

博士論文

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)

2020年3月

鶴村 達也

山口大学大学院創成科学研究科

目次

第 1 章 序論

1.1 水系電解液中の溶液構造	1
1.2 濃厚水系電解液の基礎と応用	4
1.3 Ti イオン含有濃厚水系電解液の可能性	6
1.4 本研究の目的	11

参考文献	12
------	----

第 2 章 Li 塩を用いた超濃厚水系電解液中の多核錯体形成

2.1 緒言	15
2.2 実験方法	
2.2.1 試料溶液の調製	17
2.2.2 ラマン分光法	17
2.2.3 イオン伝導度と粘度測定	18
2.2.4 密度汎関数法(DFT)計算	19
2.3 ラマン分光と DFT 計算による TFSA アニオン配位構造解析	20
2.4 水系 LiTFSA 電解液の輸送特性 (イオン伝導度および粘度)	29
2.5 結論	32

参考文献	33
第 3 章 差分解析法を用いた X 線散乱法による Ti イオン 錯体の局所構造解析	
3.1 緒言	37
3.2 実験方法	
3.2.1 試料溶液の調製	39
3.2.2 高エネルギー X 線全散乱実験(HEXTS)	39
3.3 差分 X 線構造因子 $\Delta S(Q)$ の算出	41
3.4 差分動径分布関数 $\Delta G(r)$ による Ti イオン周りの局所構造解析	43
3.5 結論	49
参考文献	50
第 4 章 濃厚水系電解液中の Ti^{4+}/Ti^{3+} 錯体の溶液構造解析	
4.1 緒言	52
4.2 実験方法	
4.2.1 試料溶液の調製	
4.2.2 イオン伝導度と粘度測定	
4.2.3 ラマン分光測定	

4.2.4 高エネルギーX線散乱法(HEXTS)

4.3 溶液構造に及ぼす Ti イオンおよび SO₄ イオンの濃度依存性

4.4 Ti⁴⁺/Ti³⁺錯体中の多核錯体の構造変化

4.5 結論

参考文献

第5章 総括

5.1 本論文のまとめ

5.2 今後の課題

謝辞

第 1 章 序論

1.1 水系電解液中の溶液構造

水系電解液の溶液構造はこれまでにいくつかの古典的なモデルが提案されてきた。その中でも、Frank と Wen が提唱した溶媒和(水和)構造モデルは典型的なモデルとしてよく知られている[1,2]。その水和モデルを Fig. 1-1 に示す。A 領域の水分子はイオンに強く束縛（水和）され、一定の配向構造を取るため、水分子の運動は純水中(バルク)に比べて強く制限されている。A 領域を超えた B 領域は二次水和圏に対応する。この領域では水分子はイオンと直接接触しておらず、主に溶媒(水)の双極子とイオンの間に生じる弱い静電的相互作用を通じて束縛されている。一方、イオンから十分離れた D 領域では、イオンからの影響は受けず、バルクの水分子と同じ挙動を示す。また、B 領域と D 領域の間で生じるエネルギーギャップを緩和するため不規則に配列した C 領域が存在する。C 領域の水分子は、水分子同士の水素結合によってある程度動きが制限された D 領域の水分子より、束縛が弱くなるため運動性が高い。

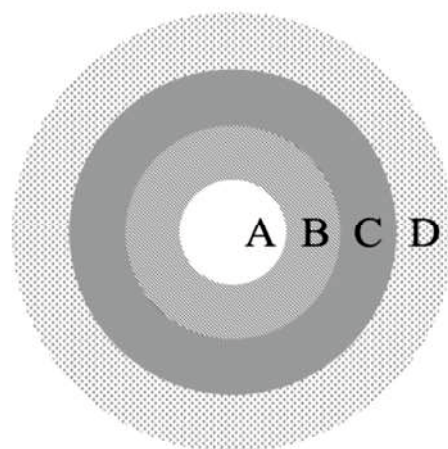


Fig. 1-1. Frank and Wen's hydration model.

電解液中のイオンの状態は、イオンサイズ、原子価及び溶媒の物理的性質に依存する。例えば、水溶液中では Fig.1-2 に示すような溶媒和錯体やイオン対を形成する[3]。後者については、Bjerrum や Yokoyama-Yamatera らが唱えたイオン会合定数、 K_A によって分類することができ、 K_A が大きいほどイオンは会合していることを示す[2]。

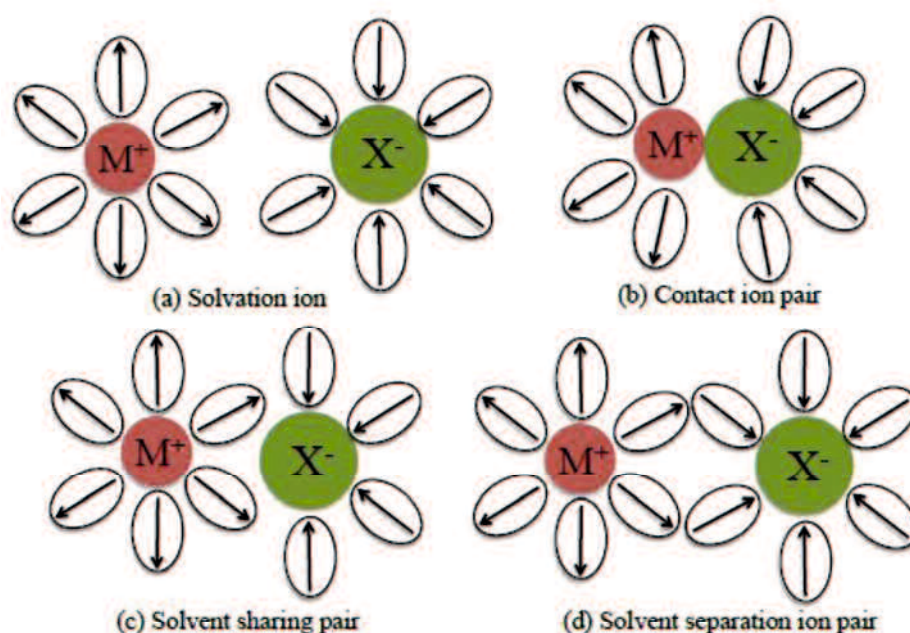


Fig. 1-2. Solvation ion structure and ion-pair in electrolyte solution.

イオン(ここでは主に金属イオン)への溶媒和力は、溶媒分子の電子対供与能(Guttman's donor number: D_N)によって定量化されており、電解液中の塩解離能を予測するよい指標となる。 D_N を用いると、複数の溶媒分子からなる混合溶媒中における溶媒和(配位)選択性を定性的に説明することができる[4]。例えば、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF; $D_N = 26.6$)とアセトニトリル(AN; $D_N = 14.1$)の混合溶媒中に特定の金属イオンが溶解した場合、 D_N が大きいDMF分子が優先的に金属イオンへ溶媒和する。一方で、電子対受容能(A_M)も「アニオン」溶媒和の観点から重要な指標である。水は非常に極性の高いプロトン性溶媒であり、高い電

子対供与能と受容能を有している($D_N=26.6, A_N=55$)。従って、水系電解液では、金属イオンの溶媒和だけでなくアニオンへの溶媒和も考慮する必要がある。

金属イオンが溶解する水系電解液の溶液構造は様々な分析方法によって研究されている[1, 5-7]。例えば、電解液の構造に関する巨視的な情報(イオンの輸送特性)は、イオン伝導度や粘度によって定性的に理解することができる。これに対して、分子レベルの局所的な情報は NMR、紫外可視(UV-Vis)分光法、赤外/ラマン分光法、X 線/中性子散乱などの分光技術や MD シミュレーションや量子化学計算などの計算化学によって調べることができる。これらの手法により、希薄溶液では種々の金属イオンの溶液構造が決定されているが、複雑かつ特異的な相互作用からなる「濃厚電解液」の溶液構造については十分に解明されていない点が多い。

1.2 濃厚水系電解液の基礎と応用

現在、モバイルバッテリーとして広く普及しているリチウムイオン電池(LIBs)の電解液には、エチレンカーボネート(EC)などの環状カーボネートとジメチルカーボネート(DMC)などの直鎖カーボネートを含むカーボネート系溶媒が用いられている[8, 9]。これは、酸化側の電位窓が比較的広いことに加えて、Liイオンがグラファイト負極に挿入する低い電位において連続的な還元分解を抑制できるためである。これは、初回の充電過程において負極表面で溶媒分子の還元分解・重合により形成される不動態保護被膜(solid electrolyte interface: SEI)によるものであり、SEI形成後(2サイクル目以降)は電解液の還元分解が劇的に抑制される。こうした背景から、LIBsに用いることのできる溶媒はカーボネート系溶媒のみ、という常識が根付いていた。

近年、リチウム塩を高濃度(3 M 以上)に溶解した「超濃厚電解液」において、グラファイト負極上でカーボネート系溶媒を使わずに可逆的な挿入・脱離反応が進行することが報告された[10-12]。山田らは[10]、LiTFSA 塩[TFSA: ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド]をANに溶解した超濃厚電解液の特徴を以下のようにまとめている。(1)Li 塩濃度が超濃厚になるとバルク中に存在する遊離の溶媒分子が完全に消失し、非配位性である TFSA が Li イオンに配位したイオン対を形成する(Fig. 1-3)。(2)イオン対が複数個連結した特殊な多核錯体構造を形成することで、電解液の電気化学安定性や化学的反応性が大幅に向上する。電解液の濃厚化によって生じるこのような挙動は水系電解液でも報告されている[12, 13]。

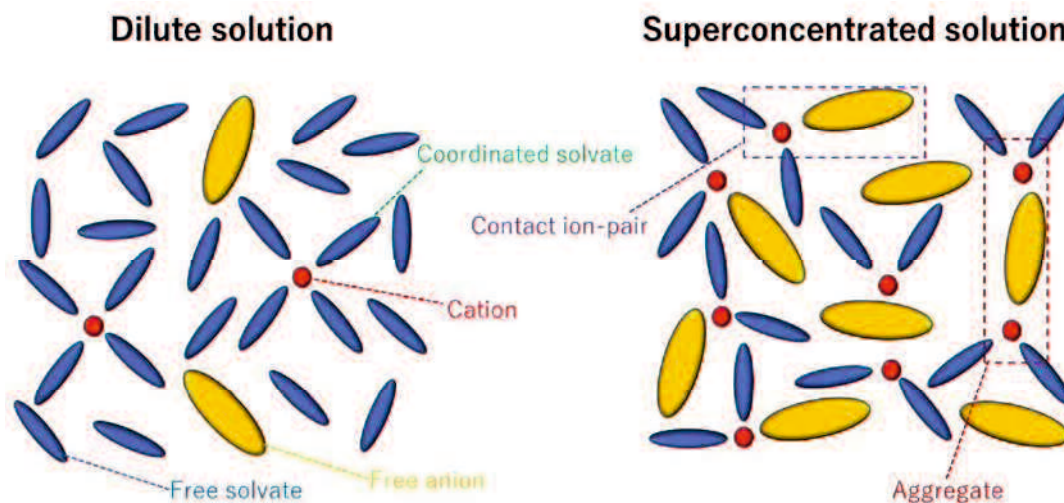


Fig. 1-3. Illustrations of solution structures in a conventional dilute solution and a salt-concentrated solution.

希薄系水溶液は一般的に、酸化側では酸素ガスの発生を伴う酸化分解、還元側では水素ガス発生を伴う還元分解が生じるため電位窓は 1.23 V と狭く、仮に分解反応が遅い電極や水溶液中の pH によって生じる過電圧を考慮しても電位窓は 1.5 V 程度であり他の有機溶媒に比べて、電気化学安定性が乏しい。そのため、電池などの蓄電デバイスの電解液に適応する場合、作動電圧は 1.5 V 程度に制限され、LIBs の電解液には適さない。しかしながら、近年 LiTFSI 塩を水に高濃度に溶解し、「超濃厚電解液」を調製することで電位窓は 3.0 V 以上まで拡大し、水系電解液を用いた 3 V 級 LIBs が構築できるとの報告もされている[12, 13]。

このように、極めて高い濃度で電解質塩を溶解した水系電解液「超濃厚水系電解液」は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機能性材料の研究・開発は日々進展している。超濃厚水系電解液に関する分子レベルの構造化学的研究はこれらの材料開発の指針を示すことができる。

1.3 Ti イオン含有濃厚水系電解液の可能性

濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液は、酸化チタン(TiO₂)の工業的生産方法のひとつである「硫酸法」における起点物質であり、加水分解反応によって最終的に TiO₂ を得る [14]。ここで、「硫酸法」の概略を Fig. 1-4 に示す。原料鉱石であるイルメナイト 鉱石(FeTiO₃)を熱濃硫酸で溶解した後、溶解度の違いを利用して Fe イオンを硫酸塩(FeSO₄·7H₂O)として取り出し、4 価の Ti イオンが高濃度に溶解した硫酸水溶液(濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液)を得る。この濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液の加水分解反応により得られる含水酸化チタン[TiO(OH)₂]を乾燥・焼成することで TiO₂ を得る。TiO₂ は白色顔料や光触媒材料、UV カット材料(化粧品)など様々な分野で広く用いられており、用途によって求められる粒子径や結晶性が異なる。そのため、これらの物性を制御する技術は工業分野において非常に重要である。TiO₂ の一次粒子径や粒度分布、結晶性に大きな影響を与える TiO(OH)₂ の性状は、加水分解反応時の温度や結晶核の存在の有無等に加えて、長年の製造ノウハウから濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中の Ti イオン濃度(c_{Ti})や SO₄ 濃度(c_{SO_4})、その濃度比によって影響を受けることが知られている。しかしながら、これを説明する濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中のイオンの溶存状態や TiO(OH)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 [14-16]。また、アニオンを SO₄ から Cl に変更した濃厚 Ti 塩酸水溶液中で加水分解反応を進行させるとルチル型の TiO₂ が選択的に得られることも古くから知られている [17]。前項で述べたように、溶液中で働く様々な相互作用が「濃厚化」により大きく変化し、多核錯体等の特殊構造を形成する。したがって、濃厚 Ti-水溶液中の Ti イオンの溶存状態を理解することは、高機能 TiO₂ の精密合成の指針となる。

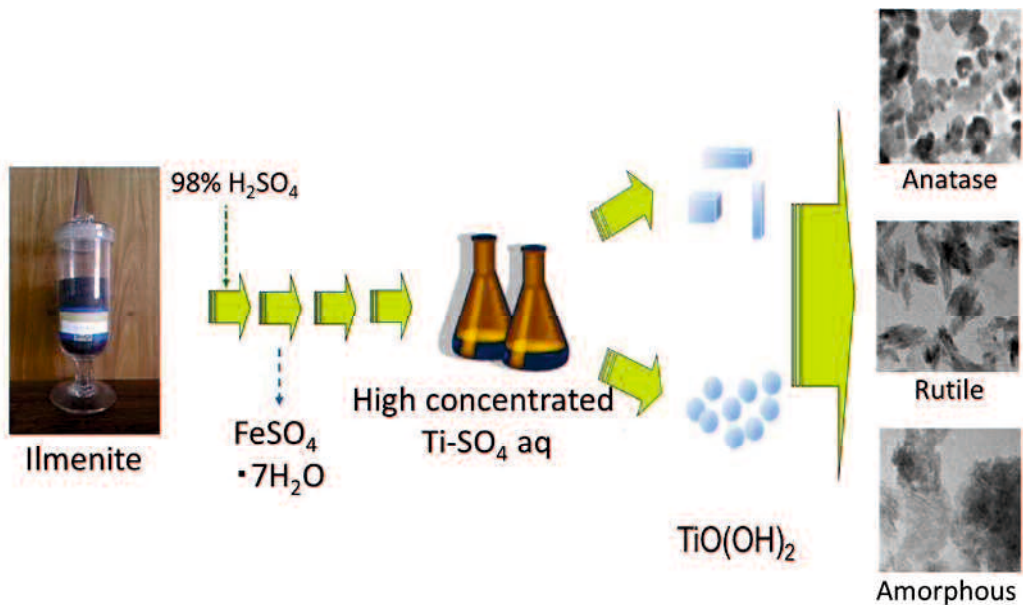


Fig. 1-4. Outline of TiO₂ production process by "sulfuric acid method".

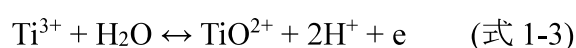
濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液は Ti 濃度(c_{Ti})や硫酸イオン濃度(c_{SO_4})によって溶液の経時安定性が変化する。特に、 c_{SO_4} に強く影響を受けることが分かっており、 c_{SO_4} が低い環境では常温で溶液状態を数週間から数ヶ月間維持した後、徐々に加水分解反応が進行して TiO(OH)₂ が生成する(式 1-1)。一方、 c_{SO_4} が十分高い溶液においては、数週間後には式 1-2 の反応が進行することで硫酸チタニル二水和物 (TiOSO₄ · 2H₂O) が生成する。加えて、適度な c_{Ti} や c_{SO_4} に調節することで溶液の状態を長期間維持することから、このような挙動は、溶液中の Ti イオンの溶存環境が c_{Ti} や c_{SO_4} により時々刻々と変化していることを示唆している。

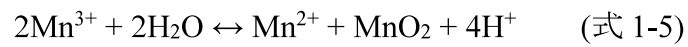
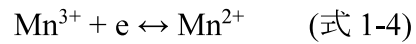


さらに最近では、この濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液をレドックスフロー電池(RFBs)用

の新規電解液として利用する研究も盛んに行われている(Fig. 1-5) [18, 19]。太陽光や風力発電に代表される再生可能エネルギーは気象条件等によって発電量が左右される電力である。RFBs は再生可能エネルギーを有効利用するための大規模蓄電池として着目されており、以下の特徴を有する。(1)電解液中の金属イオンの価数変化によって充放電が進行するため、充放電に伴う活物質の劣化がなく長寿命である。(2)電解液に水溶液を使用するため、LIBs や NAS 電池などに比べて、大型化における安全性が優れている。(1)の特徴から、電池のエネルギー密度が電解液中の金属イオン濃度に直接関係するため、濃厚水溶液の制御が重要となる。RFB 用電解液では、硫酸水溶液中にバナジウムイオンを溶解した電解液が主流である。バナジウム系電解液において、濃厚化(>2 M)に伴い反応性が変化し、電池特性に影響を与えるとの報告がある[20]。近年では、濃厚化による電気化学的性質の変化を理解するため、濃厚バナジウム硫酸水溶液中の分子レベルでの溶液構造研究も行われている[21, 22]。その一方で、バナジウムは市場価格の変動が大きく、資源的にも乏しい背景から、大規模蓄電池の普及とコスト低減のために代替材料の開発が進んでいる。

そこで、資源的に有利でかつ比較的安価な Ti と Mn を組み合わせた濃厚 Ti-Mn-H₂SO₄ 水溶液を RFBs の電解液に用いた研究が進んでいる。この濃厚 Ti-Mn-H₂SO₄ 水溶液は、RFBs の負極側で Ti⁴/Ti³⁺レドックス対からなる式 1-3 の半電池反応が起こり、正極側では Mn²⁺/Mn³⁺レドックス対からなる式 1-4 の半電池反応が起こる。正極側の充電時に生成する Mn³⁺は一般的に水溶液中で不安定であり、式 1-5 に示す不均化反応が進行して二酸化マンガン MnO₂ が析出することが古くから知られている[18, 23]。これは RFBs にとって致命的な問題である。





しかしながら、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中で式 1-4 の反応を行うと不均化反応が抑制され、RFBs の電解液として使用することができる[18, 19]。この不均化反応抑制機構について、溶液構造の観点から検討した報告もなされており[23]、濃厚 Ti-硫酸水溶液中の Ti イオンの溶存状態解明は RFBs の電池性能向上に向けた設計指針の提案や Mn の不均化反応抑制機構の解明に繋がる。

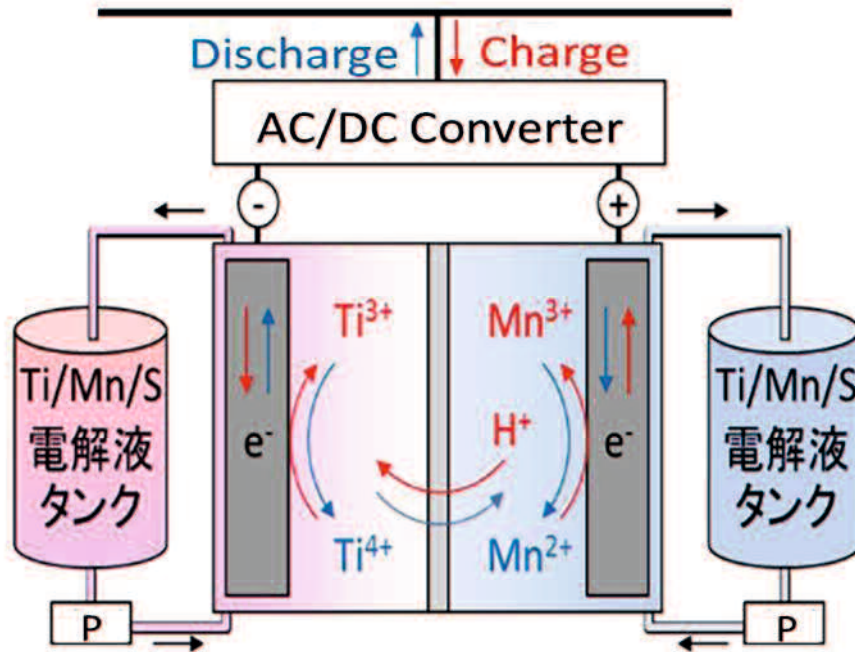


Fig. 1-5. Whole view of RFBs (by Sumitomo Electric Industries) and schematic diagram.

