

持続可能なエネルギー貯蔵を実現する カルシウム蓄電池の電極・電解液設計

木 須 一 彰*

Design and Development of Electrodes and Electrolytes for Calcium Batteries Towards Sustainable Energy Storage

Kazuaki KISU*

We developed a NASICON-type $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{CNT}$ composite cathode for calcium metal batteries. TEM observations confirmed uniform nanoscale dispersion and conductive networks. Using a $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ -based electrolyte, the cell exhibited flat voltage plateaus, high capacity, and good reversibility at room temperature. These results demonstrate stable Ca^{2+} insertion/extraction in an oxide cathode, providing a significant step toward sustainable, high-energy-density calcium rechargeable batteries.

1. 背景

再生可能エネルギーの導入拡大や電気自動車の普及を背景に、高エネルギー密度かつ安全で持続可能な次世代蓄電池の開発が世界的課題となっている。太陽光や風力は重要な電源である一方、発電量が天候や時間帯に左右されるため、安定供給には高性能な蓄電デバイスが不可欠である。現在主流のリチウムイオン電池は優れた性能を示すが、リチウム資源の偏在や価格変動、将来的な供給不安といった資源リスクが課題として指摘されている。そのため、資源制約が小さく低コストで高性能な次世代蓄電池の開発が強く求められている。カルシウムは地殻中に5番目に多く存在する元素であり、資源的に豊富である。さらに、カルシウム金属は標準水素電極基準で -2.84 V という低い酸化還元電位と高い体積容量を有し、理論的にはリチウムイオン電池に匹敵、あるいはそれ以上のエネルギー密度を持つ蓄電池の構築が期待される。¹⁾

しかし、二価イオンである Ca^{2+} は電荷密度が高く、結晶中や電解液中で強いクーロン相互作用を受けるため拡散が遅い。特に酸化正極では O^{2-} との相互作用が強く、可逆的な脱挿入反応が進みにくいことが大きな障壁となってきた。加えて、高電圧領域で安定に動作し、かつカルシウム金属負極にも適合する電解液の不足が、酸化正極の実用化を阻んできた。従来の電解液は酸化安定性や電析効率に課題を抱え、正極材料の性能を十分に引き出すことができなかった。

本研究では、 Ca^{2+} とイオン半径が近い Na^+ サイトを有するNASICON型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP)に着目した(図1a)。NASICON型構造は三次元的なイオン拡散経路を持つため、構造適合性を活かすことで Ca^{2+} の可逆脱挿入が可能になると考えられる。さらに、NTPのナノ粒子化とカーボンナノチューブとの複合化により電子伝導性を向上させ、高い酸化安定性を有する $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 系電解液²⁻⁵⁾と組み合わせることで、室温において安定に動作するカルシウム金属蓄電池の構築を目指した。本研究は、資源制約の小さい高エネルギー密度蓄電池実現に向けた重要な基盤を築くものである。

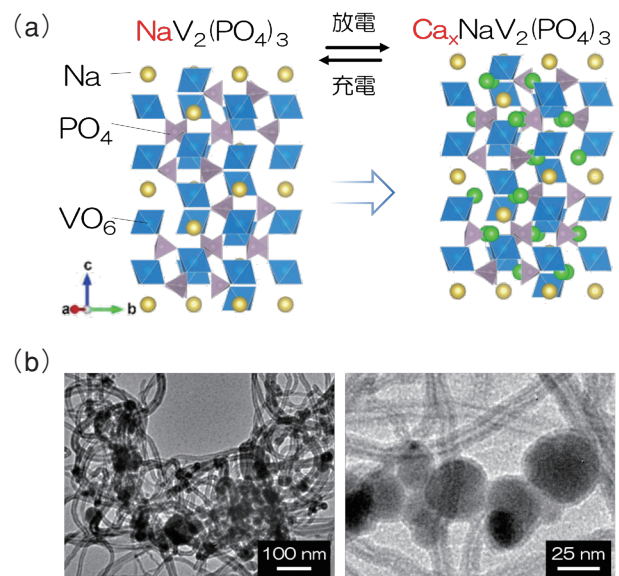


図1 (a) $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の結晶構造, (b) 複合体のTEM観察像。

2. 実験方法

カーボンナノチューブ (CNT) 共存下における水熱合成法によって $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP) と CNT の複合体 NTP/CNT を合成した。得られた材料の結晶構造は X 線回折 (XRD) により評価し、形態および粒子分散状態は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により詳細に解析した。電気化学評価では、開発済みの $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 系電解液を用い、カルシウム金属負極との二極式セルを組み立てた。室温条件下で定電流充放電試験を実施し、充放電プロファイル、可逆性および充電/放電における過電圧 (または電圧ヒステリシス) を評価した。

