

カルシウムイオン二次電池実現に向けた
要素技術開発

**(Development of Underlying Technology
Heading Towards Implementation of
Calcium-ion Rechargeable Batteries)**

2021 年 1 月

博士（工学）

村 田 芳 明

豊橋技術科学大学

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ニル)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 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$ 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	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 analuzed, 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 reductiove decomposition of electrolyte has a significant effect on degradation of the cycle performance.

目次

目次.....	i
図表リスト	vi
第1章 序論.....	1
1.1 研究背景	2
1.2 二次電池の要求性能.....	3
1.3 革新電池の開発動向.....	5
1.3.1 水系リチウムイオン電池.....	6
1.3.2 リチウム金属負極電池	8
1.3.3 リチウム硫黄電池	9
1.3.4 金属空気電池	11
1.3.5 ナトリウム・カリウムイオン電池.....	13
1.3.6 多価イオン電池.....	14
(1) アルミニウムイオン電池	14
(2) マグネシウムイオン電池	15
(3) カルシウムイオン電池.....	17

(a) 電極材料.....	17
(b) 電解液	17
1.4 本研究の概要と目的.....	21
1.5 分析手法	22
1.5.1 X線回折 (X-Ray Diffraction: XRD).....	22
1.5.2 走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)	23
1.5.3 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)	24
1.5.4 エネルギー分散型 X 線分光分析法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX) ...	25
1.5.5 高周波誘導結合プラズマ発行分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)	25
1.5.6 X線光電子分光分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)	26
1.5.7 Raman 分光分析法 (Raman Spectroscopy) および赤外分光分析法 (Infra-Red Spectroscopy: IR)	26
1.5.7 核磁気共鳴装置 (Nuclear Magnetic Resonance: NMR).....	29
1.6 本論文の構成	30
参考文献.....	32
第 2 章 FeF₃・0.33H₂O の合成および電気化学特性評価	35
2.1 緒言	36
2.2 FeF ₃ ・0.33H ₂ O の合成および FeF ₃ ・0.33H ₂ O/C の作製.....	36
2.3 結晶構造解析および粒子形態の観察.....	37
2.3.1 粉末 X 線回折 (XRD) パターン測定による結晶構造解析.....	37
2.3.2 構造解析結果および考察.....	38
2.3.3 電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) による粒子形態の観察	39
2.3.4 FE-SEM による粒子形態の観察結果と考察.....	39
2.3.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) による粒子形態の観察.....	41
2.3.6 TEM による粒子形態の観察結果と考察.....	41
2.4 電極ペレットの作製.....	42
2.5 電解液の調製	42

2.6 カルシウム系有機電解液中における電気化学特性評価.....	43
2.6.1 三電極式ビーカーセルの作製.....	43
2.6.2 定電流充放電試験条件	44
2.6.3 定電流充放電試験結果および考察.....	45
2.7 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の反応機構解析	48
2.7.1 電極のリンス処理	48
2.7.2 ex-situ XRD 測定による反応機構解析	48
2.7.3 ex-situ エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による元素分析.....	50
2.7.4 ex-situ X 線光電子分光法 (XPS) による元素分析及び電子状態分析.....	52
2.8 結言.....	55
参考文献.....	57
第3章 正極の電気化学特性に与える電解液中の水の影響.....	58
3.1 緒言.....	59
3.2 微小粒径 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ の合成.....	59
3.2.1 sol-gel 法を用いた微小粒径 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ の合成.....	59
3.2.2 XRD パターン測定による結晶構造解析	60
3.2.3 FE-SEM による粒子形態の観察.....	61
3.3 電解液の調製	62
3.4 電解液の安定性評価	62
3.4.1 リニアスイープボルタンメトリー (Linear Sweep Voltammetry: LSV) 試験条件	62
3.4.2 LSV 試験結果および考察	63
3.5 電気化学特性評価	64
3.5.1 定電流充放電試験条件	64
3.5.2 定電流充放電試験結果	65
3.6 水添加電解液中における反応機構解析.....	68
3.6.1 ex-situ XRD 測定による反応機構解析	68
3.6.2 ICP-AES による元素分析	73

3.6.3 Raman 分光法による電解液のバルク構造分析	74
3.6.4 ATR-FTIR による電解液のバルク構造分析	80
3.6.5 電解液の導電率測定	81
3.7 結言	82
参考文献	84
第4章 正極の電気化学特性に与える非水系電解液のバルク構造	85
4.1 緒言	86
4.2 α - V_2O_5 ナノシートの合成	86
4.2.1 水熱反応法を用いた α - V_2O_5 ナノシートの合成	86
4.2.2 XRD パターン測定による結晶構造解析	87
4.2.3 FE-SEM および TEM による粒子形態の観察	88
4.3 電解液の調製	89
4.4 電解液のバルク構造分析	90
4.5 塗布電極の作製及びセルの作製	100
4.6 電気化学特性評価	100
4.6.1 定電流充放電試験条件	100
4.6.2 定電流充放電試験結果	101
4.7 XPS を用いた表面皮膜の分析	104
4.8 結言	108
参考文献	109
第5章 弱配位性アニオンを用いた非水系電解液の特性	110
5.1 緒言	111
5.2 Mo 添加 V_2O_5 および V_6O_{13} 正極の合成	111
5.2.1 水熱反応法を用いた Mo 添加 V_2O_5 および V_6O_{13} の合成	111
5.2.2 XRD パターン測定による結晶構造解析	112
5.2.3 FE-SEM による粒子形態の観察	115
5.3 $Ca[B(hfip)_4]_2$ 系電解液の合成	116
5.4 電解液の構造分析	117

5.5 塗布電極の作製	121
5.6 電気化学特性評価	122
5.6.1 Ca 析出溶解試験条件	122
5.6.2 Ca 析出溶解試験結果	123
5.6.3 定電流充放電試験条件	125
5.6.4 定電流充放電試験結果	125
5.7 弱配位性アニオンを用いた電解液中における正極の反応機構解析	129
5.7.1 XRD を用いた結晶構造解析	129
5.7.2 XPS を用いた被膜組成分析	131
5.8 正極のサイクル特性改善に向けた各種手法の検討	132
5.8.1 電極の空隙率による影響	132
5.8.2 活物質の粒径による影響	133
5.8.3 セパレータ厚さ及び電解液量による影響	136
5.9 結言	139
参考文献	141
第 6 章 総括	142
6.1 本研究によって得られた知見	142
6.2 今後の課題と展望	145
謝辞	146
研究業績	147

図表リスト

第1章

Fig. 1.1 用途ごとの要求性能による電池の分類.....	4
Fig. 1.2 水系リチウムイオン電池の概略図.....	6
Fig. 1.3 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiCoO}_2$ 水溶液系リチウムイオン二次電池の充放電プロファイル.....	6
Fig. 1.4 リチウム・水系電解液における $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$ セルの動作.....	7
Fig. 1.5 ポリマー人工 SEI を用いた水系電解液における電極動作.....	7
Fig. 1.6 リチウム金属負極電池の概略図.....	8
Fig. 1.7 リチウムの析出形態.....	8
Fig. 1.8 高濃度電解液によるリチウムデンドライトの抑制.....	9
Fig. 1.9 リチウム硫黄電池 概略図.....	10
Fig. 1.10 リチウム硫黄電池 充放電プロファイル.....	10
Fig. 1.11 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Si}$ フルセルの充放電プロファイルとサイクル特性.....	11
Fig. 1.12 金属空気電池 概略図.....	11
Fig. 1.13 $\text{Li}-\text{O}_2$ セル充放電プロファイル(RuO_2 系触媒).....	12
Fig. 1.14 TTF レドックスメディエータ導入による $\text{Li}-\text{O}_2$ セル充放電プロファイル.....	12
Fig. 1.15 NaCrO_2 の充放電プロファイル.....	13
Fig. 1.16 Al 系における V_2O_5 の充放電プロファイル.....	14
Fig. 1.17 MgFeSiO_4 正極の $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{G3}$ 電解液を用いた充放電.....	15
Fig. 1.18 $\text{MgB}[(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ を用いた Mg 析出溶解および $\text{Mg}-\text{S}$ セル.....	16
Fig. 1.19 $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2/\text{G4}$ および $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{G4}$ を用いた Mg 析出溶解.....	16
Fig. 1.20 有機溶媒種.....	18
Fig. 1.21 電解液の HOMO, LUMO.....	19
Fig. 1.22 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$ 系電解液中における Ca 析出溶解挙動.....	20
Fig. 1.23 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$ 系電解液中における Ca 析出溶解挙動.....	20
Fig. 1.24 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ 系電解液中で析出した Ca 金属.....	21
Fig. 1.25 XRD 測定の概略図.....	22
Fig. 1.26 SEM の概略図.....	23
Fig. 1.27 TEM の概略図.....	24
Fig. 1.28 電子線回折像の一例.....	24
Fig. 1.29 EDX の概略図.....	25
Fig. 1.30 ICP-AES の概略図.....	25
Fig. 1.31 XPS 測定 概略図.....	26

Fig. 1.32 Raman 分光分析法と赤外分光分析法の概略図.....	27
Fig. 1.33 Raman 活性と赤外活性	27
Fig. 1.34 Raman 分光分析法 測定系概略図	28
Fig. 1.35 赤外分光分析法 測定系概略図.....	28
Fig. 1.36 NMR 測定の概略図.....	29
Fig. 1.37 本論文の研究フロー	30

Table 1.1 用途ごとの要求性能による電池の分類	4
-----------------------------------	---

Table 1.2 用途ごとの寿命・価格に対する要求性能	5
------------------------------------	---

第2章

Fig. 2.1 XRD 測定結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	38
Fig. 2.2 XRD 測定結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$	38
Fig. 2.3 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の FE-SEM 像	39
Fig. 2.4 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の FE-SEM 像	40
Fig. 2.5 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の FE-SEM 像	40
Fig. 2.6 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の TEM 像.....	41
Fig. 2.7 三電極ビーカーセル外観.....	43
Fig. 2.8 定電流充放電試験結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ in 0.5M $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$	45
Fig. 2.9 定電流充放電試験結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ in 0.5M $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC}:\text{DMC}$	45
Fig. 2.10 定電流充放電試験結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ in 0.5M $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$	46
Fig. 2.11 定電流充放電試験結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ in 0.5M $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC}:\text{DMC}$	46
Fig. 2.12 ex-situ XRD 結果	49
Fig. 2.13 EDX スペクトル	50
Fig. 2.14 元素定量結果 : x in $\text{Ca}_x\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	51
Fig. 2.15 最表面 Fe2p スペクトル.....	53
Fig. 2.16 深さ方向元素定量結果 x in $\text{Ca}_x\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	54

Table 2.1 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の合成に用いる原料.....	36
--	----

Table 2.2 XRD パターン測定条件.....	37
-----------------------------	----

Table 2.3 FE-SEM 観察条件	39
-----------------------------	----

Table 2.4 TEM 観察条件.....	41
-------------------------	----

Table 2.5 定電流充放電試験条件	44
----------------------------	----

Table 2.6 XRD パターン測定条件.....	48
-----------------------------	----

Table 2.7 EDX スペクトル測定条件.....	50
------------------------------	----

Table 2.8 XPS 測定条件.....	52
-------------------------	----

第3章

Fig. 3.1 微小粒径 α - V_2O_5 の XRD 測定結果および Rietveld 解析結果.....	61
Fig. 3.2 微小粒径 α - V_2O_5 の FE-SEM 像	62
Fig. 3.3 LSV 測定結果	63
Fig. 3.4 定電流試験結果：脱水電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=0$)	65
Fig. 3.5 定電流試験結果：水添加電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=2$)	65
Fig. 3.6 定電流試験結果：水添加電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=4$)	66
Fig. 3.7 定電流試験結果：水添加電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$)	66
Fig. 3.8 1 電子放電試験結果.....	67
Fig. 3.9 ex-situ XRD 測定結果	69
Fig. 3.10 ex-situ XRD 測定結果 拡大図	69
Fig. 3.11 Ca^{2+} 挿入後電極解析結果 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=2$).....	70
Fig. 3.12 Ca^{2+} 挿入後新規相および Mg^{2+} 挿入後新規相の結晶構造.....	71
Fig. 3.13 Ca^{2+} 挿入後 α 相の結晶構造	71
Fig. 3.14 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$ 電解液浸漬前後 XRD 測定結果 拡大図.....	72
Fig. 3.15 ICP-AES 測定結果.....	73
Fig. 3.16 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 0$	74
Fig. 3.17 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 2$	75
Fig. 3.18 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 4$	75
Fig. 3.19 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 9.52$	76
Fig. 3.20 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 0$	76
Fig. 3.21 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 2$	77
Fig. 3.22 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 4$	77
Fig. 3.23 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca} = 9.52$	78
Fig. 3.24 EC 近傍ピーク強度比.....	78
Fig. 3.25 TFSI 近傍ピーク強度比.....	79
Fig. 3.26 ATR-FTIR 測定結果	80
Fig. 3.27 電解液の導電率測定.....	81
Table 3.1 微小粒径 α - V_2O_5 の合成に用いた試薬一覧	60
Table 3.2 XRD パターン測定条件.....	60
Table 3.3 FE-SEM 観察条件	61
Table 3.4 LSV 試験条件.....	63
Table 3.5 定電流充放電試験条件	64
Table 3.6 XRD パターン測定条件.....	68
Table 3.7 Raman スペクトル測定条件.....	74

第4章

Fig. 4.1 α - V_2O_5 ナノシートの XRD 測定結果.....	88
Fig. 4.2 α - V_2O_5 ナノシートの FE-SEM 像及び TEM 像.....	89
Fig. 4.3 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍).....	91
Fig. 4.4 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) 濃度依存性.....	91
Fig. 4.5 各溶媒におけるイオンペア形成の程度比較.....	92
Fig. 4.6 Raman スペクトル (溶媒ピーク近傍).....	94
Fig. 4.7 Ca-G3 DFT 計算結果.....	95
Fig. 4.8 0.5MG3 Raman スペクトル DFT 解析結果.....	96
Fig. 4.9 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) 濃度依存性.....	98
Fig. 4.10 各濃度におけるイオンペア形成の程度比較.....	98
Fig. 4.11 Raman スペクトル (溶媒ピーク近傍) 濃度依存性.....	99
Fig. 4.12 定電流充放電サイクル試験結果.....	101
Fig. 4.13 レート試験結果.....	103
Fig. 4.14 深さ方向の元素定量分析.....	104
Fig. 4.15 最表面における V2p スペクトル.....	104
Fig. 4.16 各スペクトルの深さ方向分析 0.5M EC:DMC	105
Fig. 4.17 各スペクトルの深さ方向分析 0.3M EC:DMC	105
Fig. 4.18 各スペクトルの深さ方向分析 0.5M G3	106
Fig. 4.19 各スペクトルの深さ方向分析 0.5M AN	106
Table 4.1 α - V_2O_5 ナノシートの合成に用いた試薬一覧.....	86
Table 4.2 XRD パターン測定条件.....	87
Table 4.3 FE-SEM 観察条件.....	88
Table 4.4 TEM 観察条件.....	88
Table 4.5 Raman スペクトル測定条件.....	90
Table 4.6 溶媒の物理化学パラメーター一覧.....	93
Table 4.7 各電解液中における溶媒和数計算.....	97
Table 4.8 EC:DMC 溶媒中における平均溶媒和数の変化.....	99
Table 4.9 定電流充放電試験条件.....	101

第5章

Fig. 5.1 Mo 添加 V_2O_5 の XRD 測定結果.....	113
Fig. 5.2 Mo 添加 V_2O_5 の XRD 測定結果 (各ピーク拡大).....	113
Fig. 5.3 V_6O_{13} の XRD 測定結果.....	114
Fig. 5.4 Mo 添加 V_2O_5 ナノシートの FE-SEM 像.....	115

Fig. 5.5 V_6O_{13} の FE-SEM 像	115
Fig. 5.6 合成に使用した実験系	117
Fig. 5.7 1H NMR 測定結果	118
Fig. 5.8 ^{11}B NMR 測定結果	119
Fig. 5.9 Raman 分光分析測定結果 $Ca[B(hfip)_4]_2/G1$ の合成前後の構造変化	119
Fig. 5.10 Raman 分光分析測定結果 $Ca[B(hfip)_4]_2/G1$ 濃度依存性	120
Fig. 5.11 3 電極式フラットセルの概略図	122
Fig. 5.12 CV を用いた Ca 析出溶解試験結果	123
Fig. 5.13 定電流析出試験後の電池パーツ光学写真	123
Fig. 5.14 Mo 添加 V_2O_5 充放電試験結果 $0.25M Ca[B(hfip)_4]_2/G1$	125
Fig. 5.15 V_6O_{13} 充放電試験結果	126
Fig. 5.16 V_6O_{13} 充放電試験結果 $5\text{ mAg}^{-1} 0.5M Ca[B(hfip)_4]_2/G1\text{ BH}_4\text{-reflux}$	126
Fig. 5.17 V_6O_{13} 充放電試験中における Ca 電極の電位プロファイル	127
Fig. 5.18 ex-situ XRD 解析 Mo 添加 $V_2O_5 0.25M Ca[B(hfip)_4]_2/G1 : BH_4\text{-reflux}$	129
Fig. 5.19 ex-situ XRD 解析 $V_6O_{13} 0.25M Ca[B(hfip)_4]_2/G1 : BH_4\text{-reflux}$	130
Fig. 5.20 ex-situ XPS 解析 $0.25M Ca[B(hfip)_4]_2/G1 : BH_4\text{-reflux}$	131
Fig. 5.21 低プレス圧 V_6O_{13} 電極 (5 kN) サイクル特性	133
Fig. 5.22 微小粒径 V_6O_{13} の XRD 測定結果	134
Fig. 5.23 微小粒径 V_6O_{13} の SEM 像	134
Fig. 5.24 微小粒径 V_6O_{13} 充放電試験結果 $0.3M Ca[B(hfip)_4]_2/G1 10\text{mAg}^{-1}$	135
Fig. 5.25 微小粒径 V_6O_{13} 充放電試験結果 $0.25M Ca[B(hfip)_4]_2/G1 10\text{mAg}^{-1}$	136
Fig. 5.26 微小粒径 V_6O_{13} セパレータ 5 枚/電解液多量セル 充放電試験結果	137
Fig. 5.27 微小粒径 V_6O_{13} セパレータ 1 枚/電解液少量セル正極/ Ca 金属負極の電位変化 ...	138
Fig. 5.28 微小粒径 V_6O_{13} セパレータ 5 枚/電解液多量セル正極/ Ca 金属負極の電位変化 ...	139
Table 5.1 正極材料の合成に用いた試薬一覧	111
Table 5.2 XRD パターン測定条件	112
Table 5.3 $Ca[B(hfip)_4]_2$ の合成に用いた試薬一覧	116
Table 5.4 Ca 析出溶解試験条件	122
Table 5.5 定電流充放電試験条件	125
Table 5.6 定電流充放電試験条件	132
Table 5.7 定電流充放電試験条件	135
Table 5.8 定電流充放電試験条件	137

第 1 章

序論

1.1 研究背景

近年、地球温暖化問題を始めとして、環境に対して人間の技術が与える影響が大きなものとなり、今後の継続的な社会の発展を見据えると、環境に悪影響を与えない技術の創生は必要不可欠であると言える。中でも特に、化石燃料を用いた自動車や、発電などの技術は温室効果ガスの排出による環境への負荷が大きく、化石燃料を用いたエネルギー利用からの脱却、すなわち次世代型エネルギー社会の構築は急務である。世界各国の中でも日本は化石燃料由来のエネルギーへの依存度が高く、次世代エネルギーの導入拡大に注力している。「エネルギー革新戦略」は我が国で策定された次世代エネルギー導入拡大に向けた戦略で、関連技術の中でも、二次電池はエネルギー変換効率の高い、エネルギー貯蔵デバイスとして強い関心を集めている。「エネルギー革新戦略」の一つの柱には、モーターでエンジンを補助するハイブリッド自動車HVや次世代自動車、すなわち燃料電池自動車:FCVや電気自動車:EVの普及が盛り込まれている^[1]。特にEVは世界各国の自動車メーカーからの市販化が相次ぎ、市場規模は現在も拡大の一途を辿っている^[2]。また、我が国で、2011年3月におきた東日本大震災から、早くも10年近くが経過しようとしているが、この災害以降、従来温室効果ガスを排出しないことから将来のエネルギーソースとして有望視されてきた原子力発電の安全面に対する見直しを求める声が強くなっており、現在も依然として原子力発電廃止を求める国民の声がよく聞かれる。そのため、自然由来の太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギー利用拡大に対する関心が高まっているが、それらの自然エネルギーは天候などの影響から時間に対する出力変動が大きいことでも知られており、大量導入に伴って系統運用上の不安定性が増加するなどの懸念も生じている。二次電池は、この不安定なエネルギーを一時的に貯蔵・出力することで平滑化する、エネルギーバッファとしての大型定置電源用としての応用も期待されており、一部実用化されている^[3-5]。

二次電池のうち、リチウムイオン電池はそのエネルギー密度の高さから、スマートフォンなどの小型機器をはじめとして、あらゆる機器において既に普及している。その一方で、リチウムイオン電池に用いられるリチウムはレアメタルであり、リチウムイオン電池は従来のものと比較して高コストである。さらに、リチウムの価格は上述の電気自動車の急速な需要拡大に伴って急速に高騰しており、2016年ごろに最高額を更新している^[6]。近年、中国におけるEV普及がある程度進んで価格はまた落ち着いた傾向を示しているが、今後各国において化石燃料を使用しない自動車を一定比率以上販売することを定めた、ゼロエミッションビークル規制(ZEV規制)採択の動きが強まっており、我が国でも2018年策定のエネルギー基本計画では、2030年までに新車販売に占める次世代自動車の割合を5-7割にすることが目標として定められており^[7]、今後急速に価格高騰が起こる可能性は否定できない。また、リチウムの化学安定性に伴う安全性の低さは、発火などの事故を引き起こすとして、しばしば問題点として議論されている^[8]。

1.2 二次電池の要求性能

1.1 節でも述べたように、電池は近年のあらゆる機器に搭載されるようになった。用途の拡大に伴って、その用いられる用途ごとに求められる性能は多様化している。2010 年に策定された NEDO の「電池技術開発ロードマップ (Battery RM2010)」では、運輸部門・民生部門・産業部門の用途を想定の上、それぞれの用途ごとに求められる性能によって 7 つのタイプに分類し、それらを「エネルギー密度指向型」、「出力密度指向型」、「寿命指向型」の 3 つに大別している^[9]。またさらに 2013 年に改訂された Battery RM2013 では、上記の用途のうち需要の高まりを見せる自動車用電池、定置用電池においてさらに細分化したロードマップを制定している。RM2013 の自動車用電池ロードマップは一般に自動車用に求められる 5 年・10 万 km の動作保証が必要であると想定して作製されており、より市場への普及を意識したロードマップとなっている。寿命指向型電池の定置用途においても、系統安定用電源（エネルギーバッファ）としての用途を長周期変動用途と短期変動用途に分類したことや、導入コスト目標を代替手段との明確な比較とするなど（長周期変動用途の目標値を揚水発電の設置コスト 23 円/Wh とするなど）、これも普及を強く意識したロードマップとなっている^[10]。(Table 1.1, 1.2, Fig. 1.1)

数多くの応用分野の中でも特に電気自動車用途は、エネルギー密度、サイクル寿命、出力密度それぞれにおいて、非常に高いレベルを要求する用途であり、現在の技術水準と、市場が求めるレベルの間には大きな差異がある。本論文執筆時現在において、依然として二次電池の性能は要求されるレベルには、特にエネルギー密度やコストの観点から到達しておらず、化石燃料を用いた従来型自動車の航続距離には大きく遅れをとっているか、あるいは長距離を走行可能であるとされているものでも、車両価格が従来のものと比較して非常に高くなっている。近年の開発動向としては、電気自動車への以降期間までの代替として、エンジンとモーターを組み合わせたハイブリッド自動車が広く普及を始めており、近年ではエンジンを発電のみに用いてモーターのみで走行するシリーズ式ハイブリッドや、外部充電に対応したプラグインハイブリッドなどの普及も始まっている。このように、電池性能は市場へ普及する製品にも影響を及ぼす非常に有用なコンポーネントの一つである。しかし、上述した RM2013 中においても、2020 年代以降におけるエネルギー密度の目標値はリチウムイオン電池のエネルギー密度において現行の利用形態における限界とされる 250 Whkg^{-1} 以上に設定され、今後リチウムイオン電池に代わる革新電池の開発が求められている。

Table 1.1 用途ごとの要求性能による電池の分類^[8]

指向する電池性能	分類	主用途	展開可能用途
エネルギー密度指向型	タイプ① ・エネルギー密度向上 ・出力密度向上 ・カレンダー寿命向上 ・コスト削減	・EV ・電動二輪	フォークリフト/UPS/無線基地局用バックアップ /通信ビル用バックアップ/エレベーターバックアップ /投光機/溶接機/フロアマシン/放送用カメラ・スピーカー/道路鉄 /ゴルフカート/高所作業車
	タイプ② ・エネルギー密度向上 ・サイクル寿命向上 ・コスト削減	・フォークリフト	UPS/ATM用バックアップ/無線基地局用バックアップ /通信ビル用バックアップ/エレベーターバックアップ/投光機 /溶接機/高所作業車/フロアマシン/放送用カメラ・スピーカー /道路鉄/ゴルフカート
	タイプ③ ・現状で要求性能はほぼ満たされており、特定の開発要素はない	・PC ・携帯電話 ・デジタルビデオカメラ	ハンディターミナル/コードレス電話 /デジタルオーディオプレーヤー/携帯ゲーム/携帯TV・DVD /業務用ハンディプリンタ/電動歯ブラシ/ロボット(介護) /電動式玩具/電動アシスト自転車/業務用ロボット(警備) /電動式車椅子(シニアカー)
出力密度指向型	タイプ④ ・エネルギー密度向上 ・出力密度向上 ・カレンダー寿命向上 ・コスト削減	・HEV/PHEV ・ディーゼルHEV鉄道車両 ・油圧式HEVショベル	電動工具(プロ使用)/除雪機(HEV)/UPS/ATM用バックアップ /ハイブリット照明/セキュリティ用防犯システム/直流電源装置 /AGV/AED(院内使用)/電動工具(一般使用)
	タイプ⑤ ・カレンダー寿命 ・コスト削減	・UPS	ATM用バックアップ/ハイブリット照明 /セキュリティ用防犯システム/直流電源装置/AGV /電動工具(一般使用)
寿命指向型	タイプ⑥ ・カレンダー寿命向上 ・コスト削減	・無線基地局用バックアップ ・通信ビル用バックアップ	ATM用バックアップ/エレベーターバックアップ/投光機/溶接機 /フロアマシン/放送用カメラ・スピーカー/道路鉄/ゴルフカート /高所作業車
	タイプ⑦ ・サイクル寿命向上 ・カレンダー寿命向上 ・コスト削減	・出力安定化(風力発電等) ・系統安定化 ・施設工場向け電力蓄電システム(負荷平準化) ・住宅向け蓄電システム	フォークリフト/エレベーターバックアップ/投光機/溶接機 /フロアマシン/放送用カメラ・スピーカー/道路鉄/ゴルフカート /高所作業車

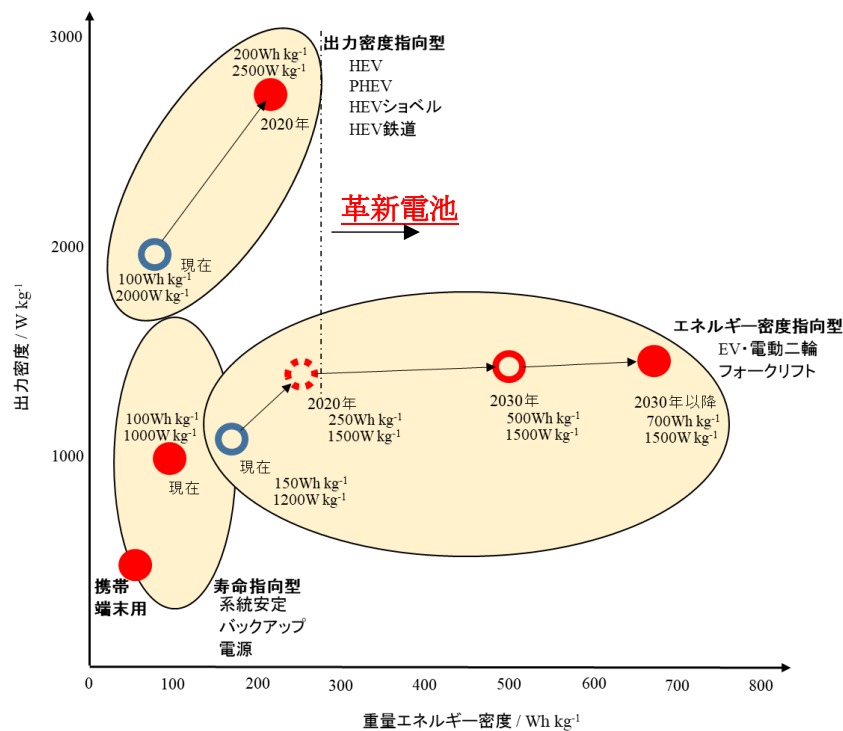
Fig. 1.1 用途ごとの要求性能による電池の分類^{[9][10]}

Table 1.2 用途ごとの寿命・価格に対する要求性能^[9]

用途			現状	2020年頃	2030年頃	2030年以降
エネルギー密度 指向型	EV	サイクル寿命	500-1000	1000-1500		1000-1500
		カレンダー寿命	5-10年	10-15年		10-15年
		コスト	100-150円/Wh	20円/Wh	10円/Wh	5円/Wh
	フォークリフト	サイクル寿命	500-1000	2000-4000		
		カレンダー寿命	5-10年	8年		
		コスト	100-150円/Wh	20-80円/Wh		
	携帯機器	サイクル寿命	500-1000	現状性能は要求性能をほとんど満たしている		
		カレンダー寿命	5年			
		コスト	50円/Wh			
出力密度 指向型	HEV PHEV	サイクル寿命	2000-4000	2000-4000		
		カレンダー寿命	5-10年	10-15年		
		コスト	100-150円/Wh	20円/Wh		
	UPS	寿命	5-10年	15年		
		コスト	100-150円/Wh	20-80円/Wh		
寿命 指向型	長周期変動 系統安定	寿命	10-15年	20年	20年	
		コスト	50-100円/Wh	23円/Wh	更なる低コスト化	
	短周期変動 系統安定 @20min放電	寿命	10-15年	20年	20年	
		コスト	200円/Wh	85円/Wh	更なる低コスト化	
	中規模定置	寿命	10-15年	15年	20年	
		コスト	50-600円/Wh	更なる低コスト化		
	家庭用 二次電池	寿命	5-10年	15年	20年	
		コスト	100-250円/Wh	更なる低コスト化		
	無線基地 バックアップ 電源	寿命	10-15年	15年	20年	
		コスト	200-400円/Wh	更なる低コスト化		

1.3 革新電池の開発動向

1.1 節, 1.2 節でも述べたように, その高いエネルギー密度からリチウムイオン電池は広く用いられてきたが, 今後更なる高エネルギー密度化, 低コスト化, そして高安全化にむけて現在のリチウムイオン電池を上回る性能の革新電池を開発する必要性がある. 現在の革新電池の研究動向としては大きく分けて, 現行のリチウムイオン電池の改良, もしくは原理的にリチウムイオン電池とは異なった電池系を用いる二つの方針がある. 前者は, 電解液に水溶液を用いる水系リチウムイオン電池などの高安全・低コスト型の研究と, 負極に金属リチウムを用いるリチウム金属負極電池やリチウム-硫黄電池に代表される, 高エネルギー密度正極材料を用いた電池系などの高エネルギー密度型の研究に分かれる. 後者は, 正極に大気中の酸素を用いる金属-空気電池や, キャリアイオンにリチウム以外のイオンを用いる, ナトリウムイオン電池, カリウムイオン電池, フッ化物イオン電池, マグネシウムイオン電池, 亜鉛イオン電池, アルミニウムイオン電池, カルシウムイオン電池などが研究されている.

1.3.1 水系リチウムイオン電池

リチウムイオン電池は一般に有機電解液を用いている。これは有機系電解液が広い電位窓を持ち、高い電池電圧を実現できるためである。その一方で、有機溶媒のコスト問題や、有機溶媒が可燃性であることにより、短絡等が発生した際に発生した熱量によって発火するケースがあるなどの安全問題がある。

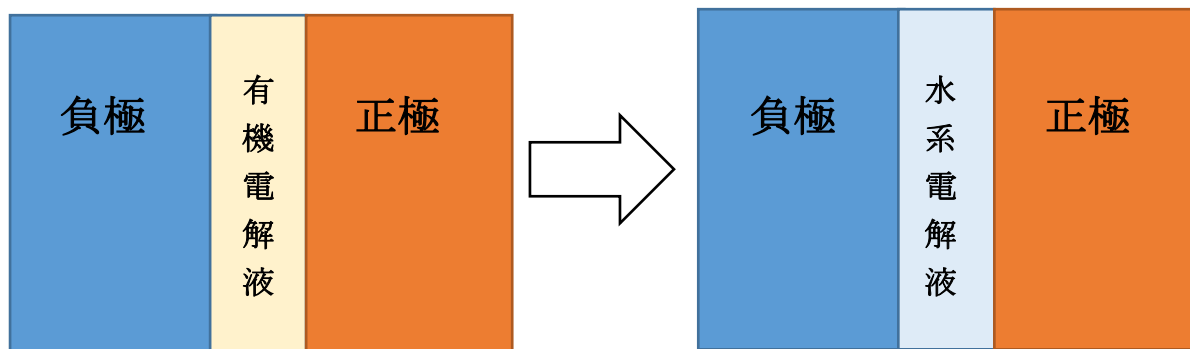


Fig. 1.2 水系リチウムイオン電池の概略図

鉛蓄電池やニッケル水素電池などの水溶液系を用いる電池は一般にリチウムイオン電池よりも低コストかつ安全性が高く、リチウムイオン電池が普及した現在であっても自動車の電装駆動用バッテリーや一部のハイブリッド自動車、大型蓄電システムにも採用されている^[4,11]。しかし、水はその電位窓が 1.23 V 程度と非常に狭く、構築可能な電池電圧が低いことに問題がある。リチウムイオン電池に水溶液系を普通に適用しようと考え、水の還元電位が pH によっても変動するが 2.21 ~ 3.04 V vs. Li/Li⁺と、リチウムイオン電池で一般に使用されている負極材料の作動電位からは程遠い。電解液の電位窓内において、高電位で動作する負極である、LiV₃O₈ と、LiCoO₂ 正極を組み合わせたフルセルの報告例があるが、その電池電圧は、その他の水溶液系の例に漏れず、1~1.2 V 程度の電圧にとどまっておる (Fig. 1.3)、リチウムという高価な材料を用いる電池系としては魅力がなく、これまであまり研究されてこなかった^[12]。

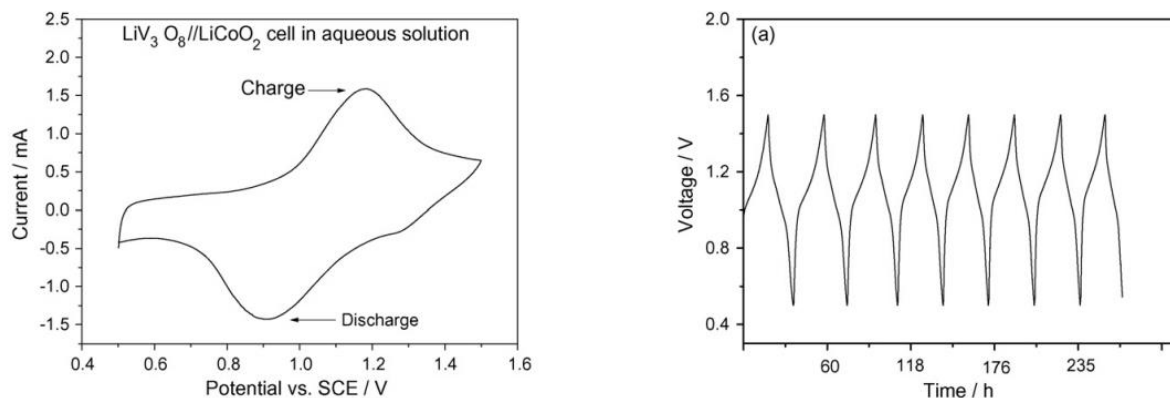


Fig. 1.3 LiV₃O₈/LiCoO₂ 水溶液系リチウムイオン二次電池の充放電プロファイル^[12]

近年の大きなブレイクスルーとして、電解液に高濃度水溶液を用いた水系リチウムイオン電池がある^[13]。水溶液を高濃度化すると、水分子とリチウムイオンとが高い割合で会合し水分子の安定性を高める効果がある。特に水分子とリチウムイオンの分子数を近い数にした、超高濃度水溶液は“Water in Salt”，あるいは“Hydrate melt”と呼ばれており、水和したリチウムイオンと、アニオンによって構成された常温イオン液体状の性質を示す。最大 21 mol/kg($\text{H}_2\text{O}/\text{Li} \approx 2.65$)にした際には、電解液の還元電位が 1 mol/kg の際の水素発生電位 2.63 V vs. Li/Li^+ から 1.9 V vs. Li/Li^+ まで低電位側にシフトする。また、酸化側の酸素発生に 대해서も濃度を上げることで各段に低減する。これによって、水系であっても電解液の電位窓を 3V 程度担保でき、従来の水系電池の中では高エネルギー密度な電池系を構築することが可能となる^[13,14]。実際の電池系としては、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$ 系が報告されており、平均電池電圧 2 V 程度と従来の水溶液系の二倍の電池電圧で動作することが報告されている(Fig. 1.4)。

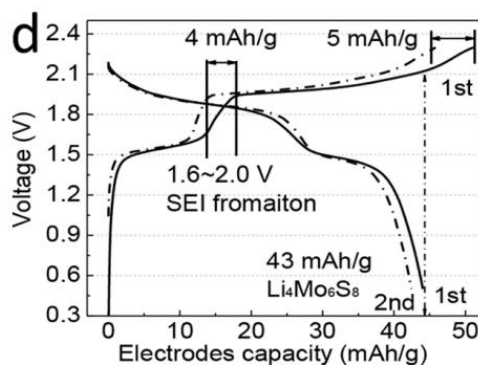


Fig. 1.4 リチウム・水系電解液における $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Mo}_6\text{S}_8$ セルの動作^[13]

また、上記の高濃度水溶液技術を基本として負極表面に有機系ゲルポリマー被膜を形成することによって電位窓が 4 V 級まで担保されたという報告もある。この系では負極に従来のリチウムイオン電池系で用いられていたグラファイトを用いることによって、 LiVPO_4F や LiMn_2O_4 を正極に用いた 4 V 級セルが動作可能であるとしている^[14]。(Fig. 1.5)

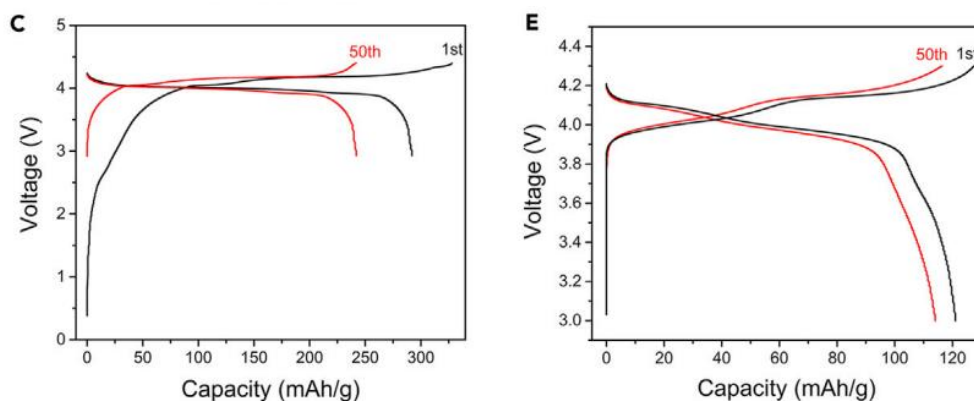


Fig. 1.5 ポリマー人工 SEI を用いた水系電解液における電極動作
(左) $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Graphite}$ (右) $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Graphite}$ ^[14]

以上より、水系リチウムイオン電池は、高濃度電解液という新たな設計指針の元、今後現行のリチウムイオン電池で用いられてきた材料の転用も視野に入れて、展開していくと考えられる。

1.3.2 リチウム金属負極電池

リチウム金属は金属負極材料の中でも最も軽く、非常に高いエネルギー密度(3860 mAhg^{-1})をもつ。さらに、標準電極電位 -3.05 V vs. SHE は数ある負極材料の中でも最も低いことから高い電池電圧を実現でき、リチウムイオン電池開発当初から注目を集めていた^[15]。

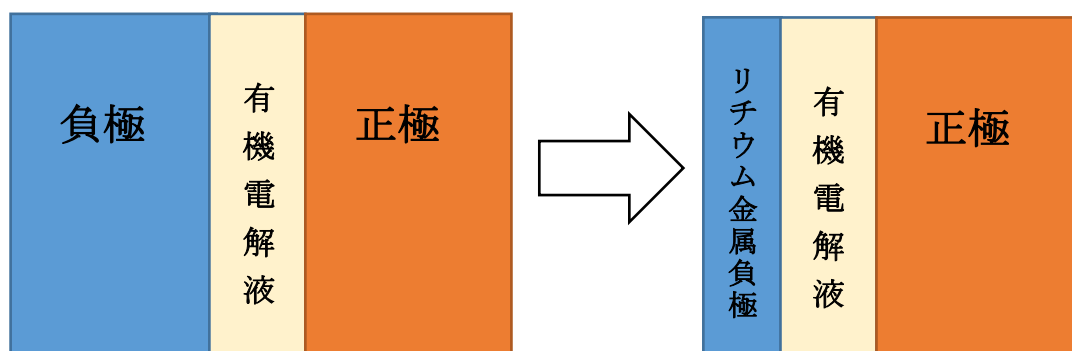


Fig. 1.6 リチウム金属負極電池の概略図

その一方で、リチウム金属析出時のデンドライトの成長による短絡・発火事故や、負極からのデンドライトの剥離（デッドリチウムの生成）によるクーロン効率の悪さが問題とされ、今日に至るまで実用化には至らなかった^[16](Fig. 1.7)。

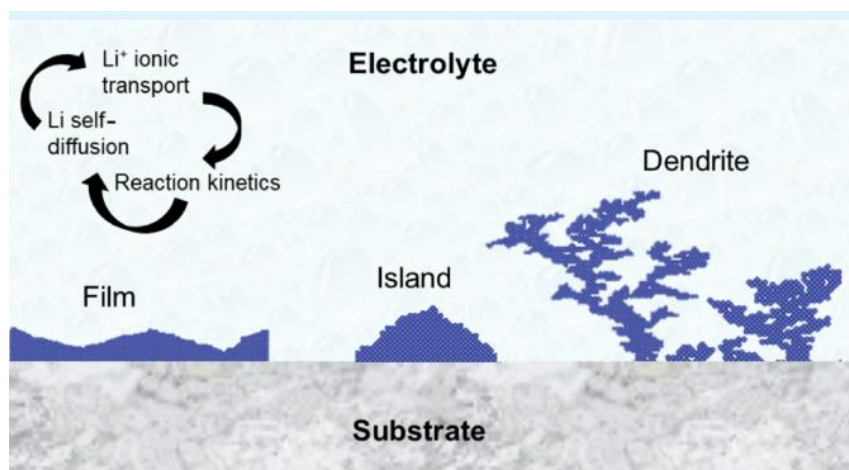


Fig. 1.7 リチウムの析出形態^[16]

近年、高濃度電解液の使用^[15]や構造加工を施したセパレータ^[17]の利用、もしくは集電体構造の工夫^[18]などによってデンドライトの析出形態が制御されるという報告がある。これは、電極界面における反応速度論的な効果が要因であるとの報告があるものの、依然として詳しいメカニズムについては諸説がある。現状、数ある革新電池系の中では現在のリチウムイオ

ン電池系に近いことから、比較的実用化に近いと考えられる。しかしながら、それぞれの技術は実際に電気自動車などの用途にはサイクル経過時の劣化が抑えきれないことから、今後複数の技術の組み合わせによる改善が必要であると考えられる。

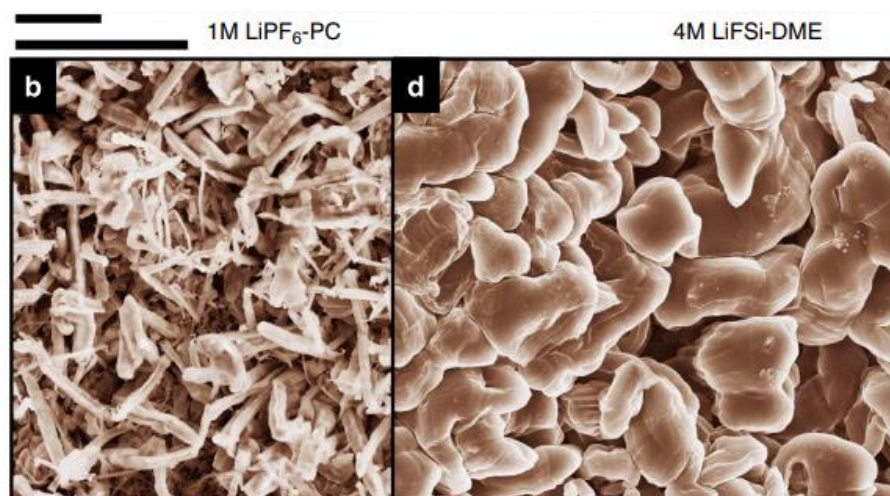
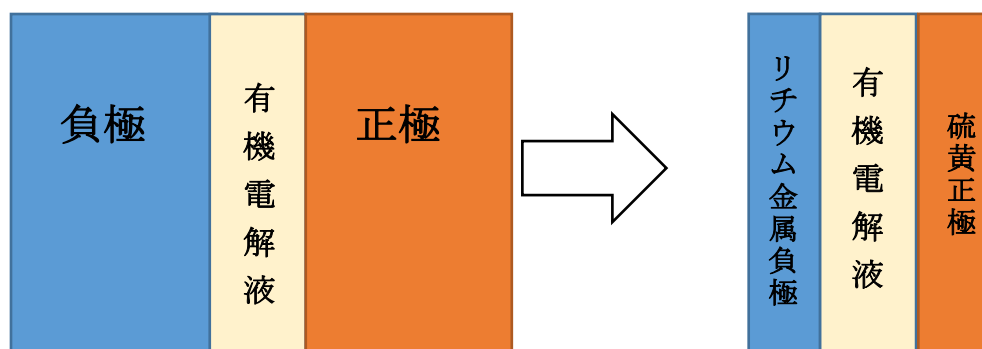


Fig. 1.8 高濃度電解液によるリチウムデンドライトの抑制^[15]

1.3.3 リチウム硫黄電池

リチウムイオン電池の大容量化にむけて様々な電極材料が研究開発されている一方で、 1000 mAhg^{-1} 以上の高容量を示す電極材料は、反応電位の低い合金系負極もしくはリチウム金属負極が大半を占める。リチウムイオン電池の容量は、正負極間でリチウムイオンをやり取りするため、正極と負極どちらかだけのエネルギー密度の向上だけでは、電池の内部の半分の部分の密度が上がるに過ぎない。このため、負極側に高いエネルギー密度の電極を用いるだけでは、効果が半減してしまう。今後電池全体のエネルギー密度を向上させるためには正極材料側のエネルギー密度を負極に近いレベルまで向上させる必要がある。

大きなエネルギー密度を持つ正極材料の代表が硫黄 : S である。硫黄は 1672 mAhg^{-1} と非常に高い容量と、 2 V vs. Li/Li^+ 程度の比較的高い電位における反応によって高いエネルギー密度を実現可能である(Fig. 1.9, 1.10)。



※負極に高容量負極,
正極に Li_2S を用いるケースも

Fig. 1.9 リチウム硫黄電池 概略図

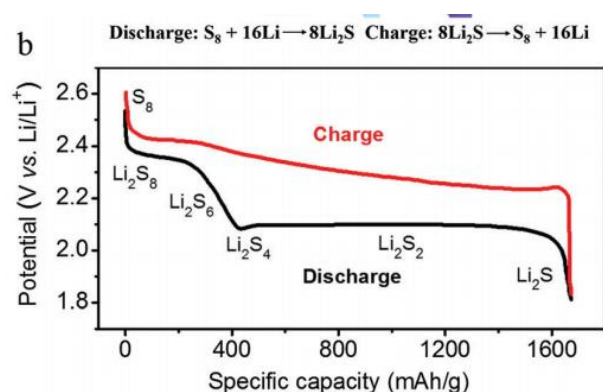
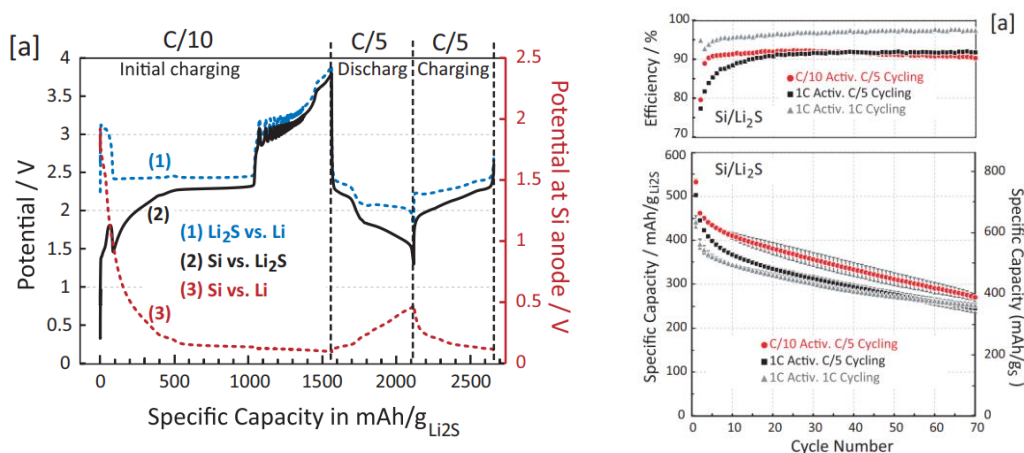


Fig. 1.10 リチウム硫黄電池 充放電プロファイル^[19]

しかし、硫黄の絶縁性や体積変化による硫黄の利用率の低下や、硫黄の還元生成物であるリチウムポリスルフィド： LiS_x が電解液に溶出するという問題点がある。現在電解液への添加剤や、硫黄の担持方法の改善、高濃度系電解液の中でも特に溶媒和イオン液体と呼ばれる種類の溶媒-リチウム塩錯体を用いた手法によって溶出抑制が盛んに研究されている^[16]。

また、この電池系は上記の設計思想上、負極には大容量負極を用いることが想定されている。正極にリチウムを含まない硫黄を用いる場合、負極にはリチウム金属を用いることが必要だが、この問題点と対策は上記の 1.3.2 項で述べたとおりであり、正極と負極両方を同時に対策することが必要な難しい電池系である。この観点からは、やや容量にデメリットがあるものの、正極に Li_2S などのリチウム含有硫黄化合物を用いることによって、負極にデンドライト析出など、リチウム金属が持つ問題点を一部緩和可能なシリコン： Si (4200 mAhg^{-1})などの大容量リチウム非含有型負極材料を用いることができると期待されているが、未だサイクル特性に難がある。^[20]

Fig. 1.11 $\text{Li}_2\text{S}/\text{Si}$ フルセルの充放電プロファイルとサイクル特性^[20]

1.3.4 金属空気電池

金属空気電池は、正極に大気中の酸素、負極に金属を用いた電池である。一次電池としての歴史は古く、現在も補聴器用電池などで亜鉛-空気一次電池は市販化されている。金属空気電池最大の特徴は、正極材料を電池セルの中に組み込まなくてよいためセル内部をほぼ負極材料のみで満たすことが可能であり、理論上あらゆる化学電池の中でも最大のエネルギー密度を有している^[21]。

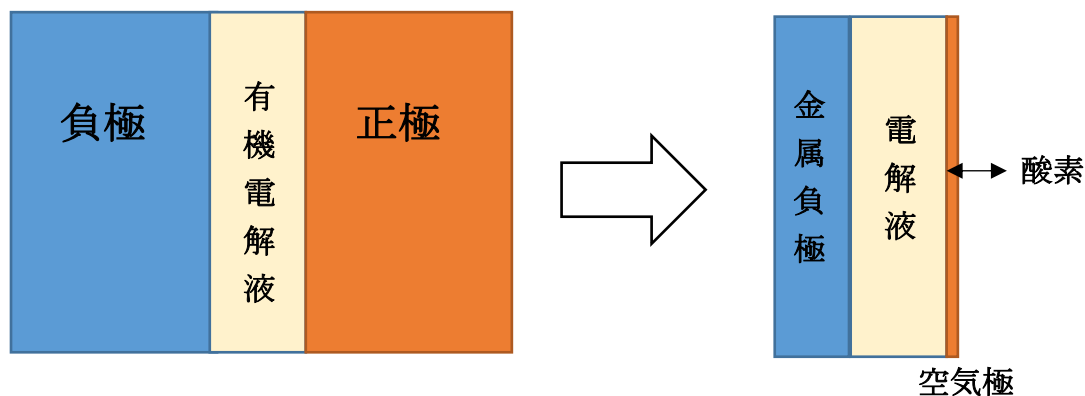


Fig. 1.12 金属空気電池 概略図

課題としては、正極側の空気極と呼ばれる反応相における酸素還元反応（金属酸化物の生成反応）と酸素発生反応との間の過電圧が非常に大きいことがあり、二次電池動作には空気極上に担持する触媒がキーポイントであるとされている。また、酸素よりも遥かに反応性が高い添加剤を経由して、反応を起こすレドックスメディエータも近年よく研究されている。さらに、前述までと同様に金属負極を用いることによる安全性・耐久性の問題も依然として残されている。実際使用する際には、セルを直列、あるいは並列にして電圧・容量を稼ぐ必要があるが、この際に酸素を供給するための空気極の配置が構造上複雑になり、実質上のエネ

ルギー密度が低下するという問題もある。

現在，金属空気電池として研究がおこなわれている金属負極には様々な種類があり，リチウムなどの1価の金属^[22,23]に限らず従来から一次電池として使用されてきた亜鉛^[24]や，アルミニウム^[25]，マグネシウム^[26]，そしてカルシウム^[27]なども研究されている．もちろん，リチウム金属やその他の標準電極電位が水の分解電位よりも低い金属種については基本的に有機溶媒を用いる必要があるが，亜鉛やアルミニウムなどの比較的標準電極電位が貴な金属種は高濃度アルカリ系水溶液中で電池動作が可能である^[24,25]．リチウム系に関しては依然 1~2 V の充放電間過電圧が存在するものの，高い放電電位を達成できる点が有望視されている．現在の研究動向だが，リチウム空気電池などの有機電解液を用いるものについては電解液の改善手法や^[22]，レドックスメディエータと呼ばれる空気極上での Li_2O の再還元を促進する手法^[28]が検討されている．また，電解液種に関わらず，空気極上の触媒物質に関しては重要な検討項目であり，従来であれば固体高分子型燃料電池と同様にコスト面では問題のある触媒種が広く使用されてきたが，近年は貴金属を含まない低コストな触媒なども研究されている^[29]．他の金属空気電池の中では，亜鉛空気電池がその放電電位は負極の影響を受け比較的低電圧なものの，充放電間過電圧が比較的低く，最近では NEDO の「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発 (RISING2)」にも計画の柱として採用されるなど注目が集まっている^[30]．

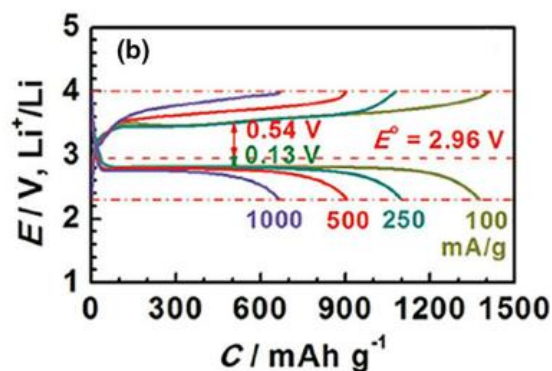


Fig. 1.13 Li- O_2 セル充放電プロファイル(RuO_2 系触媒)^[31]

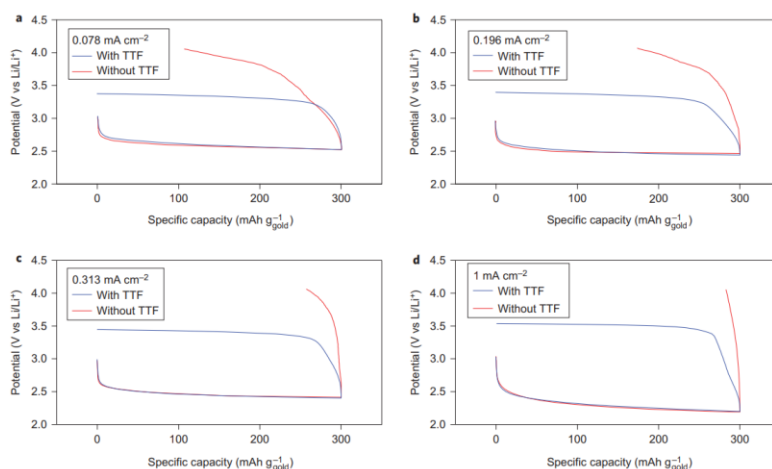


Fig. 1.14 TTF レドックスメディエータ導入による Li- O_2 セル充放電プロファイル^[28]

1.3.5 ナトリウム・カリウムイオン電池

リチウムイオン電池の急速な普及に伴う価格高騰やリチウムの資源問題は前述の通り社会問題となっている。そこで、近年リチウムイオンからの脱却を目指し、様々な代替イオン種が検討されている。中でも、ナトリウムやカリウムはリチウムと同じく1価のイオンであることから反応性が高くリチウム同様高速反応が期待できる^[32,33]。またさらにナトリウムやカリウムは地球上に存在する資源量が非常に豊富であり、コスト面、元素戦略の面で優れている。その一方で、ナトリウムやカリウムはリチウムと比較してさらに反応性が高く安全面では疑問視する声もある。

正極材料には、基本的にリチウムイオン電池と同様の設計思想で層状化合物^[34]やポリアニオン系化合物^[32]など幅広い材料設計が可能である。さらにナトリウムをキャリアイオンとした系では、リチウムイオン電池では使用できなかった材料系がナトリウムイオン電池では使用可能であるという例も報告されており^[35]、学術的に見ても未だ興味の尽きない電池系である。しかしながら、いずれのキャリアイオンについてもリチウムと比較して非常に大きなイオン半径を持つことから、材料設計はリチウム系と比較するとやや難しい傾向にある。

また、負極材料には、理想的には金属負極を用いることがエネルギー密度の観点から好ましいが、リチウム同様デンドライトの危険性があることや、短絡時の危険性がリチウム以上に高いことから現在のところ難しいと考えられる。負極材料の研究例としては炭素系負極材料（ハードカーボン）^[36,37]やリン化合物^[38,39]などが用いられている。これらの電極材料を用いると、リチウム系と同等、あるいはそれよりも小さなエネルギー密度となってしまうため、これらの電池系はコスト面を中心とした戦略であり、エネルギー密度が求められる電気自動車などの応用ではなく、コストを重視する、大型蓄電用途への応用が期待される。

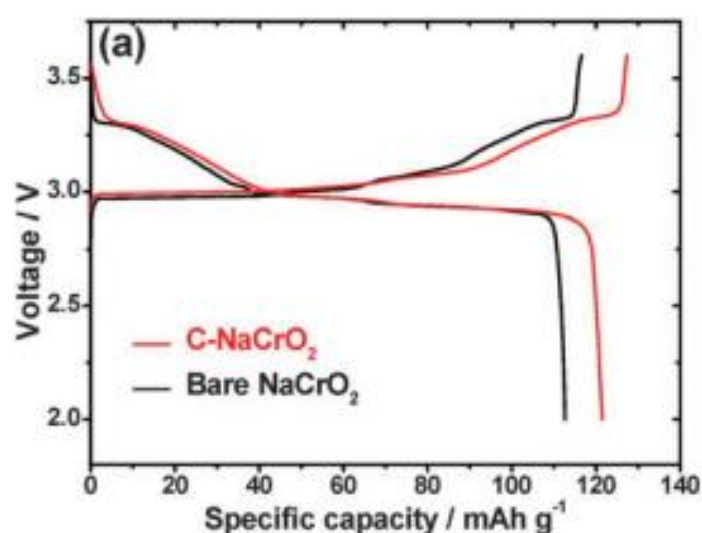


Fig. 1.15 NaCrO₂の充放電プロファイル^[35]