1.4 本研究の目的

近年、濃厚溶液が有する特徴に対する関心は蓄電デバイス材料分野を中心に高まっており、Li イオンなどの系で特異的な物性と特徴的な構造に関する知見が深まっている。しかしながら、濃厚溶液の全容把握には至っていない。さらに、Ti のような遷移金属の濃厚溶液に関する研究例が皆無である。

そこで本研究では、濃厚 Ti-硫酸水溶液中における 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 Ti-硫酸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 2 章では、濃厚水系電解液の一般特性を明確にすること目的として、シンプルなモデル系として LiTfSA の 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-構造相関を詳細に調べた。

第 3 章では、金属イオンを多価遷移金属イオン Ti^{4+} に展開し、放射光施設を利用した高エネルギー X 線全散乱実験 (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。

第 4 章では、第 3 章で議論した濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液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 (Ti^{4+} および Ti^{3+}) も検討した。

参考文献

- [1] Burgess, J., *Ions in Solution, 2nd Ed.*; Horwood Publishing, (1999).
- [2] 横山晴彦、田端正明編著、錯体の溶液化学、三共出版 (2012).
- [3] 金村聖志編著、ハイブリッド自動車リチウムイオン電池、第II部 日刊工業出版社 (2015).
- [4] GUTMANN, V., Empirical Parameters for Donor and Acceptor Properties of Solvents, *Electrochemical Acta* **21**, (1976) 661-670.
- [5] H. Kanno, Hydrations of Metal Ions in Aqueous Electrolyte Solutions: A Raman Study, *J. Phys. Chem.*, **92**, (1988) 4232-4236.
- [6] Y. Kameda, K. Sugawara, T. Usuki, O. Uemura, Hydration Structure of Na⁺ in Concentrated Aqueous Solutions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, (1998) 2769-2776.
- [7] Bock, C. W.; Markham, G. D.; Katz, A. K.; Glusker, J. P., The Arrangement of First- and Second-Shell Water Molecules around Metal Ions: Effects of Charge and Size, *Theor. Chem. Acc.*, **115**, (2006) 100-112.
- [8] R. Fong, U. v. Sacken, J. R. Dahn, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 2009-2013.
- [9] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, Recent Studies on the Correlation between Surface Chemistry, Morphology, Three-Dimensional Structures and Performance of Li and Li-C Intercalation Anodes in Several Important Electrolyte Systems. *J. Power Sources*, **68**, (1997) 91-98.
- [10] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, Unusual stability of acetonitrile-based superconcentrated electrolytes for fast-charging lithium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 5039-5046.
- [11] K. Sodeyama, Y. Yamada, K. Aikawa, A. Yamada, Y. Tateyama, Sacrificial Anion Reduction Mechanism for Electrochemical Stability Improvement in Highly Concentrated Li-Salt Electrolyte, *J.*

Phys. Chem. C, **118** (2014) 14091-14097.

[12] O. Borodin, L. Suo, M. Gobet, X. Ren, F. Wang, A. Faraone, J. Peng, M. Olguin, M. Schroeder, M. S. Ding, E. Gobrogge, A.W. Cresce, S. Munoz, J. A. Dura, S. Greenbaum, C. Wang, K. Xu, Liquid Structure with Nano-Heterogeneity Promotes Cationic Transport in Concentrated Electrolytes, *ACS Nano*, **11** (2017) 10462-10471.

[13] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, "Water-insalt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, *Science*, **350** (2015) 938-943.

[14]清野 学、酸化チタン研究会著、第2版 酸化チタン—物性と応用技術、技報堂出版 (2017)

[15]酒井 登、吉川 克爾、鈴木森夫、小橋進吉著、硫酸チタン溶液の加水分解、工業化学雑誌、**64**, (1961) 613-618

[16] W. Wang, Y. Liu, T. Xue, J. Li, D. Chen, T. Qi, Mechanism and Kinetics of Titanium Hydrolysis in Concentrated Titanyl Sulfate Solution Based on Infrared and Raman Spectra, *Chemical Engineering Science*, **134**, (2015) 196-204.

[17]舟木 好右衛門、佐伯 雄三、TiCl₄の加水分解によるTiO₂の製造に関する研究、工業化学雑誌、**59**, (1956) 1291-1295

[18] Y.R. Dong, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi, T. Shigematsu, A Novel Titanium/Manganese Redox Flow Battery, *ECS Trans.*, **69** (2015) 59-67.

[19] Y.R. Dong, Y. Kawagoe, K. Itou, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi, T. Shigematsu, Improved Performance of Ti/Mn Redox Flow Battery by Thermally Treated Carbon Paper Electrodes, *ECS Trans.*, **75** (2017) 27-35.

[20] M. S. Kazacos, C. Menictas, M. Kazacos, Thermal Stability of Concentrated V(V) Electrolytes in the Vanadium Redox Cell, *ECS.*, **143** (1996) L86-L88

[21] C. Choi, S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H.-y. Jung, J.H. Yang, H.-T. Kim, A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries, *Renew. Sust. Energ. Rev.*

69 (2017) 263–274.

[22] M. Vijiyakumr, L. Li, G. Graff, J. Liu, H. Zhang, Z. Yang, J. Z. Hu, Towards understanding the poor thermal stability of V^{5+} electrolyte solution in Vanadium Redox Flow Batteries, *J. Power Sources*, **196**, (2011) 3669-3672.

[23] Y. Saito, K. Tokuda, H. Inoue, A. Masuno, Structural Analysis for Sulfuric Acid Solutions Using X-ray Scattering Measurement and Molecular Dynamics Simulation, *bulletin of the Ceramic Society of Japan*, **52**, (2017) 365-368.

第2章 Li 塩を用いた超濃厚水系電解液中の多核錯体形成

2.1 緒言

電解質塩の濃度は、LIBs をはじめとする電気化学デバイスの性能を左右する重要な因子の一つである[1-3]。有機電解液を使用した従来型 LIBs の場合、電池の出力特性を確保するために、Li 塩濃度(c_{Li})はイオン伝導度が最大となる 1 M 程度で最適化されている[4]。序論で述べたとおり、塩濃度を極限まで高めた「濃厚電解液」は、有機溶媒[5-9]及び水系[10-13]の両方で適応でき、可逆的に作動する LIBs 電解液を実現する。ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(TFSA)は典型的な非配位性アニオンであり、溶液中で金属イオンへの配位(イオン対形成)が起こり難い。したがって、TFSA からなる電解質塩の飽和溶解度は極めて高く、濃厚電解液の Li 塩対イオンとして一般的に選択される。当研究室では、大きな電子供与性を有する *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF: $D_{\text{N}} = 26.6$)をモデル溶媒とした濃厚 LiTFSA 電解液中での Li イオン錯体の構造特性を報告している[14]。実験(Raman 分光および高エネルギー X 線全散乱)と計算化学(DFT 計算および MD シミュレーション)による体系的な研究から、(1)濃厚領域($c_{\text{Li}} > 2 \text{ M}$)では、DMF と TFSA の両方が Li イオンに配位した Li イオン多核錯体 $[\text{Li}^+ \cdots \text{TFSA}^- \cdots \text{Li}^+]_n$ を形成すること、(2)形成した多核錯体は、電解液の電気化学的安定性とイオン伝導機構に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている[5, 15]。

本章では、濃厚「水系」電解液の一般的な特徴を明確にすることを目的として LiTFSA 塩からなる 1:1 電解液をモデル系として選択した。希薄～超濃厚領域における水系 LiTFSA 電解液の物性と構造、これらの相関関係を詳細に議論した。特に、濃厚領域で特異的に形成するイオン対錯体の TFSA 配位状態とイオン伝

導特性に関する Li 塩濃度(c_{Li})依存性に着目した。

2.2 実験方法

2.2.1 試料溶液の調製

LiTFSA(関東化学:電池グレード)は、373 K で 100 時間の真空乾燥処理を施した。試料溶液は、乾燥処理した LiTFSA をイオン交換水に溶解し、必要なモル濃度に調製することで得た。Table 2-1 に H₂O 中の LiTFSA のモル濃度(c_{Li})、モル分率(x_{LiTFSA})と密度(d)を示す。

Table 2-1 Li salt concentration(c_{Li}), mole fraction(x_{LiTFSA}) and density(d) values of sample solutions.

c_{Li} / M	x_{Li}	$d / g\ cm^{-3}$ (298 K)
1.0	0.02	1.1444
2.0	0.05	1.2885
3.0	0.09	1.4255
3.5	0.11	1.4980
4.0	0.14	1.5653
4.3	0.17	1.6039
4.6	0.20	1.6456
5.0	0.26	1.6946
5.2	0.29	1.7257

2.2.2 ラマン分光法

ラマン分光測定は室温で波長分散型ラマン分光計 (Jasco, NRS-3100)にて実施

した。レーザー波長は 532.2 nm、10 mW のレーザー出力にて 64 回の積算を行うことで S/N 比が十分高いスペクトルを得た。石英セル(光路長 1 cm)に測定試料を導入し、室温にて測定を行った。得られたラマンスペクトルは、非線形最小二乗法によるピーク分離解析を行い、それぞれ単一のラマンバンドを抽出した。ラマンバンドは pseudo-Voigt 関数で表せられると仮定した。

$$f\nu(\nu) = \gamma f_L(\nu) + (1 - \gamma) f_G(\nu) \quad (2-1)$$

ここで、 $f_L(\nu)$ と $f_G(\nu)$ はそれぞれローレンツ関数及びガウス関数を表し、 γ ($0 < \gamma < 1$)はローレンツ成分の割合を表す。ラマンバンドの面積強度 I は式 2-2 によって見積もった。

$$I = \gamma I_L + (1 - \gamma) I_G \quad (2-2)$$

ここで、 I_L と I_G はそれぞれローレンツ成分とガウス成分の積分強度を示す[35, 36]。Li イオンに配位していないバルク中の TFSA (free TFSA) と Li イオンに結合した TFSA (bound TFSA) のラマン散乱強度(I_f と I_b)は、ラマン散乱係数をそれぞれ J_f と J_b とした場合に $I_f = J_f c_f$ と $I_b = J_b c_b$ で表すことができる。ここで c_f と c_b は free TFSA 及び bound TFSA の濃度である。総 TFSA 濃度 c_T は、物質収支を考慮すると式 2-3 で表すことができる。

$$c_T = c_f + c_b \quad (2-3)$$

2.2.3 イオン伝導度と粘度測定

イオン伝導度は周波数応答アナライザー(Solartron, SI-1260)を用いて 100 kHz ~10 mHz の周波数範囲で交流インピーダンス法によって測定した。測定には白金電極を備えたセルを使用し、セル定数は 0.01 M、0.1 M および 1.0 M KCl 水溶液によって決定した。粘度はコーン状ディスク型回転粘度計(Brookfield, DV-I Prime viscometer)によって測定した。イオン伝導度と粘度は 298 K にて実施した。

2.2.4 密度汎関数法(DFT)計算

DFT 計算は Gaussian 09 を使用して実行した[16]。B3LYP/6-311G**レベルで TFSA アニオン(cis 配座異性体[38, 39])および各種 Li イオン錯体の構造最適化を行い、基準振動解析を行うことで理論ラマンバンドを計算した。

2.3 ラマン分光と DFT 計算による TFSA アニオン配位構造解析

水系 LiTFSA 電解液($c_{\text{Li}} = 0\sim 5.2 \text{ M}$)に対して得られた $700\text{--}790 \text{ cm}^{-1}$ 範囲のラマンスペクトルを Fig. 2-1(a)に示す。 c_{Li} が低い領域($<3.0 \text{ M}$)で観測された 745.2 cm^{-1} のピークは、バルク中の TFSA(即ち free TFSA)の S–N–S 対称伸縮振動と CF_3 の変角振動のカップリングモード [$\delta_s(\text{CF}_3) + \nu_s(\text{SNS})$]に帰属される[17]。 $c_{\text{Li}} < 3.0 \text{ M}$ までの領域では、ピーク強度は c_{Li} に対して直線的に増加し、ピーク位置の変化は見られなかった。これは、低い c_{Li} 領域($<3.0 \text{ M}$)では、TFSA が Li イオンに配位していないことを示唆している。つまり、Li イオンは H_2O によって完全に溶媒和された $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 錯体を形成し、 $\text{Li}^+\cdots\text{TFSA}^-$ のようなイオン対は形成していない。Fig. 2-1(a)の赤線で強調した $c_{\text{Li}} > 3.0 \text{ M}$ 領域では、さらなるピーク強度増加に加えて、ピーク位置が高波数側へ徐々にシフトした。 c_{Li} に対してピーク位置をプロットした Fig. 2-1(b)から、ピークシフトは 3.0 M 付近から始まり、最高濃度・ $c_{\text{Li}} = 5.2 \text{ M}$ で 749.0 cm^{-1} までシフトしていることがわかる。Fig. 2-2(a)及び 2-2(b) 示す TFSA 由来の S=O 振動モード(1130 cm^{-1} 付近)についても同様の挙動が観測された。これら 3.0 M 付近から起こるピークシフトは、TFSA が Li イオンに配位し、イオン対を形成することを示唆している。

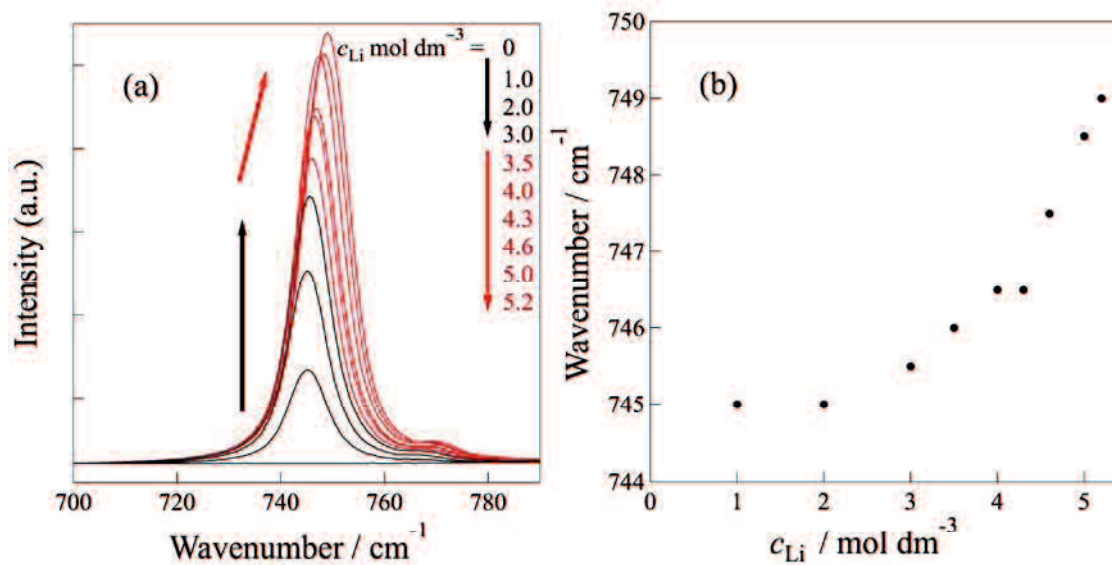


Fig. 2-1. (a) Raman spectra observed for aqueous LiTFSA solutions ($c_{Li} = 0$ -5.2 M) and (b) their peak positions plotted against c_{Li}

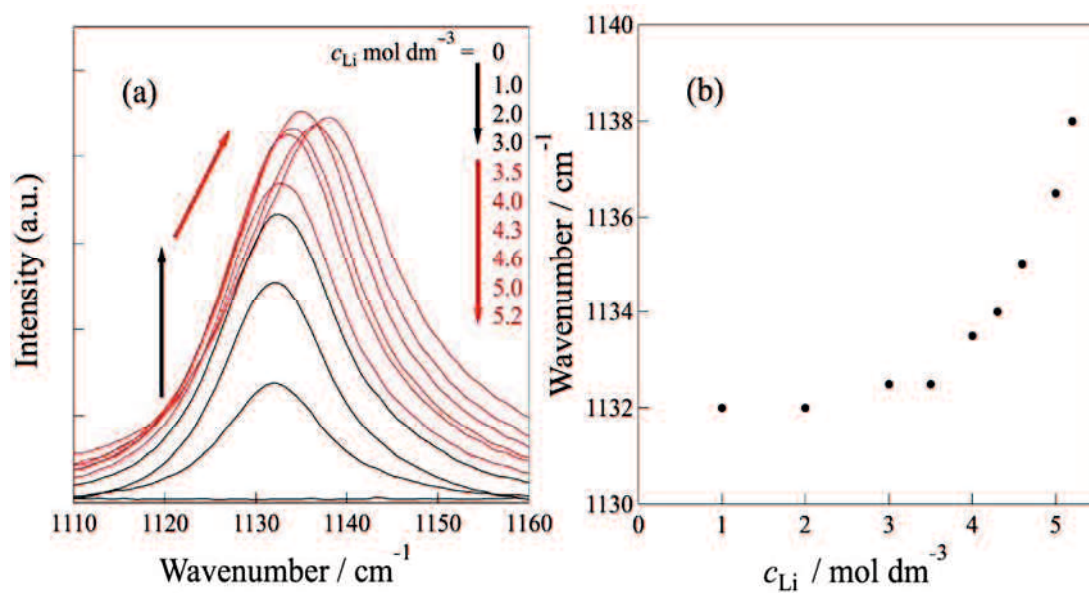


Fig. 2-2. (a) Raman spectra (1100-1160 cm⁻¹ range) observed for aqueous LiTFSA solutions ($c_{Li} = 0$ -5.2 M) and (b) their peak positions plotted against c_{Li} .