3. 実験結果

XRD 測定の結果、合成した NTP は高い結晶性を有しており、目的とする NASICON 型構造が単相で形成されていることが確認された。不純物相は検出されず、構造安定性の高い材料であることが示された。TEM 観察では、NTP 粒子がナノスケールで均一に形成され、粒径は数十ナノメートル程度に制御されていることが分かった (図 1b)。さらに、CNT が粒子周囲にネットワーク状に分布し、活物質間を連結する導電経路を形成している様子が確認された。NTP 粒子は CNT と密接に接触しており、電子伝導性の向上と反応界面の拡大が同時に実現されていることが示唆された。このナノ複合構造は、 Ca^{2+} 拡散距離の短縮および内部抵抗低減に寄与すると考えられる。

NTP/CNT 複合体を正極とし、カルシウム金属を負極とする電池セル (図 2a) を室温で評価したところ、充放電曲線には明瞭かつ平坦な電圧プラトーが観測された (図 2b)。このプラトーは、 Ca^{2+} の可逆的な脱挿入反応が安定に進行していることを示している。室温条件下で明確なプラトーが得られたことは、酸化物正極を用いたカルシウム蓄電池として重要な成果である。放電容量は理論容量に近い値を示し、活物質が効率よく利用されていることが確認された。さらに、放電後の充電試験においても容量は安定して維持され、顕著な劣化は観測されなかった。電圧ヒステリシスは比較的小さく抑えられていたことから、反応の可逆性が良好であることが分かった。⁶⁾ 以上の結果より、NTP/CNT 複合正極と高安定 Ca 電解液⁷⁾ の組み合わせにより、酸化物系材料においても Ca^{2+} の可逆脱挿入が室温で実現可能であることが示された。

4. 結言

本研究では、 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ のナノ粒子化とカーボンナノチューブとの複合化により電子伝導性を高めた正極材料を開発し、高安定な $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 系電解液と組み合わせることで、室温において平坦なプラトーと良好な可逆性を示すカルシウム金属蓄電池の構築に成功した。酸化物正極における Ca^{2+} の可逆脱挿入を実証したことは、資源制約の小さいカルシウム電池実現に向けた重要な成果である。今後、さらなる材料最適化と高電圧化を進めることで、実用的な高エネルギー密度蓄電池への展開が期待される。

REFERENCES

- 1) L. Wang, S. Riedel and Z. Zhao Karger, *Adv. Energy Mater.*, **14** (2024) 2402157.
- 2) K. Kisu, S. Kim, T. Shinohara, K. Zhao, A. Zuttel and S. Orimo, *Sci. Rep.*, **11** (2021) 7563.
- 3) T. Shinohara, K. Kisu, A. Dorai, K. Zushida, H. Yabu, S. Takagi and S. Orimo, *Adv. Sci.*, **11** (2024) e2308318.
- 4) K. Kisu, A. Dorai, K. Hatakeyama-Sato, T. Takano, S. Takagi, K. Oyaizu and S. Orimo, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **17** (2025) 1322-1331.
- 5) K. Sau, S. Takagi, T. Ikeshoji, K. Kisu, R. Sato, E. C. dos Santos, H. Li, R. Mohtadi and S. Orimo, *Commun. Mater.*, **5** (2024) 122.
- 6) K. Shibuya, K. Kisu, T. Shinohara, K. Ishibashi, H. Yabu and S. Orimo, *J. Mater. Chem. A*, **13** (2025) 17054-17062.
- 7) K. Kisu, R. Mohtadi and S. Orimo, *Adv. Sci.*, **10** (2023) e2301178.

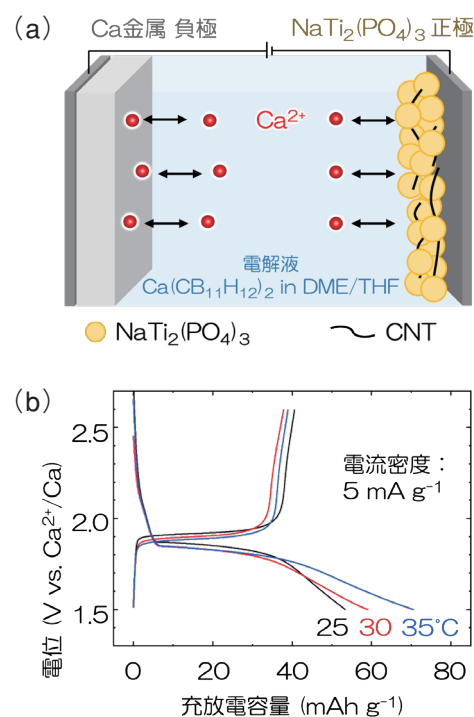


図2 (a) NTP/Ca蓄電池の模式図, (b) 充放電カーブ。