

結晶学をベースとしたカルシウムイオン二次電池の 負極材料の創出

所属：東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

助成対象者：高松智寿

概要

本研究では、Ca イオン二次電池の創製に向け、CaSi₂ および CaGe₂ における負極材料としての電気化学特性を結晶学的手法を駆使して調査した。まず、CaSi₂ および CaGe₂ の単相の多結晶粉末を、原料粉末に CaH₂ と Si または Ge を用いた固相反応法によって合成した。次に、得られた粉末を負極として用いた 3 電極セルにおいてサイクリックボルタンメトリー (CV) 実験を行い、CaSi₂ および CaGe₂ 共に Ca イオンの可逆的な挿入・脱離を確認した。また、CV 実験前後での Rietveld 解析の結果から CaSi₂ の方が挿入・脱離反応における Ca 量の変化が小さく、Ca イオン二次電池用の負極材料に適していることが分かった。

abstract

In this study, we have quantitatively studied Ca amount of CaSi₂ and CaGe₂ before/after cyclic voltammetry based on crystallography in order to develop anode material for Ca-ion Battery. First, we have successfully synthesized polycrystalline CaSi₂ and CaGe₂ with layered structure by solid-state reaction using CaH₂ and Si/Ge. Next, cyclic voltammetry (CV) experiments of CaSi₂ and CaGe₂ were carried out in three-electrode cells. The results showed reversible calcium intercalation/deintercalation into/from CaSi₂ and CaGe₂. In addition, the results of Rietveld analysis of CaSi₂ and CaGe₂ samples before/after CV experiments indicate that CaSi₂ is better than CaGe₂ as anode material for Ca-ion battery due to small variation of Ca amount in CaSi₂ before/after CV experiment.

研究内容

●背景・目的

Li イオン二次電池に対する需要や期待は，スマートフォンの高性能化や IoT，ウェアラブルデバイス，電気自動車の普及等により増加し続

けている．しかし，Li 元素が海外からの輸入に依存しているため，価格上昇や産出地の政治的不安定性を鑑みると，ポスト Li イオン二次電池の創出は喫緊の課題である．現在の Li イオン二次電池並の高い出力電圧を有し，高容量化と低価格での量産化を兼ね備えた次世代二次電池を創出するには適切なイオンキャリアを選択する必要がある．現在，ポスト Li イオン二次電池の候補として，Na イオンや Mg イオンを用いた二次電池の研究が盛んに行われている．しかし，表 1 に示すように，Na イオンでは+1 価のために高容量化は難しく，+2 価の Mg イオンでは酸化還元電位が低いため，高い起電力が望めないという問題がある．よって，高い起電力と高容量化が期待でき，クラーク数も Li の 500 倍以上もあるために低コストでの量産化も期待できる Ca^{2+} イオンを用いた二次電池の創製が望まれる．

しかし，現状では Ca イオン二次電池の研究は少なく，そのほとんどが正極材料の探索研究であり，優れた特性をもつ負極材料に関する研究はほとんど無い．そこで本研究では，Li イオン二次電池における負極材料として用いられているグラファイトと同族で層状構造を有する CaSi_2 および CaGe_2 (図 1) に着目し，Ca イオン二次電池用の負極材料になり得るかどうかを調査することを目的とした．その理由は，グラファイトでは，Ca イオンがグラファイトの層間距離よりも大きいため Ca イオンの電気化学的挿入・脱離ができないと考え，Ca イオンを層状構造内に含有する CaSi_2 および CaGe_2 であれば負極材料となり得る可能性があるのではと着想したためである．また，本研究では，これらの負極候補材料の電気化学的特性を，リートベルト解析を駆使した結晶学的アプローチと併せて負極候補材料の電気化学的特性を評価する．

表 1. 各イオンキャリアの特性

	Li	Na	Mg	Ca	K
イオンの価数	+1	+1	+2	+2	+1
酸化還元電位(V)	-3.04	-2.71	-2.35	-2.84	-2.93
イオン半径(Å)	0.59	0.99	0.57	0.99	1.37
クラーク数	0.006	2.63	1.93	3.39	2.40