Li イオンの溶媒和やイオン対形成に関する c_{Li} 依存性を詳細に議論するために、得られたラマンスペクトルに対して非線形最小二乗法によるピーク分離解析を実施した。700–790 cm^{-1} における(a) 1.0 M、(b) 3.5 M および(c) 5.0 M 溶液でのピーク分離の結果を Fig. 2-3 に示す。 $c_{\text{Li}} = 1.0$ M 溶液(Fig. 2-3(a))では、free TFSA に対応する 1 つの成分(745.2 cm^{-1})のみで実測スペクトルを再現できた。 $c_{\text{Li}} = 3.5$ M 溶液 (Fig. 2-3(b))では、745.2 と 748.4 cm^{-1} の 2 つの成分(前者は free TFSA、後者は bound TFSA)に分離でき、これらの波数差($\Delta\nu = 3.2$ cm^{-1})は LiTFSA を溶解したイオン液体電解液系の値 ($\Delta\nu = 5\text{--}6$ cm^{-1})[18-22]に比べて小さかった。これは、TFSA アニオンの配位様式 (単座配位 TFSA および二座配位 TFSA) の違いによるものであり、詳細は後半 (DFT 計算) にて議論する。さらに濃厚化した

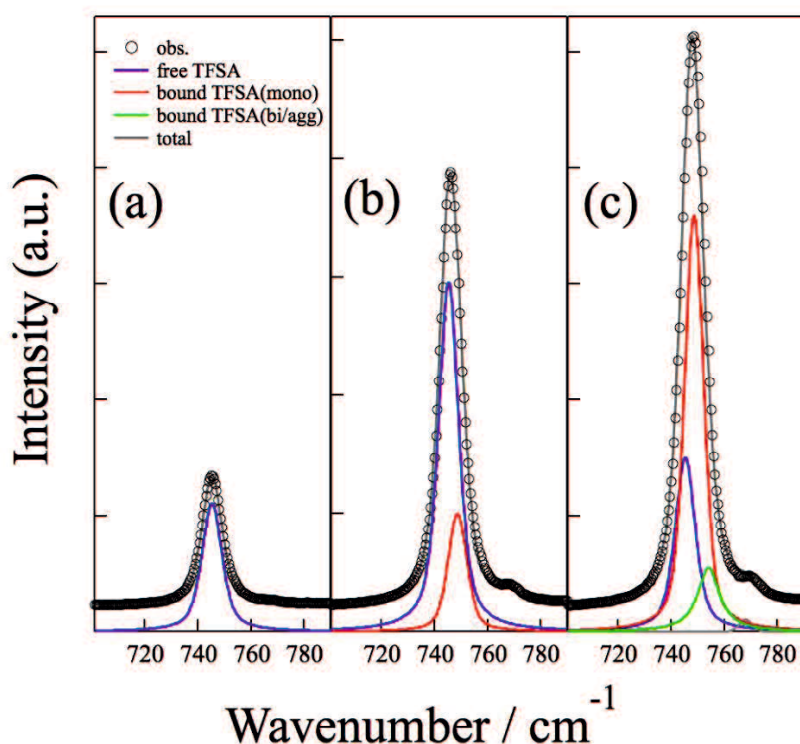


Fig. 2-3. Typical curve-fitting results for $c_{\text{Li}} =$ (a) 1.0 M, (b) 3.5 M, (c) 5.0 M solutions. The deconvoluted bands shown by solid blue, red, and green lines correspond to the free TFSA, bound mono-TFSA, and bound bi-TFSA component, respectively.

$c_{\text{Li}} = 5.0 \text{ M}$ 溶液 (Fig. 2-3(c))では、1つの free TFSA と 2つの bound TFSA に対応する 3つの成分(745.2、748.4 および 751.0 cm^{-1})を仮定することで実測スペクトルをよく再現できた。これは、濃厚電解液中で複数の TFSA 配位様式が共存し、複雑な Li イオン錯体 (すなわち、多核錯体) を形成していることを示唆している。これらのラマンバンドの成分帰属を行うため、いくつかの Li イオン錯体に対して DFT 計算を行った。free TFSA (孤立 TFSA)、単座配位 TFSA(mono-TFSA) を含む $[\text{Li}(\text{mono-TFSA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ 錯体、二座配位 TFSA (bi-TFSA) を含む $[\text{Li}(\text{bi-TFSA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ 錯体に対して DFT 計算を行った。得られた理論ラマンバンドおよび最安定構造を Fig. 2-4 に示す。TFSA 由来の振動モード $[\delta_s(\text{CF}_3) + \nu_s(\text{SNS})]$ に対応する理論ラマンバンドは、free TFSA < mono-TFSA < bi-TFSA の順に高波数側に位置していることがわかる。また、 $\text{Li}(\text{TFSA})_l(\text{H}_2\text{O})_m \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ のような第二水圏を考慮した場合(Fig. 2-5)についても同じ傾向 (mono-TFSA < bi-TFSA) を示した。したがって、実験的に得られた 748.4 cm^{-1} 付近と 751.0 cm^{-1} 付近のラマンバンドは、それぞれ mono-TFSA と bi-TFSA(または多核化した TFSA)に帰属できると結論付けた。

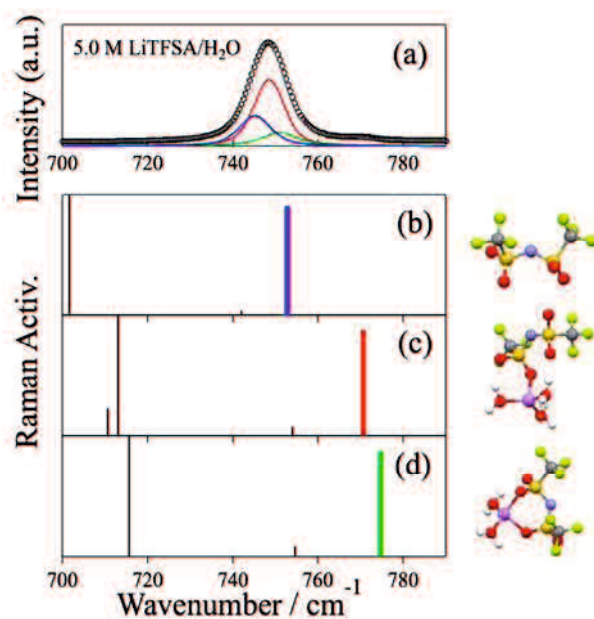


Fig. 2-4. (a) The observed Raman spectrum for $c_{\text{Li}} = 5.0$ M solution and theoretical Raman bands for (b) isolated TFSA anion, (c) [Li(mono-TFSA)(H₂O)₃] complex, (d) [Li(bi-TFSA)(H₂O)₂] complex by DFT calculations.

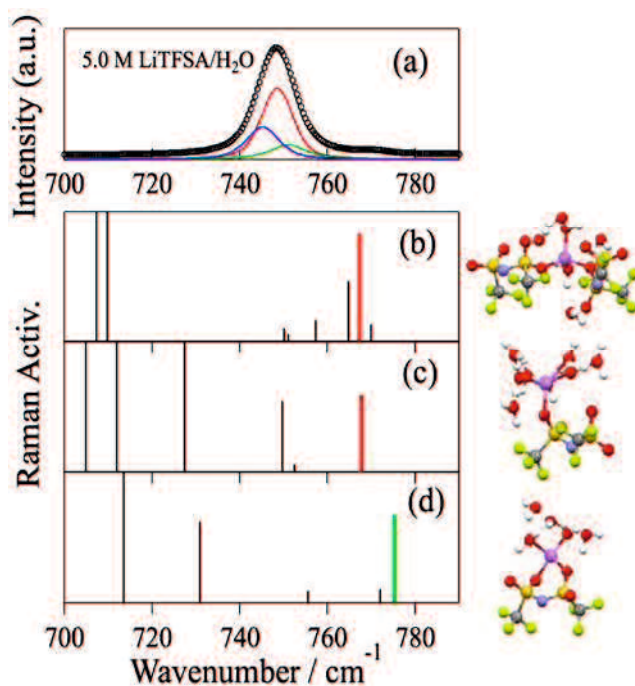


Fig. 2-5. (a) The observed Raman spectrum for $c_{\text{Li}} = 5.0$ M solution and theoretical Raman bands for (b) Li(mono-TFSA)₂(H₂O)₂⋯(H₂O)_n, (c) [Li(mono-TFSA)(H₂O)₃⋯(H₂O)_n], (d) Li(bi-TFSA)(H₂O)₂⋯(H₂O)_n complexes by DFT calculations.

TFSA の総濃度 c_T は $c_T = c_f + c_b$ (式 2-3) で表すことができ、free TFSA の積分強度は $I_f = J_{cf}$ である。上述の通り、低 c_{Li} 領域 (<3.0 M) では、TFSA は Li イオンとイオン対を形成せず free TFSA として存在しているため $c_{Li} = c_f$ の関係となる。したがって、低 c_{Li} 領域における I_f vs c_{Li} プロット (Fig. 2-6) の傾きから J_f (TFSA) を実験的に決定することができる。 $c_{Li} = 3.0 \sim 4.0$ M の範囲においては、TFSA は Li イオンに単座配位 (mono-TFSA) で結合しているため、この濃度範囲では $c_{b(\text{mono})} = c_T - c_f$ の関係から mono-TFSA 濃度を決定することができ、 $I_{b(\text{mono})} = J_{b(\text{mono})} c_{b(\text{mono})}$ より $J_{b(\text{mono})}$ を決定できる。mono-TFSA と bi-TFSA (または、多核錯体中の TFSA) が共存する $c_{Li} > 4.0$ M の領域では、bi-TFSA 濃度 $c_{b(\text{bi/agg})}$ は次の関係式により計算できる： $c_{b(\text{bi/agg})} = c_T - c_f - c_{b(\text{mono})}$ 。これらの方法で決定した free TFSA、mono-TFSA および bi-TFSA の濃度分布を Fig. 2-7 に、全 TFSA 濃度に対する各 TFSA 種の生成分布 (すなわち、 c_f/c_T 、 $c_{b(\text{mono})}/c_T$ および $c_{b(\text{bi/agg})}/c_T$) を Fig. 2-8 に示す。Fig. 2-8 を見ると、低 c_{Li} 領域 (<3.0 M) では、TFSA は free TFSA としてのみ存在し、Li イオンは水和錯体 $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ として存在する。free TFSA 種の割合は、 $c_{Li} \sim 3.0$ M を超える濃度点から減少し始め、これに伴い mono-TFSA 種の割合が増加し始める。さらに $c_{Li} > 4.2$ M の超濃厚領域になると bi-TFSA 種が現れ、free TFSA、mono-TFSA および bi-TFSA の 3 種が共存する。したがって、超濃厚領域では、Li イオンは mono-TFSA や bi-TFSA、さらに水分子を配位子とする複雑錯体を形成することが示唆された。

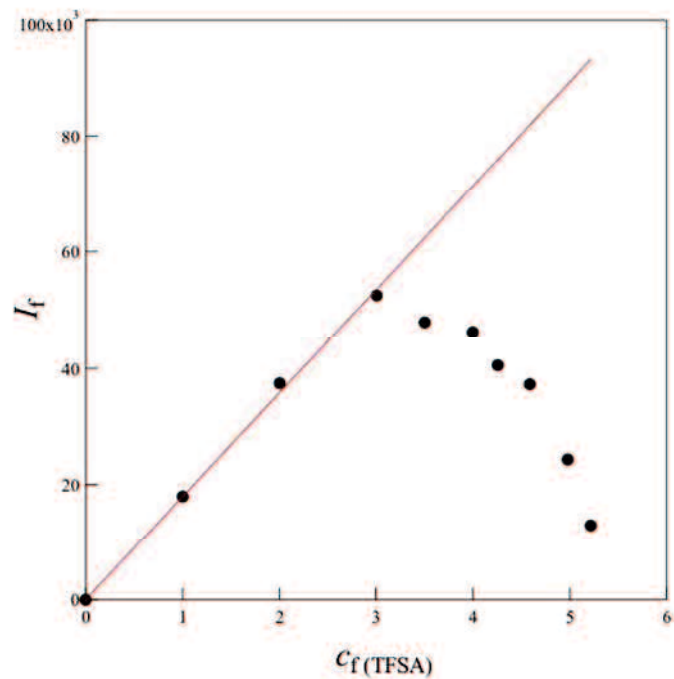


Fig. 2-6. I_f plotted against $c_f(\text{TFSA})$

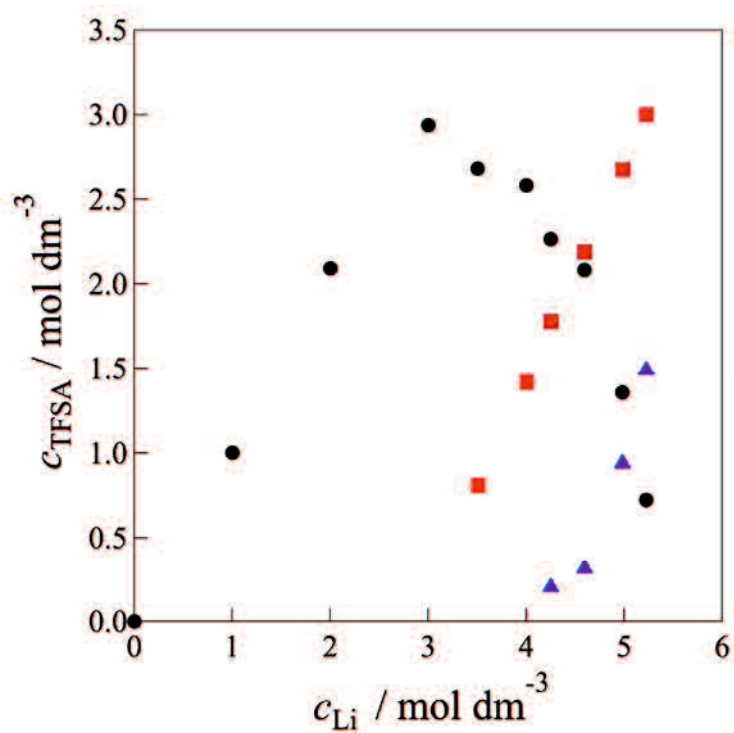


Fig. 2-7. Concentrations of the TFSA species in aqueous LiTFSA solutions: free TFSA (black), bound mono-TFSA (red), and bound bi-TFSA or aggregate TFSA (blue).

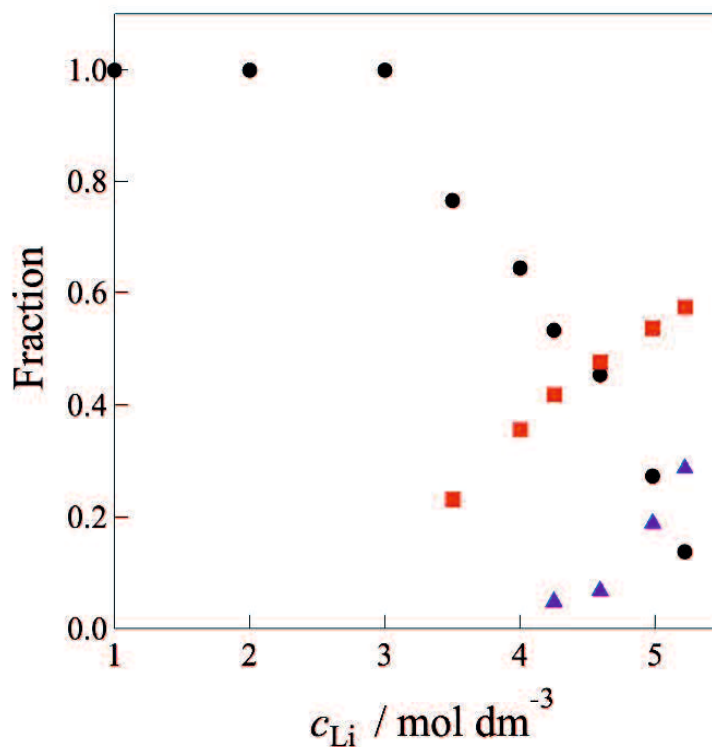


Fig. 2-8. Fraction of the TFSA species in aqueous LiTFSA solutions: free TFSA (black), bound mono-TFSA (red), and bound bi-TFSA or aggregate TFSA (blue).

水系 LiTFSA 電解液($c_{Li} = 0 \sim 5.2 \text{ M}$)に対して得られた $2800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ 範囲におけるラマンスペクトルを Fig. 2-9 に示す。この波数範囲では、水分子の水素結合ネットワークに由来する OH 伸縮振動が見られ[23, 24]、 $c_{Li} = 0 \text{ M}$ 溶液のラマンスペクトルは純水で得られる典型的なスペクトル形状であった。3255.5 と 3403.0 cm^{-1} に見られるブロードなピークは、 c_{Li} 増加とともに単調に減少しており、これはバルク中の水素結合ネットワークが徐々に崩壊していることを示唆している。 $c_{Li} = 5.2 \text{ M}$ 溶液では水素結合ネットワークに起因するピークはほぼ消失しており、代わりに高波数側の 3562.5 cm^{-1} のピークが顕著化した。この結果は、超濃厚電解液中では、(1)バルク水は存在しないこと、全ての水分子は Li イオンに水和していることを示唆する。

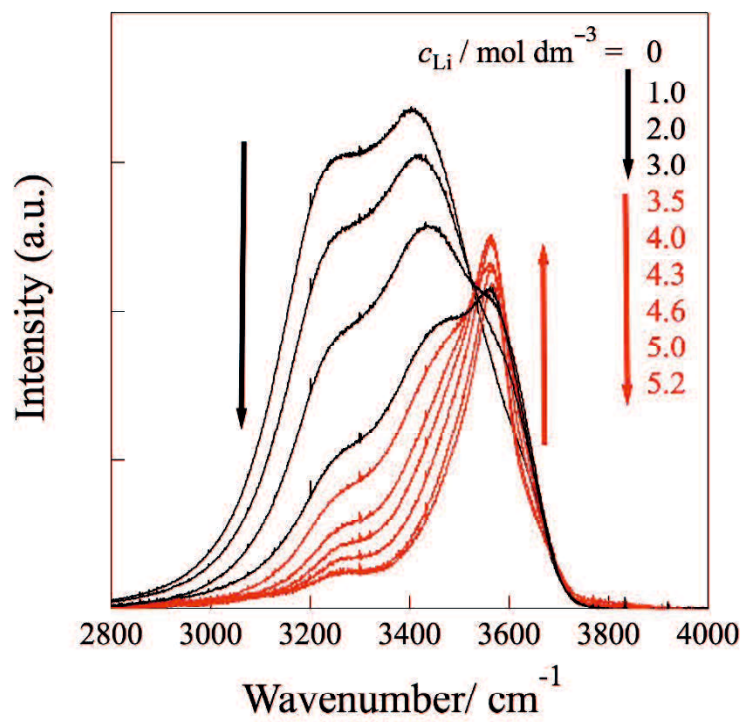


Fig. 2-9. Raman spectra in the range 2800-4000 cm^{-1} observed for aqueous LiTFSA solutions.

