

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05115

研究課題名(和文) 超濃厚電解質水溶液の溶液化学

研究課題名(英文) Solution chemistry of extremely concentrated electrolyte solutions

研究代表者

神崎 亮 (KANZAKI, Ryo)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授

研究者番号：50363320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超濃厚リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(LiTf₂N)水溶液に着目し、従来の希薄水溶液との違いを明らかにするため、酸塩基平衡の反応熱力学量を調べ、濃厚Li⁺およびTf₂N⁻イオンの影響を定量化した。その結果、(1)Tf₂N⁻陰イオンの溶存状態がエントロピーを通じて溶質イオンの反応性に関与する、(2)実質的なプロトンキャリアが高内部エネルギー状態にある、(3)LiTf₂Nは構造破壊イオンとして作用することが明らかとなった。その変化の方向性および程度のいずれも、従来の無機系濃厚電解質溶液とは異なっており、LiTf₂Nの特異性を際立たせた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LiTf₂Nによる超濃厚電解質水溶液は、リチウムイオン電池のような高い作動電位でも利用できる水系電解液として、まさに注目されている物質である。その理由として、従来は「自由水」の枯渇によるものとして定性的な説明がなされてきたが、本研究によって、その影響をエネルギーの観点から定量化できることとなった。さらに、似た構造の超強塩基性陰イオンであるトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)の性質も明らかにした。2つのリチウム塩を組み合わせた「water in bisalt (WIBS)」の応用を促進し得る。加えて、従来の無機系濃厚電解質溶液との比較から、新しい電解質溶液論の構築の必要性が示された。

研究成果の概要(英文)：Focusing on extremely concentrated lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (LiTf₂N) aqueous solutions, the reaction thermodynamics of acid-base equilibria were investigated, and the influence by concentrated Li⁺ and Tf₂N⁻ ions was quantified in order to clarify the differences from conventional dilute aqueous solutions. The results revealed that (1) the solvation state of the Tf₂N⁻ anion contributes to the reaction Gibbs energy of the solute ions through entropy, (2) the practical proton carrier in such extremely concentrated LiTf₂N solutions possesses high internal energy, and (3) LiTf₂N is classified as an electrolyte of a structure breaker. Both the tendencies and the extent of the changes are different from those of conventional concentrated inorganic electrolyte solutions, indicating the necessity for the development of a new electrolyte solution theory.

研究分野：溶液化学

キーワード：電解質溶液 リチウムイオン電池 電位差滴定 熱量滴定 溶媒和 水和 高分子電解質

1. 研究開始当初の背景

分析化学は多くの場合、化学教育の初頭に扱われる。これは分析化学が、夾雑成分の中から目的化合物を選別する、あるいは生成物から不純物を取り除くなど、全ての化学分野において基盤となる技術を定量化・系統化したものであるためであろう。マクロ量の分子を操作するためには、有機溶媒や電解質効果といった液体の性質を巧みに利用する。ところが、化学反応における溶媒・溶液の振る舞いについて、我々が真に知っていることは多くない。例えば有機溶媒で重要なパラメータである誘電率は、溶媒分子のどのような動きと相関しているのか、ほとんど説明がなされていない。

電解質溶液に関しても、未だに Debye-Hückel 理論がベースとなっている。しかし、定量的に適用できるのは希薄溶液中に限られ、生体内や海水程度の塩分濃度であってもイオン固有の経験的パラメータの導入が避けられない。分析化学の真骨頂は、このような場面で、物理化学的な真理に到達せずとも「使える」方法論を提供できることである。これは情報が蓄積された系では有効であるが、現実の水溶液では任意の電解質を選択し高モル分率まで電解質の組成を連続的に変化することができる。このような自由度の高い電解質溶液系への展開は限界があることも、また事実である。