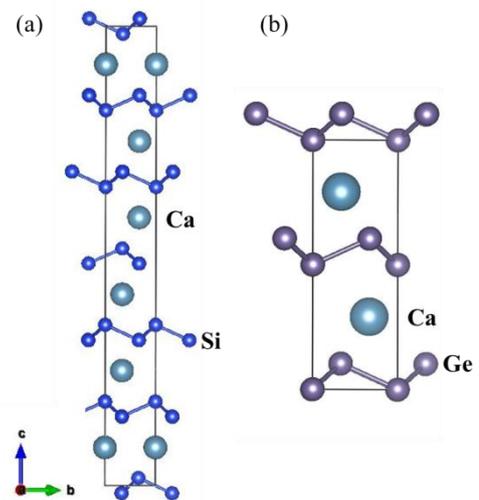


図 1. (a) CaSi_2 および (b) CaGe_2 の結晶構造．

● 実験方法

本研究では、負極候補材料である CaSi_2 および CaGe_2 を、原料粉末に CaH_2 と Si または Ge を用いた固相反応法によって合成した。これらの 2 つの化合物はアルカリ土類金属である Ca を含んでいるために、例えばアーク溶解等の従来の合成方法では Ca 金属の酸化のし易さの点から単相試料を得ることが非常に難しい。実際に、まずアーク溶解でこれらの化合物の合成を試みたが単相試料は得られなかった。そこで、合成方法を検討した結果、 Ca 源として金属水素化合物 CaH_2 を選択し、また Si または Ge 粉末を用いた真空雰囲気下での固相反応法により合成を目指した。

まず、 Ar 雰囲気グローブボックス内にて、 CaH_2 と Si または Ge を化学量論比で秤量し、遊星ボールミリング装置（フリッチュジャパン製）を用いて 450rpm、12 時間の条件で混合した。混合後の得られた粉末を 20MPa の印加圧力にて直径 10φ のペレットに成形した。

その後、 Ta 箔上に図 2 のようにペレットを同一組成の粉末で覆うように設置した（以下、本手法をプロテクト焼成と呼ぶ）。これは真空焼成中に Ca の酸化を防ぐためのものである。焼成条件は CaSi_2 の場合：890℃、24 時間、 CaGe_2 の場合：750℃、24 時間である。

次に、 CaSi_2 および CaGe_2 の電気化学的測定は、図 3 に示すように、参照電極に Ca 金属を、対向電極に V_2O_5 を用いた 3 電極セルによりサイクリックボルタンメトリー（CV）実験を行った。ここで、電気化学測定は電極の Ca および電解液の酸化を防ぐために、 Ar ガスで満たされたグローブボックス（グローブボックス・ジャパン製）内で行った。まず、電極の作製において、負極候補材料である CaSi_2 または CaGe_2 に対して、導電補助剤としてケッチェンブラック、 Al 電極へ塗布するバインダーとして KF ポリマーを重量比 80:10:10 で秤量し、 N -メチルピロリドン溶液（ NMP ）を適量添加して良く混合した。その後、10mm