2.4 水系 LiTFSA 電解液の輸送特性（イオン伝導度および粘度）

水系 LiTFSA 電解液のイオン輸送特性を調べるため、希薄～超濃厚領域におけるイオン伝導度および溶液粘度を測定した(298 K)。これらを Walden 則に基づいて整理した”Walden プロット”の形で Fig. 2-10 に示す。Walden 則($\Lambda\eta^0 = \text{一定}$: Λ はモルイオン伝導度、 η は粘度)に基づく Walden プロットは[25]、電解液中の塩の解離性を議論するのに有効であることはよく知られている。つまり、完全解離を示す希薄 KCl 水溶液から得られる理想直線と実測値の垂直偏差は、イオンの解離性を評価するよい指標となる[26, 27]。Fig. 2-10 を見ると、1.0 ~ 3.0 M の範囲では、実測プロットは KCl 理想直線の近くに位置していることが分かる。この挙動は、LiTFSA 塩を含む従来有機電解液系の結果とよく一致する[15, 27, 28]。前述の結果（ラマン分光および DFT 計算）から、 $c_{\text{Li}} > 3.0 \text{ M}$ の濃厚領域では Li イオンと TFSA がイオン対を形成しはじめ、LiTFSA 塩の解離度が著しく低下、すなわち、実測プロットが理想直線から大きく外れることが予想される。しかしながら、 $c_{\text{Li}} > 3.0 \text{ M}$ の Walden プロットは理想直線にさらに近づく挙動を示した。この結果は、濃厚領域になると、イオン伝導機構が従来型 Vehicle 機構から大きく変化することを示唆している。電解質塩に対して溶媒が過剰に存在する希薄系電解液を取り扱う既存の電解質溶液論によれば、イオン半径が小さく電荷密度が高い Li イオンにおいては、溶媒和(水和)された溶媒和イオンが Stokes-Einstein 則に基づく拡散運動によってイオン伝導する Vehicle 機構が支配的である(Fig. 2-11)。したがって、多くのイオン対が形成する濃厚電解液中では、電荷の移動を担うキャリアイオンが大幅に減少するため、Vehicle 機構によるイオン伝導は大きく低下する（すなわち、Walden プロットは理想直線から大きく下に逸れる）。よって、Fig. 2-10 の実験結果（濃厚領域）は、例えばプロトンホップ

ング (Grotthuss 機構) のような特殊なイオン伝導機構が発現していると考えられる。Fig. 2-12 のモデル図に示すように、濃厚電解液中では複数のイオン対からなる Li イオン多核錯体が形成され、この特殊構造が配位子(水及びアニオン)を次々と交換しながら Li イオンがホッピングする特殊イオン伝導を可能にしていると推察される。実際、最近の実験・シミュレーション研究では、濃厚電解液系で形成される Li イオン多核錯体 (Li イオン凝集体) が Li イオンホッピングを誘発することが報告されている[15, 29, 30]。

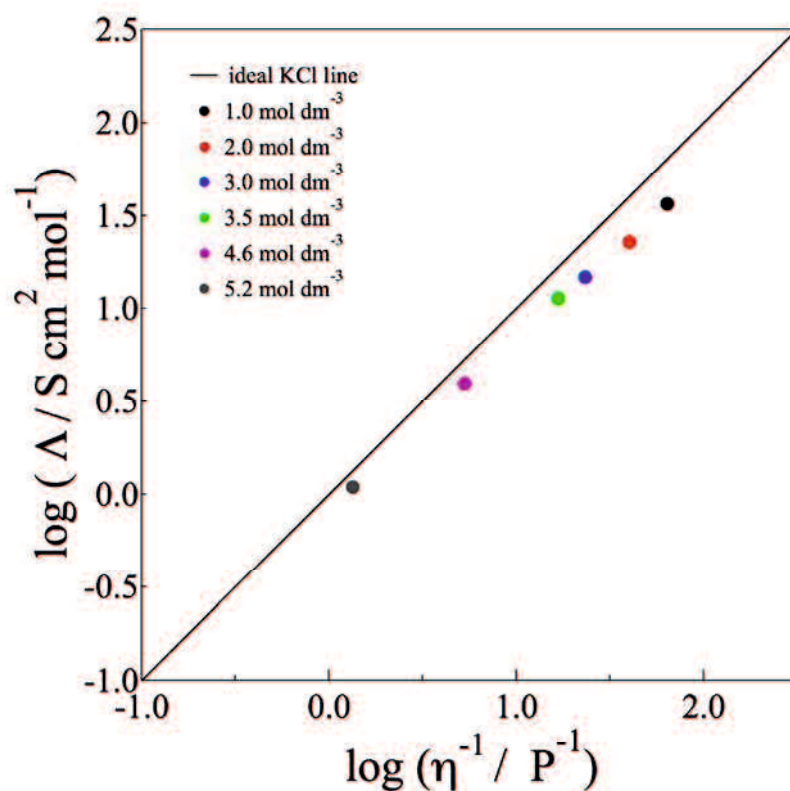


Fig. 2-10. c_{Li} dependence of Walden plots for aqueous LiTFSA solutions at 298 K.

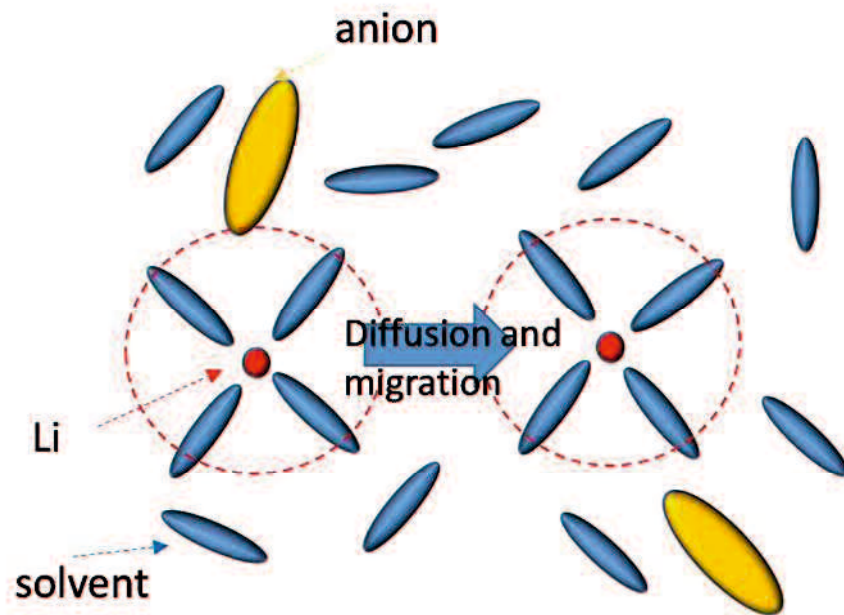


Fig. 2-11. Illustration of Li ion conducting in diluted electrolyte system based on the Vehicle mechanism.

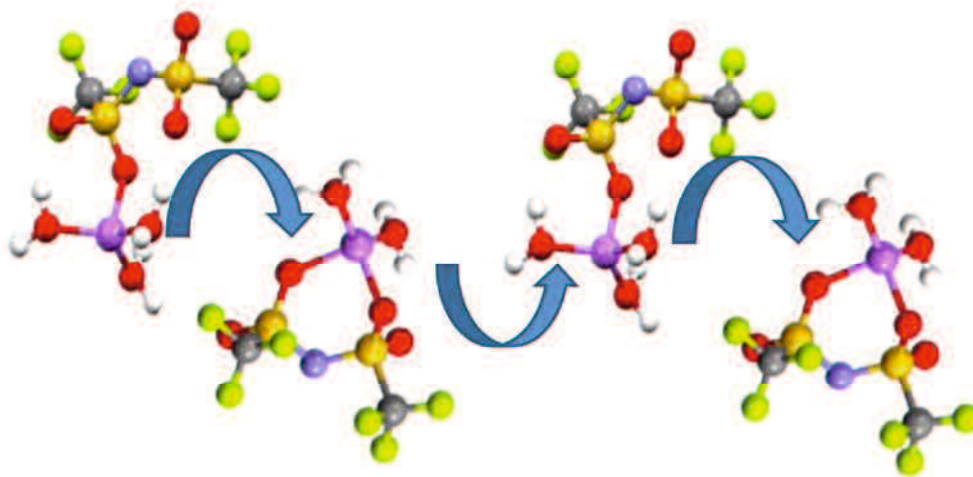


Fig. 2-12. Possible model of Li ion hopping mechanism in highly concentrated electrolyte system.

2.5 結論

本章では、濃厚水系電解液の一般的特徴を明確にすること目的として、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。Raman 分光実験および量子化学計算により、濃厚化により起こる Li イオン錯体の構造変化を詳細に調べ、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、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が示唆された。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）がイオン伝導特性に大きく影響することを見出した。濃厚系では、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（例えば、Li イオンホッピング機構）が発現することが明らかとなった。

参考文献

- [1] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **414** (2001) 359-367.
- [2] M. Armand, J.M. Tarascon, Building better batteries, *Nature*, **451** (2008) 652-657.
- [3] K. Xu, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.*, **114** (2014) 11503-11618.
- [4] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4303-4417.
- [5] K. Fujii, H. Wakamatsu, Y. Todorov, N. Yoshimoto, M. Morita, Structural and Electrochemical Properties of Li Ion Solvation Complexes in the Salt-Concentrated Electrolytes Using an Aprotic Donor Solvent, *N,N*-Dimethylformamide, *J. Phys. Chem. C*, **120** (2016) 17196-17204.
- [6] J. Alvarado, M.A. Schroeder, M. Zhang, O. Borodin, E. Gobrogge, M. Olguin, M.S. Ding, M. Gobet, S. Greenbaum, Y.S. Meng, K. Xu, A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries, *Mater. Today*, **21** (2018) 341-353.
- [7] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, Oxidative-Stability Enhancement and Charge Transport Mechanism in Glyme-Lithium Salt Equimolar Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 13121-13129.
- [8] J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, E. Watanabe, K. Takada, Y. Tateyama, A. Yamada, Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries, *Nature Energy*, **3** (2017) 22-29.
- [9] J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C.H. Chiang, Y. Tateyama, A. Yamada, Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery, *Nat. Commun.*, **7** (2016) 12032-12040.
- [10] L. Suo, O. Borodin, W. Sun, X. Fan, C. Yang, F. Wang, T. Gao, Z. Ma, M. Schroeder, A. von Cresce, S.M. Russell, M. Armand, A. Angell, K. Xu, C. Wang, Advanced High-Voltage Aqueous

Lithium-Ion Battery Enabled by "Water-in-Bisalt" Electrolyte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **55** (2016) 7136-7141.

[11] C. Yang, J. Chen, T. Qing, X. Fan, W. Sun, A. von Cresce, M.S. Ding, O. Borodin, J. Vatamanu, M.A. Schroeder, N. Eidson, C. Wang, K. Xu, 4.0 V Aqueous Li-Ion Batteries, *Joule*, **1** (2017) 122-132.

[12] L. Suo, D. Oh, Y. Lin, Z. Zhuo, O. Borodin, T. Gao, F. Wang, A. Kushima, Z. Wang, H.C. Kim, Y. Qi, W. Yang, F. Pan, J. Li, K. Xu, C. Wang, How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.*, **139** (2017) 18670-18680.

[13] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, *Science*, **350** (2015) 938-943.

[14] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, John Wiley & Sons Ltd., New York, 1998.

[15] K. Fujii, M. Matsugami, K. Ueno, K. Ohara, M. Sogawa, T. Utsunomiya, M. Morita, Long-Range Ion-Ordering in Salt-Concentrated Lithium-Ion Battery Electrolytes: A Combined High-Energy X-ray Total Scattering and Molecular Dynamics Simulation Study, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 22720-22726.

[16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A.e.a. Petersson, Gaussian 09, revision A. 02; Gaussian, Inc, Wallingford, CT., **19** (2009) 227-238.

[17] K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, Conformational Equilibrium of Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion of a Room-Temperature Ionic Liquid: Raman Spectroscopic Study and DFT Calculations, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 8179-8183.

[18] Y. Umebayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, S. Ishiguro, Lithium-ion Solvation in Room Temperature Ionic Liquids Involving Bis-(trifluorosulfonyl) Imide Anion Studied by Raman Spectroscopy and DFT Calculations, *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 13028-

13032.

[19] A. Shirai, K. Fujii, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, Y. Ikeda, A Study on Solvation of Lithium Ion in *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxy-ethyl)ammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Using Raman and Multinuclear NMR Spectroscopy, *Anal. Sci.*, **24** (2008) 1291-1296.

[20] Y. Umebayashi, S. Mori, K. Fujii, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Hayamizu, S.-i. Ishiguro, Raman Spectroscopic Studies and Ab Initio Calculations on Conformational Isomerism of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis-(trifluoromethanesulfonyl)amide Solvated to a Lithium Ion in Ionic Liquids: Effects of the Second Solvation Sphere of the Lithium Ion, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 6513-6521.

[21] J.-C. Lassègues, J. Grondin, C. Aupetit, P. Johansson, Spectroscopic identification of the lithium ion transporting species in LiTFSI-doped ionic liquids, *J. Phys. Chem. A*, **113** (2008) 305-314.

[22] J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Talaga, Lithium solvation in bis (trifluoromethanesulfonyl) imide-based ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8** (2006) 5629-5632.

[23] D.M. Carey, G.M. Korenowski, Measurement of the Raman spectrum of liquid water, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 2669-2675.

[24] H.J. Bakker, J.L. Skinner, Vibrational Spectroscopy as a Probe of Structure and Dynamics in Liquid Water, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 1498-1517.

[25] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 6170-6178.

[26] T. Kimura, K. Fujii, Y. Sato, M. Morita, N. Yoshimoto, Solvation of Magnesium Ion in Triglyme-Based Electrolyte Solutions, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 18911-18917.

[27] M. Sogawa, Y.M. Todorov, D. Hirayama, H. Mimura, N. Yoshimoto, M. Morita, K. Fujii, Role of Solvent Bulkiness on Lithium-Ion Solvation in Fluorinated Alkyl Phosphate-Based Electrolytes: Structural Study for Designing Nonflammable Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 19112-19119.

- [28] M. Sogawa, H. Kawanoue, Y.M. Todorov, D. Hirayama, H. Mimura, N. Yoshimoto, M. Morita, K. Fujii, Solvation-controlled lithium-ion complexes in a nonflammable solvent containing ethylene carbonate: structural and electrochemical aspects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018) 6480-6486.
- [29] Dokko, K.; Watanabe, D.; Ugata, Y.; Thomas, M. L.; Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Hashimoto, K.; Ueno, K.; Umebayashi, Y.; Watanabe, M., Direct Evidence for Li Ion Hopping Conduction in Highly Concentrated Sulfolane-Based Liquid Electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, **122**, (2018) 10736-10745.
- [30] Kondou, S.; Thomas, M. L.; Mandai, T.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M., Ionic Transport in Highly Concentrated Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Amide Electrolytes with Keto Ester Solvents: Structural Implications for Ion Hopping Conduction in Liquid Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, (2019) 5097-5105.

第3章 差分解析法を用いた X 線散乱法による Ti イオン 錯体の局所構造解析

3.1 緒言

Ti イオンが溶解した水溶液 (Ti-H₂O 水溶液) 研究の歴史は古い。一般的に、(水の電位窓の範囲では) 溶液 pH が 6 以下の酸性水溶液中のみ 3 価または 4 価の Ti イオンとして溶液状態を維持し、Ti³⁺は紫色、Ti⁴⁺は無色を示す [1, 2]。Ti⁴⁺イオンはチタニルイオン TiO²⁺として存在すると認識されているが、その実験的証拠は未だ報告されていないのが現状である[2]。Nabivanets らは、イオンクロマトグラフィー等の研究手法を通じて、強酸性水溶液中において TiO²⁺と考えられる 2 価カチオンが存在することを報告した[3]。一方、SO₄²⁻共存下での Ti 水溶液に対する Raman 分光実験では、Ti⁴⁺-SO₄²⁻のイオン対形成が示唆されている [4, 5]。Baillon らは、Ti⁴⁺イオンが溶解した硫酸水溶液において、1010 cm⁻¹ 付近に現れる Raman バンドが Ti⁴⁺イオンに配位した SO₄ 種に帰属され、Ti(OH)₂SO₄ や [Ti(OH)₂(SO₄)₂]²⁻のような単核錯体として溶存することを報告している[4]。Lundberg らは近年、X 線散乱と広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)を用いて Ti⁴⁺イオンの配位構造を評価しており、Ti-SO₄ 型のイオン対錯体に加え、Ti=O のような二重結合を含む単核錯体の存在を提案している[6]。ここで、Ti⁴⁺イオンの代表的な塩である硫酸チタニル 2 水和物(TiOSO₄·2H₂O)の結晶構造は、鎖状の zigzag 構造 [-Ti-O-Ti-O-]であることが知られており、SO₄ 種および水分子由来の O 原子を通じて Ti⁴⁺イオンが架橋された六配位八面体構造を取る[7]。溶液状態(硫酸水溶液)でもこの zigzag 状の錯体構造が保持されており[2, 8]、EXAFS による精密構造解析でもこれが支持されている。

溶液中の溶存金属イオンの錯体構造を調べる上で、X線や中性子線による全散乱実験は強力な研究手法であり、溶液構造を分子・原子レベルで可視化することができる [9, 10]。本章では、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中における Ti⁴⁺周りの局所構造を決定することに重点を置き、これに適した解析法である「差分解析法」[11, 12, 13]を放射光 X線散乱実験に適用した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料溶液の調製

硫酸チタニル二水和物($\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:テイカ株式会社)と 95 %硫酸(H_2SO_4 : Sigma-Aldrich Co. LLC)をイオン交換水中に溶解することで試料溶液($\text{Ti-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液)を調製した。ここで、溶液中の Ti^{4+} および SO_4^{2-} の濃度をそれぞれ c_{Ti} および c_{SO_4} と表す。 $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ に固定した濃厚 $\text{Ti-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液および濃厚 H_2SO_4 水溶液を調製し、得られた X 線散乱データに差分解法を適用した。各試料の密度とモル比率を Table 3-1 にまとめる。

Table 3-1 Molar concentration, density and mole fraction values of samples.

試料	Ti / M	SO ₄ / M	$d / \text{g cm}^{-3}$ (298 K)	$(\text{TiOSO}_4)_x(\text{H}_2\text{SO}_4)_y(\text{H}_2\text{O})_{1-x-y}$		
				x	y	$1-x-y$
濃厚 $\text{Ti-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液	1.5	3.5	1.3058	0.029	0.039	0.932
濃厚 H_2SO_4 水溶液	0	3.5	1.2101	0	0.068	0.932

3.2.2 高エネルギーX線全散乱実験(HEXTS)

HEXTS は SPring-8 のビームライン BL19B2 に設置された高性能回折計を用いて室温にて実施した[14]。入射 X 線のエネルギーは 30 keV (0.41325 Å)、散乱ベクトル $Q (= 4\pi\sin\theta/\lambda)$: 0.1 Å⁻¹ ~ 25 Å⁻¹ の範囲で測定を行った。試料溶液は pylex 製 NMR 管(SHIGEMI PS-001-7, φ=5.000 mm, thin Wall 0.3725 mm ASTM Type1 ClassA)に密封した。得られた X 線散乱強度はバックグラウンド、吸収、偏光、非弾性散乱成分の補正を施し、コヒーレント散乱強度 $I_{\text{coh}}(Q)$ を得た[9]。X 線構造因子 $S(Q)$ は式 3-2 から求めた。

$$S(Q) = \frac{[I_{coh}(Q) - \sum c_i f_i^2(Q)]}{[\sum c_i f_i(Q)]^2} + 1 \quad (3-2)$$

ここで、 c_i 及び $f_i(Q)$ はそれぞれ原子 i の化学量論数 [すなわち $(\text{TiOSO}_4)_x(\text{H}_2\text{SO}_4)_y(\text{H}_2\text{O})_{1-x-y}$] 及び原子 i の原子散乱因子を表している。差分 X 線構造因子 $\Delta S(Q)$ は濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液と濃厚 H₂SO₄ 水溶液の $S(Q)$ の差をとることで算出した(式 3-3)。

$$\Delta S(Q) = \frac{\{[S_{\text{Ti-SO}_4}(Q)(\sum c_i f_i(Q))_{\text{Ti-SO}_4}^2] - S_{\text{H}_2\text{SO}_4}(Q)(\sum c_i f_i(Q))_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2\}}{\{[\sum c_i f_i(Q)]_{\text{Ti-SO}_4}^2 - [\sum c_i f_i(Q)]_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2\}} \quad (3-3)$$

Ti イオン周辺の差分動径分布関数 $\Delta G(r)$ は、導出した $\Delta S(Q)$ をフーリエ変換することで得た(式 3-4)。

$$\Delta G(r) = 1 + \frac{1}{2\pi\rho_0 r} \int_0^{Q_{\max}} Q \Delta S(Q) \sin(Qr) dQ \quad (3-4)$$

Ti イオン周りの配位構造に関わる構造パラメータを求めるために、式 3-5 に示すモデル関数を用いて実測 $\Delta S(Q)$ に対する最小二乗フィッティングを行った。

$$S_{ij}(Q) = (2 - \delta_{ij}) x_i n_{ij} f_i(Q) f_j(Q) \exp\left(-\frac{l_{ij}^2 Q^2}{2}\right) \frac{\sin(Qr_{ij})}{(Qr_{ij})} \quad (3-5)$$

ここで、 x_i および n_{ij} は原子 i の数および原子 i 周りの原子 j の数(配位数)を示し、 l_{ij} および r_{ij} は i - j 間相互作用の揺らぎおよび原子間距離を示している。 δ_{ij} は Kronecker 記号であり、原子 i と j が同じ場合 1、そうでない場合は 0 を用いる。

