 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
		2017/03/05
課題番号(Project No.)	装置責任者(Name of responsible person)	
2016AM0014	石垣 徹	
実験課題名(Title of experiment)	装置名(Name of Instrument : BL No.)	
Ti 及び Mn を添加した硫酸水溶液の中性子散乱による構造解析	BL20	
実験責任者名(Name of principal investigator)	実施日(Date of Experiment)	
斎藤 吉広	2016/12/13	
所属(Affiliation)		
住友電気工業(株) 解析技術研究センター		

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)

Ti-Mn 系レドックスフロー電池では、正極活物質である Mn が高充電時に MnO_2 として析出するという現象が知られている。一方、この問題に対し、正極側電解液に Ti^{4+} を共添加することで析出抑制効果があることが見出されている。

析出抑制メカニズムには、液中の各イオンの配位構造が関係している可能性が高い。本研究では、溶液の原子配列に関する情報を得るため、中性子散乱分析を試みた。

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

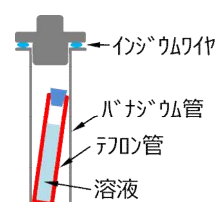
2.1 試料 (sample(s))

実験に用いた 2 種類の重水溶液試料の濃度を下表に示す。電解液は硫酸水溶液をベースとしており、試料(1)は Mn など活物質を含まないレファレンスに相当する。また、試料(2)については、当初は実際のレドックスフロー電池の電解液を想定した濃度を用いる予定であったが、 D_2O では H_2O に比べて $TiOSO_4$ が溶解しにくいことが判明したため、下記の濃度のものを用いた。

2.2 実験方法(Experimental procedure)

測定には、各溶液を市販の NMR 用テフロン管(外径 4 mm、内径 3 mm)に充填し、それをバナジウム管に格納したのを用いた(下図参照)。なお、液漏れ防止のためテフロン管は閉栓し、またインジウムワイヤでバナジウム管の気密が保持できることを確認した。中性子散乱は BL20 にて、加速器出力 150 kW、積算時間 3 時間/試料で測定した。なお、ブランク試料として空のテフロン管も同様に測定した。

試料	濃度 (mol/dm ³)	
	D ₂ SO ₄	TiOSO ₄
(1)硫酸水溶液(5M)	5.0	0.0
(2)硫酸水溶液(Ti 添加)	2.0	0.5



3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図 1(上)に中性子散乱測定スペクトルを示す。ここでは容器及び試料による吸収に関する厳密な補正は未実施であり、単純に各溶液試料の散乱強度からブランク試料の散乱強度を差し引いたものを用いている。図 1(下)には、規格化及びフーリエ変換して算出した全相関関数も示してある。いずれも細かいリップルおよび 1Å以下の領域に大きなゴーストピークが生じており、データ補正と規格化には改善が必要と考えられる。

硫酸水溶液(5M)については、分子動力学(MD)シミュレーションにより構造モデルを作製した¹⁻²⁾。図 2(上)にモデルから算出した全相関関数と各ペアの部分相関関数を実測と重ねて表示する。結果として、実測とシミュレーションは概ね一致している。比較のため、過去に実施した X 線散乱測定による全相関関数も図 2(下)に示してある (cf. SPring-8 の BL19B2 にてエネルギー 35 keV、散乱角 2~78° の範囲で測定)。なお、試料には(重水置換なし)の通常の 5M 硫酸水溶液を用いている。中性子と同じ構造モデルから算出した X 線の全相関関数も併記してあるが、やはり実測と概ね一致していることが分かる。

図 2 には、主な原子ペアのピーク位置を示してある。試料の元素濃度と散乱長から、中性子では O と D の寄与がメインであり、S の寄与は小さい。逆に、X 線散乱では O と S がメインであり、水素(H)の寄与は小さくなる。即ち、中性子と X 線で相補的な構造情報を得られる。MD シミュレーションによる構造モデルは、中性子と X 線の実測全相関関数を良く再現しており、概ね妥当なものと考えられる。

