

2021年 2月 22日

豊橋技術科学大学長 殿

電気・電子情報工学専攻

学位審査委員会

委員長 内田 裕久



論文審査及び最終試験の結果報告

このことについて、博士学位論文審査を実施し、下記の結果を得ましたので報告いたします。

学位申請者	村田 芳明		学籍番号	第 143286 号
申請学位	博士 (工学)	専攻名	大学院工学研究科博士後期課程 電気・電子情報工学専攻	
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 (Development of Underlying Technology Heading Towards Implementation of Calcium-ion Rechargeable Batteries)			
論文審査の 期間	2021年 1月 14日 ～ 2021年 2月 22日			
公開審査会 の日	2021年 2月 5日	最終試験の 実施日	2021年 2月 5日	
論文審査の 結果※	合格		最終試験の 結果※	合格

審査委員会(学位規程第6条)

学位申請者にかかる博士学位論文について、論文審査、公開審査会及び最終試験を行い、別紙論文内容の要旨及び審査結果の要旨のとおり確認したので、学位審査委員会に報告します。

委員長 穂積 直裕 

委員 滝川 浩史  稲田 亮史 

委員 櫻井 庸司  

※論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

論文内容の要旨

本論文は、次世代型二次電池として期待されているカルシウムイオン二次電池の実現に向けた要素技術を開発することを目的とし、優れた性能を示す電極材料と電解液の創成に取り組んだ成果をまとめたものである。

本論文は全6章で構成されている。第1章は序論であり、本研究の背景・位置づけ・目的、ならびに用いた分析手法について述べている。第2章では、新規正極材料として $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の合成・評価を行い、ナノ粒子化・炭素被覆処理によって、 $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ を電解質塩とするカルシウム系有機電解液中において良好に動作することを示している。第3章では、ナノ粒子化した $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ の電気化学特性に対する電解液中の水分の影響を調べている。種々の分析手法を援用した反応機構解析により、含水量が増えるにつれて還元分解反応を引き起こす $\text{Ca}^{2+}\text{-TFSI}^-$ イオンペアが低減して過電圧が減少することを明らかにしている。また、カルシウムイオン二次電池用正極の性能において、正極材料の固相内拡散だけでなく電解液のバルク構造が与える影響が大きいことを示している。第4章では、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ている。極性の大きな溶媒で塩濃度をある程度下げると、 Ca^{2+} を包み込むように溶媒和する鎖状エーテル類を用いることでイオンペアを低減できることを突き止め、正極材料の良好なサイクル特性と電流レート特性を実現している。第5章では、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の仮説を提案・検証している。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有する電解質塩として $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ を合成・評価し、Ca金属負極の可逆動作を実現するとともに正極と組み合わせたフルセルの動作を実証している。第6章は結論であり、第5章までに述べた実験結果について総括を行い、今後の課題と展望について述べている。

審査結果の要旨

カルシウムイオン二次電池は、リチウムイオン電池に代わる革新電池として注目を集めているが、課題も多い電池である。電極材料については、過電圧が大きくサイクル特性も未だ不十分であり、その選択肢も非常に少ない。また、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は明らかにされてこなかった。

本論文では、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ている。結晶構造の観点から $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ に着目して合成・評価を行い、炭素材料とのナノコンポジット化処理により、既存材料を超える充放電容量を達成している。このことから、導電性の増大、イオン拡散パスの低減および炭素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得る、という基盤的知見を得ている。また、電解液に関する課題解決に向けて、電解液中の水分およびバルク特性が電極材料特性に及ぼす影響について詳しく調べている。その結果、電解質塩濃度と溶媒の物理化学特性の適正化によって、電解液中のイオンペアと電極表面に形成される電解質塩由来の分解被膜生成を低減できることを突き止め、正極材料の良好なサイクル特性と電流レート特性を実現している。これにより、電解液の還元安定性を低下させるイオンペアを低減することが優れた電極材料特性発現につながる、という電解液開発における重要な知見を得ている。この観点から更に検討を進め、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有する電解質塩が好ましいとの指針のもと、検討を深めている。具体的に候補材料として新たに $\text{Ca}[\text{B}(\text{hfp})_4]_2$ を合成・評価し、Ca金属負極の可逆動作を実現するとともに正極と組み合わせたフルセルの動作を実証している。

本論文によって得られた成果は、カルシウムイオン二次電池実現に向けた有用な技術指針を与え、その研究開発に貢献するものであり、学術的・工学的に高く評価できる。

以上より、本論文は博士(工学)の学位論文に相当するものと判定した。

(各要旨は1ページ以上可)