この弱点は、最近、電解質水溶液のリチウムイオン二次電池の電解液としての応用可能性が示された際に露呈した。電気化学反応は溶媒の電位窓、すなわち溶媒が分解しない電位の範囲でのみ観測・駆動することができる。水はリチウムイオン電池の活物質であるリチウムの還元体と反応するため、本来、電解質溶液としては適さない。しかし、高濃度（質量モル濃度 21 m 程度）のリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド (LiTf₂N) 水溶液中では電位窓が広がり、リチウム単体が安定に存在し得ることが見出された。また自然界においても、微量の電解質が溶け込んだ雨滴が蒸発によって濃縮され、高濃度電解質条件が生み出され、これがいわゆる PM2.5 のような浮遊粒子生成の反応場になる可能性も示唆されている。しかしながら、このような極端に濃厚な電解質水溶液は、現代の化学において知見が及ばない領域である。分子動力学シミュレーションや高輝度 X 線、振動分光法など、その構造の可視化技術は進展してきたが、Debye-Hückel 理論が目指したイオンの振る舞いのエネルギー的な評価は著しく限定的である。このことは、液体中における反応の本質が、多体の影響を受ける凝縮系中にあること、および溶媒化学種の集団としての振る舞いによるエントロピー的な寄与にあることに起因する。

2. 研究の目的

飽和 LiTf₂N 水溶液では、水とイオンとのモル分率において 0.5 近くにもなる。すなわち、分子とイオンがほぼ等モルで存在している。この状況はもはや、水と電解質の混合溶媒と言うべき系である。一方、古典的な Debye-Hückel モデルでは、電解質溶液はあくまで「ある誘電率で塗り潰された媒質 + ボルツマン分布する点電荷」として扱われる。しかし実際には、溶媒も溶媒和という形で反応に関与する化学種であり、またイオンもある空間を占めて存在し、濃度に伴っていわゆる排除体積も無視できなくなってくる。また、液体は必然的の自己会合性を持つが、このことによる溶媒構造も、成分分率に応じてドラスティックに変化する。これらがまさに、既存の電解質溶液モデルでは表現されない混合溶媒の本質である。

濃厚電解質溶液の溶液化学がこれまでに確立されていなかった理由は単純に、そのような条件を実現し得る無機電解質に限られていたことが挙げられる。しかし、水に安定で、水と相互溶解する液体の常温熔融塩、いわゆる室温イオン液体が見出されたことで状況が変わってきた。電気化学デバイスへの応用への観点からの研究が進んだことによって、目的論的な陽イオンと陰イオンの選択や、任意の組成の水-電解質混合溶媒のデザインが可能となった。加えて、大型放射光施設の拡充や計算化学が理論と計算資源双方において急速に進化し、分子論的な溶液化学研究の基盤が整備された。超高濃度電解質溶液の溶液化学が物質と方法論の両面から研究可能となった今こそ、電解質溶液論を新しい基盤から再構築すべき時なのである。溶媒によって反応を高度に制御する現代の化学においては、溶質-溶媒間相互作用においても分子論的な解釈が求められる。一方で電解質溶媒のモデルは Debye-Hückel から逸脱しておらず、この要請に応えられないのが現状である。

本研究の目的は、このような超濃厚条件の電解質溶液において、従来の希薄水溶液との違いを、溶媒のエネルギー的な状態の観点から捉え、その溶液化学を構築することにある。

3. 研究の方法

既知の液体においてもなお、その振る舞いの全てが解明されているわけではない。何を明らかにすれば、「溶液化学を確立」したことになるだろうか？溶媒として重要なのは、どのような反応場を提供し、いかに化学反応に寄与するかである。申請者はこのような観点から、これまでイオン液体の「溶媒」としての知見を得てきた。これを敷衍し、化学反応に対する影響の大きい要因を明確化し、溶媒としての作用を指標化することが、溶液化学に求められているであろう。濃厚電解質溶液中の影響を最も受ける溶質は電解質であろう。電離反応は、分子の基本骨格を保ったまま可逆的に電荷が変化する反応である。分子が電荷を持つと、その動態はドラスティックに、かつ可逆的に変化する。だからこそ、酸塩基反応、錯生成反応、および沈殿生成反応は物質分配を制御する要因であり、分析化学においても基本となっているのである。これらの反応は酸塩基反応を起点とするから、本研究では、まず超濃厚電解質水溶液の酸塩基反応媒体としての特徴づ

