

# 中性子散乱によるレドックスフロー電池用電解液の構造解析

住友電気工業(株) 斎藤吉広

## 1. Introduction

太陽光など再生可能エネルギーの普及には、出力平準化のため大容量 2 次電池が重要と考えられている。レドックスフロー(RF)電池はその有力候補であり、当社では既存のバナジウム系 RF 電池のほか、負極側活物質にチタン( $Ti^{3+}/Ti^{4+}$ )、正極側にマンガン( $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ )を用いるタイプを開発中である。この Ti-Mn 系 RF 電池では、充電時に正極側の電解液(=硫酸系の水溶液)にて  $2Mn^{3+}+2H_2O \leftrightarrow Mn^{2+}+MnO_2+4H^+$  の不均化反応が生じ、 $MnO_2$  が析出するという問題があったが、正極側への  $Ti^{4+}$  添加が析出抑制に有効であることを見出している<sup>1,2)</sup>。

そのメカニズム解明のため、これまでに 2 種類の放射光分析(X 線広角散乱、XAFS)を実施した<sup>3)</sup>。更に、X 線では困難な水素に関する構造情報を得ることを目指し、2016 年に J-PARC の BL20(iMATERIA)にて中性子散乱測定も試行した<sup>4)</sup>。その際、重水素置換した溶液試料を市販の NMR 用テフロン管(肉厚 0.5 mm、内径 3 mm)に充填して閉栓し、それをバナジウム管に格納するという方式を用いたが、結果としてデータの精度は不十分と判断された。そこで 2017 年には、ビームラインを BL21(NOVA)に変更して再測定を実施した。これは、低角バンクのデータも加味してフーリエ変換での最小波数( $Q_{min}$ )を下げる試みであったが、十分な改善効果は得られなかった。もう 1 つの問題点として、セルに用いたテフロン管による寄生散乱が大きいため、適切なバックグランド補正ができていないという可能性があった。そこで、今回の実験ではセルの材質とサイズを変更し、寄生散乱の低減を試みた。

## 2. Experiment

新旧セルの比較を表 1 に示す。まず材質を石英ガラスに変更し、テフロンで顕著であったブラッグピークの解消を図った。また、セル肉厚を 0.3 mm まで薄化して寄生散乱を低減し、同時に加工性と機械的強度を確保した。更に、内径を 8.7 mm まで拡大することで、試料による回折強度を相対的に高めることを狙った。

溶液試料としては、重硫酸溶液(5M)の他に Mn(1M)を添加したものを用意した。これらを注入した石英セルをバナジウム管に格納したもの、及び、ブランク試料(=空の石英セルのみ格納)を測定に用いた。BL21 での測定時の加速器出力は 500W で、1 試料当たり 2 時間の積算を行った。得られた散乱スペクトルに対し、バックグランド補正と吸収補正を実施し、 $S(Q)$ の算出を行った。

表 1 測定に用いたセルの比較

セル	材質	肉厚 (mm)	内径 (mm)	(備考) バナジウム管
前回	テフロン	0.5	3.0	φ 6 mm を使用
今回	石英ガラス	0.3	8.7	φ 10 mm を使用

## 3. Results

図 1 に重硫酸(5M)の散乱強度(生データ)、及び、干渉性散乱強度( $d\sigma_{coh}/d\Omega$ )を示す。上段のテフロンセルのデータは 2017 年に測定したものである。セル変更の効果として、テフロンに特有の波長 0.3 nm 付近のブラッグピークの消滅、及び、1st peak の low-Q 側のノイズの大幅低減が確認された。

図 2 に、今回測定した 2 試料の  $S(Q)$  データを示す。Mn の有無で振幅が異なっており、また、1st peak 位置がシフトしていることが分かる。原因としては、low-Q 側に何らかのバックグラウンドが残っていることが考えられる。この点は更に改善が必要であり、現在絶対値補正を検討中である。