1)井上ら：日本セラミックス協会 秋季シンポ (2016)

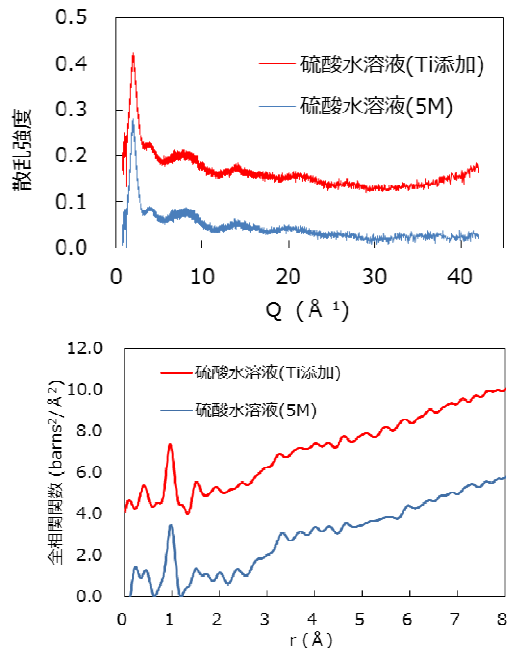


図 1 中性子散乱スペクトル(上)と全相関関数(下)

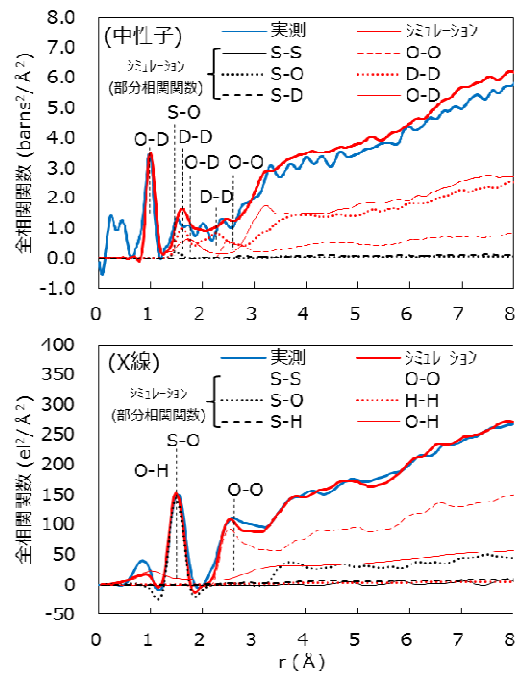


図 2 実測とシミュレーションの比較

2)Y. Choe et al: ICCMSE (2017, 発表予定)

4. 結論(Conclusions)

2種の硫酸系水溶液中の中性子散乱測定を試行した。得られた全相関関数は、別途実施した MD シミュレーションの結果と概ね整合することを確認した。今後、吸収補正と規格化方法の見直しにより更に高精度のデータ取得を目指すとともに、Mn 添加など他の電解液試料についても同様の実験を検討する。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

・学術的価値:硫酸系水溶液の中性子散乱測定は過去に報告例がない。吸収補正など今後改善が必要であるが、手法として確立できれば X 線の相補利用及びシミュレーションとの組み合わせで、水溶液中の原子配列を解明できる有用な解析手法となる可能性がある。

・産業応用上の意義:レドックスフロー電池は太陽光発電など再生エネルギーの普及に不可欠な大容量二次電池の有力候補であり、Ti-Mn 系の実用化による低コスト化が期待されている。中性子分析の活用により電解液中の配位構造を明らかにすることで、MnO₂析出問題を解決するための指針が得られる可能性がある。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 ^(*1) Publication style ^(*1)	b) 発表先(誌名、講演先) ^(*2) Publication/Meeting information ^(*2) (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 ^(*3) Date of paper submission or presentation ^(*3)

【記入要領】(Instructions)

(*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定