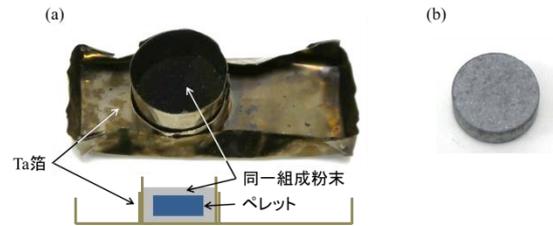


図 2. (a)プロテクト焼成における試料と Ta 箔の設置図、および得られた(b) CaSi_2 多結晶試料の写真。

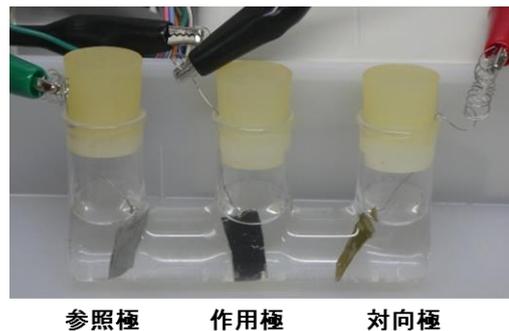
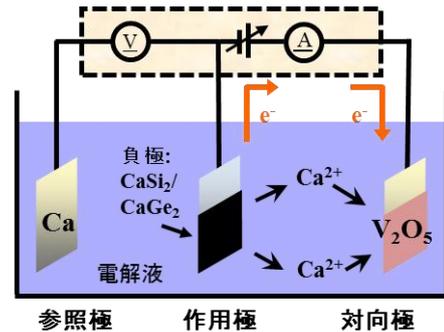


図 3. 3 電極セルを用いた電気化学測定の概略図と実際に用いた実験装置。

×15mm の面積になるように Al 箔に塗りつけた．その後，真空オーブン内で 75℃ の温度で乾燥させた．ここで同時に対向電極である V_2O_5 の電極も同条件で作製した．次に，本研究で用いる電解液は，原料の溶媒として電気化学で一般によく用いられるアセトニトリル（超脱水，和光純薬工業）を選択した．溶質は過塩素酸カルシウム四水和物 $Ca(ClO_4)_2$ （純度 99%，Aldrich）を用いて，1mol/L の $Ca(ClO_4)_2$ /アセトニトリル電解液を作製した．

● 結果

1. $CaSi_2$ および $CaGe_2$ の合成

固相反応法を用いたプロテクト焼成によって得られた試料の粉末 X 線回折パターンを図 4 に示す（同時に，原料粉末の粉末 X 線パターンも示す）． $CaSi_2$ の場合，空間群 $R\bar{3}m$ で表記される三方晶で指数付けすることができ，また， $CaGe_2$ の場合は，空間群 $P6_3mc$ で表記される六方晶で指数付けすることができることから，両方の試料において単相の試料を得ることに成功した．

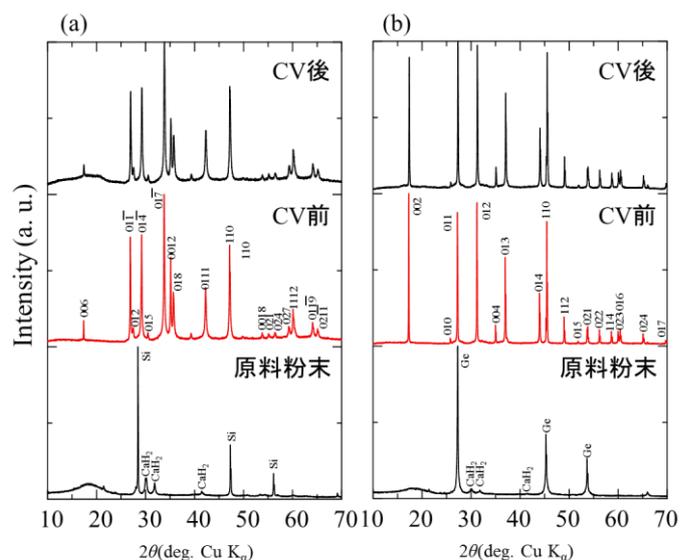


図 4. 固相反応法により合成した (a) $CaSi_2$ および (b) $CaGe_2$ のサイクリックボルタンメトリー (CV) 前後の粉末 X 線パターン．

