スペクトル

(3) 電気化学特性評価

Ca_{0.5}CoO₂ の電気化学特性評価

正極活物質に Ca_{0.5}CoO₂, 負極活物質に V₂O₅ 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。正極活物質として Ca_{0.5}CoO₂ 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 Ca²⁺ 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を生じることが判明したため、上限容量を 80 mAhg⁻¹ (Ca_{0.5}CoO₂ あたり) に制限して充放電試験を行った。

図7 に、イオン交換法により合成した Ca_{0.5}CoO₂ 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ており、Ca²⁺ イオンの脱離・挿入反応が示唆された。この結果により、Ca_{0.5}CoO₂ 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。なお、錯体重合法により合成した Ca_{0.5}CoO₂ では過電圧低減が図られたが、この粉末の XRD ピーク強度は低く粒径が細かいものであった。

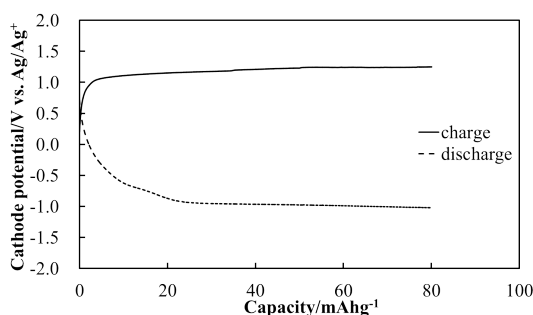


図7 イオン交換法により合成した Ca_{0.5}CoO₂ の充放電特性

NiFe-PBA の電気化学特性評価

初期スクリーニング実験の結果、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 に絞り込んで評価を行った。

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、これにアセチレンブラックおよびテフロンを 80 : 10 : 10 の重量比率で混合・成形したしテフロン結着ペレット電極を 80 °C, 12 h 真空乾燥し、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。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。図8 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 Ca²⁺ 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。

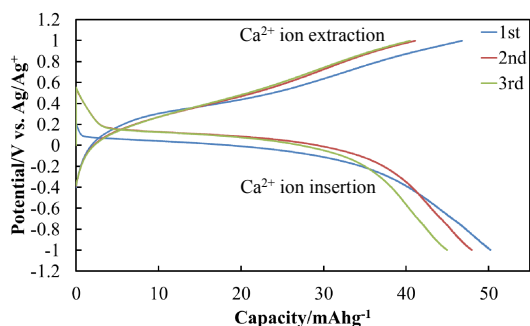


図 8 NiFe-PBA の充放電特性

(4) 充放電に伴う正極の反応機構

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

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 9 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 9 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。

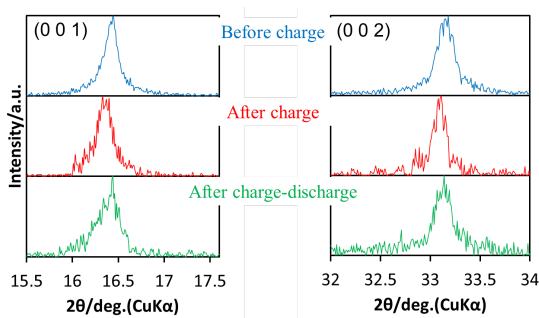


図 9 充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の XRD パターン比較

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 10 に示す。

図 10 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。

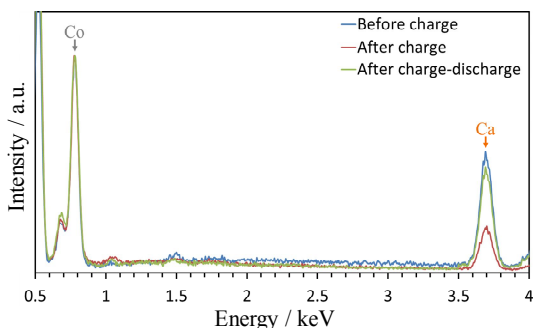


図 10 充放電前後の $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ 正極の EDX スペクトル

充放電前後の NiFe-PBA 正極の構造解析
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、と同様に X 線回折測定を行った結果を図 11 に示す。

