

令和5年度 実用化研究報告書

水素化物多価イオン伝導体の開発と次世代蓄電池への応用

芝浦工業大学 工学部

木須一彰

研究背景

電気自動車やスマートグリッドの普及には、エネルギー貯蔵デバイスの低コスト化と高性能化の両立が求められる。カルシウムは地殻中で 5 番目に多く存在する豊富な元素であり、低い酸化還元電位 (-2.84 V 、標準水素電極基準) と高い容量 (1337 mAh g^{-1} 、 2033 mAh mL^{-1}) を持つため、資源性とエネルギー密度の観点から次世代蓄電デバイスに有望である (図 1)。また、カルシウムイオンは他の多価イオンに比べて電子密度が小さく、電解液や電極内での拡散が有利であるため、充放電速度やパワー密度の面でも期待されている¹。一方、カルシウム金属の溶解析出特性や高電位での安定性、イオン伝導性に優れた電解質や電解液が不足しており、これが開発におけるボトルネックとなっている²。具体的には、過去に検討された多くの電解液はカルシウム金属表面において電解液分解物を形成し、これが不動態相となることで、可逆な溶解析出反応を得ることが困難であった。本実用化研究報告者は、カルシウム蓄電池用の電解液として、水素化物系のカルシウムイオン伝導体であるカルシウムモノカルボランに着目し、 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ in DME/THF 電解液を開発し、カルシウム金属溶解析出に対する安定性と酸化安定性、イオン伝導率を両立させることに成功した。³ 以下では、 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ in DME/THF 電解液について、材料合成と物性評価、電気化学評価、電池応用の検討について紹介する。

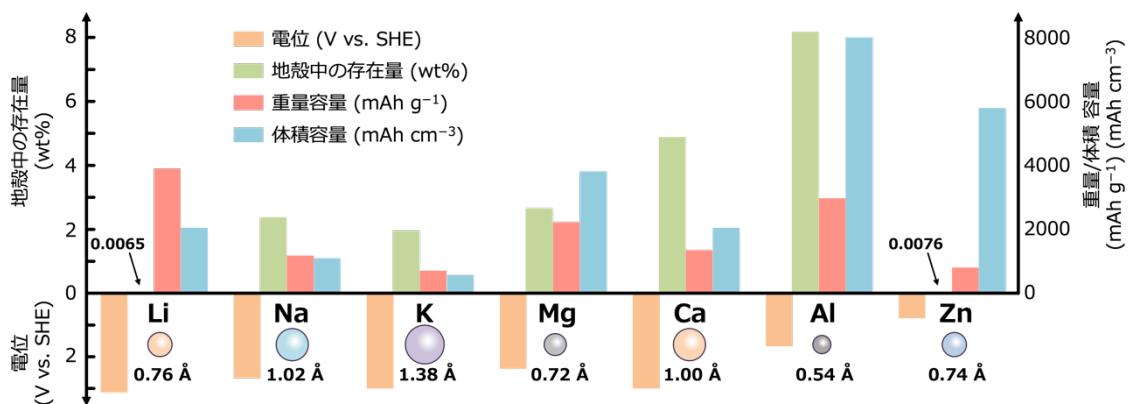


図 1. キャリアカチオンの標準電極電位、地殻中の存在量、金属負極としての重量・体積容量、イオン半径。

実験方法

$\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 電解質塩は、水溶媒中でのイオン交換法によるカチオン交換と続く真空熱処理によって合成することができる。 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ を始めとするクロソ系錯体水素化物は水や有機溶媒に対して安定⁴⁻⁶であり、液相でのイオン交換や化学反応によって様々なカチオンとの化合物を合成可能である。本研究では、 $\text{CsCB}_{11}\text{H}_{12}$ 水溶液を酸性イオン交換樹脂アンバーライトに通すことによって得られる $[\text{H}_3\text{O}][\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ 酸性水溶液を合成し、炭酸カルシウムと中和反応させることによって、 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 水溶液を得ている。続いて、得られた水溶液を乾固し、一旦水和物 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として得た後、 160°C における真空下での熱処理によって、 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ を合成している。カルシウム溶解析出挙動を評価するために、 $0.5\text{M Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 有機溶媒にジメトキシエタン (DME) とテトラヒドロフラン (THF) に溶解させた電解液を調整し、Au 電極を作用電極、カルシウム金属を参照電極と対極に用いた三極式電池を構築し、サイクリックボルタメトリー (CV) 測定を行った。