1.3.6 多価イオン電池

多価イオン電池は一般に2価以上の電荷を持つキャリアイオンである，アルミニウムイオンやマグネシウムイオン，そしてカルシウムイオンなどを用いる電池の総称である．これらの電池系は，1.3.5.で述べたナトリウムイオンやカリウムイオンを用いるものと同様に，地球上に多量に存在する資源であるため，コスト面，元素戦略の面で同様なメリットを持つ．またさらにマグネシウム，カルシウム，アルミニウムは融点が645 °C，839 °C，660 °Cであり，リチウムの融点180.5 °Cと比較して高いことから，化学種の安定性が高いことが考えられ，熱暴走時などにおいても優れた安全性を示す^[40]．また，正極材料に着目して電極材料の容量を考えると，多価イオンキャリアは1つのイオンが2，もしくは3電子分の電荷を輸送するため，正極材料内のカチオン挿入サイトが限られている場合には1価のイオンと比較して大きな容量を示す可能性がある^[41]．また，金属負極のエネルギー密度に関しても，リチウムと比較して重量当たりのエネルギー密度では劣るものの，体積当たりのエネルギー密度で考えればリチウムと同等，もしくは上回るエネルギー密度を持つことが知られている．

(1) アルミニウムイオン電池^[42]

アルミニウムはあらゆる金属負極の中でも最も高い体積あたりのエネルギー密度を持つことから，負極にアルミニウムを用いたアルミニウムイオン電池が注目を集めている．アルミニウムは主に塩化物と錯イオンを作りやすいことから，塩化物を含む有機系，もしくはイオン液体系電解液中において可逆的な溶解析出が報告されている．しかしながら，塩化物を含む電解液を用いるために電解液の酸化耐性が低いことや，アルミニウムの標準電極電位が-1.67V vs. NHE と高いことから電池電圧を高くできないという問題がある．

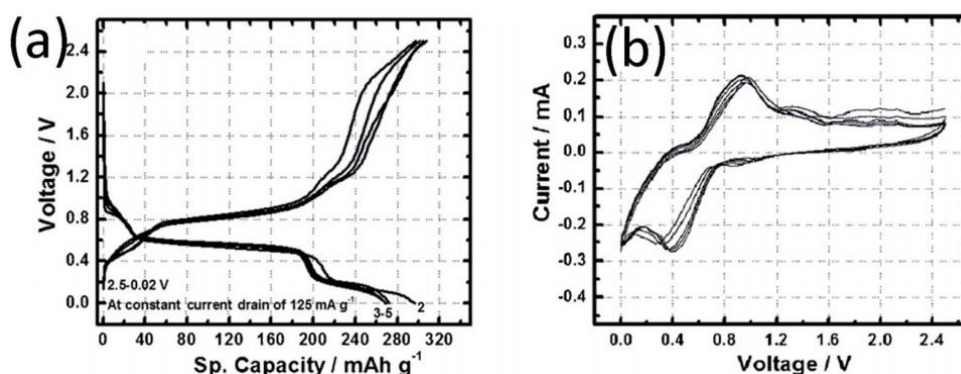


Fig. 1.16 Al 系における V_2O_5 の充放電プロファイル
($AlCl_3/[EMIm]Cl$ 系イオン液体系電解液)^[42]

(2) マグネシウムイオン電池

多価イオン電池実現を妨げる問題の一つが、金属負極が電解液中で不働態被膜を形成し、金属負極の析出溶解反応の不可逆性が大きいことである。一方でマグネシウム金属電析の研究は古くから行われ、1950年代後半には MgBr_2 を用いた非水溶媒中における電析反応が報告され^[43]、さらにグリニャール試薬などの非常に反応性が高く金属表面の被膜形成を起こしにくい試薬も多く研究されている^[44]。この観点から、比較的低い標準電極電位を持つ多価イオン系金属負極を使用可能であるマグネシウムイオン電池が多価イオン電池の中では最も盛んに研究されている。また、マグネシウムイオンのイオン半径(0.86 Å)がリチウムのイオン半径(0.90 Å)よりも小さいことから、電極材料設計の面でも有望視されてきた。

しかし、電解液の酸化安定性の低さや低沸点の揮発性溶媒を用いることからグリニャール試薬系の溶媒は実用には適さないという問題も一部では指摘されており、近年は $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ /グライム系などの耐酸化性に優れた物が報告されているが^[45]、この系では溶解析出に伴う過電圧は大きく、実用化に向けては依然検討を進める必要がある。この観点に関しては、新たなアニオン種の開発という側面から、解決への道筋が示されており、 $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ や^[46] $[\text{B}(\text{hfip})_4]^-$ などが有力視されている^[47]。これらの電解液中では常温における析出溶解可逆性が高く、過電圧もまた低い。一方で、マグネシウムイオンの電荷密度が非常に高く、特に正極材料との静電相互作用の増加を招き、電極内部における拡散速度を十分に速くできないことも問題視されている。

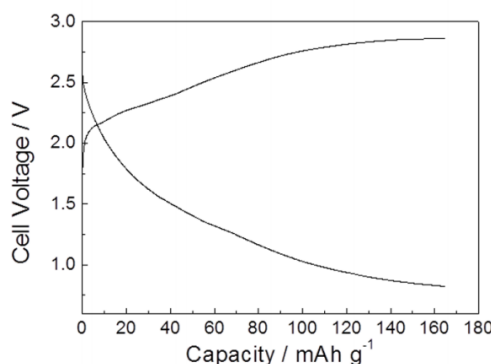
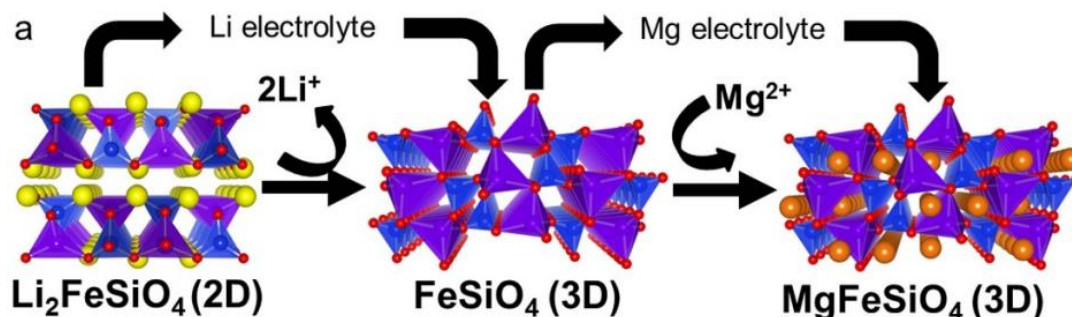


Fig. 1.17 MgFeSiO_4 正極の $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{G3}$ 電解液を用いた充放電^[45]

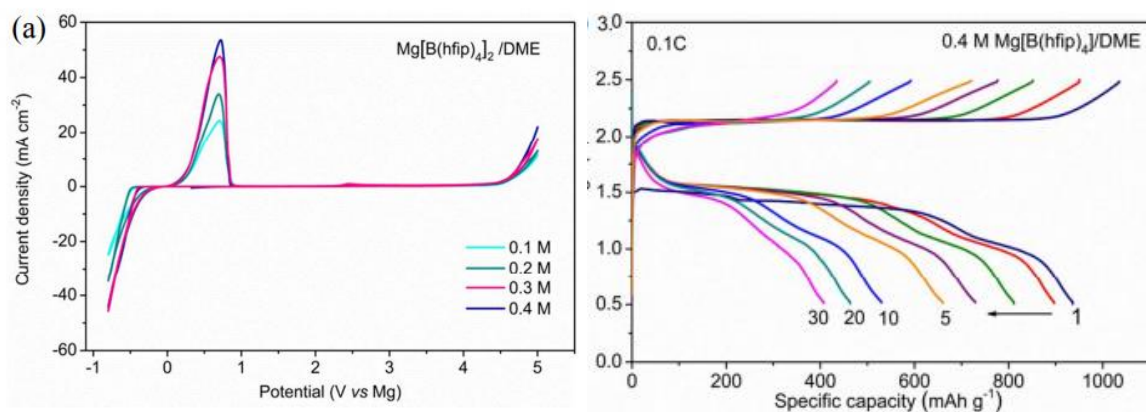


Fig. 1.18 $\text{Mg}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ を用いた Mg 析出溶解および Mg-S セル^[46]

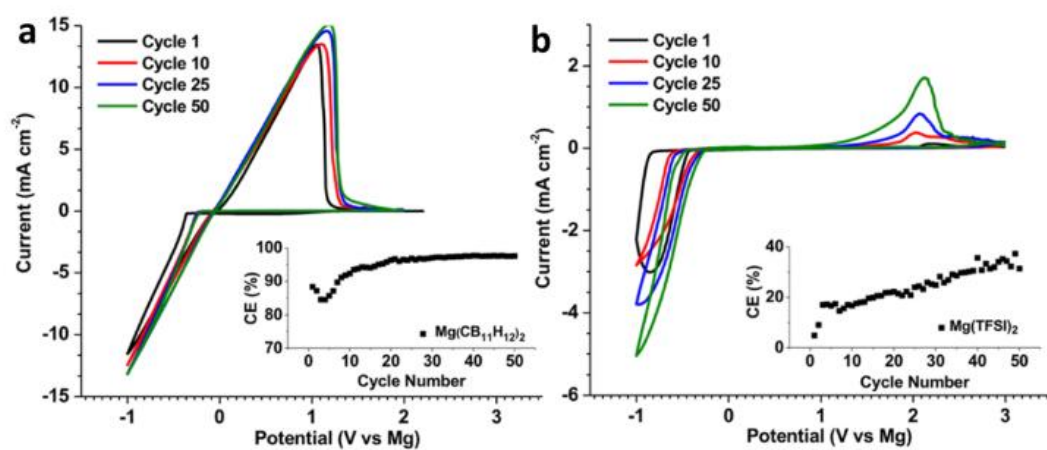


Fig. 1.19 (左) $\text{Mg}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})_2/\text{G4}$ および(右) $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{G4}$ を用いた Mg 析出溶解^[47]

(3) カルシウムイオン電池

カルシウムイオン電池は、カルシウムのリチウムに匹敵するほどの低い標準電極電位(-2.87 V vs. NHE)から高電池電圧を実現でき^[48]、カルシウムイオンが同価数のマグネシウムイオンよりも低い電荷密度をもつことから電極材料との静電相互作用が小さく、固相内で比較的高速に拡散可能であるために、高入出力特性が得られると期待されているが、電池を構築するのに必要な要素の各部分に大きな問題をいくつか抱えている。

(a) 電極材料

まず、正極材料についてはカルシウムのイオン半径 (1.12 Å) がリチウムよりも大きく、挿入脱離される結晶構造内にはある程度大きなサイトが必要となる^[49]。このことから正極材料の設計において結晶構造に制約があり、可逆的に挿入脱離可能な（サイクル特性が良い）材料の開発は非常に難航が予想される。近年では、層間に大きな空間を持つ層状化合物である、 α - V_2O_5 ^[50]や α - MoO_3 ^[51]、 Ca_xCoO_2 ^[52,53]に加えて、近年では内部に大きな内部空間をもつ層状以外の結晶構造を持つ材料、具体的にはホランダイト型 MnO_2 ^[54]、プルシアンブルー類似体 (PBA)^[55,56]などカルシウムイオンの可逆的挿入脱離の報告例が増加しつつある。

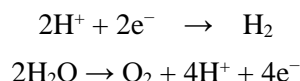
次に負極材料について、古くからエネルギー密度の高いカルシウム金属負極の特性については調査されてきた^[57]。しかしながら常温においてはいかなる電解液中でも析出反応よりも電解液の分解反応が優先的に進行してしまうという問題点がある。一部カルシウムアルコキシドの添加によって析出に成功したとする例もあるが反応が不安定で、1 回目の析出以降動作が確認できていない^[58]。しかし近年、電解液の研究が急速に進み、カルシウム金属の利用が可能な電解液系がいくつか提案された。詳しくは以下の電解液についての項で述べる。

(b) 電解液

カルシウムイオン電池用電解液には、一般には有機溶媒に電解質塩を溶解させたものが用いられる。厳密には有機溶媒だけでなく、イオン液体に電解質塩を溶解させたものも検討されている。

有機溶媒種には、リチウムイオン電池用にも用いられている溶媒種が用いられており、一例を挙げると、アセトニトリル (AN)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、テトラヒドロフラン (THF) などが使用されている (Fig. 1.6) ^[50,55,59,60]。これらの溶媒の特性を示すパラメータとしては、誘電率、最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO)、最高被占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO)、沸点 (引火点) などがある。誘電率は、高いほど電解質塩イオン対の解離を進行させ、高濃度で電解質塩を溶解させることができる。その一方で高誘電率溶媒は塩濃度の増加に伴う粘性の増加が強く、イオン伝導度を損なってしまうケースがある。このため、誘電率の低い DMC などの溶媒が低粘度を確保するために用いられている^[61]。有機溶媒種の中でも、AN は適度な誘電率を持ち、低粘度な溶媒であるために、カルシウムイオン電池用としては従来から使用されてきた。

LUMO, HOMO はそれぞれ最低空軌道, 最高被占軌道を表し, 有機溶媒で用いる場合にはそれぞれ還元耐性と酸化耐性を示している^[61]. 以下の Fig. 1.3 に, 電解液のバンド構造の模式図を示す. 水と有機溶媒を代表例にして考えると分かりやすいが, 水の LUMO よりも反応電位の低いものを用いる場合, 電子供与を受けることによって水素発生と共に分解してしまう. これが, 水の電気分解である. もちろん, 酸化側の HOMO を超える電位をかけると, 電子を放出して酸素発生と共に分解する.



電解液は, 電池の動作範囲において安定であることが求められるため, 酸化還元耐性の高い有機溶媒が一般に用いられているが, このバンド理論による電解液の酸化還元耐性の理解にはある程度限界があり, 厳密には有機溶媒であっても, 酸化還元共に分解電位よりも高いあるいは低い電位において電池動作が可能であることが知られている. これは電池反応には実際の所物質そのものの物理特性だけでなく, 過電圧などの反応速度論的な理解や, SEI の形成による電極表面の電子的不活性化など様々な要因が存在することが要因である.

そして, 沸点 (引火点) は安全性の観点で近年注目を集めるパラメータで, 言うまでもなく安全性のためには高沸点, 高引火点 (あるいは非引火性) の溶媒が好ましい.

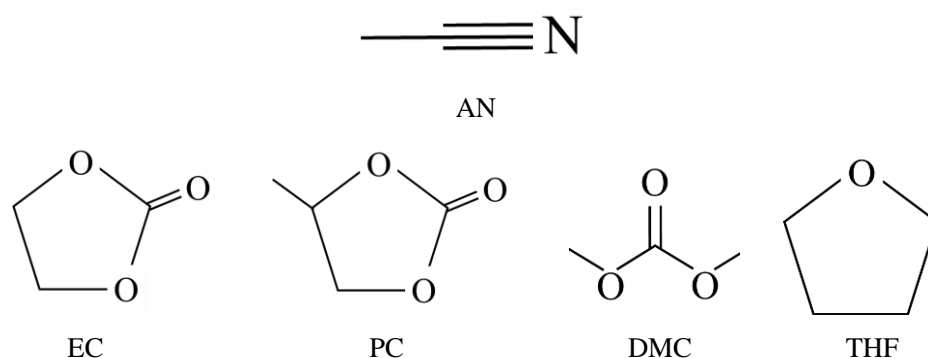


Fig. 1.20 有機溶媒種

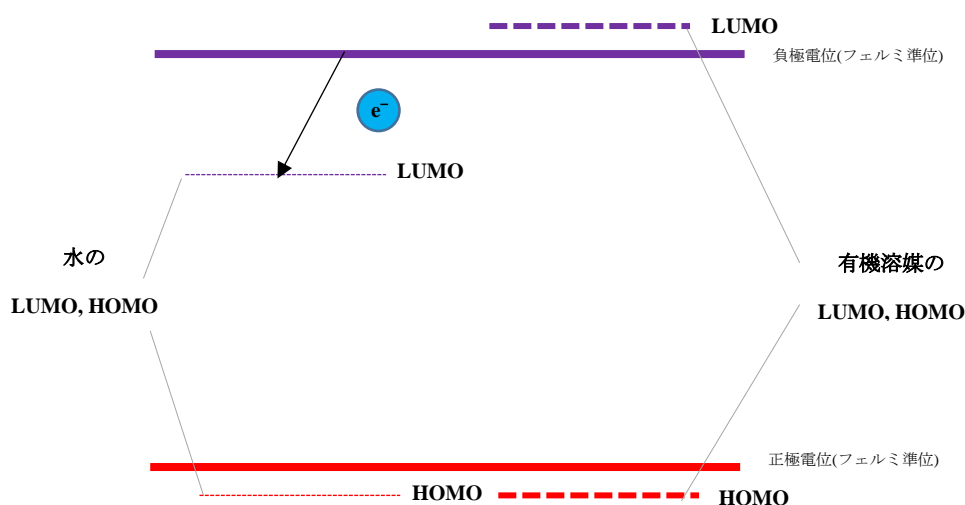


Fig. 1.21 電解液の HOMO, LUMO

電解液を構成するもう一つの要素が電解質塩である。電解質塩はカルシウムイオンとアニオンからなり、アニオンにはビス（トリフルオロメタンスルホン）イミドイオン： $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, TFSI^[55]、トリフルオロメタンスルホン酸イオン： CH_3SO_2^- , Tf^[62]、過塩素酸イオン： ClO_4^- ^{[50][52]}などが従来用いられている。最近の研究では、テトラフルオロホウ酸イオン： BF_4^- ^[59]やヘキサフルオリン酸イオン： PF_6^- ^[56]なども研究されている。しかしながら、前項でも述べた構造不安定性の問題から、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ や $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ は脱水よりも塩の分解が進行するという問題がある^[63]。また、 ClO_4^- イオンについても乾燥時に爆発などの危険性がある。このことから、リチウム系で用いられる LiBF_4 は非水系プロセス（水和物を生成しないプロセス）によって生産されたものが現在では使用されている。しかしながら、カルシウム系は未だ市場規模は皆無であり、リチウム系のように電池グレード（低水分グレード）の電解質塩試薬を入手することは困難であることも研究が難しい要因の一つである。

カルシウムイオン電池の研究において、電解液の問題は最も大きな問題の一つであった。特に、カルシウム金属という卑な電位における負極を使いこなすためには、良好な還元耐性をもった電解液の創生が必要不可欠である。

前述した $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ を用いた電解液系では、75°C–100°C程度の中温域下であれば可逆的に溶解析出反応が進行するという報告がなされた^[59]。筆者らの別文献によれば、表面にフッ化カルシウムを主成分とし、 CaB_xO_y を含んだ安定なイオン伝導性表面被膜(Solid Electrolyte Interphase: SEI)が形成されているという報告があり^[64]、これを形成した基板上においては、従来 Ca 金属の析出溶解が不可能であるとされてきた $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ 系においても、1 サイクルのみの報告ではあるものの、Ca 金属の析出溶解が確認されている。しかしながら、 TiS_2 などの Ca 金属と比較すると比較的高電位で用いた際にも多量の CaF_2 が活物質を覆うように生成するという問題点や、従来電解液では通常通り挿入反応が起きていても、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ を用いると理論容量を超えて副反応由来のプラトーが見られるなどの現象が観測されている^[65]。

BF_4^- というアニオン自体は還元安定性に優れたアニオンであるため、この副反応の反応機構は現在のところよく分かっていない。

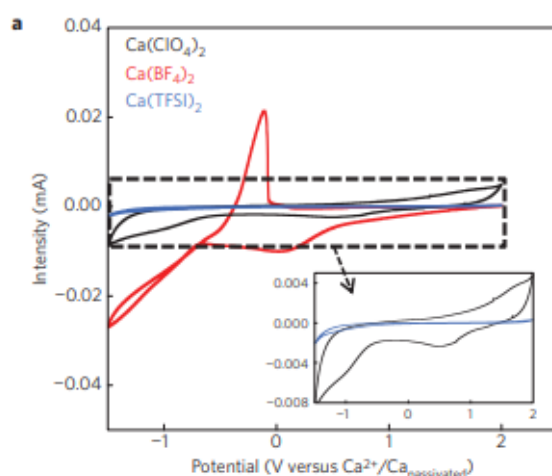


Fig. 1.22 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2/\text{EC}:\text{PC}$ 系電解液中における Ca 析出溶解挙動^[59]

もう一つの選択肢が $1.5 \text{ M Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$ という電解液である。この電解液系では、常温において非常に高速かつ高効率に、さらに平滑な表面を持つ Ca 金属が常温において析出溶解可能であることが報告されている^[60]。これは、THF と Ca が直接反応によって CaH_2 という無機の平滑な表面皮膜のみを形成し、有機被膜がまったく形成されないことに起因しているとの報告がある。また、別の視点からは、 BH_4^- というアニオンは水素化物という性質上、還元安定性は他のアニオンと比較して突出していることも Ca 金属の動作が良好である一因であると考えられる。しかし同時に水素化物は酸化耐性に致命的な問題があり、酸化耐性が $2 \text{ V vs. Ca/Ca}^{2+}$ 程度に過ぎず、実用には適していない。

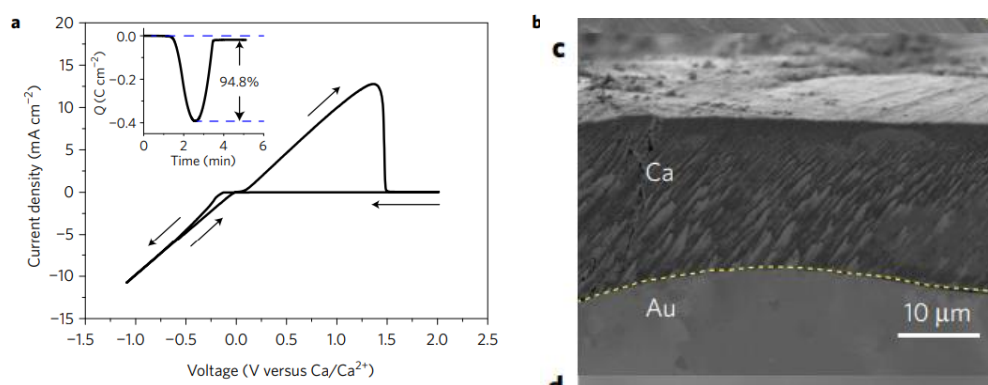


Fig. 1.23 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{THF}$ 系電解液中における Ca 析出溶解挙動^[60]

また、Mg 系でも検討されている弱配位性アニオンと呼ばれる大型のアニオンを用いることで常温における Ca 金属の動作が可能であるという報告が近年なされた。具体的には、 $\text{B}(\text{hfp})_4^-$ アニオンを用いる手法が複数の文献で報告されている^[67]。ただ、クーロン効率は依然として

80%前後であり、この値も文献によってばらつきがある。Ca析出溶解に用いている集電体や、塩の合成条件も未だ文献によって様々な手法でばらついており、今後も検討が必要であるものの、酸化耐性と還元耐性、溶媒の選択性など、電解液に求められる諸特性を兼ね備えている。本研究においても、第5章で詳しい検討を行う。

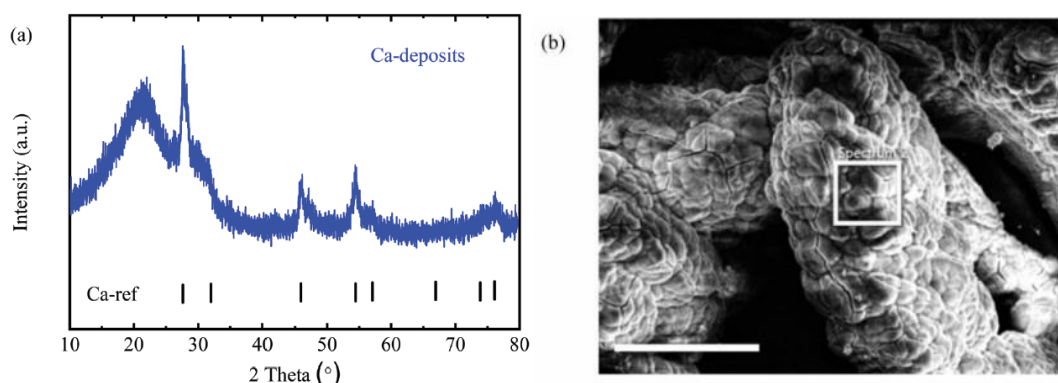


Fig. 1.24 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ 系電解液中で析出した Ca 金属^[67]

1.4 本研究の概要と目的

以上までに述べたように、今後電気自動車などの普及に伴う要求性能はリチウムイオン電池に代わる革新電池を必要としている。本研究では、革新電池の中でも特に高エネルギー密度、低コスト、そして高安全性を実現できる多価イオン電池に着目し、中でも電池電圧と出力特性に期待が持てる、カルシウムイオン電池に関する研究を行った。

カルシウムイオン電池実現に向けて、検討すべき課題は前節で述べたように、①正極材料、②負極材料、③電解液の3つがある。しかしながら、後述するがこれらの問題点は実のところそれぞれの電気化学特性による問題点に加えて、それぞれの組み合わせもそれぞれの性能に影響を及ぼし合っており、非常に複雑な反応系である。そこで本研究では、カルシウムイオン電池の問題点を大きく電極材料と電解液に切り分けて考えた。まず電極材料へのアプローチとして、電解液には従来の電解液を用いた上で、新規カルシウムイオン電池用正極材料の創生を試みた。次に、電極材料を固定して電解液の諸構成要素を様々に変化させることによって、電解液が電極材料の電気化学特性に与える影響を調査した。また、後述するが研究の過程で発見された、電極材料の電気化学特性に良好な影響を与える電解液の構造にターゲットを絞り、より安定性が高く、電極材料の電気化学特性を改善する電解液の創生を目指した。

以上を踏まえて、本研究の目的としては、次世代型二次電池の一つであるカルシウムイオン電池実現に向けた要素技術の基盤として、電極材料の反応機構や電解液の安定性および電極材料の反応に影響を及ぼすメカニズムを解明し、より優れた特性を持つ電極・電解液を創成することである。

1.5 分析手法^[68]

電池研究には、電気化学特性の評価だけでなく、物理物性を明らかにする分析手法が必要不可欠である。本節では具体的に本研究で用いた分析手法について解説する。

1.5.1 X線回折 (X-Ray Diffraction: XRD)

X線回折は、結晶構造を分析する際に用いられる。基本的な測定原理はブラッグの式に基づいており、X線回折装置では、入射角度を変化させて回折X線の強度を計数することで、入射角度と回折X線強度の関数で結果が得られる(Fig. 1.8)。得られた波形のピーク位置と強度から、粉末X線回折のデータベース(PDF)と比較することで結晶相を同定することができる。また、ピークの半値幅や非対称性などの形状からは結晶子サイズや格子ひずみを解析することができる。

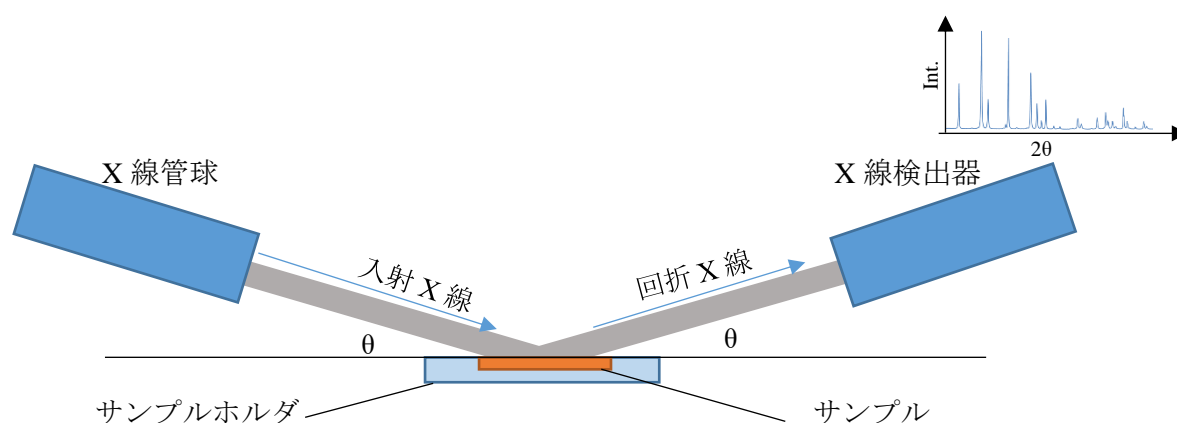


Fig. 1.25 XRD 測定の概略図

入射X線を発生させるターゲットにはCuを用いることが一般的だが、ターゲットにはV, Cr, Fe, Co, Mo, Ag, Wなども用いることができる。近年は、高強度のX線によって効率的にピークパターンを取得できるシンクロトロン光X線回折や、透過能が高く、軽元素検出が行える中性子線回折もよく用いられている。また、実験室レベルのX線回折装置では、一般にはシンチレーション計数管という0次元検出器が一般に用いられている。近年では、検出効率を半導体素子によって高めた1次元あるいは2次元検出器も用いられるようになってきた。1次元あるいは2次元検出器を用いることによって、従来はある角度 θ における回折強度しか測定しなかった所を $\theta \pm \alpha$ までの角度における回折強度を1次元あるいは2次元方向に配列した半導体素子が同時に測定することで積算効率を飛躍的に高める(すなわち測定時間の大幅な短縮を行う)ことができる。

また、PDF カードからピークがずれている場合や、PDF カードでフィッティングできない回折パターンが測定された際に、正確な構造パラメータを知りたい場合には、Rietveld 解析による構造計算を行う必要がある。これは、ある結晶モデルを仮定し、モデルから格子定数や原子位置パラメータなどの構造パラメータ、ピークのプロファイルパラメータなどを変化させて測定された回折パターンと一致する構造を探索する解析である。解析には、RIETAN-FP などの専用のソフトウェアを用いる。

1.5.2 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)

走査型電子顕微鏡は、電子銃からサンプルに入射した電子の反射像、もしくは衝突した電子によって、固体内の電子が励起されて放出された電子による二次電子像を観察することで、表面形態の観察を行うことができる分析機器である。

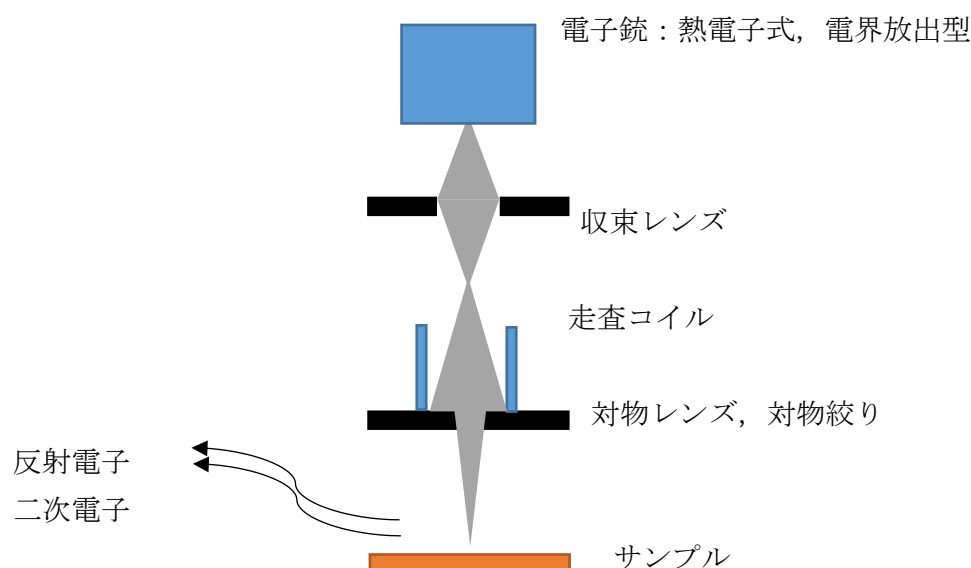


Fig. 1.26 SEM の概略図

走査型電子顕微鏡は、その電子銃の方式によって、タングステンフィラメントを用いた熱電子銃式走査型電子顕微鏡（SEM）と電界放出型走査型電子顕微鏡（Field Emission SEM: FE-SEM）に大別される。後者のFE-SEMには、電界印加時に熱を印加しないものと熱を印加するものがあり、後者は特にショットキー式電子銃と呼ばれる。熱電子銃式は、フィラメントを加熱することによって放出された熱電子を用いる。電界放出型は、フィラメント先端に強電界を印加し、トンネル効果によって電子を放出させる。後者の電界放出型において放出された電子線は熱電子銃式と比較して非常に輝度が高く、また電子線のエネルギー幅が狭いために狭い範囲に電子線を絞ることが可能である。これらのメリットから電界放出型は高倍率観察を得意とする。電界放出型のフィラメントは非加熱なのでフィラメント室のガスに敏感で、真空度が熱電子銃式と同レベルだと残留したガスがフィラメントに吸着してしまうという問題点があり、熱電子銃式と比較して数桁以上高い真空度を要求する。

1.5.3 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)

透過型電子顕微鏡は、電子銃からサンプルに入射し透過した電子線の強度から、形態観察を行うことができる。電子銃など、基本的な構成は SEM と似通っているが、TEM の場合透過した電子線を観察するため、ある程度サンプルが薄く、電子線を透過できることが観察条件である。一般的に、SEM よりも分解能が高く、高倍率観察に適している。また、SEM では、反射電子もしくは二次電子を用いるため、サンプル表面の形状に関する情報が得られるが、TEM ではサンプルを透過した透過電子を用いるため、透過率の違いによって、サンプルの構造や成分の情報を得ることができる。例えば電池研究分野の分析では、非晶質・結晶質混合物（炭素材料と電極活物質など）の分析にもよく用いられる。

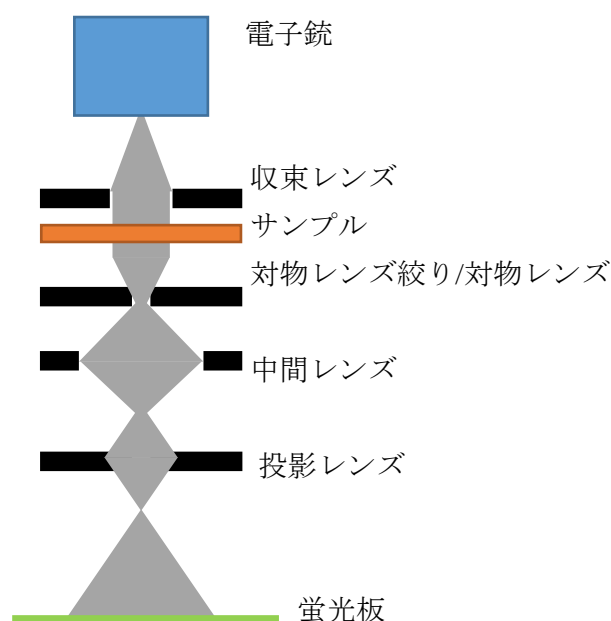


Fig. 1.27 TEM の概略図

また、サンプル内のあるポイントに電子線を照射した際の制限視野電子線回折像 (Selected Area Electron Diffraction: SAED) は、単結晶のサンプルであれば結晶の逆格子に応じた回折スポット、多結晶のサンプルであればデバイリング、非晶質のサンプルであれば同心円状のハローパターンなど、結晶構造に由来した情報が得られることから、構造分析にも用いられる。

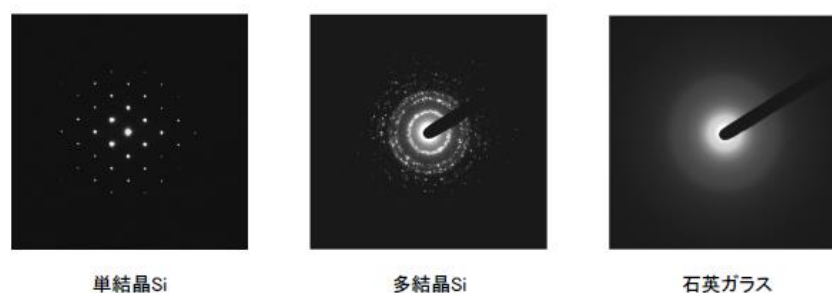


Fig. 1.28 電子線回折像の一例^[69]

1.5.4 エネルギー分散型 X 線分光分析法 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX)

試料に電子線が入射した際に内殻から外殻へ電子が励起され、電子が内殻に緩和する際にエネルギー差に準じて特性 X 線が放出される。特性 X 線は元素によってエネルギーが異なるため、エネルギー分散型 X 線分光分析法は検出された X 線のエネルギーを分析することによって、元素分析を行うことができる。この分析法は検出線に X 線を用いているために、試料による吸収が起こりにくく、比較的深い領域 ($\sim 1 \mu\text{m}$) の元素情報を得ることができるという特徴を持つ。

また、電子線を入射させるという測定原理からも分かるように、SEM/TEM と同じ測定系を取り、しばしば SEM/TEM に付属機器として搭載される。

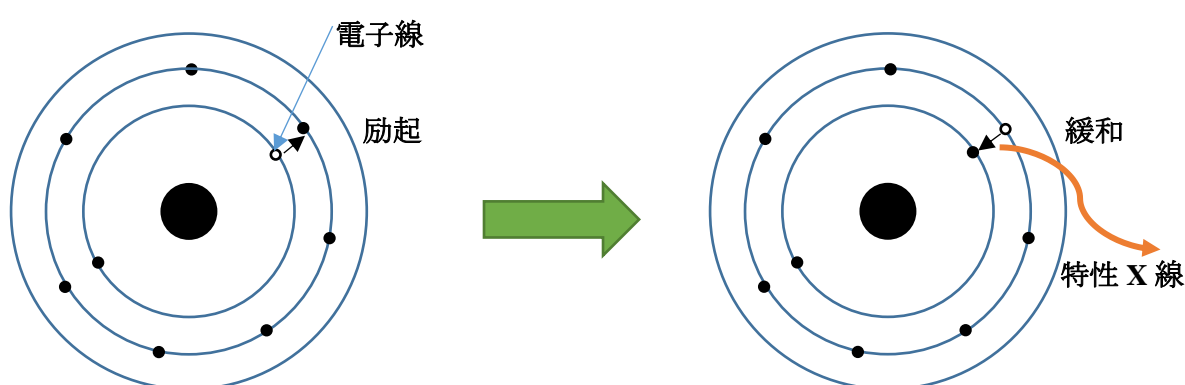


Fig. 1.29 EDX の概略図

1.5.5 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES)

高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法は、EDX と同様に元素分析の手法の一つで、Ar プラズマによって励起された元素が基底状態に戻るときに放出する光のスペクトルを測定することによって分析する。分析原理は EDX とそれほど変わらないが、ICP-AES は測定対象を直接プラズマに噴射することから、いわゆる破壊測定の一つで、サンプル全体の組成、すなわちバルク測定を行うことが可能である。ICP-AES は、サンプル形態を溶液とする必要がある。電池系の解析において ICP-AES は、電極材料と電解液などを解析するケースがある。前者の電極材料は固体材料なので、ICP-AES で分析したい場合は何らかの方法によって溶液化する必要がある。

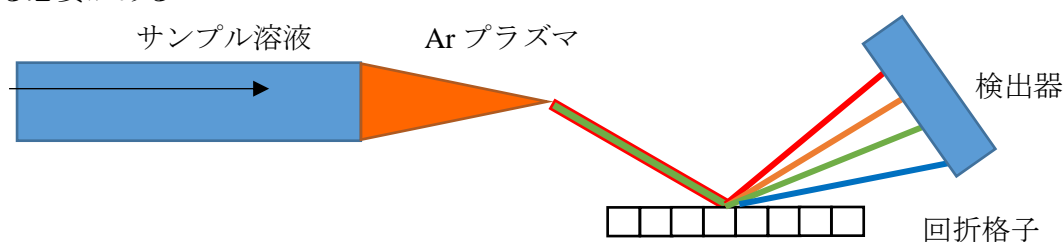


Fig. 1.30 ICP-AES の概略図

1.5.6 X線光電子分光分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)

X線光電子分光分析法は、サンプルにX線を照射した際に生じる光電子のエネルギーを測定することで、元素分析および電子状態分析を行う手法である。入射X線には $\text{MgK}\alpha$ や $\text{AlK}\alpha$ などの軟X線が用いられる。また、光電子のエネルギーは元素種によって一定にあるわけではなく、結合状態や価数状態によっても異なる。このため、XPSによる分析からは、サンプルの詳細な化学結合の状態などの情報が得られる。また、深い所から放出される電子は試料へ吸収されてしまうことから、XPSでは表面数nmの部分についてのみの情報が得られる。このことから、XPSは厚さ方向に組成・構造の異なるサンプルの測定に適している。厚さ方向の解析を行う場合には、表面の Ar^+ スパッタによる切削とXPS測定繰り返しを行う。また、電池系の解析においては、電極材料の表面に生成した被膜や、電極材料の遷移金属価数などを分析するのに用いられる。

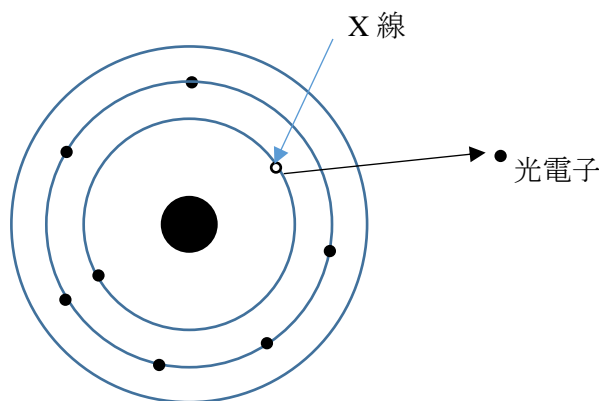


Fig. 1.31 XPS 測定 概略図

1.5.7 Raman 分光分析法 (Raman Spectroscopy) および赤外分光分析法 (Infra-Red Spectroscopy: IR)

Raman 分光分析法と赤外分光分析法は、化学結合の振動情報によって構造を解析可能な分析である。この二つの分析法は測定手法にいくつか相違点があり、Raman 分光分析法は、入射光に対して分子の振動エネルギー分だけシフトしたラマン光を観測するが、赤外分光分析法は分子の振動エネルギーに相当する赤外光エネルギーの吸収スペクトルを検出する。また、測定法の名称からも明らかなように、赤外分光分析法では赤外光を入射光に用いるが、Raman 分光分析法では300 nm~1000 nm程度の比較的幅広い波長の光を用いることができる。一般には532 nmの緑色のレーザーが良く用いられる。

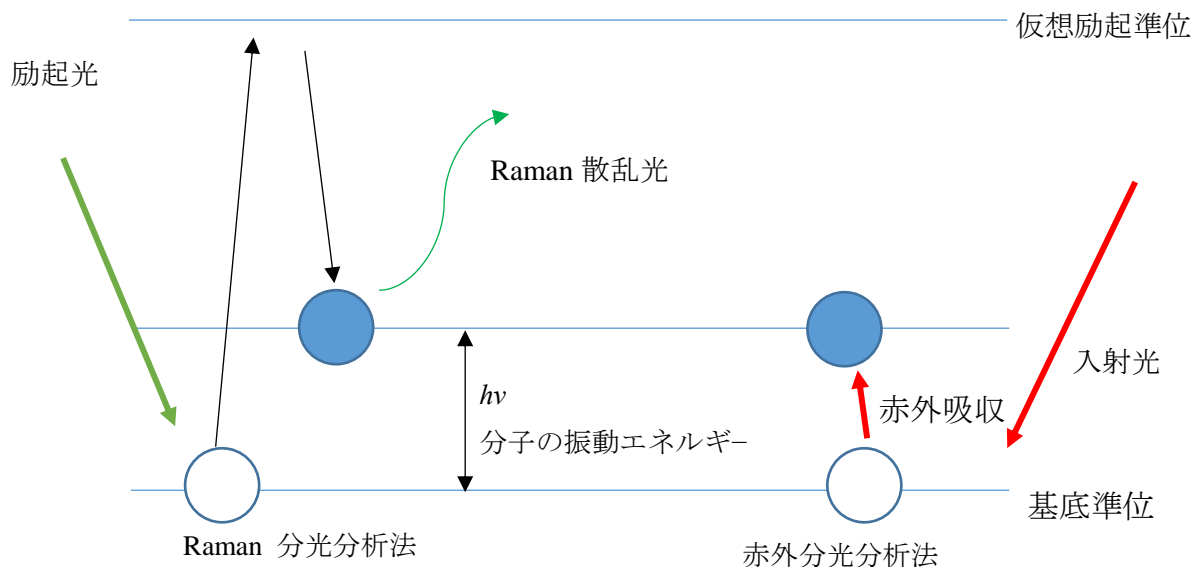


Fig. 1.32 Raman 分光分析法と赤外分光分析法の概略図

Raman 分光分析法と赤外分光分析法では、活性な結合種が異なり、Raman 分光分析法では、振動によって分極率の変化する対称性の良い結合について活性が高く、赤外分光法については、振動に伴って双極子モーメントが変化する非対称性の結合について活性が高い。例えば CO_2 では、Fig. 1.31 のような Raman 活性と赤外活性な振動モードを持つ。また特に水の結合振動は、対称性・非対称性振動どちらも双極子モーメントが変化するため、赤外分光分析法において活性が高いことが知られている。

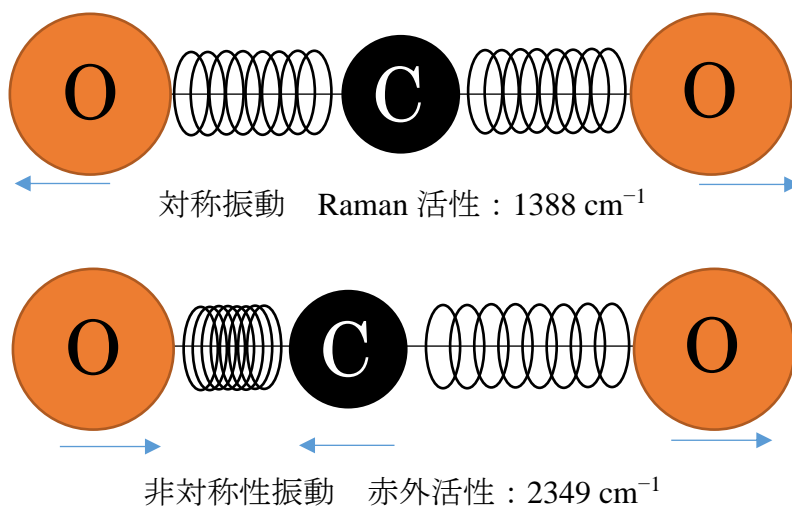


Fig. 1.33 Raman 活性と赤外活性

また、Raman 分光分析法は試料にレーザー光を当てた際の散乱光を観測するため、測定系はあまり複雑ではない (Fig. 1.32). 赤外分光分析法は試料に吸収される赤外線を観測する分析法である. 従来、試料を透過した赤外線と入射赤外線を比較して吸収スペクトルを得る、透過法が用いられていた. 透過法は、言うまでもなく試料に赤外線が透過する必要がある、透過できない試料の場合には、赤外線透過性の良い KBr と混合して錠剤化する KBr 錠剤法が用いられているが、粉末化できず、赤外線を透過しない試料の場合には透過法での測定は難しい. そこで、近年では、透明なプリズムを試料に密着させ、プリズムから試料に潜り込んで全反射する全反射光を測定することによって吸収スペクトルを測定する、全反射法 (Attenuated Total Reflection: ATR) が近年良く用いられている (Fig. 1.33). この測定法は液体も直接測定できることから汎用性が高く、近年良く用いられている. また、ATR プリズム側に顕微鏡を搭載した顕微 ATR は、赤外線を透過しない粉末であっても KBr 錠剤法のようなサンプル調整を必要とせず測定が可能であることなどからも近年良く用いられている.

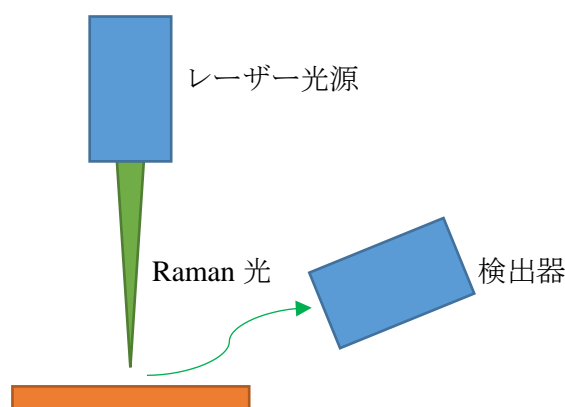


Fig. 1.34 Raman 分光分析法 測定系概略図

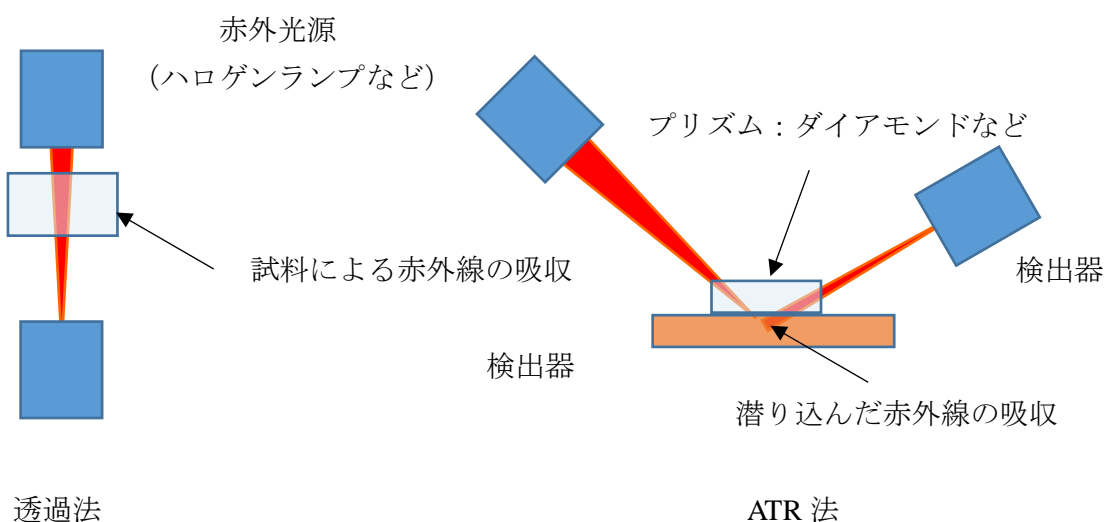


Fig. 1.35 赤外分光分析法 測定系概略図

1.5.8 核磁気共鳴装置(Nuclear Magnetic Resonance: NMR)

NMR とは、磁場印加下時に生じる、原子核の核スピンの歳差運動、すなわち共鳴現象を観測することによって、サンプルの分子構造を原子レベルで解析することが可能な解析装置である。観測される NMR 信号は、同じ原子核であっても、その結合によって異なる位置に、定量性をもったピークとして現れるためその構造を解析することができる。特に、上記で特定の周期構造を持たないサンプルの場合や、X 線・レーザーによってダメージを受けるようなサンプルや、液体サンプルについては NMR での解析が効果的である。また、電気化学に関する応用例としては、パルス磁場勾配 NMR 法があり、この手法が利用可能な測定機器では、原子そのものを追跡可能な NMR の特徴を用いて、 Li^+ などの拡散係数を知ることが可能である [70]。

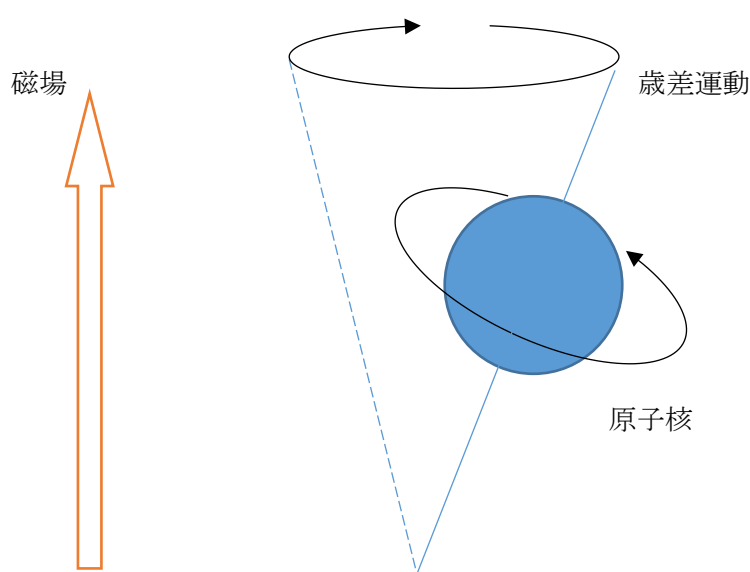


Fig. 1.36 NMR 測定の概略図

1.6 本論文の構成

本論文では、1.4 節でも述べたように、次世代型二次電池の一つであるカルシウムイオン電池実現に向けた要素技術の基盤として、大きく分けて優れた性能を示す「電極材料」と「電解液」を創成することを目的としている。本論文は全 6 章で構成されている。以下の Fig. 1.37 に本論文の研究フローを示すとともに、各章の概略を列挙する。

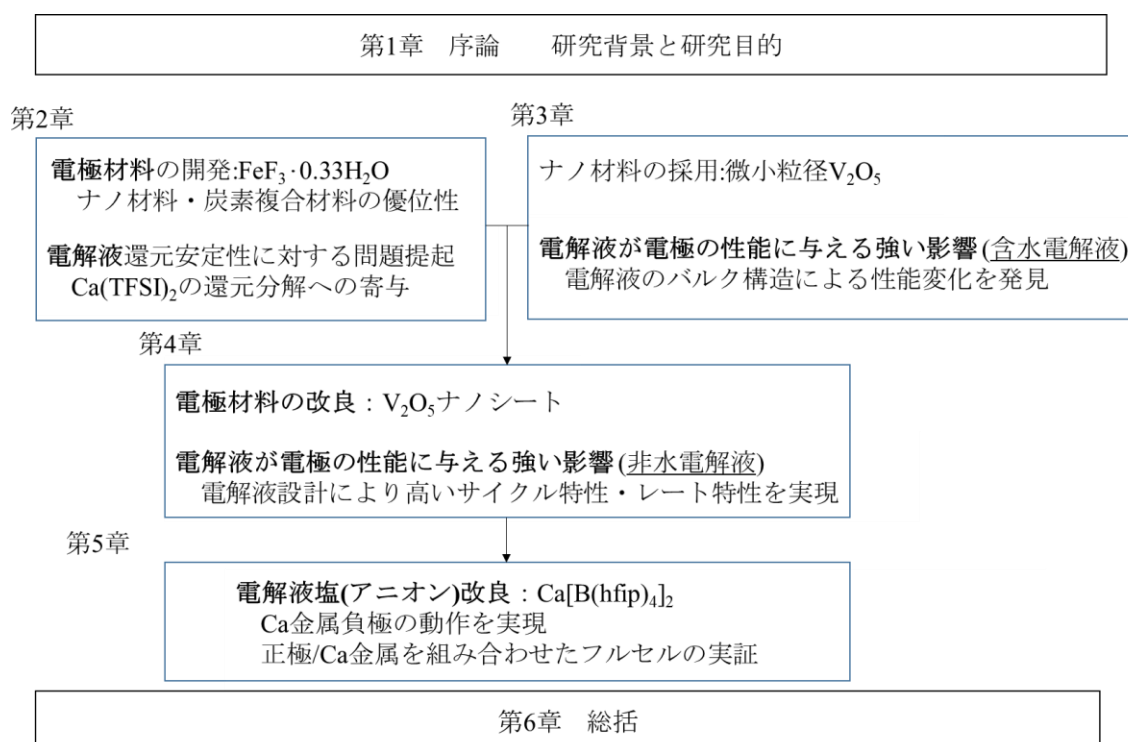


Fig. 1.37 本論文の研究フロー

第1章は序論であり、本研究の背景、位置づけ並びに目的、そして用いた分析手法について述べている。

第2章では、 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の合成方法及び炭素材料との複合体 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の作製方法とその構造解析結果および粒子形態の観察結果、そしてこれらを用いたカルシウム系有機電解液を用いた際の電気化学特性の評価について述べている。合成条件や炭素材料との被覆条件について検討を行い、カルシウム系有機電解液において良好に動作する正極材料であることを明らかとしている。また、有機溶媒の検討によって効率よく動作する条件を見出している。

第3章では $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ の電気化学特性に対する電解液中の水の影響を調べるために、水を脱水電解液に意図的に混入させた水添加電解液中を用いて電気化学特性評価を行っている。また、

さらなる現象の理解のために、反応機構解析を行っている。反応機構解析は、ex-situ XRD および ICP-AES 解析による 1 電子放電を行った α - V_2O_5 電極の分析、Raman 分光分析および赤外分光分析による電解液のバルク構造分析、そして電解液の導電率測定によって行っている。結果から、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らに、一部会合していた Ca^{2+} と TFSI のつくるイオンペアの解離が進行し、これに伴って過電圧が減少することが明らかとなり、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があたえる影響が大きいことが示された。

第4章では第3章で明らかとなった、正極に対して良い影響を与える電解液構造を、水を含まない非水系電解液で実現するために、この検討で得られた、正極材料の特性に対して有利な構造を持つ電解液を創生するために、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、それぞれの電解液において正極の電気化学特性評価を行っている。結果として、極性の大きな溶媒である程度塩濃度を下げるか、 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 Ca^{2+} -TFSI イオンペアを軽減できることが明らかとなり、予想通り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分かった。この結果は、カルシウム系電解液において不安定であった化学種が Ca^{2+} とアニオンが一つ会合した陽電荷イオンペアであることを突き止めた結果でもある。

第5章では第4章までに明らかとなった、カルシウムイオン電池用電解液は、電解液内におけるカルシウムイオンとアニオンのイオンペアの形成によって生じた陽電荷イオンペアが還元分解に寄与する化学種であるという知見から、イオンペアを少なくすると同時に、アニオンの還元安定性を高めることが優れた電解液の条件であるということを考え、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ている。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である。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。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還元分解反応が生じたが、これは Ca 金属上に自発形成された特有の表面皮膜が優れた電気化学的安定性を示すことが要因でと考えられた。また、この副反応は電解液の濃度を調整してイオンペアを意図的に増やし、安定な被膜を形成させることで改善可能であることが示されている。

第6章では、第1章から第5章までに述べた実験結果について総括を行っている。

参考文献

- [1] 経済産業省, エネルギー革新戦略, (2016)
- [2] 日本経済新聞, “E V, 世界で200万台販売 中国がシェアトップに”,
https://www.nikkei.com/article/DGXLASDZ08H5Z_Y7A600C1000000/
閲覧日: 2020年11月3日
- [3] X. Y. Wang et al., IEEE Trans. Energy Convers. 23, 3 (2008) 708–716.
- [4] BELELECTRIC, “Energy Buffer Unit”,
http://www.belectric.com/fileadmin/MASTER/pdf/datasheet/BEL_EBU-datasheet_2016-01-18_EN_ebook.pdf
閲覧日: 2020年11月3日
- [4] BELELECTRIC, “Energy Buffer Unit – EBU Li-ion”,
http://www.belectric.com/fileadmin/MASTER/pdf/datasheet/BEL_EBU-Lion_datasheet_EN_ebook.pdf
閲覧日: 2020年1月3日
- [6] MIRU NEWS&REOIRT, “騰勢続ける炭酸リチウム相場 中国市場は17万元/tまで上昇 その高騰背景”
https://www.iru-miru.com/article_detail.php?id=14296
閲覧日: 2018年1月3日
- [7] 経済産業省, 第5次エネルギー基本計画, (2018)
- [8] 岡田 重人 著, 高性能蓄電池—設計基礎研究から開発・評価まで, NTS(2009), 第1章.
- [9] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), NEDO二次電池技術開発ロードマップ2010; Battery RM2010 (2010)
- [10] 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), NEDO二次電池技術開発ロードマップ2013; Battery RM2013 (2013)

- [11] トヨタ自動車, ”トヨタプリウス主要諸元表”,
https://toyota.jp/pages/contents/prius/004_p_007/4.0/pdf/spec/prius_spec_202007.pdf
閲覧日 : 2020年11月3日
- [12] G. J. Wang et al., *Electrochim. Acta* 52 (2007) 4911–4915.
- [13] L. Suo et al., *Science* 350 (2015) 938–943.
- [14] C. Yang et al., *Joule* 1, 1 (2017) 122–132.
- [15] J. Qian et al., *Nature Commun.* 6 6362 (2015)
- [16] F. Hao et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 26320–26327.
- [17] H. Munakata et al., *Abstract of IMLB 2010–03* 180 (2010)
- [18] C. Yang et al., *Nature Commun.* 6 8058 (2015)
- [19] Z. W. Seh et al., *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5605–5634
- [20] H. Jha et al., *J. Electrochem. Soc.* 162 9 (2015) A1829–A1835
- [21] 電池技術委員会 編, 電池ハンドブック, 電気化学会 オーム社 (2010) 2 版, 第 5 編 5 章.
- [22] N. Toggiani et al., *J. Power Sources* 307 (2016) 98–104.
- [23] E. Peled et al., *J. Power Sources* 244 (2013) 771–776
- [24] Y. Li et al., *Nature Commun.* 4 1805 (2013)
- [25] R. Mori J. *Electrochem. Soc.* 162 3 (2015) A288–A294
- [26] C.-S. Li et al., *Adv. Energy Mater.* 1700869 (2017)
- [27] T. Shiga et al., *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 13212–13219
- [28] Y. Chen et al., *Nat. Chem.* 5 (2013) 489–494.
- [29] W.-J. Kwak et al., *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 7020–7026
- [30] 京都大学, 産業技術総合研究所, ”RIGNG2”
<http://www.rising.saci.kyoto-u.ac.jp/>
閲覧日 : 2020 年 11 月 3 日
- [31] D. Wang et al., *materialstoday* 26 (2019) 87–99.
- [32] P. Barpanda et al., *Nature Commun.* 5 4358 (2014)
- [33] X. Zou et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 26495–26506
- [34] G.-L. Xu et al., *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 1677–1693
- [35] C.-Y. Yu et al., *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 2019–2026
- [36] E. Irisarri et al., *J. Electrochem. Soc.* 162 14 (2015) A2476–A2482
- [37] Z. Jian et al., *Adv. Energy Mater.* 1501874 (2016)
- [38] D. Lan et al., *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 5791–5796
- [39] W. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 139 9 (2017) 3316–3319
- [40] P. Atkins and J. de Paula 著, アトキンス物理化学(上) 第 8 版, 東京化学同人, 2009, 2 版, 巻末データ参考.
- [41] M. Hayashi et al., *J. Power Sources* 119 (2003) 617–620
- [42] S. K. Das et al., *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 6347–6367
- [43] J. H. Conner et al., *J. Electrochem. Soc.* 104 (1967) A2476–A2482
- [44] S. K. Das et al., *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 6347–6367
- [45] Y. Orisaka et al., *Scientific Reports* 4 5622 (2014)
- [46] Z. Z.-Karger et al., *ACS Energy Lett.* 3, 8 (2018) 2008–2013.
- [47] R. Jay et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 11414–11420.
- [48] J. Muldoon et al., *Chem. Rev.* 114 (2014) 11683–11720
- [49] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767
- [50] G. G. Amatucci, *J. Electrochem. Soc.* 148 8 (2001) A940–A950
- [51] 田和 速人, 他, 第56回 電池討論会講演要旨集, 2H03 (2015) 552

- [52] 杉浦 洋介, 他, 第 54 回 電池討論会講演要旨集, 3C09 (2013) 202
- [53] M. Cabello et al., *Electrochem. Commun.* 67 (2016) 59–64
- [54] 末弘 祐基, 他, 第 51 回 電池討論会講演要旨集, 3G18 (2010) 519
- [55] T. Tojo et al., *Electrochim. Acta.* 207 (2016) 22–27
- [56] A. L. Lipson et al., *Chem. Mater.* 27 (2015) 8442–8447
- [57] D. Aubach, *J. Electrochem. Soc.* 138 12 (1991) 3536–3545
- [58] 蚊野 聡, 他, 第 51 回 電池討論会講演要旨集, 3G20 (2010) 521
- [59] A. Ponrouch et. al., *Nature Mater.* 15 (2016) 169–172
- [60] C. H. Lee et. al., *Key Eng. Mater.* 15 (2017) 97–101
- [61] 電池技術委員会 編, 電池ハンドブック, 電気化学会 オーム社 (2010) 2 版, 第 8 編 4 章.
- [62] T. Shiga et al., *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 27946–27953
- [63] J. Zachara et. al., *J. Thermal Analysis* 44 (1995) 929–935
- [64] J. F. Saboya et al., *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 3423–3431.
- [65] R. Verrelli et al. *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 070532.
- [66] D. Wang et al. *Nat. Mater.* 17 (2018) 16–20
- [67] Z. Li et al. *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 3496–3501.
- [68] 電池技術委員会 編, 電池ハンドブック, 電気化学会 オーム社 (2010) 2 版, 第 3 編
- [69] MST 材料科学技術振興財団, “[ED]電子回折法”,
<http://www.mst.or.jp/method/tabid/149/Default.aspx>
閲覧日 : 2020年11月4日
- [70] 早見紀久子, “PGSE-NMR法による拡散現象測定の手引書” 2015/1/15改訂

第 2 章

FeF₃·0.33H₂O の合成および電気化学的特性評価

2.1 緒言

本章では、FeF₃·0.33H₂O の合成方法及び炭素材料との複合体 FeF₃·0.33H₂O/C の作製方法とその構造解析結果および粒子形態の観察結果、そしてこれらを用いたカルシウム系有機電解液を用いた際の電気化学特性の評価について述べる。

本研究では、カルシウムイオン電池用新規正極材料として、オープンフレームワーク型構造を持つフッ化鉄水和物：FeF₃·0.33H₂O を市販品の FeF₃·3H₂O を不活性ガスフロー中で脱水することによって合成した。また、電気化学特性向上のために、遊星ボールミルを用いたカーボンコンポジット処理によって炭素材料との複合化および粒子の微細化を行った。合成したサンプルは粉末 X 線回折(XRD)、走査電子顕微鏡(SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて結晶構造および粒子形態を解析した。

電気化学特性の評価には三電極式セルを用いた定電流充放電試験を用いた。測定した FeF₃·0.33H₂O と FeF₃·0.33H₂O/C の電気化学特性を比較することによって、炭素材料の複合化処理がカルシウム系における電気化学特性に与える影響を検討した。また、カルシウム系有機電解液に用いる溶媒種を変更した際の電気化学特性の変化に関して比較検討を行った。

2.2 FeF₃·0.33H₂O の合成および FeF₃·0.33H₂O/C の作製

本研究では FeF₃·0.33H₂O を市販品の FeF₃·3H₂O を不活性ガスフロー中で脱水することによって合成した。また、FeF₃·0.33H₂O /C は FeF₃·3H₂O と炭素材料 (AB : 50% プレス, 電気化学工業) を遊星ボールミル (FRITSCH, P-7 Classic line) によって乾式混合した後に不活性ガスフロー中で脱水し、その後再び遊星ボールミルを用いて AB を追加混合することによって作製した。Table 2.1 に使用した原料を示す。

Table 2.1 FeF₃·0.33H₂O の合成に用いる原料

試料	純度 [%]	メーカー	モル質量 [g/mol]
FeF ₃ · 3H ₂ O	99.5	高純度化学	166.88

FeF₃·0.33H₂O は、石英管状炉 (ASONE, セラミック管状炉) を用いて、FeF₃·3H₂O を Ar フロー 500 mL/min 下において 180 °C で熱処理することによって合成した。この際、昇温速度を 5 °C/min, 熱処理時間を 12 h とした。

FeF₃·0.33H₂O/C の作製手順を以下に示す。

- ① 分析天秤 (FX-200i, A&D) によって FeF₃·3H₂O と AB を 119.3676:15 in weight (FeF₃·0.33H₂O:AB=85:15 in weight 相当) で秤量した。
- ② 秤量した粉末を Cr 鋼製 45mL ボールミルポットおよび Cr 鋼製ボールを用いて乾式混合した。この際、試料とボールは 1:60 in weight とし、ボールは φ5:180 個, φ1:120 g を混

合して用いた。公転数を 300 rpm, ボールミル時間は 3 h とした。

- ③ ボールミル後の粉末を Ar 500 mL/min 下において 180 °C 12h 熱処理した。
- ④ 熱処理後のサンプルを Ar で満たされたグローブボックス (GB) 中に搬入した
- ⑤ GB 中で上記と同じ種類のボールミルポットに封入し, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}:\text{AB}$ の合計比率が 70:20 になるように AB を追加し, 公転数 200 rpm, ボールミル時間 24 h で乾式混合した。

2.3 結晶構造解析及び粒子形態の観察

2.3.1 粉末 X 線回折 (XRD) パターン測定による結晶構造解析

合成したサンプルについて, X 線回折装置 (Rigaku, Multi-Flex or RINT-2500) を用いて粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction: XRD) パターンの測定を行った。XRD パターンの測定にあたって, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ についてはピーク強度を十分に得るために, 高出力 X 線を用いて構造解析を行った。以下に測定条件を示す。

Table 2.2 XRD パターン測定条件

測定雰囲気	Air
線源	Cu管球(Cu-K α)
2 θ 範囲[°]	10 – 60
ステップ幅[°]	0.02
管電圧[kV]	40
管電流[mA]	30 or 200(高出力)
発散スリット[°]	1
発散縦制限スリット[mm]	10
受光スリット[mm]	0.15
スキャンスピード[°/min]	2.0

2.3.2 構造解析結果および考察

合成したサンプルの XRD による結晶構造解析結果を Fig. 2.1,2 に示す.