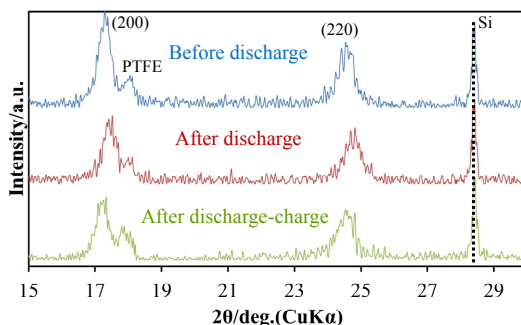


図 11 充放電前後の NiFe-PBA 正極の XRD パターン比較

図 11 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。

上記で示唆された 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 12 に示す。

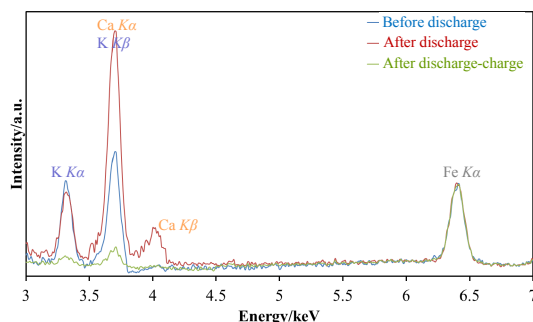


図 12 充放電前後の NiFe-PBA 正極の EDX スペクトル

図 12 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。

(5) まとめと今後の展望

本研究において, カルシウムイオン電池用材料候補として数多くの 1D, 2D, 3D 構造の化合物を合成・評価した。それらの中で $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ および NiFe-PBA はともに, Ca^{2+} 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初めて明らかとなり, 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, Ca^{2+} イオンの挿入・脱離反応の詳細に関してはなお解明すべき点もあり, 今後の研究課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 13 件)

谷原健吾, 吉井将人, 東城友都, 稲田亮史, 櫻井庸司, エアロゾルデポジション法による $\text{Ca}-\beta$ アルミナの成膜および評価, H26 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2014 年 12 月 6 日, 名古屋工業大学鶴舞キャンパス(愛知県名古屋市)

川尻修平, 歌川正博, 津田貴郎, 山口慎平, 東城友都, 稲田亮史, 松下傑, 櫻井庸司, 集電体一体型微小電極による $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 単一粒子の電気化学特性評価, 第 55 回電池討論会, 2014 年 11 月 21 日, 国立京都国際会館(京都府京都市)

杉浦洋介, 押田憲幸, 田和速人, 南亮司, 東城友都, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン電池用プルシアンブルー類似体正極材料の合成及び特性, 第 55 回電池討論会, 2014 年 11 月 19 日, 国立京都国際会館(京都府京都市)

Yoji Sakurai, Shuhei Kawashiri, Haruki Suetome, Nobuaki Maeda, Masahiro Utogawa, Ryoji Inada, Tomonobu Tsujikawa, "Single Particle Measurement of Battery Electrode Materials by the Particle/Current Collector Integrated Microelectrode", 65th Annual ISE Meeting, 2014 年 9 月 1 日, Lausanne (Switzerland)

石原侑樹, 谷原健吾, 田和速人, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン電池用チタン酸化物系負極の合成および特性, 平成 25 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発

表会, 2013 年 12 月 7 日, 名城大学天白キャンパス(愛知県名古屋市)

吉岡雄太郎, Mohamad Syahjaril bin Hasanoor 杉浦洋介, TOULEE YANGXAI SY, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン電池用 CaV_2O_5 正極の表面修飾効果, 平成 25 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2013 年 12 月 7 日, 名城大学天白キャンパス(愛知県名古屋市)

谷原健吾, 福田健人, 石原侑樹, 田和速人, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン伝導性 $\text{Ca}-\beta$ アルミナの合成およびその電極応用に関する検討, 第 44 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2013 年 11 月 2 日, 静岡大学浜松キャンパス(静岡県浜松市)

杉浦洋介, 前田伸明, 吉岡雄太郎, TOULEE YANGXAI SY, 稲田亮史, 辻川知伸, 櫻井庸司, カルシウムイオン電池用 Ca_xCoO_2 正極の合成および特性, 第 54 回電池討論会, 2013 年 10 月 9 日, 大阪国際会議場(大阪府大阪市)

川尻修平, 末留春生, 前田伸明, 歌川正博, 稲田亮史, 辻川知伸, 櫻井庸司, 粒子-集電体一体型微小電極によるリチウムイオン電池電極用材料の単粒子測定, 第 54 回電池討論会, 2013 年 10 月 9 日, 大阪国際会議場(大阪府大阪市)

綱木彰洋, 吉岡雄太郎, Bin Hasanoor Mohamad Syajaril, 福田健人, 石原侑樹, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン電池用 Ca_xCoO_2 正極の電気化学特性, 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 16 日, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県福岡市)

吉岡雄太郎, 石川誠也, Bin Hasanoor Mohamad Syajaril, 福田健人, 石原侑樹, 綱木彰洋, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン電池用 CaV_2O_5 正極の合成および特性, 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 16 日, ヒルトン福岡シーホーク(福岡県福岡市)

福田健人, 吉岡雄太郎, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン伝導性 $\text{Ca}-\beta$ アルミナの合成条件の検討, 平成 24 年度電気関係学会東海支部連合大会, 2012 年 9 月 25 日, 豊橋技術科学大学(愛知県豊橋市)

吉岡雄太郎, 石川誠也, 福田健人, 稲田亮史, 櫻井庸司, カルシウムイオン電池用 CaV_2O_5 正極の合成法の検討, 平成 24 年度電気関係学会東海支部連合大会, 2012 年 9 月 25 日, 豊橋技術科学大学(愛知県豊橋市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.cec.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

櫻井庸司 (SAKURAI, Yoji)

豊橋技術科学大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80452217