2. 電気化学測定の結果

得られた $CaSi_2$ および $CaGe_2$ の電気化学的特性を調べるため，3 電極セルを用いてサイクリックボルタンメトリー実験を行った．この実験から，これらの化合物が Ca を可逆的に挿入・脱離が可能かどうかを評価することができる．図 5 に固相反応法により合成した $CaSi_2$ および $CaGe_2$ 多結晶粉末試料のサイクリックボルタンメトリー実験の結果を示す．スキャン電圧 5mV/s の条件で $CaSi_2$ および $CaGe_2$ の Ca イオンの挿入（放電）および脱離（充電）反応の有無を調べた結果，図 5 の矢印で示す電位において Ca イオンの挿入（放電）および脱離（充電）反応が起こっていることが分かった．

3. 電気化学測定後の Rietveld 解析

上述したように，サイクリックボルタンメトリー実験の結果から， $CaSi_2$ および $CaGe_2$

において Ca イオンの挿入（放電）・脱離（充電）反応が確認されたため、CV 測定前後で Ca イオンの量がどの程度変化したかを定量的に評価するために、CV 実験後の CaSi_2 および CaGe_2 の多結晶粉末試料の粉末 X 線回折パターンを測定し Rietveld 解析を行った(図 6)。

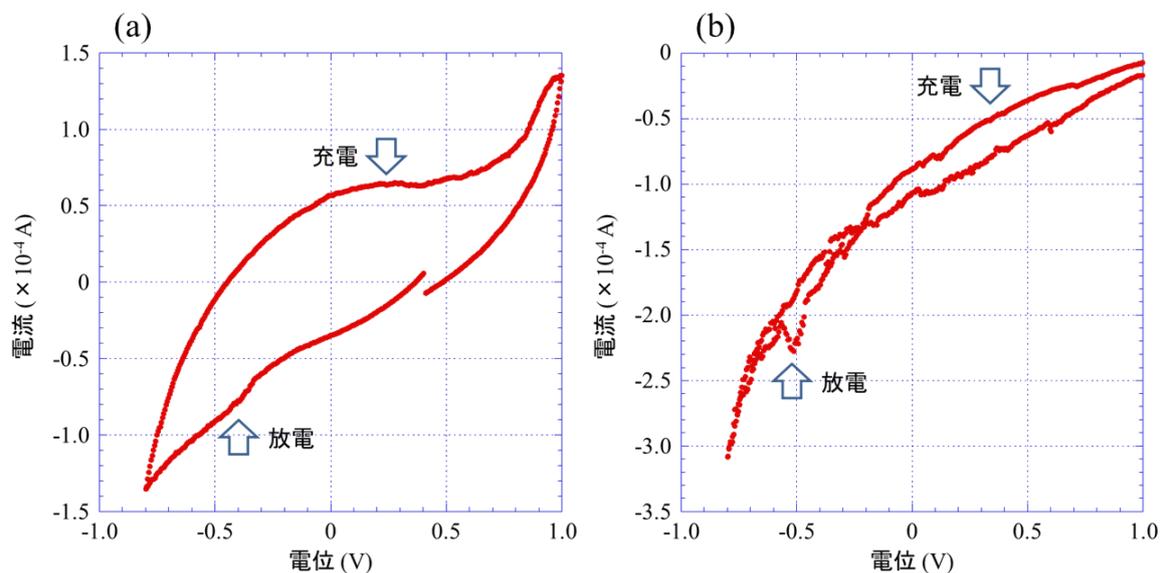


図 5. 固相反応法により合成した (a) CaSi_2 および (b) CaGe_2 のサイクリックボルタンメトリー (CV) 実験の結果.