けを試みる。過去に有機溶媒やイオン液体中の理解に貢献してきた実績ある方法論である。

酸塩基反応は、溶媒がプロトン（水素イオン， H^+ ）キャリアとなって進行する。水はプロトンの受容と供給のいずれも可能な、いわゆる両性溶媒であり、このことは酸塩基反応媒体であるための必要条件である。両性溶媒に特徴的な自己解離反応の反応エントロピーを決定すると、水とイオン液体では符号が逆転しており、イオン液体が“イオンのみからなる液体”である特徴を顕著化するものであった。水-電解質混合溶媒中でも、電離反応熱力学量は、希薄水溶液と液体電解質との、ある種の臨界点を示す指標となるであろう。申請者は、これら反応熱力学量を世界で初めて実測し、展開することで、イオン液体の溶媒としての性質をまとめ上げてきた。これらの知見を、濃厚電解質溶液に適用する。

4. 研究成果

(1) Tf_2N^- イオンの振る舞い

電池の構成要素である正極・負極に加え活物質の実質的な輸送媒体である電解質（電解液）がその性能を決定づける。その開発においては安全性が第一の焦点となるが、リチウムイオン二次電池（LIB）は、電解液に有機溶媒を用いるため、その高いエネルギー密度が仇となって度々発火事故を起こしてきた。水は、その不燃性、低コスト、高い溶解性から、理想的で優れた電解質溶媒となり得るが、一方で水は電気化学的に不安定な溶媒であり、LIBの高い作動電位では分解（水素発生反応と酸素発生反応の間における、いわゆる「電位窓」の幅は1.23 V）してしまうため、LIBへの応用が限定されてきた。しかしながら、超濃厚 $LiTf_2N$ は作動電位を 3.0 V 程度まで大幅に拡大することが見いだされた（L. Suo, et al., *Science* **2015**, 350, 938）。さらに、2つのリチウム塩を組み合わせた「water in bisalt (WIBS)」の利用により、より広い電位範囲が可能となる。このような超濃厚な電解質溶液は、水系電気電解液として、急速に注目されつつある分野である。 $LiTf_2N$ の対として WIBS に主に用いられるのは、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($LiTfO$) である。陰イオン Tf_2N^- および TfO^- はいずれも強酸の共役塩基であり、塩基性が極めて低い。このことが、 Li^+ 塩の電離を促し、高い溶解度の原因と考えられる。これら共役酸 Tf_2NH および $TfOH$ はいずれも強酸であるが、どちらがどの程度強い酸として機能するかについて、以前から問題となっていた。特に Tf_2N^- および TfO^- はイオン液体の陰イオンとしても頻繁に使われ、これら共役酸の酸性度はプロトン伝導媒体や酸触媒反応へ応用する際の重要なパラメータである。そのため、気相酸性度や第一原理計算によるアプローチがなされてきたが、液体中における実際の振る舞いを定量化した例は極めて少ない。そこで、 Tf_2N^- および TfO^- を陰イオンとして構成するイオン液体中において、これらの共役酸の酸性度を明確化することを試みた。特に、溶液中の酸塩基性は溶媒と構造の変化に強く影響されるため、その影響を酸塩基反応エントロピーに着目した。

Fig. 1 に、 Tf_2N^- および TfO^- を陰イオンとし、3級アンモニウムを陽イオン (BH^+) とする一連のイオン液体中における自己解離定数 pK_{AP} を、陽イオンの水溶液中における酸解離定数 ($pK_{a,BH}$) に対してプロットしたものを示している。

Tf_2N^- を陰イオンとしたイオン液体は、 TfO^- を陰イオンとしたイオン液体よりも、一貫して pK_{AP} にして2程度大きかった。このことは、 Tf_2NH が $TfOH$ よりも pH 単位で2程度、Bronsted 酸性が強いことを示す。しかしながら、自己解離エンタルピーおよびエントロピーの結果からは、このBronsted 酸性の差は、プロトンの内部エネルギー状態ではなく、 Tf_2NH または $TfOH$ のプロトン供与エントロピーの差に起因することが示された。プロトンの溶存状態について、 $[(Tf_2N)_2H]^-$ や $(TfOH)_2$ のような二量体の存在が明らかとなっており、これら溶液中に存在する構造がエントロピーを通してBronsted 酸性に寄与している。濃厚 $LiTf_2N$ 中においても、 $[Li(Tf_2N)_2]^-$ や、さらなる高次クラスターの生成が見いだされており、同様に、 Li^+ の酸化還元電位に影響を与えるであろう。

