

溶媒和構造の制御による資源リスク低減型蓄電池の開発

芝浦工業大学 工学部

木須 一彰

1. はじめに

再生可能エネルギーの普及や電気自動車の拡大を背景として、高エネルギー密度と低コストを両立した次世代蓄電池の開発が世界的に求められている。現在広く利用されているリチウムイオン電池は優れた性能を有する一方、資源の偏在や価格高騰、さらには将来的な需要増加に伴う資源リスクが懸念されている。また、大型蓄電システムや多様な電動モビリティへの展開を考えると、特定元素への依存を低減し、豊富な資源を活用した蓄電池技術を確立することが重要である。

カルシウムは地殻中に 5 番目に豊富に存在する元素であり、資源量が極めて豊富である。また、標準酸化還元電位が -2.87 V (vs. SHE) と低く、体積容量も 2072 mAh cm^{-3} と高いことから、金属負極として利用することで高エネルギー密度蓄電池の実現が期待されている。¹⁾さらに、カルシウムは国内にも広く存在する元素であり、資源制約を受けにくい蓄電池材料としても魅力的である。

しかし、カルシウム金属は一般的な有機電解液中で安定な不動態皮膜を形成しやすく、室温で可逆的な析出・溶解が極めて困難である。そのため、カルシウム蓄電池の研究開発は長年停滞しており、電解液の開発が最大のボトルネックとなっていた。特に、実用化を考えると、単にカルシウム金属を析出・溶解できるだけでなく、低揮発性、安全性、電極反応効率を同時に満たす電解液設計が必要である。

申請者らはこれまでに、弱配位性アニオン $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ を用いた水素化物系電解液 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ を世界に先駆けて開発し、室温で安定したカルシウム金属の析出・溶解を可能にしてきた。²⁻⁴⁾本研究では、この電解液をさらに発展させ、低揮発性溶媒中においても高効率なカルシウム電析を実現するとともに、その電解液をカルシウム-硫黄電池へ応用し、高エネルギー密度かつ資源リスクの低い蓄電池としての可能性を検証した。

2. 低揮発性電解液におけるカルシウム電析の実現

これまで $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ 電解液では、DME や THF などの低沸点エーテル溶媒を用いることで高いカルシウム電析効率が得られていた。一方、これらの溶媒は揮発性が高く、安全性や実用化の観点から改善が求められていた。そこで本研究では、より高い沸点を有するジグリム (G2) を溶媒として採用し、安全性と実用性を向上させることを試みた。しかし、G2 は Ca^{2+} との配位が強く、カルシウムイオンの脱溶媒和が阻害されるため、従来はカルシウム電析が起こりづらいことが知られていた。

そこで、 CaBr_2 を少量添加し、 Ca^{2+} 周囲の溶媒和構造を制御する新たな電解液設計を検討した。図 1 にサイクリックボルタンメトリー測定結果を示す。 CaBr_2 を含まない電解液

ではカルシウムの析出・溶解ピークはほとんど観測されなかったが、0.05 M の CaBr_2 を添加すると明瞭な酸化還元ピークが現れ、室温において可逆的なカルシウム電析が可能となった。さらに、対称セルを用いた連続析出・溶解試験においても過電圧の増加が大幅に抑制され、長時間安定したカルシウム電極反応が維持された。

詳細な分光分析から、 Br^- の添加によって Ca^{2+} の第一溶媒和殻が変化し、溶媒分子の一部が Br^- へ置き換わることで接触イオン対 (Contact Ion Pair) が形成されることが明らかとなった。この溶媒和構造の変化によって Ca^{2+} の脱溶媒和が促進されるとともに、 CaCO_3 主体の抵抗性 SEI 形成が抑制され、 CaO や Br を含むイオン伝導性に優れた SEI が形成される。その結果、カルシウムイオンの界面移動が促進され、高効率なカルシウム電析・溶解が達成された。⁵⁾