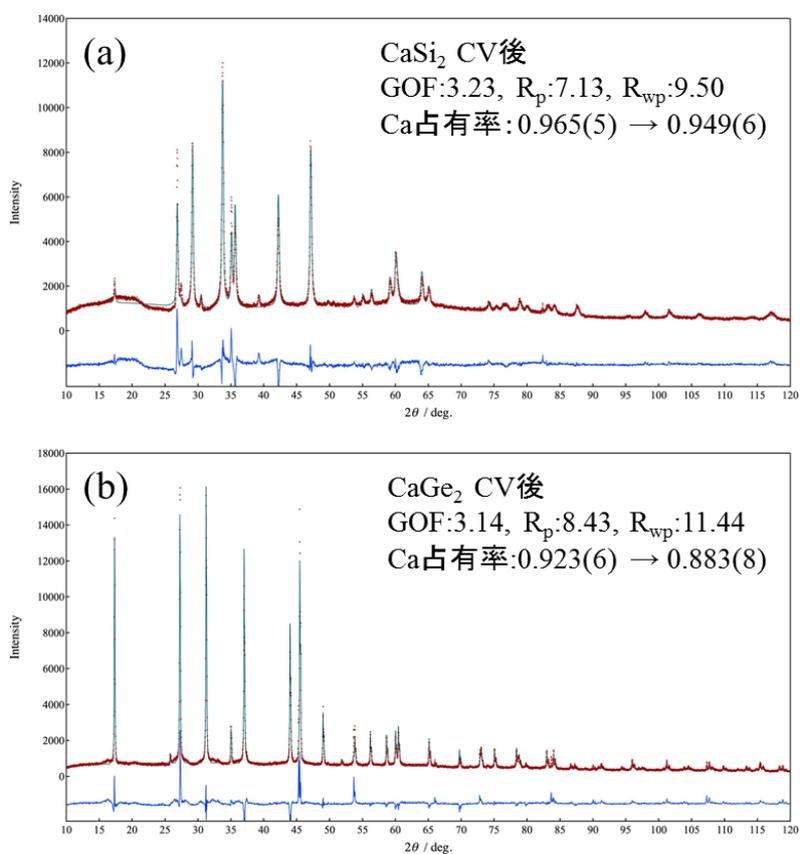


図 6. 固相反応法により合成した (a) CaSi_2 および (b) CaGe_2 のサイクリックボルタンメトリー (CV) 実験後の Rietveld 解析の結果.

その結果、 CaSi_2 および CaGe_2 どちらの試料においても CV 実験前後の粉末 X 線回折パターンに変化はないことから結晶構造が保たれていること、不純物は生成しないことが分かった (図 4)。また、それぞれの試料の Ca 量は、 CaSi_2 の場合は CV 実験後に 0.949(6) (CV 実験前:0.965(5))、 CaGe_2 の場合は CV 実験後に 0.883(8) (CV 実験後:0.923(6)) となることが Rietveld 解析から判明した。これらの結果から、 CaSi_2 の方が CaGe_2 よりも CV 実験前後で Ca イオンの量の変化が小さいため、Ca イオンが可逆的に挿入・脱離可能であることが分かった。

●まとめ・今後の展望

本研究では、Ca イオン電池の開発に向けた負極候補材料 CaSi_2 および CaGe_2 の電気化学的特性を調べた。まず、原料粉末に CaH_2 と Si または Ge を用いた固相反応法により単相試料を合成することに成功した。次に、得られた CaSi_2 および CaGe_2 粉末を負極として用いた 3 電極セルにおいてサイクリックボルタンメトリー実験および Rietveld 解析を行い、その結果、 CaSi_2 および CaGe_2 共に Ca イオンの可逆的な挿入・脱離が確認され、また CaSi_2 の方が CV 実験前後での Ca 量の変化が小さかったことから Ca イオン電池用の負極材料には CaSi_2 の方が適しているということが分かった。今後は電解液の種類を変えて同様の実験を行い、また充放電特性の実験も同時に行うことで Ca イオン電池の構築に最適な電極材料、電解液の組み合わせを決定する予定である。

引用文献

1. M. Cabello *et al.*, *Electrochemistry communications*, **67** (2016) 59-64.
2. R. Nedumkandathil *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, **222** (2015) 18-24.
3. P. H. Tohash and S. Bobev, *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (2007) 1575-1581.

本助成に関わる成果物

[論文発表]: 執筆準備中

[口頭発表]: 論文発表後発表予定

[ポスター発表]: なし

[その他]: なし