

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	陶山 博司		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本研究の目的は、水溶液の電気分解に対する耐性が高い Water-in-salt 電解液（WISE）と呼ばれる濃厚中性水溶液系において、電解質塩がすぐに析出してしまうという低温で溶液が不安定という課題を改善することを目指し、新しい WISE の探索を行うとともに、その新しい WISE の溶液特性、ならびに溶液構造の分析を行うことである。さらに、得られた WISE を利用した新しい中性水溶液系電池への応用を試みた。 まず、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。この濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液を基に、既往研究の Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide（LiTFSI）の WISE で行われた各種特性の評価や分析手法を用いて、他の濃厚水溶液系と比較することで、濃厚化に伴う低温安定性やイオンの輸送機構のメカニズム解析を試みた。 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るため、各種リン酸系水溶液や既往研究で WISE として報告されている LiTFSI と CH_3COOK（Kac）との溶液特性を比較した。その結果、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液では従来の WISE と同様に、電位窓の拡大や Al の溶出抑制の効果が確認された。また、強酸性水溶液で見られる H^+ のホッピング伝導のように、特異なイオン伝導性を発現することが見出された。また、4 mol kg^{-1} 以上の濃度では融点が消し、-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確認できた。さらに、親水性セパレータに対して滲みこまなくなるとい、視覚的にも明確な物性の変化が確認された。アレニウスプロットによる分析では $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液が $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ のアニオンと 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。 第四章では、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液における高い低温安定性や特異なイオン伝導性といった溶液現象の発現原因を調べるため、溶液の状態を分析した。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ことが示唆された。また、ラマン分光の結果では、濃度上昇に伴う O-H 伸縮振動のスペクトルの変化から、$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ のアニオンと H_2O の間で種々の水素結合が形成されている可能性が高いことが確認された。さらに、X 線吸収微細構造（XAFS）の結果から、K の周囲には H_2O と $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ それぞれの O が配位している可能性が示唆された。これらの溶液状態の分析結果から、$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ は H_2O 分子と水素結合によってネットワーク状に強く相互作用をおよぼしていること、K^+ はそのネットワーク構造の空間に H_2O をまといわずに $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ に近接できる、という溶液の状態が示唆された。 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。キャリアイオンとして K^+ が移動すると仮定して、層間距離の広い含水型層状 Ni 化合物である γ 型の $\text{K}_2\text{NiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ にて評価を行った。その結果、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液中で充放電活性を示すことが確認されたが、層間距離の変化量から、電極活物質の電荷補償のイオンが K^+ ではない可能性が示唆された。さらに、層間距離の狭い β 型の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ や、ニッケル水素（NiMH）電池の負極として用いられる水素吸蔵合金でも同様に充放電活性を示したことから、電極近傍の pH のオペランド分析や電極内の K 元素量の ICP 分析結果から、電極活物質の電荷補償のイオンが K^+ ではなく H^+ である可能性が高いことが明らかとなった。これらの結果から、濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液では NiMH 電池と同じ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極と水素吸蔵合金負極を用いて、フルセルを構築できることが明らかとなった。 このように本研究は、従来の WISE の課題であった低温に対する溶液の安定性を改善し、さらに強酸・強アルカリ性の水溶液ではないにもかかわらず、電極活物質の電荷補償のイオンとして H^+ によって電極が作動できる、新たな中性水溶液系二次電池を実現できる可能性を示した結果となる。濃厚 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水溶液を用いた電池の実用化に向けては、セパレータや電極に対する濡れが不完全であるため、溶液の現象や固液界面の相互作用についての理解をさらに深めて改良検討を進める必要がある。こうした課題を克服することで、電池特性のさらなる改善が期待でき、新たな水溶液系二次電池の実現に向けた重要な一歩となる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	陶山 博司		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The purpose of this study is to explore new Water-in-Salt Electrolytes (WISE) with a wide potential window and to aim for solution stabilization at low temperatures. Furthermore, the author evaluated the characteristics of a new WISE and analyzed the solution state. The author also attempted to apply the obtained WISE to new aqueous batteries.

Firstly, the author searched for a new WISE with higher stability at low temperatures and found a highly concentrated aqueous solution of $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. In Chapter 3, to investigate the solution properties of highly concentrated $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aqueous solutions as WISE, the results showed that $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ solutions indicate an expanded potential window and suppression of Al dissolution, similar to typical WISEs. Furthermore, at concentrations above 4 mol kg^{-1} , the melting point disappeared, demonstrating high low-temperature stability without salt precipitation or freezing even at -60°C .

In Chapter 4, the author analyzed the solution state to investigate the causes of high low-temperature stability in highly concentrated $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aqueous solutions. NMR, Raman, and XAFS analysis suggested that a network structure formed by hydrogen bonds between $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ and H_2O , with K^+ close to $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ without surrounding H_2O .

In Chapter 5, the author investigated the use of highly concentrated $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aqueous solutions in battery applications. The results revealed that in concentrated $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aqueous solutions, a neutral electrolyte battery can be constructed using electrode materials with H^+ acting as the ion to compensate the charges, such as $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and metal hydrides.

This study shows the potential to realize new aqueous secondary batteries in neutral pH solutions with improved low-temperature stability, addressing the challenges of conventional WISE. For the practical application of batteries using highly concentrated $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aqueous solutions, understanding these unique solution phenomena in detail is crucial.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).