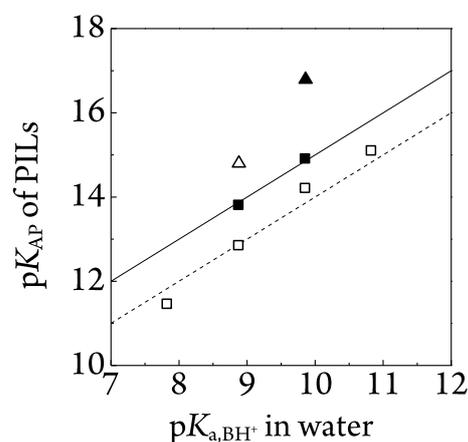


Fig. 1 3級アンモニウムを陽イオンとするイオン液体中における自己解離定数。(▲： Tf_2N^- 系，■： TfO^- 系)

(2) 超濃厚 $LiTf_2N$ 水溶液中における酸塩基反応熱力学

超濃厚電解液に広い酸化還元電位窓を示すのは、溶液中のほぼすべての水分子が金属イオンと配位し、バルク溶液中に「自由水」が存在しないためと言われている。さらに、金属イオンは、対アニオンによって連結された複数のイオン対錯体を形成して凝集体を形成する。これにより、イオン性クラスター中の水分子を捕捉し、その電子状態を変化させる静電場が著しく強くなり、高濃度水電解質のHER（水素発生反応）電位（還元電位）の低下またはOER（酸素発生反応）電位（酸化電位）の増加に寄与していると考えられている。超濃厚電解質水溶液が、このように従来の希薄水溶液とは異なる液体構造をしていることが、分子動力学シミュレーションをはじめ、高輝度 X 線回折や振動分光スペクトルなどから、明らかとなっていた。一方で、反応媒体

としてどのような違いを与えるかについての評価は困難であり、たとえば濃厚 LiTf_2N 溶液中における自己解離定数さえも決められていなかった。

水の自己分解反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$) は、水が両性溶媒であることに起因する化学反応であり、酸塩基反応媒体として作用する際に不可欠である。その平衡定数 $pK_w = 14$ は、水溶液中におけるプロトン活量の範囲を規定する。すなわち、水に溶けている溶質の酸性と塩基性は、 pH が 0~14 の範囲で決定づけられる。これらは希薄水溶液中におけるバルクの水の性質であるが、濃厚 LiTf_2N 水溶液中ではほとんどの水分子が Li^+ の水和に消費され、バルクの性質を保った水分子（いわゆる自由水）が極端に少ないと見積もられている。例えば 20 mol/kg LiTf_2N 水溶液中における $\text{H}_2\text{O} : \text{Li}^+$ モル比は 2.8 にもなり、もはや希薄水溶液中において優勢な溶媒と Li^+ ($[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$) は存在し得ない。このような異常な状況における水溶液中の性質として、最も基本的な反応である酸塩基性を調べた。Fig. 2 に、濃厚 LiTf_2N 水溶液中における自己解離定数 pK_w を示している。低モル分率（希薄水溶液中）における pK_w の低下（イオン化の促進）は、Debye-Hückel 理論による予想と同じである。しかしながら、 LiTf_2N モル分率の増加に伴い、 pK_{AP} は最大 16.2 まで増加する。この変化の要因を調べるため、水素電極の標準電極電位 E_0 を同じ Fig. 2 に示している。比較のため、 \square は縦軸を揃えて示している（便宜上、 $pK_{AP} = 1000 RT (\ln 10) (14 - pK_w) / F$ により、電位 (mV) に変換している）。示されている通り、 pK_{AP} の変化は、ほとんど E_0 の変化と並行であった。すなわち、自己解離定数の変化は、濃厚 LiTf_2N 水溶液中におけるプロトンの反応性（すなわち Brønsted 酸性）の増加によって説明づけられている。