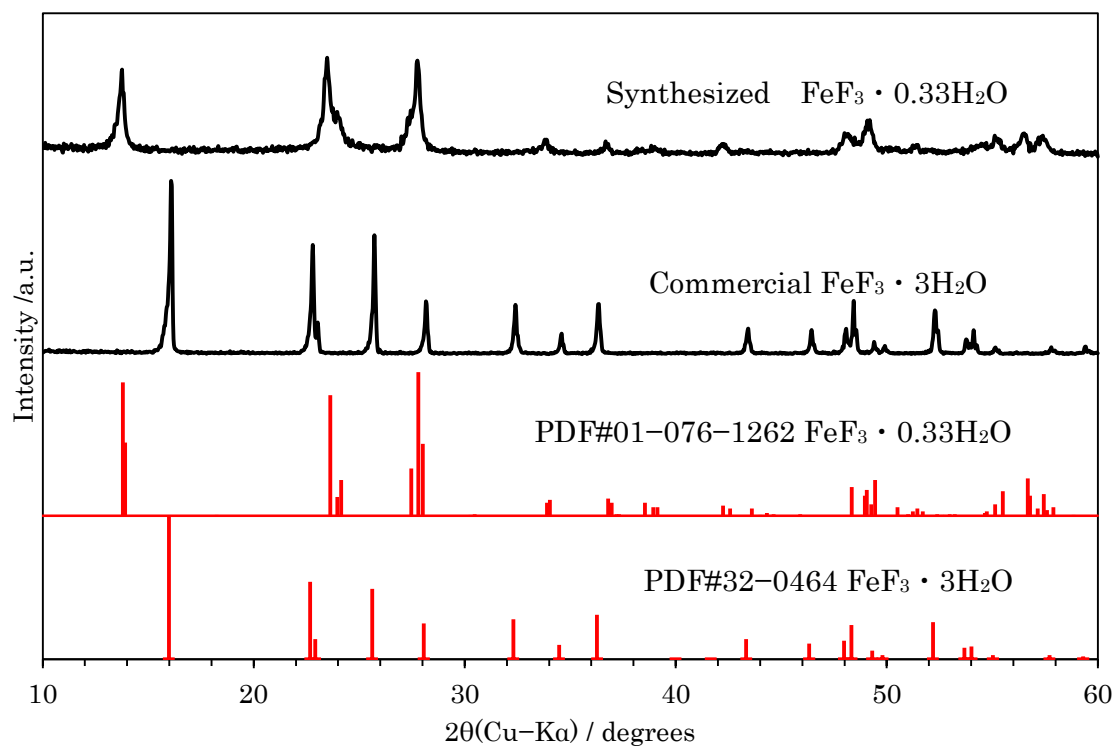


Fig. 2.1 XRD 測定結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$

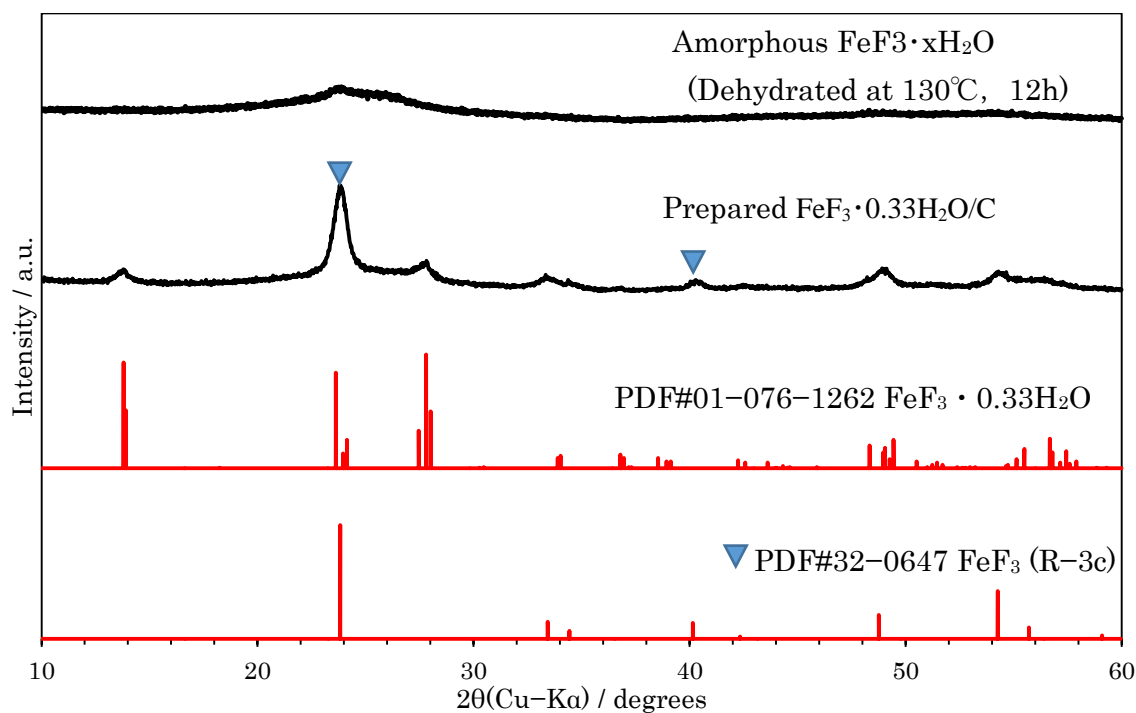


Fig. 2.2 XRD 測定結果 : $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$

Fig. 2.1 の XRD パターンから、 180°C , 12h の熱処理によって原料粉である $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ から結晶水が脱水され、 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ が単相で得られていることが分かる。

また、ボールミルによる炭素材料複合化処理を施した $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ は、Fig. 2.2 に示すように処理前のピークから半値幅が大きくなり、結晶子径が小さくなっていることが示唆される。処理前と比較して、 23° 付近のピーク強度が大きくなっていることが確認でき、 40° 付近に $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ には表れないピークが出現した。これは、ボールミル処理によるアモルファス化や、処理過程において結晶水が脱水され、無水物 FeF_3 が生成された可能性が考えられる。特に 23° 付近のピークについては、 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 130°C , 12 h 熱処理した際に生成されるアモルファス相においてもブロードながら現れている。しかしながら、 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は維持されており、電気化学特性に大きな問題は無いと考えられる。

2.3.3 電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による粒子形態の観察

電界放出型走査形電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, Hitachi High-Tech, SU8000)を用いて、原料粉である $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ および合成した $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の粒子形態の観察を行った。観察条件を Table 2.2 に示す。

Table 2.3 FE-SEM 観察条件

加速電圧[kV]	倍率
5	$\times 2.5\text{k} \sim 50\text{k}$

2.3.4 FE-SEM による粒子形態の観察結果と考察

Table 2.2 の条件で観察した FE-SEM 像を Fig. 2.3-5 に示す。

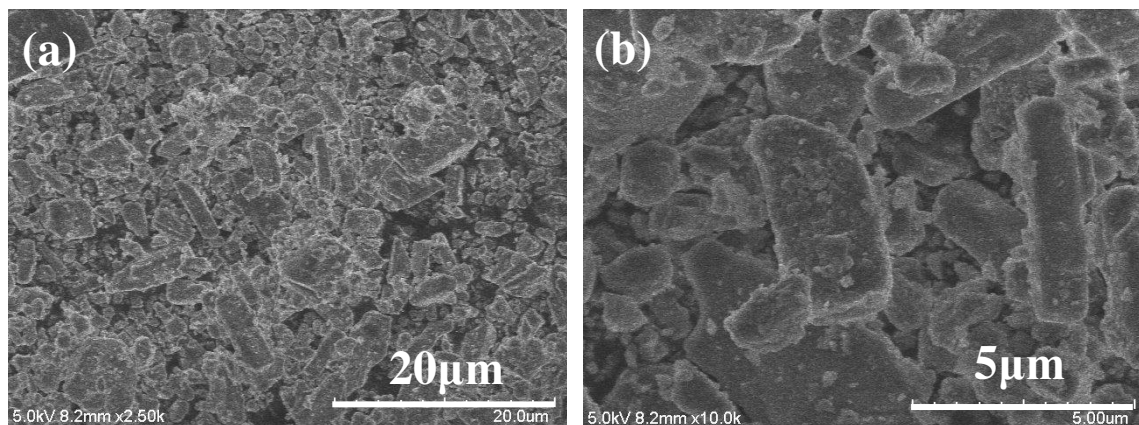


Fig. 2.3 $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の FE-SEM 像 (a) $\times 2.5\text{k}$, (b) $\times 10\text{k}$

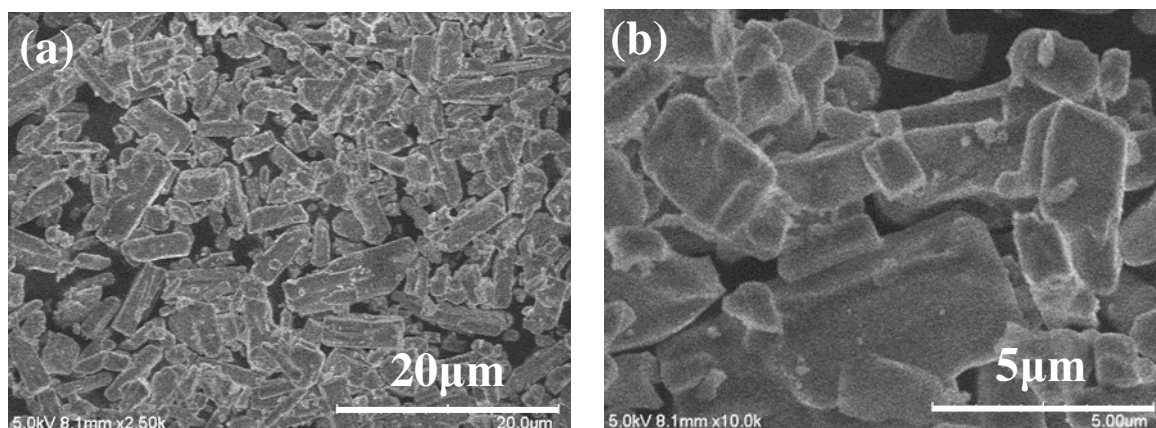


Fig. 2.4 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の FE-SEM 像 (a)×2.5k, (b)×10k

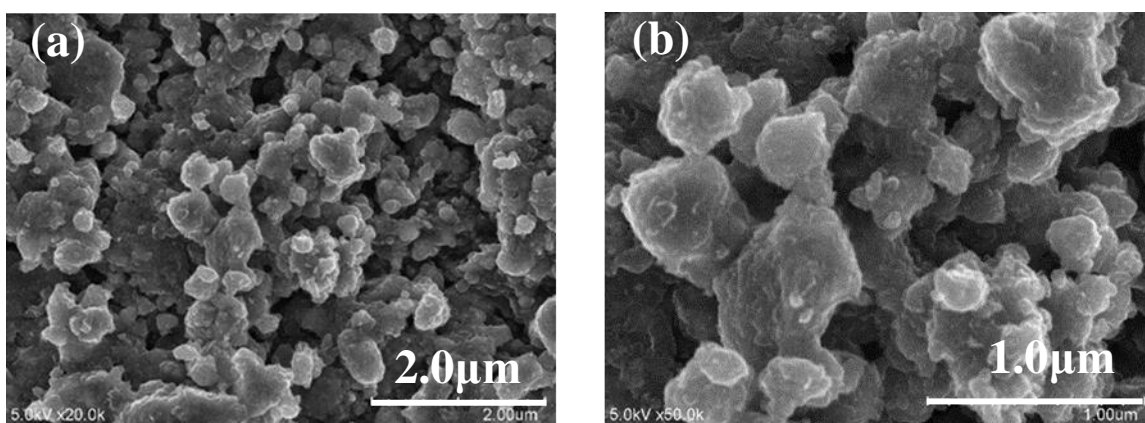


Fig. 2.5 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の FE-SEM 像 (a)×20k, (b)×50k

Fig. 2.3,4 より，脱水によって大きく粒子形態は変化せず，およそ $2\sim 10\ \mu\text{m}$ の長さをもつ棒状の形態を維持している．また Fig. 2.5(a)より，カーボンコンポジット処理を行った $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ においては，棒状の粒子は消失し，一様に丸みを帯びた粒子が分布していることが分かる．粒子径はおよそ $100\ \text{nm}\sim 1\ \mu\text{m}$ であることが確認される．また，Fig. 2.5(b)の高倍率像からは，粒子表面に凹凸が見られ $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ とカーボンとからなる凝集体を形成している可能性が示唆される．

2.3.5 透過型電子顕微鏡(TEM)による粒子形態の観察

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM, JEOL, JEM-1400Plus) を用いて, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の FE-SEM よりもさらに詳細な粒子形態の観察を行った. 観察条件を Table 2.3 に示す.

Table 2.4 TEM 観察条件

加速電圧[kV]	倍率
100	$\times 50\text{k} \sim 150\text{k}$

2.3.6 TEM による粒子形態の観察結果と考察

Table 2.3 の条件で観察した TEM 像を Fig. 2.6 に示す.

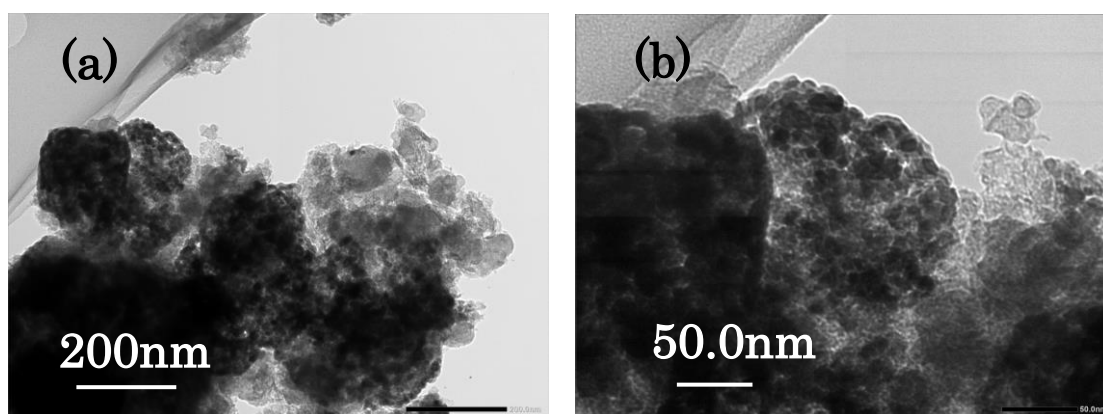


Fig. 2.6 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の TEM 像 (a) $\times 50\text{k}$, (b) $\times 150\text{k}$

Fig. 2.6 の TEM 像より, 約 5~10 nm の一次粒子が凝集体を形成した粒子形態をとっていることが分かる. FE-SEM の結果とも合わせて考えると, $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ は粒径 5~10 nm の $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 粒子がカーボンと共に 100 nm~1 μm の凝集体を形成していると考えられる.

2.4 電極ペレットの作製

電気化学特性の評価には電極活物質を導電助剤 (AB) および結着剤 (ポリテトラフルオロエチレン : PTFE, POLYFLON PTFE F104, ダイキン工業) と混合・ペレット化した電極を用いた。この際、FeF₃·0.33H₂O/C に関してはあらかじめ導電助剤である炭素材料が複合化されているため、結着剤のみを混合しペレット化した。また、対極側電極の活物質には、電解液中のアニオンの吸着脱離が可能である活性炭 (AP11-0010, AT エレクトロード) を用いた。

電極ペレットの組成比は、FeF₃·0.33H₂O : AB : PTFE = 70 : 20 : 10 (wt.%) もしくは、FeF₃·0.33H₂O/C : PTFE = 90 : 10 (wt.%) もしくは、活性炭 : AB : PTFE = 80 : 10 : 10 (wt.%) とした。以下に電極の作製手順を示す。また、FeF₃·0.33H₂O を用いた電極作製作業は活物質の水和を防ぐために GB 中で行った。

- ① 分析天秤を用いて、活物質、AB、PTFE をそれぞれ上記の比率となるように秤量した。
- ② 瑪瑙乳鉢に秤量した活物質と AB を投入し 30 分間混合した。FeF₃·0.33H₂O/C に関してはこの工程を省略して電極ペレットを作製した。
- ③ PTFE を加えて薬さじで均一に混合した後にさらに瑪瑙乳鉢 (FeF₃·0.33H₂O, FeF₃·0.33H₂O/C) もしくは播潰機 (活性炭) を用いて混合することで電極シートを得た。
- ④ ③の電極シートを 0.20±0.05 mm (FeF₃·0.33H₂O, FeF₃·0.33H₂O/C) もしくは 0.80±0.05 mm (活性炭) の厚さまで圧延した。
- ⑤ ④の圧延した電極シートを φ8 (FeF₃·0.33H₂O, FeF₃·0.33H₂O/C) もしくは 20×20 mm (活性炭) に加工した。
- ⑥ 成型した電極ペレットの質量を分析天秤で測定した。

2.5 電解液の調製

カルシウム系有機電解液の電解質塩には、Ca[N(SO₂CF₃)₂]₂ : Ca(TFSI)₂ を用いた。有機溶媒には、AN, EC:DMC(1:1 in vol.) を用いた。電解質濃度は 0.5 molL⁻¹ : 0.5M とした。

以下に調整手順を示す。

- ① 1.0M Ca(TFSI)₂/(AN or EC:DMC) (Kishida) を 25 mL メスシリンダーを用いて計量した。
- ② それぞれの希釈用溶媒を 25 mL メスシリンダーを用いて計量した。
- ③ ①および②を 50 mL サンプルバイアル中に入れ、スターラーを用いて 1 時間以上攪拌した。

2.6 カルシウム系有機電解液中における電気化学特性評価

2.6.1 三電極式ビーカーセルの作製

作製した電極ペレット及びカルシウム系有機電解液を用いて三電極式セルを作製した．参照極には非水溶媒系銀参照電極(BAS,012171)を用いた．三電極式ビーカーセルの外観を Fig. 2.7 に示す．また，以下にセルの作製手順を示す

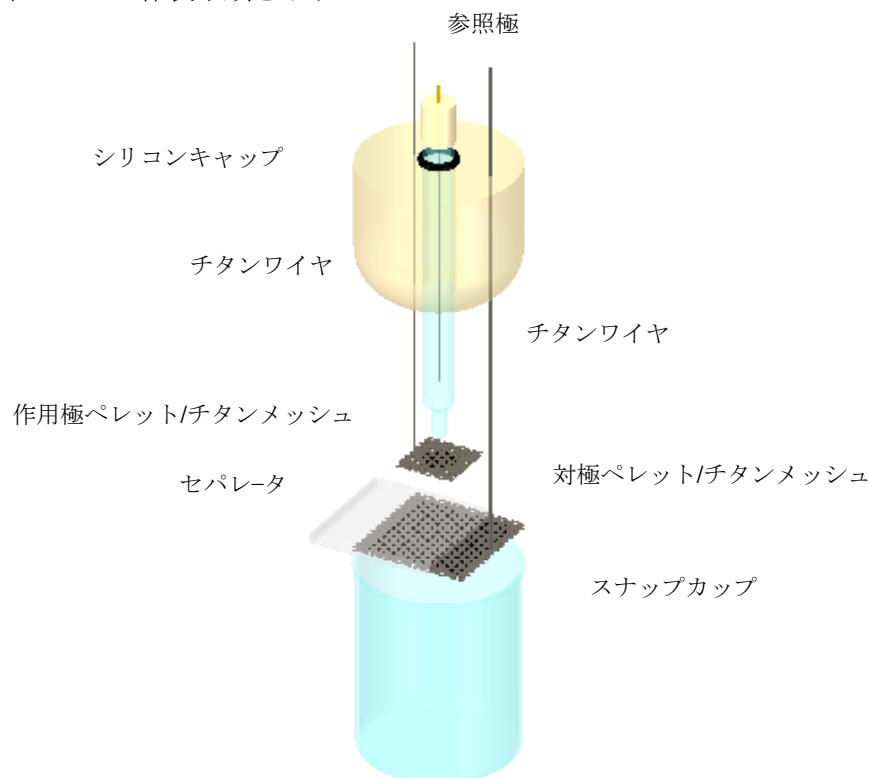


Fig. 2.7 三電極ビーカーセル外観

- ① 作用極用チタンメッシュ（サンクメタル，チタンエキスパンドメタル LW:2.0, SW:1.0, W:0.2, T:0.05, 圧延加工無）を $15 \times 30 \text{ mm}^2$ ，対極用チタンメッシュを $30 \times 60 \text{ mm}^2$ の大きさに切り出し，チタンワイヤー（ニラコ，TI-451385， $\phi 0.50 \text{ mm}$ ）を 80 mm に切り取った．
- ② チタンメッシュをそれぞれ半分に折り，チタンワイヤーをスポット溶接機で溶接した．
- ③ $30 \times 60 \text{ mm}^2$ のチタンメッシュを半分に折ったものに対極ペレットを挟み，その周りを溶接した．
- ④ $15 \times 30 \text{ mm}^2$ のチタンメッシュを半分に折ったものを四辺中一辺のみ開口し袋状になるように残りの辺を溶接した．
- ⑤ ③で作製した対極をナフロンテープ(ASONE, 7-358-03)で挟み，ニュートンプレス機で 10 kPa の圧力を加えた．
- ⑥ 錐とコルクボーラー（ $\phi 5$ ）を用いて，シリコンキャップにそれぞれチタンワイヤー用及び参照極用の穴を開けた．③及び④の電極のチタンワイヤーをシリコンキャップの穴に通した．
- ⑦ 電極を取り付けたシリコンキャップ及びスナップカップを 80°C ，12 時間，真空下で乾燥し，

グローブボックス内に入れた。

- ⑧ グローブボックス内で、袋状になったチタンメッシュに作用極ペレットを入れた。
- ⑨ 作用極ペレットを入れたチタンメッシュをナフロンテープで挟み、ハンドプレスを用いてプレスした。
- ⑩ 電極を取り付けたシリコンキャップをスナップカップにはめ、参照極用の穴にスポイトを差し込み、電解液をおよそ 10 ml 注入した。
- ⑪ 電極ペレットを電解液に浸した状態でステンレス真空缶に入れ、真空含浸を行った。
- ⑫ シリコン栓に参照極を取り付け、シリコン栓とスナップカップにパラフィルムを巻いてシールした。
- ⑬ 大気中の水分との反応を避けるため、セルを Ni タブ付き GPZ フィルム内に入れ、電極端子とタブをワニ口クリップで接続した。
- ⑭ 卓上シーラー(FT-130,富士インパルス)を用いて、Ni タブ付き GPZ フィルムの口を溶着した。

2.6.2 定電流充放電試験条件

カルシウム系有機電解液中における電気化学特性は、定電流充放電試験を用いて評価した。電解液には 0.5M Ca(TFSI)₂/AN もしくは 0.5M Ca(TFSI)₂/EC:DMC を用いることで電気化学特性に溶媒種が与える影響を評価した。充放電電流密度は 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 、上限電位と下限電位はそれぞれ 1.2V vs. Ag/Ag⁺, -1.2 V vs. Ag/Ag⁺ とした。

また、電極ペレットへの十分な電解液の含浸と参照極電位の安定のために、開放回路電位 (OCP) が一定になるまで、定電流充放電試験前に 12 時間の休止を行った。また、充放電間の休止時間は 1 時間とし、最大電気量は 1 電子反応相当である 225.5 mAhg⁻¹ とした。試験条件を Table 2.4 にまとめて示す。

Table 2.5 定電流充放電試験条件

電解液	0.5M Ca(TFSI) ₂ /AN 0.5M Ca(TFSI) ₂ /EC:DMC
環境温度	30°C
電流密度	50 $\mu\text{A cm}^{-2}$
放電時正極下限電位	-1.2 V vs. Ag/Ag ⁺
充電時正極上限電位	1.2 V vs. Ag/Ag ⁺

2.6.3 定電流充放電試験結果および考察

充放電試験結果を Fig. 2.8–2.11 に示す。

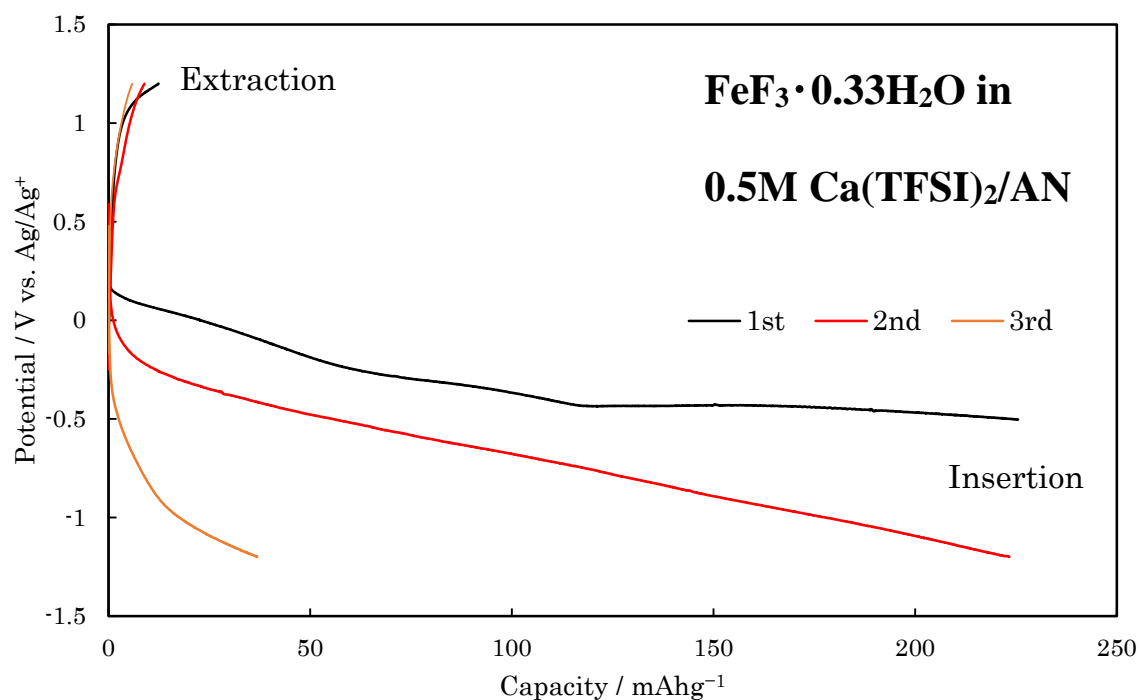


Fig. 2.8 定電流充放電試験結果： $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ in $0.5\text{M Ca(TFSI)}_2/\text{AN}$

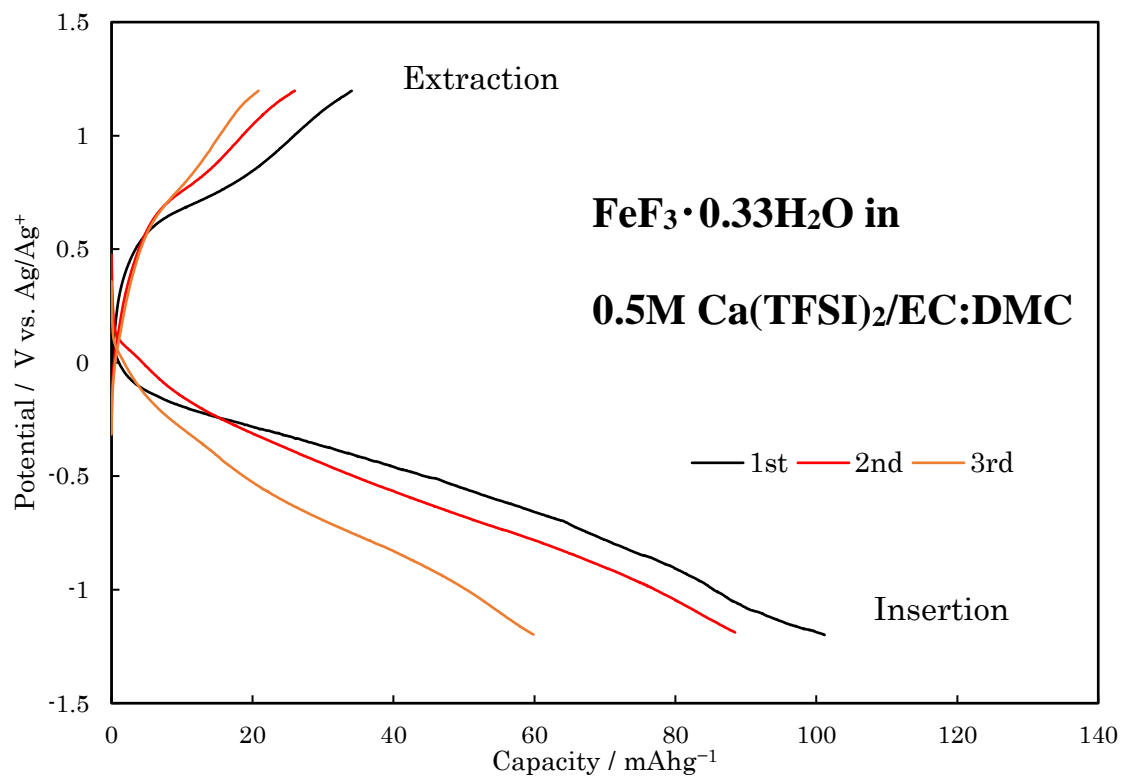


Fig. 2.9 定電流充放電試験結果： $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ in $0.5\text{M Ca(TFSI)}_2/\text{EC:DMC}$

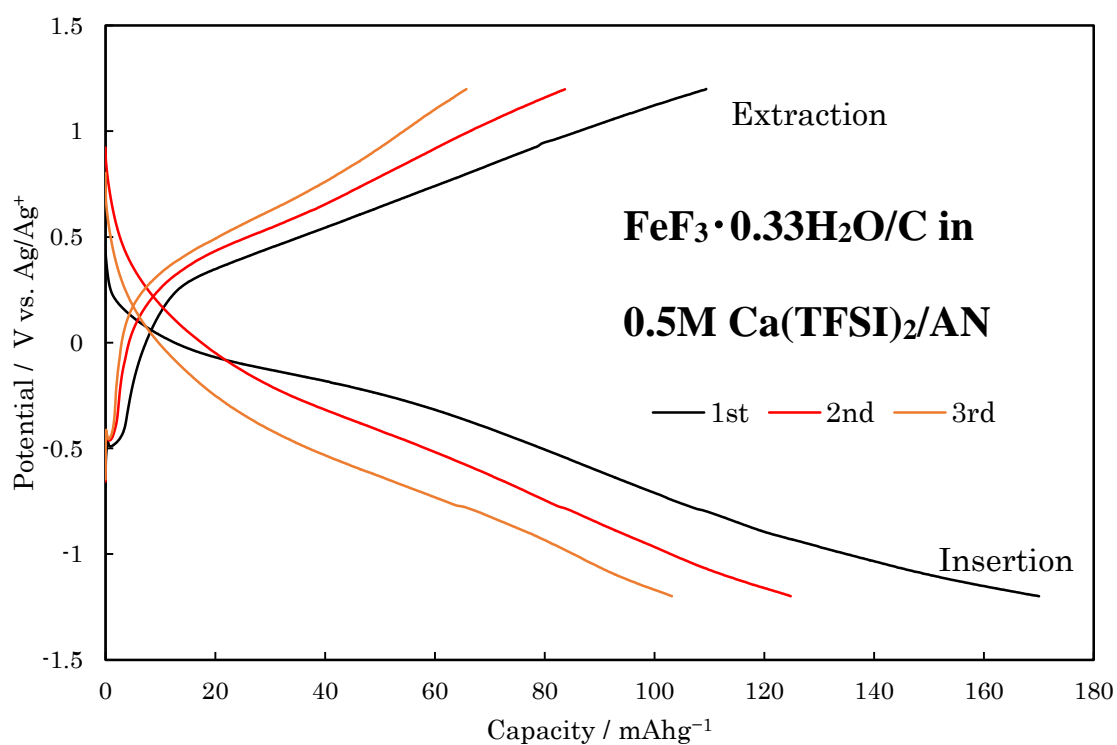


Fig. 2.10 定電流充放電試験結果： $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ in 0.5M $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$

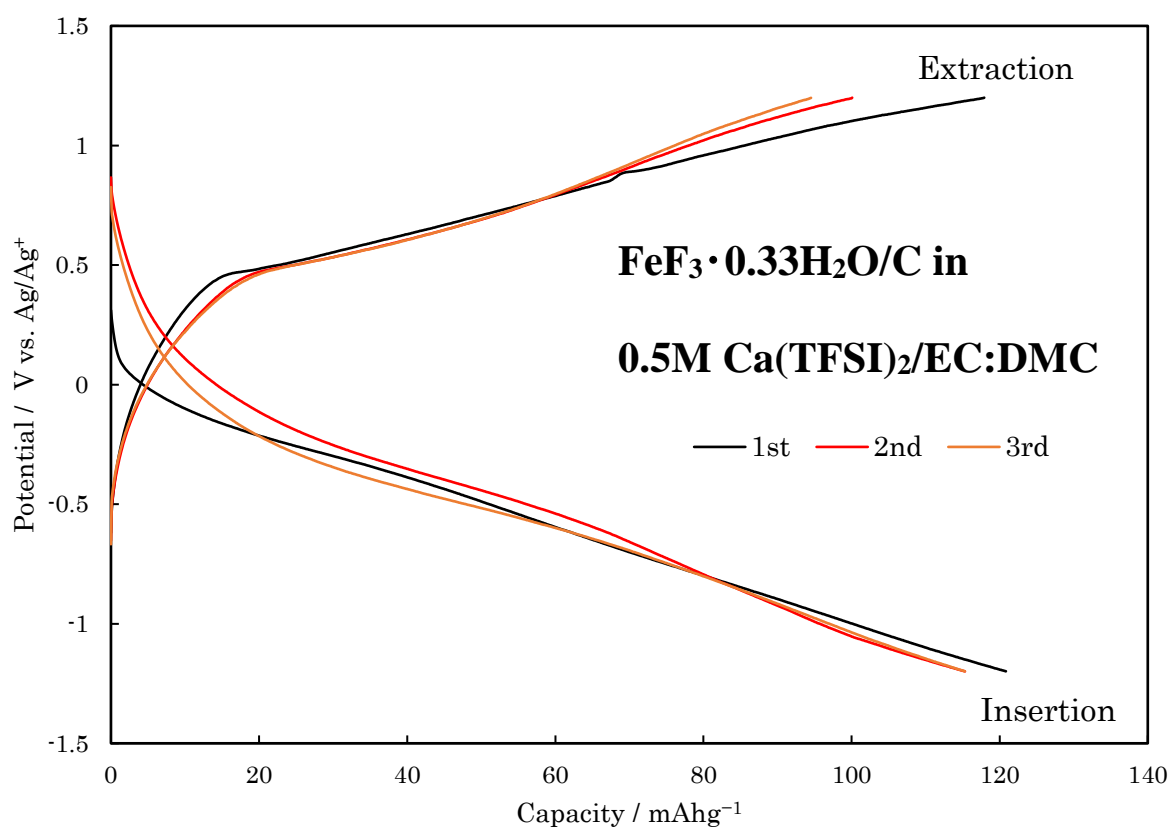


Fig. 2.11 定電流充放電試験結果： $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ in 0.5M $\text{Ca}(\text{TFSI})_2/\text{EC}:\text{DMC}$

充放電試験結果より、まずカーボンコンポジット処理を行っていない $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、放電容量と比較して充電容量が非常に小さく（すなわちクーロン効率が悪く）なっていることが分かる。この傾向は特に電解液溶媒として AN を用いた場合に顕著であり、初回クーロン効率は 5.5% 程度である。このことから、処理を行っていない $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合には、電極活物質へのカルシウムイオンの挿入が円滑に進まずに電解液の分解が優先して進行してしまうことが示唆される。一方で、溶媒種として EC:DMC を用いた場合には、クーロン効率こそ悪いものの脱離側 0.5 V vs. Ag/Ag⁺ 付近に電位平坦部が確認でき、電解液の分解とともにカルシウムイオンの挿入反応が生じていることが考えられ、電解液溶媒種によって分解反応に違いが生じていると考えられる。

電解液の中で生じる分解反応は溶媒の分解反応と電解質塩の分解反応に大別される。結果より、AN を用いた場合に EC:DMC を用いた場合よりも分解反応が顕著だが、電解液の還元耐性の指標である LUMO は AN が 1.6651 eV であるのに対して EC,DMC が 1.2416 eV, 1.1369 eV と EC:DMC のほうが低い^[1]。また、既報の情報を見ても今回の測定電位範囲では両者共に溶媒の還元分解が生じるとは考えにくい^[2]。このことから、電解液中に存在する $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ の分解、具体的には TFSI^- の分解が生じていると考えられ、この分解に溶媒種依存性があると考えられる。

そして、カーボンコンポジット処理を行った $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ を用いた場合には、AN および EC:DMC どちらを用いた場合にもクーロン効率が改善していることが分かる。しかしながら EC:DMC を用いた場合には 90 % を超えるクーロン効率が得られているものの、AN を用いた場合には初回クーロン効率は依然 64.7 % と悪い。これは、処理後の $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ を用いた場合にも TFSI^- の分解反応が生じている可能性が考えられるが、処理前の値と比較すると脱離容量には飛躍的な改善効果が見られていることから、カルシウムイオンの挿入反応はある程度うまくいっているが、 TFSI^- の分解生成物によって脱離反応が阻害されている可能性も考えられる。

カーボンコンポジット処理によって、このような改善が得られた要因としては、カーボンコンポジット処理を行うことで粒子の微細化による固相内拡散距離の削減および炭素材料の複合化による電子伝導パスの増加が生じ、カルシウムイオンの挿入反応が電解液の分解反応よりも優先して進むようになったことが考えられる。また、遷移金属が含まれる化合物は電解液の分解反応に対して触媒効果を示す場合があり、活物質が炭素材料に覆われることによって分解が低減された可能性も考えられる。

2.7 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の反応機構解析

2.7.1 電極のリンス処理

各種解析を行うにあたって、電極に付着した電解液由来の成分による測定への影響を避けるためにあらかじめリンス処理を行う必要がある。電極ペレットの洗浄は以下の手順で行った。

- ① 定電流充放電試験が終了した三電極式セルをアルゴン雰囲気グローブボックスに移した。
- ② 電極の Ti メッシュを切り取り、電極ペレットをスナップカップに入れた。
- ③ 電極ペレットが入ったスナップカップに DMC(99.5 %, キシダ化学)を約 2 ml 入れた。
- ④ 電極ペレットと DMC が入ったスナップカップをステンレス真空缶(SSK-01, アズワン)に移して真空引きを行い、DMC を電極ペレットに含浸させた。
- ⑤ ステンレス真空缶にアルゴンを導入し、常圧に戻した。スナップカップをステンレス真空缶から取出し、スナップカップに蓋をして振盪した。
- ⑥ 別のスナップカップに電極ペレットを移してステンレス真空缶で真空引きを 15 分間行い、電極ペレットを乾燥させた。その後、ステンレス真空缶にアルゴンを導入し、常圧に戻した。
- ⑦ ③～⑥の手順を計 5 回行った。

2.7.2 ex-situ XRD 測定による反応機構解析

定電流充放電に伴う $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の結晶構造変化を確認するため、Ca イオンの挿入脱離を行った電極ペレットについて、X 線回折装置(RINT-2500, Rigaku)を用いて XRD パターン測定を行った。この際、XRD 測定時の偏心誤差を補正するため、内部標準試料として Si(純度 99.9%, 高純度化学)を使用した。測定には定電流放電前、定電流放電後、定電流充放電後の三点の電極を用い、測定条件は Table 2.5 とした。

Table 2.6 XRD パターン測定条件

対陰極	Cu
管電圧	40 kV
管電流	200 mA
測定範囲(2θ Cu-K α)	$10^\circ - 60^\circ$
発散スリット	1°
発散縦制限スリット	10 mm
散乱スリット	1°
受光スリット	0.15 mm
スキャンスピード	2°min^{-1}

$\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の ex-situ XRD 測定結果を以下に示す.

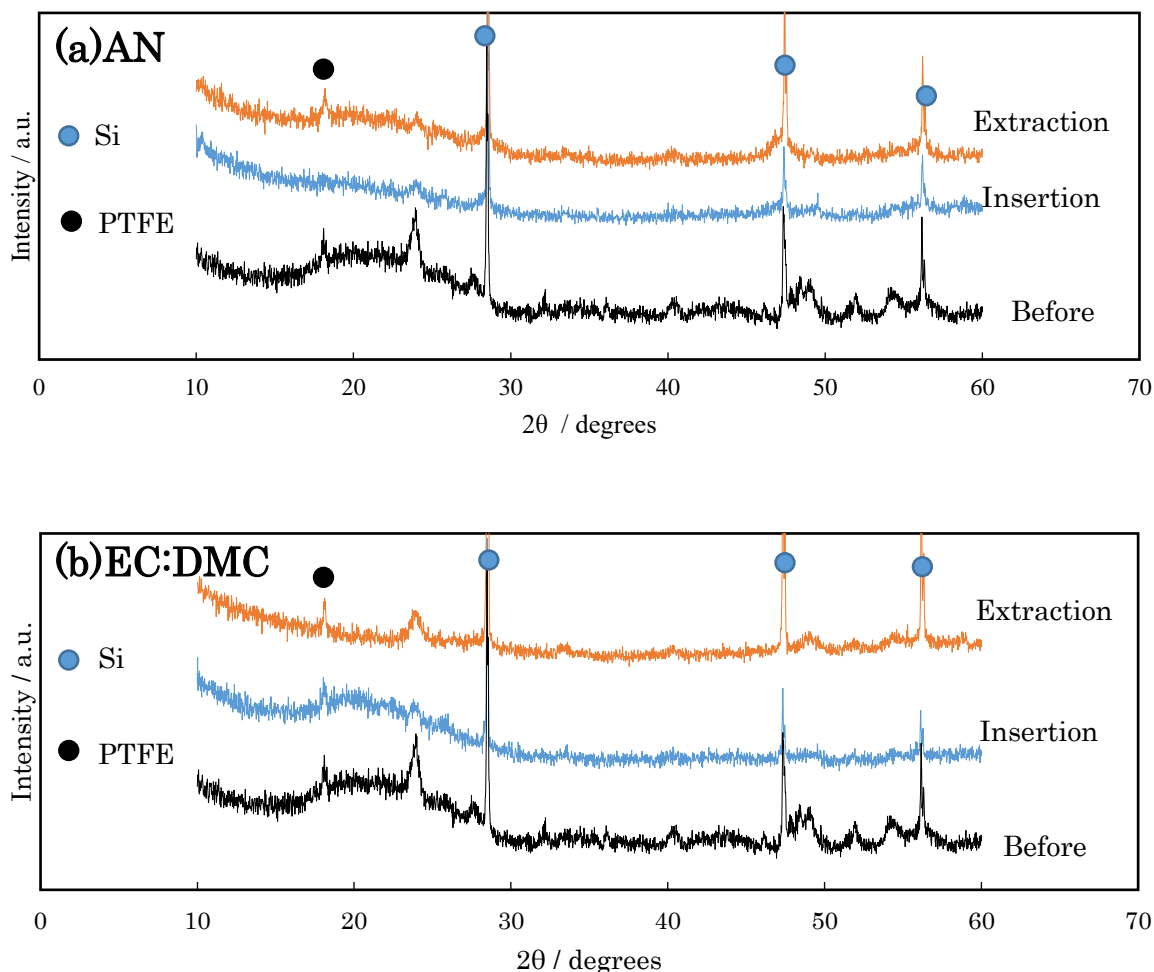


Fig. 2.12 ex-situ XRD 結果 (a) AN (b) EC:DMC

ex-situ XRD の結果から, どちらの溶媒を用いた場合にもカルシウムイオン挿入後にはピークがほとんど消失し, アモルファス化していることが分かる. また, カルシウムイオン脱離後には, ピークがある程度回復しているものの, 高角度側のピークについてはピークが無くなっている物も多く見られた.

24°付近のピークに着目すると, AN を用いた場合には, 挿入後からほとんどピーク強度が回復していないが, EC:DMC を用いた場合にはある程度ピーク強度が回復していることが分かる. この結果は, AN を用いた場合におけるクーロン効率の悪さは, TFSI^- の分解生成物の堆積による脱離反応の阻害によってカルシウムイオンが脱離できずに残留していることが一要因であることを示唆している.