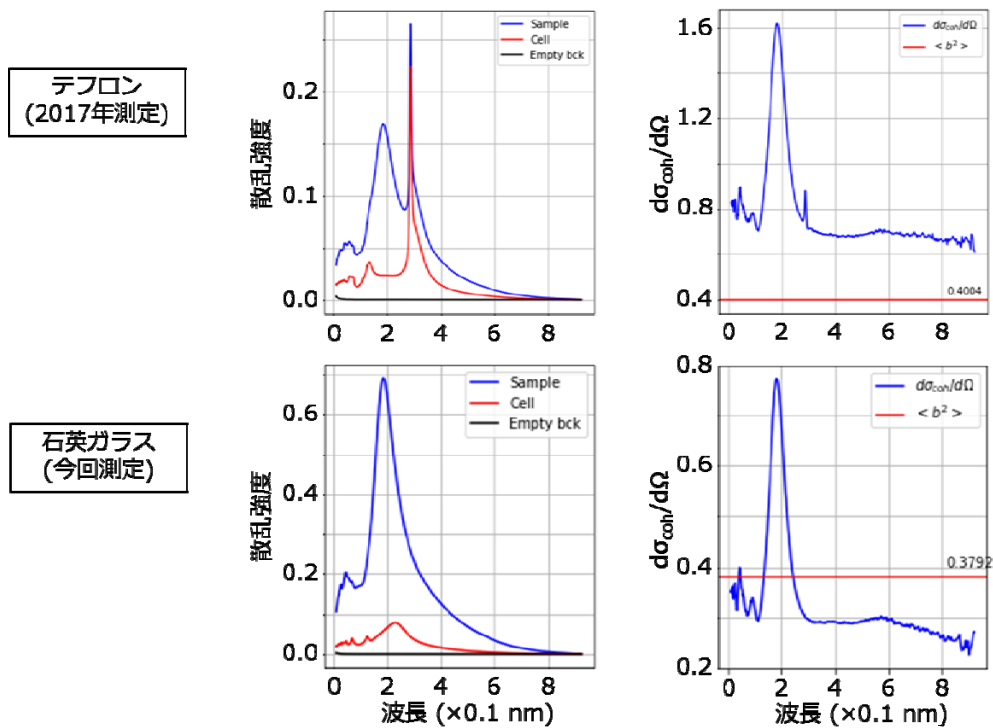


図1 重硫酸(5M)の中性子散乱測定結果 (左列の散乱強度はモニター値で規格化したもの)

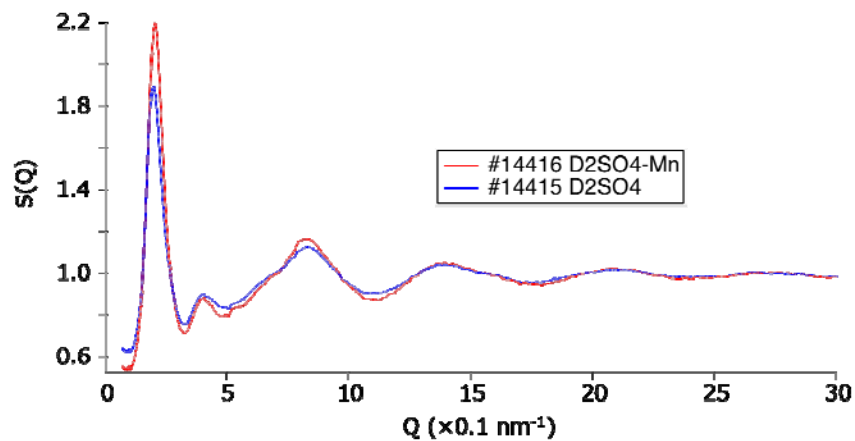


図2 今回測定した重硫酸溶液2種(Mnあり、なし)のS(Q)データ

#### 4. Conclusion

今回の結果から、セル変更によるデータ精度の改善効果を確認できた。今後、バックグランド補正について更に検討し、全相関関数の算出を行う。

#### [Reference]

- 1) Y. R. Dong et al: ECS Transactions, 69 (18) (2015) pp59-67
- 2) H. Kaku et al: ECS Trans., 72 (2016) 1-9
- 3) K. Tokuda et al: J. Chem. Phys. 149 (2018) 014503
- 4) 斎藤, MLF Experimental Report, 2016AM0014