

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	濃厚K4P2O7水溶液の物性と電池応用に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	陶山博司
Author(English)	Hiroshi Suyama
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12897号, 授与年月日:2024年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,荒井 創,稲木 信介,和田 裕之,鈴木 耕太,黒木 秀記
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12897号, Conferred date:2024/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

学位論文要約

論文題目：濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液の物性と電池応用に関する研究

物質理工学院
エネルギーコース
荒井研究室
陶山 博司

中性系の濃厚水溶液である Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) の Water-in-Salt Electrolyte (WISE) の発見により、水溶液でありながら電位窓の拡大や Al の酸化溶出耐性といった特異な現象が発表された。WISE では、 H_2O 分子間の水素結合ネットワークが分断され、 H_2O とアニオンによるネットワーク構造が形成していることが各種分析結果を基に報告されている。このような WISE を用いることで、従来の希薄系中性水溶液では電位窓の範囲外であり使用できなかった各種電極活物質を用いた、新たな水系電池の構成が発表されてきた。しかし、WISE を用いた電池は、低温で電解質塩が析出するなどの溶液安定性の低さといった課題も見られる。そこで本研究では、低温安定性の高い新たな WISE を探索した結果、ガラス形成材として知られるピロリン酸塩の中で、ピロリン酸カリウム ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) が高濃度に溶解可能であることを見出したことから、その溶液特性評価、ならびに溶液状態に関する分析を行うこととした。さらに、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液を利用した電池への応用を試みた。

第一章では、水溶液系電池に関して、特に濃厚水溶液系の WISE の既往研究についてまとめて、研究のポイントと意義を示した。

第二章では、本研究にて実施した各種評価について整理を行った。

第三章では、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液の溶液特性を調べた。その結果、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液では従来の WISE と同様に、濃度の上昇に伴い電位窓の拡大やアルミニウムの溶出抑制の効果が確認された。さらに、 4 mol kg^{-1} 以上では融点が消滅し、 -60°C でも塩の析出や凍結が起こらない高い低温安定性を示すことが発見された。さらに、 4 mol kg^{-1} 以上では、スルホン化処理により親水化したポリオレフィンセパレータに対して、濡れ性が大きく変化して滲みこまなくなるといふ、視覚的にも明確な物性の変化が確認された。また、アレニウスプロットによる評価では、プロットが Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式に従ったことから、水溶液中では LiTFSI と同様にアニオンの $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ と H_2O の間でネットワーク構造が形成されている可能性が示唆されたと共に、DSC で観察された T_g の値と VTF 式から導出した T_0 の値が良く一致することが明らかとなった。こうした特異な溶液特性を反映するように、Walden plot の解析からは、強酸性のリン酸水溶液中のグロッタス機構による H^+ のホッピング伝導を大きく上回る超イオン伝導性を発現することが見出された。さらにパルス磁場勾配核磁気共鳴法 (PFG-NMR) と Nernst-Einstein の式から K^+ の輸率を導出したところ、 K^+ の輸率が 93% 以上と特異な値を示す可能性も示唆された。

第四章では、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液における特異な溶液現象の発現原因を調べるため、溶液状態を分析した。核磁気共鳴 (NMR) による分析の結果、ルイス酸性の弱い K^+ は H_2O をほぼ完全に脱離した状態で、アニオンとイオン対を形成している可能性が示唆された。ラマン分光の結果では O-H 伸縮振動のスペクトルから、 K^+ の存在によって H_2O と $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の間に様々な水素結合状態が存在する可能性が示唆された。さらに、X 線吸収微細構造 (XAFS) と密度汎関数(DFT)計算の結果から、詳細なフィッティングは出来なかったが、 K に対して H_2O と $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ それぞれの O が配位し、アニオンに対して K^+ が直接近接している可能性が推察された。

第五章では濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液を用いた電池への応用研究を行った。評価の結果、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中では正極として層状ニッケル化合物と、負極として水素吸蔵合金を用いて、電荷補償のイオンとして H^+ が出入りすることでフルセルが構築できることが明らかとなった。また、電池特性も 200 mAh g^{-1} と高い放電容量を示すとともに、クーロン効率も 98% 以上と安定した充放電特性を示した。また、レート特性も 4C まで問題なく動作しており、電池として高い応答性を示すことも確認できた。

第六章では、これらの結果の総括を行った。各特性評価と分析結果を踏まえると、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液の構造は、4 価のアニオンである $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ が各方向に H_2O と水素結合による強い相互作用をネットワーク状におよぼしており、そのネットワーク状の空間に K^+ が内包されたような状態で存在している可能性が示唆された。この水素結合のネットワーク状の相互作用が強いために、低温での H_2O 分子の凝集を抑制すると考える。また、通常の水溶液では溶解に十分な H_2O 分子が存在しないとカチオンとアニオンが引き合い塩の析出が生じるが、 K^+ はルイス酸性が弱いために $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ と H_2O の水素結合を解離させるほど $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ に作用することができず、塩の析出も生じなくなったものと推察する。このような溶液状態の中では自由な K^+ が動きやすくなるため、 K^+ がホッピング的に伝導することで顕著な超イオン伝導性が発現し、さらには高い K^+ 輸率を示す可能性が示唆されたものとする。しかし、電池としては電荷補償のイオンとして H^+ が電極活物質内を出入りしている可能性が高いことが明らかとなっており、水溶液内のキャリアイオンと活物質内の電荷補償のイオン種が異なる電池反応については報告例がないため、反応の詳細を理解するためには新たな分析のアプローチが必要と考える。

これらの研究結果から、従来の WISE の課題であった低温安定性を改善し、強酸・強アルカリ性ではない水溶液においても電荷補償のイオンとして H^+ が作用する、新たな水溶液系二次電池を実現できる可能性を示した。