

学 位 論 文 要 旨

学位論文題目

超濃厚水系電解液中で形成する金属イオン多核錯体の構造化学的研究

氏 名

鶴村 達也

電解液は、電池やキャパシタなどの電気化学蓄電デバイスを構成する重要材料のひとつである。電解液の電気化学的・物理化学的特性は、電解質塩と溶媒の種類や組み合わせにより制御することができ、近年では、「塩濃度」が電解液特性、ひいてはデバイス特性を支配する重要因子であることが報告されている。すなわち、極めて高い濃度で電解質塩を溶解した「濃厚電解液」が既存の希薄系電解液にはない特異的な物性を示し、これを利用した新規な蓄電デバイス設計に関する検討が世界的に進展している。酸化チタン (TiO_2) は、白色顔料や光触媒材料、UV カット材料 (化粧品) として広く利用されている。工業的生産方法のひとつである「硫酸法」では、 Ti^{4+} イオンを高濃度で溶解した濃厚 H_2SO_4 水溶液の加水分解により、最終生成物として TiO_2 を得る。長年の製造ノウハウから、濃厚水溶液中の $\text{Ti}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 比が TiO_2 の一次粒子径や結晶性に大きな影響を与えることが知られているが、これを説明するイオンの溶存状態や TiO_2 生成機構に関する分子論的研究例は皆無であり、製造現場レベルの経験則から未だ脱却できずにいる。さらに最近では、濃厚 $\text{Ti}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液がフロー型電池用の新規電解液として利用できるなど、機能性液体材料としての注目が集まりつつある。そこで本研究では、水系電解液中の Ti イオンの溶存状態に着目し、分光・散乱実験を基軸とした構造化学的研究により錯形成やイオン対形成に及ぼす「濃厚化」の影響を分子レベルで調べ、濃厚 $\text{Ti}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液が有する液体材料としての特徴を解明することを目的とした。

第1章では、希薄系で確立している電解質溶液論 (特に、イオン溶媒和) を概観し、濃厚電解液を対象とする本研究の目的および意義を明確にした。

第2章では、濃厚水系電解液の一般的特徴を明確にすることを目的として、シンプルなモデル系として LiX 塩からなる 1:1 電解液を選択し、希薄～超濃厚領域における水溶液の物性と構造、これらの相関関係を詳細に調べた。マクロな輸送特性評価 (イオン伝導度および粘度測定) により、塩濃度増加に伴う Li^+ イオンの溶存構造変化 (溶媒和イオン錯体からイオン対錯体、多核錯体への変化) を間接的に観測し、Raman 分光実験および量子化学計算により構造変化を可視化した。結果として、 Li 塩濃度が $c_{\text{Li}} > 4.0 \text{ M}$ という超濃厚領域になると、(1)バルクの水分子がほぼ消失し、対アニオンを介した Li^+ イオンが複数個連結した特殊な多核錯体構造を形成すること、(2)これにより、既存の電解質溶液論では説明できない特殊なイオン伝導機構が発現することが明らかとなった。

第3章では、金属イオンを多価金属イオン Ti^{4+} に展開し、放射光施設を利用した高エネルギーX線散乱実験 (HEXTS) を基軸として、濃厚 H_2SO_4 水溶液中における Ti^{4+} イオン周りの局所構造の定量化を試みた。本章では、実測散乱データに差分解析法を適用し、得られた差動径分布関数 ($\Delta G(r)$) に基づいて、濃厚 $\text{Ti}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 (複雑溶液) 中の Ti^{4+} 周囲の相互作用 ($\text{Ti}^{4+}-\text{SO}_4^{2-}$ や $\text{Ti}^{4+}-\text{H}_2\text{O}$ 間相互作用など) を構造パラメータとして精度よく決定することに成功した。結果として、 Ti^{4+} イオン濃度および硫酸イオン濃度を $c_{\text{Ti}} = 1.5 \text{ M}$ および $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ に調製した濃厚電解液中では、(1) Ti^{4+} イオンの最近接には SO_4^{2-} または水分子の O 原子が配位した単核錯体 (六配位八面体構造) を形成すること、(2)これに加え、 Ti^{4+} イオンが O 原子を介して架橋した多核錯体 $[-\text{Ti}^{4+}-\text{O}-\text{Ti}^{4+}-]_n$ が形成し、前者の単核錯体と共存しているこ

(和文 2,000 字程度 / 英文 800 語程度)

(about 800 words)

とが分かった。

第4章では、第3章で議論した濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中の溶液構造に及ぼす Ti イオン(c_{Ti})および硫酸イオン(c_{SO_4})の濃度依存性を調べた。さらに、レドックスフロー電池への応用を視野に入れ、溶液構造に及ぼす Ti イオンの価数依存性 (Ti⁴⁺および Ti³⁺) も検討した。Raman 分光スペクトルの定量解析から Ti⁴⁺ イオン周りの SO₄²⁻ の平均配位数 (n_{SO_4} 、イオン対形成の指標) を決定し、 c_{SO_4} 増加に伴い n_{SO_4} が増加する一方、 c_{Ti} の増加により n_{SO_4} は顕著に減少することが分かった。HEXTS による動径分布関数解析から、濃厚領域 ($c_{SO_4}=3.5\sim 5.3M$) では、イオン濃度に依存せず Ti イオンは単核錯体と多核錯体の両状態で共存することが明らかとなった。フロー型2極セルを用いた電気化学的還元により Ti³⁺含有濃厚硫酸水溶液を調製し、動径分布関数解析を行ったところ、Ti³⁺イオンにおいてもO配位型の六配位八面体構造を形成することが分かった。これに対して、長距離秩序構造に由来するピークは消失しており、Ti イオンの還元反応 (Ti⁴⁺→Ti³⁺) により架橋O原子のプロトン化が起こり、多核錯体が崩壊することが明らかとなった。また、Ti³⁺/Ti⁴⁺比を任意の割合で調節した溶液に対して得られた動径分布関数は、Ti³⁺およびTi⁴⁺イオンの単独溶液の線形和で再現できた。この結果は、Ti³⁺とTi⁴⁺が連結した複雑な錯体化学種は生成しておらず、それぞれの錯体が独立して溶存することを示唆している。