2.7.3 ex-situ エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) による元素分析

カルシウムイオンの挿入・脱離を確認するため、4.3 と同様の条件でカルシウムイオンを挿入脱離したサンプルを用いて ex-situ EDX による元素分析を行った。測定には FE-SEM を使用した。Table 2.6 に測定条件を示す。

Table 2.7 EDX スペクトル測定条件

加速電圧	15 kV
倍率	2,000

Fig. 2.13 に得られた EDX スペクトル，Fig. 2.14 にスペクトルから得られた元素定量結果を示す。EDX スペクトルは 6.4keV の $\text{Fe-K}\alpha$ 由来ピーク強度で規格化した。また，定量結果には，充放電試験で得られた挿入電荷量がすべてカルシウムイオンの挿入脱離によるものと仮定して計算した理論値も合わせて記載した。

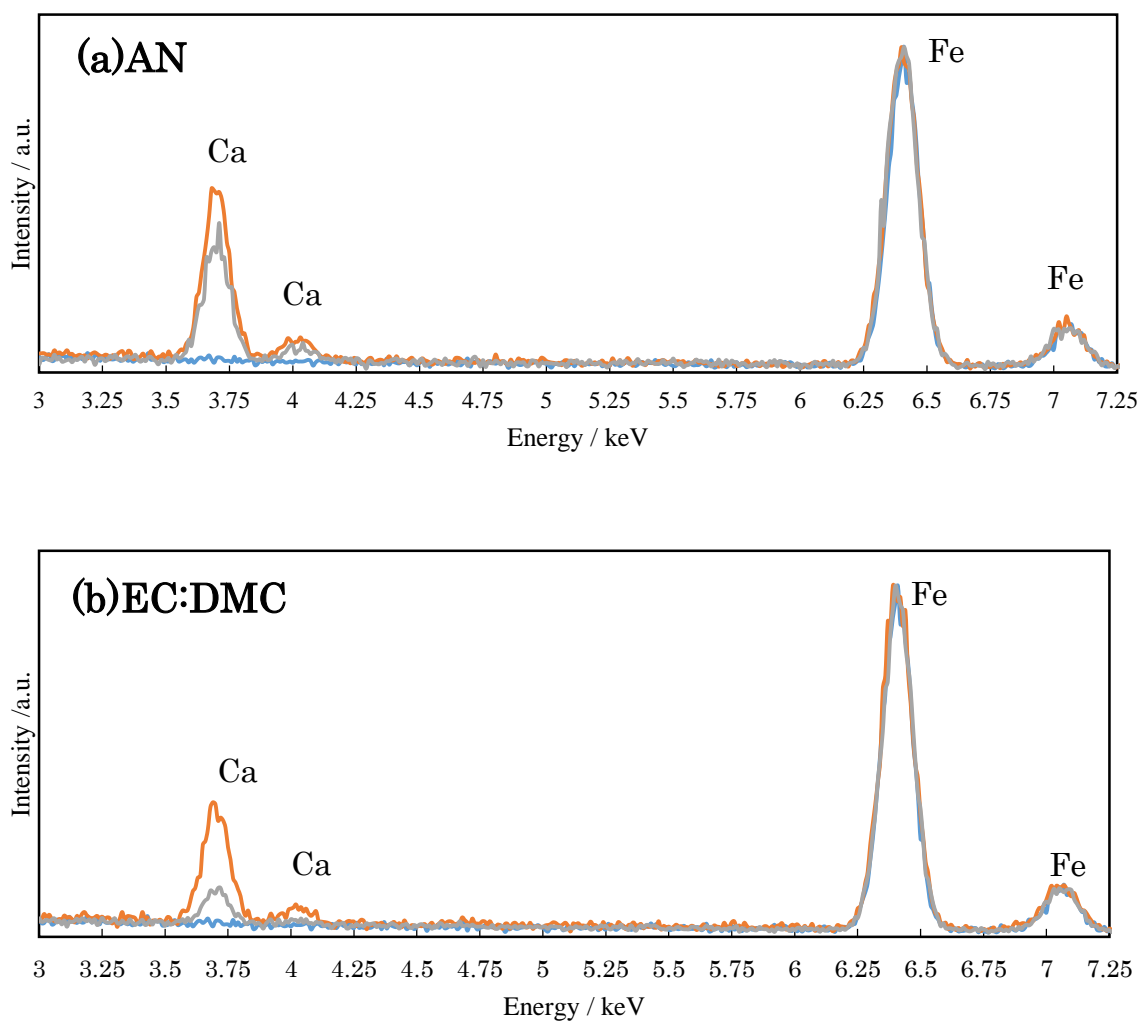
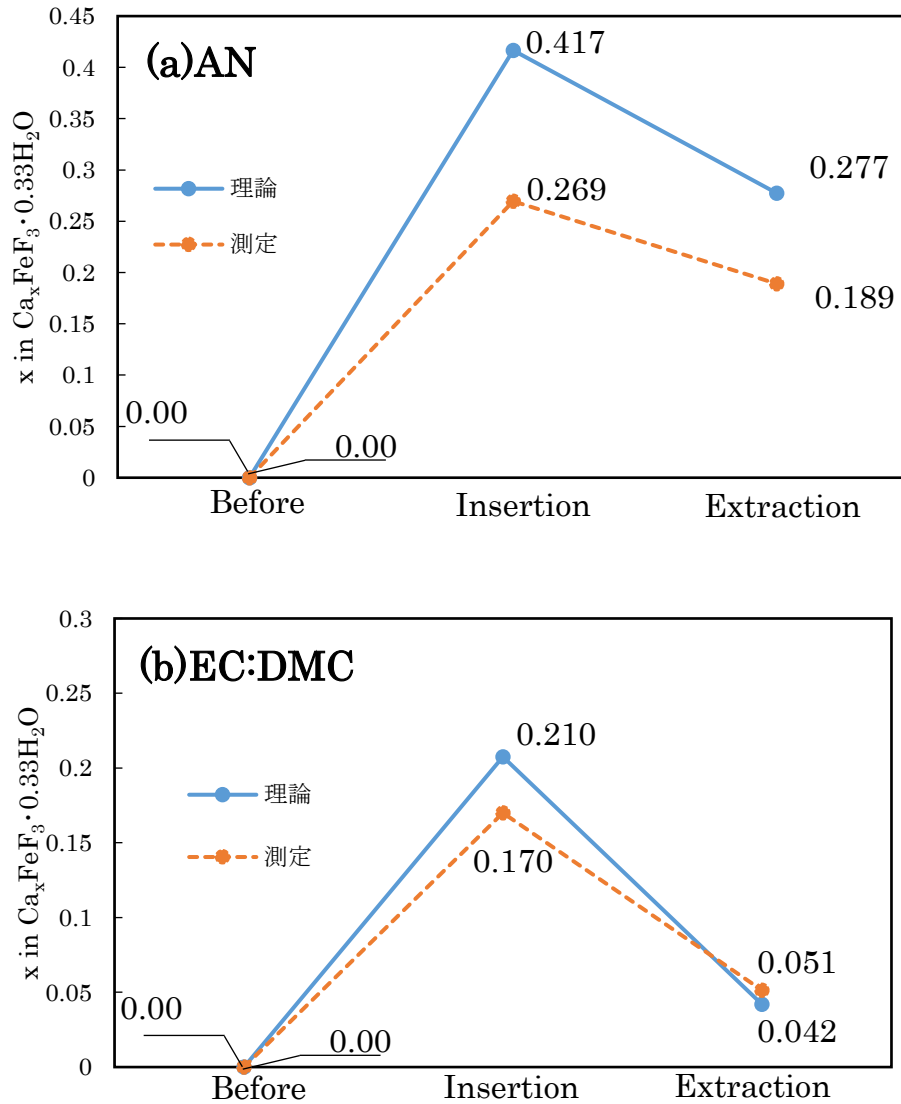


Fig. 2.13 EDX スペクトル(a) AN (b) EC:DMC

Fig. 2.14 元素定量結果：x in $\text{Ca}_x\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a)AN (b)EC:DMC

測定された ex-situ EDX スペクトルから、どちらの溶媒を用いた場合にも充放電に伴ってカルシウムの量が増減していることが確認できる．一方で、元素定量結果からは実際に挿入されているカルシウムの量が、充放電試験から計算された理論値と比較して AN を用いた場合において 64.5%，EC:DMC を用いた場合において 81.0%と、少ないことが分かる．これは、ここまでの章で議論したように、TFSI の分解による容量損失で帰属されると考えられ、これまでの予想通り AN を用いた場合に TFSI の分解反応が多く進行していることが裏付けられた．次に、脱離の際のカルシウム量の変化について理論値との比較を行うと、こちらも予想されたカルシウムの脱離量よりも実際に確認された脱離量が、AN で 57.1%，EC:DMC で 80.5%と少ないことが分かる．これは、充放電試験において見られた脱離容量に副反応が含まれていることを示唆している．今回の試験で使用した上限電位 1.2V vs. Ag/Ag^+ は約 4.85V vs. Li/Li^+

に相当し、リチウム系においても電解液の酸化分解が多く報告されている電位であることからこの副反応は還元側同様に電解液の分解反応であるものと予想される。しかしながら、還元分解耐性と同様の議論で、酸化分解耐性の指標である HOMO エネルギーは AN が -12.465 eV, EC が -11.906 eV, DMC が -11.624 eV と AN の方が純溶媒としての酸化耐性は高い^[1]。しかしながら AN を用いた場合に分解量が多く、還元分解だけでなく酸化分解にも TFSI が関与している可能性がある。

2.7.4 ex-situ X 線光電子分光法 (XPS) による元素分析及び電子状態分析

カルシウムイオン挿入脱離を行った FeF₃·0.33H₂O/C 電極の表面元素分析および電子状態分析によるカルシウムイオン挿入脱離機構解析のために ex-situ XPS 測定を行った。測定には X 線光電子分光分析装置 (PHI Quantera SXM-CL, アルバックファイ) を用いた。Table 2.7 に測定条件を示す。ピーク位置は導電助剤由来の Csp3 ピークで補正した。

Table 2.8 XPS 測定条件

線源	AlK α	
スキャンモード	survey scan	narrow scan
X 線設定	200 μ m, 50 W, 15 kV	
パスイエネルギー	280 eV	112 eV
Ev ステップ	1.0	0.1
掃引	Survey	Fe 2p
		F 1s
		Ca 2p
		C 1s

Fig. 2.15 に最表面 Fe2p XPS スペクトル, Fig. 2.16 に深さ方向の元素定量分析結果をそれぞれ示す。深さ方向分析の横軸は SiO₂ をスパッタリングした際の深さで示す。

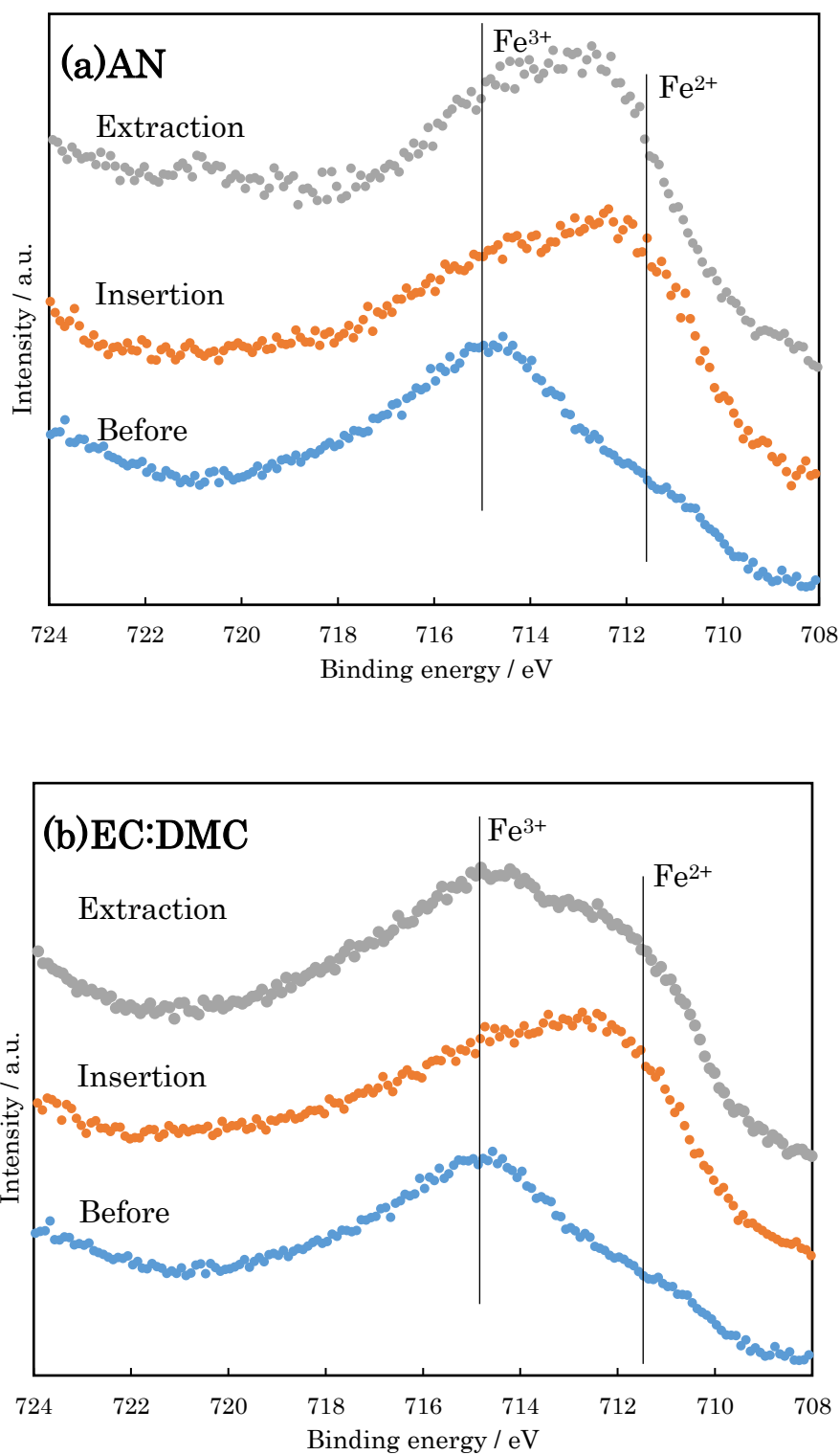
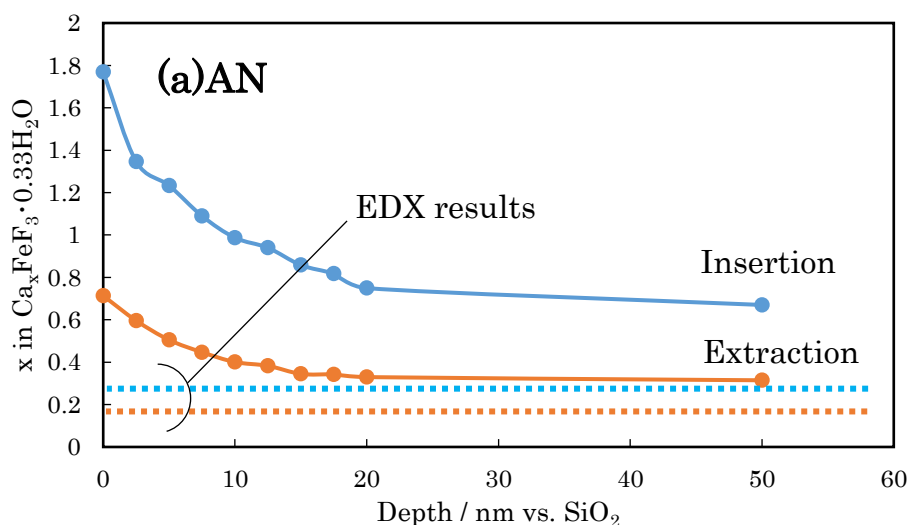


Fig. 2.15 最表面 Fe2p スペクトル (a) AN (b) EC:DMC



SiO_2 の深さまでスパッタした場合にも EDX の結果よりも挿入側，脱離側どちらにおいても XPS によって得られた結果のほうが多いことが分かる．EC:DMC を用いた場合には 50 nm vs. SiO_2 の深さにおいて EDX で分析した結果でほぼ飽和しており，生成されている被膜の厚みが AN と比較して薄いと考えられる．また，EC:DMC において EDX から得られた測定結果に飽和する 50 nm vs. SiO_2 までのカルシウム過剰分を被膜によるものと仮定すると，脱離後の被膜由来のカルシウム量は挿入後から大きく減少していることが分かる．最表面でも鉄の XPS スペクトルが観測できていることから，電極材料に挿入されたカルシウムが脱離したことによるものとも考えられるが，原子数比の減少量が EDX から得られた減少量と対応しておらず，表面に近いほど Ca^{2+} が優先的に挿入されており表面付近で Ca^{2+} 濃度が高いか，挿入過程で生じたカルシウムを含む被膜が脱離後に一部分解し電極から剥離したことによるカルシウムの減少が示唆される．

2.8 結言

本章では， $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の合成及び炭素材料との複合体 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ の作製， $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ へのカルシウムイオンの挿入脱離の検証および，挿入脱離が起こる反応機構の解析のために，ex-situ XRD による構造解析，ex-situ EDX による元素分析および，ex-situ XPS による元素分析と電子状態分析を行った．

試料の XRD パターンより， $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ は単相で得られていることが確認され， $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ についても一部アモルファス化及び脱水が見られたが，基本骨格は維持していた．また，FE-SEM 像および TEM 像から，処理前には 2–10 μm の粒径を持っていたサンプルが，処理後には一次粒径 5–10 nm，二次粒径 100 nm–1 μm の凝集体となっていることが確認された．

以上より，単相の $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の合成および，炭素材料との複合化・ナノ粒子化が達成で

きたといえる。

充放電前後の構造解析の結果から、カルシウムイオンの挿入に伴うアモルファス化および脱離に伴う結晶性の回復が確認された。溶媒種として AN および EC:DMC を用いた物について比較すると、AN を用いた場合には脱離後において結晶性の回復が悪く、挿入したカルシウムが内部に多く残留していることが示唆された。これは ex-situ EDX 解析の結果からも同様に挿入脱離後に AN のほうが残留するカルシウムの量が多いことから裏付けられた。

また、充放電試験における挿入脱離電荷量から計算した電極に存在する理論カルシウム量と、EDX で得られた実際のカルシウム量を比較すると、還元側、酸化側共に理論値からは乖離があることが分かった。この傾向は還元側の方が大きく、さらに AN を用いた場合に顕著だった。溶媒の安定性の議論から、これらの分解反応はやはり TFSI に起因していると考えられる。

XPS による電子状態分析の結果から、Fe がカルシウム挿入脱離に伴う電荷保障を担っていることが分かった。最表面元素分析の結果からは、表面付近には EDX より得られたカルシウム/鉄原子数比よりも多い量のカルシウムが存在することが分かり、表面付近にカルシウムを含む表面被膜が生成していることが分かった。EC:DMC を用いた場合には最表面から 50nm vs. SiO_2 のスパッタでおよそ EDX から得られた原子数比に収束したが、AN を用いた場合には 50nm vs. SiO_2 スパッタを行った位置でも EDX より得られた原子数比よりも多かった。このことから、AN においては表面に EC:DMC よりも多くの被膜が堆積しており、これが脱離反応を阻害していることが示唆された。また、脱離後電極の分析において表面のカルシウム/鉄原子数比が挿入後よりも減少していたことから、表面付近のほうが Ca^{2+} が優先的に挿入されており、Ca 濃度の勾配がある可能性や、表面に生成した被膜が脱離時に剥離していることが示唆された。

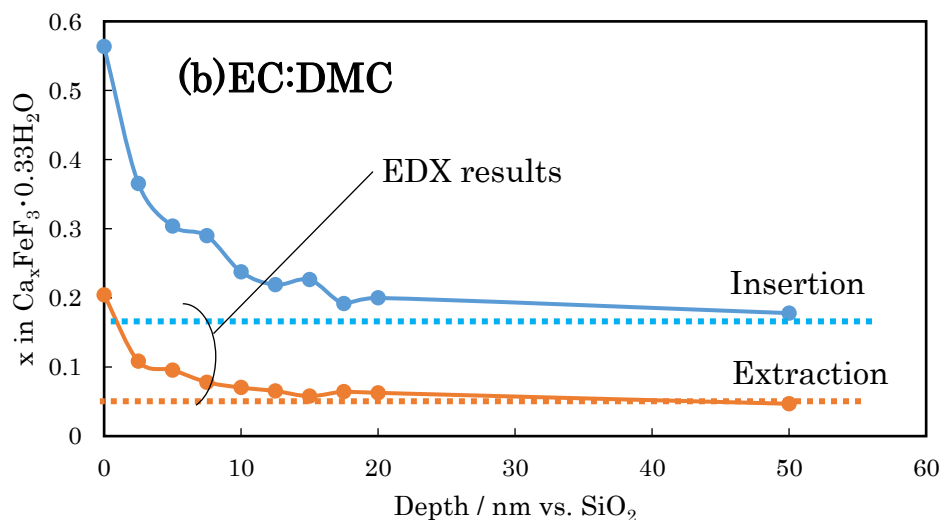


Fig. 2.16 深さ方向元素定量結果 x in $\text{Ca}_x\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a) AN (b) EC:DMC

Fig. 2.15 の Fe2p スペクトルから、カルシウムイオンの挿入脱離に伴って、 Fe^{3+} 由来の 715 eV 付近のピークが減少し、低エネルギー側に最強ピーク位置がシフトしていることが分かる。これは、Fe がカルシウムイオンの挿入に伴う電荷保障を担っていることを示している。AN と EC:DMC を比較すると、AN では脱離後に Fe^{3+} ピークがほとんど回復していないことが分かるが、EC:DMC ではピークの回復が見られる。これは XRD や EDX の結果と同様に、AN を用いた場合にはカルシウムイオンが十分に脱離できていないことを示している。

Fig. 4.5 の深さ方向元素定量結果から、どちらの溶媒を用いた場合にも再表面部においてカルシウム量が鉄に対して過剰に存在していることが分かる。これは、電解液分解に伴うカルシウムを含む被膜が生成されていることを示している。図中に破線で示す EDX で分析した元素定量結果と、XPS から得られた定量結果を比較すると、AN を用いた場合には 50 nm vs. SiO_2 スパッタを行った位置でも EDX より得られた原子数比よりも多かった。このことから、AN においては表面に EC:DMC よりも多くの被膜が堆積しており、これが脱離反応を阻害していることが示唆された。また、脱離後電極の分析において表面のカルシウム/鉄原子数比が挿入後よりも減少していたことから、表面付近のほうが Ca^{2+} が優先的に挿入されており、Ca 濃度の勾配がある可能性や、表面に生成した被膜が脱離時に剥離していることが示唆された。

参考文献

- [1]電池技術委員会 編, 電池ハンドブック, 電気化学会 オーム社 (2010) 2 版, 第 8 編 4 章.
[2] G. G. Amatucci, J. Electrochem. Soc. 148 8 (2001) A940–A950

第 3 章

正極の電気化学特性に与える電解液中の水の影響

3.1 緒言

第2章の結果から、カルシウム系有機電解液中では、TFSI⁻アニオンが主に分解反応に寄与していることが分かった。このため、今後の研究においては還元耐性の高いアニオン種について詳しく検討を行う必要がある。しかしながら、序論でも述べたように還元安定性の高いCa(BF₄)₂などの塩は塩が水和物を作り、TFSI⁻と比較して熱安定性も低いため容易に脱水ができない。このように脱水が難しい塩の検討を行う際には、試験段階で電解液に水が混入してしまうケースがあり、信頼性の高い電解質塩の評価のためにはあらかじめ電解液中の水が電極の電気化学特性にどのような影響を与えるのかを知っておく必要がある。

カルシウム系と同様に二価のカチオンを用いたマグネシウム系では、古くから α -V₂O₅の電気化学特性に電解液中の水が大きな影響を与えることが指摘されている^[1]。その一方でカルシウム系において α -V₂O₅は古くから有機電解液中での電気化学特性の評価が行われているにも関わらず^[2]、マグネシウム系で行われているような電解液中の水の影響は評価されていない。

そこで、本章では α -V₂O₅の電気化学特性に対する電解液中の水の影響を調べるために、水を脱水電解液に意図的に混入させた水添加電解液中を用いて電気化学特性評価を行った。また、さらなる現象の理解のために、反応機構解析を行った。反応機構解析は、ex-situ XRD および ICP-AES 解析による1電子放電を行った α -V₂O₅電極の分析、Raman 分光分析および赤外分光分析による電解液のバルク構造分析、そして電解液の導電率測定によって行った。なお、1電子放電させた電極は、分析前にDMCによるリンス処理をあらかじめ行った。

3.2 微小粒径 α -V₂O₅ の合成

3.2.1 sol-gel 法を用いた微小粒径 α -V₂O₅ の合成^[3]

第2章の検討で、電極材料の粒径は電気化学特性に大きな影響を与えることが分かった。このため本章で電極材料として用いる α -V₂O₅に関しても粒径由来の特性の悪化を避けるために微小粒径化を試みた。第2章同様に、遊星ボールミルによる破碎試験も試みたが、 α -V₂O₅はボールミルによって還元してしまうという問題点があることが分かった。そこで本章ではsol-gel法を用いた微小粒径 α -V₂O₅の合成を行った。以下に合成手順と使用した試薬を示す。

Table 3.1 試料の合成に用いた試薬一覧

試薬名	分子式	純度 [%]	メーカー
メタバナジン酸アンモニウム	NH_4VO_3	99.0	ナカライテスク
シュウ酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	99.0	キシダ化学

- ① 分析天秤によって、 $\text{NH}_4\text{VO}_3 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2 : 3$ となるように秤量し、蒸留水に溶解させた。この時、 NH_4VO_3 の濃度を 0.2 molL^{-1} に調整した。
- ② ホットスターラーを用いて、 80°C で水が全て揮発するまで攪拌した。
- ③ 得られた乾燥ゲルを 80°C で 12 h 真空乾燥した。
- ④ 得られた粉末をアルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて 400°C 2 h 熱処理し、目的物を得た。この時、昇温速度を 5°Cmin^{-1} とした。

3.2.2 XRD パターン測定による結晶構造解析

合成したサンプルについて、X 線回折装置 (Rigaku, RINT-2550) を用いて XRD パターンの測定を行った。XRD パターンの測定にあたって、結晶構造の詳細解析のため RIETAN-FP を用いた Rietveld 解析を行った。これに伴って、測定方法をステップスキャン法 (FT 法) とした。以下に測定条件を示す。

Table 3.2 XRD パターン測定条件

測定雰囲気	Air
線源	Cu管球(Cu-K α)
2θ 範囲[°]	10 – 120
ステップ幅[°]	0.02
管電圧[kV]	40
管電流[mA]	200
発散スリット[°]	0.5
発散縦制限スリット[mm]	10
受光スリット[mm]	0.15
測定時間[s step $^{-1}$]	4.0

Fig. 3.1 に XRD 測定結果および Rietveld 解析結果を図中に重ねて示す。

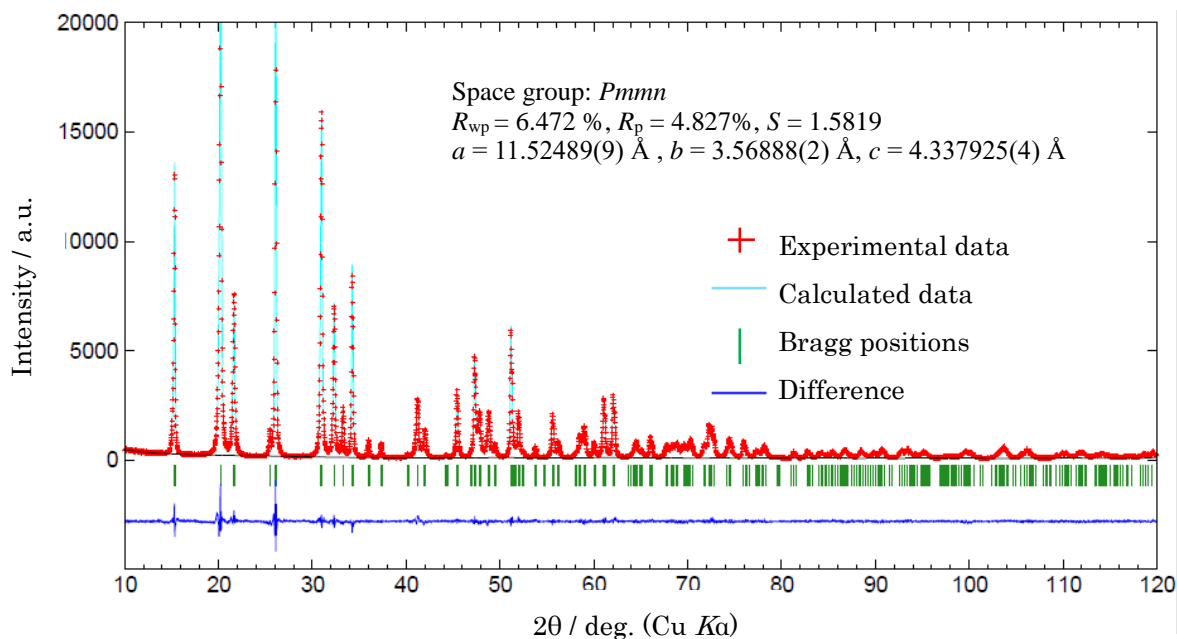


Fig. 3.1 微小粒径 α - V_2O_5 の XRD 測定結果および Rietveld 解析結果

合成したサンプルは Fig. 3.1 の XRD 測定結果および Rietveld 解析結果より、 α - V_2O_5 が単相で得られていることを確認できた。

3.2.3 FE-SEM による粒子形態の観察

FE-SEM を用いて、合成した微小粒径 α - V_2O_5 の粒子形態の観察を行った。観察条件を Table 3.3 に示す。

Table 3.3 FE-SEM 観察条件

加速電圧[kV]	倍率
5	$\times 20k \sim 50k$

Fig. 3.2 に FE-SEM 像を示す。

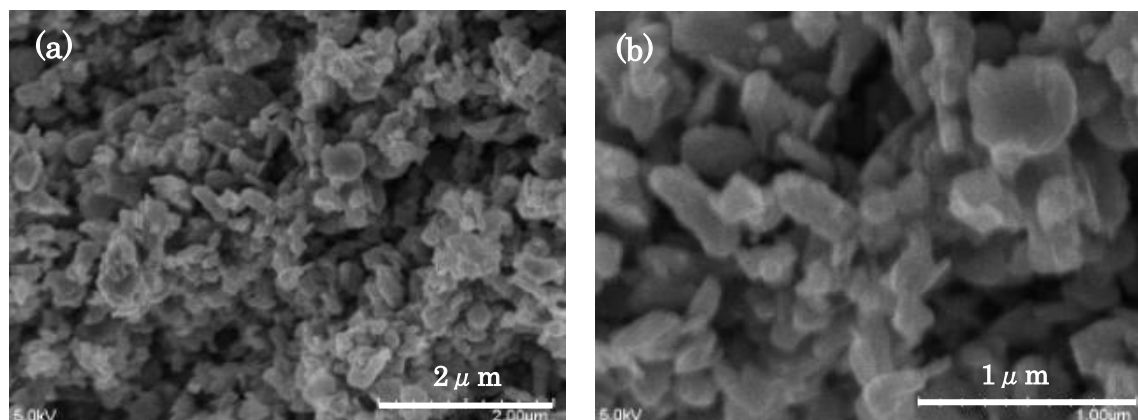


Fig. 3.2 微小粒径 α - V_2O_5 の FE-SEM 像

Fig. 3.2 の FE-SEM 像より，合成した微小粒径 α - V_2O_5 は分散性の良い 100–300 nm の一次粒径を持つことが分かる．これより，以上までの結果を合わせてサブミクロン粒子径を持つ微小粒径 α - V_2O_5 が合成できたといえる．

3.3 電解液の調製

本研究では，水を含まない脱水電解液に水を添加することで水添加電解液を調製した．脱水電解液には， $Ca(TFSI)_2$ (Solvay) を 0.5 molL^{-1} の濃度で EC:PC (1:1 in vol.) に溶解させたものを用いた．以下に電解液の調製手順を示す．

- ① 十分に低水分レベルの電解液を作製するために，あらかじめ $Ca(TFSI)_2$ を 120°C で一晩真空乾燥し，速やかに GB 中に持ち込んだ．
- ② $Ca(TFSI)_2$ を 0.025 mol 電子天秤を用いて GB 中で秤量した．
- ③ ②で秤量した $Ca(TFSI)_2$ を約 25 mL の EC:PC(1:1 in vol.) に溶解させた．
- ④ ③に EC:PC(1:1 in vol.) を加え，合計 50 mL とし， $0.5 \text{ molL}^{-1} Ca(TFSI)_2/EC:PC(1:1 \text{ in vol.})$ を調製した．この段階で含まれる水分量は，カールフィッシャー水分計を用いて 50 ppm 以下であることを確認した．
- ⑤ ④の電解液に， H_2O/Ca が 2, 4, 9.52 となるようにイオン交換水を添加した．

3.4 電解液の安定性評価

3.4.1 リニアスイープボルタンメトリー (Linear Sweep Voltammetry; LSV) 試験条件

5.3 節で調製した電解液のうち，脱水電解液及び， $H_2O/Ca = 9.52$ の最も水添加量が多い水添加電解液について電解液の安定性を Table 3.4 の条件下における LSV によって評価した．作用極は集電体の素材である Ti メッシュ，対極はカーボンペーパー (TGP-H-120, 東レ) とした．

Table 3.4 LSV 試験条件

電解液	0.5M Ca(TFSI) ₂ /EC:PC +0: Dry, 9.52 H ₂ O: Wet
環境温度	30°C
掃引速度	5 mVs ⁻¹
作用極	φ14 mm, Ti メッシュ
対極	φ14 mm, カーボンペーパー

3.4.2 LSV 試験結果および考察

Fig. 3.3 に LSV の結果を示す。

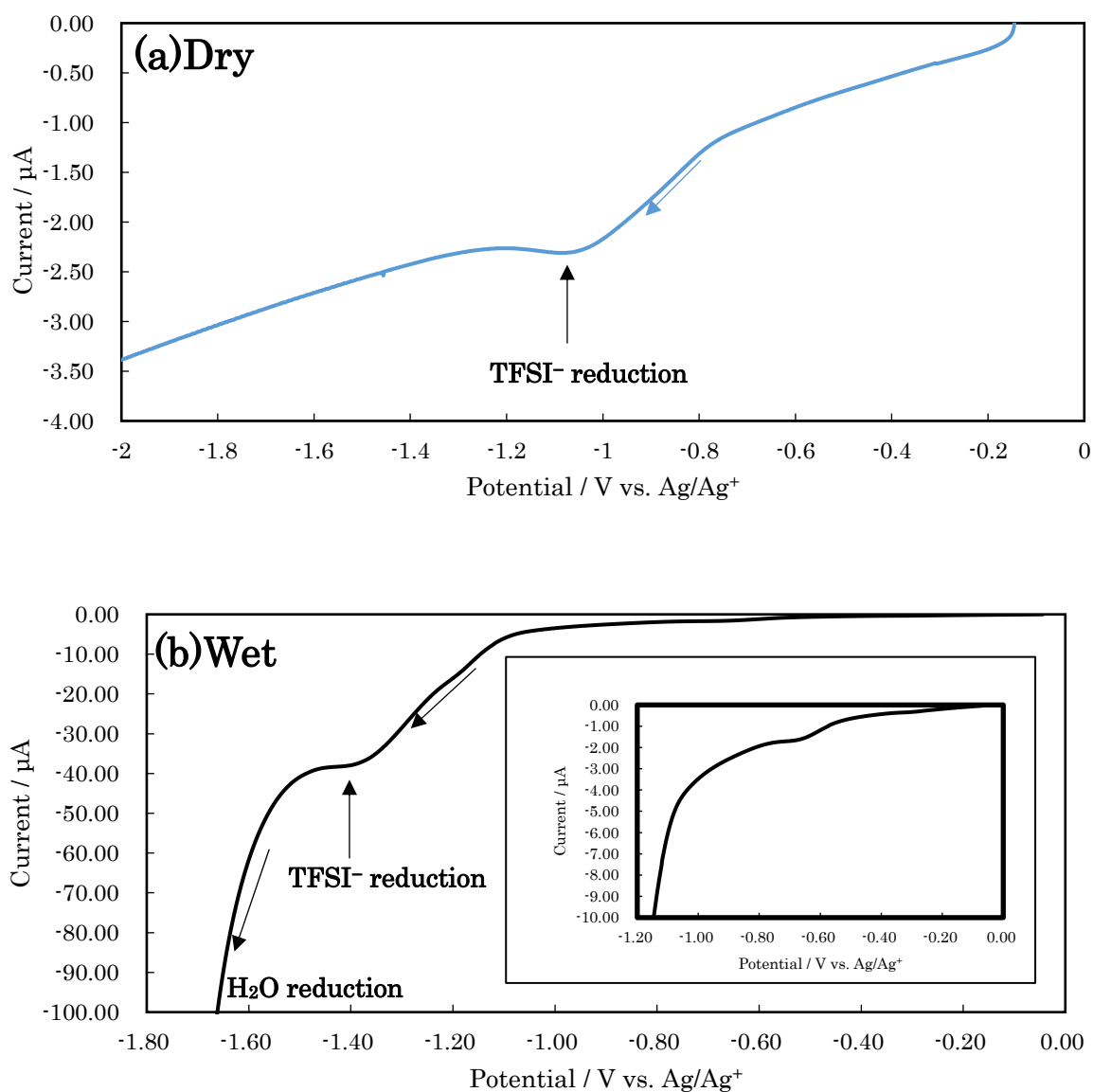


Fig. 3.3 LSV 測定結果 (a) Dry (b) Wet : H₂O/Ca=9.52

第2章での結果および、水系リチウムイオン電池の文献^[4]より、Fig. 3.3においてみられている分解反応は TFSI⁻の分解反応および水の分解反応であると考えられる。

脱水電解液と水添加電解液の LSV を比較すると、水添加電解液において電流値が 10 倍以上流れていることが分かる。また TFSI⁻の分解反応によるものであると考えられる分解ピークの位置は、脱水電解液において約-1.1V vs. Ag/Ag⁺であったのに対して水添加電解液では約-1.4V vs. Ag/Ag⁺とやや還元側にシフトしていた。後者の電位は水系における TFSI⁻の分解電位とほぼ同様の位置である。

脱水電解液の分解開始電流値である-1μA を基準値として、後述する定電流試験では水添加電解液の下限電位を-0.3V vs. Ag/Ag⁺に設定した。

3.5 電気化学特性評価

3.5.1 定電流充放電試験条件

水添加電解液中における電気化学特性は、定電流充放電試験を用いて評価した。電解液には 3.3 節で調製した電解液を用いた。作用極には、第2章と同様の手法で作製した電極ペレットを用い、活物質：AB：PTFE の比率を 70:20:10 wt.% とした。電極の密度は 30 mg cm⁻² に調整した。充放電電流密度は 50 μA cm⁻²、上限電位は 1.0 V vs. Ag/Ag⁺とした。下限電位は水を含まない脱水電解液で -1.5 V vs. Ag/Ag⁺ とし、水を含む水添加電解液を用いた場合における試験では、充放電反応とは関係のない副反応を防ぐために-0.3 V vs. Ag/Ag⁺ とした。

また、電極ペレットへの十分な電解液の含浸と参照極電位の安定のために、開放回路電位 (OCP) が一定になるまで、定電流充放電試験前に 12 時間の休止を行った。また、充放電間の休止時間は 1 時間とし、最大電気量は 1 電子反応相当である 147.35 mAhg⁻¹ とした。試験条件を Table 3.5 にまとめて示す。さらに、後述する反応解析のために下限電位を設定せずに 1 電子反応分放電させたサンプルも作製した。

Table 3.5 定電流充放電試験条件

電解液	0.5M Ca(TFSI) ₂ /EC:PC + 0, 2, 4, 9.52 H ₂ O
環境温度	30°C
電流密度	50 μA cm ⁻²
放電時正極下限電位	-1.5 V vs. Ag/Ag ⁺ (Dry) or -0.3 V vs. Ag/Ag ⁺ (Wet)
充電時正極上限電位	1.0 V vs. Ag/Ag ⁺

3.5.2 定電流充放電試験結果

Fig. 3.4-7 に各水添加量における定電流充放電試験の結果を、Fig. 3.8 に 1 電子放電試験の結果を示す。

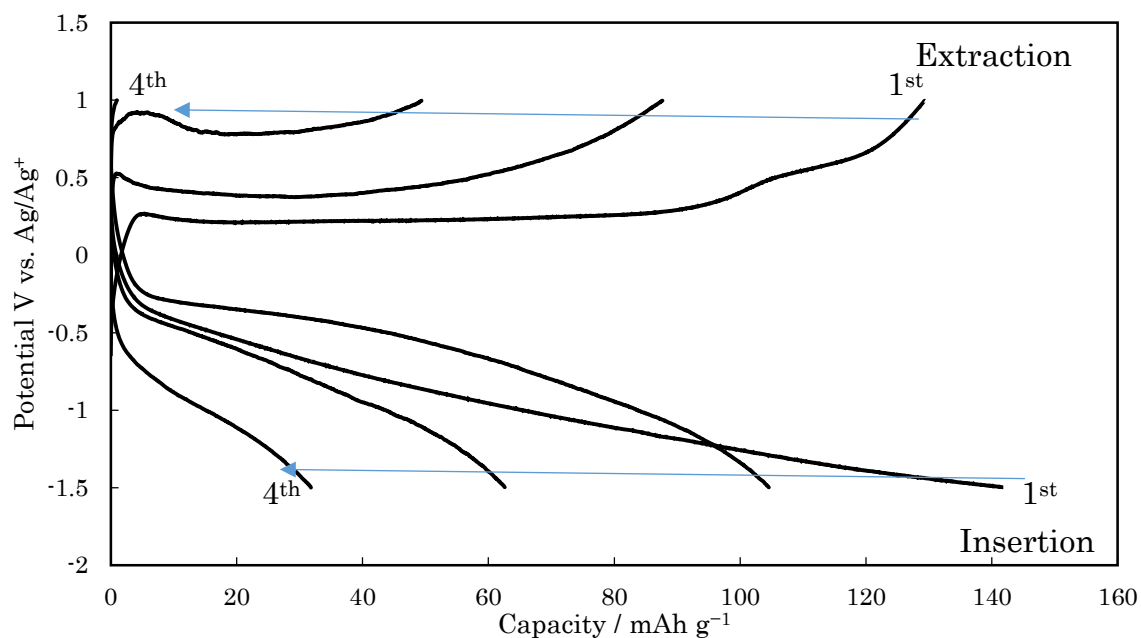


Fig. 3.4 定電流試験結果：脱水電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=0$)

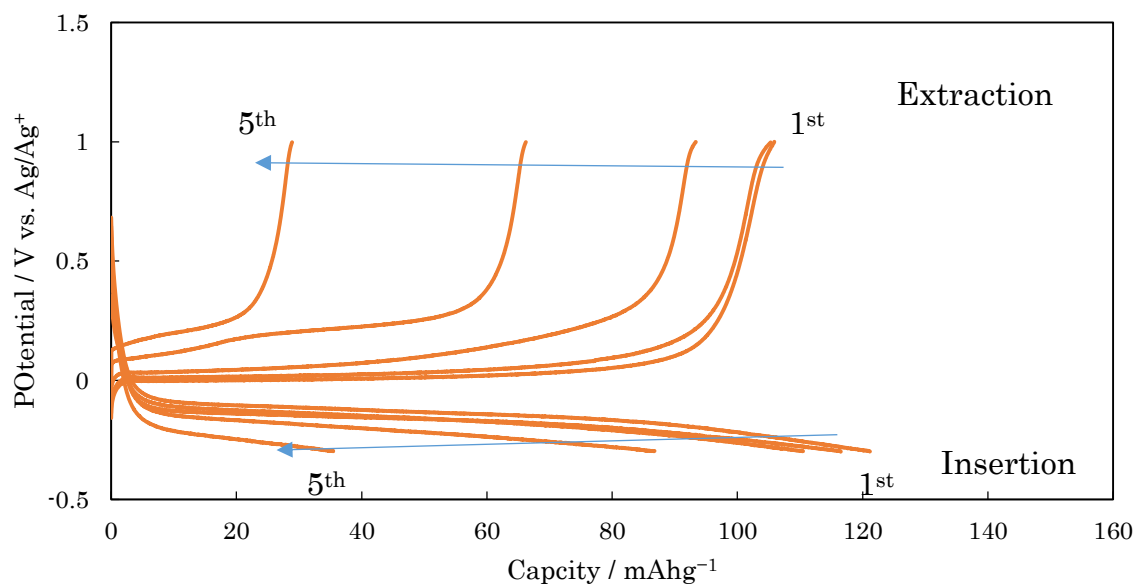


Fig. 3.5 定電流試験結果：水添加電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=2$)

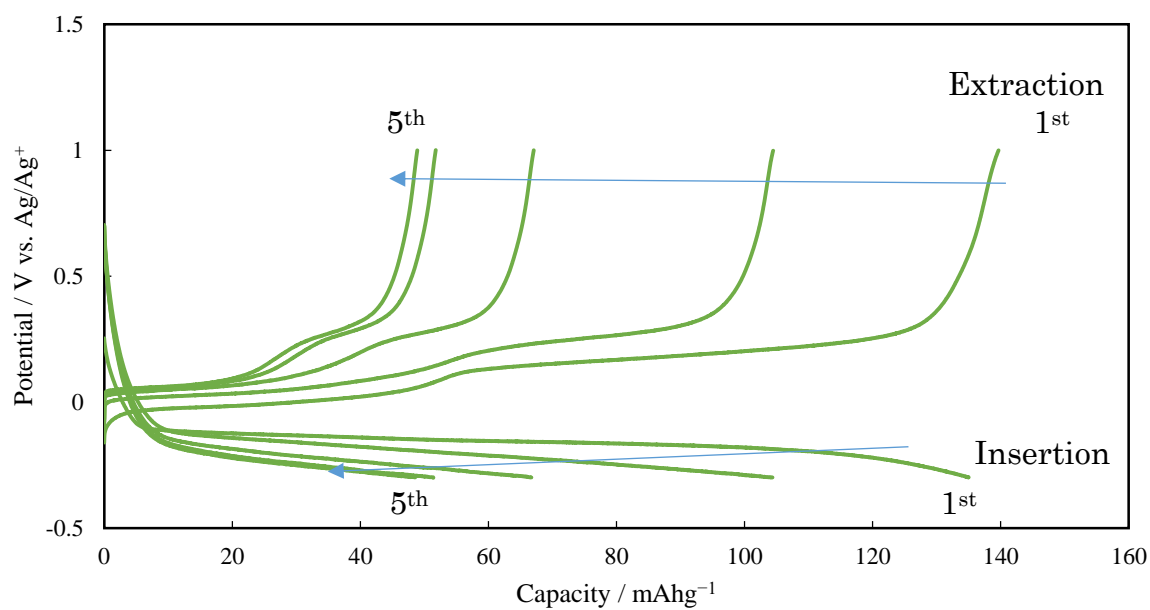


Fig. 3.6 定電流試験結果：水添加電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=4$)

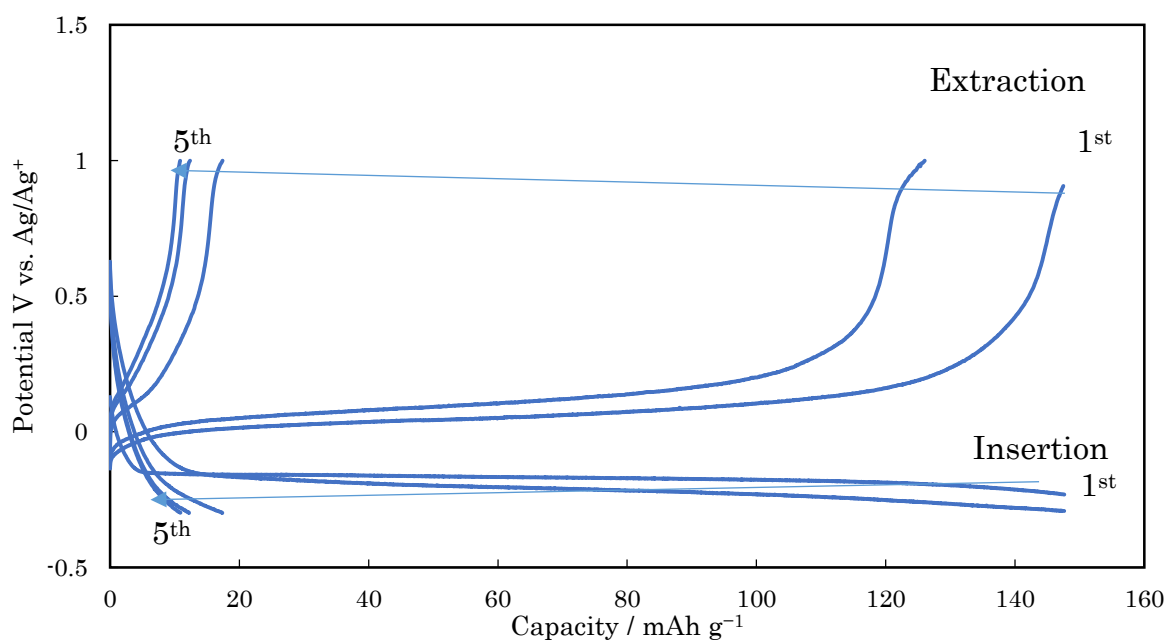


Fig. 3.7 定電流試験結果：水添加電解液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$)

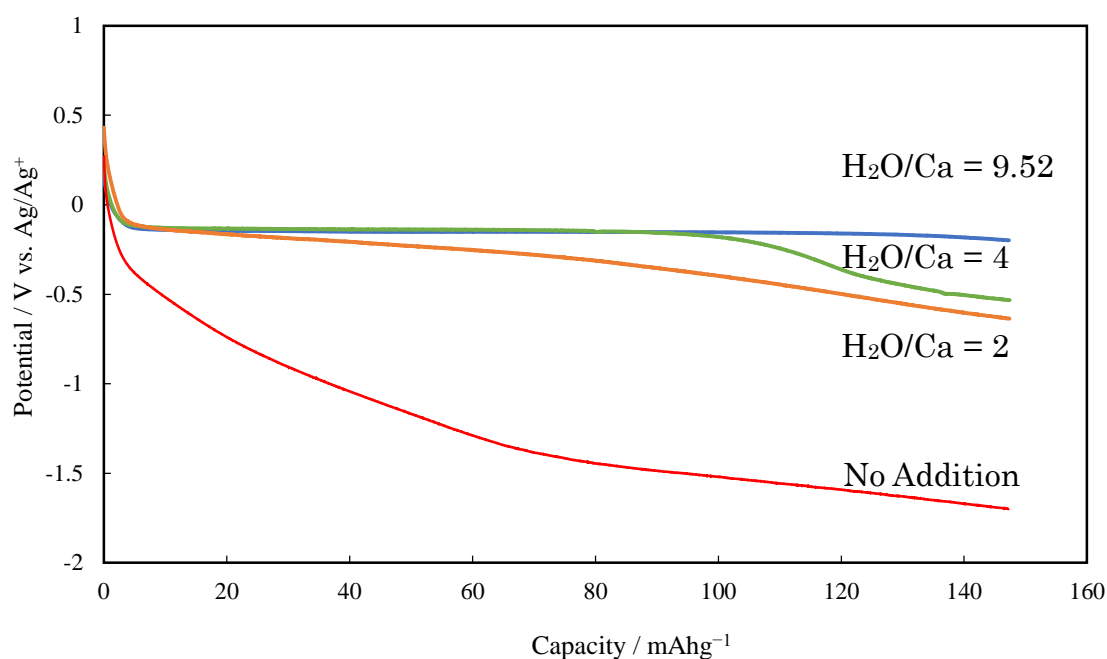


Fig. 3.8 1 電子放電試験結果

結果より、わずかに水を添加するだけで飛躍的に過電圧が減少しており、初回容量は電解液中の水の量が増えるにつれて容量が増えていることが分かる。

電気化学特性における過電圧は、電池の内部抵抗によって生じることから、電解液中に水が存在することによって電池の内部抵抗が低減していると考えられる。特に、水の存在によって変化する可能性のある抵抗に着目すると、以下のような要因で内部抵抗が低減していると考えられる^{[1][5]}。

① 活物質内イオン拡散抵抗

活物質内のイオン拡散抵抗は、活物質内のイオン移動速度に応じて発生する。水が存在する場合には、下記のようなカルシウムイオンよりも早い速度で動くイオン種が挿入され、活物質内イオン拡散抵抗を低減することが考えられる。

- ・ 水和カルシウムイオン ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$)
- ・ 水由来のイオン種： H^+ 、 H_3O^+

② 反応抵抗（界面電荷移動抵抗）

電解液からイオンを活物質に挿入する場合、溶媒和されたイオンが脱溶媒和するエネルギーが反応抵抗として現れる。このため、電解液中に水が存在する場合には溶媒和環境が変化し、反応抵抗が低減している可能性が考えられる。

また、脱水電解液中では4サイクル目でほとんど脱離容量が確認できない一方で、水添加電解液中では、サイクル劣化こそあるものの5サイクル目でまだ脱離容量が確認できる。このことから、脱水電解液と水添加電解液では容量劣化機構が異なることが推測される。脱水電解液を用いた場合には、TFSIの分解電位範囲以下に下限電位を設定しているために、TFSI由来の被膜が電極表面に多く堆積していることが予想され、これによって容量劣化が生じていると考えられる。水添加電解液を用いた場合には、前述の通り電解液中の水の効果によって過電圧減少が起きていると考えられる。このことから、水添加電解液中ではサイクルを重ねるごとに電解液中の水の寄与が徐々に減少し過電圧が増加している可能性が考えられる。一方で、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$ についてのみは3サイクル目以降急激な容量減少が見られ、多量に水が存在する場合、水の寄与の減少だけではなく、水に対して溶解してしまうなど、 V_2O_5 が水に対して不安定であるために特に顕著に劣化が進行している可能性がある。

3.6 水添加電解液中における $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ の反応機構解析

3.6.1 ex-situ XRD 測定による反応機構解析

1 電子放電後の電極の XRD パターンを Table 3.6 の条件において測定した。

Table 3.6 XRD パターン測定条件

測定雰囲気	Air
線源	Cu管球(Cu-K α)
2 θ 範囲[°]	10 – 80
ステップ幅[°]	0.02
管電圧[kV]	40
管電流[mA]	200
発散スリット[°]	0.5
発散縦制限スリット[mm]	10
受光スリット[mm]	0.15
測定時間[s step ⁻¹]	16.0

Fig. 3.9,10 に ex-situ XRD 測定結果を示す。

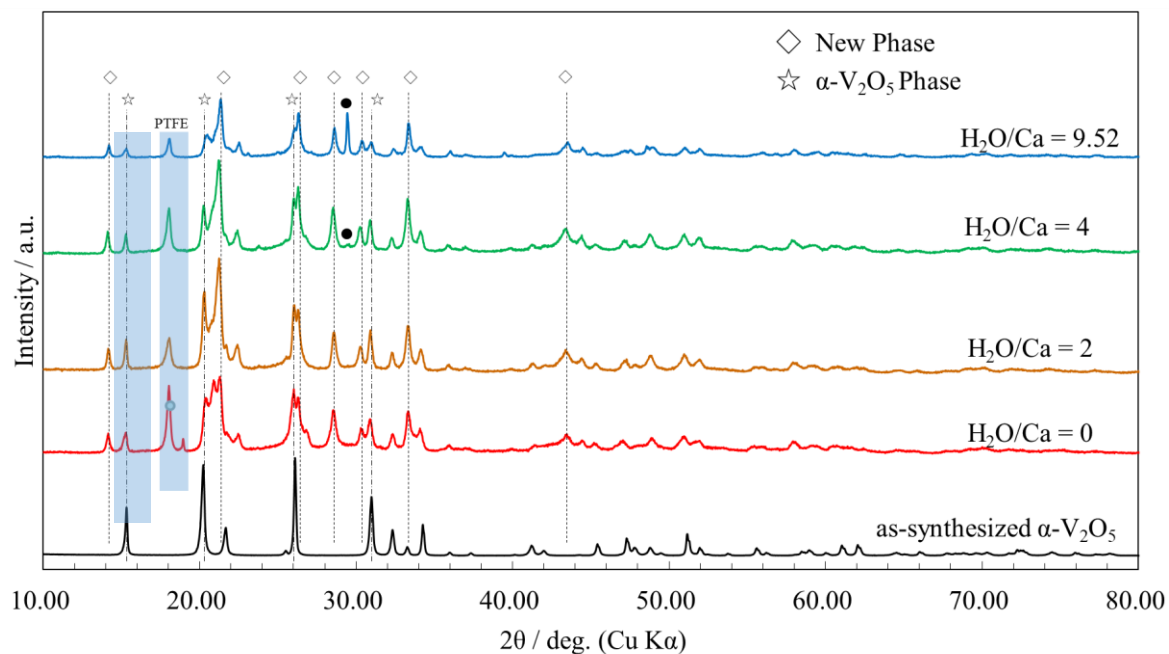


Fig. 3.9 ex-situ XRD 測定結果

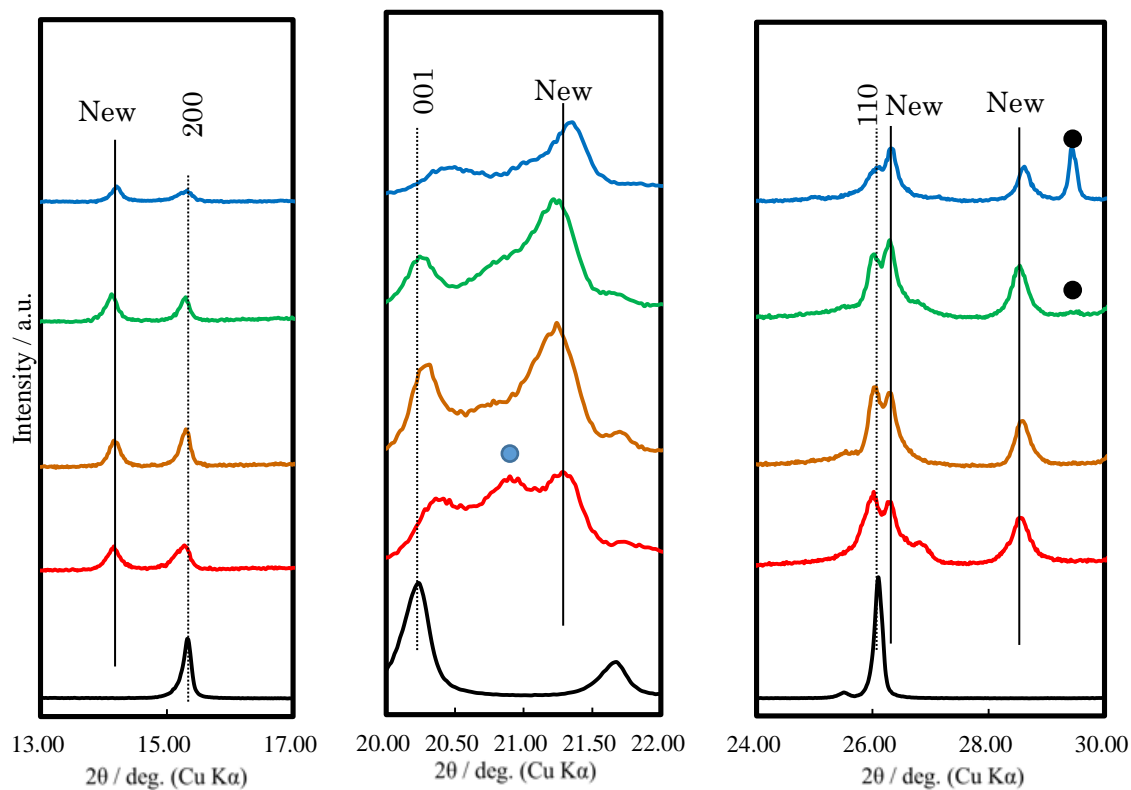
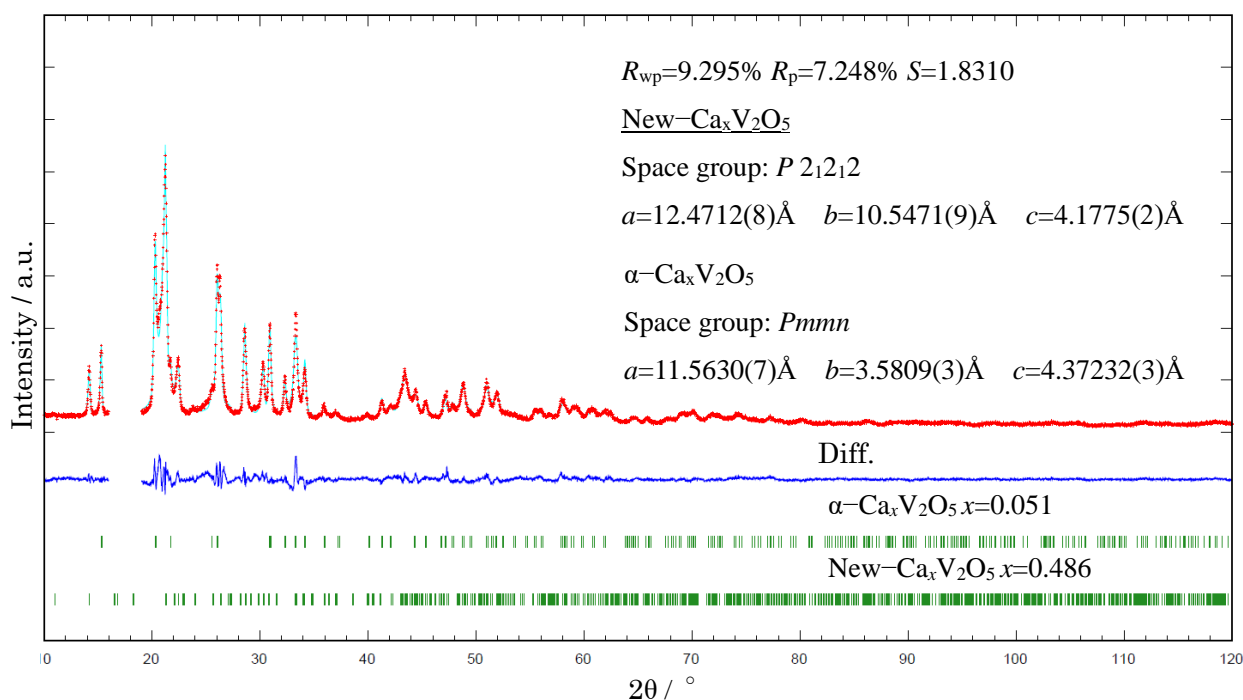
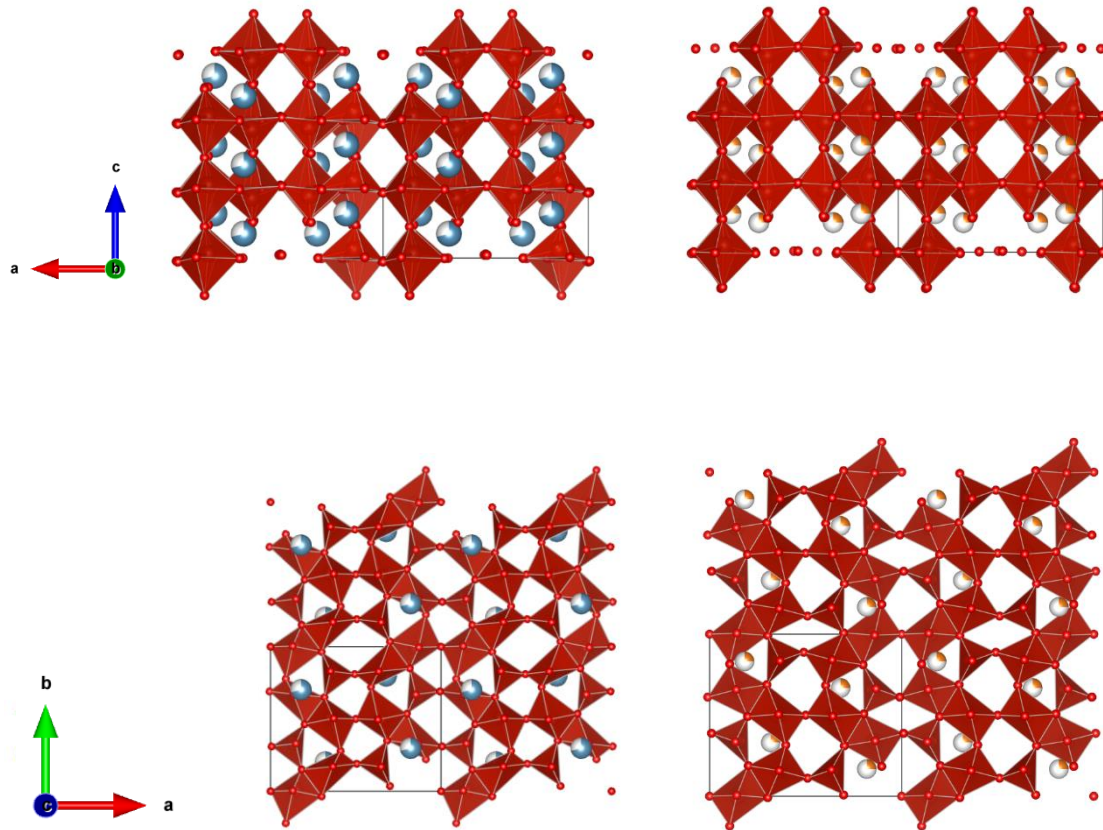
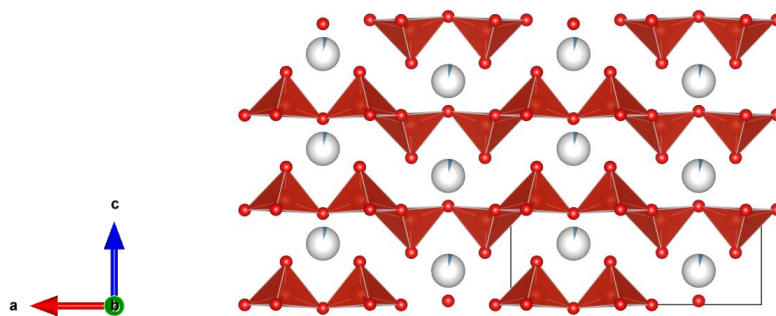


Fig. 3.10 ex-situ XRD 測定結果 拡大図

ex-situ XRD 測定の結果から、水の添加量によって放電反応後の電極は僅かなピークシフトこそあるものの、結晶構造に大きな違いはないことがわかる。カルシウムイオンよりも大きな別種のイオンがカルシウムイオンと共に共挿入されている場合、構造には大きな違いが出ることが予想される。特に、サイズの大きな溶媒和/水和カルシウムイオンが挿入される場合、層間方向に相当する 001 面ピーク (Fig. 3.10 中央) が拡大に伴って低角度にシフトすることが予想されるが、結果は高角度側にピークの出現が確認でき、層間距離が元の $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ よりも小さな新規フェーズが出現していることが分かる。また、元の構造に由来する 001 面ピークについても僅かに高角度側へのシフトが見られ、単相反応に由来する Ca^{2+} の挿入反応の後に二相共存反応に由来する新規フェーズが出現していると考えられる。このことから、共挿入種があるとすればカルシウムイオンよりも小さな水素イオンが想定される。また、Mg イオンを含む水添加電解液中で放電させた $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ は この結果とほとんど同様な構造変化を示すことが報告されている^[5]。文献の筆者らはカチオン挿入サイトのサイズに言及しており、上記の結果と同様に水素イオンの挿入を主張している。筆者らの提案した新規構造をベースに、カチオンサイトをカルシウムで置換した後に、Rietveld 解析を用いてフィッティングを行った結果を Fig. 3.11 に示す。また、元構造である $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ についても、 Ca^{2+} の挿入によって僅かに 001 面方向の拡大が見られたために、既報の化合物である CaV_2O_5 の構造を元構造として、同様にフィッティングを行った。Ca/V 比は、後述する ICP-AES の結果を元に決定した。また、 16° 付近の PTFE に由来するピークが出る箇所については、フィッティングのためにデータから除外した。

Fig. 3.11 Ca^{2+} 挿入後電極解析結果 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=2$)


 Fig. 3.12 (左) Ca^{2+} 挿入後新規相 (右) Mg^{2+} 挿入後新規相

 Fig. 3.13 Ca^{2+} 挿入後 α 相

Ca^{2+} の挿入に伴う二相共存反応によって生成した新規相の結晶構造は、 Ca^{2+} の大きさのためか、Mg系よりもさらにひずんだ形をとっており、V-O多面体の歪みがMg系よりも大きい。一方でおよそその結晶骨格は同一であると考えられる。また、Ca挿入によって生じた $\alpha\text{-Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ は、a軸方向のV-OピラミッドがわずかにCaに向かってひずんだ形状をしていることが分かる。これは、 CaV_2O_5 でも見られる現象であり、およそ妥当な構造であると考えられる。 $\alpha\text{-Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ のCa量の定量結果は、 $x=0.051$ 程度であり、単位重量あたりの容量に換算すると、 14.8mAhg^{-1} 程度までの Ca^{2+} 挿入は、単相反応で反応が進行することが示唆される。これはLi系における $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ が

$x=0.1$ 程度まで熱力学的に安定に合成可能であるという報告例と V 価数の観点で一致している。

また、脱水電解液を用いた場合には、 21° 付近にさらにもう一本の新規フェーズが出現していることが分かる。これは、脱水電解液を用いた場合における大きい過電圧のために、低電位における反応が活物質表面で進行したことが要因であると考えられる。また、このピークも前述の Mg 系水添加電解液を用いた文献における低電位反応ピークと酷似している。この構造に関しても同定を試みたが、既存の構造とは一致せず同定は困難であった。

そして、 $H_2O/Ca=4, 9.52$ には、 29.5° 付近に新規フェーズが出現している。 $H_2O/Ca=4$ においては小さなピークが出現している一方で、電解液中の水の存在量が多い $H_2O/Ca=9.52$ においては鋭く大きなピークが出現していることから、水がこの新規フェーズの生成に関与していると考えられる。Fig. 3.14 に $H_2O/Ca=9.52$ の電解液に一晩浸漬した未放電電極ペレットの XRD 結果を示す。浸漬後の電極ペレットはあらかじめリンス処理を行った。