実験結果 1 : 電気化学特性

得られたサイクリックボルタモグラム (CV) からは、 $0\text{V vs. Ca}^{2+}/\text{Ca}$ 付近において対となる酸化還元の電流ピークが見られ、Au 電極表面におけるカルシウム金属の析出・溶出が可逆に起きていることが確認された (図 2a)。また、電流印加後の Au 電極表面の SEM・EDS 観察からは、カルシウム金属と思われる球状の析出物が確認されている。カルシウム金属溶解析出反応の初期サイクルにおけるクーロン効率は 50%程度であるが、サイクル数に伴って増加し、5 サイクル目以降は 88%以上の高い値で推移している (図 2b)。電流印加後における Au 電極の XRD 評価結果からは、主要成分であるカルシウム金属に加えて、電解液分解物として CaH_2 が存在していることも確認されている。また、 $4\text{V vs. Ca}^{2+}/\text{Ca}$ までの電位範囲において目立った酸化電流は見られておらず、比較的広い電位窓を有していることも確認できる。高電位における酸化分解は DME や THF のエーテル溶媒によって制限されている可能性があり、異なる溶媒を用いることでさらに高電位耐性を有する電解液開発も期待できる。

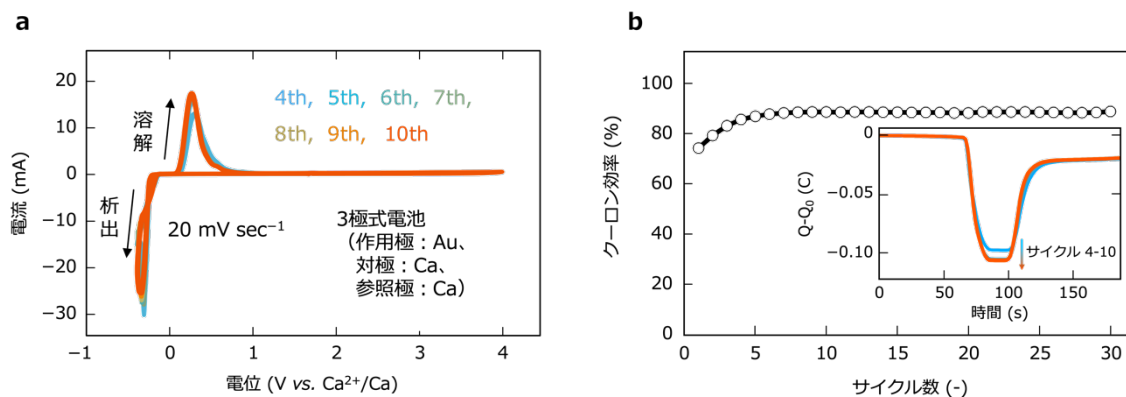


図2. (a) $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ in DME/THF (=1/1、v/v)をカルシウム電解液として用いた電池のサイクリックボルタモグラム、(b)サイクル数とクーロン効率の関係。

実験結果 2 : 硫化銅正極とカルシウム金属を用いた蓄電池の開発

天然鉱物でもある硫化銅は 560 mAh g^{-1} という理論容量を持ち、リチウム、ナトリウム、マグネシウムなどの様々な陽イオンを貯蔵できることが報告されている⁷。特に、カルシウムイオン (0.100 nm) とイオン半径が近いナトリウムイオン (0.102 nm) を貯蔵可能であるため、カルシウム蓄電池の正極材料として有望と考えられる。本研究では、高い比表面積を持つケッチェンブラックとの共存下における水熱合成によって、約 30 nm の硫化銅粒子をカーボン材料内に高分散で担持させた複合体を合成した。この複合体を用いて、ステンレス製電池セル内にカルシウム金属とガラスファイバーセパレータを配置し、 $0.5 \text{ M Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ in DME/THF に浸した硫化銅炭素複合体電極シートを組み合わせ、2 極式のカルシウム硫化銅電池を作成し、電池評価を行った (図 3a)。

硫化銅炭素複合体におけるカルシウム挿入・脱離反応評価では、 370 mAh g^{-1} という高い容量を示し、市販品の硫化銅粉末を用いて評価した場合と比べると 50 倍近く容量が向上していることが確認された (図 3b)。高解像度透過型電子顕微鏡観察からは、カルシウム挿入・脱離反応前後において、硫化銅粒子同士が独立に存在していることがわかり、反応過程における凝集等が起きていないことが確認されている。さらに、充放電前後における Cu 2p の XPS 測定からは、放電前の電極では 2 価に由来するピークが見られているが、放電によって銅の還元に由来する高エネルギー側へとシフトしていることが確認されている (図 3c)。このピークのシフトから、放電過程における容量は銅の価数変化を伴う電気化学反応に由来していると考えられる。⁸