3.3 差分 X 線構造因子 $\Delta S(Q)$ の算出

2.0 M H₂SO₄ 中に 1.5 M TiOSO₄ を含む濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液($c_{\text{SO}_4} = 3.5$ M)および 3.5 M H₂SO₄ 水溶液の X 線構造因子 [$S_{\text{Ti-SO}_4}(Q)$ および $S_{\text{H}_2\text{SO}_4}(Q)$] を Fig. 3-1 に示す。 $S_{\text{Ti-SO}_4}(Q)$ を赤線、濃厚 H₂SO₄ 水溶液の $S_{\text{H}_2\text{SO}_4}(Q)$ を黒線で表している。一般的に、 $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ の低 Q 領域は主に分子間相関に関する情報を含んでおり、 $Q > 2 \text{ \AA}^{-1}$ の高 Q 領域は分子内相関の情報を含んでいる。本章では Ti イオン周りの局所構造に焦点を当て、得られた $S(Q)$ に対して差分解析法を適用することで Ti イオンとその他の化学種(SO₄ 種や H₂O 等)の分子間相互作用を選択的に抽出した。

濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液の $S_{\text{Ti-SO}_4}(Q)$ は Ti イオンに関わる分子間相関に加え、SO₄ および H₂O 由来の分子内および分子間相関など、系内の全ての原子-原子相関を含んでいる。したがって、 $S_{\text{Ti-SO}_4}(Q)$ から Ti イオン以外の相関、すなわち、Ti イオンを含まない H₂SO₄ 水溶液の $S_{\text{H}_2\text{SO}_4}(Q)$ を差し引くことで、Ti イオン周りの構造情報のみを取り出すことができる。算出した $\Delta S(Q)$ を Fig. 3-2 示す。得られた $\Delta S(Q)$ をフーリエ変換することで、Ti イオン周りの局所構造のみを含む差分動径分布関数 $\Delta G(r)$ を算出した(詳細は後述する)。

ここで、Fig. 3-1 の低 Q 領域($Q < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$)に着目すると、 $S_{\text{Ti-SO}_4}(Q)$ では明確な小角散乱が観測されたのに対して、 $S_{\text{H}_2\text{SO}_4}(Q)$ ではそれが見られなかった。これは、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液では複数の Ti イオンが凝集したナノスケール構造体を形成していることを示唆している。

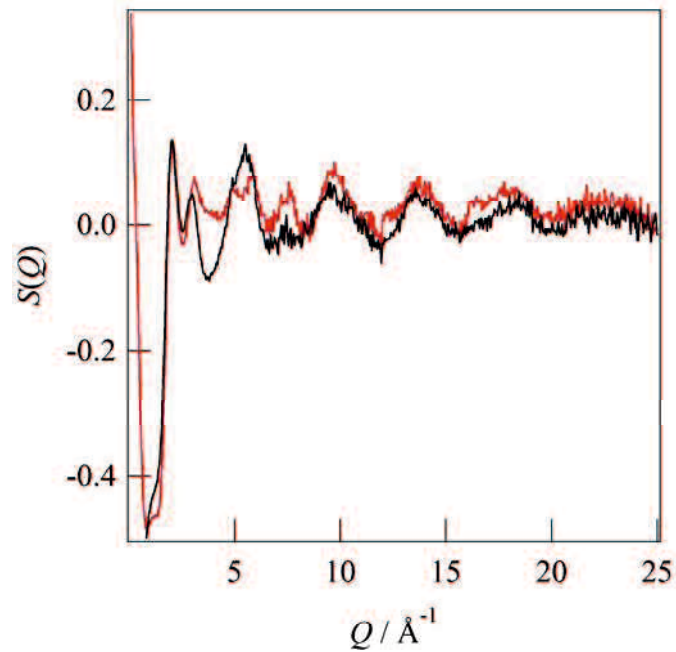


Fig. 3-1. $S(Q)$ functions observed for 1.5 M $\text{TiOSO}_4/2.0$ M H_2SO_4 solution (red line) and 3.5 M H_2SO_4 solution (black line). Raman spectra observed for $c_{\text{SO}_4}=3.5$ M solutions with various c_{Ti} .

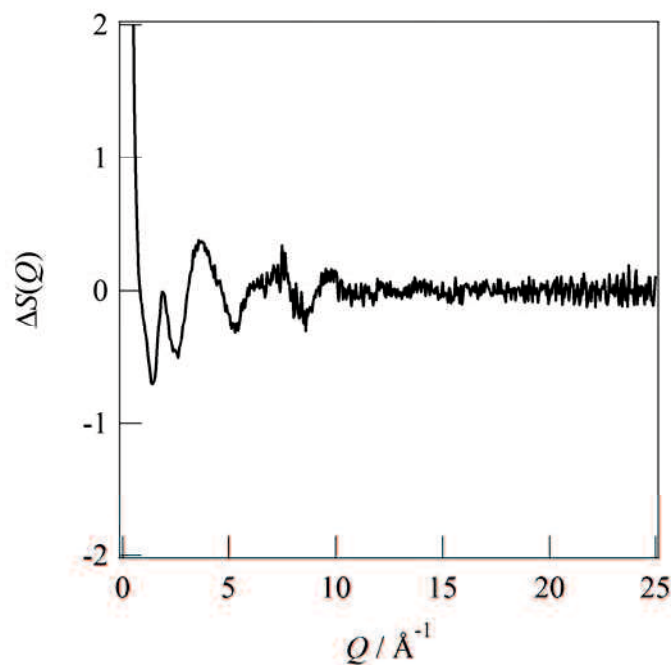


Fig. 3-2. Difference interference function, $\Delta S(Q)$ obtained by subtracting $S(Q)$ for the 3.5 M H_2SO_4 solution from that for the 1.5 M $\text{TiOSO}_4/2.0$ M H_2SO_4 solution.

3.4 差分動径分布関数 $\Delta G(r)$ による Ti イオン周りの局所構造解析

$\Delta S(Q)$ から算出した差分動径分布関数 $\Delta G(r)$ を Fig. 3-3 に示す。まず、 $r < 2.0 \text{ \AA}$ の領域では原子間相関に由来するピークが現れていないことが分かる。これは、本章にて実施した差分解析法の妥当性を示しており、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中のほぼ全ての分子内相関(SO₄ イオン内の S-O 結合: $\sim 1.5 \text{ \AA}$ など)を完全に差し引くことができたことを意味している。したがって、 $r > \sim 2.0 \text{ \AA}$ に現れたピークは Ti イオン周りの局所構造に由来すると考えられる。 $r > \sim 2.0 \text{ \AA}$ に着目すると、最近接の 1.98 \AA に顕著なピークが現れ、続いて 2.75 \AA 、 3.46 \AA および 4.18 \AA に明瞭なピークが現れた。Lundberg らの X 線散乱実験によると[6]、濃厚 Ti- H₂SO₄ 水溶液では 2.0 \AA 付近の Ti-O 結合に加えて、より短い 1.6 \AA 付近に Ti=O 結合に由来する相関が出現する。一方、本研究における $\Delta G(r)$ では、 2.0 \AA 以下に顕著なピークは現れなかった。これは、Ti イオンの配位錯体がより長い共有結合であ

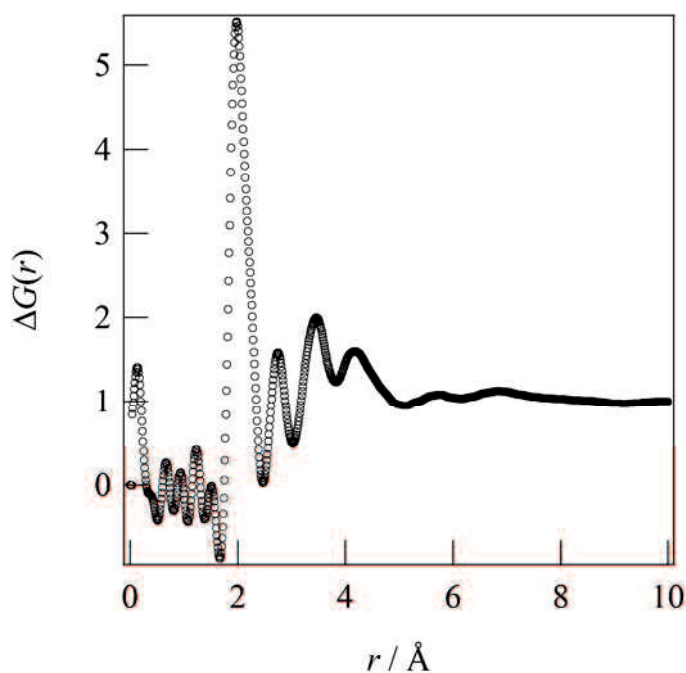


Fig. 3-3. Experimental distribution function around Ti-ion, $\Delta G(r)$ (open circles).

る Ti-O 単結合のみで構成されることを示唆している。

得られた $\Delta G(r)$ のピーク帰属を行うために、単核錯体および多核錯体を想定したモデル構造、すなわち、(1): 配位子(SO_4^{2-} または H_2O)が 1 つの Ti イオンに配位した構造、(2): 複数個の Ti イオンと配位子から構成される構造を想定し、これらの相関距離や配向、配位数をパラメータとして実測 $\Delta G(r)$ に対する最小二乗フイティング解析を行った。これらの結果を Fig. 3-4 および Fig. 3-5 に示す。実線は各相互作用成分の計算曲線、灰色点線は各成分の和、また、丸線は実測 $\Delta G(r)$ に対応する。フイティングにより得られた構造パラメータ：原子間距離(r_{ij})、配位数(n_{ij})および揺らぎ値(l_{ij})を Table 3-2 にまとめた。また、最終的に得られた両錯体モデルの最適構造を Fig. 3-6 に示した。どちらのモデルでも実測値を良く再現しており、これは濃厚 $\text{Ti-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中では単核 Ti 錯体と多核 Ti 錯体が共存することを示唆している。詳細な考察は下記のとおりである。

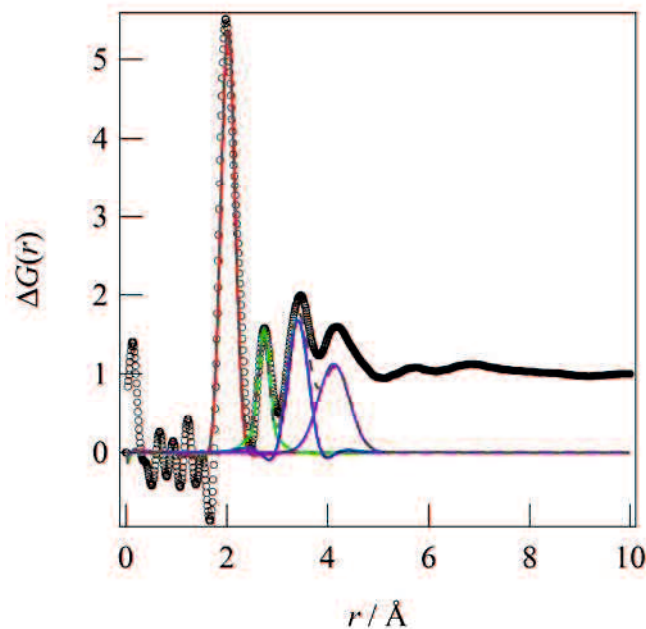


Fig. 3-4. Experimental distribution function around Ti-ion, $\Delta G(r)$ (open circles). The solid lines (red, green, blue and purple) are the partial correlations of Ti-O, O-O, Ti-S, and Ti-H₂O (secondary hydration sphere) components, respectively, calculated based on a mononuclear Ti-ion complex model. The dashed gray line is the sum of them.

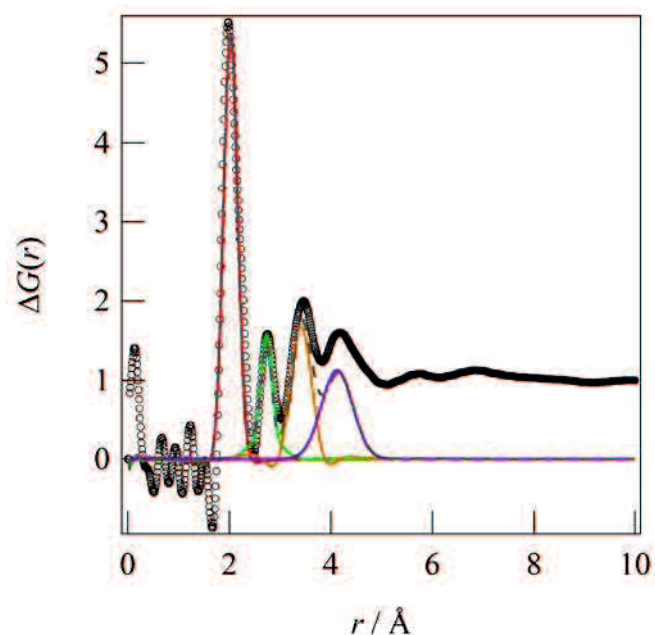


Fig. 3-5. Experimental distribution function around Ti-ion, $\Delta G(r)$ (open circles). The solid lines (red, green, orange, and purple) are the partial correlations of Ti-O, O-O, Ti-S, and Ti-H₂O (secondary hydration sphere) components, respectively, calculated based on a multiple Ti-ion complex model. The dashed gray line is the sum of them.

TiO₂ の結晶構造では [15]、Ti 原子は 6 つの O 原子によって六配位八面体構造を形成し、その Ti-O 距離は 1.95 Å である。したがって、実測 $\Delta G(r)$ で見られた 1.98 Å のピークは Ti-O 相関に帰属することができ、単核錯体モデル(Fig. 3-4)で解析した $r = 2.02$ Å の計算曲線(赤)は、Ti イオンと SO₄ および H₂O の O 原子間の最近接相関に由来した。この Ti-O の配位数は $n_{\text{Ti-O}} = 6.2$ (Table 3-2)であり、六配位八面体構造を形成していると考えられる。 $r = 2.74$ Å に位置するセカンドピーク(緑線)は、六配位八面体構造の稜に対応する非結合性 O...O 相関に帰属される。この O...O 相関の n_{ij} 値は 3.0 であり、六配位八面体構造における数(~12)よりもかなり小さい。この差異の原因の 1 つとして、Ti イオン錯体中の O...O 相関がバルク中の水素結合ネットワークによる O...O 相関(~2.8 Å) [16]と重複しており、差分解法により O...O 成分を過小評価(余分に差し引いている)しているこ

とが考えられる。 $r = 3.42 \text{ \AA}$ (青)および 4.14 \AA (紫)のピークは、Ti イオンに SO_4 が配位した Ti...S 相関 [Ti-(O)-S] および Ti イオンと第二水和圏の水分子との相関として帰属できた。

多核錯体モデルに基づいて解析した Fig. 3-5 では、 $r = 1.98 \text{ \AA}$ の最近接ピークは-Ti-O-Ti-錯体中の Ti-O 結合(赤線: $r = 2.03 \text{ \AA}$)に対応しており、 $n_{\text{Ti-O}}$ は約 6 であった。この結果は、単核錯体モデルの結果と良く一致する。セカンドピーク(緑線)は、多核錯体中の非結合性 O...O 相関に対応し、これも単核錯体モデルの結果と同様であった。 $r = 3.42 \text{ \AA}$ に位置するピーク(橙色)は、多核錯体中の最近接 Ti...Ti 距離(-Ti-O-Ti-)に対応し、 $n_{\text{Ti-Ti}}$ は約 6 であった。 $r = 4.12 \text{ \AA}$ に位置するピークは、単核錯体モデルの時と同様、第二水和圏の水分子と Ti イオンの相関に由来した。

これらの解析結果を総合して、濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液中の Ti イオンは、 SO_4^{2-} および H_2O 由来の O 原子により六配位八面体構造を形成し、単核 Ti 錯体と多核 Ti 錯体が溶液中で共存していると結論付けた。

Table 3-2. Structural parameters [atom-atom distance (r_{ij}), coordination number around Ti ion (n_{ij}), and fluctuation (l_{ij})] obtained for the Ti-SO₄ system using the model analysis based on (a) mononuclear Ti-ion complex and (b) multiple Ti-ion complex.

(a) mononuclear complex model			
$i-j$	$r_{ij} / \text{Å}$	$l_{ij} / \text{Å}$	n_{ij}
Ti-O	2.03	0.14	6.2
O-O	2.74	0.11	3.0
Ti-S	3.42	0.23	4.0
Ti-H ₂ O _{2nd}	4.14	0.30	10

(b) multiple complex model			
$i-j$	$r_{ij} / \text{Å}$	$l_{ij} / \text{Å}$	n_{ij}
Ti-O	2.03	0.14	6.2
O-O	2.74	0.11	3.0
Ti-Ti	3.42	0.23	6.0
Ti-H ₂ O _{2nd}	4.14	0.30	10

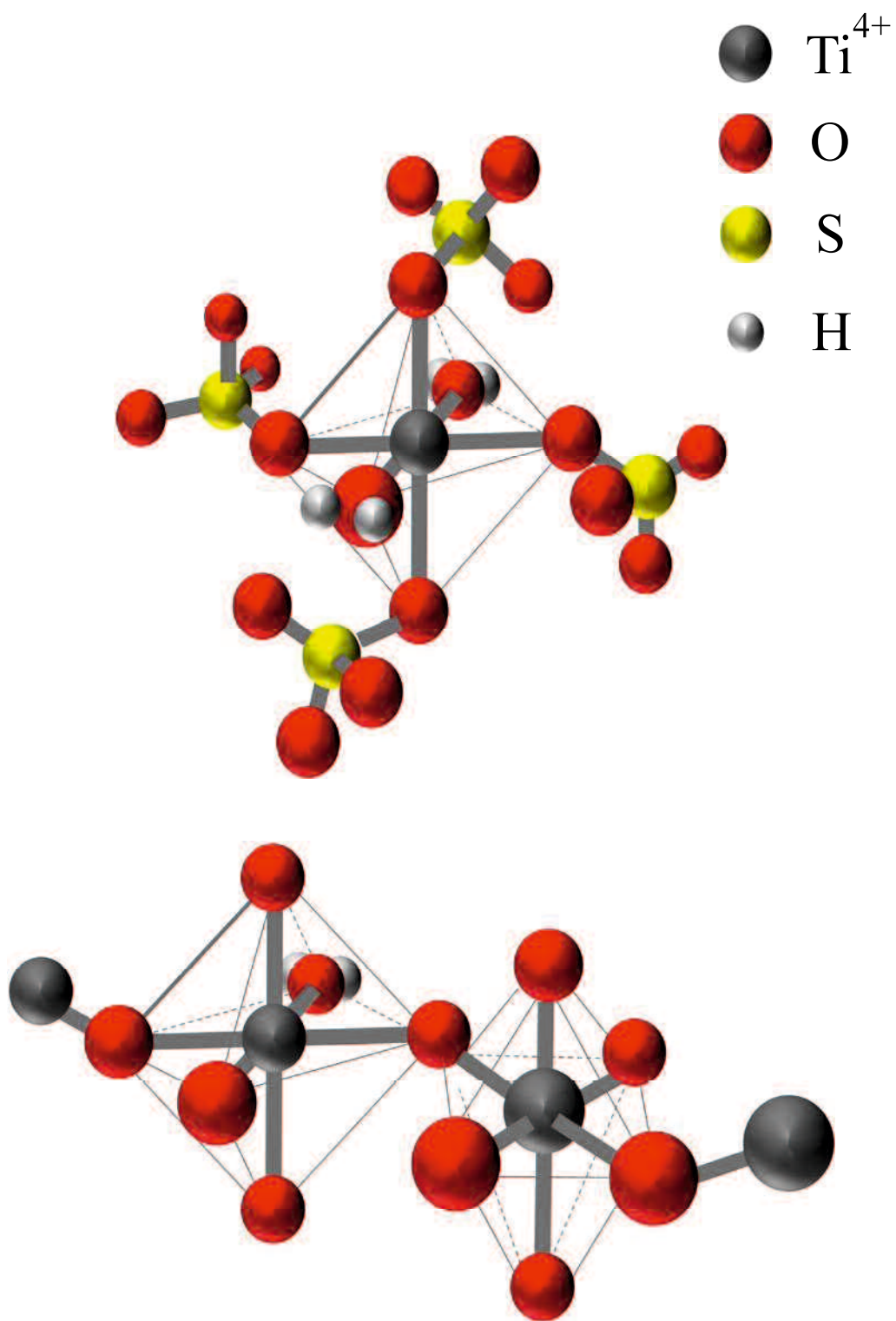


Fig. 3-6. Models of mononuclear and multinuclear.

