



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | 溶媒和差電池の動作原理の構築と実証に関する研究   |
| Author(s)    | 松井, 陽平  |
| Citation     | 大阪大学, 2024, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://doi.org/10.18910/96058">https://doi.org/10.18910/96058</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 (松井 陽平)

論文題名 溶媒和差電池の動作原理の構築と実証に関する研究

## 論文内容の要旨

エネルギー部門のCO<sub>2</sub>排出量削減に向けて、再生可能エネルギーや廃熱などの有効活用による電源の脱炭素化が求められており、本研究では電池技術の応用可能性に着目した。低品位な熱エネルギーを利用する電池技術として、熱-電気化学変換に注目が集まっており、熱化学電池を始めとして複数のシステムが報告されている。しかし、先行研究のシステムは、分散型電源としての応用を考えると一長一短である。そこで、新規の電池システムを創出することで別の可能性を追究すべく、著者は活物質の溶媒和自由エネルギー変化によって充放電する新しい概念の電池「溶媒和差電池」を考案した。本論文では、溶媒和差電池の動作原理の構築と実験的な実証を行うことを目的とした。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。CO<sub>2</sub>排出量削減に向けて、多様な未利用エネルギー源の有効利用技術を模索することの重要性に言及した。また、熱-電気化学変換に係る先行研究について、分散型電源としての応用を想定した時の課題を抽出し、本研究の位置づけと目的を明示した。

第2章では、溶媒和差電池の動作原理とその特長を記述した。溶媒和差電池は、正極/負極の活物質として同種の酸化還元対を用いる。電解液の溶媒は主溶媒と移送溶媒という2つの物質で構成され、正極/負極間の移送溶媒の濃度差によって、正極と負極の活物質は異なる溶媒和状態を取り、酸化体と還元体の溶媒和自由エネルギーの和が小さくなるように放電反応が進行することを記した。充電時には、移送溶媒を高濃度側から低濃度側へ移すことで、放電後の正極/負極電解液をそれぞれ反対側の電解液として再生できることを記した。さらに、溶媒和差電池の特長として、充電時における溶媒の移送方法は任意であるため、多様な溶媒分離プロセスを応用することで熱エネルギーや機械エネルギーといった多様な形態のエネルギーを充電用エネルギーとして活用することができることを挙げた。

第3章では、溶媒和差電池の動作原理に係る実証実験について述べた。活物質を[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup>、主溶媒を水、移送溶媒をアセトンとした電池系を例として、移送溶媒の濃度差によって起電力が得られることを示すと同時に、フローセルを用いた放電、アセトンの気化・凝縮プロセスによる充電が可能であることを実証した。さらに、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup>の酸化還元電位が溶媒の電子受容性に大きく依存する特性を利用し、アクセプタ数の差が大きい主溶媒と移送溶媒を組み合わせる起電力向上方策を考案した。この方策に基づいて、主溶媒としてジメチルスルホキシド、移送溶媒として水を用いた電池系で0.63 Vが得られることを示した。

第4章では、溶媒和差電池の高性能化に向けて、活物質[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup>濃度の向上、過電圧の支配因子解明に係る基礎的検討を行った結果について述べた。活物質高濃度化に関しては[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>塩の沈殿生成が課題となるが、対となる陽イオンを適切に選択することで、沈殿を抑制しつつ高濃度化できることを示した。過電圧に関しては、電解液の溶媒組成に応じてセパレータ（イオン交換膜）のオーム抵抗や[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup>の電荷移動抵抗が増大することを明らかにし、各種抵抗を抑制できる電解液組成や電池材料の探索が求められることを示した。

第5章では、溶媒和差電池の充電プロセスである溶媒の移送について、具体的な移送方法は熱力学的に任意であることに基づき、温度応答相分離という新たな充電プロセスを有する電池を考案し、実証を行った結果について述べた。電解液を温度応答的に相分離させるために、主溶媒として水を用い、移送溶媒は2,6-ルチジン、2-プトキシエタノールの2通りとした。3章で実証した電池と同様、正極/負極間の移送溶媒の濃度差によって起電力が得られることを示した。電解液の相分離挙動を観察し、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4+</sup>と[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>で曇点に及ぼす影響が異なることを明らかにするとともに、この違いが充電に必要な高温熱源、低温熱源の温度T<sub>H</sub>、T<sub>L</sub>の要件を与えることを示した。また、T<sub>H</sub>とT<sub>L</sub>の要件は活物質と溶媒の組み合わせ、濃度によって調整可能であり、幅広い温度範囲の熱源を利用できる可能性が示唆された。さらに、温度応答相分離による充電、フローセルを用いた放電からなる充放電サイクルの実証に成功し、出力密度の測定および熱効率の試算を行った。