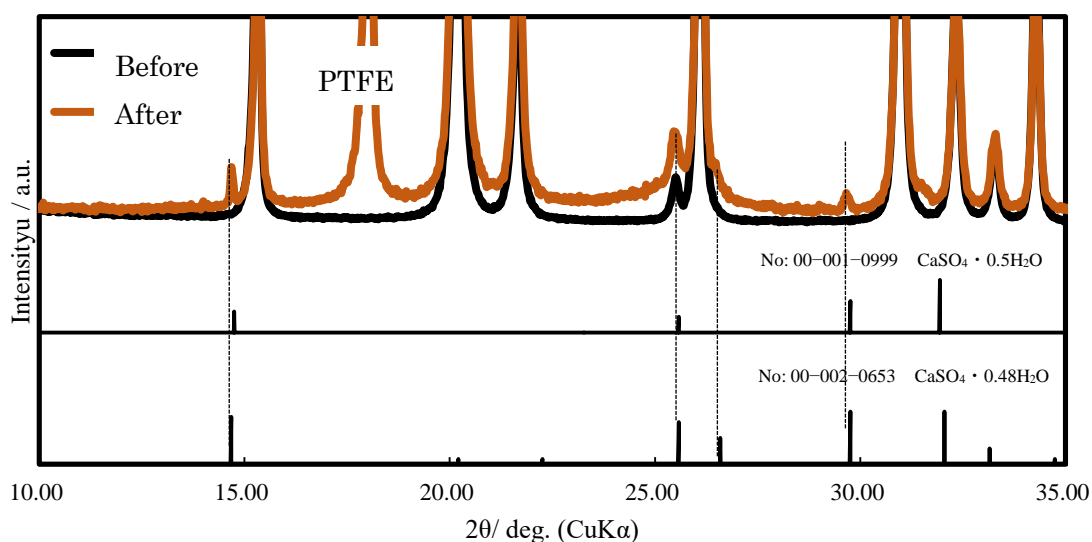


Fig. 3.14 $H_2O/Ca=9.52$ 電解液浸漬前後 XRD 測定結果 拡大図

浸漬後の電極の XRD 結果から、放電後の電極で見られたピークと同じ位置に新規フェーズが出現していることが分かる。新規フェーズを pdf カードとマッチングしたところ、 $CaSO_4 \cdot xH_2O$ とマッチングした。このことから、水が多く存在する電解液中に電極を浸漬すると、電極表面で TFSI が自発的に分解し、表面に被膜を生成することが分かった。

3.6.2 ICP-AES による元素分析

放電後の電極に存在するカルシウムの量を確認するために、ICP-AES 測定を行った。測定は、株式会社イズミテックに依頼した。測定は、1 電子放電後にリンス処理を行ったサンプルについて行った。

Fig. 3.15 に ICP-AES 測定によって得られた元素定量比を示す。グラフは、Ca/V 比でプロットした。理論挿入量は、 $\text{Ca}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 相当、すなわち $\text{Ca}/\text{V}=0.25$ である。

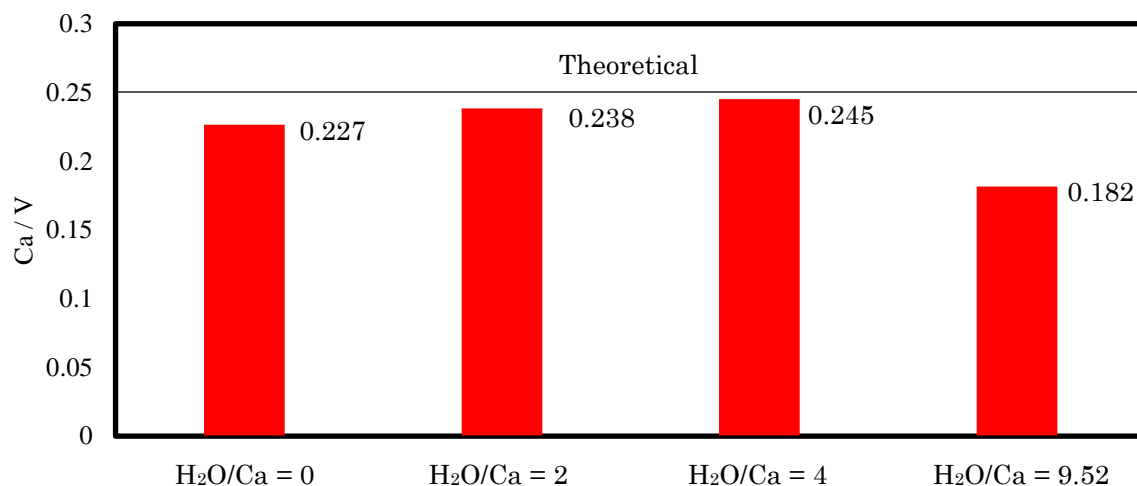


Fig. 3.15 ICP-AES 測定結果

Fig. 3.15 の測定結果から、どのサンプルもカルシウムイオンの挿入量が理論値よりも少ないことが分かる。この現象には、二つの要因が考えられる。まず、脱水電解液($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=0$)については、過電圧が大きく、TFSI⁻の分解電位よりも低い電位において放電反応が起きているため、TFSI⁻の分解に電荷が消費されていると考えられる。次に過電圧の小さな水添加電解液中($\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=2\sim 9.52$)においては、TFSI⁻の分解電位よりも高い電位で放電反応が起きているため、TFSI⁻の分解などの副反応による電荷の消費は考えにくい。このことから、水添加電解液中におけるカルシウムイオンの挿入量の欠損は、カルシウムイオン以外のイオン種の挿入を示唆しており、ex-situ XRD の結果と合わせて考えると、水素イオンが挿入されていると考えられる。

その一方で、水素イオンの挿入量は、カルシウムイオンと合わせたカチオンの挿入全量のうち、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=2$ のとき 4.8%、4 のとき 2.0%、そして 9.52 のときに 27.2%と、電解液中の水の存在量には比例していない。また、数%程度の非常に少ない挿入量でも過電圧の低減が見られていることから、水素イオンの共挿入が、電気化学特性に与える影響は限定的であると考えられる。

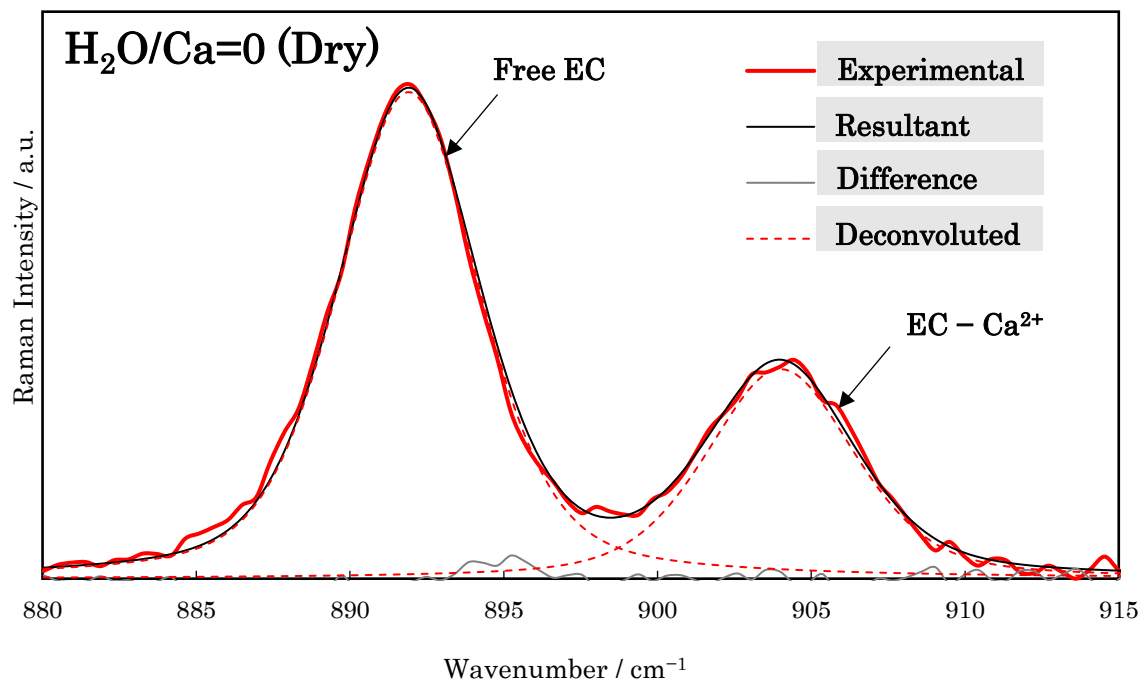
3.6.3 Raman 分光法による電解液のバルク構造分析

電解液のバルク構造を分析するために Raman 分光分析装置 (JASCO, NRS7100) を用いて Raman スペクトルの測定を行った。測定は耐湿フィルム(GX-Film, 凸版印刷)に電解液を封入し、フィルム下 400 μm に焦点を合わせ測定した。詳しい測定条件を Table 3.7 に示す。

Table 3.7 Raman スペクトル測定条件

励起波長	531.92 nm
グレーティング	1800 l/mm
対物レンズ	$\times 100$
スリット幅	100 \times 1000 μm
減光器	OPEN
積算回数	3 times
露光時間	3 min

Fig. 3.16–3.23 に測定した Raman スペクトルおよび、下式の擬似 Voigt ピーク関数を用いてピーク分離を行った結果を示す。ピークフィッティングには、Microsoft Excel の Solver アドインを用いた最小二乗フィッティングを用いた。また、Fig. 3.24,25 に電解液中の水の量に対する各ピーク強度比のプロットを示す。

Fig. 3.16 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : H₂O/Ca = 0

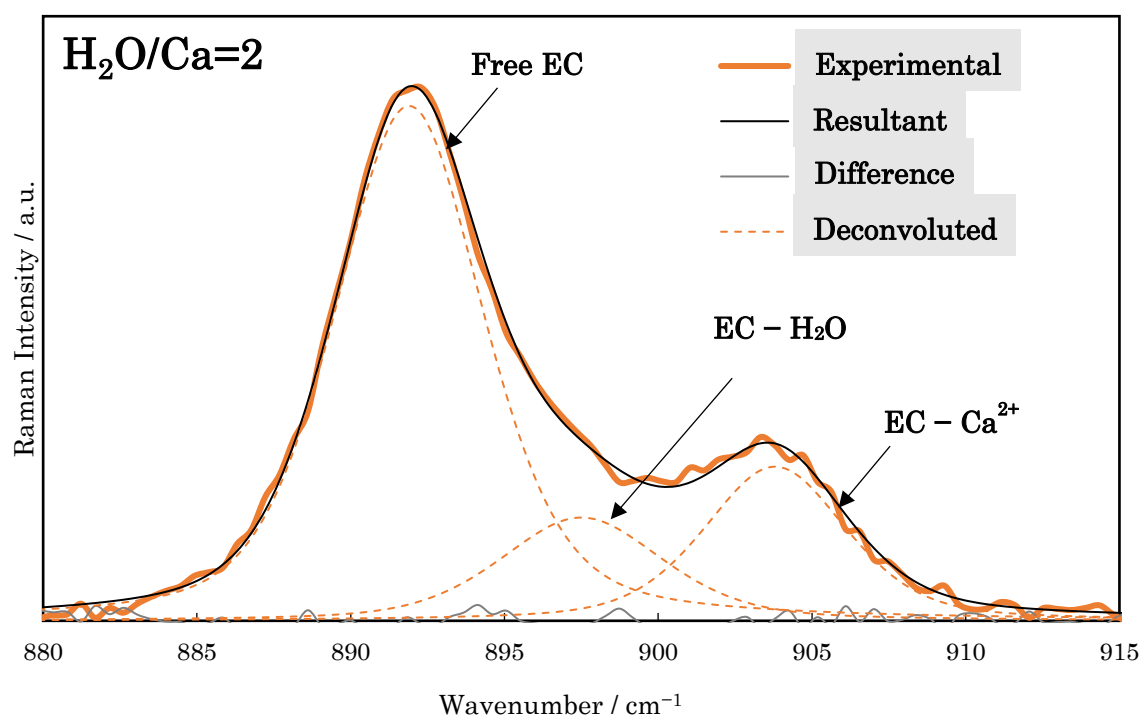


Fig. 3.17 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : H₂O/Ca = 2

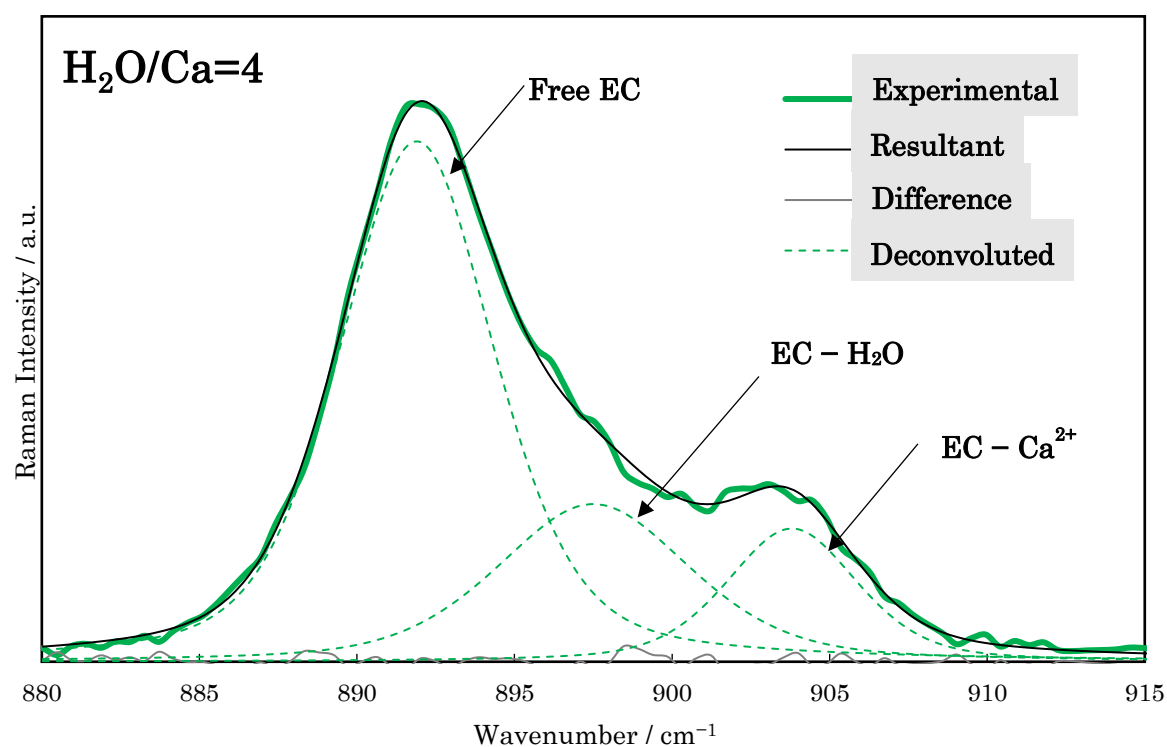


Fig. 3.18 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : H₂O/C 4

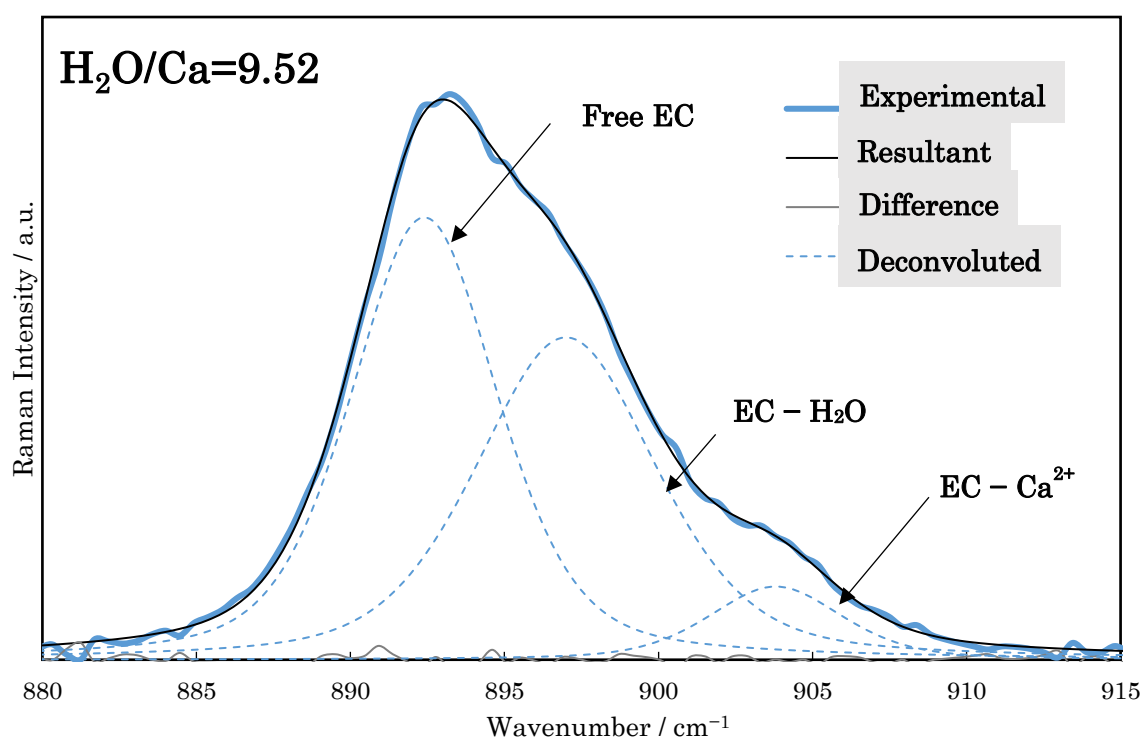


Fig. 3.19 Raman スペクトル (EC ピーク近傍) : H₂O/Ca = 9.52

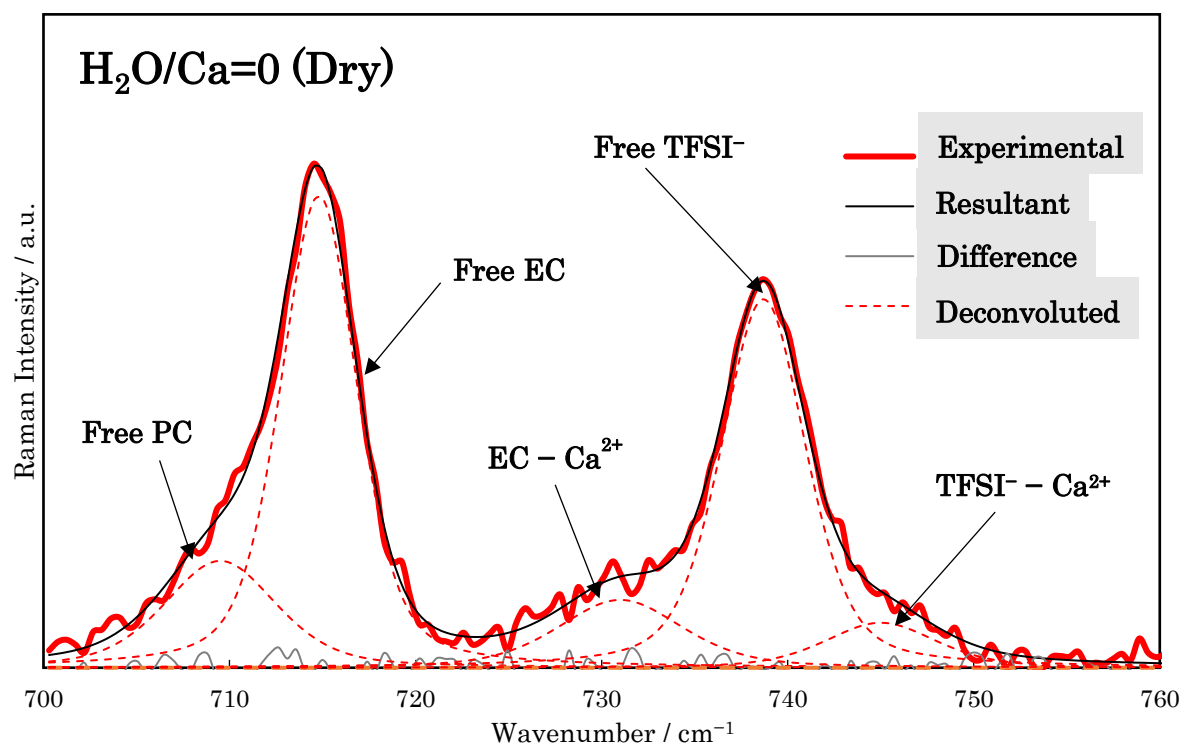


Fig. 3.20 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : H₂O/Ca = 0

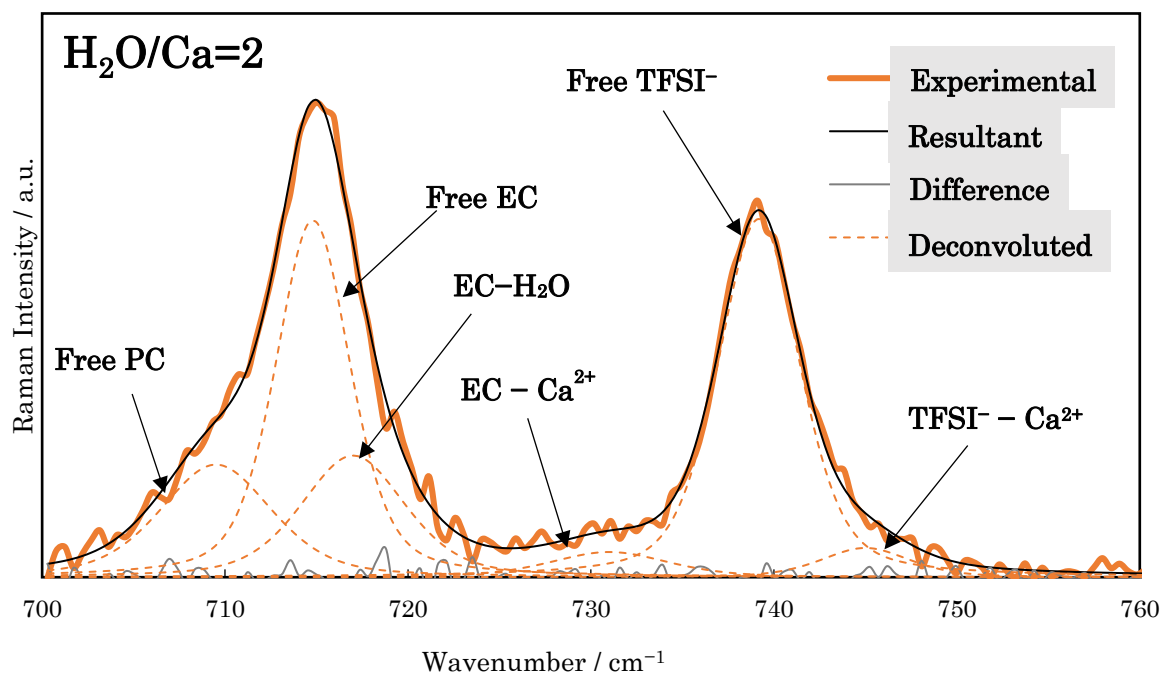


Fig. 3.21 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : H₂O/Ca = 2

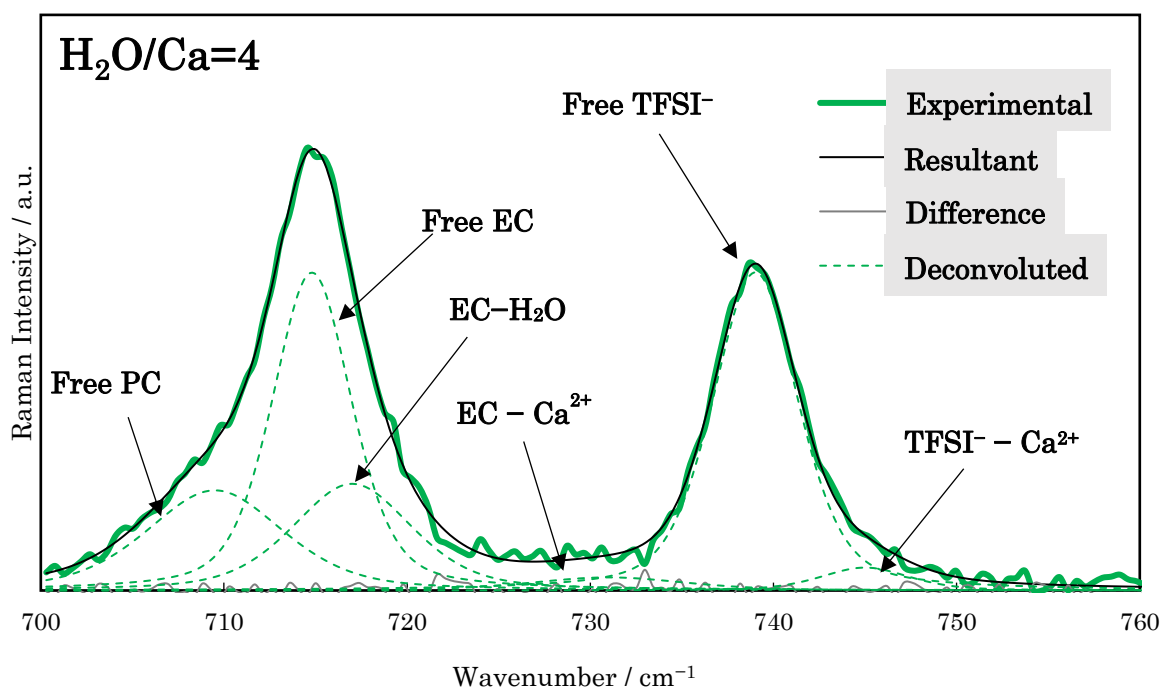


Fig. 3.22 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : H₂O/Ca = 4

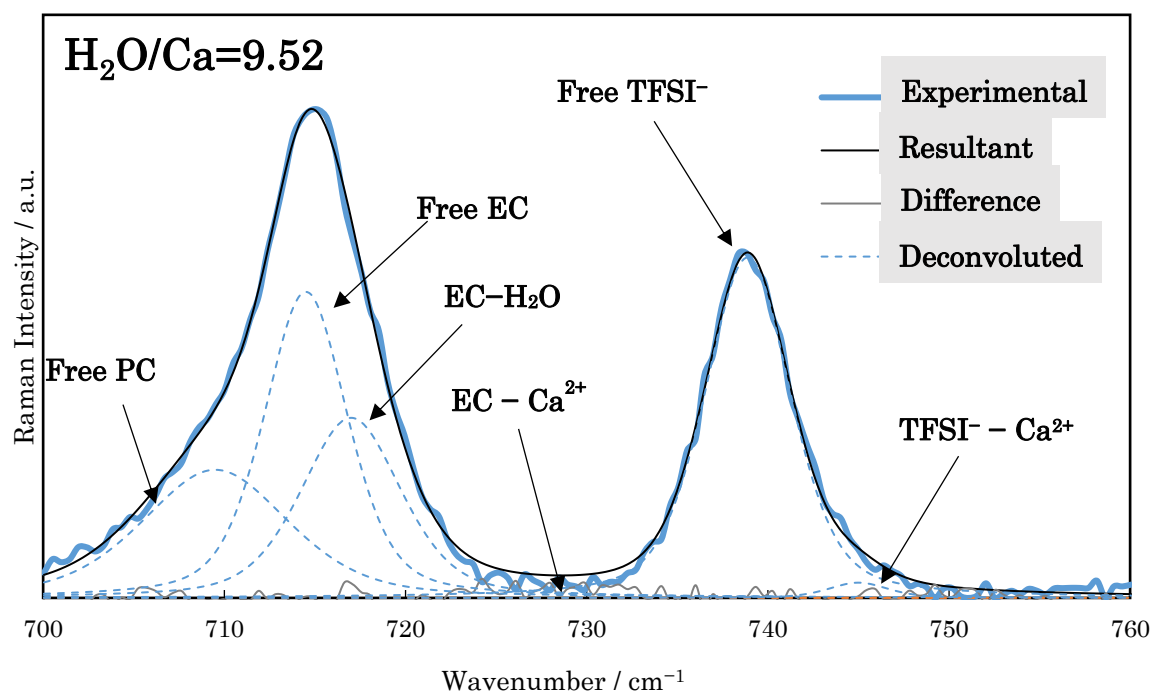


Fig. 3.23 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) : H₂O/Ca = 9.52

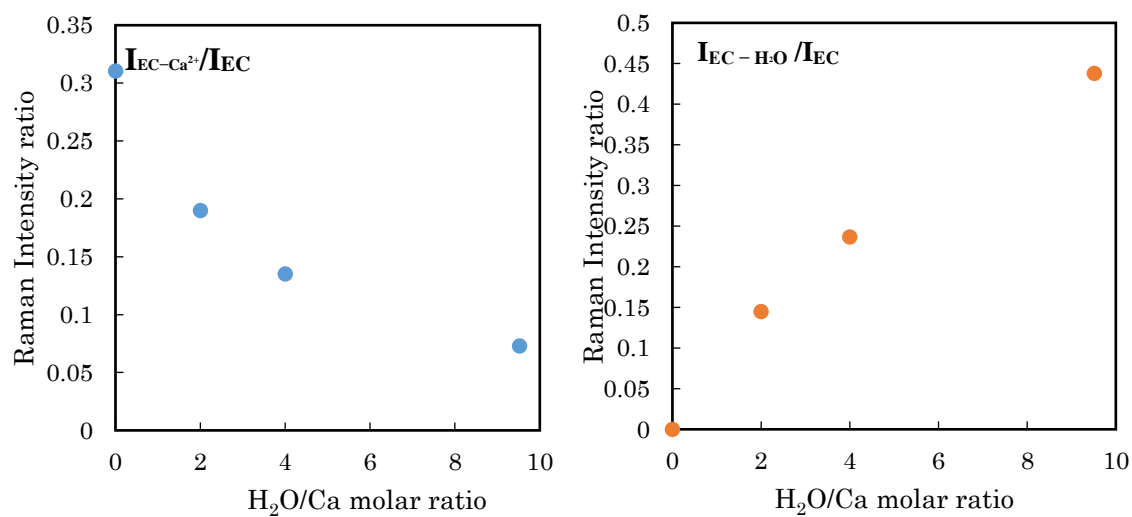


Fig. 3.24 EC 近傍ピーク強度比

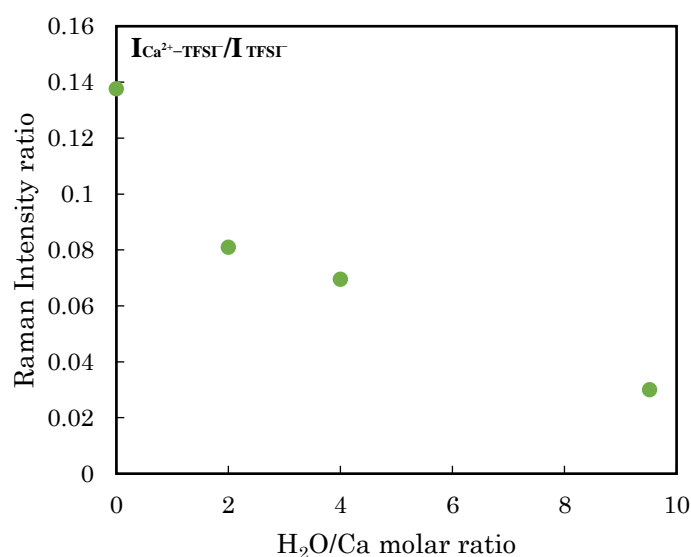


Fig. 3.25 TFSI 近傍ピーク強度比

Raman スペクトルにおける振動ピークは、その分子周辺の配位状態によって振動周波数が変化し、ピーク分離が生じる。Fig. 3.16–19 の EC の 5 員環振動モード周辺のピークには、電解液中に単独で存在する Free EC ピークおよび Ca^{2+} に溶媒和した EC- Ca^{2+} ピーク、そして水添加電解液中においては EC と水の水素結合由来の EC- H_2O ピークへの分裂が見られる^[6,7]。これらのピーク面積の総和と、EC- Ca^{2+} ・EC- H_2O ピーク面積の比率を示した Fig. 3.24 の結果から、電解液中の水が増えるにつれて、EC- Ca^{2+} ピーク強度が減少し、EC- H_2O ピークが増加していることが分かる。これは、電解液中の水が Ca^{2+} への EC の溶媒和を抑制していることを示している。カチオンへの溶媒和のしやすさの指標であるドナー数が EC と水は両者共に 16.4 であり、電解液中では水と EC は共溶媒和を形成すると考えられ、また本研究の実験事実からは水の方がやや優先的に溶媒和に寄与することを示唆している。

また、Fig. 3.20–23 の TFSI の S-N-S 伸縮モード付近のピークには、電解液中で解離した Free TFSI および、 Ca^{2+} と解離できずにイオンペアを形成した TFSI- Ca^{2+} ピークの二つへの分離が見られる^[9]。また、これらのピーク積分強度の総和と TFSI- Ca^{2+} ピークの積分強度の比率を示した Fig. 3.25 の結果から、電解液中の水の量が増加するにつれて TFSI- Ca^{2+} ピークの減少が確認できる。これは、電解液中の水が増加するにともなって、塩の解離が進行していることを示しており、 Ca^{2+} に共溶媒和していると考えられる水の塩解離能が EC よりも高いことを示唆している。

3.6.4 ATR-FTIR による電解液のバルク構造分析

電解液のバルク構造のうち、水の配位状態に特に着目して分析するために、FT-IR 測定装置 (FT-IR6600, JASCO) による赤外吸収スペクトルの測定を試みた。測定は、ATR 測定アタッチメント (ATRPROONE, JASCO) を用いて減衰全反射法で測定した。測定は窒素フロー中で行った。測定サンプルは測定直前まで高耐湿フィルム内に密閉した状態で保管した。積算回数は 30 回とした。

Fig. 3.26 に ATR-FTIR の測定結果を示す。また、リファレンスとしてイオン交換水:DI water の測定ピークを合わせて示す。

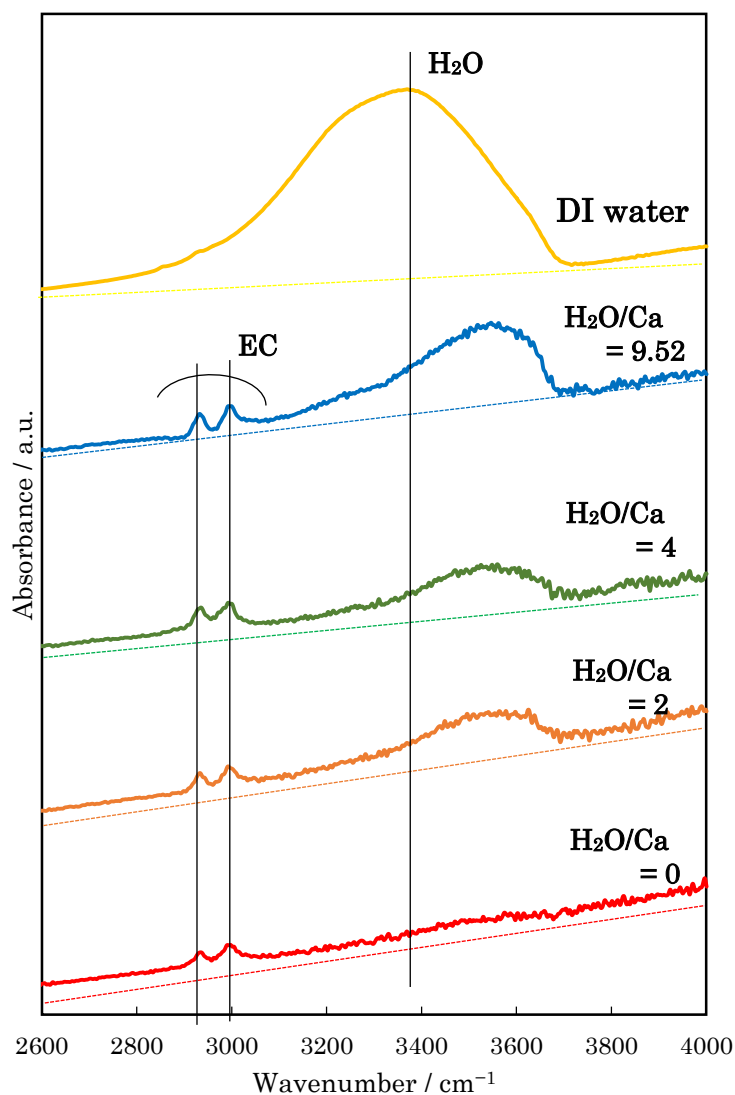


Fig. 3.26 ATR-FTIR 測定結果

Fig. 3.26 の測定結果から、水添加した電解液では、 3500 cm^{-1} 付近に水由来のピークが現れていることが分かる。実際の構造分析には、ピーク分離による分析が必要だが、水由来のピークは非常に多くのピークが重なり合っていることが知られており、正確に構造を分析するにはピーク強度が小さいピークも含めて分析する必要がある。しかしながら、水添加電解液中における水の濃度は FT-IR で十分にピーク強度が得られるほど高くはなく、いくつかの重要なピークは ATR プリズムのピークと重なっているため分析が困難である。一方で、水添加電解液中においてみられるピーク位置はイオン交換水で見られるピークよりも明らかに高波数側にピークがシフトしていることが分かる。これは、カチオンへの水和が見られる際に起こるピークシフトである^[8]。この結果から、Raman 分光分析の結果と合わせて、電解液中に水が存在する場合にはカルシウムイオンへの水と EC の共溶媒和が起こることが示唆される。

3.6.5 電解液の導電率測定

水の共溶媒和および塩解離による他の影響を探るために、各水存在量における電解液の電気伝導度を導電率計 (PCWP10, ASONE) を用いて測定した。結果を Fig. 3.27 に示す。

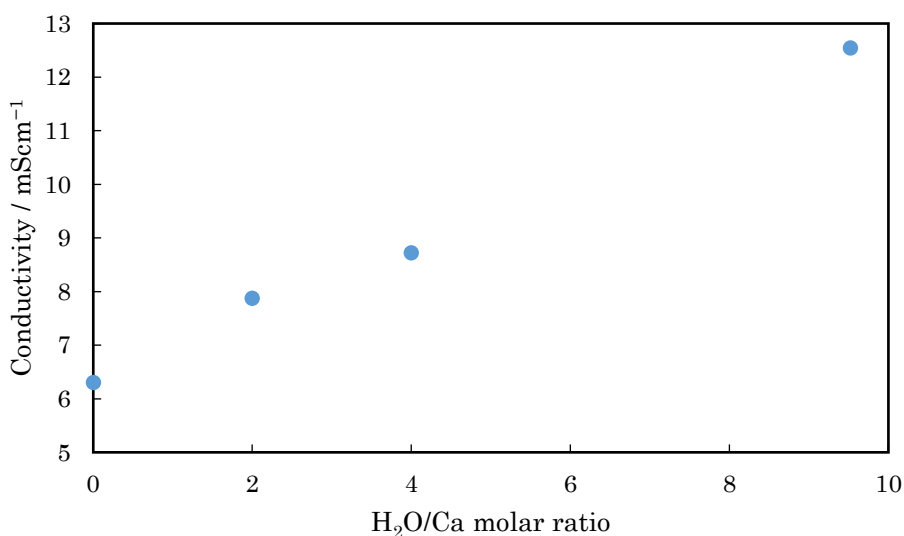


Fig. 3.27 電解液の導電率測定

水の存在量が増えるに従って、電気伝導度が線形的に増加した。Raman 分光分析および赤外分光分析の結果から得られた Ca^{2+} への EC と水の共溶媒和の形成と塩解離の促進が電解液の導電率向上に寄与していると考えられる。後者の塩解離は電解液中の電荷キャリアの増加を意味するので、もちろん導電率の向上に寄与していると考えられるが、Fig. 3.25 の塩会合率から逆算される電荷キャリアの増加率は脱水電解液と比較して最大でも 1.1 倍程度であり、最大で約 2 倍になっている電気伝導度は電解液の塩解離の促進だけでは説明できない。

電解液の電気伝導度は、カチオンとアニオンそれぞれの移動によって決まる^[9]。Raman 分

光分析から、TFSI の結合への電解液中の水の寄与は、 Ca^{2+} との会合の減少以外には見られない。このことから、電解液の電気伝導度向上には、EC と水が共溶媒和を形成したことによるカルシウムイオン伝導度の増加が寄与していると考えられる。

3.7 結言

本章では、微小粒径 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ の合成および、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ の水添加電解液中における電気化学特性の評価を行った。また、水がカルシウムイオンの挿入脱離に与える影響のさらなる理解のために、反応機構解析を行った。反応機構解析は、ex-situ XRD および ICP-AES 解析による 1 電子放電を行った $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 電極の分析、Raman 分光分析および赤外分光分析による電解液のバルク構造分析によって行った。

XRD 解析および FE-SEM 像から、単相の微小粒径 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ が得られていることが確認された。合成した $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ を用いて水添加電解液中において電気化学特性を評価するために、定電流充放電試験を行ったところ、僅かな水の添加でも飛躍的に過電圧が減少し、水の量が増えるにつれてその効果は増大した。このことから、電解液中の水は $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ へのカルシウムイオンの挿入脱離反応を促進する効果があることが分かった。過電圧を減少させる要因に対する仮説としては、水和カルシウムイオンの挿入や、水由来の H^+ などの別種イオンの共挿入による活物質内イオン拡散抵抗の低減や、溶媒和/脱溶媒和形態の変化による反応抵抗の低減が考えられた。また、サイクル特性の観点からは、脱水電解液を用いた場合には TFSI の分解電位よりも下の電位で放電反応を行っているために、分解生成物の堆積によると思われる劣悪なサイクル特性が確認された。水を添加すると、依然サイクル特性は良くないもののやや改善が見られた。しかしながら水の量が多い $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$ の場合には 1,2 サイクル目の過電圧は最も低いものの、3 サイクル目において急激な容量劣化が見られた。このことから、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$ の場合にはサイクル劣化機構が異なる可能性が示唆された。

ex-situ XRD の構造解析結果から、脱水電解液および各水存在量の水添加電解液中において放電した電極の構造はわずかな格子定数の違いによると考えられるピークシフトは存在するものの、放電によって結晶構造自体はほとんど同じ構造変化を示していた。このことから、カルシウムイオンよりも大きな水和イオンや溶媒和イオンの挿入の可能性は否定された。また、脱水電解液を用いた場合には、過電圧が大きいために低い反応電位における新たな出現ピークが、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$ の場合には電解液と電極の直接反応による新たな被膜由来のピークがそれぞれ出現していた。 $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=9.52$ の電解液を用いた定電流充放電サイクル試験において 3 サイクル目に急激な容量劣化は、この被膜が要因であると考えられる。

また、ICP-AES の元素分析結果より、放電後の電極におけるカルシウムとバナジウムの原子数比は、放電試験における挿入電荷量よりも少なかった。これは、TFSI の分解電位よりも下で反応している脱水電解液については、TFSI の分解による電荷消費、過電圧の低い水添加電解液についてはカルシウムイオン以外のイオン種の挿入を示唆している。ex-situ XRD の結果と合わせて考えると、水添加電解液中においてはカルシウムイオンと水素イオンが共挿入し

ていると考えられる。しかしながら、例えば $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=4$ については 2%, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ca}=4$ については 27% と水素イオンの挿入量には大きな差があるが、過電圧にそれほど差はみられなかった。このことから、水素イオンの共挿入の電気化学特性への影響はそれほど大きくないと考えられる。そして Raman 分光分析および赤外分光分析による電解液のバルク構造分析からは、電解液中の水の存在量が増えるにつれて、カルシウムイオンに溶媒和する EC が減少した。これはカルシウムイオンへの水と EC の共溶媒和の形成を示唆している。また、同様に水の存在量が増えるにつれて、TFSI とカルシウムイオンのイオンペアが減少していることが確認された。これは水の塩解離能が EC よりも高いことを示唆している。最後に水の存在量に対する電解液の電気伝導度を測定したところ、水の存在量が増えるにつれて、上昇していることが分かった。これは、カルシウムイオンへの水の共溶媒和と塩解離の促進によってカルシウムイオンの電解液中における移動度が向上したためであると考えられる。

以上の結果より、電解液中の水が電気化学特性に影響を与える要因としては、水素イオンの挿入及び、カルシウムイオンへの水の共溶媒和、そして塩解離の促進であると考えられ、特に後者二つの電解液構造の変化による影響が強いことが示唆された。

参考文献

- [1] P. Novac, J. Electrochem. Soc. 140 1 (1993) 140–144
- [2] G. G. Amatucci, J. Electrochem. Soc. 148 8 (2001) A940–A950
- [3] A. Pan et al., J. Mater. Chem. 20 (2010) 9193–9199.
- [4] L. Suo et al., Science 350 (2015) 938–943.
- [5] S. C. Lim et al., Inorg. Chem. 56 (2017) 7668–7678
- [6] D. S. Tchitchekova et al., J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A1384–A1392
- [7] Y. Lee, Raman Spect. 28 (1997) 833–838
- [8] J. J. Max et al., J. Chem. Phys. 115 6 (2001) 2664–2675
- [9] 電気化学会編, “電気化学測定マニュアル”, 第3章

第 4 章

正極の電気化学特性に与える非水系電解液のバルク構造

4.1 緒言

第3章までの結果から、カルシウムイオン電池用正極材料の電気化学特性は、電解液のバルク構造の変化によって、強い影響を受けていることが明らかとなった。第3章で検討した、水の添加による過電圧の減少そのものは、正極の動作という観点から好ましい改善であると言えるが、その一方で、水を含む電解液は将来的に低い電位で動作する負極を組み合わせるという実施例を考えた際に、水の電気分解というおおきな課題を残している。このため、実際の利用を考えると、水を含まない電解液系において、優れた電気化学特性を示す電解液を創生する必要がある。

そこで本章では、電解液濃度や溶媒種を変化させることで、非水系電解液のバルク構造を変化させ、正極の電気化学特性に与える影響について調査した。電解質塩には $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ を用い、電解液の構造評価は Raman 分光分析によって行った。正極材料には、結晶性とイオン拡散長の観点から有利な、水熱反応法を介して合成した $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ナノシートを用い、電気化学特性の評価方法には定電流サイクル試験およびレート特性試験を用いた。また、測定後の電極の表面被膜について分析するために ex-situ XPS 解析を行った。電極は分析前に DMC によるリンス処理を予め行った。

4.2 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ナノシートの合成

4.2.1 水熱反応法を用いた $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ナノシートの合成^[1]

第3章では、sol-gel 法によって合成した微小粒径 V_2O_5 は、厚みが最小でも 100 nm 程度であったが、本章ではさらに拡散長さの観点で有利なナノシート状の形態をもつ $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ を水熱反応法を経由して合成した。水熱反応法を利用する場合、粒子形態がある程度揃ったものが合成可能で、比較的高結晶性のサンプルが得られるというメリットがある。

採用した合成法は、まず $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ ナノシートを水熱反応法によって合成した後に、これを熱処理によって脱アンモニア処理することで、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ を合成する手法である。

以下に合成手順と使用した試薬を示す。

Table 4.1 試料の合成に用いた試薬一覧

試薬名	分子式	純度 [%]	メーカー
メタバナジン酸アンモニウム	NH_4VO_3	99.0	ナカライテスク
シュウ酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	99.0	キシダ化学

- ① 分析天秤によって、 NH_4VO_3 を 0.85 g、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を 0.65 g 秤量し、32.5 mL のイオン交換水中で一晩攪拌することで全て溶解させた。
- ② 得られた溶液を、45 mL のテフロン内筒中に密閉し、オートクレーブ(ゼオライト・水熱合成反応装置, 宝泉)中で 180 °C 24 h 水熱処理を行った。
- ③ 得られた粉末を蒸留水で洗浄した後に、80 °Cで一晩真空乾燥した。
- ④ 得られた粉末をアルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて 400 °C 1 h 熱処理した。この際、電気炉は予め 400 °C で予熱した。

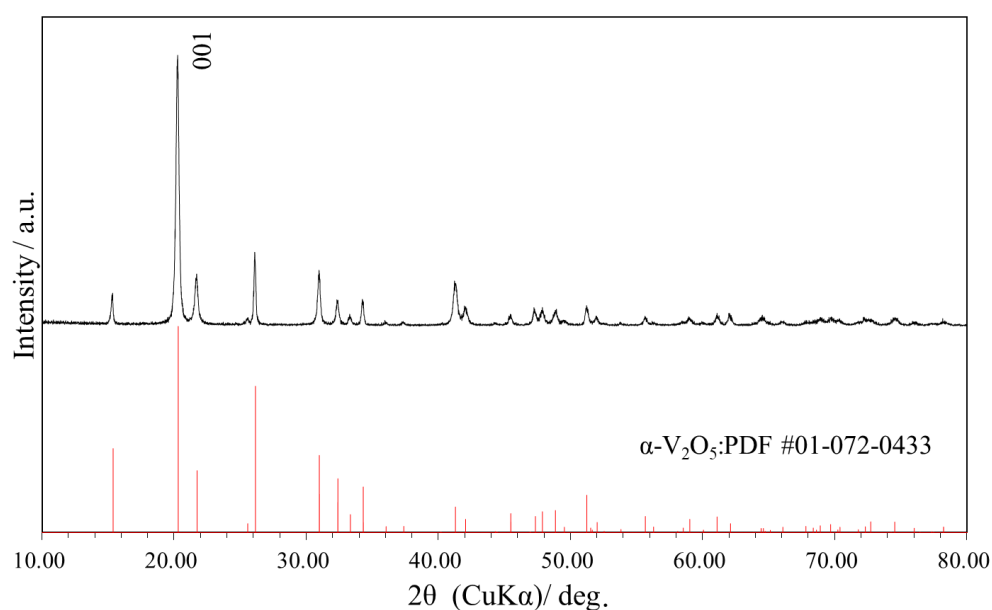
4.2.2 XRD パターン測定による結晶構造解析

合成したサンプルについて、X 線回折装置 (Rigaku, RINT-2550) を用いて XRD パターンの測定を行った。測定条件を以下に示す。

Table 4.2 XRD パターン測定条件

測定雰囲気	Air
線源	Cu管球(Cu-K α)
2 θ 範囲[°]	10 –80
ステップ幅[°]	0.02
管電圧[kV]	40
管電流[mA]	200
発散スリット[°]	0.5
発散縦制限スリット[mm]	10
受光スリット[mm]	0.15
測定速度[°/min]	2.0

Fig. 4.1 に XRD 測定結果を示す。

Fig. 4.1 α - V_2O_5 ナノシートの XRD 測定結果

合成したサンプルは Fig. 4.1 の XRD 測定結果より、 α - V_2O_5 の pdf カード(JCPDS No. 01-072-0433)と一致し、異相の生成は見られなかった。また、 20.3° 付近の(001)面由来の回折ピークが pdf カードと比較して大きくなっていることが分かる。これは合成した α - V_2O_5 ナノシートが c 軸方向に強く配向していることを示しており、ナノシート状のサンプルの合成に成功したことを示唆している。

4.2.3 FE-SEM および TEM による粒子形態の観察

FE-SEM(Hitachi High-Tech, SU8000)および透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscopy: TEM)を用いて、合成した α - V_2O_5 ナノシートの粒子形態の観察を行った。観察条件を Table 4.3, 4.4 に示す。FE-SEM 観察においては、非常に薄いナノシートの厚みや粒子形態について詳しく観察するために、リターディングモードを用いて低加速電圧観察を行った。

Table 4.3 FE-SEM 観察条件

加速電圧 (リターディング電圧) [kV]	倍率
1.0 (2.0)	$\times 50 \text{ k}$

Table 4.4 TEM 観察条件

加速電圧[kV]	倍率
150	$\times 200 \text{ k}$

Fig. 4.2,4.3 に FE-SEM 像, TEM 像をそれぞれ示す.

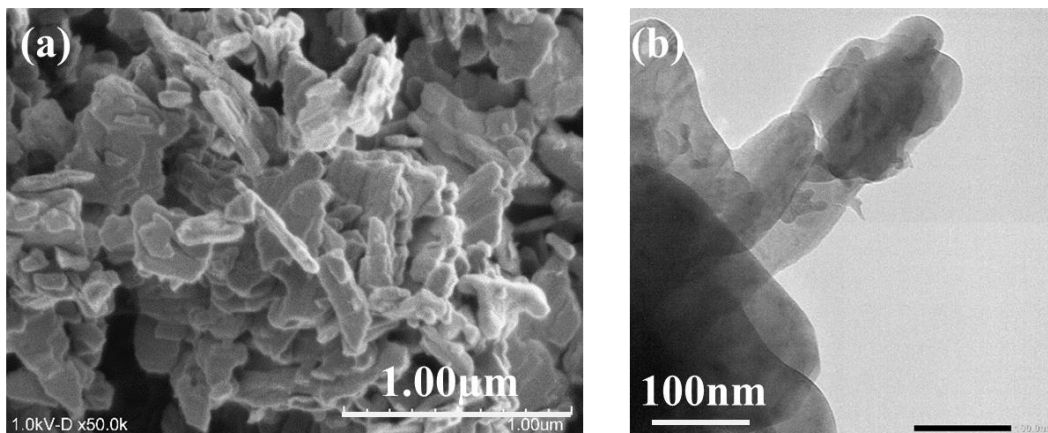


Fig. 4.2 α - V_2O_5 ナノシートの (a) FE-SEM 像 (b) TEM 像

Fig. 5.2 に示す FE-SEM 像および TEM 像より, 合成したナノシートの大きさは 100–300 nm で, 厚みが 20 nm かそれ以下であることが分かる. XRD で確認された配向性を合わせて考えると, c 軸方向に配向した α - V_2O_5 ナノシートの合成に成功していることが分かる.

4.3 電解液の調製

電解質塩には, $Ca(TFSI)_2$ を用い, 溶媒には EC:DMC, PC, mono glyme (G1), triglyme (G3), アセトニトリル (AN) を用いた. 電解液濃度は 0.2–0.5 M の間で調整した. 以下に電解液の調製手順を示す. また, 以後各電解液サンプルを, 電解液濃度および溶媒の名称を用いて記載する. (例: 0.5 M EC:DMC)

- ① 十分に低水分レベルの電解液を作製するために, あらかじめ $Ca(TFSI)_2$ を 150°C で一晩真空乾燥し, 速やかに GB 中に持ち込んだ.
- ② $Ca(TFSI)_2$ を調製濃度に合わせて, 電子天秤を用いて GB 中で秤量した.
- ③ ②で秤量した $Ca(TFSI)_2$ を各種溶媒に溶解させた. この段階で含まれる水分量は, カールフィッシャー水分計を用いて 50 ppm 以下であることを確認した.