3.5 結論

本章では、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。実測散乱データに差分解法を適用し、得られた差動径分布関数 ($\Delta G(r)$) に基づいて、濃厚 $\text{Ti-H}_2\text{SO}_4$ 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 $[-\text{Ti}^{4+}\text{-O- Ti}^{4+}\text{-}]_n$ が形成し、前者の単核錯体と共存していることが分かった。

参考文献

- [1] K.C. Sole, Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent extraction Part 1. Review of the literature and aqueous thermodynamics, *Hydrometallurgy*, **51** (1999) 239-253.
- [2] T. Miyanaga, I. Watanabe, S. Ikeda, Structures of Hydrated Titanium and Vanadium Ions in Aqueous Solutions Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 3282-3287.
- [3] B.I. Nabivanets, Determination of the composition and stability of sulphato-complexes of the titanyl ion by ion-exchange chromatography, *Russ. J. Inorg. Chem.* **73**. 1962. 352–354
- [4] F. Baillon, E. Provost, W. Fürst, Study of titanium(IV) speciation in sulphuric acid solutions by FT-Raman spectrometry, *J. Mol. Liquids*, **143** (2008) 8-12.
- [5] I. Szikágyi, E. Königsberger, P.M. May, Characterization of Chemical Speciation of Titanyl Sulfate Solutions for Production of Titanium Dioxide Precipitates, *Inorg. Chem.*, **48** (2009) 2200-2204.
- [6] D. Lundberg, I. Persson, Structure of a Hydrated Sulfonatotitanyl(IV) Complex in Aqueous Solution and the Dimethylsulfoxide Solvated Titanyl(IV) Ion in Solution and Solid State, *J. Solution Chem.*, **46** (2017) 476-487.
- [7] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon, New York (1984)
- [8] G.I. Kadyrova, V.I. Ivanenko, Potentiometric study of the polymerization of titanium(IV) in sulphate–perchlorate solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.* **26** (1981) 839–842.
- [9] H. Deguchi, Y. Kubota, H. Furukawa, Y. Yagi, Y. Imai, M. Tatsumi, N. Yamazaki, N. Watari, T. Hirata, N. Matubayasi, Y. Kameda, Hydration structure around CO₂ captured in aqueous amine solutions observed by high energy X-ray scattering, *Int. J. Greenh. Gas Control*, **5** (2011) 1533-1539.
- [10] M. Sogawa, Y.M. Todorov, D. Hirayama, H. Mimura, N. Yoshimoto, M. Morita, K. Fujii, Role of

Solvent Bulkiness on Lithium-Ion Solvation in Fluorinated Alkyl Phosphate-Based Electrolytes: Structural Study for Designing Nonflammable Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 19112-19119.

[11] S. Maeda, Y. Kameda, Y. Amo, T. Usuki, K. Ikeda, T. Otomo, M. Yanagisawa, S. Seki, N. Arai, H. Watanabe, Y. Umabayashi, Local Structure of Li(+) in Concentrated Ethylene Carbonate Solutions Studied by Low-Frequency Raman Scattering and Neutron Diffraction with (6)Li/(7)Li Isotopic Substitution Methods, *J. Phys. Chem. B*, **121** (2017) 10979-10987.

[12] S. Saito, H. Watanabe, Y. Hayashi, M. Matsugami, S. Tsuzuki, S. Seki, J.N. Canongia Lopes, R. Atkin, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Kameda, Y. Umabayashi, Li(+) Local Structure in Li-Tetraglyme Solvate Ionic Liquid Revealed by Neutron Total Scattering Experiments with the (6/7)Li Isotopic Substitution Technique, *J Phys Chem Lett*, **7** (2016) 2832-2837.

[13] Y. Kameda, S. Saito, Y. Umabayashi, K. Fujii, Y. Amo, T. Usuki, Local structure of Li⁺ in concentrated LiPF₆-dimethyl carbonate solutions, *J. Mol. Liq.* **217** (2016) 17-22

[14] F. Utsuno, H. Inoue, I. Yasui, Y. Shimane, S. Tomai, S. Matsuzaki, K. Inoue, I. Hirose, M. Sato, T. Honma, Structural study of amorphous In₂O₃ film by grazing incidence X-ray scattering (GIXS) with synchrotron radiation, *Thin Solid Films*, **496** (2006) 95-98.

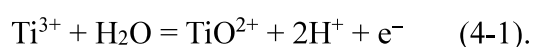
[15] A. Sasani, A. Baktash, K. Mirabbaszadeh, B. Khoshnevisan, Structural and electronic properties of Mg and Mg-Nb co-doped TiO₂ (101) anatase surface, *Appl. Surf. Sci.*, **384** (2016) 298-303.

[16] A.H. Narten, H.A. Levy, Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X - Ray Diffraction, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 2263-2269.

第4章 濃厚水系電解液中の $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 錯体の溶液構造解析

4.1 緒言

レドックスフロー電池(RFBs)は、主に水系電解液中の活物質の酸化還元反応により充放電性能が支配される特徴を有しており、充放電サイクルを重ねても電極劣化の影響を受けず、より安全で長寿命の電池システムとして注目されている[1,2]。RFBsの起電力とエネルギー密度は、活物質として用いる遷移金属イオン(V, Fe, Cr, Zr など)種と濃度に強く影響を受けることが知られており、1 Mを超える濃厚遷移金属イオン電解液は RFBs の材料科学の分野で広く研究されている[3]。Ti は資源的に豊富でかつ比較的安価な遷移金属であるため RFBs の活物質として有用である。Dong らは、濃厚硫酸水溶液中に Ti イオン(1.5 M)と Mn イオン(1.0 M)を溶解した電解液が比較的高いエネルギー密度と良好なサイクル安定性を示すことを報告している[4,5]。濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液を用いた RFBs 電解液において、充放電中のタンク内は式 4-1 の半電池反応式に基づいて、高濃度の Ti イオンが 3 価(Ti^{3+})と 4 価(TiO^{2+} つまり Ti^{4+})の状態 で共存している。



近年、濃厚電解液中の金属イオンは多核錯体を基盤とした特殊な溶液構造を形成すること、その多核錯体が電池性能を大きく左右することが報告されている[6, 7]。Ti 含有 RFB 用電解液中の Ti イオンの反応性制御を通じて電池性能をさらに向上させるためには、レドックス対である Ti^{3+} と Ti^{4+} の配位構造を調べ、その濃度依存性を分子レベルで解明する必要がある。

これまでの Ti-H₂SO₄ 水溶液の構造研究では、Ti イオンは zigzag 構造の -Ti-O-Ti-O-鎖、つまり、O 原子により架橋した Ti イオン多核錯体が示唆されている [8, 9]。このような多核錯体形成は低 c_{SO4} 溶液に特有であり、高 c_{SO4} 溶液では濃度上昇に伴い徐々に消失するとされている [9, 10]。また、ラマン分光等の分光学的研究によれば、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中の Ti イオンは SO₄²⁻ とイオン対を形成することが報告されている [11, 12]。第 3 章では、X 線全散乱データの差分解析により、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中の Ti⁴⁺ イオンの局所構造を明らかにした。そこで本章では、第 3 章で議論した濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液の溶液構造に及ぼす c_{Ti} および c_{SO4} 依存性を調べた。さらに、RFBs 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。

4.2. 実験方法

4.2.1 試料溶液の調製

試料溶液となる Ti-H₂SO₄ 水溶液は第 3 章と同様の方法で調製した。Ti³⁺/Ti⁴⁺ の濃度比を任意の割合で調節した溶液は、Ti⁴⁺を含む濃厚 Ti-H₂SO₄ 溶液を所定の電気量で電気化学的に還元することで調製した。電気化学的還元には、正・負極にカーボンフェルト、セパレーターにイオン交換膜を備えたフロー型 2 極セルを用いた。測定試料の成分濃度、密度およびモル比を Table 4-1 に示す。

Table 4-1 Molar concentration, density and mole fraction values of samples.

Ti ⁴⁺ / M	Ti ³⁺ / M	SO ₄ / M	<i>d</i> / g cm ⁻³ (298 K)	(TiOSO ₄) _x (Ti ₂ (SO ₄) ₃) _y (H ₂ SO ₄) _z (H ₂ O) _{1-x-y-z}			
				<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	1- <i>x</i> - <i>y</i> - <i>z</i>
1.5	0	3.5	1.3065	0.029	0	0.039	0.932
0	0	3.5	1.2101	0	0	0.068	0.932
1.5	0	5.3	1.3986	0.031	0	0.078	0.891
0	0	5.3	1.3114	0	0	0.108	0.892
0	1.5	3.5	1.3142	0	0.014	0.024	0.962
0.75	0.75	3.5	1.3121	0.015	0.007	0.031	0.947

4.2.2 イオン伝導度と粘度測定

イオン伝導度および粘度測定は第 2 章に記述の方法と同様であり、298 K にて測定を行った。

4.2.3 ラマン分光測定

ラマン分光測定は波長分散型ラマン分光計 (Jasco, NRS-3100)を用いて、第2章に記述の条件と同じ測定条件にて実施した。得られたラマンスペクトルに対してピーク分離を行い、各成分に固有な単一バンドを抽出した。Ti イオンと未配位の SO_4^{2-} を free SO_4 、Ti イオンに配位した SO_4^{2-} を bound SO_4 と定義し、これらの濃度、ラマン散乱係数および積分強度を $c_f \cdot c_b$ 、 $J_f \cdot J_b$ および $I_f \cdot I_b$ と表記する。

4.2.4 高エネルギーX線散乱法(HEXTS)

HEXTS 測定は、放射光施設 SPring-8(BL04B2 ビームライン)に設置の二軸回折装置を用いて室温にて実施した。入射 X 線には、Si (220)のモノクロメーターを使用して単色化した 61.4 keV の X 線を用いた。得られた X 線散乱強度は第3章と同様に種々の補正を行い、コヒーレント散乱強度 $I_{\text{coh}}(Q)$ から式 3-2 から X 線構造因子 $S(Q)$ を求めた。得られた $S(Q)$ をフーリエ変換することで動径分布関数 $G(r)$ を導出した(式 4-2)。

$$G(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{Q_{\max}} Q \{S(Q) - 1\} \sin(Qr) W(Q) dQ \quad (4-2)$$

ここで、 ρ_0 は数密度、 Q_{\max} は Q 値の最大 25 \AA^{-1} 及び $W(Q)$ は Lorch 窓関数に対応する[13]。

$$W(Q) = \frac{\sin(\pi Q/Q_{\max})}{\pi Q/Q_{\max}} \quad (4-3)$$

4.3 溶液構造に及ぼす Ti イオンおよび SO₄ イオンの濃度依存性

$c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ および 5.3 M 溶液のイオン伝導度(σ)及び溶液粘度(η)の c_{Ti} 依存性を Fig. 4-1 に示す。両溶液ともに、 c_{Ti} 増加に伴いイオン伝導度は減少し、溶液粘度は増加した。これは c_{Ti} および c_{SO_4} の増加に伴い、Ti-SO₄ イオン対の形成が進行し、イオン伝導を担うキャリアイオン濃度が低下したことに起因する。このイオン対形成を分子レベルで調べるために、ラマン分光法および HEXTS 測定を実施し、精密な構造解析を行った。

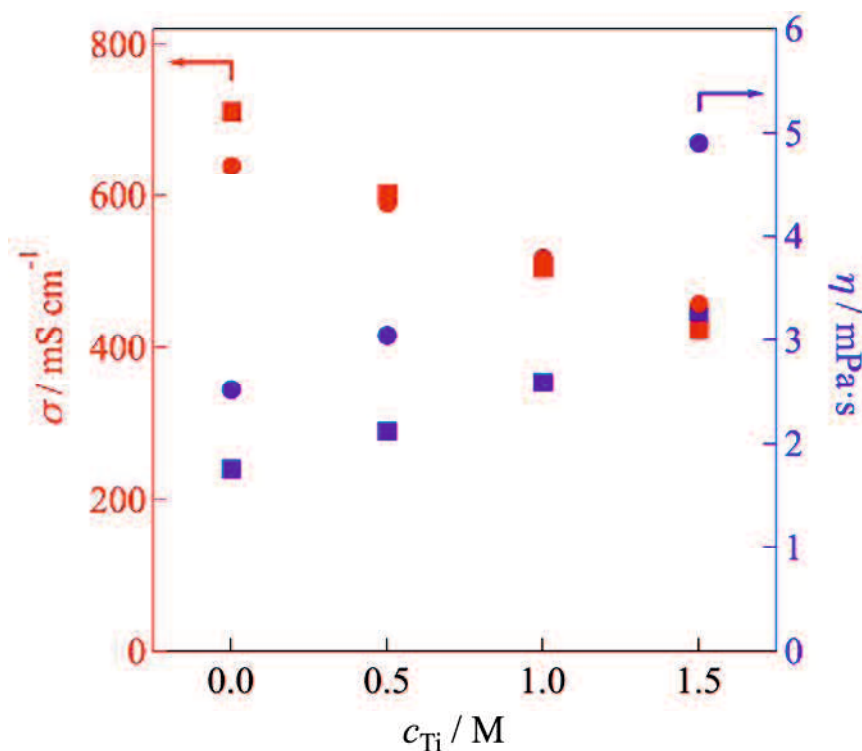


Fig. 4-1. Ionic conductivity (σ , left-axis) and viscosity (η , right-axis) obtained for $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ (square) and 5.3 M (circle) solutions with varying c_{Ti} .

Ti イオンを含む $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ 溶液に対して得られたラマンスペクトルの c_{Ti} 依存性を Fig. 4-2 示す。 $c_{\text{Ti}} = 0 \text{ M}$ (黒線)では、S-O伸縮振動に由来する明確なピークが 983.5 および 1047.5 cm^{-1} に観測され、これらは様々な溶存状態の SO_4 種(例えば、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 、 $\text{HSO}_4^- \text{--} \text{H}_3\text{O}^+$ や H_2SO_4 等)に対応した分裂ピークとして帰属されている[14]。 c_{Ti} 増加とともにピーク強度が変化し、代わりに、 1004.0 cm^{-1} 付近に Ti- SO_4 イオン対に由来する新たなピーク(bound SO_4)が現れた。得られたラマンスペクトルに対してピーク分離解析を行い、free SO_4 成分と bound SO_4 成分を分離、抽出した。代表的なピーク分離の結果を Fig. 4-3 に示す($c_{\text{Ti}} = 1.0 \text{ M}/c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$)。本研究では、 982.5 、 1035.5 および 1049.0 cm^{-1} のラマンバンドを free SO_4 成分(赤線)として取り扱い、 1007.5 cm^{-1} に現れた新バンドを bound SO_4 成分(青線)として取り扱った。

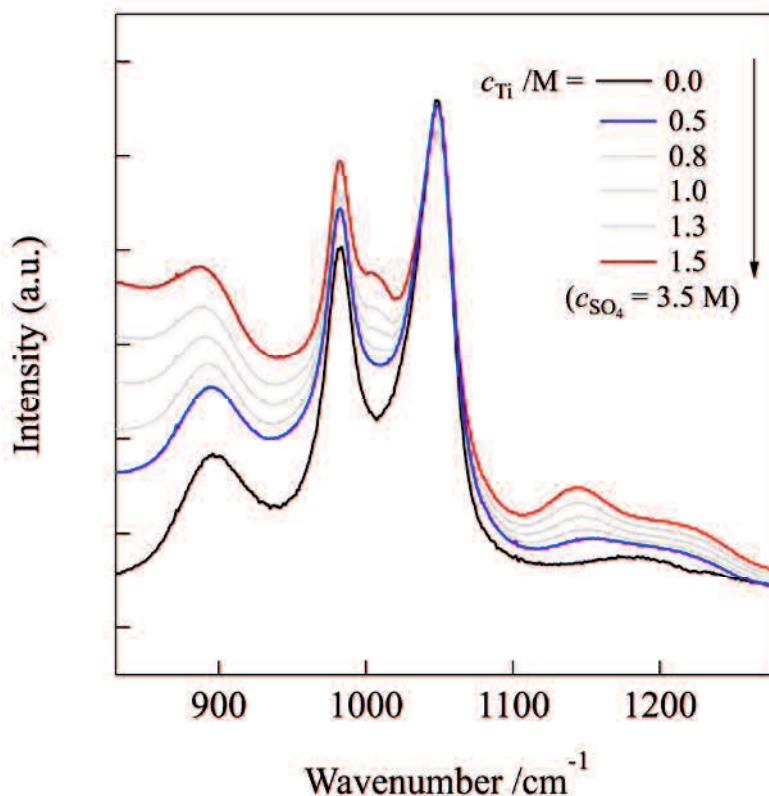


Fig. 4-2. Raman spectra observed for $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ solutions with various c_{Ti} .

ここで、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中の free SO₄ および bound SO₄ 成分の濃度(c_f および c_b)を見積もるために、Ti イオンを含まない濃厚 H₂SO₄ 水溶液のラマンスペクトルから free SO₄ 成分のラマン散乱係数 J_{free} を算出した。濃厚 H₂SO₄ 水溶液に対して得られたラマンスペクトルの c_{SO_4} 依存性を Fig. 4-4(a)に示す。これらのスペクトルに対してピーク分離を行い[Fig. 4-4(b)]、分離した 980 cm⁻¹、1030 cm⁻¹ および 1050 cm⁻¹ のバンド(赤線)の面積強度の和を「free SO₄ の面積強度」として取り扱い($I_f = I_{980} + I_{1030} + I_{1050}$)、この I_f を c_{SO_4} に対してプロットしたグラフを Fig. 4-4(c)に示す。 $I_f = J_f c_f$ の関係より、Fig. 4-4(c)の直線の傾きが $J_{fr} (=26396.4)$ に対応しており、この J_f 値を濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液系に適応することで、 c_f および $c_b (=c_T - c_f)$ を見積もった。また、Ti イオン周りの SO₄²⁻ の平均配位数(n_{SO_4})を次の関係より計算した ; $n_{SO_4} = c_b/c_{Ti}$ 。

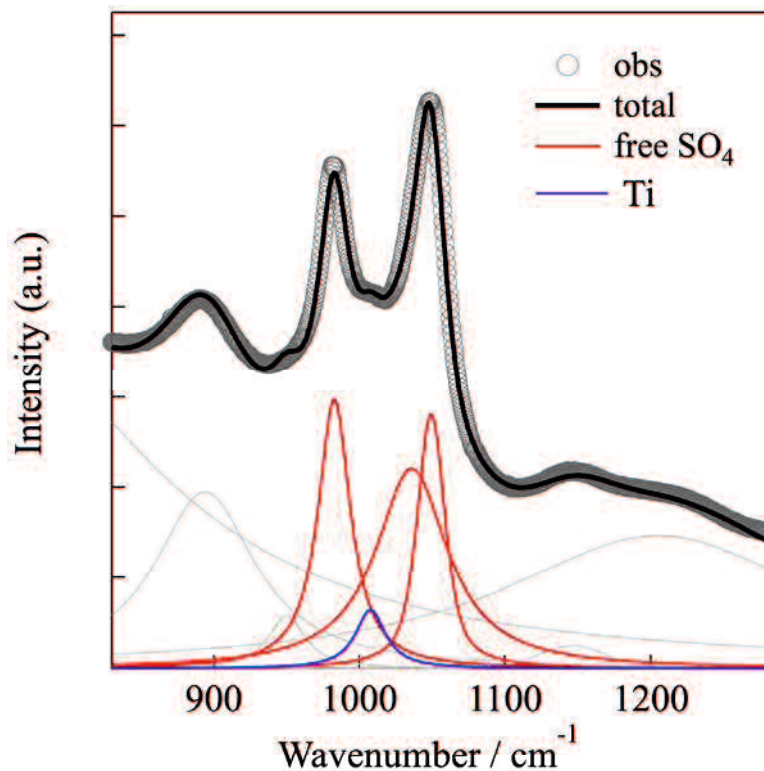


Fig. 4-3. Typical curve fitting for the observed Raman spectra of $c_{SO_4} = 3.5$ M solution with $c_{Ti} = 1.0$ M. Three red lines and one blue line are free and bound components, respectively.