第5章では、本研究で得られた結論を要約するとともに、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液の蓄電デバイス用電解液としての可能性、実用使用に向けた課題を記述する。

(様式 9 号)

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏 名	鶴村 達也
審 査 委 員	主 査：藤井 健太
	副 査：中山 雅晴
	副 査：吉本 信子
	副 査：酒多 喜久
	副 査：吉田 真明
論 文 題 目	超濃厚水系電解液中で形成する金属イオン多核錯体の構造化学的研究 (Structural Study on Multinuclear Metal-Ion Complexes in Highly Concentrated Aqueous Electrolytes)
<p>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</p> <p>電解液は、電池やキャパシタなどの電気化学蓄電デバイスを構成する重要材料のひとつである。電解液の電気化学的・物理化学的特性は、電解質塩と溶媒の種類や組み合わせにより制御することができ、近年では、「塩濃度」が電解液特性、ひいてはデバイス特性を支配する重要因子であることが報告されている。そこで本研究では、極めて高い濃度で電解質塩を溶解した「濃厚水系電解液」に着目し、金属イオンの溶存状態を分光・散乱実験により分子レベルで調べ、蓄電デバイス用電解液としての特徴を明確にすることを目的とした。</p> <p>第1章では、希薄系で確立している電解質溶液論（特に、イオン溶媒和）を概観し、濃厚電解液を対象とする本研究の目的および意義を明確にした。第2章では、濃厚水系電解液の一般的特徴を明確にするため、モデル系としてLiX塩（X: 非配位性アニオン）からなる1:1電解液を選択し、希薄～超濃厚領域における水溶液の物性と構造を詳細に調べた。結果として、Li塩濃度が4.0 Mという超濃厚領域になると、(1)バルクの水分子がほぼ消失し、対アニオンを介したLi⁺イオンが複数個連結した特殊な多核錯体構造を形成すること、(2)これにより、既存の電解質溶液論では説明できない特殊なイオン伝導機構が発現することが明らかとなった。第3章では、金属イオンを多価金属イオンTi⁴⁺に展開し、高エネルギーX線散乱実験を基軸として、濃厚硫酸水溶液中におけるTi⁴⁺イオン周りの局所構造の定量化を試みた。Ti⁴⁺イオンの最近接にはSO₄²⁻または水分子のO原子が配位した単核錯体（六配位八面体構造）を形成すること、これに加え、Ti⁴⁺イオンがO原子を介して架橋した多核錯体[-Ti⁴⁺-O-Ti⁴⁺]_nが共存することが分かった。第4章では、第3章で議論した濃厚Ti-硫酸水溶液中の溶液構造に及ぼすTiイオンおよび硫酸イオンの濃度依存性、さらに、レドックスフロー電池への応用を視野に入れ、溶液構造に及ぼすTiイオンの価数依存性（Ti⁴⁺およびTi³⁺）を検討した。フロー型2極セルを用いた電気化学的還元によりTi³⁺含有濃厚硫酸水溶液を調製し、</p>	

精密構造解析を進めたところ、 Ti^{3+} イオンにおいても六配位八面体構造を形成することが分かった。これに対して、多核錯体に由来する長距離秩序構造は消失しており、Ti イオンの還元反応 ($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$) により架橋 O 原子のプロトン化が起こり、多核錯体が崩壊することが明らかとなった。第 5 章では、本研究で得られた結論を要約するとともに、濃厚 Ti-硫酸水溶液の蓄電デバイス用電解液としての可能性、実用化に向けた課題について述べた。

公聴会には、学内および学外からおおよそ 20 名の参加者があった。公聴会における主な質問は、1) 研究対象としている濃厚系電解液について、何が一般的特性で、何が特異的なのか、希薄系電解液との本質的な違い等、本研究のキーワードとなる「濃厚化」の意義、2) 形成する金属イオン錯体に関する平衡論的解釈、3) 散乱データ解析、特に、モデルフィッティング解析の妥当性、4) 電気化学反応における錯体構造の影響など、学術的側面から多岐にわたる内容であった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、有効性、実用性ともに優れ、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。論文内容および審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計 2 編)

- 1) Tatsuya Tsurumura, Toru Tanaka, Kazunori Yagi, Masayuki Morita, Yasuo Kameda, Kenta Fujii, “Local structures of titanium-ion complexes in redox flow battery electrolytes as revealed by X-ray scattering with difference analysis”, *J. Mol. Liquids*, 261, 468-472 (2018).
- 2) Tatsuya Tsurumura, Yasushi Hashimoto, Masayuki Morita, Yasuhiro Umebayashi, and Kenta Fujii, “Anion Coordination Characteristics of Ion-pair Complexes in Highly Concentrated Aqueous Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Electrolytes”, *Anal. Sci.*, 35, 289-294 (2019).