4.4 電解液のバルク構造分析

電解液のバルク構造を分析するために顕微 Raman 分光分析装置を用いて Raman スペクトルの測定を行った。測定は耐湿フィルム(GX-Film, 凸版印刷)に電解液を封入し、フィルム下 400 μm に焦点を合わせ測定した。詳しい測定条件を Table 4.5 に示す。

Table 4.5 Raman スペクトル測定条件

励起波長	531.92 nm
グレーティング	1800 l/mm
対物レンズ	×100
スリット幅	100×1000 μm
減光器	OPEN
積算回数	3 times
露光時間	3 min

Fig. 4.3–4.4 に測定した Raman スペクトルおよび、ピークフィッティングによるピーク分離を行った結果を示す。ピークフィッティングには、第 3 章と同じく擬似 Voigt ピーク関数を用い、Microsoft Excel の Solver アドインを用いた最小二乗フィッティングを行った。

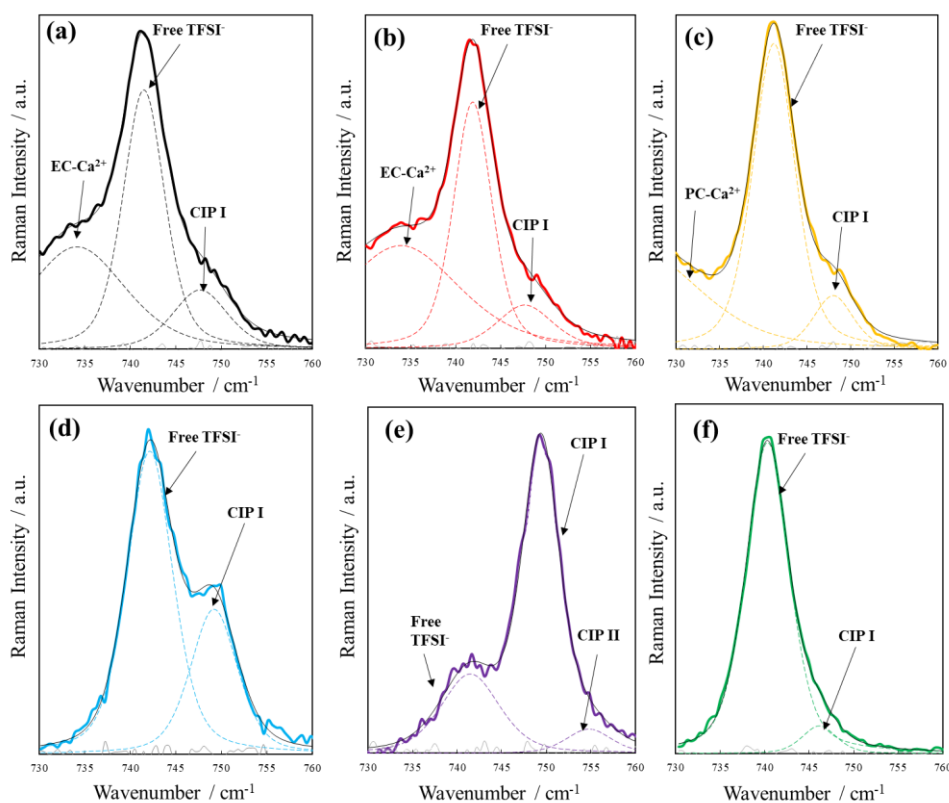


Fig. 4.3 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍)

(a) 0.5M EC:DMC (b) 0.5M EC:PC (c) 0.5M PC

(d) 0.5M AN (e) 0.25M G1 (f) 0.5M G3

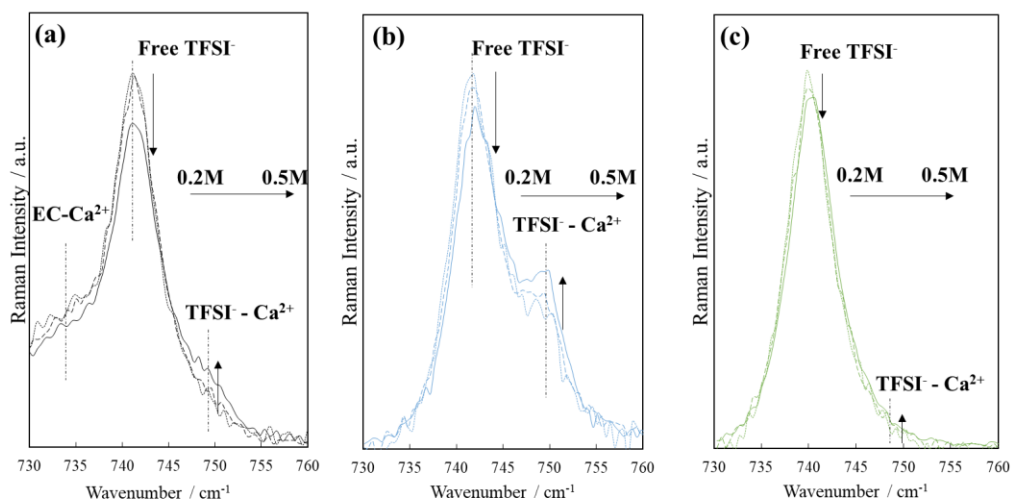


Fig. 4.4 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) 濃度依存性

(a) 0.2-0.5M EC:DMC (b) 0.2-0.5M AN (c) 0.2-0.5M G3

Raman 分光分析を用いた構造解析の結果、第3章でも確認されたように、 $740\text{--}755\text{cm}^{-1}$ に見られる TFSI 由来の S–N–S 伸縮モード^[2]近傍に大きな構造変化が見られた。このピークはカチオンと TFSI のイオンペアの形成によって、高波数側にシフトすることが知られている。今回用いた6種類の溶媒においては、主に3種類の配位状態が確認され、イオンペアを形成していない TFSI[−] (Free TFSI) は 742cm^{-1} 付近、 Ca^{2+} 一つと TFSI 一つがイオンペアを形成した、 CaTFSI^+ (contact ion pair I, CIP I) は 748cm^{-1} 付近、そして Ca^{2+} 一つと、複数の TFSI がイオンペアを形成した $\text{Ca}(\text{TFSI})_n^{-(n-2)}$ (CIP II) は 755cm^{-1} 付近に観測された。ただし、G3 を用いた場合には、Free TFSI 由来のピークがやや低波数よりの、 740cm^{-1} 付近に観測されており、溶媒によってアニオンとカチオンが隔てられた、Solvent-separated ion pair: SSIP の形成を示唆している^[3]。しかしながら、SSIP と Free TFSI のピーク位置は非常に近く、明確な分離は測定条件の関係から困難であった。CIP II に関しては、G1 を溶媒として用いた場合のみに観測されており、G1 は極端に塩の解離能に乏しいことが示唆される。G1 への $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ の飽和濃度は常温で 0.25M 程度で他溶媒と比較して明らかに低く、Raman 分光分析から確認された解離能の乏しさと対応している。また、濃度による構造変化を EC:DMC, AN, G3 を用いて検討した結果を Fig. 4.4 に示しているが、いずれの溶媒においても濃度増加に伴って Free TFSI が減少し、CIP I が増加する傾向が見られている。

Fig. 4.5, 4.6 に、上記のピークから計算したイオンペアに起因する CIP I と CIP II ピークと、TFSI ピーク全体の積分ピーク強度の比を示す。

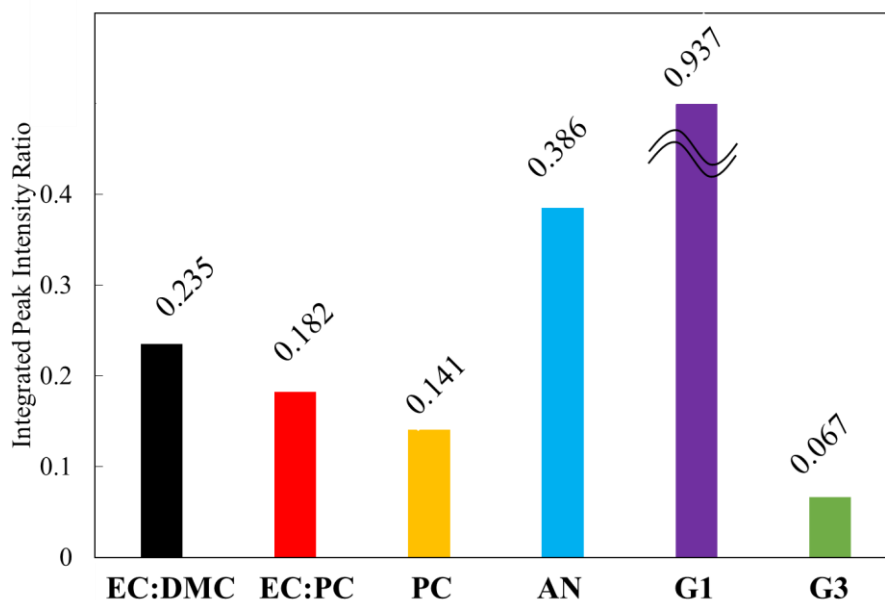


Fig. 4.5 各溶媒におけるイオンペア形成の程度比較

上記の結果より、CIP由来のピーク強度は、 $G3 < PC < EC:PC < EC:DMC < AN < G1$ の順に小さいことが分かる。EC:DMC, EC:PC, PCをそれぞれ比較すると、EC:PCのほうが若干CIP Iのピーク強度が小さく、PCを用いた際にさらに小さいことがわかる。これは、 Ca^{2+} の溶媒和に寄与する溶媒の差によるものが大きいと考えられる。EC:DMCやEC:PCのような混合溶媒を用いる場合、ドナー数などの関係から、ECが比較的優先的に溶媒和することが知られており、この程度は $EC:DMC > EC:PC$ の順に大きい。EC:PCとPCを比較した際にPCのほうがCIPが少ないことは、明らかにPCのほうが塩解離能が高いことを示唆している。EC:DMCについては、EC:PCやPCと比較してCIPが多く生成しているが、これは塩解離能の低いDMCが共溶媒和に寄与しているためであると考えられる。溶媒の塩解離能はその溶媒の極性に依存することがよく知られている。極性を表すパラメータとしては誘電率や双極子モーメントがよく用いられるが、Table 4.6に示すように極性の高い溶媒ほど塩解離能が高い傾向にある。PCが低い誘電率にも関わらずECよりも高い塩解離能を持つことから、双極子モーメントが塩解離において支配的なパラメータである可能性が示唆される。一方でG3においては、誘電率と双極子モーメントが低いにも関わらず、最も高い塩解離能を示しており、他の溶媒とは一線を画している。さらに同様のパラメータを持つG1はほとんど塩の解離能を持たない。このことは、G3の塩解離機構が他の溶媒とは異なることを示唆している。G3は溶媒サイズがある程度大きいことから、カチオンを包むように溶媒和し、塩解離を起こすことが知られている。しかし、G3の極性が小さいことを考えると、これは完全な解離ではなく、SSIPの形成である可能性が高い。これはRaman散乱のピーク位置における考察と一致している。また、SSIPの形成にはある程度の大きさの溶媒分子が必要であり、G1やANのように分子サイズが小さく、双極子モーメントが十分でない溶媒ではCIPが形成される可能性が高い。

Table 4.6 溶媒の物理化学パラメータ一覧

Solvent	Dielectric Constant	Dipole Moment/D	Donor Number (DN)
EC	90.5 ^{a [4]}	4.81 ^[4]	16.4 ^[5]
PC	65.5 ^[4]	5.36 ^[4]	15.1 ^[5]
DMC	3.20 ^[6]	0.355 ^[8]	17.2 ^[5]
AN	35.9 ^[7]	3.44 ^[8]	14.1 ^[5]
G1	7.55 ^[9]	1.62 ^[9]	24 ^[10]
G3	7.62 ^[9]	2.16 ^[9]	14 ^[10]

^a At 40 °C

溶媒和構造に関してさらに詳しく理解するために、溶媒ピーク付近の構造について Raman 分光分析によって分析した。結果を Fig. 4.6 に示す。また、G3 の溶媒和構造は非常に複雑で、元の G3 溶媒で帰属できない Ca^{2+} -G3 の溶媒和を示すピークが複数本出現した。構造を同定するために密度汎関数法：DFT 計算によって構造の同定を試みた^[11]。想定される構造として4種類の構造を仮定し、Raman ピーク位置・強度と、その結合エネルギーを計算した。計算は密度汎関数計算ソフトである、Material Studio 中の DMol³ を使い、BLYP 汎関数、基底関数を Double Numeric quality basis set with Polarization function (DNP) を用いて、構造を最適化した後に、上記の計算を行った。構造最適化後の溶媒和構造を Fig. 4.7、ピーク位置を Fig. 4.8 に示す。

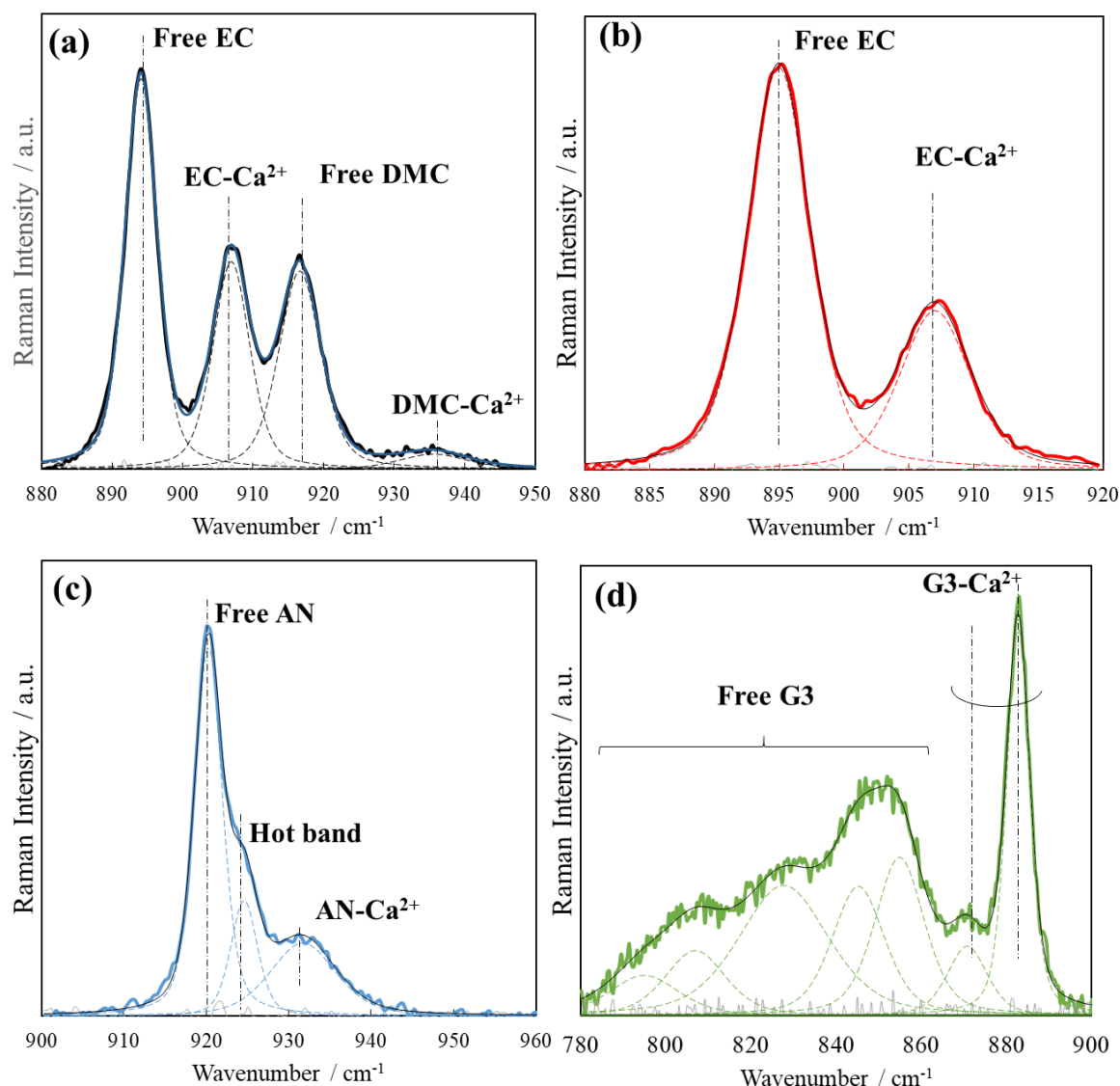


Fig. 4.6 Raman スペクトル (溶媒ピーク近傍)

(a) 0.5M EC:DMC (b) 0.5M EC:PC

(c) 0.5M AN (d) 0.5M G3

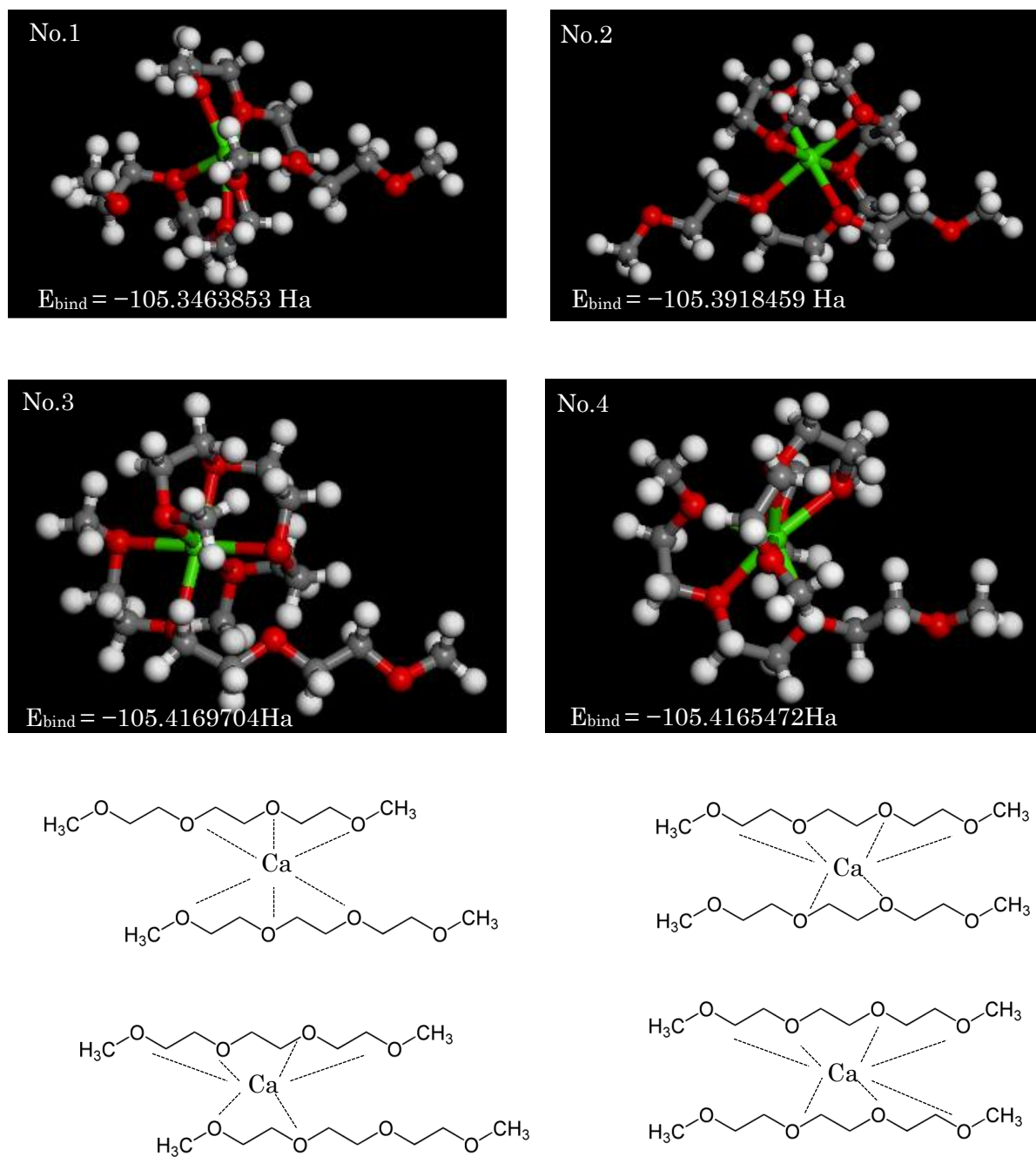


Fig. 4.7 Ca-G3 DFT 計算結果

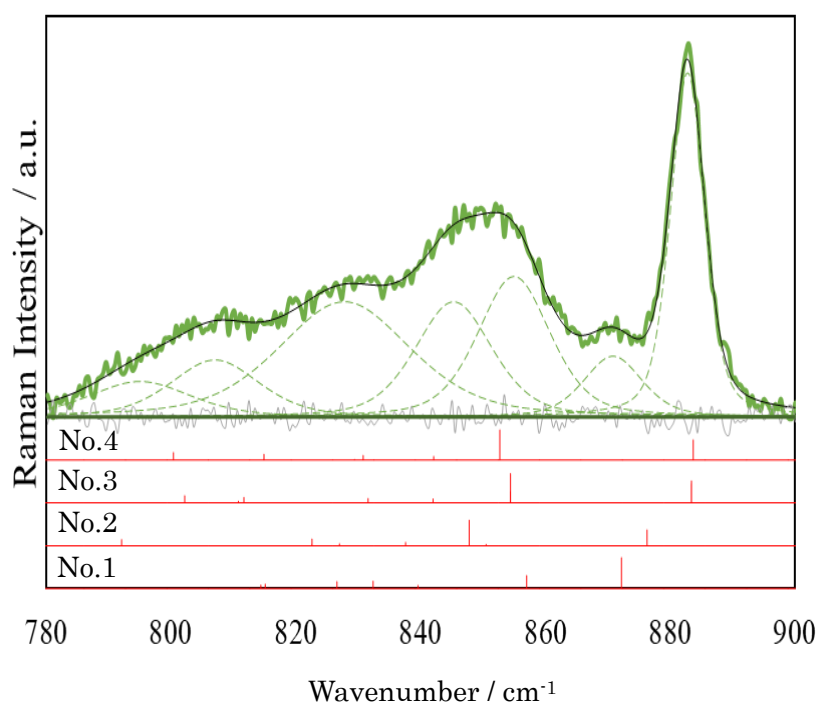


Fig. 4.8 0.5MG3 Raman スペクトル DFT 解析結果

まず、Fig. 4.6 の結果より、EC:DMC および EC:PC には、 $890\text{--}920\text{ cm}^{-1}$ 付近に EC の 5 環振動モードに帰属されるピークが出現し、溶媒和に寄与しない Free EC が 894 cm^{-1} 、溶媒和に寄与する EC- Ca^{2+} が 908 cm^{-1} 付近に観測された^[2]。

EC:DMC については $910\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ 付近に、DMC の C-O 伸縮モードに帰属されるピークが出現し、Free DMC が 917 cm^{-1} 付近、DMC- Ca^{2+} が 936 cm^{-1} 付近に観測された^[11]。

AN については $910\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ 付近に、AN の C-C 伸縮モードに帰属されるピークが出現し、Free AN が 920 cm^{-1} 付近、AN- Ca^{2+} が 932 cm^{-1} 付近に観測された。AN には、これらのピークだけでは帰属できないピークが 924 cm^{-1} 付近に出現しているが、これはラマン散乱による振動エネルギーレベルが大幅に遷移する時に生じるホットバンドと呼ばれるピークである^[12]。

最後に、G3 については、 $780\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ に、G3 の C-O 伸縮モードに帰属されるピークが出現し、Free G3 が $780\text{--}860\text{ cm}^{-1}$ 付近、G3- Ca^{2+} が $860\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測された^[13]。Fig. 4.7 の結果から、安定性の観点では 6 配位構造の No.3 が最も安定で、僅差で 7 配位構造の No. 4 が気相中では安定であるという事が分かった。一方で、Fig. 4.8 に示すピーク位置の理論計算から、No.4/3 が最も多く、ついで No.1 が生成していることが分かった。これは、液相気相間の誤差、周囲の測定環境の温度、圧力等による結合エネルギーの増減によるものであると考えられる。また、理論計算から得られたピーク強度一覧には、 $800\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ 付近にもいくつかのピークが出現しているが、この領域のラマン活性は一番右側に現れるピークと比較して弱いことが知られており、Mg 系の既報文献においても、一番右側のピークが強く確認されている。ピーク位置からは No.3,4 の構造を分離することはできないが、 Mg^{2+} と比較して Ca^{2+} のイオン

半径が大きく、溶媒和数が大きくなる傾向にあることから、7 配位で配位する No.4 の構造をとっている可能性が高いと考えられる。

さらに、平均溶媒和数を以下の式を用いて算出した^[12]。ただし、EC:PC については、EC と PC のピークの重なりが強く、PC の溶媒和数の算出が困難であったため、EC 由来のピークが現れる領域のピークを用いて、EC の溶媒和数のみを算出した。

$$N = \frac{I_{\text{solvated}}}{I_{\text{solvent}}} \cdot \frac{c_{\text{solvent}}}{c_{\text{Ca}^{2+}}}$$

ここで、N は溶媒和数、 I_{solvated} は溶媒和した溶媒由来の積分ピーク強度、 I_{solvent} は溶媒全体の積分ピーク強度、 c_{solvent} は溶媒のモル濃度、 $c_{\text{Ca}^{2+}}$ は Ca 塩のモル濃度を示す。ただし、この式はラマン散乱係数を Free 溶媒と Solvated 溶媒で同等とみなした際の近似値であるため、同じ溶媒間では大小の相互比較に用いることが可能だが、正確な溶媒和数を与えるわけではなく、また、G3 においては、780–850 cm^{-1} のラマン活性が弱い G3– Ca^{2+} ピークを計算に入れていないため、配位数を若干過小評価していることに注意が必要である。参考値だが、AN と G3 についても同じ表中に合わせて計算値を示す。

Table 4.7 各電解液中における溶媒和数

電解液		N
0.5M EC:DMC	EC	3.56
	DMC	0.85
0.5M EC:PC	EC	2.91
	PC	–
0.5M AN		7.69
0.5M G3		1.40

Table 4.7 の結果から、EC:DMC と比較して EC:PC において EC の溶媒和数が若干少ない事がわかる。CIP の形成によって、平均溶媒和数は減少するが、EC:PC は EC:DMC よりも CIP の形成は少ないため、EC の溶媒和数は EC:DMC よりも明確に少なく、PC が溶媒和に寄与していると考えられる。

Fig. 4.9–11 に EC:DMC, AN, G3 溶媒におけるバルク構造の電解液濃度依存性について、Raman 分光分析によって分析した結果を示す。

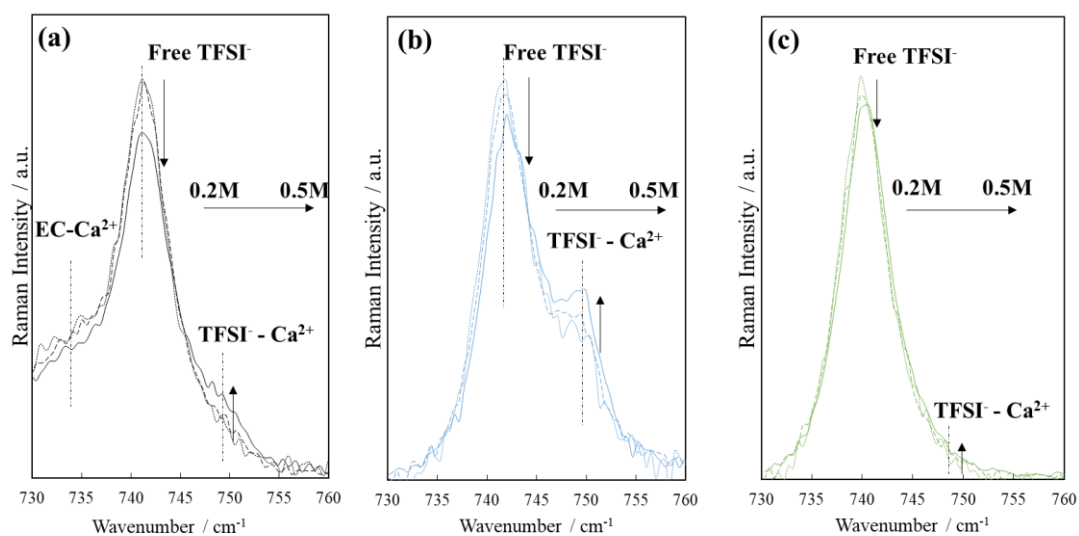


Fig. 4.9 Raman スペクトル (TFSI ピーク近傍) 濃度依存性
0.2–0.5M EC:DMC (b) 0.2–0.5M AN (c) 0.2–0.5M G3

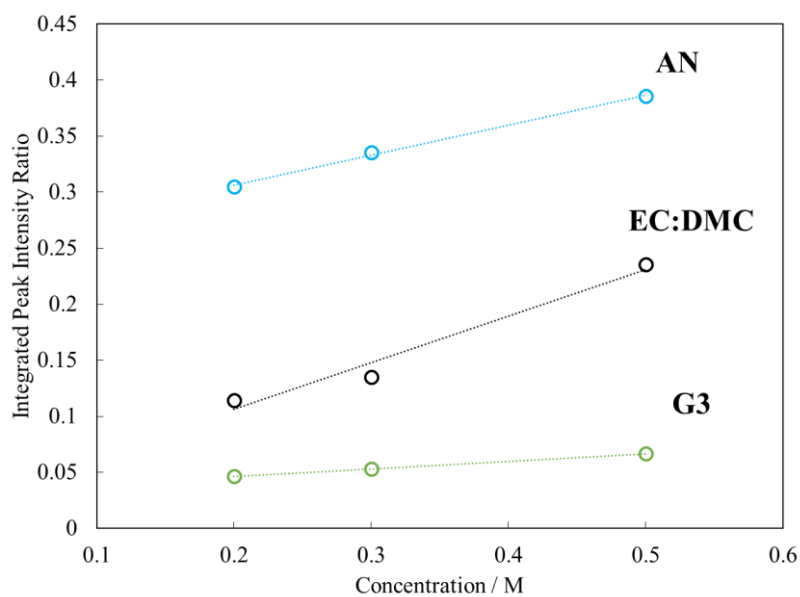


Fig. 4.10 各濃度におけるイオンペア形成の程度比較

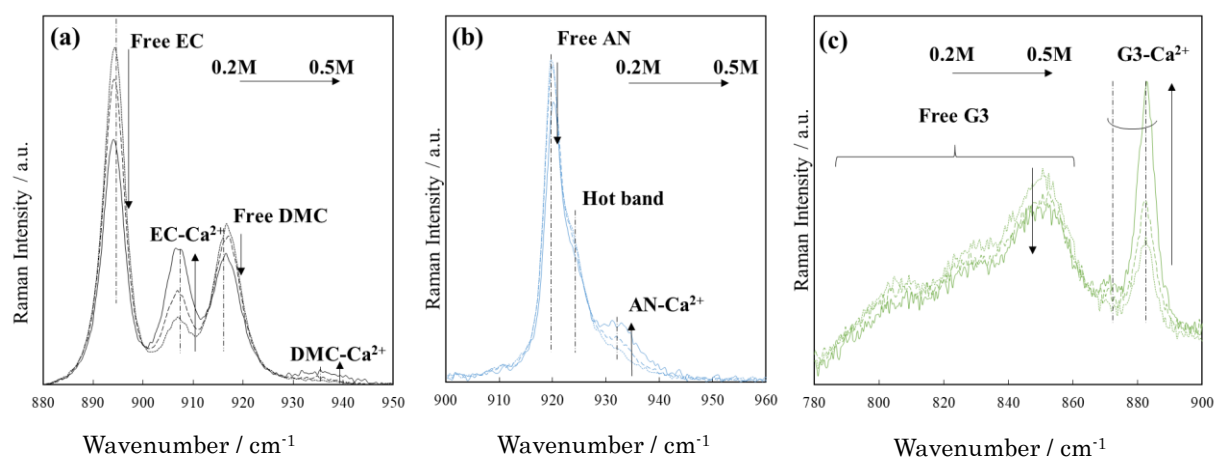


Fig. 4.11 Raman スペクトル (溶媒ピーク近傍) 濃度依存性

(a) 0.2–0.5M EC:DMC (b) 0.2–0.5M AN (c) 0.2–0.5M G3

いずれの溶媒種においても、濃度増加とともに CIP が増加する傾向が見られた。また、EC:DMC を用いた場合には CIP 由来のピーク強度の濃度に対する依存性が他二種の溶媒と比較して多いことが分かった。これは、溶媒和数の変化が一因として考えられる。Table 4.8 に EC:DMC 溶媒中の各濃度における平均溶媒和数を示す。

Table 4.8 EC:DMC 溶媒中における平均溶媒和数の変化

溶媒		濃度 / M		
		0.20	0.30	0.50
EC:DMC	EC	5.18	4.66	3.56
	DMC	0.14	0.38	0.85

合計配位数は濃度増加と共に減少する傾向にある。これは、イオンペアの生成を意味している。更に、濃度増加とともに溶媒和に寄与する DMC の割合が徐々に増加していることがわかり、単純な濃度変化による CIP 生成に加えて、塩解離能の低い DMC の溶媒和への寄与が増加することにより CIP の変化量が他溶媒と比較して大きいことが示唆される。

4.5 塗布電極の作製及びセルの作製

電気化学特性の評価には電極活物質を導電助剤 (AB) および結着剤 (ポリビニリデンジフルオライド: PVdF, Kureha) を NMP 溶媒中で混合・スラリー化し, 集電体上に塗工した塗布電極を用いた. 集電体には, 後述の手順で作製した C コート Ti 箔を用いた. この際, 電極の目付量を 3mg cm^{-2} とした. また, 対極側電極の活物質には, 第2章までと同様に, 電解液中のアニオンの吸着脱離が可能である活性炭 (AP11-0010, AT エレクトロード) をペレット電極化したものを用いた. また, 参照極には銀線を電極ソケットに挿したものを用いた.

電極の組成比は, 活物質: AB: PVdF = 70: 20: 10 (wt. %) もしくは, 活性炭: AB: PTFE = 80: 10: 10 (wt. %) とした. 以下に電極の作製手順を示す.

- ① 分析天秤を用いて, 活物質, AB, 上記の比率となるように秤量した.
- ② 瑪瑙乳鉢に秤量した活物質と AB を投入し 15 分間混合した.
- ③ PVdF/NMP 溶液 (8wt. %) を所定量秤量し, 4 wt. % まで希釈した.
- ④ ③の溶液に②を投入し, 脱泡攪拌装置 (泡とり練太郎) を用いて 2000 rpm-15 min 攪拌した後 30s 脱泡処理を行い, これを 2 回繰り返した.
- ⑤ ポリアクリル酸 (PAA) 水溶液 (25 wt. %) と AB を 90:10 の重量比で別容器を用いて秤量した. その後, $\phi 3$ ジルコニアボール 120 g を同容器内に封入し, 遊星ボールミルを用いて 200 rpm-12 h 混合した. この際, EtOH を溶媒として希釈した.
- ⑥ ⑤を Ti 箔上にワイヤーバー (No.8) を用いて塗工し, 120°C 12 h あらかじめ真空乾燥した.
- ⑦ ⑥で作製した C コート Ti 箔上に④のスラリーを 2 mill の塗工厚で塗工した.
- ⑧ ⑦の電極を 100°C -30 min 予備乾燥させた後に, 120°C 12 h 真空乾燥した.
- ⑨ ⑧の電極を $\phi 14$ のポンチで打ち抜き, ビーカーセルに取り付けるための Ti ワイヤを溶接するために, 約 0.14 cm^2 電極を剥ぎ取り, その部分に Ti ワイヤを溶接することで作用極とした.
- ⑩ 第2章と同様にシリコンキャップに作用極・参照極・対極を取り付け, セルを作製した.

4.6 電気化学特性評価

4.6.1 定電流充放電試験条件

各電解液中における電気化学特性は, 定電流充放電試験を用いて評価した. 電解液には 4.4 で調製した電解液のうち, 0.3M EC:DMC, 0.5M EC:DMC, 0.5M AN, 0.5M G3 を用いた. 作用極には, 4.5 節で作製したものを用いた. 充放電電流密度は初期 10 cycle を 0.05C ($1\text{C} = 147.35\text{ mAhg}^{-1}$) とし, その後 3 cycle ずつレートを 0.1-1C まで変化させレート特性を測定した. 電位範囲は 0.5M EC:DMC 中の参照電位基準で $-1.5 \sim 1\text{V}$ とし, その他の電解液中における電位は, 予め測定するセルとは別の容器で測定しておいた Li 疑似参照極の電位で補正した. 以後, 電位は V vs. Ag-quasi Ref. in 0.5M EC:DMC 換算で示す.

また、作用極への十分な電解液の含浸と参照極電位の安定のために、開放回路電位（OCP）が一定になるまで、定電流充放電試験前に 12 時間の休止を行った。また、充放電間の休止時間は 1 時間とした。試験条件を Table 4.9 にまとめて示す。

Table 4.9 定電流充放電試験条件

電解液	0.3M EC:DMC, 0.5M EC:DMC, 0.5M AN, 0.5M G3
環境温度	30°C
電流密度	0.05C – 1C (1C = 147.35 mAhg ⁻¹)
放電時正極下限電位	-1.5 V vs. Ag-quasi Ref. in 0.5M EC:DMC
充電時正極上限電位	1.0 V vs. Ag-quasi Ref. in 0.5M EC:DMC

4.6.2 定電流充放電試験結果

Fig. 4.12 に各電解液における初期 10cycle の充放電試験結果を示す。

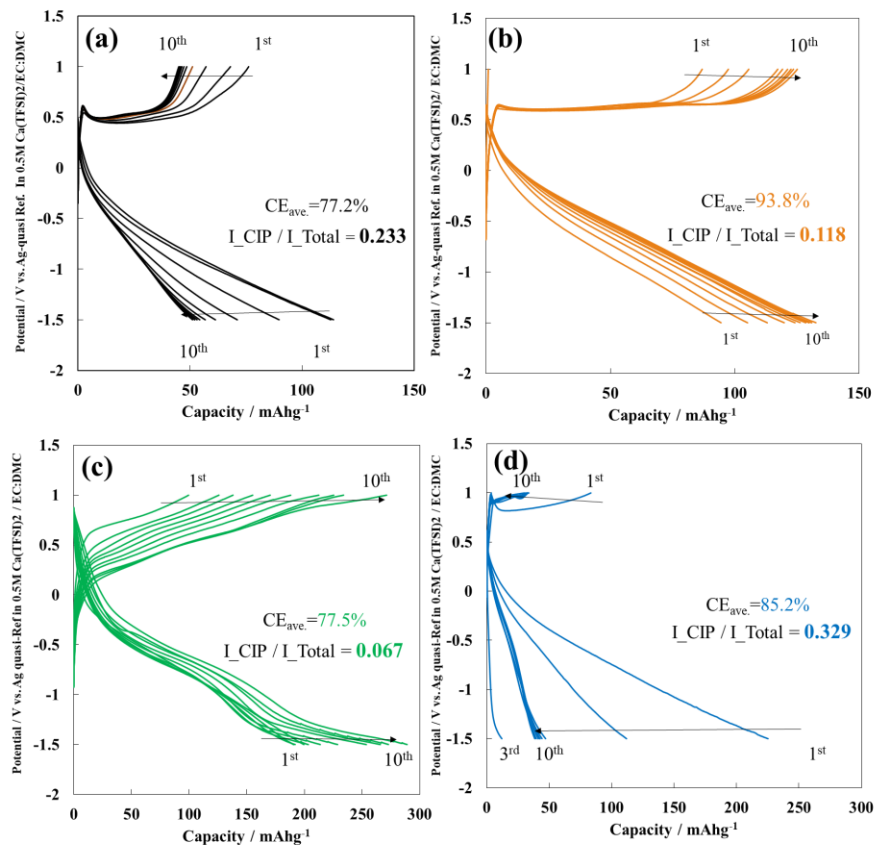


Fig. 4.12 定電流充放電サイクル試験結果

(a) 0.5M EC:DMC (b) 0.5M EC:PC

(c) 0.5M AN (d) 0.5M G3

Fig. 4.12 の定電流充放電試験の結果から、初回の挿入容量には大きな開きがあるものの、可逆容量はいずれの電解液でも 90 mAhg^{-1} 程度で、容量が安定化するまでに 7~10 サイクルを要した。10 サイクル目の容量は、CIP が少ないほど良好な傾向にある。特に 0.3MEC:DMC を用いた場合には、0.05C で 10 サイクル目に 95%と比較的良好なクーロン効率と 133 mAhg^{-1} の高い容量が確認された。また、0.5M G3 を用いた場合には 10cycle 目に 289 mAhg^{-1} の高い容量が得られる一方で、クーロン効率は 78%に過ぎなかった。さらに、電解液に用いている溶媒が異なるので、過電圧の観点からは溶媒和/脱溶媒和プロセスの影響を考える必要がある。溶媒和エネルギーは、溶媒の極性に依存することが知られている。たしかに、極性の小さい AN や G3 を用いた場合には、AN については初回サイクルに限った話ではあるが低い過電圧を示している。しかし、その後のサイクルにおいて、AN では急速な劣化が見られ、G3 においてもクーロン効率は明らかに良くない。

また、0.3MEC:DMC と 0.5M G3 では、サイクルを重ねるごとに徐々に容量が増加する傾向が見られた。これは、過電圧の影響で活物質の全容量が得られない場合によく見られ、マグネシウムイオン電池系などで確認されている^[14]。過電圧が減少するメカニズムは現在不明だが、サイクルの繰り返しによる破砕変形により、活物質の利用率が向上する可能性などが考えられる。0.5MEC:DMC と 0.5M AN では、この活性化過程は確認されていない。厳密には、活性化過程自体は生じている可能性があるが、容量の劣化が遥かに深刻であると言える。興味深いことに、どの電解液を使用した場合においても、7~10 サイクル後には容量の安定と共に、クーロン効率が改善され安定化する。この容量劣化は電解液の分解により不動態化皮膜が形成されたことによるものであると考えられ、この表面被膜には膜の組成/厚みによって過電圧に差こそあるものの、過剰な副反応を防ぐ効果があると考えられる。

CIP が多いと考えられる 2つの電解液(0.5M EC:DMC と 0.5M AN)の劣化が激しいことは、 CaTFSI^+ CIP が電気化学的に不安定であり、電解液中の主要な分解種であることと一致している。さらに 1~3 サイクルのクーロン効率は CIP が増加するにつれて悪くなる傾向にある。

しかし、0.5M G3 は最も高い容量を有しているにも関わらず、比較的低いクーロン効率を示す。G3 を使用した場合の電解液の不安定性の要因としては、 $\text{Ca}^{2+}(\text{G3})_n \text{TFSI}^- \text{SSIP}$ も CIP と同様に還元的に不安定である可能性がある。この結果から、脱溶媒和エネルギーの低下による過電圧の低下と、電気化学的に不安定な SSIP/CIP の生成との間には、溶媒の極性の点でトレードオフの関係にあり、高い安定性と電気化学特性を両立するためには、ちょうど良いバランスで電解液を設計する必要があることが分かる。

また、別の観点としては、脱離時における電位曲線の序盤に見られる電位のオーバーシュートがある。0.5M G3 を除く全ての電解液において、このオーバーシュートが確認されている。このオーバーシュート電位も CIP の数と相関性がある。このオーバーシュートは生成された不動態皮膜内を Ca^{2+} が通過する際や、不動態皮膜が破壊されることによって生じている可能性がある。この観点から、0.5M G3 ではこのオーバーシュートが見られないため、電気化学反応を阻害する不動態皮膜が形成されていない、つまり CIP の分解で生成する化学種と SSIP の分解で生成する化学種が根本的に異なっていると考えられる。

Fig. 4.13 にサイクル特性に引き続いて測定したレート特性試験結果を示す。

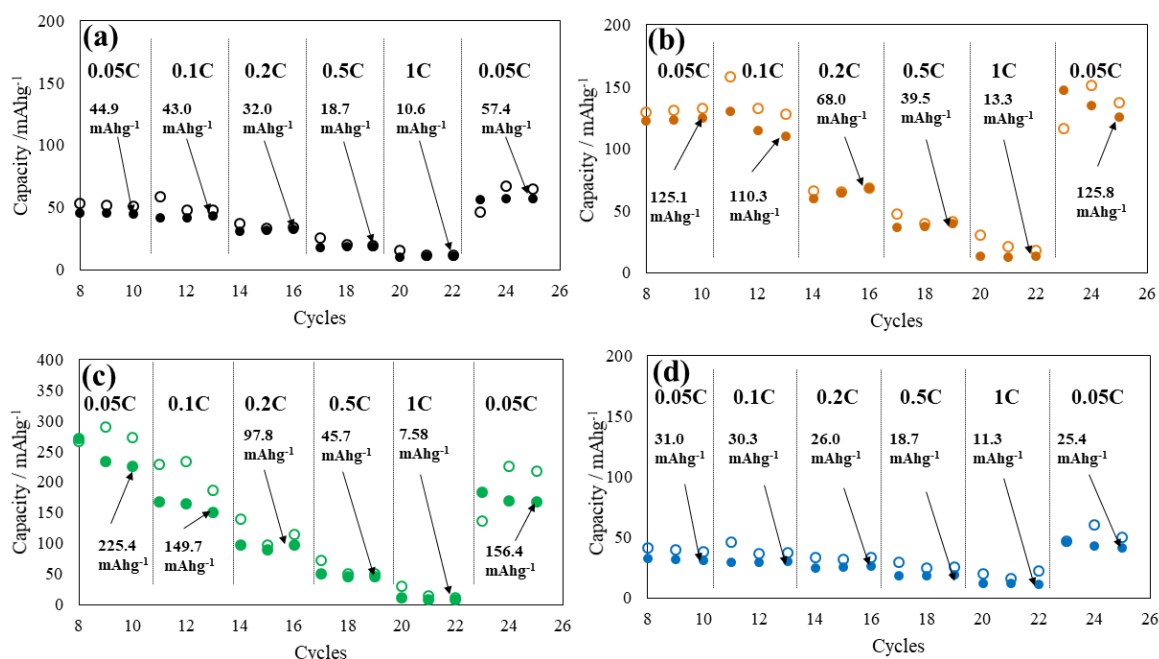


Fig. 4.13 レート試験結果
(a) 0.5M EC:DMC (b) 0.5M EC:PC
(c) 0.5M AN (d) 0.5M G3

Fig. 4.13 に示すように、定電流サイクル試験で確認された容量の傾向を反映して、CIP が少ないほうがレート特性は良好であった。また、この結果は脱溶媒和エネルギーの低減よりもむしろ CIP 分解による悪影響を低減することが重要であることを示している。特に 0.1C 以降の電流レートでは、0.3MEC:DMC と 0.5M G3 の容量差は比較可能なレベルで、脱溶媒和過程よりも V_2O_5 の固相内拡散によって律速されていると考えられる。また、1C までレートを上げるとどの電解液を用いた場合においてもほとんど同じ容量が観測されている($\sim 15 \text{ mAhg}^{-1}$)。また、0.2C 以上の電流レートではクーロン効率がどの電解液でも明らかに改善傾向であることが確認された。これはこの電流密度以上では、CIP の分解が Ca^{2+} 挿入反応よりも反応速度論的に遅い反応であることを示唆している。

4.7 XPS を用いた表面皮膜の解析

表面皮膜の組成について調査するために、レート特性試験後の電極を第2.3章に示すのと同様の手順でリンス処理した後に、XPSによる定量元素分析を行った。なお、深さ方向の元素定量分析は Ar^+ を用いたエッチングによって行い、濃度はバナジウムで正規化した。結果をFig. 4.14に、スペクトルをFig. 4.15–19に示す。

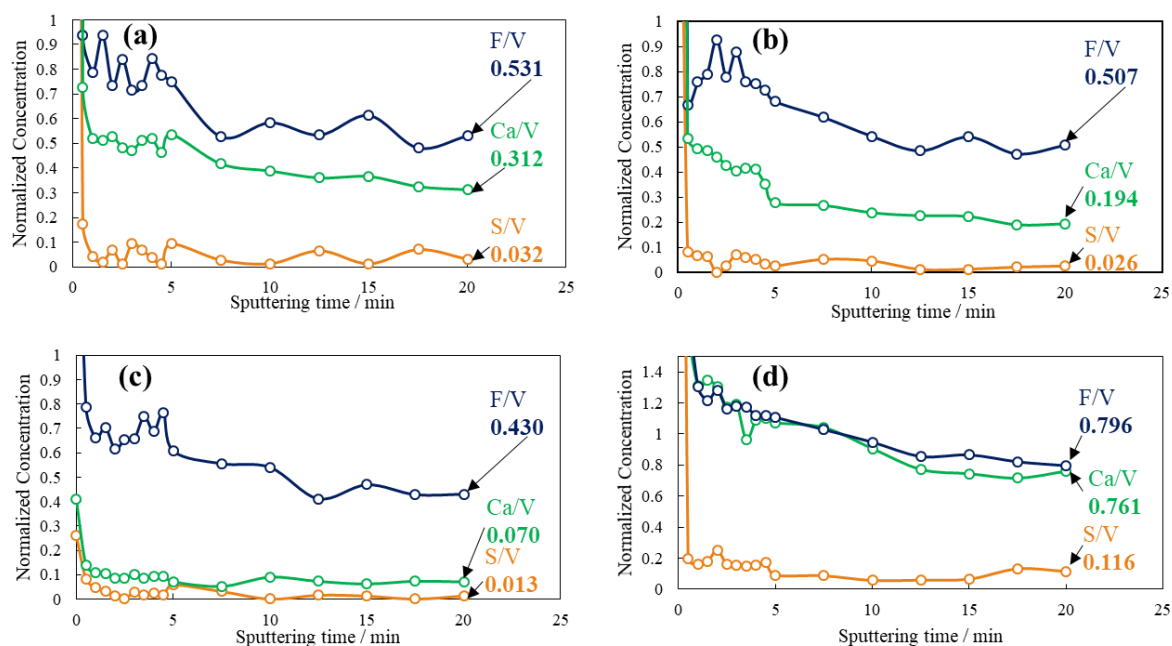


Fig. 4.14 深さ方向の元素定量分析

(a) 0.5M EC:DMC (b) 0.3M EC:DMC

(c) 0.5M G3 (d) 0.5M AN

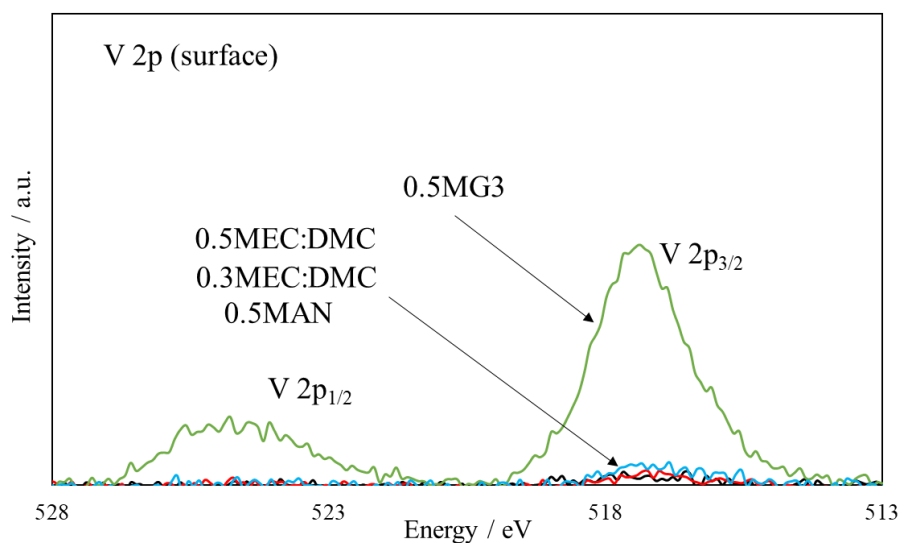


Fig. 4.15 最表面における V2p スペクトル

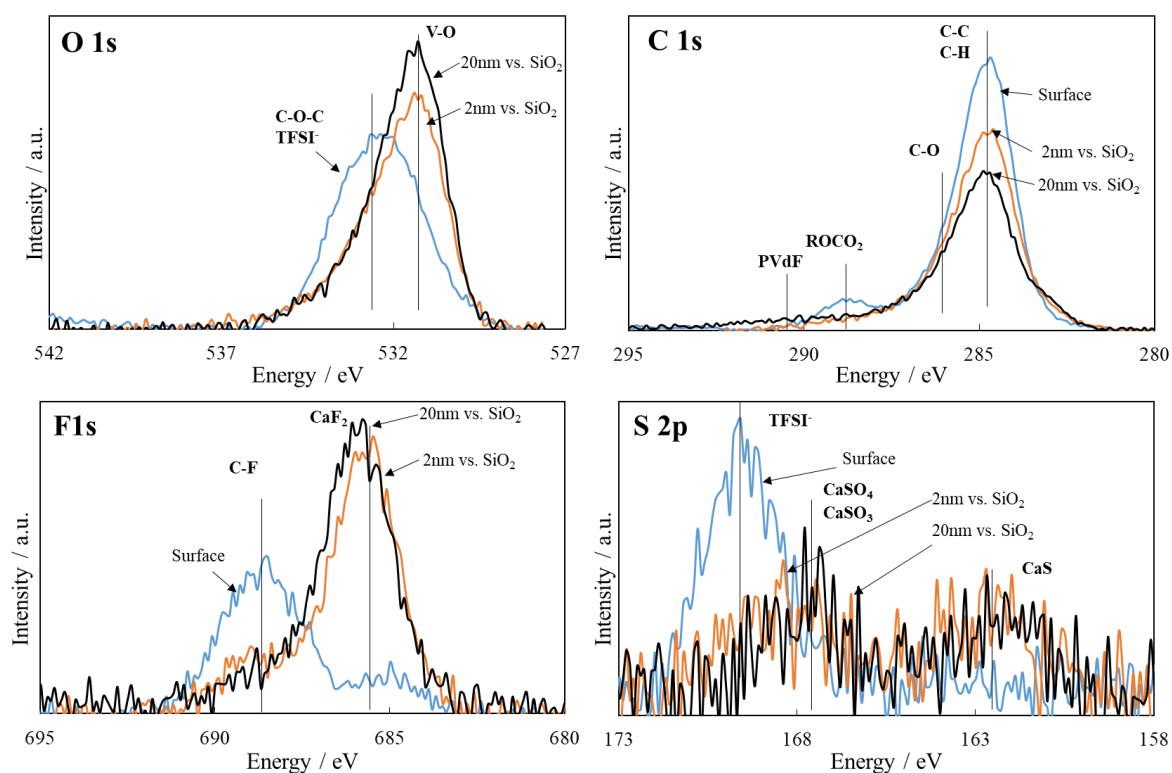


Fig. 4.16 各スペクトルの深さ方向分析 0.5M EC:DMC

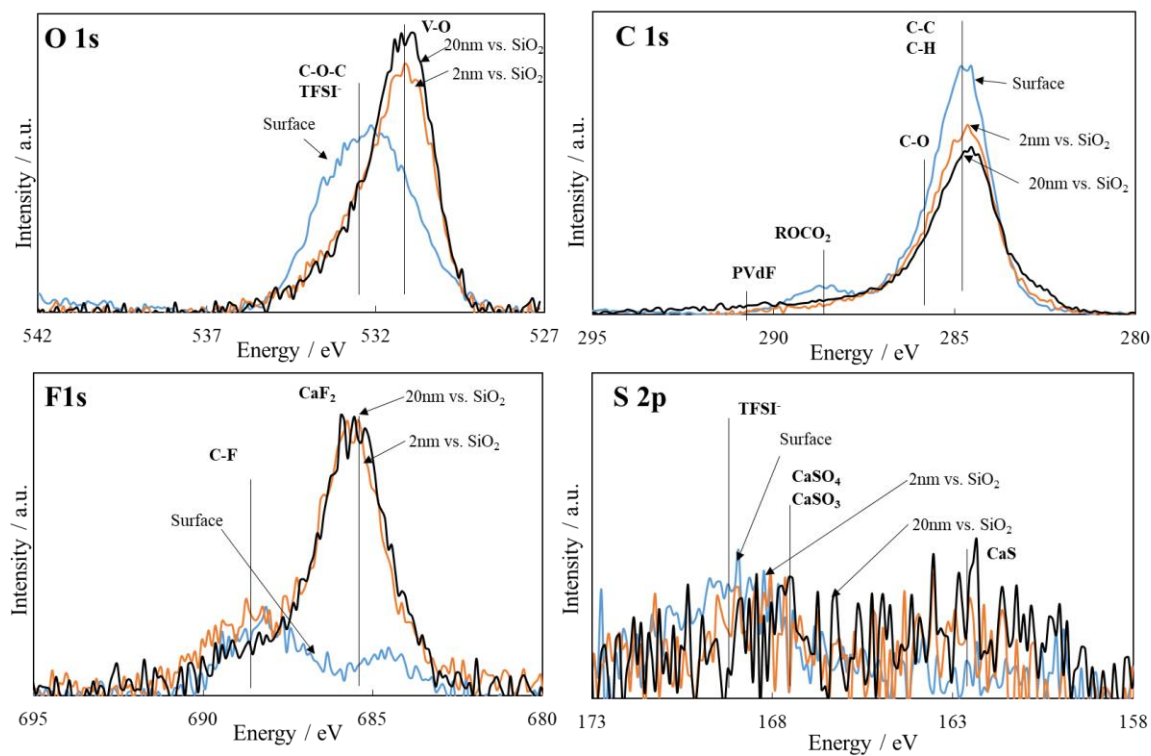


Fig. 4.17 各スペクトルの深さ方向分析 0.3M EC:DMC

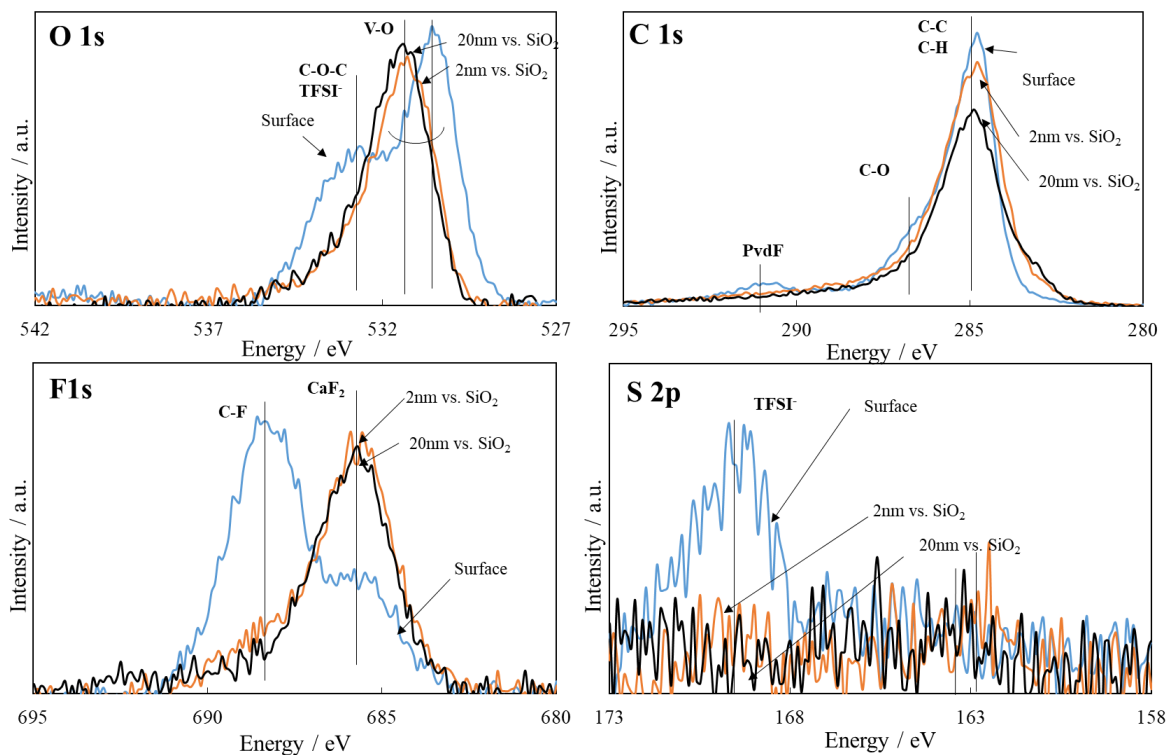


Fig. 4.18 各スペクトルの深さ方向分析 0.5M G3

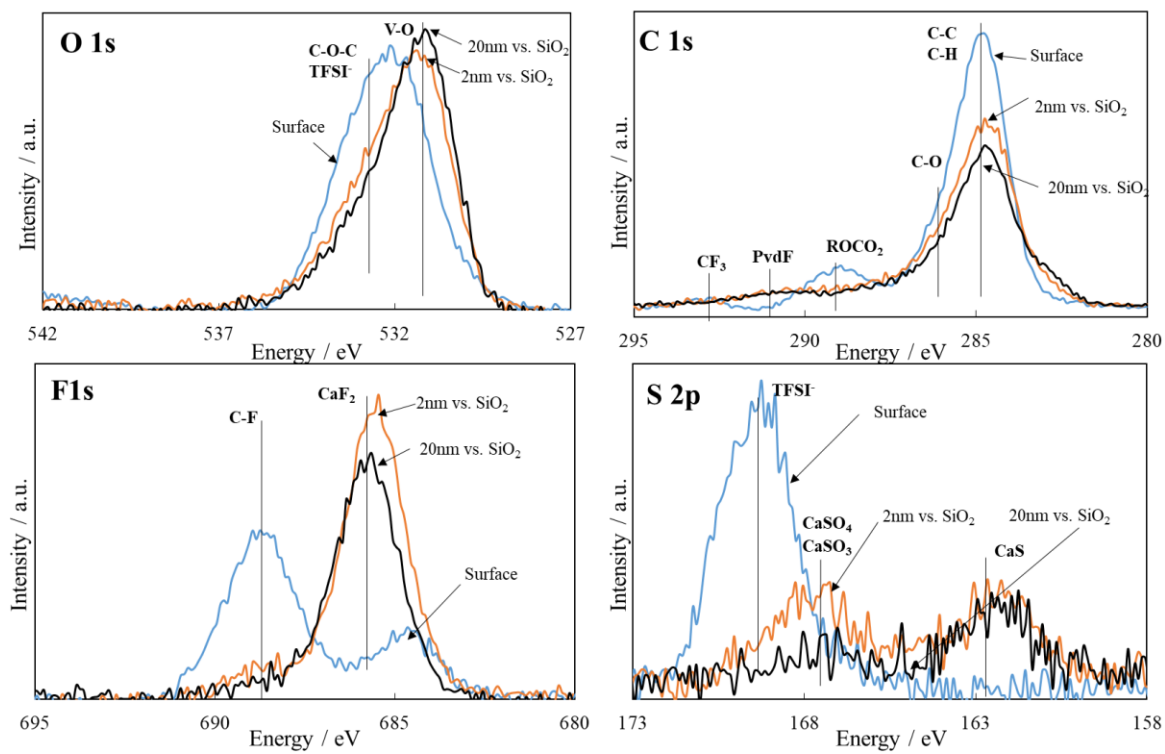


Fig. 4.19 各スペクトルの深さ方向分析 0.5M AN

すべてのサンプルにおいて、フッ素、硫黄、カルシウムなどの TFSI に起因する元素が検出された。これらの元素濃度を表面とバルク間で比較すると、各元素の濃度は表面付近で高くなっていることが分かる。これは表面付近では活物質の露出が少なく、表面皮膜の成分に関する情報が多く含まれているためである。Ca は約 20 min(200 nm vs. SiO₂)のエッチングでも残留しており、さらにどのサンプルにおいても 60 min(600 nm vs. SiO₂)でエッチングしてもその量は変化しなかった。これは、合剤電極中の活物質粒子と導電助剤に表面皮膜が形成されていることを示している。したがって、一定時間のエッチングの後には、膜厚に応じた平均的な情報が測定されている。また、検出された F の情報には、電極中の PVdF の寄与も含まれている。電極の重量比から算出される PVdF からの寄与は $F/V \div 0.407$ である。

サンプルを比較してみると、それぞれの元素濃度に顕著な差が見られ、CIP の減少と共に元素濃度が低下していることがわかる。これは、CIP の減少に伴って表面皮膜の膜圧が減少するという仮説を裏付けるものである。また、Fig. 4.15 に示す再表面分析の結果から、0.5MG3 においてのみ V が観測されており、XPS における光電子の脱出深さよりも薄い被膜しか形成されていないことを示唆している。各電解液中の元素スペクトルの結果から、最表面においてのみは化学種に若干の差異が見られ、0.5MEC:DMC, 0.3MEC:DMC, 0.5M AN においてのみは ROCO₂-由来のピークが確認されているが、0.5M G3 については確認されなかった。しかし、基本的な化学種に溶媒間の差は確認されず、CIP 分解生成物由来の無機被膜が表面被膜の主成分であることが明らかとなった。また、過電圧と大きく相関性があったピークとしては S 由来のピークである。いずれの電解液もそれほど生成量は多くないために S/N 比が悪く判別が難しいが、最も生成されていた 0.5M AN の結果を見ると、表面付近には S-O 由来の CaSO₃ などで帰属される化学種が多く存在するが、スパッタによってバルクに近い部分を分析すると若干その量は減少傾向である。一方で硫化物:CaS 由来と思われるピークは表面近くからバルクまで均等に存在している事がわかる。

4.8 結言

本章では、正極の電気化学特性に与える非水系電解液のバルク構造について調査した。正極材料には、結晶性とイオン拡散長の観点から優れる α - V_2O_5 ナノシートを水熱反応を介して合成した。また、電解質塩に $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ を用いた電解液について、電解質塩濃度と有機溶媒種を変化させることによって調製した各種電解液のバルク構造を Raman 分光分析によって分析した。正極材料の電気化学特性評価には定電流充放電試験およびレート試験を行った。

XRD 解析および FE-SEM 像, TEM 像から、単相の α - V_2O_5 ナノシートが得られていることが確認され、その粒径は大きさが 100–300 nm、厚さが 20 nm 程度であった。Raman 分光分析を用いた構造解析の結果、最も大きなバルク構造の違いとして、 Ca^{2+} と TFSI⁻ のイオンペアの形成の差が現れた。本研究で測定した溶媒種の中では同じ濃度においては $\text{G3} < \text{PC} < \text{EC:PC} < \text{EC:DMC} < \text{AN} < \text{G1}$ の順にイオンペアが多く確認された。基本的に、溶媒の極性が強くなるごとにイオンペアは減少する傾向にあったが、G3 だけはこの傾向から外れて最もイオンペアの生成量が少なかった。これは、G3 の Ca^{2+} を取り囲むように溶媒和する特殊な溶媒和形態に起因していると考えられ、イオンペアの生成を減らすには、G3 などの長鎖エーテル類か、EC や PC などの高極性溶媒を用いる必要があると考えられた。また、濃度変化時のイオンペアの量の変化を見ると、特に EC:DMC を用いた際に濃度低下によるイオンペアの減少が確認されたが、他の溶媒種についても濃度低下によって僅かにイオンペアが減少する傾向が見られた。溶媒由来のピークを元に、溶媒和構造についても検討をおこなったところ、EC:DMC では濃度増加とともに DMC の共溶媒和が増えることが明らかとなった。また、EC:PC においては EC の方が若干優先的に溶媒和する傾向が見られるものの、PC も 3~4 割程度の寄与で溶媒和シェルに参加していることが分かった。また、DFT 計算を用いて計算した G3 の溶媒和構造の検討結果から、 Ca^{2+} は主に 7 配位で 2 つの G3 分子に溶媒和されているか、あるいは片方の G3 分子の酸素が 4 配位した構造が多く出現していることが分かった。

電気化学特性試験の結果から、イオンペアが少ない電解液について、特に優れた容量とレート特性が確認された。中でも 0.3M EC:DMC を用いた場合には 95% 程度の高いクーロン効率と 133 mAhg^{-1} の高い容量を兼ね備えた特性を示した。0.5M G3 を用いた場合には中でも最も高い 289 mAhg^{-1} の容量が確認されたが、クーロン効率は 78% に過ぎなかった。これは、G3 電解液中で G3 の低い極性のために SSIP が生じており、これが電気化学的に不安定であることを示唆した。しかし、0.5M EC:DMC や 0.5M AN で見られたような急速な容量劣化は見られなかったことから、被膜の組成が異なっている可能性が示唆された。XPS を用いた表面被膜分析の結果から、予想通り 0.5M G3 において特に被膜が薄いことが確認された。電解液間の差を調査したところ、Ca, F, S などの TFSI 由来の元素種の V に対する量に大きな違いがあり、当初の予想通り CIP の還元分解によって生じた被膜の厚みに差があることが示唆された。生じている化学種についても調査したが、これは最表面を除いてほとんど溶媒間に差はなく、主に無機系の被膜を中心に表面被膜が構成されていることを示した。

参考文献

- [1] H. Song et al., J. Power Sources 294 (2015) 1–7.
- [2] D.S. Tchitchekiva et al., J. Electrochem. Soc. 164 (2017) A1384–A1392.
- [3] T. Mandai et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019) 12100–12111.
- [4] Y. Chernyak et al., J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 416–418.
- [5] F. Cataldo et al., Eur. Chem. Bull. 4(2) (2015) 92–97.
- [6] R. Naejus et al., J. Chem. Thermodyn., 29 (1997) 1503–1515.
- [7] L. G. Gagliardi et al., J. Chem. Eng. Data, 52(3) (2007) 1103–1107.
- [8] J. R. Partington and E. G. Cowley, Nature, 135 (1935) 474.
- [9] S. Tang and H. Zhao, RSC Adv., 4 (2014) 11251–11287.
- [10] Q. Zou and Y.-C. Lu, J. Phys. Chem. Lett., 7(8) (2016) 1518–1525
- [11] A. V. Cresce et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017) 574–586
- [12] D. Seo et al., J. Electrochem. Soc. 159(9) (2012) A1489–A1500.
- [13] T. Kimura et al., J. Phys. Chem. C 119, 33 (2015) 18911–18917.
- [14] T. Koketsu et al., Nat. Mater., 16 (2018) 1142–1148.