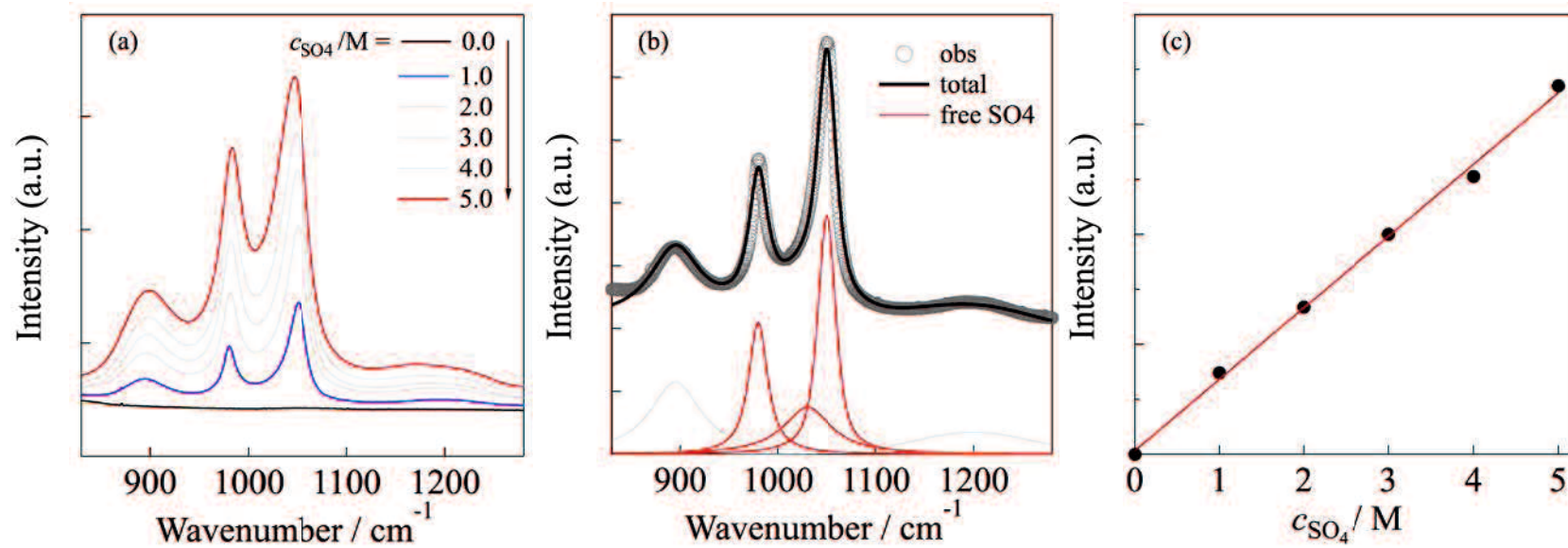


Fig. 4-4. (a) Raman spectra observed for H_2SO_4 solutions with various c_{SO_4} without Ti ions. (b) Typical curve fitting result for the observed Raman spectra. (c) The integrated intensities (I_{free}) of the deconvoluted free SO_4 bands plotted against c_{free} .

$c_{\text{SO}_4} = 3.5$ 、 4.5 および 5.3 M 溶液に対して得られた n_{SO_4} 値の c_{Ti} 依存性を Fig. 4-5(a)に示す。 $c_{\text{SO}_4} = 3.5$ M 溶液では、 $n_{\text{SO}_4} \sim 0.3$ と小さく、 c_{Ti} に依存せずほぼ一定の値を示した。一方で、 $c_{\text{SO}_4} = 5.3$ M 溶液(最高濃度)では強い c_{Ti} 依存性が見られ、 n_{SO_4} は 3.2 から 1.1 と大幅に減少した。ここで、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中のイオン対形成、すなわち、bound SO₄ 濃度の c_{Ti} 依存性を確認するため、 c_b vs c_{Ti} プロットを作成した(Fig. 4-5(b))。全ての c_{SO_4} 溶液で c_b 値は直線的に増加しており、同一 c_{Ti} で比較すると、高い c_{SO_4} において大きい c_b 値をとることが分かった。以上より、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液系では、より高い c_{SO_4} および c_{Ti} で Ti-SO₄ イオン対形成が促進されると結論付けた。

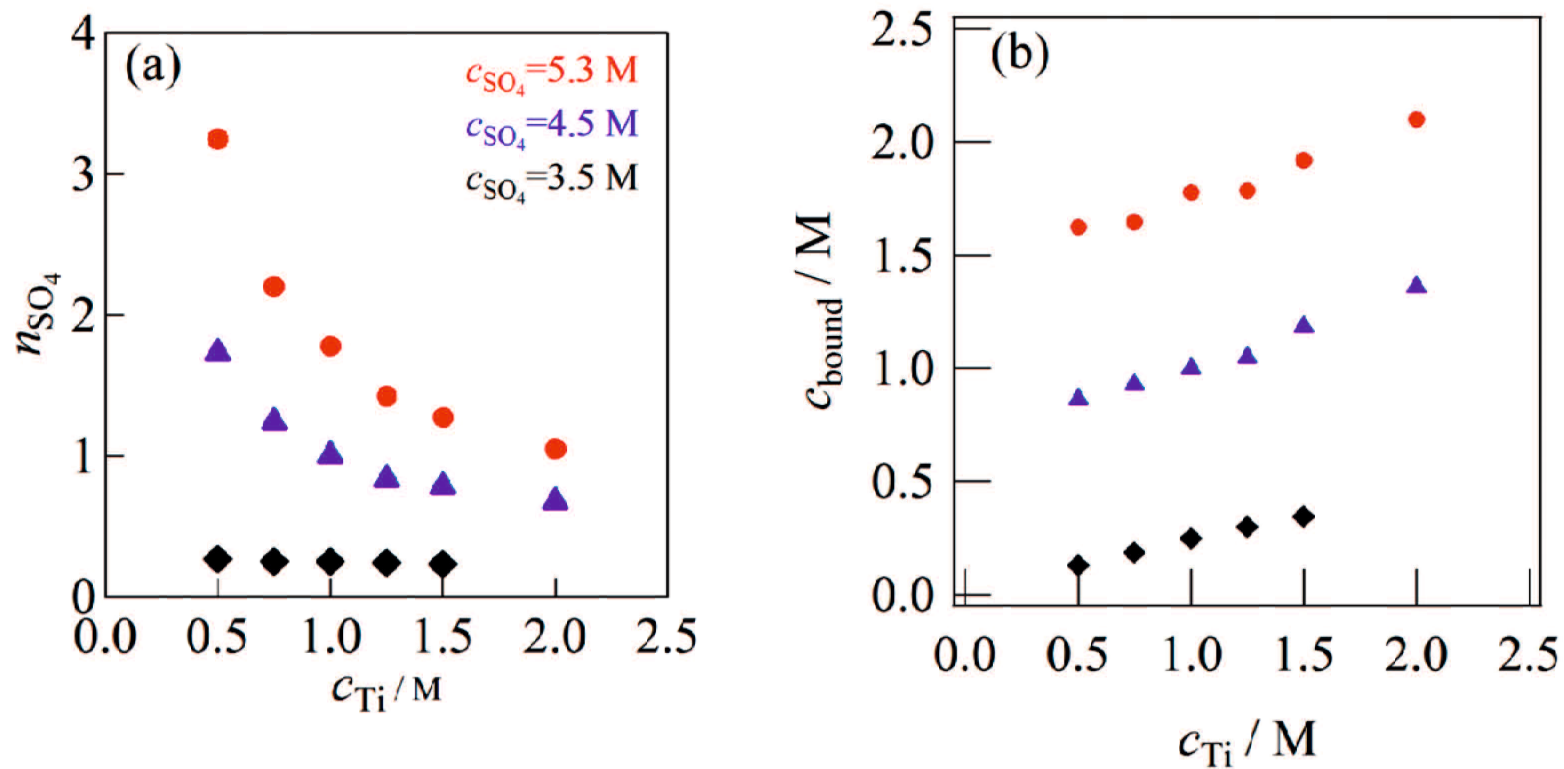


Fig. 4-5. (a) c_{Ti} dependence of coordination number of SO_4^{2-} around a Ti-ion (n_{SO_4}), and (b) that of c_{bound} in $c_{\text{SO}_4} = 3.5$, 4.5, and 5.3 M solutions.

$c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ および 5.3 M 溶液に対して得られた X 線構造因子 $S(Q)$ を Fig. 4-6 に示す。濃厚 $\text{Ti-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液 ($c_{\text{Ti}} = 1.5 \text{ M}$) は青色および赤色で示し、Ti を含まない濃厚 H_2SO_4 水溶液 ($c_{\text{Ti}} = 0 \text{ M}$) は灰色で示す。これらを比較すると、Ti イオンの有無で $S(Q)$ に大きな変化が現れており、Ti イオンの錯形成に伴う分子間相関の組み換えが示唆された。また、濃厚 $\text{Ti-H}_2\text{SO}_4$ 水溶液系では、低 Q 領域 ($< 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) に明瞭な小角散乱が観測され、Ti イオンのナノスケール構造体 (-Ti-O-Ti-O- のような多核錯体) の存在が示唆された。

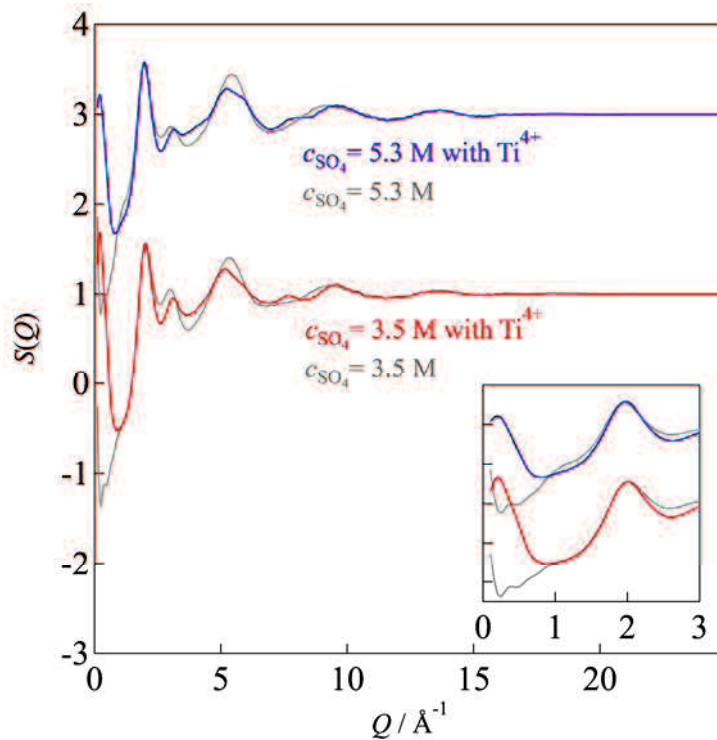


Fig. 4-6. $S(Q)$ functions observed for $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ (bottom) and 5.3 M (upper) solutions with and without Ti^{4+} ($c_{\text{Ti}} = 1.5 \text{ M}$). The inset shows them in the low- Q range ($< 3 \text{ \AA}^{-1}$).

これらの溶液に対して得られた動径分布関数 $G(r)$ を Fig. 4-7(a) に示す。まず、灰色の濃厚 H_2SO_4 水溶液 ($c_{\text{Ti}} = 0 \text{ M}$) では、 SO_4 分子内の S-O 結合に由来する鋭いピークが 1.45 \AA に観測された。 2.5 \AA 、 2.8 \AA および 3.7 \AA に見られる小さなピークは、それぞれ $\text{O}_\text{S}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ および $\text{S}\cdots\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ の分子間相関に対応する (O_S :

SO_4^{2-} のO原子、 $\text{OH}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ のO原子)[15, 16]。一方、どちらの c_{SO_4} 溶液においても、濃厚Ti-H₂SO₄水溶液の $G(r)$ では、(1) ~2.0 Å、(2) ~3.4 Å、(3) ~4.2 Åのピークが現れている。第3章での成分帰属に基づくと、これらのピークは、(1)六配位八面体構造のTiイオン錯体における最近接Ti-O相関、(2)Ti-SO₄イオン対に由来するTi...S(Ti-(O)-S)相関およびTi多核錯体に由来するTi...Ti(Ti-(O)-Ti)相関、(3)Tiイオンと二次水和圏の水分子(O原子)間の遠距離相関(Ti...O_{2nd})に対応する。

より詳細な議論を行うために、濃厚Ti-H₂SO₄水溶液の $G_{\text{Ti-SO}_4}(r)$ から濃厚H₂SO₄水溶液の $G_{\text{H}_2\text{SO}_4}(r)$ を差し引いた差動径分布関数 $\Delta G(r)$ [= $G_{\text{Ti-SO}_4}(r) - G_{\text{H}_2\text{SO}_4}(r)$]を算出した。得られた $\Delta G(r)$ をFig. 4-7(b)に示す。最近接のTi-O相関に由来する $r \sim 2.0$ Åのピークに着目すると、ピークの強度や位置は c_{SO_4} に依存しておらず、これは、高 c_{SO_4} 溶液においても六配位八面体構造が維持されていることを示唆している。一方、Ti...Ti相関とTi...S相関で構成される第3ピークでは、 c_{SO_4} の増加に伴い短距離側(3.3 Å付近)のピーク強度が高まり、長距離側(3.4 Å付近)のそれが僅かに弱まることが分かった。ここで、ラマン分光の結果によると、 c_{SO_4} 増加とともにTi-SO₄イオン対の濃度(bound SO₄濃度)は増加する。したがって、短距離側のピークはTi...S相関、長距離側ピークはTi...Ti相関に対応すると考えられる。

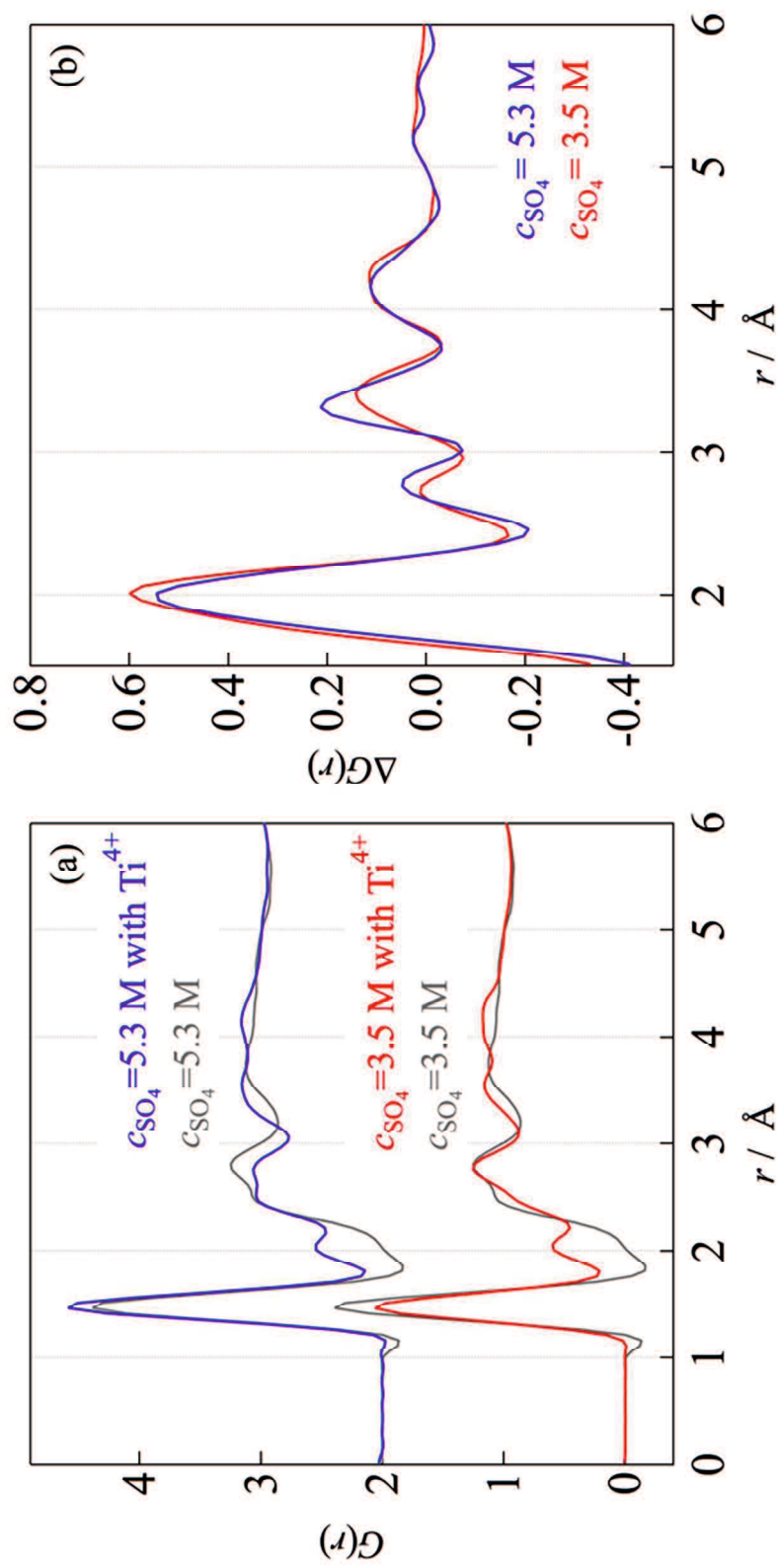


Fig. 4-7. (a) $G(r)$ functions obtained for $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ (bottom) and 5.3 M (upper) solutions with and without Ti^{4+} ($c_{\text{Ti}} = 1.5 \text{ M}$) and (b) their difference functions, $\Delta G(r)$ s.

4.4 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 錯体中の多核錯体の構造変化

Ti イオン錯形成に及ぼす価数(Ti^{4+} および Ti^{3+})依存性を明らかにするため、 Ti^{4+} の還元体である Ti^{3+} を含む濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液に対して HEXTS を行った。 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比を 0:1、1:1 および 1:0 に調節した $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ 溶液の $S(Q)$ を Fig. 4-8(a) に示す。Fig. 4-8(b)は $Q \sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ までの拡大図である。総 Ti イオン濃度 $c_{\text{Ti}} (= c_{\text{Ti}^{3+}} + c_{\text{Ti}^{4+}})$ は 1.5 M に固定しており、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ (0 M/1.5 M), $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ (0.75 M/0.75 M) 及び $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ (1.5 M/0 M)である。 Ti^{3+} 比の増加とともに小角散乱が減衰し、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 1:0$ 溶液ではほぼ消失していることが分かる。これは、濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液中に Ti^{3+} が生成すると多核錯体をベースとするナノスケール構造体が崩壊すること示唆しており、 Ti^{4+} 溶液とは全く異なる溶液構造を形成することが分かった。

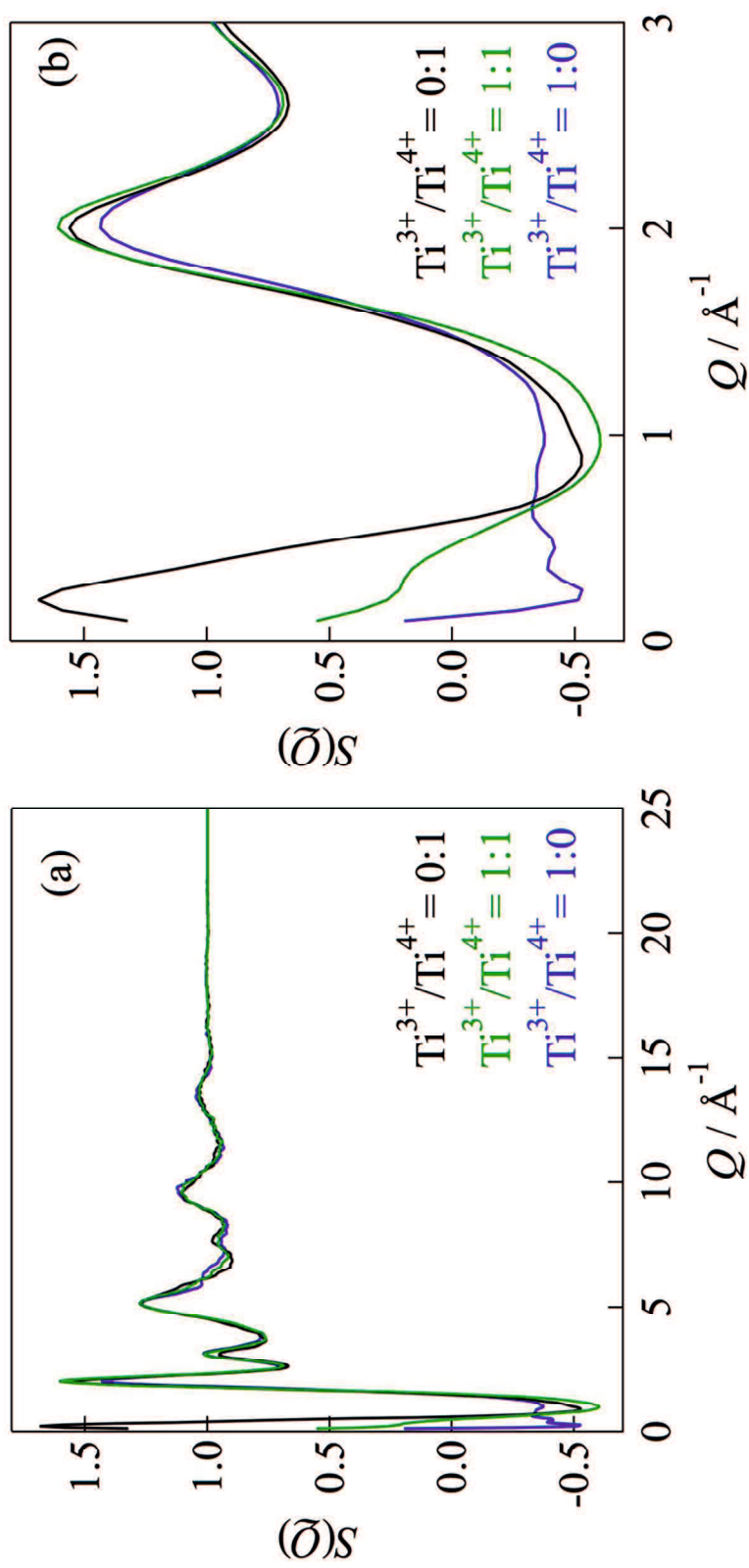


Fig. 4-8. (a) $S(Q)$ functions in the whole q range ($0 - 25 \text{ \AA}^{-1}$), and (b) those in the low- Q range obtained for $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ solutions with $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ratio of 0:1, 1:1, and 1:0.