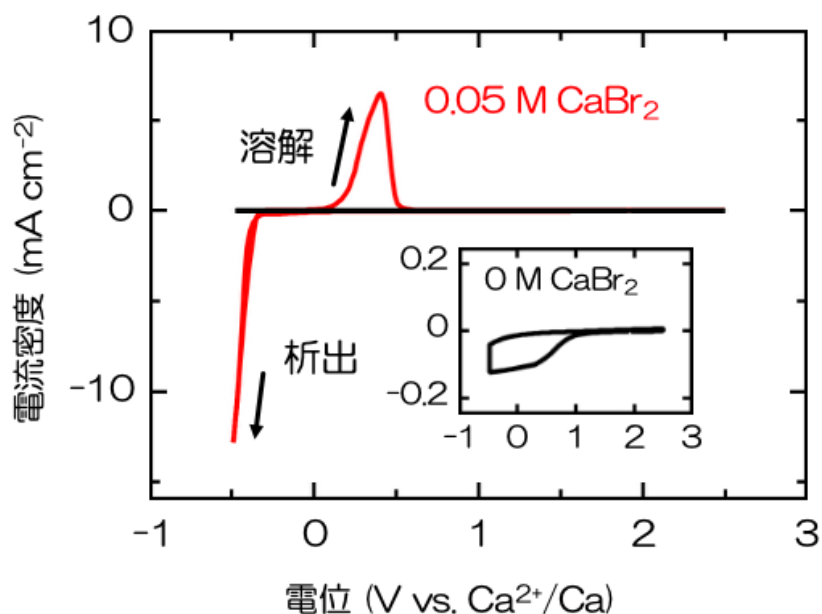


図 1. CaBr_2 添加によるカルシウム金属の析出・溶解特性の改善。0.4 M $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2/\text{G2}$ 電解液に 0.05 M CaBr_2 を添加した場合のサイクリックボルタモグラムを示す。 CaBr_2 を添加しない電解液 (挿入図) ではカルシウムの析出・溶解反応はほとんど観測されないのに対し、 CaBr_2 添加によって明瞭な酸化還元ピークが現れ、室温で可逆的なカルシウム金属の析出・溶解が可能となった。 CaBr_2 添加による溶媒和構造の制御が、カルシウム金属負極の電極反応を大幅に改善することを示している。

3. 開発した電解液を用いたカルシウム-硫黄電池の作動実証

開発した低揮発性電解液の実用性を検証するため、硫黄/カーボン複合体を正極、カルシウム金属を負極とするカルシウム-硫黄電池を試作した。カルシウム-硫黄電池は、カルシウムの高い体積容量と硫黄の高い理論容量を組み合わせることで、極めて高いエネルギー密度が期待される次世代蓄電池である。しかし、カルシウム金属負極が安定に動作する電解液が存在しなかったため、これまで十分な検討が行われてこなかった。

図 2 に初回充放電曲線を示す。試作した電池は初回放電容量 536 mAh g^{-1} 、充電容量 512 mAh g^{-1} を示し、可逆的な充放電反応が確認された。これは、本研究で開発した電解液が低揮発性溶媒中においてもカルシウム金属負極を安定に作動させ、カルシウム-硫黄電池を実現できることを示している。

さらに、放電後の正極を X 線光電子分光法で解析した結果、 CaS および CaSn が生成していることが確認され、硫黄のコンバージョン反応が正常に進行していることが明らかとなった。一方で、従来の DME/THF 系電解液と比較すると容量はやや低く、これはジグライム中でポリスルフィド中間体の溶解が進行し、活物質が失われたことが主な要因であると考えられる。今後は溶媒組成や添加剤をさらに最適化することで、中間体の溶出を抑制し、より高容量かつ長寿命なカルシウム-硫黄電池の実現が期待される。