第 5 章

弱配位性アニオンを用いた非水系電解液の特性

5.1 緒言

第4章までの結果から、カルシウムイオン電池用電解液は、電解液内におけるカルシウムイオンとアニオンのイオンペアの形成によって生じた陽電荷イオンペアが還元分解に寄与する化学種であることが明らかになった。この観点から、イオンペアを少なくすると同時に、アニオンの還元安定性を高め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 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$ を選定し、合成・評価を行った。正極用材料には、第4章で優れた特性を示した、ナノシート状 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ をベースに、過去に報告のある V サイトへの Mo 置換による特性の改善、あるいは還元処理によるシア操作によって結晶構造を安定化させた V_6O_{13} 正極を検討対象として選定した^[1,2]。

5.2 Mo 添加 V_2O_5 および、 V_6O_{13} 正極の合成

5.2.1 水熱反応法を用いた Mo 添加 V_2O_5 および、 V_6O_{13} ナノシートの合成^[3,4]

正極に用いる材料の合成法は第4章とほとんど同じ手順で、Mo 添加 V_2O_5 に関しては原料として Mo 源を追加することによって合成し、 V_6O_{13} に関しては、最終工程の熱処理条件を変更することによって合成した。以下に合成手順と使用した試薬一覧を示す。

Table 5.1 試料の合成に用いた試薬一覧

試薬名	分子式	純度[%]	メーカー
メタバナジン酸アンモニウム	NH_4VO_3	99.0	Sigma Aldrich
ヘプタモリブデン酸アンモニウム 4 水和物	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99.0	関東化学
シュウ酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	99.0	キシダ化学

- ① 分析天秤によって、 NH_4VO_3 を 0.85 g、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を 0.65 g 秤量し、32.5 mL のイオン交換水中で一晩攪拌することで全て溶解させた。この際 Mo 添加 V_2O_5 に関しては、V に対して 3 mol. % となるように NH_4VO_3 の一部を $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で置換した。また、測定サンプルには過去の報告で最も特性が良い 3 mol% 置換品を用いたが、本章では合成の確認のために、3,5,10 mol% 置換品についても同様の手順で合成した。
- ② 得られた溶液を、45 mL のテフロン内筒中に密閉し、オートクレーブ中で 180 °C 24 h 水熱処理を行った。
- ③ 得られた粉末を蒸留水で洗浄した後に、80 °C で一晩真空乾燥した。

- ④ Mo 添加 V_2O_5 に関しては、得られた粉末をアルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて $400\text{ }^\circ\text{C}$ 1 h 熱処理した。この際、電気炉は予め $400\text{ }^\circ\text{C}$ で予熱した。 V_6O_{13} に関しては前駆体粉末を長さ 10cm の片側封止石英管内に入れ、 400 mL min^{-1} の Ar フロー下で、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 8 h 熱処理した。この際、昇温レートは $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ とした。

5.2.2 XRD パターン測定による結晶構造解析

合成したサンプルについて、X 線回折装置 (Rigaku, Multi-flex) を用いて XRD パターンの測定を行った。X 線検出装置には、一次元半導体検出器 (Rigaku, D/tex Ultra) を用いた。測定条件を以下に示す。

Table 5.2 XRD パターン測定条件

測定雰囲気	Air
線源	Cu管球(Cu-K α)
2θ 範囲[$^\circ$]	10 –80
ステップ幅[$^\circ$]	0.02
管電圧[kV]	40
管電流[mA]	30
発散スリット[$^\circ$]	0.5
発散縦制限スリット[mm]	10
受光スリット	open
測定速度[$^\circ/\text{min}$]	20

Fig. 5.1 に XRD 測定結果を示す。

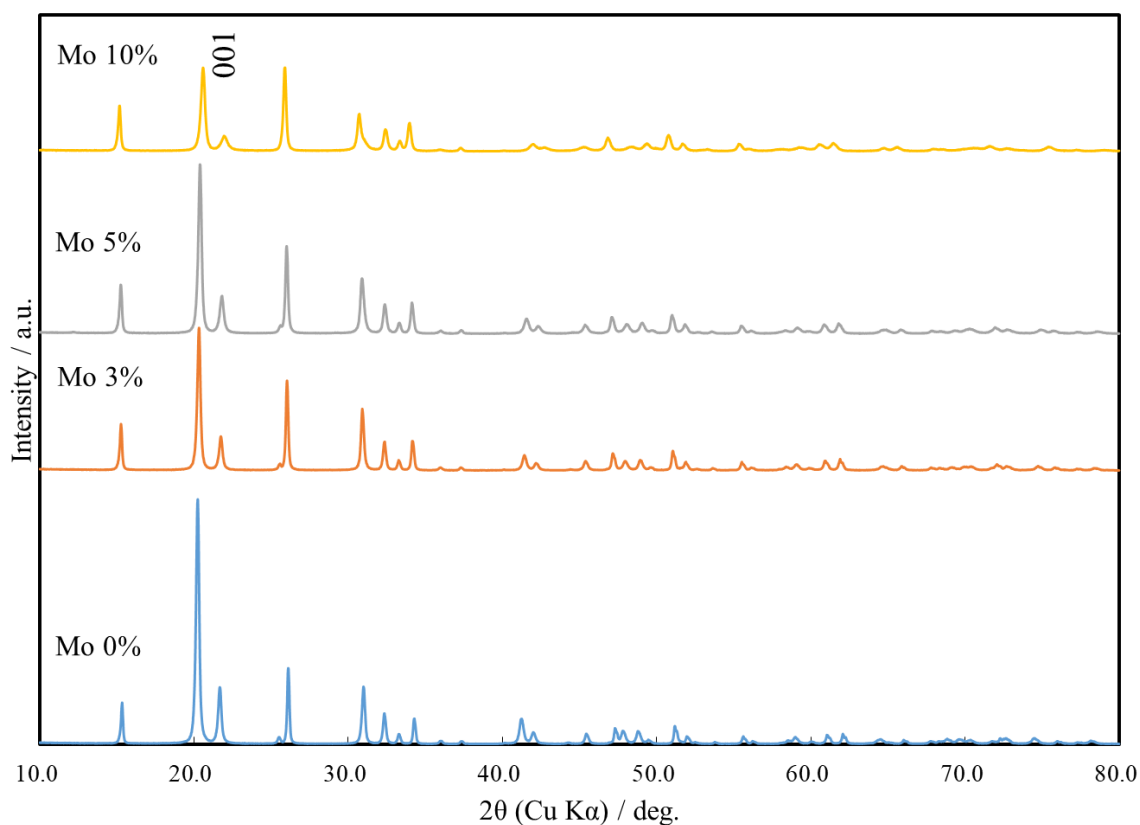


Fig. 5.1 Mo 添加 V_2O_5 の XRD 測定結果

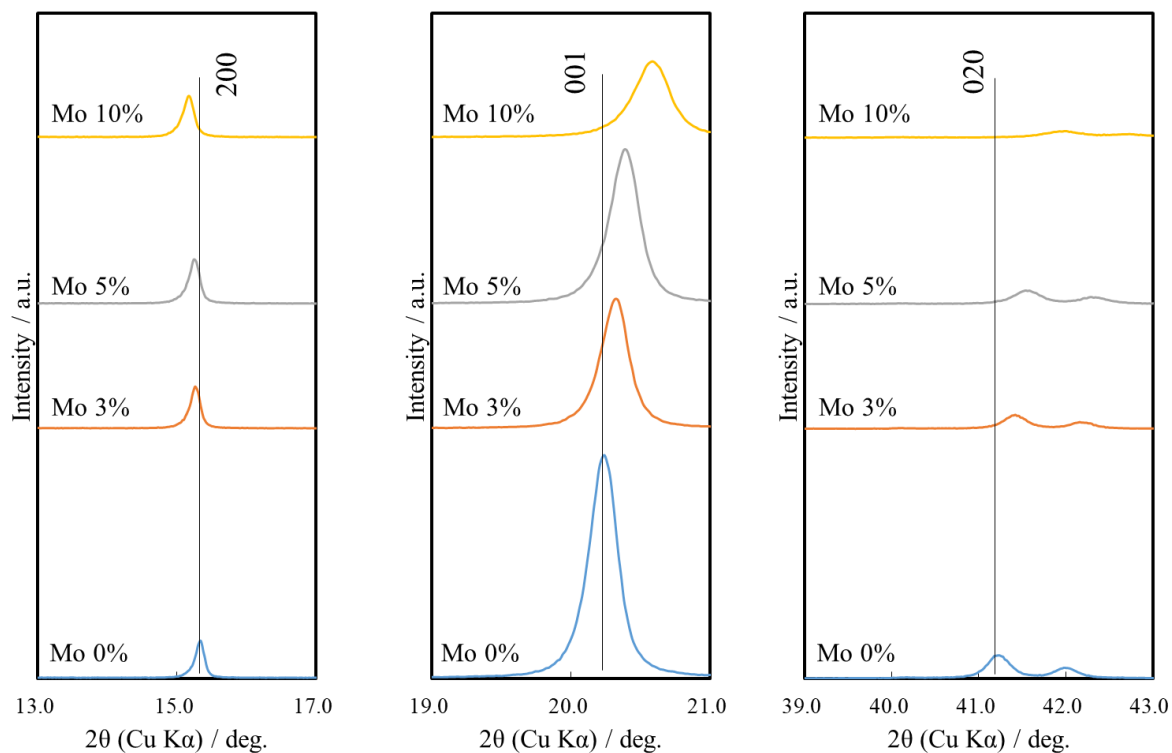
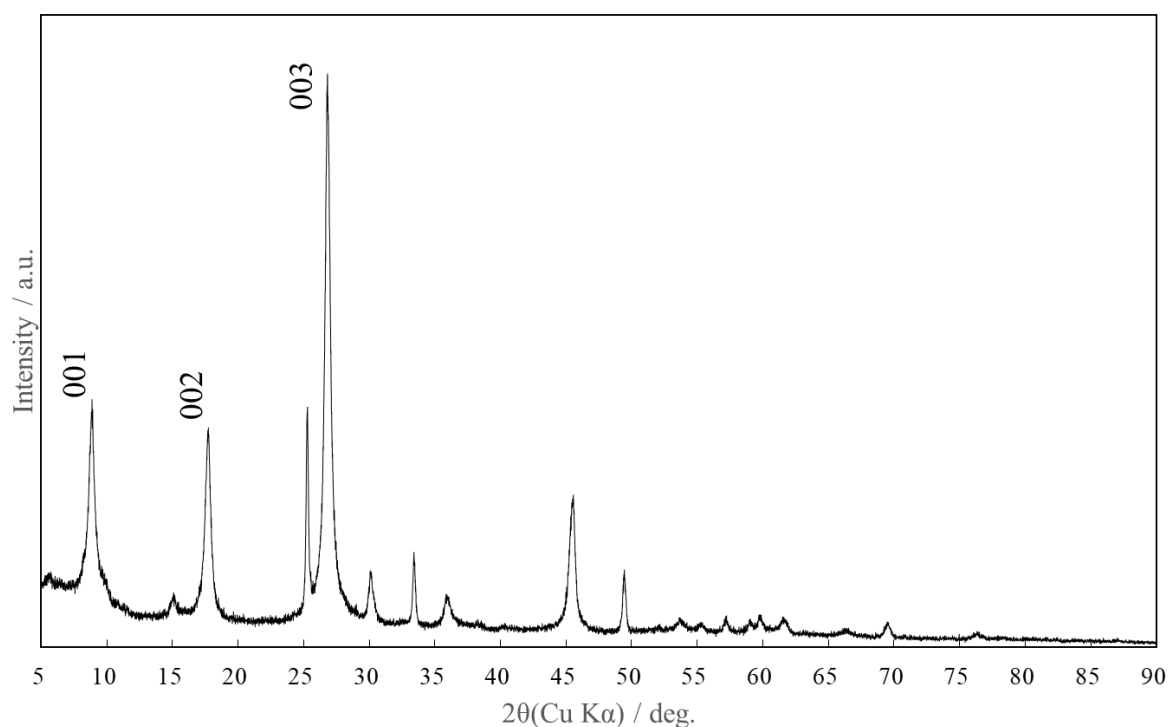


Fig. 5.2 Mo 添加 V_2O_5 の XRD 測定結果 (各ピーク拡大)

Fig. 5.3 V_6O_{13} の XRD 測定結果

合成したサンプルのうち、Mo 添加 V_2O_5 について、Fig. 5.1 の XRD 測定結果より、Mo 添加後も、Mo0%(第4章で用いたサンプルと同一のサンプル)と同じ結晶骨格を取ることが分かる。また、 20.3° 付近の(001)面由来の回折ピークが配向する傾向も同様だが、Mo 添加量が増えるごとに徐々に配向が薄れていることが分かる。これは、Mo 添加によって合成されるサンプルの形態がナノシート状から徐々に変化していることを示唆している。Fig. 5.2 に示す各指数面のピーク拡大図からは、Mo 添加によって a 軸の拡大、b・c 軸の縮小が起こっていることがわかり、既報の結果と一致している^[1]。また、同文献中においては Mo10%の合成時には V_2MoO_8 などの異相が生じていたが、今回の合成条件では異相は生じなかった。これは、合成温度の違いが一因であると考えられ、文献中における合成温度は 600°C 以上である一方で、今回の合成は比較的低温な 400°C で合成を行っている。このことから、Mo10%添加相が 400°C 以上の温度域で熱的に不安定である可能性が考えられる。

Fig. 5.3 に示す V_6O_{13} の XRD パターンは、異相の生成なく、既報のピーク位置と一致している^[4]。一方で c 軸について配向性が強いことがわかり、上記と同様の原料を用いたことでナノシート状の粒子形態をとっていることが示唆される。

5.2.3 FE-SEM および TEM による粒子形態の観察

FE-SEM(Hitachi High-Tech, SU8000)および TEM(JEOL, JEM-1400Plus) を用いて, 合成した Mo 添加 V_2O_5 および, V_6O_{13} の粒子形態の観察を行った.

Fig. 5.4, 5.5 に FE-SEM 像を示す.

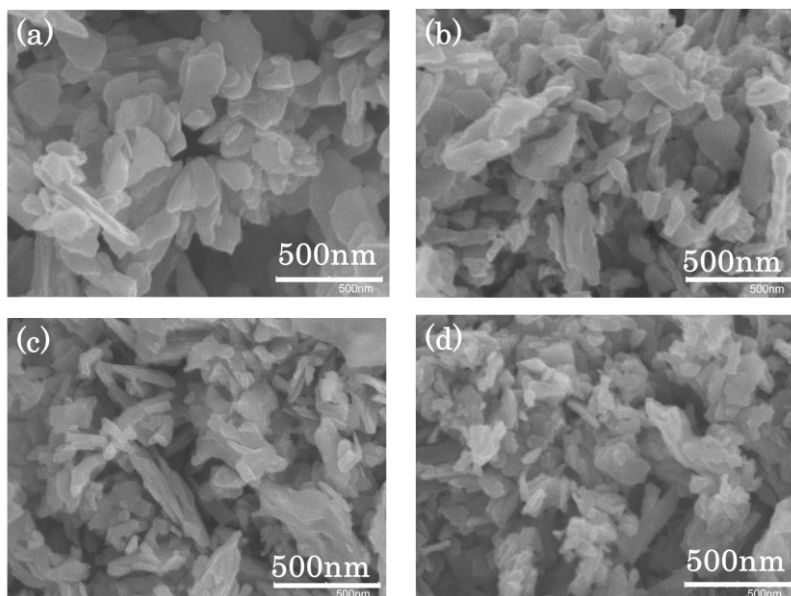


Fig. 5.4 Mo 添加 V_2O_5 ナノシート

(a) Mo0% (b) Mo3%

(c) Mo5% (d) Mo10%

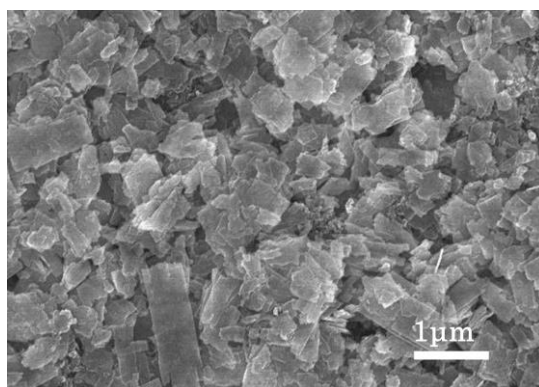


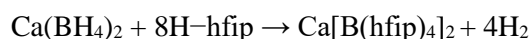
Fig. 5.5 V_6O_{13} の FE-SEM 像

Fig. 5.4 に示す FE-SEM 像より, 合成した Mo 添加 V_2O_5 は Mo0% の粒子形態とほとんど変わらず, ナノシート状の粒子形態をとっていることが分かる. Mo5% 以上では, ナノシートの短辺側が短くなり, 徐々にナノロッド状になっている. これは, XRD パターンにおいて Mo 添加量が増えるに従って c 軸配向が薄れていることと一致している. また, Fig. 5.5 に示す V_6O_{13} の FE-SEM 像より, 合成した V_6O_{13} はナノシート状であることが分かる. ナノシートの

大きさは V_2O_5 と比較してやや大きいことが分かる．一因としては，熱処理前の前駆体である $NH_4V_4O_{10}$ を熱処理する際に， V_2O_5 は NH_3 の脱離とともに V の酸化に伴って O_2 を取り込む一方で， V_6O_{13} は NH_3 の脱離とともに構造中の O_2 を V の還元に伴って脱離するという違いがある．この際の体積変化によって V_2O_5 のほうが比較的破碎されやすい傾向にあると予想される．

5.3 $Ca[B(hfip)_4]_2$ 系電解液の合成^[5]

$Ca[B(hfip)_4]_2$ 系電解液は，カルシウムボロハライド $Ca(BH_4)_2$ と 1,1,1-3,3,3 ヘキサフルオロイソプロパノール $(CF_3)_2C(H)OH$: H-hfip を脱水素反応を介して下記の反応式で反応させる手法で合成した．合成は水分の影響を受けないように，Ar 充填 GB 内で行った．合成は，二口なす型フラスコに空冷式コンデンサー(フィンデンサー™)を取り付けた反応容器を用いた．また，三方コックを介して 500 mLmin^{-1} の Ar 気流を流すことで GB 外部に発生した水素を流した．



使用した試薬一覧および，使用した実験系，合成手順を以下に示す．

試薬名	分子式	純度[%]	メーカー
Calcium borohydride bis(tetrahydrofuran)	$Ca(BH_4)_2 \cdot 2THF$	≥ 96.5 (Hydrogen Evolution)	Sigma Aldrich
1,1,1-3,3,3 hexafluoroisopropanol	$(CF_3)_2C(H)OH$	99.0	Sigma Aldrich
monoglyme (G1)	$C_4H_{10}O_2$	99.0	関東化学

Table 5.3 試料の合成に用いた試薬一覧

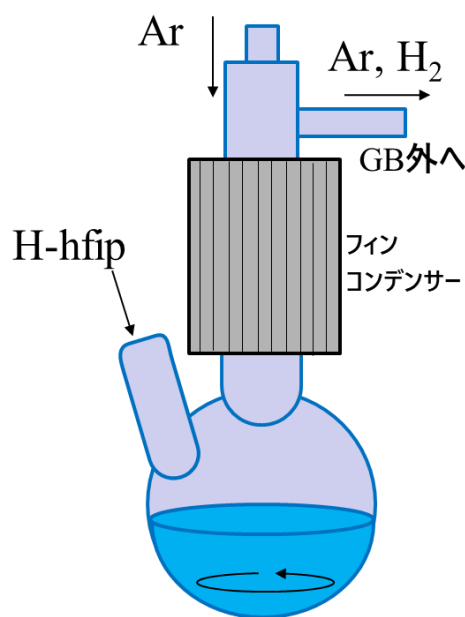


Fig. 5.6 合成に使用した実験系

- ① $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$ 15 mmol を G1 60 mL に分散させた。
- ② ①の分散液の温度をクールプレート(ASONE)を用いて 10 °Cに保ち、H-hfip 20.5 g (122mmol)を 1 h 以上かけて滴下した。この際、急速な水素発生を伴う発熱反応が生じ、沸点が 52°C程度と低い H-hfip の揮発を招く危険性があるため、滴下速度には細心の注意を払った。また、G1 と H-hfip の混和も発熱反応であることを注記しておく。
- ③ 滴下終了後 25 °Cに反応溶液を昇温し、1 h 攪拌した後に Ar フローを止めて密閉した。その後 25 °Cで 24 h 攪拌したサンプル(Method A: BH_4 25°C)と、90 °C–6 h 攪拌還流したサンプル(Method B: BH_4 reflux)を用意した。
- ④ 攪拌終了後に不溶解残分を濾別し、40°C24h 脱気乾燥した。その後 G1 に再溶解させ 50 °Cまで昇温し、結晶が析出するまで真空下で濃縮した。その後、70 °Cに溶液を昇温して結晶を完全に溶解させた後、室温まで徐冷し、続いて 5~10 °Cまで冷却することで再結晶化精製処理を行った。残留した溶液を別容器に移し、上記手順を繰り返すことで再度結晶を可能な限り取り出した。なお、精製前の収率は Method A BH_4 25°Cで 32%、Method B で 88%であった。
- ⑤ ④で得られたサンプルは、 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 4\text{G1}$ の組成を取る溶媒和物であることが報告されている^[5]。このモル質量によって所定の濃度となるように電子天秤で秤量を行い、溶媒に溶解させることで電解液を調製した。この際、飽和濃度についても測定した結果、約 0.5M であった。報告例によって飽和濃度は 0.3–0.5M まで幅があるが^[5,6]、これは合成条件や乾燥条件の違いが要因であることが考えられる。常温~40 °Cで乾燥させた報告例では 0.5M の溶解が確認されており、60 °Cで乾燥させた例では 0.3M が飽和濃度であったとの報告があることから、含まれる G1 の量に差があるのではないかと推察している。

5.4 電解質塩および電解液の構造分析

電解質塩および電解液の構造を NMR(Bruker, AVANCE III HD)および顕微 Raman 分光分析装置(JASCO, NRS7100)を用いて分析した。NMR 核種として ^1H , ^{11}B について測定を行った。この際、ガラスに含まれる B および、水分の影響を排除するために、すべての測定は石英製ガラスキャピラリーにサンプルを GB 中で封入して行った。NMR の測定用重水素溶媒としては、AN-d3(関東化学, 99.8 atom% D)を用い、サンプル濃度は 10mM とした^[6]。Raman 分光分析については、 $\text{BH}_4\text{-reflux}$ を 0.25M あるいは 0.5M (飽和濃度) で G1 に溶解したものについて測定した。測定は NMR キャピラリーに封入したサンプルをキャピラリー越しに行った。

Fig. 5.7,5.8 に測定した NMR スペクトル, Fig. 5.9 に合成した $0.25\text{M Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ および原料である H-hfip および G1, Fig. 5.10 に $0.25\text{M Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ および $0.5\text{M Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ の Raman スペクトルを示す。ピークフィッティングには、第3章と同じく擬似 Voigt ピーク関数を用い、Microsoft Excel の Solver アドインを用いた最小二乗フィッティングを行った。

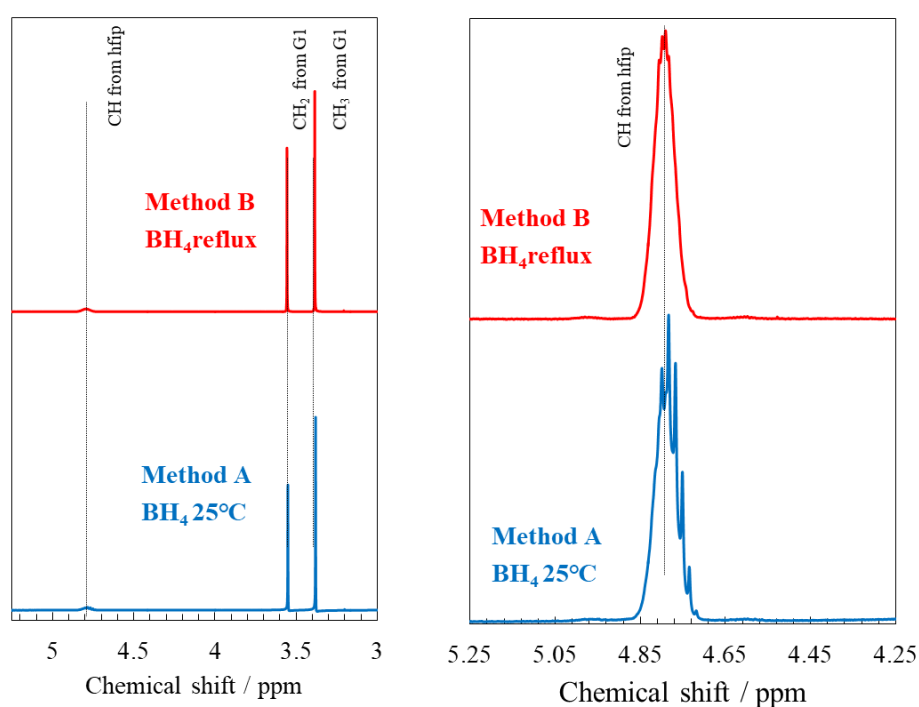


Fig. 5.7 ^1H NMR 測定結果

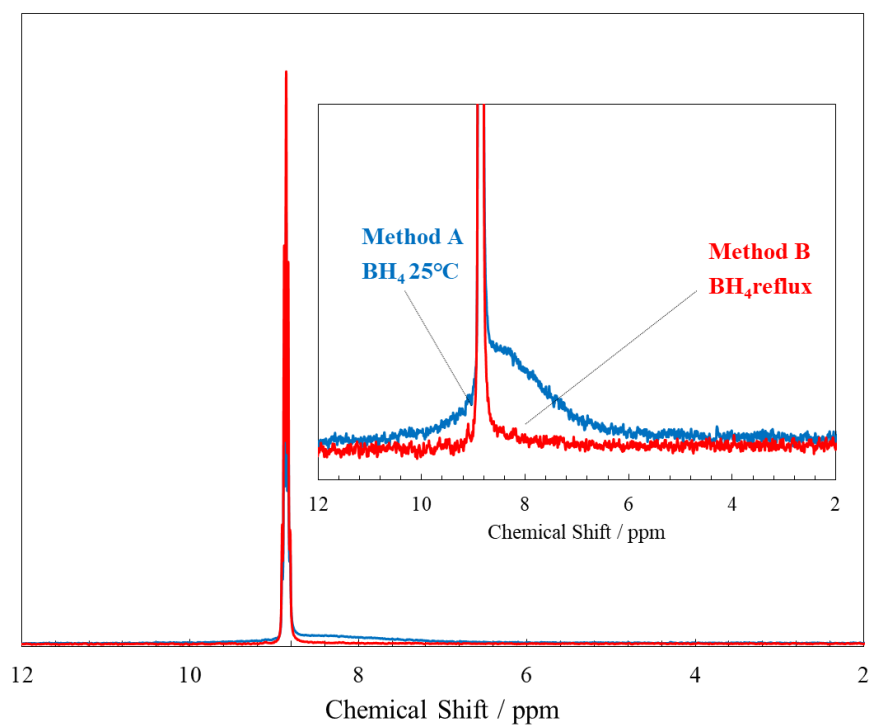


Fig. 5.8 ^{11}B NMR 測定結果

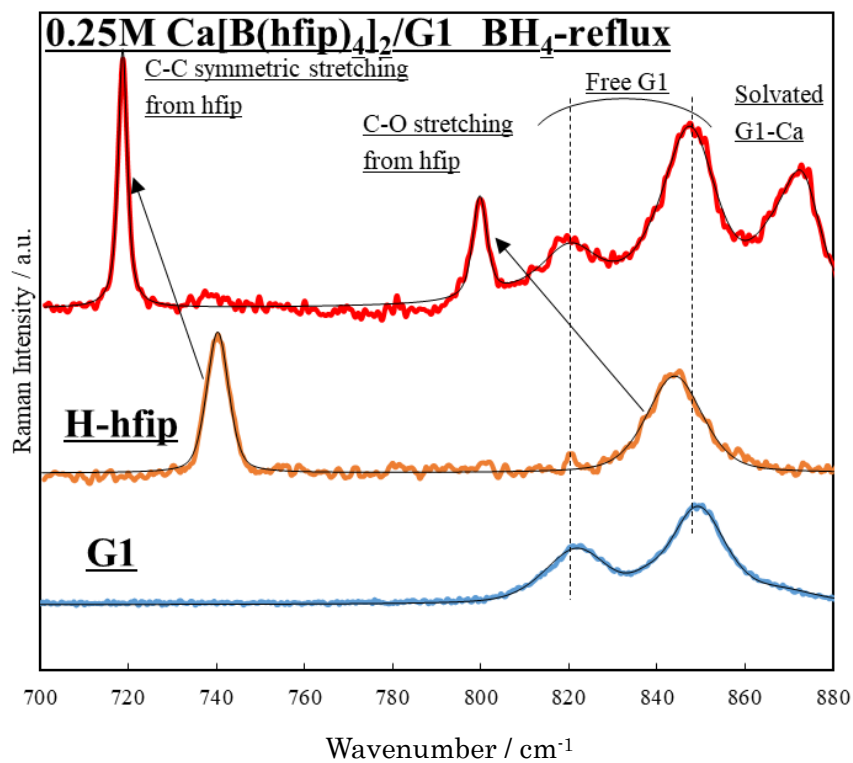


Fig. 5.9 Raman 分光分析測定結果 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ の合成前後の構造変化

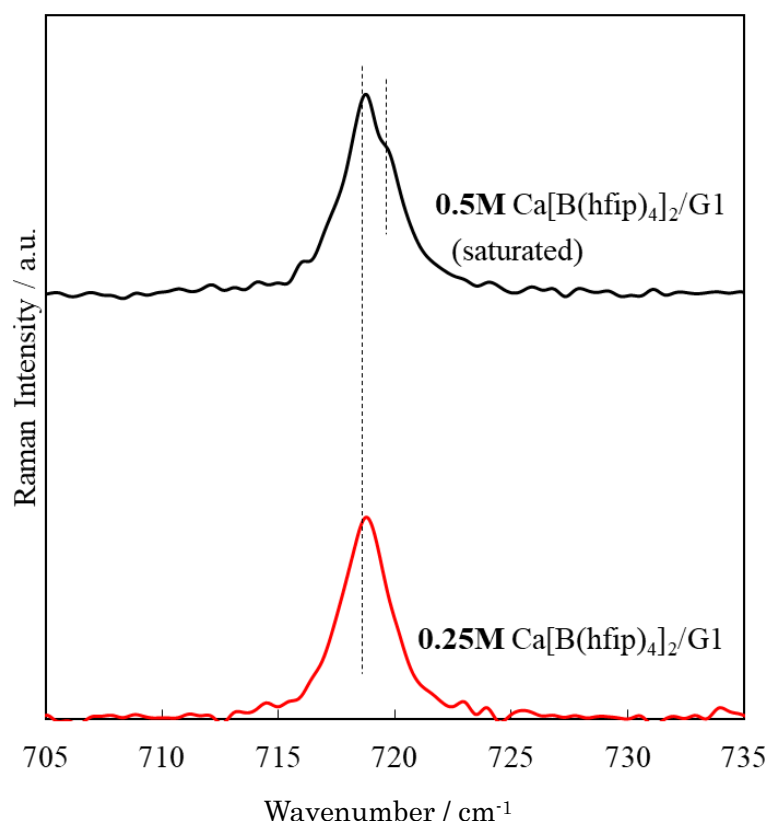
Fig. 5.10 Raman 分光分析測定結果 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ 濃度依存性

Fig. 5.7 に示す ^1H NMR の結果より、3.42 ppm に G1 由来の CH_3 に帰属されるピーク、3.55 ppm に G1 由来の CH_2 に帰属されるピーク、そして 4.76 ppm に hfip 基由来の CH に帰属されるピークが確認された。いずれのピーク位置も既報のピーク位置と一致しており、基本的には $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2 \cdot 4\text{G1}$ が合成されていると考えられる^[6]。しかしながら、Fig. 5.7 右側に示す hfip 由来のピークの拡大図を見ると、 BH_4 -25°Cにおいて、ピークの対称性が悪く、メインピークに重なってやや右側に 5 重線の不純物ピークが確認された。一方で BH_4 -reflux においてはピークの対称性が良く、高純度に目的物が合成されていると考えられる。

この傾向は Fig. 5.8 に示す ^{11}B NMR 結果にも現れており、基本的なピーク位置は 8.9 ppm で既報と一致しているが、図中に示す拡大図からも分かるように、 BH_4 -25°Cにおいては、鋭いピークの右側にブロードなピークが重なって確認されており、不純物の生成が示唆される。不純物は同定できなかったが、Na 系などの過去の報告例や収率の悪さを考えると、 BH_4 と H-hfip の反応における脱水素反応が十分に進まなかった際に生じる $\text{BH}_x(\text{hfip})_y$ などが生じている可能性が考えられる^[7]。

Fig. 5.9 に示す Raman スペクトルより、700–760 cm^{-1} に hfip 由来の C–C 対称伸縮モードに帰属されるピーク、780–860 cm^{-1} に hfip 由来の C–O 伸縮モードに帰属されるピーク、そして 800–880 cm^{-1} に G1 の C–O 伸縮モードに帰属されるピークがそれぞれ確認された^[8,9]。このうち、hfip 由来の C–C 対称伸縮モードおよび C–O 伸縮モードに帰属されるそれぞれのピーク

は、H-hfip から B(hfip)₄⁻を形成することによって低波数側に大きくシフトすることが確認された。これは、H-hfip の OH 基と BH₄のそれぞれから水素が脱離し、B-O 結合を形成することによってこれらの分子振動数が敏感に変化することを示している。次に、0.25M Ca[B(hfip)₄]₂/G1 電解液では、G1 由来のピークに加えて Ca²⁺との溶媒和によって生じた G1-Ca²⁺ピークが出現していることが分かる。第4章で示した G3 の溶媒和では二種類の溶媒和ピークが確認されたが、G1 においては1つのピークで帰属されるピークのみが確認されている。

Fig. 5.10 に示す濃度ごとの Raman 分光分析の結果から、717 cm⁻¹ 付近のピークの右肩に 0.5M の濃度においては 0.25M に見られなかったピークが出現することが確認された。第4章までの実験結果と、前述したようにこのピークが B 周りの環境にセンシティブなピークであったことを考えると、Ca²⁺とのイオンペアの形成に帰属されるピークであると考えられる。

5.5 塗布電極の作製及びセルの作製

電気化学特性の評価には第4章と同様に、電極活物質と AB および PVdF を NMP 溶媒中で混合・スラリー化し、集電体上に塗工した塗布電極を用いた。集電体には、C コート Ti 箔もしくは Al 箔を用いた。この際、電極の目付量を 2 mg cm⁻²とした。また、対極には Ca 金属粒(高純度化学, 99%)を耐湿性フィルムに密閉した後にニュートンプレス機で 100kN でプレスして薄片化した後に、両面を金属ヤスリで研磨し、Ni メッシュ付き SUS316L スペーサ上に再度 100kN でプレスすることによって作製した Ca 金属電極を用いた。また、Ca 金属電極は使用前に再度表面を金属ヤスリで研磨してから用いた。参照極には、活性炭ペレットを用いた。

作用極の組成比は、活物質 : AB : PTFE = 70 : 20 : 10 (wt%) (Mo 添加 V₂O₅)もしくは、活物質 : AB : PTFE = 80 : 10 : 10 (wt%) (V₆O₁₃)とし、参照極の組成比は活性炭 : AB : PTFE = 80 : 10 : 10 (wt%)とした。以下に電極の作製手順を示す。

- ① 分析天秤を用いて、活物質、AB を上記の比率となるように秤量した。
- ② 瑪瑙乳鉢に秤量した活物質と AB を投入し 15 分間混合した。
- ③ PVdF/NMP 溶液(8wt. %)を所定量秤量した。
- ④ ③の溶液に②を投入し、脱泡攪拌装置(Thinky, 泡とり練太郎, ARE-310)を用いて 2000rpm-5min 攪拌した後 30s 脱泡処理を行った。その後 NMP 濃度を 6 wt%, 5 wt%, 4 wt%と希釈しながら、それぞれの希釈時に 2000rpm-15 min の攪拌と 30s の脱泡処理を行った。
- ⑤ ④の電極を 100 °C-30 min 予備乾燥させた後に、120 °C12 h 真空乾燥した。

電気化学特性の評価には Fig. 5.11 に示す 3 電極式フランジセルを用いた。以下の電気化学特性評価では特に断らない場合、参照極に 1 mm×20 mm の大きさに加工した活性炭ペレットを参照極バスケットに二本入れて使用した。対極には上記の通り作製した Ca 金属電極を用いた。作用極は φ14 にポンチで打ち抜き、20kN でプレスした後に使用した。セパレータには、ガラスセパレータ(Whatman, GF/A)の両側にポリオレフィンセパレータ(Celgard, Celgard #3501, t = 25 μm)を一枚ずつ挿入して用いた。セパレータのサイズは φ25 とした。

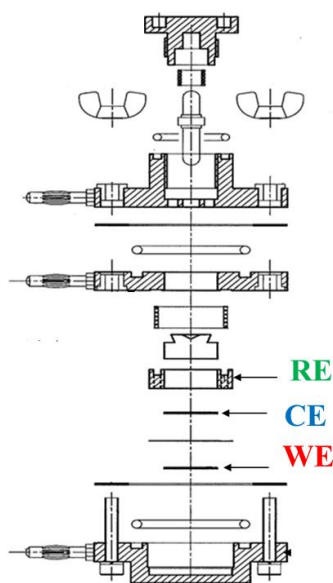


Fig. 5.11 3 電極式フラットセルの概略図

5.6 電気化学特性評価

5.6.1 Ca 析出溶解試験条件

各電解液中における Ca 金属の析出溶解特性について知るために、サイクリックボルタンメトリー:CV 試験および定電流析出試験を行った。定電流試験は CV 試験終了後同じセルを用いて測定を行った。CV 試験の前には、あらかじめ 0.5 mAcm^{-2} 30 min のサイクルを 3 サイクル行うことでコンディショニングを行った。作用極には、 $\phi 14$ の Au ディスクを用いた。Au ディスクは、予め $0.1 \text{ M KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ 35 wt.% の水溶液で 10 min 洗浄を行った上で、 0.1 M KOH 中で還元側に -1.3 V vs. AC まで電位掃引することで表面被膜を十分に除去した^[10]。

試験条件を以下に示す。

Table 5.4 Ca 析出溶解試験条件

電解液	0.25M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ BH_4 -25°C BH_4 -reflux
環境温度	30°C
掃引速度	80 mV s^{-1}
電位範囲	$-3.6 \sim 0 \text{ V vs. AC}$
定電流析出条件	0.5 mAcm^{-2} 12h

5.6.2 Ca 析出溶解試験結果

Fig. 5.12 に CV 試験結果, Fig. 5.13 に定電流析出試験後にセルを解体して取り出した各構成パーツの光学写真を示す。

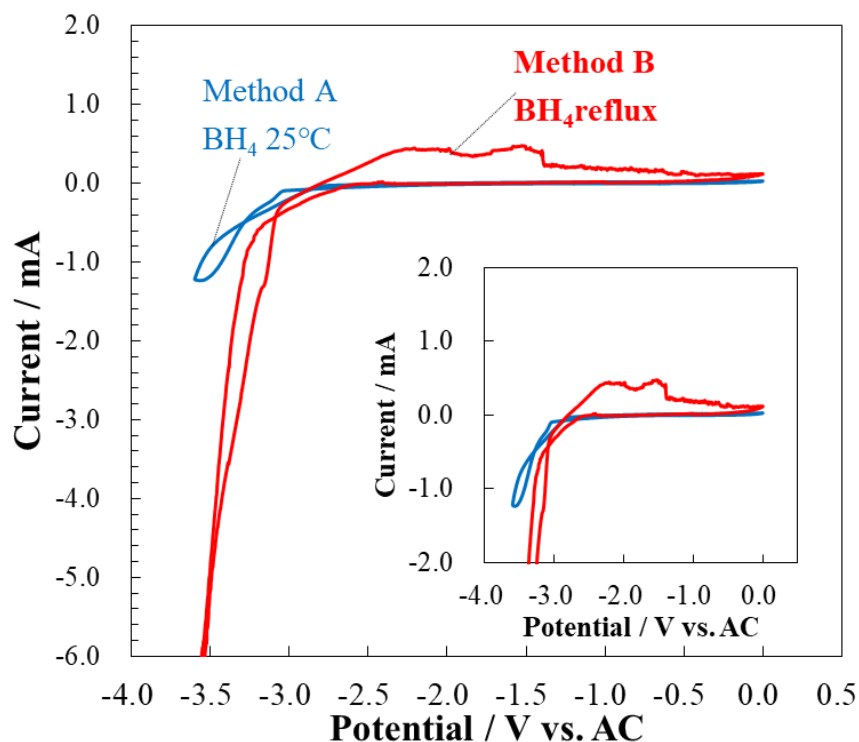


Fig. 5.12 CV を用いた Ca 析出溶解試験結果

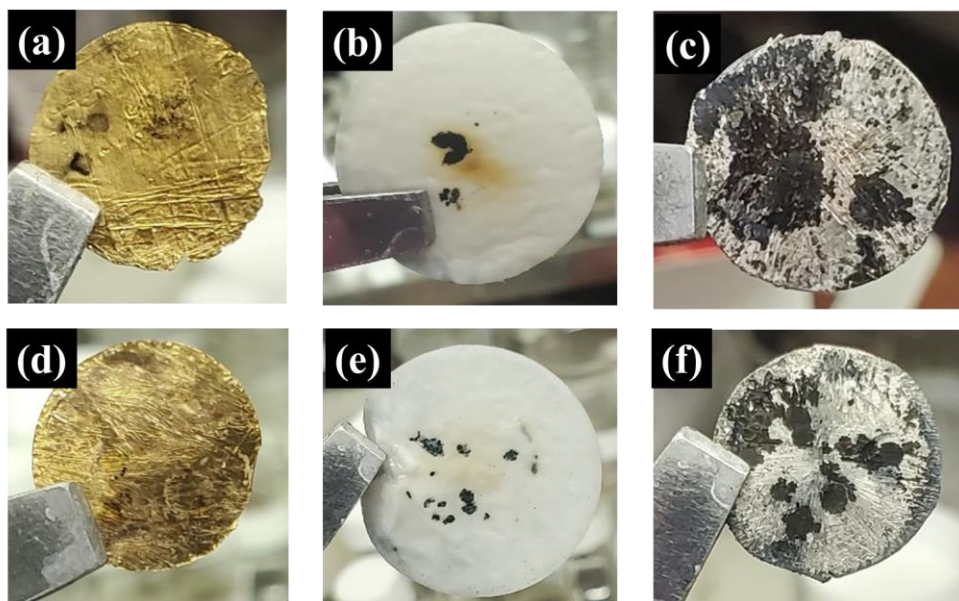


Fig. 5.13 定電流析出試験後の電池パーツ光学写真

BH₄-25°C (a) Au 作用極 (b) セパレータ (c) Ca 金属極

BH₄-reflux (d) Au 作用極 (e) セパレータ (f) Ca 金属極

Fig. 5.12 の CV 測定結果より、両方の電解液で-2.9 V vs. AC 付近から強い還元電流が流れ始

めていることが分かる。Ca 金属対極の OCP が -2.85 V vs. AC であったことを考えると、Ca の析出に由来する電流であると考えられる。その一方で、折返し後の酸化電流に関しては、 $\text{BH}_4\text{-reflux}$ を用いたときのみに観測された。これは、析出した Ca 金属の溶解に帰属される酸化電流であるため、不純物を含んだ $\text{BH}_4\text{-25}^\circ\text{C}$ を用いた場合には、なんらかの要因で Ca 金属の溶解が起こっていないと考えられる。一因としては、析出した Ca 金属が不純物と反応してすぐさま不活性化した可能性や、析出した Ca 金属が Au 作用極から剥離した可能性、電解液の還元分解のみが生じており Ca 金属の溶解が起こっていない可能性などが考えられる。

Fig. 5.13 に示す、定電流析出試験後の光学写真像から、いずれの電解液を用いた場合にも Au 上に明確な析出物が見られない事がわかる。その一方で、セパレータ内部を黒色の析出物が貫通している様子が見受けられ、また Ca 対極も一部黒く変色が見られた。このことから、いずれの電解液を用いた場合においても Au 極板から Ca 極に向かって Ca 金属が析出・成長しており、Au 極から剥がれているということが分かった。定電流析出試験では、CV 試験と比較して多く析出させることができるため、CV では可逆性が悪かった $\text{BH}_4\text{-25}^\circ\text{C}$ についても析出挙動が見られていることが明らかとなった。このことから、CV において酸化ピークが見られなかった要因としては、析出効率が悪いという要因以外にも、Au と Ca 金属の密着性が悪く、剥離が生じていた可能性も示唆された。

5.6.3 定電流充放電試験条件

各電解液中における電気化学特性は，定電流充放電試験を用いて評価した．電解液には $\text{BH}_4\text{-}25^\circ\text{C}$ に関しては 0.25M ， $\text{BH}_4\text{-reflux}$ に関しては $0.25, 0.3, 0.5\text{M}$ をそれぞれ検討した．溶媒には全て G1 を用いた．作用極には，5.5 節で作製したものを用いた．充放電電流密度は基本的には 10 mA g^{-1} とし， $\text{BH}_4\text{-reflux}$ の 0.5M 濃度のもののみ， 10 mA g^{-1} のサイクルに続いて 5 mA g^{-1} の電流密度で測定を行った．電位範囲は $-1.3 \sim 0.6\text{ V vs. AC}$ とし， 5 mA g^{-1} のサイクル時のみ上限電位を 0.5 V vs. AC でカットした．

また，作用極への十分な電解液の含浸と参照極電位の安定のために，開放回路電位 (OCP) が一定になるまで，定電流充放電試験前に 12 時間の休止を行った．また，充放電間の休止時間は 15 分とした．

試験条件を Table 5.5 にまとめて示す．

Table 5.5 定電流充放電試験条件

電解液	$0.25\text{M Ca[B(hfip)}_4\text{]}_2/\text{G1} : \text{BH}_4\text{-}25^\circ\text{C}$ $0.25, 0.3, 0.5\text{M Ca[B(hfip)}_4\text{]}_2/\text{G1} : \text{BH}_4\text{-reflux}$
環境温度	30°C
電流密度	10 mA g^{-1}
放電時正極下限電位	-1.3 V vs. AC
充電時正極上限電位	0.6 V vs. AC $0.5\text{ V vs. AC (} 5\text{ mA g}^{-1}\text{ サイクル時のみ)}$

5.6.4 定電流充放電試験結果

Fig. 5.14–17 に各電解液における，Mo 添加 V_2O_5 および V_6O_{13} のサイクル試験結果，ならびにサイクル中の Ca 電極の電位プロファイルを示す．

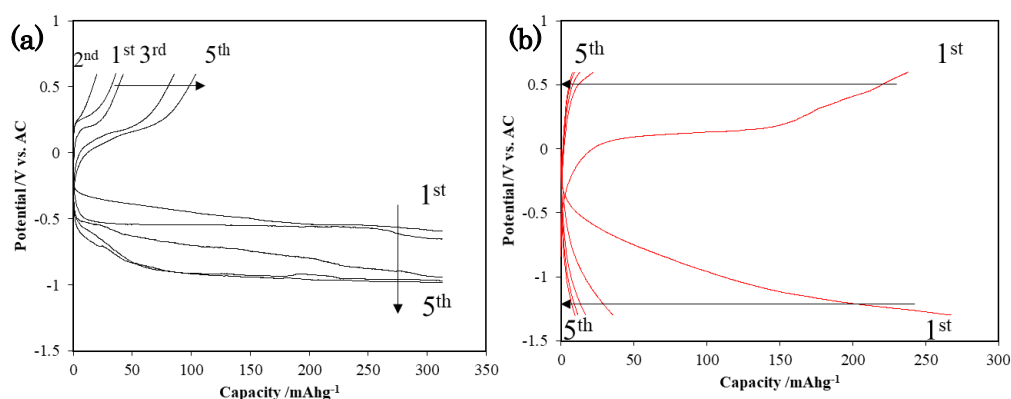


Fig. 5.14 Mo 添加 V_2O_5 充放電試験結果 $0.25\text{M Ca[B(hfip)}_4\text{]}_2/\text{G1}$ (a) $\text{BH}_4\text{-}25^\circ\text{C}$ (b) $\text{BH}_4\text{-reflux}$

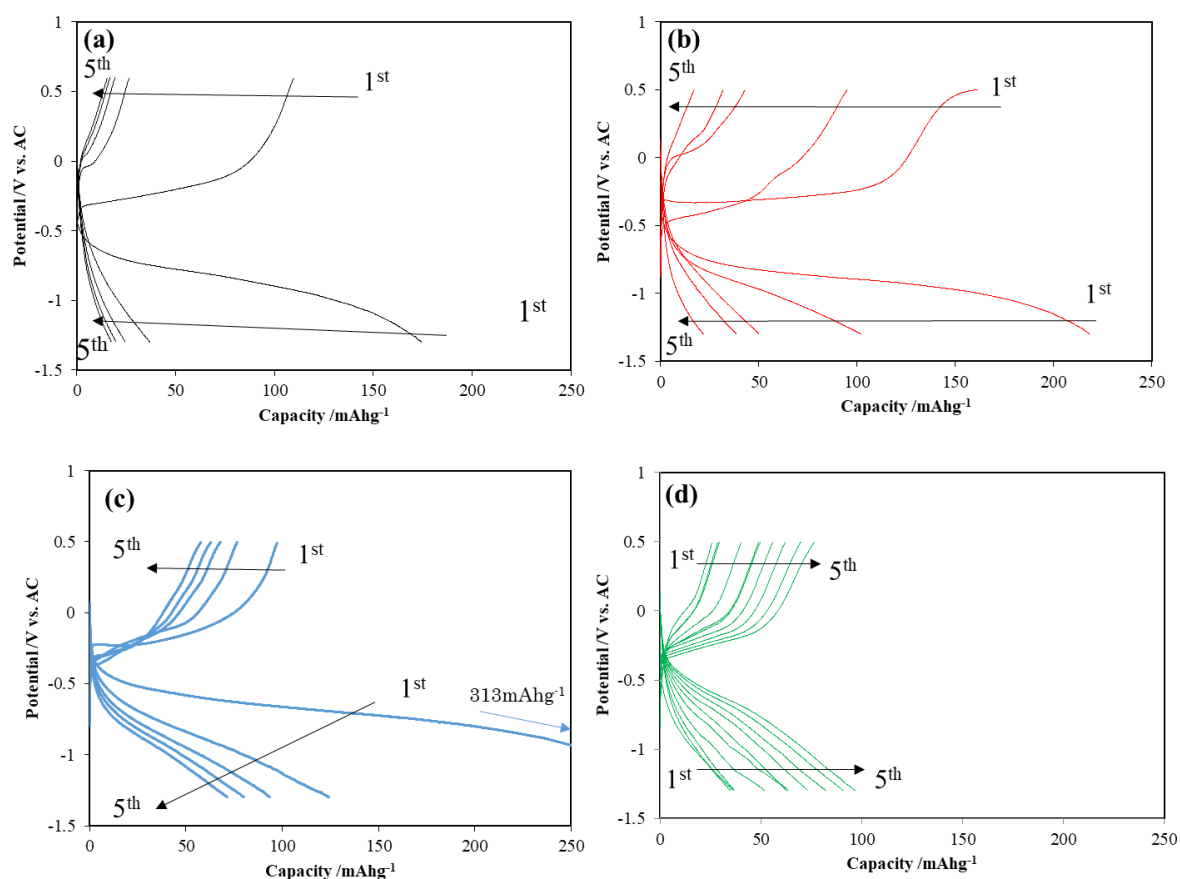


Fig. 5.15 V_6O_{13} 充放電試験結果

(a) 0.25M $Ca[B(hfip)_4]_2/G1 BH_4$ -25 °C (b) 0.25M $Ca[B(hfip)_4]_2/G1 BH_4$ -reflux
(c) 0.3M $Ca[B(hfip)_4]_2/G1 BH_4$ -reflux (d) 0.5M $Ca[B(hfip)_4]_2/G1 BH_4$ -reflux

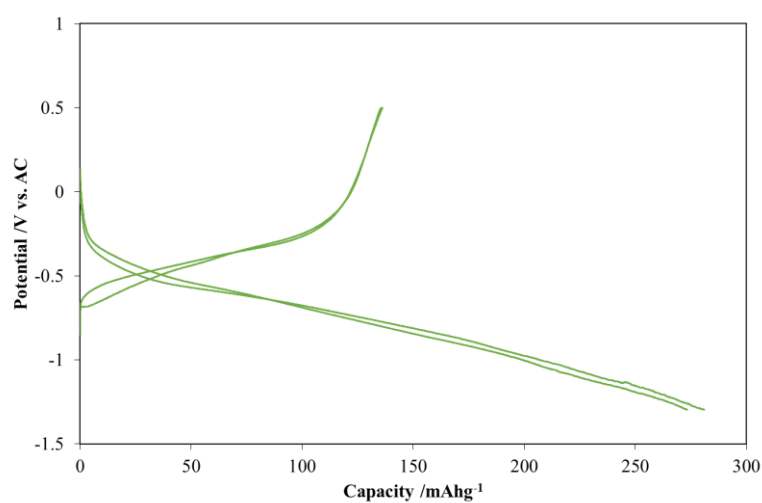


Fig. 5.16 V_6O_{13} 充放電試験結果 5 $mA g^{-1}$ 0.5M $Ca[B(hfip)_4]_2/G1 BH_4$ -reflux

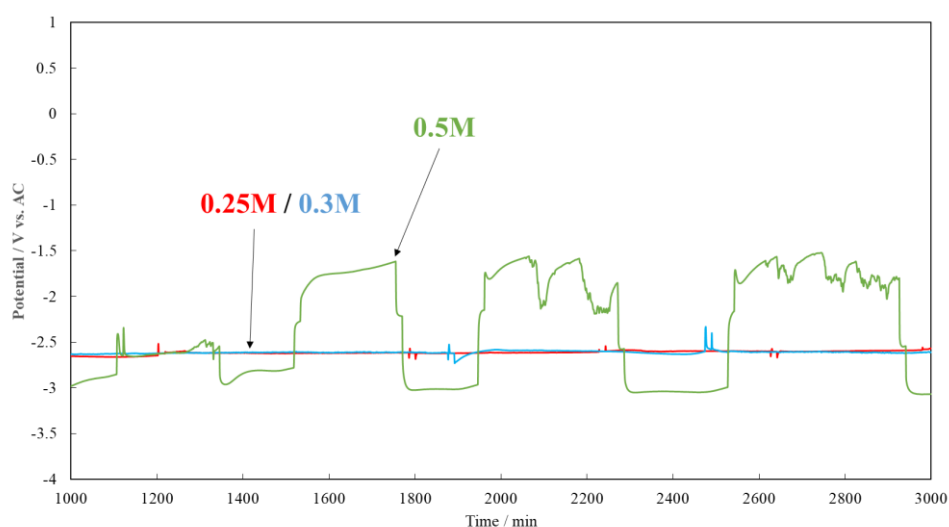


Fig. 5.17 V_6O_{13} 充放電試験中における Ca 電極の電位プロファイル
in 0.25–0.5M $Ca[B(hfip)_4]_2/G1$ BH_4 -reflux

まず, Fig. 5.14 の Mo 添加 V_2O_5 の充放電プロファイルより, BH_4 -25°Cを用いた場合には, 継続的な分解反応が生じており, クーロン効率がいずれのサイクルにおいても非常に悪いことが分かる. しかし, BH_4 -reflux を用いた場合には初回に 200 mAhg^{-1} を超える非常に大きな可逆容量が得られた一方で, その後のサイクルにおいては過電圧の急速な増加によって容量が劣化している. この要因としては, まず G1 溶媒と Mo 添加 V_2O_5 との相性の悪さが疑われる. しかし, これを確認するために Li 系において G1 溶媒を用いて充放電試験を行っても, 目立った容量の劣化は確認されず, 既報と同様のプロファイルが見られた. 本来であれば Ca 系において G1 溶媒を用いて他塩で比較試験を行うべきところではあるが, 第 4 章で明らかになったように G1 溶媒は塩の解離能が非常に悪く, 弱配位性アニオン以外の電解液を用いる場合には常に多量のイオンペアを生じさせてしまう. また, 安定して G1 に溶解可能な塩も, 従来使用されてきた $Ca(TFSI)_2$ に限られ, $Ca(TFSI)_2$ を G1 に溶解させた電解液を用いた場合には, 前述の $CaTFSI^+$ の電気化学的な不安定性が要因となって, 急速に容量劣化が生じてしまう. このため, 現在のところ G1 溶媒そのものによる問題かどうかの切り分けは難しい. もう一つ考えられる要因としては, この電解液特有の還元分解反応によって, 電気化学的に不活性な被膜が生成されてしまった可能性である. これについては後述する V_6O_{13} において更に詳しく解析を行う.

次に, V_6O_{13} の充放電プロファイルにおいては, BH_4 -25°Cにおいては Mo 添加 V_6O_{13} を用いた際の BH_4 -reflux と類似した初回に容量が出た後に急速に劣化するプロファイルが確認された. 一方で, BH_4 -reflux を用いた場合においては, サイクル特性は依然良くないものの, 比較的改善傾向が見られた. このことから, Mo- V_2O_5 と V_6O_{13} を比較すると, V_6O_{13} において, 副反応が抑制傾向であり, さらに BH_4 -25°Cよりも BH_4 -reflux においては純度の差によってさらに副反応が軽減していることが考えられる.

