

電気・電子情報工学専攻	学籍番号	第143286号	指導教員	櫻井 庸司 稲田 亮史
氏名	村田 芳明			

論文内容の要旨 (博士)

博士学位論文名	カルシウムイオン二次電池実現に向けた要素技術開発
---------	--------------------------

(要旨 1,200 字程度)

カルシウムイオン二次電池(CIB)は、リチウムイオン電池に替わる革新電池として注目を集めているが、課題も多い電池系である。電極材料については、過電圧の大きさやサイクル特性に未だ難があり、その選択肢も非常に少ない。また、CIB用電解液における還元安定性も大きな課題の一つである。電解液は電解質塩と有機溶媒によって構成されているが、これまでどの要素が安定性を左右するのかが明らかにされてこなかった。そこで本研究では、これらの問題に対するアプローチとして、新規正極材料の開発からスタートした。新規CIB用正極材料として $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ に着目し、各種分析結果から $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ および、炭素材料の複合化処理を行った $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ が良好な新規CIB用正極であることが示された。特に炭素被覆を行った際に可逆性が高く、導電性の向上・イオン拡散パスの低減および被覆効果による電解液分解の低減によって特性を向上させることが示唆された。また、有機溶媒種の検討を行ったが、有機溶媒が十分に安定な電位範囲内であるにもかかわらず、いずれも電解液の還元分解が生じ、電解質塩として用いられている、カルシウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド: $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ が主な分解種であると推測された。次に、電解液が電極材料に与える影響について更に調べるために、有機電解液中に水を添加した際の正極材料の電気化学特性の変化について調査した。水を含む電解液中では、水由来の H^+ や、水和カチオンの共挿入による過電圧の減少が過去にも予想されていたが、実際に各種手法で分析した結果、これらの共挿入は過電圧を減少させるほどには優位に生じていないことが分かった。大きな変化があったのが電解液のバルク構造で、水の量が増えるにしたがって、溶媒和する溶媒が水に交換されることに加えて Ca^{2+} と TFSI^- のイオンペア(CIP)の解離が進行し、過電圧が減少することが明らかとなった。これは、CIBの正極の性能において、正極の固相内拡散だけでなく、電解液のバルク構造と生成される表面被膜が及ぼす影響が大きいことを示している。次に水の影響を排した非水系で、更に詳しく電解液構造が電極材料の電気化学特性に与える影響を調査した。電解質塩濃度や有機溶媒種を相互に変更してそれぞれの電解液のバルク構造を分析したところ、極性の大きな溶媒である程度塩濃度を下げると、 Ca^{2+} を包み込むようにして溶媒和する鎖状エーテル類を用いることでCIPを軽減できることが分かった。そして実際にこれらの電解液で電気化学特性を測定したところ、イオンペアを軽減した電解液中で優れた充放電容量とレート特性が確認され、また表面分析からもイオンペアが少ない場合に表面被膜が薄いことも明らかとなった。すなわち、これまでのCIB用電解液の問題点が $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ を用いた際に生じるCIPであり、過剰に表面被膜が生成された場合に、電気化学特性が阻害されるということが明らかとなった。この観点から、イオンペアを少なくして電気化学的安定性を高めると同時に、良好な表面被膜を生成することが優れた電解液の条件であると言える。このような電解液として、アニオンを大型化し、配位性を弱めた、弱配位性アニオンに着目し検討を行った。この電解液はカルシウム金属に対しても優れた安定性を示すことから、カルシウム金属と正極材料を組み合わせたフルセルの検討が可能となった。実際に弱配位性アニオンをもつ塩として $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ を選定し、合成・評価を行った結果、高い温度で合成することでCa金属の良好な動作が可能であることが分かった。その一方で正極を組み合わせた評価では、Ca金属には見られなかった電解液の還元分解反応と考えられる副反応が生じた。安定性改善のために、濃度を増加させることでイオンペアを増加させる試験を行った結果、イオンペアの増加に伴って正極上における副反応が低減することを確認した。しかしながら濃度が高すぎると正極/Ca金属いずれにおいても過電圧が増加した。このことから、アニオン種によらずイオンペアの増減によって表面被膜の状態を調整可能であり、安定性の高い充放電反応にはある程度表面を保護する被膜が必要であることが明らかとなった。また、正極上とCa金属上の表面被膜について分析したところ、Ca金属上には自発形成された特有の表面皮膜が生じていることがわかり、これが優れた電気化学的安定性を示すことが要因であると考えられた。また、電解液量依存性を調べた結果から、この電解液中におけるサイクル劣化が、電解液の分解による有効イオン濃度の減少によるものであると考えられた。

