

# ラマン分光法による二次電池材料の状態解析

豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 村田 芳明、稲田 亮史、櫻井 庸司

## 背景と目的

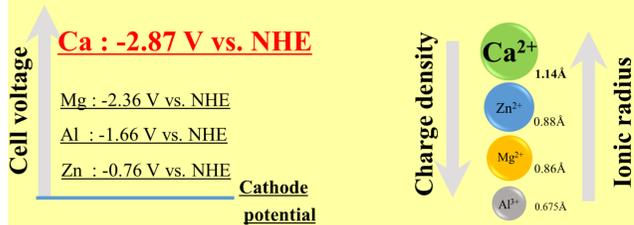
### 多価イオン電池

✓高エネルギー密度 ✓高安全性 ✓低コスト

### カルシウムイオン電池(CIBs)

✓高電池電圧

✓高速イオン拡散



### 現状の問題点

- ・電極材料 × 高い過電圧
- ・電解液 × 還元安定性が悪い

### 電池性能の電解液依存性

本研究室で電解液に水を添加することによる、電池性能の大幅な改善を報告<sup>[1]</sup>

[1] Y Murata, et al, Electrochimica Acta, 294 (2019) 210;

→ 電解液の構造は、カルシウムイオン電池の性能を左右する重要なパラメータ  
・溶媒和構造 → 界面電荷移動過程(脱溶媒和過程)



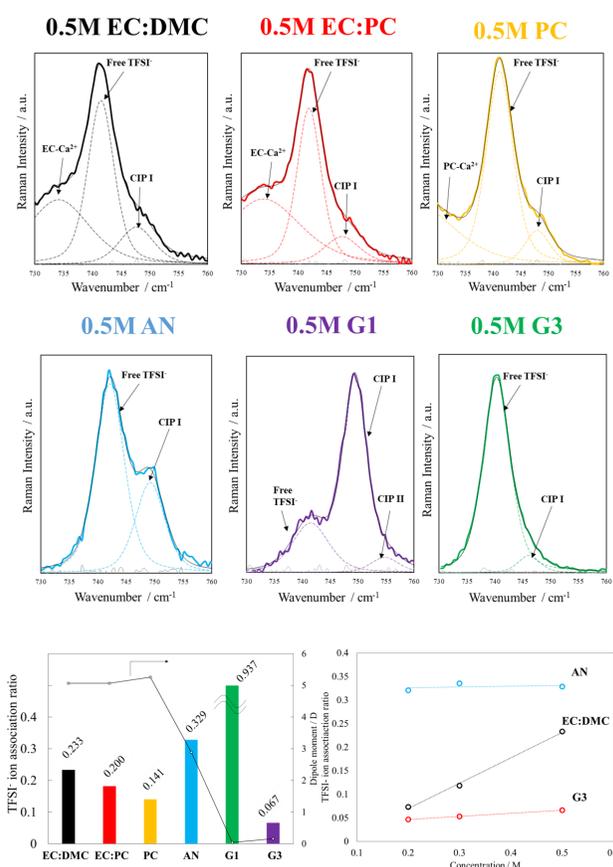
- ✓ 非水系電解液の構造によるカルシウムイオン電池性能の比較検討
- ✓ 各種カルシウムイオン電池用電解液の溶媒と塩濃度による構造変化の調査

## 実験方法と結果

### Raman分光分析による電解液構造の調査

電解質塩: Ca(TFSI)<sub>2</sub>

溶媒: EC:DMC (1:1 v/v), EC:PC (1:1 v/v), PC, AN, G1, G3  
濃度: 0.2-0.5M



✓ Free TFSI<sup>-</sup>, Contact Ion Pair I (CIP I) (CaTFSI<sup>+</sup>) and CIP II (Ca(TFSI)<sub>n</sub><sup>m-</sup>) が確認された。