それぞれの溶液に対して得られた $G(r)$ を Fig. 4-9 に示す。 $r < 2.0 \text{ \AA}$ の分子内相関に由来するピークは $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比に依存せずほぼ一定であった。一方、Ti イオンに由来するピーク ($r > 2.0 \text{ \AA}$) は、ピーク強度・位置ともに $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 比依存性が確認された。これらのピーク位置を Table 4-2 にまとめた。

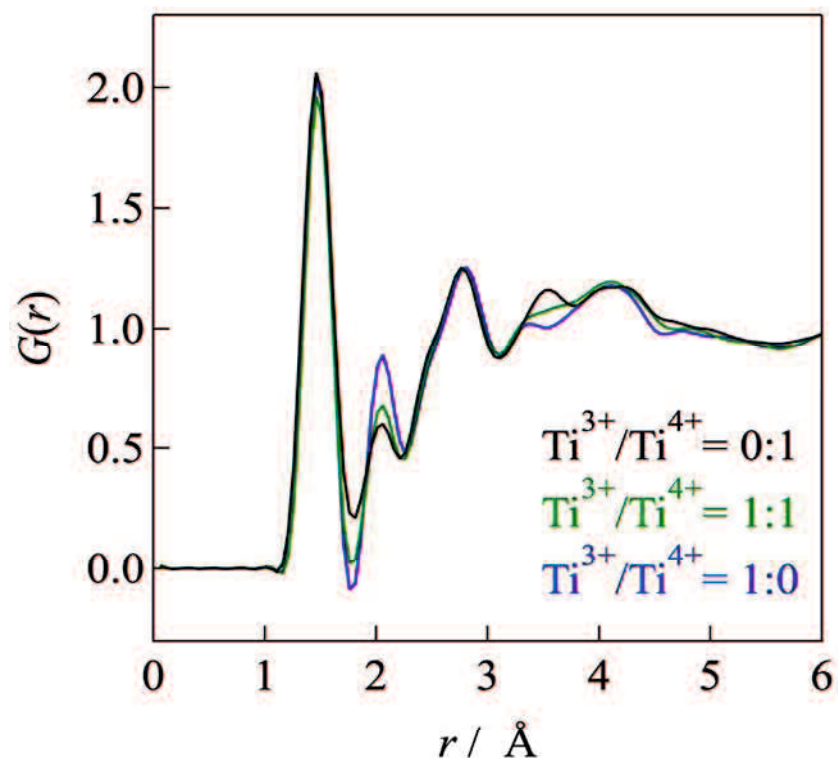


Fig. 4-9. $G(r)$ functions obtained for $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ solutions with $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ratio of 0:1, 1:1, and 1:0.

Table 4-2 The peak positions corresponding to the atom-atom distances (r_{ij}) obtained for $c_{\text{SO}_4} = 3.5 \text{ M}$ solutions with $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ ratio of 0:1, 1:1, and 1:0.

$i-j$	$r_{ij} / \text{\AA}$		
	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 0 : 1$	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 1 : 1$	$\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 1 : 0$
Ti-O	2.06	2.06	2.06
Ti-S or Ti-Ti	3.51	3.46	3.36
Ti- $\text{H}_2\text{O}_{2\text{nd}}$	4.16	4.11	4.06

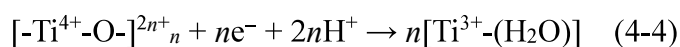
Ti-O の相互作用(2.06 Å)に対応するピーク位置は、全ての Ti³⁺/Ti⁴⁺比で同じであるのに対し、3.4 Å 付近で Ti...S 相関(短距離側)と Ti...Ti 相関(長距離側)が重なりあうピークは、Ti³⁺比の増加とともに短距離へシフトしているように見える。これは、Ti³⁺濃度とともに Ti...Ti 相関が消失することを示唆しており、Ti イオン多角錯体を構成する[-Ti-O-Ti-O-]が崩壊していくことが考えられた。この結果は、低 Q 領域で観測された $S(Q)$ の挙動(小角散乱の減衰)と良く一致する(Fig. 4-8(b))。この構造変化により、Ti イオン周りの二次水和圏構造も変化し、結果として Ti...O_{2nd} 相関に対応する 4.2 Å 付近のピーク位置の変動をもたらしたものと考えられる。ここで、3.4 Å 付近(短距離側)に現れる Ti...S 相関に大きな変化が見られないことに着目する。これは、Ti イオンの価数は Ti-SO₄ イオン対形成に影響しないことを示唆しており、共存する多核錯体(-Ti-O-Ti-O-)の挙動とは大きく異なる。

ここで、Ti³⁺/Ti⁴⁺ = 0:1 溶液(100%Ti⁴⁺)と Ti³⁺/Ti⁴⁺ = 1:0 溶液(100%Ti³⁺)の線形和 $G(r)_{\text{ave}}$ を下記の式に基づいて算出し、これを Ti³⁺/Ti⁴⁺ = 1:1 溶液の実測 $G(r)$ と比較した。結果を Fig. 4-10 に示す。

$$G(r)_{\text{ave}} = 0.5G_{\text{Ti(IV)}}(r) + 0.5G_{\text{Ti(III)}}(r)$$

計算した $G(r)_{\text{ave}}$ と実測 $G(r)$ は良く一致しており、これは、Ti³⁺/Ti⁴⁺ = 1:1 溶液中では Ti⁴⁺含有溶液中の錯体構造(多核錯体)と Ti³⁺含有溶液中のそれ(単核錯体)がそれぞれ独立して溶存することを示唆している。つまり、Ti³⁺と Ti⁴⁺が連結した複雑な錯体化学種は形成していないと考えられる。

以上の結果より、濃厚 Ti-H₂SO₄ 水溶液中における Ti イオンの酸化還元過程は式 4-4 のように考えられる。



多核錯体中の Ti^{4+} イオンが Ti^{3+} に還元されると、多角錯体中の架橋 O 原子のプロトン化が進行し、水分子に変換される。これにより、Ti イオン間の架橋が外れ、 Ti^{3+} 単核錯体が生成する。この機構を Fig. 4-10 に図示した。

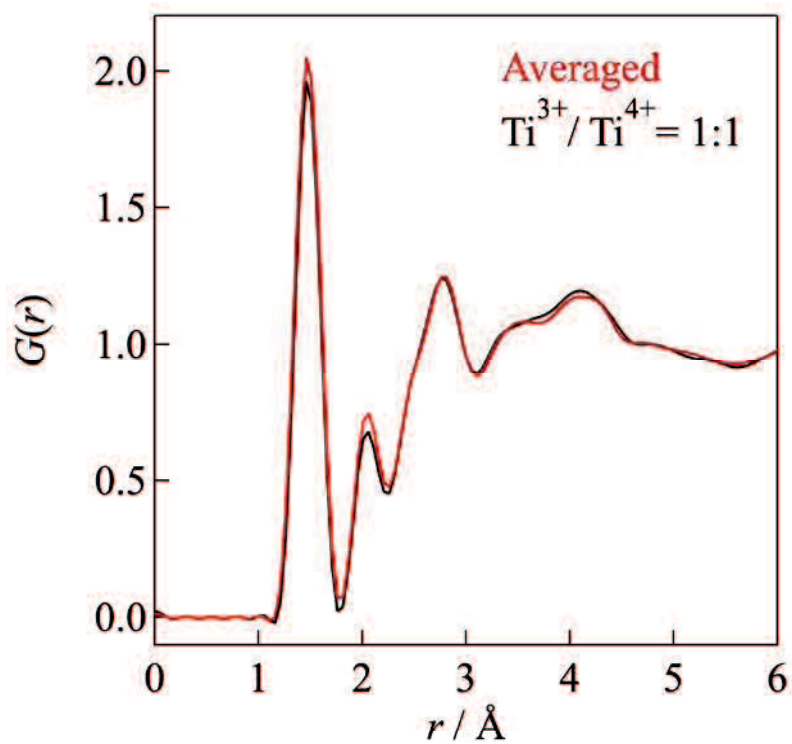


Fig.4-10. The experimental $G(r)$ function the $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 1:1$ solution, together with the averaged $G(r)$ calculated using the experimental $G(r)$ s for the Ti^{4+} and Ti^{3+} solutions (i.e., $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 0:1$ and $1:0$, respectively).

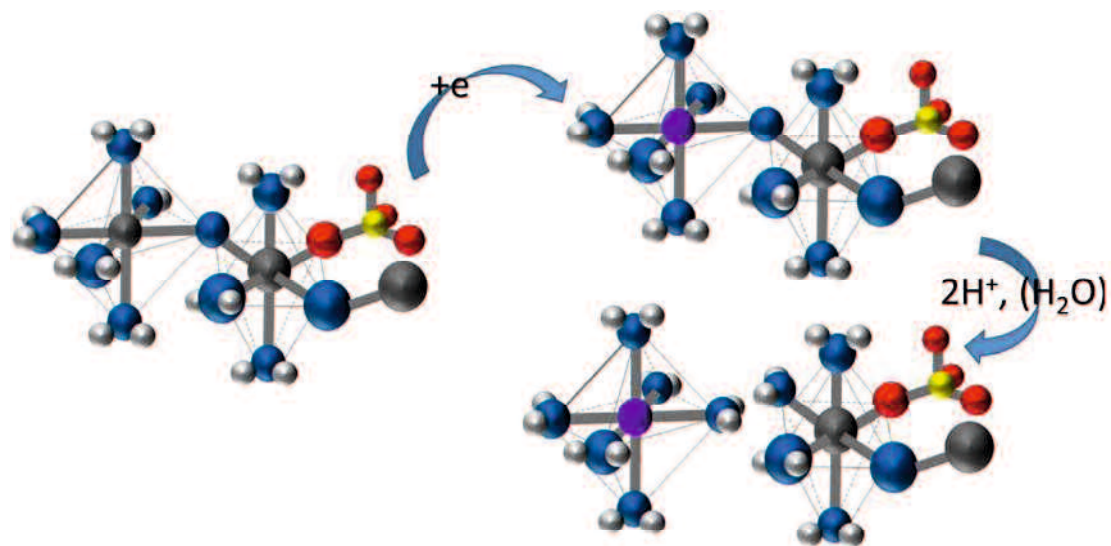


Fig.4-11. Model of Ti ion reduction process.

4.5 結論

本章では、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 イオンおよび硫酸イオン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。ラマン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 ($c_{\text{SO}_4} = 3.5 \sim 5.3 \text{M}$) 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。

参考文献

- [1] C. Choi, S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H.-y. Jung, J.H. Yang, H.-T. Kim, A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **69** (2017) 263-274.
- [2] N. Zhang, B. Yang, J. Huo, W. Qi, X. Zhang, X. Ruan, J. Bao, G. He, Hydration structures of vanadium/oxovanadium cations in the presence of sulfuric acid: A molecular dynamics simulation study, *Chemical Engineering Science* **195** (2019) 683-692
- [3] M. S. Kazacos, C. Menictas, M. Kazacos, Thermal Stability of Concentrated V(V) Electrolytes in the Vanadium Redox Cell, *ECS.*, *143* (1996) L86-L88
- [4] Y.R. Dong, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi, T. Shigematsu, A Novel Titanium/Manganese Redox Flow Battery, *ECS Trans.*, **69** (2015) 59-67.
- [5] Y.R. Dong, Y. Kawagoe, K. Itou, H. Kaku, K. Hanafusa, K. Moriuchi, T. Shigematsu, Improved Performance of Ti/Mn Redox Flow Battery by Thermally Treated Carbon Paper Electrodes, *ECS Trans.*, **75** (2017) 27-35
- [6] Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, Unusual stability of acetonitrile-based superconcentrated electrolytes for fast-charging lithium-ion batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 5039-5046.
- [7] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries, *Science*, **350** (2015) 938-943.
- [8] T. Miyanaga, I. Watanabe, S. Ikeda, Structures of Hydrated Titanium and Vanadium Ions in Aqueous Solutions Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63** (1990) 3282-3287.
- [9] K.C. Sole, Recovery of titanium from the leach liquors of titaniferous magnetites by solvent

- extraction Part 1. Review of the literature and aqueous thermodynamics, *Hydrometallurgy*, **51** (1999) 239-253.
- [10] G.I. Kadyrova, E.A. Ivanova, Polymerization of titanium(IV) in sulphate solutions, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **24** (1979) 1645-1648
- [11] F. Baillon, E. Provost, W. Fürst, Study of titanium(IV) speciation in sulphuric acid solutions by FT-Raman spectrometry, *J. Mol. Liquids*, **143** (2008) 8-12.
- [12] I. Szikágyi, E. Königsberger, P.M. May, Characterization of Chemical Speciation of Titanyl Sulfate Solutions for Production of Titanium Dioxide Precipitates, *Inorg. Chem.*, **48** (2009) 2200-2204.
- [13] E. Lorch, Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **2** (1969) 229-237.
- [14] S. Ikawa, M. Kimura, The Study of the Raman Band Shape of Sulfuric Acid and Proton Transfer, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **49** (1976) 2051-2054
- [15] A. Kakizaki, H. Motegi, T. Yoshikawa, T. Takayanagi, M. Shiga, M. Tachikawa, Path-integral molecular dynamics simulations of small hydrated sulfuric acid clusters $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-6$) on semiempirical PM6 potential surfaces, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **901** (2009) 1-8
- [16] M. Canales, E. Guardia, A comparative molecular dynamics study of sulfuric and methanesulfonic acids, *J. Mol. Liquids*, **224** (2016) 1064-1073

第 5 章 総括

5.1 本論文のまとめ

本論文は、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 Ti-H₂SO₄ 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て行った。濃厚水溶液中で形成する金属イオン多核錯体に着目して、溶液の組成や原子価が多核錯体に与える影響について述べたものである。

本研究で得られた結論の要約を各章ごとに示す。

第 1 章では、希薄系で確立している電解質溶液論(特に、電解液の物性-構造相関)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 $Ti-H_2SO_4$ 水溶液(複雑溶液)中の Ti^{4+} 周囲の相互作用($Ti^{4+}-SO_4^{2-}$ や $Ti^{4+}-H_2O$ 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 $c_{Ti} = 1.5 M$ および $c_{SO_4} = 3.5 M$ 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 $[-Ti^{4+}-O-Ti^{4+}]_n$ が形成し、前者の単核錯体と共存していることが分かった。

第4章では、第3章で議論した濃厚 $Ti-H_2SO_4$ 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(Ti^{4+} および Ti^{3+})も検討した。Raman 分光スペクトルの定量解析から Ti^{4+} イオン周りの SO_4^{2-} 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($c_{SO_4} = 3.5 \sim 5.3 M$)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 Ti^{3+} 含有濃厚 H_2SO_4 溶液を調製し、動径分布関数解析を行ったところ、 Ti^{3+} 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($Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$)

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。また、 Ti^{3+}/Ti^{4+} 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、 Ti^{3+} および Ti^{4+} イオンの単独溶液の線形和で再現できた。この結果は、 Ti^{3+} と Ti^{4+} 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。

5.2 今後の課題

本研究で取り扱った濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液を用いた蓄電デバイス用電解液の製品化が進んでいる。Fig. 5-1 には RFBs 用電解液の製造プラントの外観を示す。本プラントは、「再生可能エネルギー余剰電力対策技術高度化事業費補助金」(経産産業省)による助成を受けおり、電解液として年間 12000 m^3 の供給能力を有している。本研究では、濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液が有する特徴を明らかにしてきたが、実際の大型蓄電デバイス用電解液には、第 1 章で述べた通り、正極活物質である Mn を含んだ濃厚 Ti-Mn- H_2SO_4 水溶液を用いている。複数の金属イオンが高濃度で含まれた場合の溶液構造に与える影響や Mn^{3+} の不均化反応抑制への Ti イオンの寄与など、より複雑な系に関する議論できておらず今後更なる研究が必要である。

また、濃厚 Ti- H_2SO_4 水溶液中で形成される多核錯体その後加水分解反応によって得られる TiO_2 の結晶形や粒子径などに影響を与えている可能性は示せたものの、全容の解明には至っていない。 TiO_2 製造過程では、無機アニオンを含む様々な添加剤を加えることでも粒子径や結晶形体の制御を行うことができ、 TiO_2 系の機能性材料の開発においてこれらの添加剤の役割を理解することは非常に重要である。溶液系から粒子形成までの分子レベルでの反応機構を解明することは、 TiO_2 系材料の開発にも大いに貢献できると考え、Ti 系溶液構造

に関する知見の深化と体系化を今後に期待する。



Fig. 5-1. Whole view of electrolyte plant.

謝辞

本研究をまとめるにあたり随時ご指導・ご鞭撻を頂きました山口大学大学院創成科学研究科の藤井健太准教授に心より厚く御礼申し上げます。企業の技術者として論文を書く機会にあまり恵まれない中で、自らの研究成果を論文として発表することに悪戦苦闘する中でも、常に適切なお助言と激励のお言葉を頂きありがとうございます。

また、学位審査にあたり貴重なお時間を割いていただき、かつ論文の内容について適切なお助言と有意義なお意見を下さいました吉本信子教授、中山雅晴教授、酒多喜久教授、吉田真明准教授に心より御礼申し上げます。

修士までご指導頂いた森田昌行先生をはじめとする山口大学応用化学科の先生方心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、実験面でご尽力頂きました山口大学藤井研究室及び吉本研究室の皆様心より御礼申し上げます。

更に、本研究の初期において、右も左もわからない状況から様々なお助言を頂き、学位取得を勧めて頂きました山形大学亀田恭男教授にも心より御礼申し上げます。

博士課程進学に向けて、様々な面でご協力・ご尽力いただきましたテイカ株式会社岡山研究所杉原良介所長、第一・三課朝倉貴志課長をはじめ、社内全ての関係者の方にこの場を借りて心より厚く御礼申し上げます。SPring-8の実験にお付き合いいただきました岡山研究所矢木係長、田中さん本当にありがとうございました。