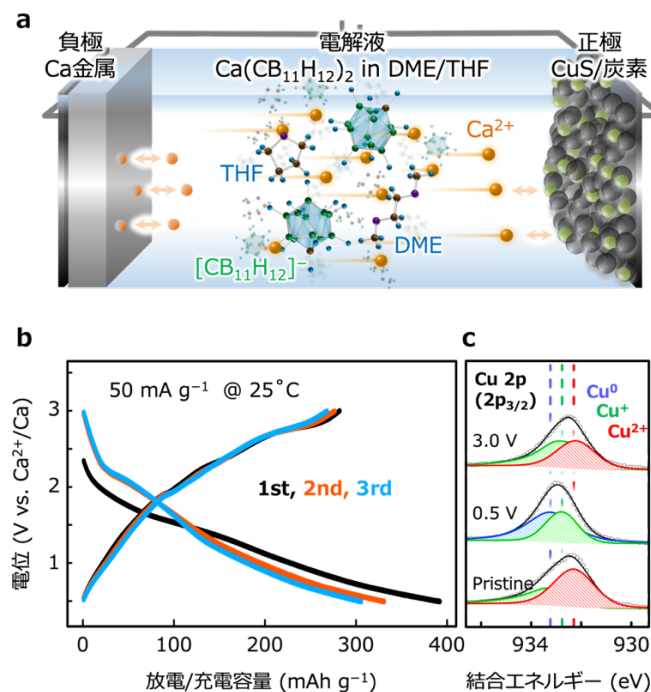


図 3. (a) $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ in DME/THF、カルシウム金属、硫化銅炭素複合体をそれぞれ電解液、負極、正極として用いたカルシウム金属電池の模式図、(b) カルシウム硫化銅電池の充放電特性、(c) 放電前後における硫化銅炭素電極表面の銅 2p 軌道の XPS 測定結果。

今後の展望

本研究では、錯体水素化物系材料を基盤としたカルシウム蓄電池用電解液(多価イオン伝導体)の開発と蓄電池への応用を行った。 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ を電解質塩として用いた電解液は、高いイオン伝導率と電気化学的安定性を持ち、フッ素フリーの特性も備えていることが示された。今後は、より高電圧の正極材料を使用した蓄電池や、より安定性に優れる電解質(固体電解質や液体電解液)の開発⁹を進めるとともに、電解液の溶媒和構造や電解液分解物による SEI の詳細な調査を通じて、カルシウム金属の溶解析出安定性向上に向けた研究を展開する。

謝辞

本研究の遂行にあたり、共同研究者の皆様、並びに本研究助成を賜りました公益財団法人インテリジェント・コスモス学術振興財団および関係者の皆様に、厚く御礼申し上げます。

参考文献

1. M. E. Arroyo-de Dompablo, A. Ponrouch, P. Johansson and M. R. Palacín, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 6331-6357.
2. L. Wang, S. Riedel and Z. Zhao - Karger, *Adv. Energy Mater.*, 2024, DOI: 10.1002/aenm.202402157.
3. K. Kisu, S. Kim, T. Shinohara, K. Zhao, A. Zuttel and S. Orimo, *Sci. Rep.*, 2021, **11**, 7563.
4. S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, D. Arunkumar, N. Kuwata, J. Kawamura and S. Orimo, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 1081.
5. R. Mohtadi and S. Orimo, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **2**, 16091.
6. K. Kisu, A. Dorai, S. Kim, R. Hamada, A. Kumatani, Y. Horiguchi, R. Sato, K. Sau, S. Takagi and S. Orimo, *J. Mater. Chem. A*, 2022, **10**, 24877–24887.
7. K. Jiang, Z. Chen and X. Meng, *ChemElectroChem*, 2019, **6**, 2825-2840.
8. K. Kisu, R. Mohtadi and S. Orimo, *Advanced Science*, 2023, **10**, e2301178.
9. T. Shinohara, K. Kisu, A. Dorai, K. Zushida, H. Yabu, S. Takagi and S. Orimo, *Advanced Science*, 2024, DOI: 10.1002/advs.202308318, e2308318.