✓ TFSI<sup>-</sup> イオンはG3を除いて溶媒の極性が弱くなるほどCa<sup>2+</sup>とイオンペアを形成した

G3 < PC < EC:PC < EC:DMC < AN < G1  
G3は、Ca<sup>2+</sup>を包み込むように溶媒和することで

TFSIを解離させ、Solvent Separated Ion Pairs (SSIP)を形成

✓ イオンペアの生成は、EC:DMCを用いた時に特に強く濃度に依存性を示した。

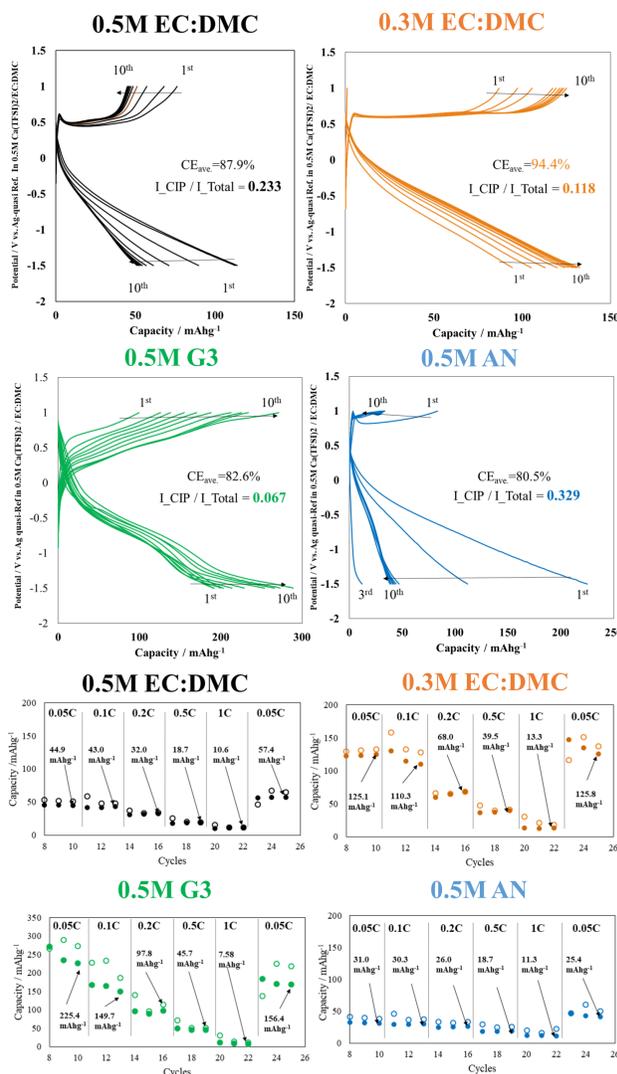
### 電気化学特性評価

WE : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:AB:PTFE = 70:20:10 in wt.)

RE : Ag wire

CE : Activated Carbon (AC:AB:PTFE = 80:10:10 in wt.)

Current density: 0.05C-1C, Temperature : 30°C



✓ サイクル特性とレート特性は、イオンペアが減少すると共に良好な結果を示した。

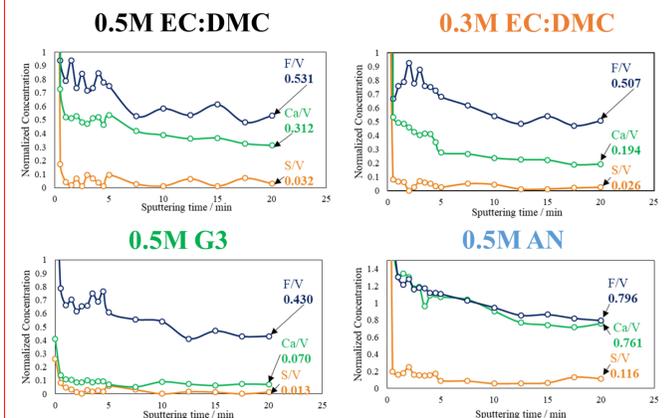
イオンペアの電気化学的不安定性による被膜生成が電池性能の劣化要因?

✓ G3を用いた際に最も大きな容量が確認されたしかし、サイクル性能・クーロン効率が悪い

電池性能を劣化させない副反応が介在

### XPSによる表面分析

Sample : レート試験後に充電したサンプル (DMCで試験前に十分にリンス処理)



- ✓ CIPを構成する、Ca, F, Sが表面に残留  
これらの元素はCIPが多い電解液ほど多く確認  
→ CIPの分解による表面被膜の生成
- ✓ G3を用いた場合、クーロン効率は悪い一方表面被膜生成はほとんど無し  
→ ある程度薄く、安定な被膜の存在によって安定なサイクル特性を示す

## まとめ

カルシウムイオン電池性能の電解液構造依存性を調査

- ・TFSI<sup>-</sup>とCa<sup>2+</sup>の配位状態が、溶媒・濃度で変化 (Free TFSI<sup>-</sup>, CIP I, CIP II)
- ・CIPの生成は、G3を除いて溶媒の極性に依存 G3ではSSIPの生成によってCIP生成が抑制 (G3 < PC < EC:PC < EC:DMC < AN < G1)
- ・CIPの生成は、カルシウムイオン電池性能に直結しており、これはCIPの還元分解による表面被膜生成が一因
- ・特に、0.3M EC:DMCにおいて優れたサイクル安定性とレート特性を確認
- 0.5M G3は最も高い容量を示したものの、クーロン効率とサイクル特性に難有
- CIP量の調整によって、ある程度薄く、安定な被膜生成が優れた特性への鍵