第6章では、本論文の結言として、溶媒和差電池の動作原理の構築および実証を達成した本研究の内容を総括した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

|               |              |
|---------------|--------------|
| 氏 名 ( 松井 陽平 ) |              |
| 論文審査担当者       | (職) 氏 名      |
|               | 主 査 教授 津島 将司 |
|               | 副 査 教授 赤松 史光 |
|               | 副 査 教授 芝原 正彦 |

## 論文審査の結果の要旨

エネルギー部門における CO<sub>2</sub> 排出量削減に向けて、再生可能エネルギーや廃熱などの有効活用による電源の脱炭素化が求められており、熱-電気化学変換に注目が集まっている。本論文では、低品位な熱エネルギーを利用する電池技術として、正極と負極の溶媒組成の違いを利用する溶媒和差電池の動作原理の構築と実証を行うことを目的としている。

第 1 章では、本研究の背景と目的について述べている。CO<sub>2</sub> 排出量削減に向けて、多様な未利用エネルギー源の有効利用技術を探求することの重要性について述べ、低品位な熱エネルギーを利用する電池技術に係る先行研究について、分散型電源への応用を想定した時の課題を抽出し、溶媒和差電池を対象とした本研究の位置づけを示している。

第 2 章では、溶媒和差電池の動作原理とその特長を述べている。溶媒和差電池は、正極/負極の活物質として同種の酸化還元対を用い、電解液の溶媒は主溶媒と移送溶媒という 2 つの物質で構成され、正極/負極間の移送溶媒の濃度差によって、正極と負極の活物質は異なる溶媒和状態を取り、酸化体と還元体の溶媒和自由エネルギーの和が小さくなるように放電反応が進行することを記している。充電時には、移送溶媒を高濃度側から低濃度側へ移すことで、放電後の正極/負極電解液をそれぞれ対極側の電解液として再生できることを記し、溶媒和差電池は充電時における溶媒の移送方法として多様な溶媒分離プロセスを応用できることから、熱エネルギーや機械エネルギーといった多様な形態のエネルギーを充電用エネルギーとして活用できることを述べている。

第 3 章では、溶媒和差電池の動作原理に係る実証実験について示している。活物質を [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup>、主溶媒を水、移送溶媒をアセトンとした電池系を例として、移送溶媒の濃度差によって起電力が得られることを示すとともに、フローセルを用いた放電、アセトンの気化・凝縮プロセスによる充電が可能であることを実証している。[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> の酸化還元電位が溶媒の電子受容性に大きく依存する特性を利用して、アクセプタ数の差が大きい主溶媒と移送溶媒を組み合わせることを起電力向上のための指針として提示している。この指針に基づき、主溶媒として DMSO、移送溶媒として水を用いた電池系 (DMSO/水系) で 0.63 V が得られることを示している。

第 4 章では、溶媒和差電池の高性能化に向けて、活物質 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> 濃度の向上、過電圧の支配因子解明に係る基礎的検討を行った結果について述べている。活物質高濃度化に関しては [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> 塩の沈殿生成が課題となるが、対となる陽イオンを適切に選択することで、沈殿を抑制しつつ高濃度化できることを示している。過電圧に関しては、電解液の溶媒組成に応じてセパレータ (イオン交換膜) のオーム抵抗ならびに [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup> の電荷移動抵抗が増大することを明らかにし、各種抵抗を抑制できる電解液組成や電池材料の探索について述べている。

第 5 章では、溶媒和差電池の充電プロセスである溶媒の移送について、温度応答相分離という新たな充電プロセスを有する電池を考案し、実証している。電解液を温度応答的に相分離させるために、主溶媒として水を用い、移送溶媒は 2,6-ルチジン、2-プトキシエタノールの 2 通りとし、3 章の系と同様、正極/負極間の移送溶媒の濃度差によって起

電力が得られることを示している。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ で電解液の曇点に及ぼす影響が異なることを明らかにし、この違いが充電に必要な高温熱源温度と低温熱源温度の要件を与えることを示している。また、高温熱源温度と低温熱源温度の要件は活物質と溶媒の組み合わせならびに濃度によって調整可能であり、幅広い温度範囲の熱源を利用できる可能性を指摘し、温度応答相分離による充電、フローセルを用いた放電からなる充放電サイクルを実証し、出力密度の測定および熱効率の試算を行っている。

第6章では、2章から5章についての結論をまとめている。

以上のように、本論文は電解液の溶媒として主溶媒と移送溶媒からなり、移送溶媒の正極と負極との間の移送による充電を可能とする溶媒和差電池の動作原理を構築し、実証している。再生可能エネルギーや廃熱などの有効活用による電源の脱炭素化に資する熱-電気化学変換の新たな方法を提示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。