しかしながら、ここで生じる疑問点としては、Ca 金属に関しては CV や定電流析出試験の結果、また Fig. 5.17 に示す Ca 金属の電位プロファイルから正極と比較して非常に低い電位で反応が進行しているにもかかわらず、Ca 金属よりも高い電位で還元分解と思しき副反応が生じているという点である。

これに対して、Ca 金属上には Ca 金属の強力な還元作用で電解液の接触面に良好な表面被膜が生成されている一方で、正極上には被膜が存在しない、あるいはあまりにも薄い、あるいは反応を阻害する不動態被膜のみが形成されているという可能性を考えた。ある程度正極上に被膜を形成させるには、第4章までの結果からイオンペアを意図的に形成させることが効果的であると考えられる。そこで、イオンペアがほとんどみられなかった 0.25M から 0.3, 0.5M と濃度を濃くした際の充放電プロファイルを測定した。

結果は Fig. 5.15(c,d)に合わせて示しているが、サイクル特性に改善が見られていることが分かり、0.5M においては 10cycle 目でも他の濃度よりも大きい 100 mAhg^{-1} 程度の可逆容量が得られている。しかしながら、0.5M においては明らかに過電圧が大きく、 5 mA g^{-1} に電流密度を落とすと、クーロン効率が更に悪化した。また、Fig. 5.17 に示すように Ca 金属の過電圧に関しても 0.3M までは非常に小さい一方で、0.5M においては過電圧が大きく確認されている。過電圧が大きい要因としては、イオンペアが比較的多量に存在することで、第4章までと同様に正極上および Ca 金属上における Ca^{2+} 挿入脱離/析出溶解反応を阻害し始めていることが考えられる。また、電流レートを落とした際にクーロン効率が悪化する要因は、第4章で確認された、電解液の分解反応がレートを上げるごとに反応速度論的に低減していったのと同様に、電流レートを落とすことで、表面に生成された被膜を通過する Ca^{2+} の反応速度を電解液の還元分解などの副反応の反応速度が上回ったためであると推測される。しかし、 5 mAhg^{-1} においてサイクルを2サイクル回しても、容量・プロファイルに変化が見えにくいことから、第4章における G3 溶媒を用いたときと同じく、電解液中に溶解する化学種が副反応によって生じている可能性がある。

5.7 弱配位性アニオンを用いた電解液中における正極の反応機構解析

5.7.1 XRD を用いた結晶構造解析

5.6 節でサイクル特性を測定したセルのうち、0.25M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2\text{G1} : \text{BH}_4\text{-reflux}$ を用いたものについて、測定前、初回挿入後、サイクル後の XRD 測定を行った。充放電に使用した電極は、予め G1 溶媒に 1 h 以上漬け、溶媒を捨てて乾燥させる工程を 3 回行った。以下に測定結果を示す。

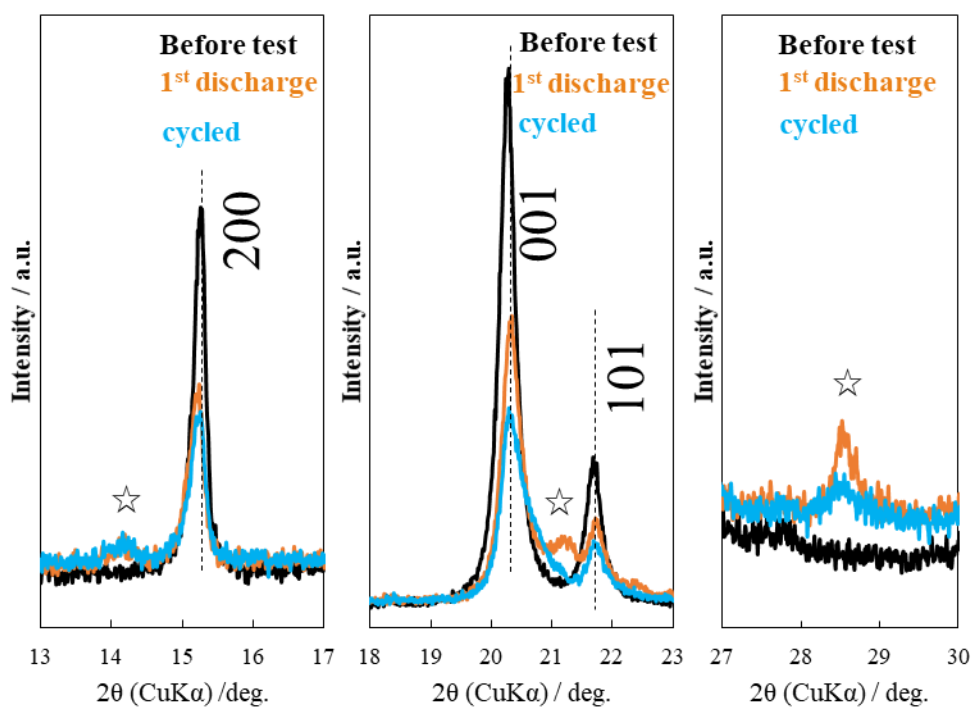


Fig. 5.18 ex-situ XRD 解析 Mo 添加 V_2O_5 0.25M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2\text{G1} : \text{BH}_4\text{-reflux}$

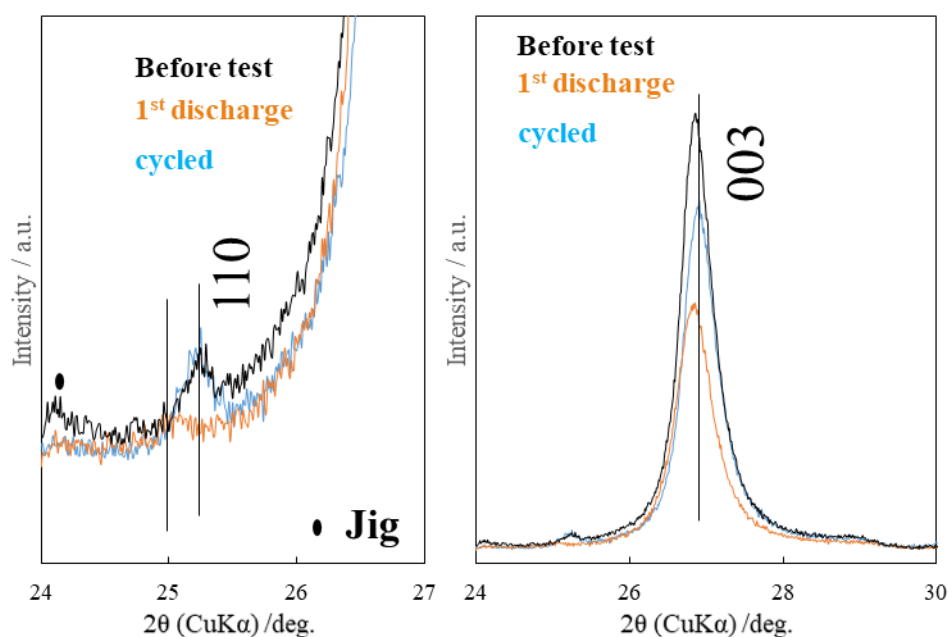
Fig. 5.19 ex-situ XRD 解析 V_6O_{13} 0.25M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2\text{G1} : \text{BH}_4\text{-reflux}$

Fig. 5.18 に示す Mo 添加 V_2O_5 の測定結果より，初回放電による Ca^{2+} 挿入によって二相共存反応による新規ピークの出現が確認された．これは，第 3 章で確認された V_2O_5 への Ca^{2+} 挿入時と同じ反応機構であり，正常に Ca^{2+} が挿入されていると考えられる．その一方で，サイクル経過後にもこの新規ピークが残留しており，Ca が脱離できずに結晶構造内に残留していることが分かる．その一方で，Fig. 5.19 に示す V_6O_{13} では，放電に伴う Ca^{2+} 挿入によって，110 面と 003 面が低角度側にシフトする単相反応挙動が見られ，サイクル後には元に戻っていることが確認された．このことから，この電解液中における Ca^{2+} の脱離反応が生成された被膜種によって阻害されるという仮説は考えにくく，Mo 添加 V_2O_5 においてサイクル特性があまりにも悪かった一因としては，G1 溶媒と Ca^{2+} の組み合わせによる相性の問題も依然として考えられる．

5.7.2 XPS を用いた被膜組成分析

5.7.1 項で用いた V_6O_{13} サンプルを同様に用いて、XPS による被膜組成分析を行った。また、サイクル後の Ca 電極上に生成された被膜についても同様に分析を行った。以下に結果を示す。

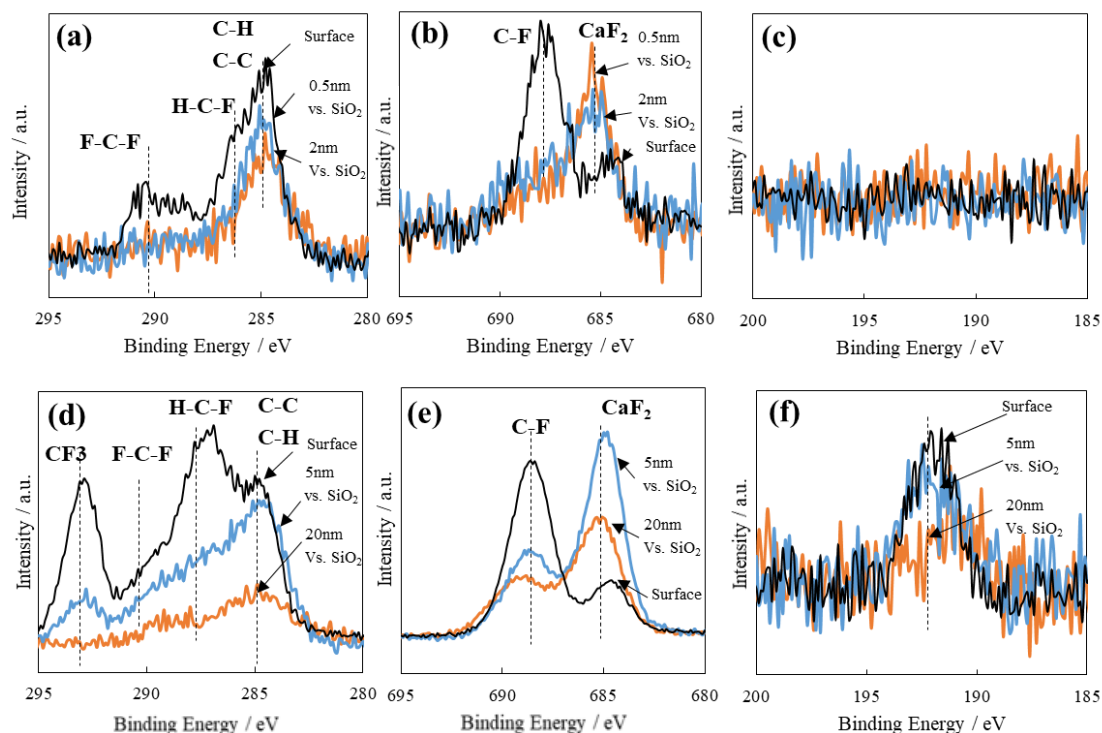


Fig. 5.20 ex-situ XPS 解析 0.25M $Ca[B(hfip)_4]_2G1 : BH_4$ -reflux
cycled V_6O_{13} (a) C1s (b) F1s (c) B1s
cycled Ca (d) C1s (e) F1s (f) B1s

Fig. 5.20 の測定結果から、まず分かることは Ca 上の被膜が明らかに厚く、そして V_6O_{13} 上の被膜が明らかに薄いという点である。これはピークの S/N 比からも明らかであるが、 V_6O_{13} 上の被膜は 2 nm vs. SiO_2 という比較的短いスパッタで優位に被膜由来の元素種の減少が見られた一方で、Ca 電極上の被膜は 5 nm vs. SiO_2 時点でも多量の元素種が確認され、また 20 nm vs. SiO_2 のスパッタ時にも完全に消えることはなかった。

生成されている被膜の化学種に着目すると、 V_6O_{13} 上の被膜については比較的まんべんなく CaF_2 由来のピークが確認され、C 種についてはスパッタ後にはほとんど導電助剤由来の C-C 結合のみが見られている。その一方で Ca 金属上では、最表面近傍には H-C-F や C-H など有機膜が多く生成されていることが分かる。スパッタ後の化学種の存在比を見ると、C を含む被膜は比較的減少しているが、 CaF_2 由来のピークはある程度残存しており、Ca 金属上には CaF_2 などの被膜が生成しており、最表面に行くにしたがって有機膜の比率が増えていることが分かる。また、 V_6O_{13} と Ca 電極上の被膜で最も大きな差異として現れたのが、B を含む被

膜の有無である。B を含む CaB_xO_y は、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 系の報告例において電気化学的に活性な被膜種として働くことが分かっており、Ca 電極は電解液との自発反応によって B を含む被膜を形成可能であるために、この電解液中において良好な電気化学特性を示す可能性が示唆された。

5.8 正極のサイクル特性改善に向けた各種手法の検討

5.7 節より、 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1}$ 系電解液は常温で Ca 金属が動作可能であるなど、優れた特性を示すが、その一方で正極上に表面保護皮膜が生成しにいために、電解液の還元分解と考えられる副反応が抑制できず、クーロン効率やサイクル特性が悪いという問題点も同時に明らかとなった。本研究において、還元分解の詳しいメカニズムについては十分に明らかとすることはできなかったが、いくつかの手法によって、サイクル特性の改善が確認された。下記に各種手法の検討について列挙するとともに、今後の検討に向けて考察を述べる。

5.8.1 電極の空隙率による影響

電解液の還元分解を抑制する手法としては、“反応速度論的な”抑制が考えられる。これは、電解液の還元分解反応を上回る速度で、正極への Ca^{2+} 挿入脱離反応が進行すれば還元分解反応が生じない/生じにくい、という考え方である。

正極の反応を司る過程の一つに、電解液を介して正極合剤内部まで Ca^{2+} を輸送する過程がある。これは、電極の空隙率(ポロシティ)によって左右されるという考え方が一般的である。本項では、合剤電極のプレス圧を変化させることによって、電極の空隙率を調整し、正極の電気化学特性の変化について調査した。正極活物質には、5.7 節で用いた V_6O_{13} を用い、電極は 5.5 節に示す通りに作製した。電極の最終プレスは、5.7 節の電極よりも空隙率を上げるために、低めの圧力である 5 kN で行った。試験条件を Table 5.6 にまとめて示す。

Table 5.6 定電流充放電試験条件

電解液	0.3M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1} : \text{BH}_4\text{-reflux}$
環境温度	30 °C
電流密度	10 mA g^{-1}
放電時正極下限電位	-1.5 V vs. AC
充電時正極上限電位	0.5 V vs. AC

以下に 5 kN プレス電極のサイクル特性試験結果を示す。

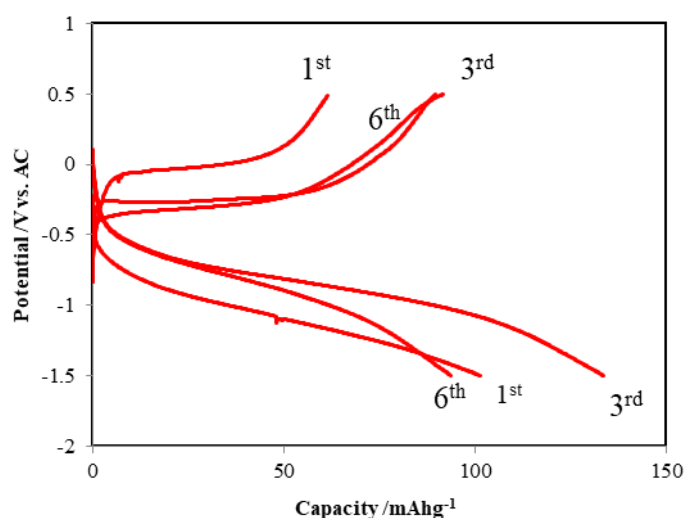


Fig. 5.21 V_6O_{13} ナノシート空隙率増加電極の電気化学特性 0.3M $Ca[B(hfip)_4]_2/G1$ 10mA g^{-1} .

結果より、5 kN で最終プレスした電極は、20 kN でプレスした Fig. 5.15 (c) と比較して初回クーロン効率に大きく改善傾向が見られ、6 サイクル目における脱離容量も 90 mAh g^{-1} と、若干ながら改善された。プレス圧の低下によって電極の空隙率が増加することで、電極深部までの Ca^{2+} の輸送が比較的高速に起きるようになったことがこの要因であると予想される。また、電極内のイオン輸送が比較的遅い場合、電極表面のほうが優先的に Ca^{2+} の挿入反応が生じる。この場合、電極内部の電位分布に偏りが生じ、特に Ca^{2+} が多く挿入された表面付近においては、局所的に電位が下がり、還元分解反応が多く生じていた可能性も考えられる。また、一般的な電極活物質は、放電深度が深くなるにつれて Ca^{2+} の挿入速度が低下するので、挿入深度が比較的深い表面付近において、反応速度論的に還元分解が優先されて起こってしまう可能性も考えられる。

5.8.2 活物質の粒径による影響

活物質の粒径は、これまでに議論してきたようにカルシウムイオン電池用電極材料の反応速度に対して非常に大きな影響を与える。本項では、合成手法の変更によって、高結晶性・微小粒径の V_6O_{13} を合成し、電気化学特性を 5.7 節と比較することで、活物質の粒径による影響を調査した。

微小粒径 V_6O_{13} の合成は、5.2 節で合成した V_6O_{13} ナノシートの合成法と同様に、アンモニア含有バナジウム酸化物前駆体を不活性ガス下で還元処理することによって合成した。粒径の削減のために、原料となる前駆体を予め遊星ボールミルを用いて十分に破碎した後に、熱処理を行った。この際、熱処理を十分長い時間取ることによって、結晶性を高めることができる。また、5.2 節では反応前駆体のアンモニア含有バナジウム酸化物として、 $NH_4V_4O_{10}$ を用いたが、前駆体の粒径を小さくする場合、還元に必要なアンモニア量が多く必要となることから、この合成法では、 NH_4VO_3 を前駆体として用いた。また、原料に用いた試薬は、Table

5.1 と同様である．以下に合成法を示す．

- ① NH_4VO_3 を無水 EtOH 中で 500 rpm-16 h 湿式粉碎した．この時ボールには $\phi 5 + \phi 1 = 150 \text{ g}$ を用い，粉体は 3 g，EtOH は 20 mL とした．
- ② ①で作製した，前駆体粉末を 1 g，長さ 10cm の片側封止石英管内に入れ， 400 mL min^{-1} の Ar フロー下で， 450°C 8 h 熱処理した．この際，昇温レートは 5°C min^{-1} とした．

合成したサンプルと 5.2 節で合成した V_6O_{13} の XRD 結果および，SEM 像をそれぞれ Fig. 5.22 および Fig. 5.23 に示す．

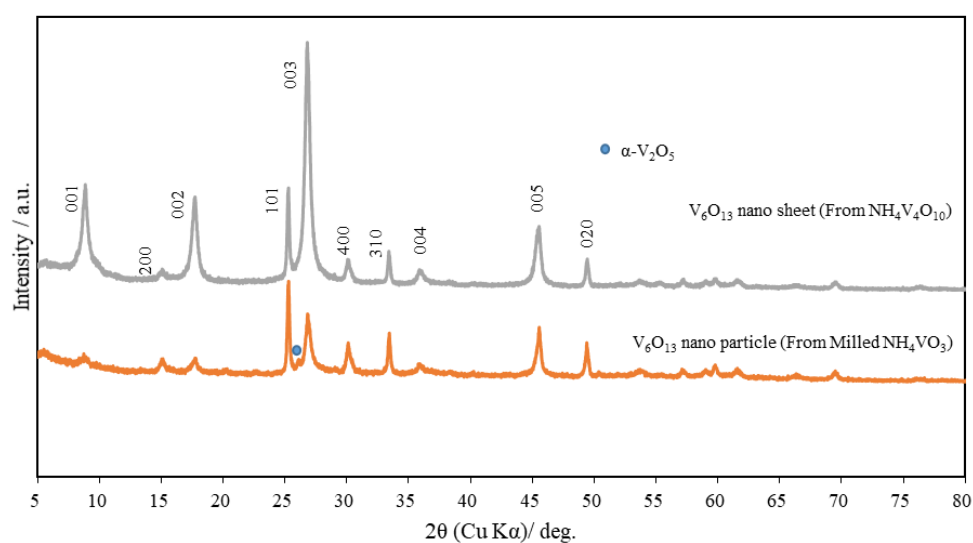


Fig. 5.22 微小粒径 V_6O_{13} の XRD 測定結果

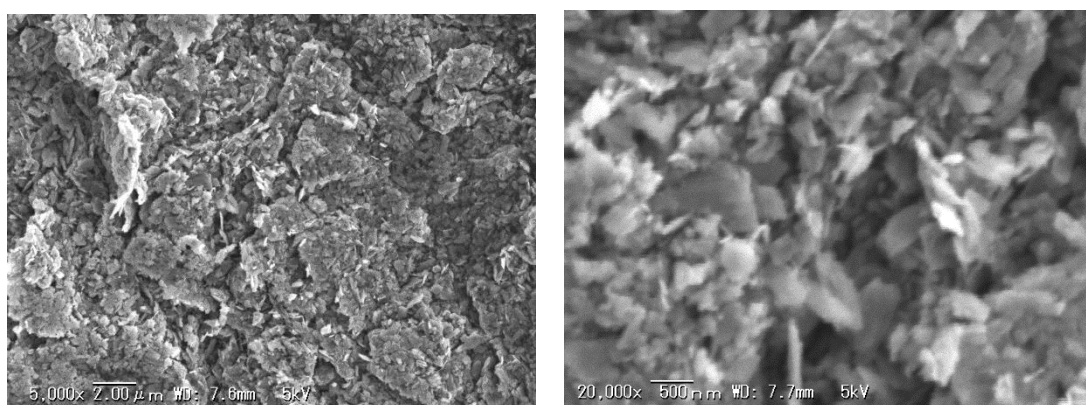
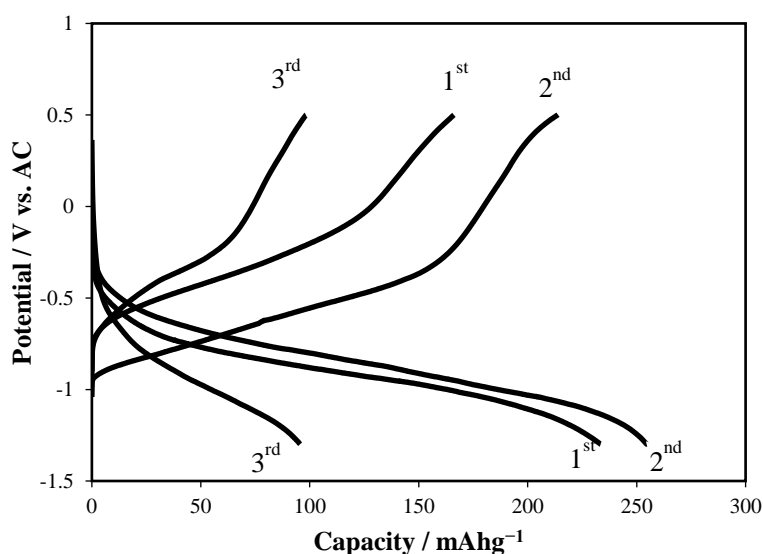


Fig. 5.23 微小粒径 V_6O_{13} の SEM 像

XRD スペクトルより、合成した微小粒径 V_6O_{13} は、5.2 節で合成した V_6O_{13} ナノシートと比較して、 c 軸方向の配向性が失われており、また、ピーク半値幅がナノシートと同様な点から、微小粒径かつ高結晶性のサンプルとなっていることが示唆される。また、SEM 像からも、サンプルが 100–300 nm 程度の粒径をもった薄片状サンプルで、5.2 節で合成したサンプルよりも大幅に小さい粒子となっている事がわかる。配向性は失われているものの、シート状の形態をとっており、シート状の粒子形態がこの合成法で合成した V_6O_{13} 特有の形態であることが示唆される。以下に電気化学特性試験条件および結果を示す。また、電極の組成は、サンプルがナノ粒子化されたために導電助剤を増やし、活物質：導電助剤：PVdF = 70:20:10 wt.% で混練・塗布して作成した塗布電極を用いた。電極の最終プレス圧は 5 kN とした。

Table 5.7 定電流充放電試験条件

電解液	0.3M/0.25M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{G1} : \text{BH}_4\text{-reflux}$
環境温度	30 °C
電流密度	10 mA g^{-1}
放電時正極下限電位	-1.3 V vs. AC
充電時正極上限電位	0.5 V vs. AC

Fig. 5.24 微小粒径 V_6O_{13} 電気化学特性 0.3M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2/\text{G1}$ 10 mA g^{-1}

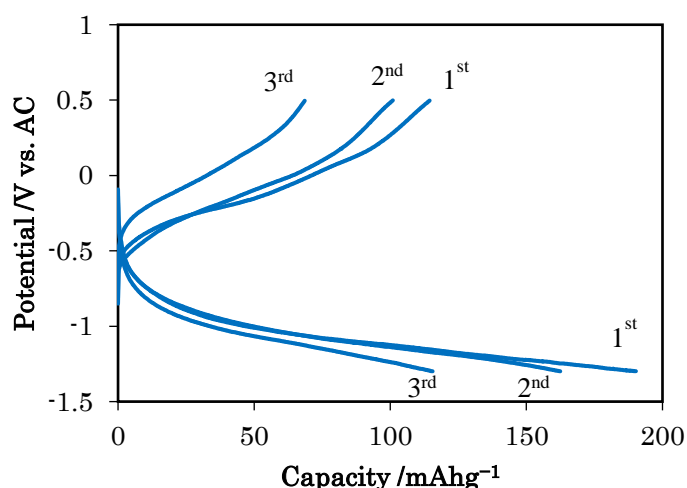


Fig. 5.25 微小粒径 V_6O_{13} 電気化学特性 $0.25M Ca[B(hfip)_4]/G1$ $10mA g^{-1}$

電気化学特性試験結果より、 $0.3M$ 、 $0.25M$ いずれの場合においてもクーロン効率が 70%程度で、改善されていないことが分かる。しかし、いずれの場合も脱離過電圧の観点からは優れており、微小粒径化による正極反応速度そのものには効果が出ていると考えられる。副反応が優位に減少しなかったのは、微小粒径化によって反応速度を向上しようとした結果、比表面積が大きく増大したために、電解液に触れる有効面積が増大し、電解液の還元分解反応を促進したことが一因であると考えられる。

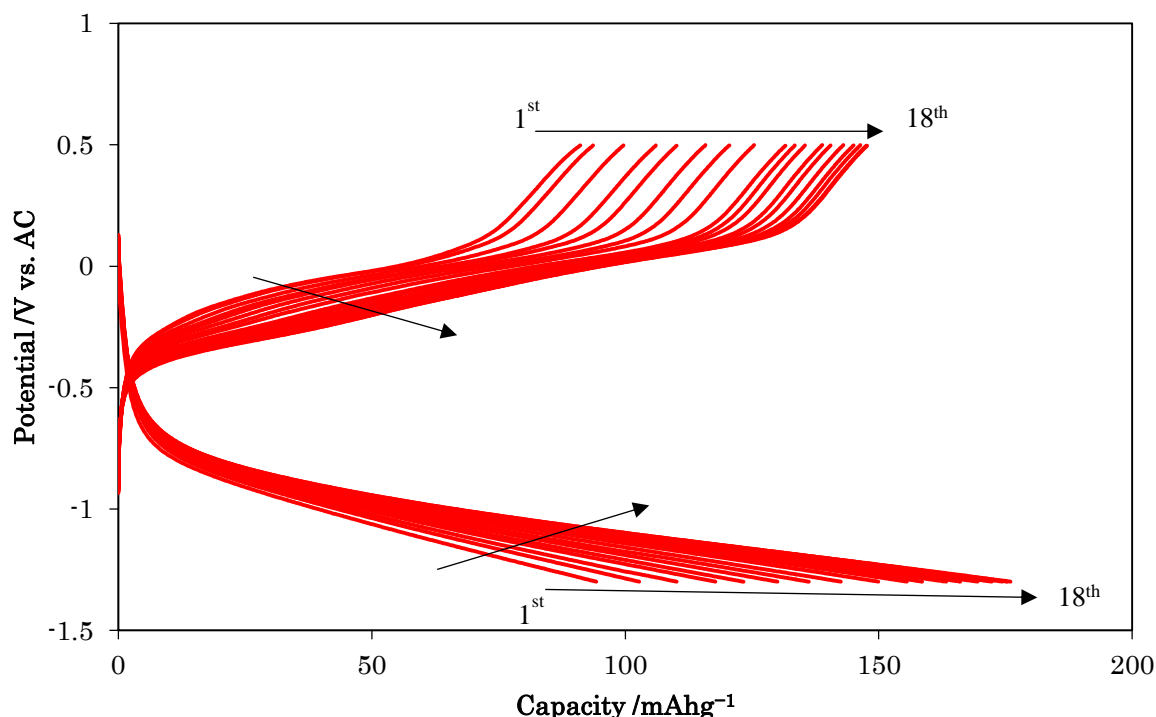
5.8.3 セパレータ厚さ及び電解液量による影響

これまでの改善方法では、クーロン効率に根本的な解決は見られず、正極の反応速度向上による反応速度論的な分解抑制には限界があることが示唆された。また、サイクル特性にも大きな課題が残っており、3-6 サイクル程度の短いサイクルでも大きく容量が減少してしまう結果となっている。本項では、サイクル特性改善の試みとして、セパレータ厚さ及び電解液量による影響について検討した。これは、サイクルに伴う急速な容量劣化が、電解液の還元分解によって電解液の有効イオン濃度が減少していることが要因であるという仮説に基づいたものである。

実際の実験では、セパレータとして用いているガラスセパレータを、これまでの 1 枚から 5 枚へと増やし、電解液をセパレータ 1 枚につき $0.6mL$ 増やして測定を行った。電極には、5.8.2 項と同様の微小粒径 V_6O_{13} を用いた。以下に電気化学特性試験条件および、結果を示す。

Table 5.8 定電流充放電試験条件

電解液	0.25M $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2/\text{G1} : \text{BH}_4\text{-reflux}$
環境温度	30 °C
電流密度	10 mA g^{-1}
放電時正極下限電位	-1.3 V vs. AC
充電時正極上限電位	0.5 V vs. AC

Fig. 5.26 微小粒径 V_6O_{13} セパレータ 5 枚/電解液多量セル

セパレータ・電解液を増やしたセルのサイクル特性は、Fig. 5.26 に示すようにサイクルに伴って容量が増加するプロファイルを示した。サイクル初期の過電圧が大きい点については電極間距離が増加したことで、電解液抵抗が増加したことが一因であると考えられる。また、サイクルに伴う容量増加については、4章において見られた現象と同様に、活物質の利用率が徐々に増加していると予想される。特筆すべきことに電解液を増やすことで、18サイクルの間容量が保たれており、他の実施例と比較してサイクル特性の大幅な改善が見られた。これは、項のはじめにも述べたように、電解液の分解による有効イオン濃度の減少が、電解液の増量によって緩和されたことが一因であるとも考えられるが、不可解なことに全体的なクーロン効率も常に 83%程度に保たれており、Fig. 5.25 に示されるセルと比較して、電解液の還元分解そのものも抑制されているということがわかった。また、Ca 金属の溶解析出電位変化についても電解液量によって変化が見られた。Fig. 5.27 に示す電解液少量セル(Fig. 5.25 と同じセルのプロファイルを時間軸にプロット)では、-2.6 V 前後で Ca 金属が溶解/析出し、

時間と共に動作電位が高電位側にシフトしている。容量減少が顕著に生じたタイミングでは、析出電位が -2.45 V 程度までシフトしていることが分かる。その一方で、電解液を多量に用いたセルは Fig. 5.28 に示すように、 -2.8 V 前後で Ca 金属の溶解析出反応が生じており、明らかに電解液が少ない場合よりも低電位である。また、時間経過に伴う反応電位の変化も、数十 mV 程度の僅かな溶解電位のシフトが見られるものの、電解液が少ない場合と比較して明らかに小さい。また、電解液が少ない場合の Ca 金属の反応電位は奇妙なことに、溶解/析出共に電解液が多い場合の動作電位を上回っている。Ca 金属は、その標準電極電位を下回らない限り析出しないので、本来これは電気化学的に起こり得ない現象である。この要因についてはいくつかの説が考えられる。一つは、電解液が少ないセルにおいて、正極からの Ca^{2+} 脱離中には、Ca 金属側において析出反応が優位に進んでおらず、多くの電子が電解液還元分解に消費されてしまっている可能性である。この場合、電解液が少ないセルにおいては、正極への Ca^{2+} 挿入中の低電位部および、 Ca^{2+} 脱離中の全域において、還元分解反応によって電解液が消費されており、サイクル特性が特に悪いことと符合する。また、もう一つは電解液の濃度変化に伴う参照極電位のシフトである。活性炭擬似参照極の電位は、周囲の電解液濃度によって左右されることが考えられ、電解液の還元分解によって濃度が変動した際には、電位がシフトしてしまう可能性がある。しかしながら、参照極の電位シフトが生じたとしても、正極の下限電位変動による容量減少と、実際に確認されている容量劣化は対応しないことから、やはり前述の通り還元分解に伴う電解液の消費によって、正極の容量が顕著に劣化していると考えられる。

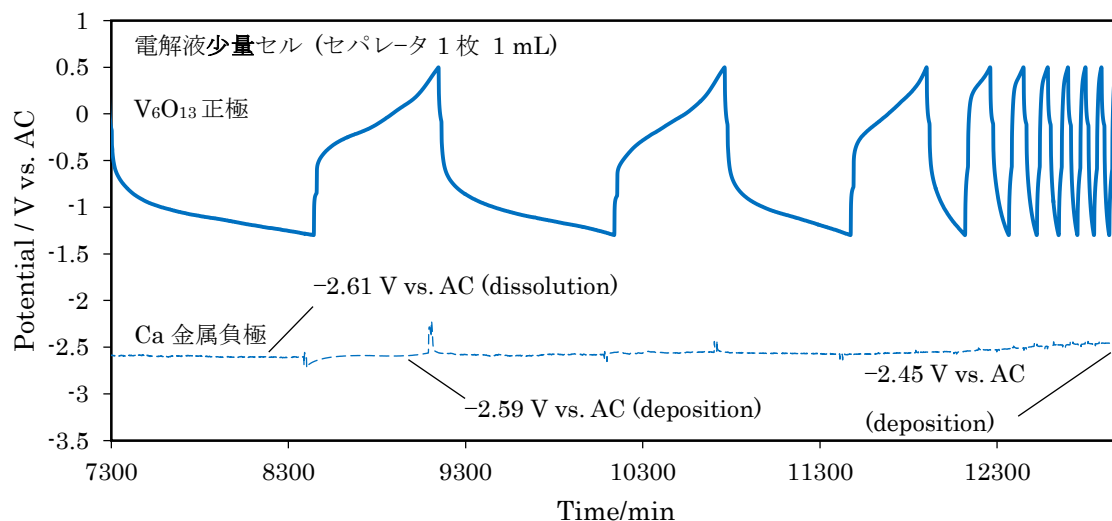


Fig. 5.27 微小粒径 V_6O_{13} セパレータ 1 枚/電解液少量セル 正極/Ca 金属負極の電位変化

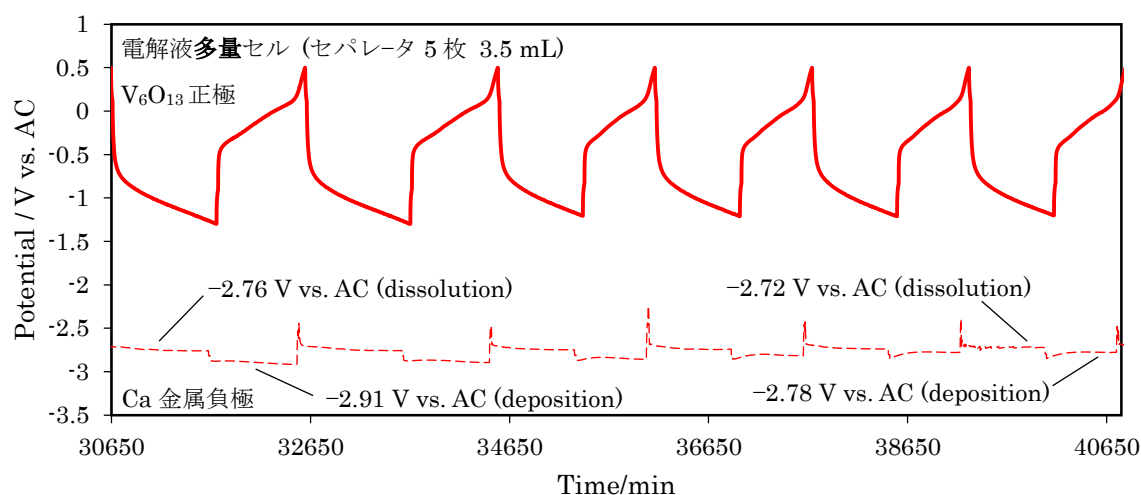


Fig. 5.28 微小粒径 V_6O_{13} セパレータ 5 枚/電解液多量セル 正極/Ca 金属負極の電位変化

以上に示したように、電解液量増加によって電解液の還元分解反応による電解液内の有効イオン濃度の低減を緩和したことに加えて、還元分解反応が抑制されることで、正極のサイクル特性が改善することが分かった。しかしながら、電極反応のクーロン効率が改善する、すなわち電解液の還元分解反応が抑制される詳細なメカニズムについては未解明で、今後の検討課題である。

5.9 結言

本章では、第4章までに得られた、陽電荷イオンペアがカルシウムイオン電池用電解液中における還元分解に寄与する化学種であるという知見から、アニオンを大型化することにより配位性を弱めた、弱配位性アニオンに着目して検討を行った。検討用の正極材料としては、これまでの知見を活かし、水熱反応法を経由して合成したナノシート状のバナジウム酸化物を選定し、Mo を添加した Mo 添加 V_2O_5 および還元処理を行った V_6O_{13} を用いた。XRD 解析および FE-SEM 像から、単相のナノシートサンプルが合成されていることを確認した。弱配位性アニオンのうち、 $Ca[B(hfip)_4]_2$ について合成および評価を行い、合成条件の検討の結果、25°Cにおける合成では不純物由来のピークが NMR より確認された一方で、90 °Cで還流処理を行ったサンプルでは不純物が確認されず、純度の良いものが合成された。Raman 分光分析を用いた構造解析の結果から、hfip 由来のピークが B-O 結合に対してセンシティブにシフトすることが確認され、またこのピークの濃度ごとの比較結果から 0.25M では確認されなかったイオンペア由来のピークが 0.5M では確認された。このことから、弱配位性アニオンを用いた場合にも高濃度ではイオンペアを生成するということが分かった。Ca 金属の析出溶解試験の結果からは、純度の高い還流処理を用いたサンプルにおいて比較的高い可逆性を持って Ca 金属が析出溶解していることが確認されたが、定電流析出試験の結果からは合成温度によらず、黒色の析出物がセパレータ内を貫通しており、Au 作用極から剥がれている様子が確認

された。この結果から、電解液の純度による析出効率由来の要因以外にも Au と Ca 金属の密着性にも問題があるという可能性も示唆された。正極材料を組み合わせた場合における充放電試験結果からは、クーロン効率がいずれの電解液系でも悪く、Ca 金属という低い電位域で動作可能な電解液にもかかわらず、それよりも遥かに高い電位において副反応が生じてしまうということが明らかとなった。電解液・電極の比較結果からは 25°C で合成したものより還流処理を行った純度の高い電解液が、Mo-V₂O₅ よりも V₆O₁₃ のほうがそれぞれ可逆性に比較的に優れる結果が得られた。これは不純物由来の副反応や、V⁵⁺ による触媒作用を含んだ還元分解の促進などが考えられた。濃度変更試験においては、0.25M から 0.3, 0.5M と濃度を濃くするごとに徐々にサイクル特性が安定する結果が得られた。0.25M 以上の領域では Raman 分光分析の結果からも分かるように、イオンペアが生成するために、イオンペア由来の還元分解が生じると予想されるが、この電解液系では TFSI 系と異なり、逆に電極上に被膜を作ることによって、充放電反応を安定化させる効果があると考えられた。しかし、0.5M まで濃度を濃くした場合にはクーロン効率こそ改善傾向が見られたが、正極/Ca 極両方の電極において過電圧が大きく確認され、過剰な被膜は TFSI 系同様に悪影響を及ぼすことが示唆された。また、充放電サイクル後に正極上に生じる被膜と Ca 上に生じる被膜を比較検討した結果、正極上にはわずかに CaF₂ があるのみで、ほとんど被膜が生成していなかった一方で、Ca 上には CaF₂ に加えて、多くの有機膜や CaB_xO_y 膜が生成されていた。これは Ca 金属の強い還元作用によって、電解液との自発反応によって被膜を形成していると考えられ、これが電解液との接触を防止し、かつ良好な電気化学特性を示す被膜として働いていることが示唆された。また、正極のサイクル特性改善に向けた試みとして、各種手法について検討したところ、電解液量/セパレータ厚を増やすことによって顕著な改善が見られ、電解液の還元分解による有効イオン濃度の減少が正極の容量劣化メカニズムであることが示唆された。またこれに加えて、正極サイクル時のクーロン効率についても改善傾向が見られ、電解液量を増やすことで還元分解反応が抑制されることも明らかとなった。しかしながら、電解液の量によって電解液の還元分解反応が抑制される詳細なメカニズムについては未解明で、今後の検討課題である。

参考文献

参考文献

- [1] 南亮司, 他, 第 57 回電池討論会講演要旨集 3D09 (2016) 260.
- [2] 尾畑智広, 豊橋技術科学大学修士論文 (2019).
- [3] H. Song et al., J. Power Sources 294 (2015) 1–7.
- [4] X. Tian et al., J. Power Sources 255 (2014) 235–241.
- [5] Z. Li et al., Energy Environ. Sci. 12 (2019) 3496–3501.
- [6] A. Shyamsunder et al., ACS Energy Lett. 4(9) (2019) 2271–2276.
- [7] S. Bulut et al., Dalton Trans 40 (2011) 8114–8124.
- [8] J. M. Sanderson et al., Chem. Commun. (2014) 1120–1121.
- [9] M. Shimizu et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 18 (2016) 5139–5147
- [10] L. M. Fischer et al., Microelectron. Eng. 86(4–6) (2009) 1282–1285.
- [11] J. F.-Saboya et al., Energy Environ. Sci. 13 (2020) 3423–3431.

第 6 章

総括

本研究では、次世代型二次電池の一つであるカルシウムイオン電池実現に向けた要素技術の基盤として、電極材料の反応機構や電解液の安定性および電極材料の反応に影響を及ぼすメカニズムを解明することを目的に研究を行った。本章では本研究によって得られた知見を総括するとともに、今後の課題と展望に関して述べる。

6.1 本研究によって得られた知見

カルシウムイオン電池における問題点として挙げた正極材料の問題点の解決に向けて、本研究ではまず新規電極材料の開発からスタートした。第 2 章では、新規正極材料として結晶構造中に Ca^{2+} を格納可能であると考えられる、十分に広い格子空間を持った、 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ に着目し評価を行った。本研究では $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の合成・評価に加えて、炭素材料との複合体である $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ についても作製・評価を行った。 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ は、炭素材料との複合化を行わない場合には、 $2\text{--}10\mu\text{m}$ 程度の粒径で、電気化学特性に関してもクーロン効率が著しく悪かったが、一次粒径が $5\text{--}10\text{nm}$ 程度のナノスケールで均一に炭素材料と複合化した $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ は優れた可逆性を示した。また、*ex-situ* XRD, EDX, XPS 解析を用いて、この材料中に Ca^{2+} が可逆的に挿入脱離していることを実証し、この材料が新規カルシウムイオン電池用正極材料として有望であることを明らかとした。また、この材料を用いて電解液に用いる有機溶媒による電気化学特性への影響を調査したところ、いずれの有機溶媒においても還元時に多くの副反応が確認され、特に EC:DMC と AN 溶媒では AN 溶媒において副反応が顕著であった。しかしながら、電気化学特性評価時に用いた電位範囲内ではいずれの溶媒も十分に安定であることが考えられ、有機溶媒ではなく共通の構成要素である、電解質塩 $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ 由来の分解反応が生じていると示唆された。電気化学特性の観点からは、AN と比較して EC:DMC を用いた場合に可逆性に優れていることが分かった。EC:DMC を用いた場合

には、最表面から 50nm vs. SiO_2 で EDX から確認された Ca/Fe 比に収束し、それほど厚い被膜は生じていなかったが、AN を用いた場合には明らかに EC:DMC よりも多くの被膜が堆積していることが確認され、これが Ca^{2+} 脱離反応を阻害していることが考えられた。このように、同じ電極材料を用いた場合にも電解液に強い影響を受けて電気化学特性が左右されることが明らかとなった。

電極材料に与える電解液の影響が非常に大きいという点についてさらに詳細な知見を得るために、第3章以降では電極材料を固定して、様々な電解液を用い、電解液が電極材料の電気化学特性に与える影響と、その作用機序について明らかとすることを試みた。第3章では、カルシウムイオン電池以外の電池系において、電解液が電極材料に及ぼす影響としてよく知られていた電解液中の水の影響についてカルシウムイオン電池用有機電解液中に水を添加することで評価を行った。電極材料には、カルシウムイオン電池用正極材料としては古くから検討されていた $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ を用いたが、第2章で、電極材料の粒径が大きすぎると性能への悪影響があることが明らかになったため、本章では sol-gel 法を用いて合成した微小粒径 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ を用いた。合成した $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ を用いて水添加電解液中において電気化学特性を評価するために、定電流充放電試験を行ったところ、僅かな水の添加でも飛躍的に過電圧が減少し、水の量が増えるにつれてその効果は増大した。このことから、電解液中の水は $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ へのカルシウムイオンの挿入脱離反応を促進する効果があることが分かった。水を含んだ電解液中では、水由来の H^+ や、水和したカチオンの共挿入によって過電圧が減少するとの予想があった。実際に ex-situ XRD および ICP-AES で分析した結果、結晶構造変化に水の有無による大きな差異はなく、また挿入されている H^+ が 4%程度の場合においても過電圧の明確な減少は確認されていた。このため、過去に提案されていた水和カチオンの共挿入は生じておらず、また H^+ 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 Raman 分光分析によって確認された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し、一部生成されていた Ca^{2+} と TFSI^- のイオンペアの解離が進行し、過電圧が減少することが明らかとなった。これは、 Ca^{2+} に溶媒和する溶媒・アニオンの状態変化による、界面電荷移動過程の変化が生じていることや、電気化学的に不安定な CaTFSI^+ イオンペアが分解することで生じた表面被膜の状態が正極の電気化学特性に大きな影響を与えたことを示唆した。これらの結果は 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。

第3章までの結果から、電極材料への電解液が与える影響は、電解液のバルク構造によって生じている可能性が示唆された。そこで次に第4章では、水の影響を排除した非水系電解液において、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 Raman 分光分析を用いて分析したところ、極性の大きな溶媒である程度塩濃度を下げるか、 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 の生成を抑制できることが分かった。そして実際にそれらの電解液で電気化学特性を測定した。正極材料には、第3章で用いた微

小粒径 V_2O_5 を更に改良し、水熱反応法を介して合成した、高結晶性の V_2O_5 ナノシートを用いた。電気化学特性評価の結果、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。溶媒の変化による脱溶媒和エネルギーの変化に関しても考えられたが、初回サイクルに脱溶媒和エネルギーの観点で優れる低極性溶媒において高い容量が確認されたが、その後のサイクルの劣化が激しく、また劣化しない電解液系でもクーロン効率が非常に悪いことが分かった。以上までの結果から、 $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ を用いた際に生じる CaTFSI^+ イオンペアによって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。また、脱溶媒和エネルギーの低下による過電圧の低下と、電気化学的に不安定な Solvent separated ionpair (SSIP) を含むイオンペアの生成との間には、溶媒の極性の点でトレードオフの関係にあり、高い安定性と電気化学特性を両立するためには、ちょうど良いバランスで電解液を設計する必要があることが分かった。

第4章までの結果から、カルシウムイオン電池用電解液において優れた電解液の条件とは、電気化学的に不安定なイオンペアを生じにくく、また電極表面に Ca^{2+} 挿入脱離反応を阻害しない、良好な被膜のみが生成されることであることが明らかとなった。最後に第5章では、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をもつ電解液系として、 $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ に着目し、評価を行った。合成・評価の結果から、ある程度高い温度をかけて合成を行うことで、特に高い純度が得られ、Ca 金属の良好な動作が可能であることが明らかとなった。また、Ca 金属が動作可能であることで、Ca 金属と正極材料を組み合わせたフルセルの評価が可能となった。フルセル評価用の正極材料としては、これまでの本研究室における報告を元に、第4章で用いた V_2O_5 を改良し、Mo を V サイトに添加した Mo 添加 V_2O_5 もしくは、還元処理によって結晶の安定性を高めた V_6O_{13} を用いた。正極材料の電気化学特性評価の結果、予想に反して、Ca 金属では見られなかった電解液の還元分解と思われる副反応が生じた。一方で、安定性改善のために、濃度を増加させることで意図的に正極上に被膜を生成させる試験では、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、これまでの検討と同様に、過剰に濃度を高めると正極/Ca 金属どちらにおいても過電圧の増大が確認された。このことから、カルシウムイオン電池用電解液において電極材料の動作には、安定な表面被膜が重要であることが再確認され、イオンペアの量を調整することによって、正極上にも被膜を生成し、動作を安定化することが可能であることが示された。また、XPS を用いた表面被膜の組成分析の結果から、Ca 金属上には、正極上にはない、特有の表面被膜が生成していることがわかり、Ca 金属の強い還元力によって電解液と自発反応することによって被膜生成が生じ、これが優れた電気化学特性を示していると考えられた。また、電解液量/セパレータ厚を増やすことによって顕著な改善が見られ、電解液の還元分解による有効イオン濃度の減少が正極の容量劣化メカニズムであることが示唆された。またこれに加えて、電解液量を増やすことで電解液の還元分解反応が抑制されることも明らかとなった。しかしながら、電解液の量によって電解液の還元分解反応が抑

制される詳細なメカニズムについては未解明で、今後の検討課題である。

6.2 今後の課題と展望

本研究では、カルシウムイオン電池用正極材料と電解液の関係性に特に注目して研究を行ってきた。現状、良好にサイクル可能な正極材料、正極が良好に動作する電解液、負極(Ca 金属)が良好に動作する電解液それぞれについてはこの研究で見出すことができている。しかしながら、それぞれの組み合わせ、すなわち Ca 金属負極が動作可能な電解液中において、正極上で副反応が生じてしまうなどの問題点が依然として残されている。これは、正極が良好に動作可能な電解液中では、正極の高い電位下では良好な被膜が正極上に形成されるものの、Ca 金属上には電解液との直接反応によって、厚すぎる/電気化学的に不活性な不動態皮膜を形成してしまうことが要因で、その一方で Ca 金属が良好に動作可能な電解液中では、Ca 金属上には直接反応によって良好な性状の被膜が生成するものの、正極上にそのような被膜が生成しにくいことが要因であると予想される。このため、今後の研究展開としては大きく分けて①正極/Ca 金属上にサイクルによって破壊されず、かつ良好な電気化学特性を示す被膜を形成し、正極/Ca 金属が動作する電解液を用いる、②それぞれの電極において副反応を起こさないさらに安定な電解液を創生する、③正極が動作する電解液内でも良好に動作する高性能負極材料を開発する、という3点が考えられる。

謝辞

本研究を遂行ならびに、本論文執筆にあたって終始温かいご指導と、終始懇切かつ的確な指摘を頂き、常に激しい議論を繰り広げて下さった、豊橋技術科学大学 櫻井庸司教授、稲田亮史准教授、東城友都助教 (現、静岡理工科大学講師)に、心より深謝の意を表します。

学位審査におきましては本論文の査読、審査を賜りました豊橋技術科学大学 穂積直裕教授、滝川浩史教授に厚く御礼申し上げます。

各種測定機器の使用の際に、いつも親切に相談に乗っていただき、また数多くのトラブルに対して貴重な時間を割いていただきました、豊橋技術科学大学教育研究基盤センター 技術専門職員斎藤年秀様、河西晃彦様に心より感謝の意を表します。

NMR 測定に際しまして、お忙しい中時間を割いてご指導下さいました、豊橋技術科学大学 加藤亮准教授に厚く御礼申し上げます。

$\text{Ca}[\text{B}(\text{hfip})_4]_2$ の合成にあたり、合成手法や、塩の精製手法において有益なご助言を頂きました、物質・材料研究機構 万代俊彦様に厚く御礼申し上げます。

また、本研究に惜しめないご協力を頂きました、豊橋技術科学大学クリーンエネルギー変換研究室の卒業生並びに在学中の後輩諸君に厚く感謝致します。

大学、大学院における生活においてもお世話になり、また研究に関する話題でも激しい議論を交わして下さい下さった同期の皆様、常に支えて下さった家族に厚く御礼申し上げます。

最後に、研究という荒波の中で、私の心を支えてくれた豊橋の雄大な自然に感謝致します。

2021 年 1 月
村田 芳明

研究業績

本研究に関する研究業績

・ 学術論文（原著論文・総説：査読有）

1. Yoshiaki Murata, Ryoji Minami, Shoki Takada, Kengo Aoyanagi, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada, Yoji Sakurai, “A fundamental study on carbon composites of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ as open-framework cathode materials for calcium-ion batteries”, AIP Conference Proceedings, Vol. 1807, 020005 (8 pages), 2017. (第 2 章)
2. Yoshiaki Murata, Shoki Takada, Tomohiro Obata, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada, Yoji Sakurai, “Effect of water in electrolyte on the Ca^{2+} insertion/extraction properties of V_2O_5 ”, Electrochimica Acta, Vol. 294, pp.210-216, 2019. (第3章)
3. Yoshiaki Murata, Ryoji Inada, Yoji Sakurai, “Electrolyte Dependency on Ca^{2+} Insertion and Extraction Properties of V_2O_5 ”, The Journal of Electrochemical Society, Vol. 168, 020528 (9 pages), 2021. (第 4 章)

・ 国際会議論文

4. Yoshiaki Murata, Ryoji Minami, Shoki Takada, Kengo Aoyanagi, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada, Yoji Sakurai : A Fundamental Study on Carbon Composites of $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ as Open-framework Cathode Materials for Calcium-ion Batteries. The Interdisciplinary Research and Global Outlook (IRAGO) Conference 2016: GSS1-2, Tokyo Japan (November 2016); (第 2 章)
5. Yoshiaki Murata, Shoki Takada, Tomohiro Obata, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada, Yoji Sakurai “Effect of Water in Electrolyte on Ca^{2+} Intercalation/De-intercalation Properties of $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ ”, The 19th International Meeting on Lithium Batteries: P938, Kyoto Japan, (June 2018); (第 3 章)
6. Yoshiaki Murata, Shoki Takada, Tomohiro Obata, Ryoji Inada, Yoji Sakurai “Electrolyte Dependency on Ca^{2+} Intercalation/Extraction Properties of V_2O_5 ”, The 236th ECS Meeting: Z01-2408, Atlanta USA, (October 2019) (第 4 章)

国内学会発表

7. 村田 芳明, 南 亮司, 高田 祥希, 青柳 健吾, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用オープンフレームワーク型フッ化鉄水和物正極の基礎検討. 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要旨集: 2C07, p.136, 豊橋 (2016 年 11 月). (第 2 章)
8. 村田 芳明, 南 亮司, 高田 祥希, 青柳 健吾, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用オープンフレームワーク型フッ化鉄水和物正極の反応状態解析と電解液溶媒依存性評価. 第 57 回電池討論会講演要旨集: 3D02, p.259, 千葉 (2016 年 12 月). (第 2 章)
9. 村田 芳明, 高田 祥希, 尾畑 智広, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: V_2O_5 のカルシウムイオン挿入脱離特性における電解液中水分の影響. 第 58 回電池討論会講演要旨集: 3D04, p.251, 福岡 (2017 年 11 月). (第 3 章)
10. 村田 芳明, 高田 祥希, 尾畑 智広, 濱崎 将, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: V_2O_5 のカルシウムイオン挿入脱離特性における電解液依存性. 第 59 回電池討論会講演要旨集: 1G26, pp. 391, 大阪 (2018 年 11 月). (第 4 章)
11. 村田 芳明, 尾畑 智広, 濱崎 将, 梅本 龍志郎, 渡邊 孟, 伊藤 大貴, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: 金属スズ負極の電気化学的カルシウム合金化/脱合金化に関する基礎検討. 第 60 回電池討論会講演要旨集: 3E16, pp. 391, 京都 (2019 年 11 月). (第 5 章)
12. 村田 芳明, 梅本 龍志郎, 濱崎 将, 渡邊 孟, 岸 良太朗, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: $Ca[B(hfip)_4]_2$ 系電解液中におけるバナジウム酸化物正極の電気化学特性評価. 第 61 回電池討論会: 2D11, オンライン (2020 年 11 月). (第 5 章)

・受賞

13. The Best Presentation Award(At the Graduate Student Session),The Interdisciplinary Research and Global Outlook (IRAGO) Conference 2016, GSS1-2, 2016/11/01 (Tokyo) (第 2 章)

その他の研究に関する研究業績

・国際会議論文

1. Yoji Sakurai, Hayato Tawa, Yuki Ishihara, Noriyuki Oshida, Ryoji Minami, Yoshiaki Murata, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada : Electrochemical Characterization of Layered α - MoO_3 Electrode Material for Calcium Ion Battery . The 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry:17:40 to 18:00, p.32, The Hague The Netherlands (August 2016)
2. Yoji Sakurai, Ryoji Minami, Yoshiaki Murata, Shoki Takada, Tomohiro Tojo, Ryoji Inada : Synthesis and Characterization of $V_{2-x}Mo_xO_5$ Cathode Materials for Calcium Ion Batteries, The 232nd ECS Meeting: A05, National Harbor Maryland (October 2017)

・国内学会発表

3. 田和 速人, 石原 侑樹, 南 亮司, 村田 芳明, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウ

- ムイオン電池用 α - MoO_3 電極材料の電気化学特性. 第 56 回電池討論会講演要旨集: 2H03, p.552, 名古屋 (2015 年 11 月).
4. 南 亮司, 村田 芳明, 青柳 健吾, 高田 祥希, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用六方晶 WO_3 正極材料の合成及び電気化学特性評価. 第 47 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要旨集: 2C05, p.135, 豊橋 (2016 年 11 月).
 5. 南 亮司, 村田 芳明, 青柳 健吾, 高田 祥希, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用モリブデン置換-五酸化バナジウム正極の特性評価. 第 57 回電池討論会講演要旨集: 3D03, p.260, 千葉 (2016 年 12 月).
 6. 禰津昌文, 村田 芳明, 稲葉隆太, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 $\text{VO}_2(\text{B})$ 電極材料の合成および電気化学特性評価. 第 58 回電池討論会講演要旨集: 3D05, p.252, 福岡 (2016 年 11 月).
 7. 高田 祥希, 村田 芳明, 尾畑 智広, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 正極の基礎検討. 第 48 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要旨集: 2I08, p.142, 岐阜 (2017 年 11 月).
 8. 尾畑 智広, 村田 芳明, 高田 祥希, 濱崎 将, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 $(\text{V}_{0.75}\text{Mo}_{0.25})_2\text{O}_5$ 正極の基礎検討. 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集: 1E06, pp. 55, 名古屋 (2018 年 11 月).
 9. 高田 祥希, 村田 芳明, 尾畑 智広, 濱崎 将, 東城 友都, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 Ca 含有型酸化物正極の基礎検討. 第 49 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集: 1E07, pp. 56, 名古屋 (2018 年 11 月).
 10. 梅本 龍志郎, 村田 芳明, 尾畑 智広, 濱崎 将, 渡邊 孟, 伊藤 大貴, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用ニオブタングステン酸化物負極の電気化学特性評価. 第 50 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集: 2G01, pp. 73, 松本 (2019 年 11 月).
 11. 渡邊 孟, 村田 芳明, 尾畑 智広, 濱崎 将, 梅本 龍志郎, 伊藤 大貴, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 CaV_4O_9 正極の基礎検討. 第 50 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集: 2G02, pp. 73, 松本 (2019 年 11 月).
 12. 尾畑 智広, 村田 芳明, 濱崎 将, 梅本 龍志郎, 渡邊 孟, 伊藤 大貴, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 V_6O_{13} 正極の基礎検討. 第 50 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集: 2G03, pp. 74, 松本 (2019 年 11 月).
 13. 濱崎 将, 村田 芳明, 尾畑 智広, 梅本 龍志郎, 渡邊 孟, 伊藤 大貴, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用バナジウムブロンズ正極の電気化学特性評価. 第 60 回電池討論会講演要旨集: 3E15, pp. 391, 京都 (2019 年 11 月).
 14. 渡邊 孟, 村田 芳明, 濱崎 将, 梅本 龍志郎, 岸 良太郎, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 V_3O_7 正極の電気化学特性評価. 2020 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会講演要旨集: C07, pp.46, 名古屋 (2020 年 11 月)
 15. 濱崎 将, 村田 芳明, 梅本 龍志郎, 渡邊 孟, 岸 良太郎, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 正極の電気化学特性評価. 2020 年度日本セラミックス協会東海

支部学術研究発表会講演要旨集:C08, pp.47,名古屋 (2020 年 11 月)

16. 梅本 龍志郎, 村田 芳明, 濱崎 将, 渡邊 孟, 岸 良太郎, 稲田 亮史, 櫻井 庸司: カルシウムイオン電池用 MV_3O_8 ($M = Li, Na, K, NH_4$) 正極の比較検討. 2020 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会講演要旨集:C09, pp.48,名古屋 (2020 年 11 月)

・受賞

17. 豊橋技術科学大学大学院電気・電子情報工学専攻博士後期課程特別推薦学生
18. 豊橋技術科学大学博士後期課程特別支援制度採用学生
19. 豊橋技術科学大学 技術科学教育プログラム採択生
20. 豊橋技術科学大学 大樹プログラム採択生
21. 公益財団法人 日揮・実吉奨学会 平成 28 年度日本人学生向け給付奨学金制度奨学生
22. 公益財団法人 大幸財団 平成 29 年度 第 37 回学芸奨励生
23. 公益財団法人 村田学術振興財団 2019 年度 研究者海外派遣援助 採択