Date of Submission (month day, year) : January 8, 2021

Department of Electrical and Electronic Engineering	Information	Student ID Number	D143286	Supervisors	Yoji Sakurai Ryoji Inada
Applicant's name	Yoshiaki Murata				

Abstract (Doctor)

Title of Thesis	Development of Underlying Technology Heading Towards Implementation of Calcium-ion Rechargeable Batteries
-----------------	---

Approx. 800 words

Calcium-ion batteries (CIBs) are attracting attentions as an innovative alternative to lithium-ion batteries. On the other hand, the CIBs have many problems. The electrode materials for CIBs have large overpotentials and poor cycle performance, moreover, there are few choices of electrode materials. In addition, the reductive stability of the electrolyte for CIBs is also one of the major issues. However, it had not been clarified so far which element (solvent, electrolyte salt) of the electrolyte contributes deeply to the reductive decomposition. In this research, we started from the development of a new cathode materials for CIBs as an approach to these problems. We focused on $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ as a new cathode material for CIBs. Based on the results of constant current cycling test and various ex-situ analysis, it was demonstrated that Ca^{2+} was reversibly inserted and extracted into/from $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$. In particular, it was shown that $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ had high reversibility, suggesting that the electrochemical performance were improved by the carbon composite process. Furthermore, it was found from the examination of the organic solvent type test that the reductive decomposition of electrolyte occurred even in the electrochemical window of organic solvents used. From this point of view, it was speculated that TFSI^- in the electrolyte was the main decomposition species. Next, in order to further investigate the effect of the electrolyte on the electrochemical performance of electrode material, the change in the electrochemical performance of the cathode material when water was added to the organic electrolyte was investigated. In the electrolyte containing water, a decrease in overpotential due to co-insertion of water-derived H^+ and/or hydrated cation was expected in the past researches. However as a result of our analysis by various measurements, it was found that these co-insertion did not occur enough to reduce the overpotential. On the other hand, the bulk structure of the electrolyte was significantly changed by the presence of water, and as the amount of water increased, the solvated solvent was replaced with water, and the dissociation of Ca^{2+} and TFSI^- were progressed. This indicates that the performances of the cathode materials of CIBs are greatly affected not only by the ion diffusion in the crystal structure but also by the bulk structure of the electrolyte. Next, in a non-aqueous electrolyte that eliminates the effects of water, the effect of the bulk structure of the electrolyte on the electrochemical performance of the electrode materials was investigated in more detail. The bulk structure of each electrolyte was analyzed by changing the electrolyte salt concentration and the organic solvent species. As a result, it was found that the $\text{Ca}^{2+} - \text{TFSI}^-$ ion pair can be reduced by lowering the salt concentration to some extent with a highly polar solvent or by using long chain ethers that solvate Ca^{2+} so as to wrap it. In addition, these electrolyte that can reduce ion pairs showed excellent capacity and rate performances. Also, it was clarified from the surface analysis that the surface film was

thin when the number of ion pairs was small. Therefore, it was found that the problem of the conventional electrolyte for CIB is caused by electrochemically unstable CaTFSI^+ Contact Ion Pair (CIP) which formed when using $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$, and that the electrochemical properties of the electrolyte are inhibited when the surface film is excessively formed. From this point of view, it is necessary to select anions that do not easily produce CIPs with high reduction stability. As such an electrolyte, we focused on the weakly coordinating anion, which is larger than conventional TFSI^- anion. Since this electrolyte also exhibits excellent stability with respect to calcium metal, it has become possible to study a full cell in which calcium metal anodes and cathodes are combined. $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ was selected as a salt with a weakly coordinating salt, and as a result of synthesis and evaluation, it was found that good operation of Ca metal is possible by synthesizing salt only at a high temperature. In the evaluation in combination with the cathode, a side reaction, which was not seen when only the Ca metal was used, was occurred and seems to be the reductive decomposition of the electrolyte. As a result of a test in which the CIP was increased by increase the electrolyte concentration, it was confirmed that the side reaction on the cathode decreased as the CIP increased. On the other hand, if the concentration was too high, the overpotential of the Ca metal and the cathode. From this point, it was clarified that the state of the surface film can be adjusted by increasing or decreasing the number of CIPs regardless of the anion species, and that a film that inhibit the side reactions is necessary for highly stable charge/discharge reaction. In addition, when the surface film on the cathode and the Ca metal after cycling and rate performance tests were analyzed, and it was found that the spontaneously formed thick surface film was formed only on the Ca metal, which is thought to be a factor of showing excellent electrochemical stability. The change in electrochemical performance as a function of the amount of electrolyte was investigated, and it was found that a higher amount of electrolyte resulted in superior cycle performance. This indicates that the decrease in the effective ion concentration due to the reductive decomposition of electrolyte has a significant effect on degradation of the cycle performance.