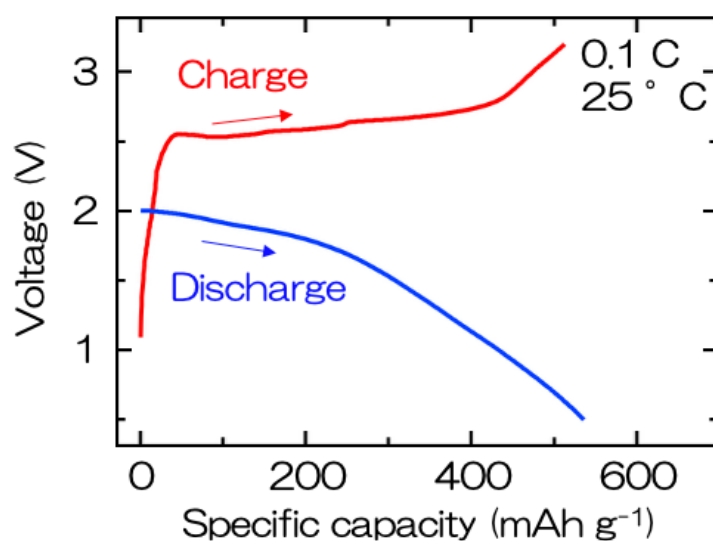


図 2. 開発した低揮発性電解液を用いたカルシウム-硫黄電池の初回充放電特性。図 1 で示した CaBr_2 添加 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2/\text{G2}$ 電解液を用いて作製したカルシウム-硫黄電池の初回充放電曲線を示す。硫黄正極とカルシウム金属負極を組み合わせた電池は、室温、 0.1 C 条件において約 530 mAh g^{-1} の放電容量を示し、可逆的な充放電反応を実現した。本結果は、開発した低揮発性電解液がカルシウム金属負極を安定に作動させ、高エネルギー密度カルシウム-硫黄電池へ応用可能であることを示している。

4. まとめ

本研究では、水素化物系電解液 $\text{Ca}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2$ を基盤とし、低揮発性溶媒中におけるカルシウム金属の可逆的な析出・溶解を実現するため、 CaBr_2 添加による溶媒和構造制御を検討した。その結果、 Br^- の導入によって Ca^{2+} の溶媒和構造および電極界面の SEI 組成が変化し、カルシウム金属の電極反応が大幅に改善されることを明らかにした。さらに、開発した電解液を用いてカルシウム-硫黄電池を試作し、室温での可逆的な充放電に成功

した。本研究は、低揮発性かつ安全性に優れたカルシウム電解液設計の新たな指針を示すとともに、高エネルギー密度カルシウム金属蓄電池の実現に向けた重要な成果である。今後は、溶媒組成や添加剤のさらなる最適化、正極材料との界面設計を進めることで、より高効率かつ長寿命なカルシウム蓄電池の開発を目指す。⁶⁾

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) O. Lužanin, T. Pavčnik, D. Tchitchekova, A. Ponrouch, J. Bitenc, “Research toolbox and material design to meet the challenge of rechargeable Ca metal batteries”, *Joule*, 10 (2026); 10.1016/j.joule.2026.102401.
- 2) K. Kisu, S. Kim, T. Shinohara, K. Zhao, A. Zuttel, S. Orimo, “Monocarborane cluster as a stable fluorine-free calcium battery electrolyte”, *Sci. Rep.*, 11, 7563 (2021); 10.1038/s41598-021-86938-0.
- 3) K. Kisu, R. Mohtadi, S. Orimo, “Calcium Metal Batteries with Long Cycle Life Using a Hydride-Based Electrolyte and Copper Sulfide Electrode”, *Advanced Science*, 10, e2301178 (2023); 10.1002/advs.202301178.
- 4) K. Kisu, A. Dorai, K. Hatakeyama-Sato, T. Takano, S. Takagi, K. Oyaizu, S. Orimo, “Enhanced Durability of Ca Metal Battery with Dual Salt: Synergistic Effect on Solid Electrolyte Interphase and Solvation Structure for Improved Electrodeposition”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 17, 1322 (2025); 10.1021/acsami.4c18599.
- 5) K. Shibuya, K. Kisu, A. Dorai, Y. Shinoda, T. Shinohara, S. Orimo, “Enabling Ca plating and stripping by electrolyte manipulation in low-volatility solvents for Ca metal batteries”, *Chem Commun*, 61, 8887 (2025); 10.1039/d5cc01242b.
- 6) K. Shibuya, K. Kisu, S. Orimo, “Enabling high reversible capacity of Ca metal batteries at 50 °C via thermally stable electrolytes”, *Electrochem. Commun.*, (2026); 10.1016/j.elecom.2026.108159.