さらに、熱量滴定によって、自己解離反応のエンタルピー変化 (ΔH_w°) およびモデル反応として酢酸の酸塩基反応のギブスエネルギー変化 (ΔH_a°) を決定した。Fig. 3 に示すとおり、両者がほぼ一定の変化であったことから、プロトンの反応性の増加は、その内部エネルギー変化に起因することが明確に示された。このことは、水和リチウムが実質的なプロトンキャリアとして作用することを考えると理解しやすい。すなわち、濃厚 LiTf_2N 水溶液中における実質的なプロトンキャリアは $[\text{Li}(\text{H}_3\text{O})]^{2+}$ または $[\text{Li}(\text{H}_3\text{O})(\text{Tf}_2\text{N})]^+$ が担っている。後者のほうが可能性として高そうに見えるが、現時点における分子軌道計算では、前者の方が優位であるという結論が得られており、検討中である。これらは濃度（ギブスエネルギー）ベースの測定では決して明らかにならない事実であり、詳細な熱力学量測定の重要性を物語る。

(3) イオン液体中における高分子電解質の電離応答

高分子電解質の挙動もまた、溶媒中に共存する電解質に大きく影響を受ける。多くの高分子は、電解質の添加によって凝集が引き起こされる。一般的に塩析と呼ばれるこの現象は、共存イオンによって粒子間の電荷反発が遮蔽されるためと説明される。高分子の状態によって、DLVO 理論やドナン平衡を適用したモデルなどによって定量的な解釈がなされているが、これらも電解質溶液として古典的な「誘電媒体+点電荷」モデルを逸脱するものではない。従来、高分子溶液論は電解質溶液化学と両輪をなして展開されてきたが、濃厚領域における研究は全く進んでいない。また、基礎研究的な面のみならず、近年では高分子電解質の電気化学デバイスへの応用が実用化されており、その性能向上へ向け、材料化学の分野からも進展が望まれている。最近、我々はポリアクリル酸 (pAA) で被覆したナノ粒子をイオン液体中で分散させることに成功した。このとき、イオン液体中ではイオンが電気二重層を形成する対イオンであり、同時に溶媒として作用している二面性モデルを提唱した。このように、濃厚条件で存在するイオンは、電荷の凝集し

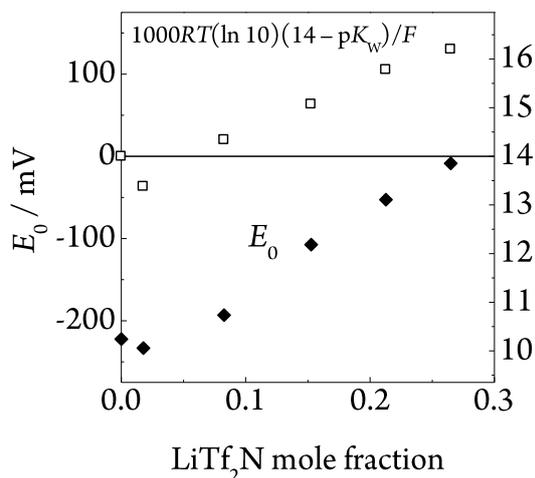


Fig. 2 濃厚 LiTf_2N 水溶液中における水の自己解離定数 (\square 右軸) と水素電極の標準電極電位 (vs. 銀-塩化銀電極) (\blacklozenge 左軸)

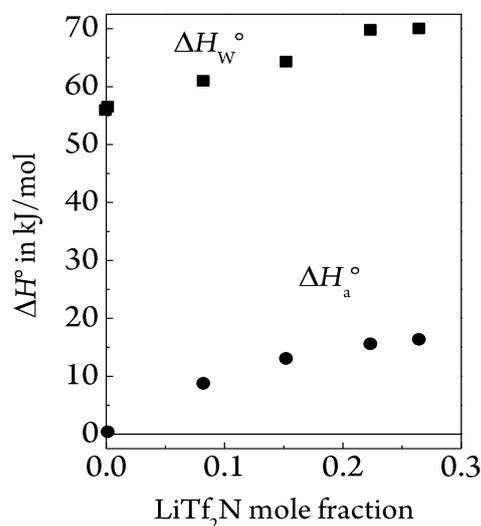


Fig. 3 濃厚 LiTf_2N 水溶液中における自己解離エンタルピー (\blacksquare) および酢酸の電離エンタルピー (\bullet)

ている高分子電解質近傍で、バルクとは異なる挙動を示すと考えられる。そこで pAA および pAA 被覆ナノ粒子の pH 電離応答を調べることによって、その近傍のバルク濃厚電解質の挙動にアプローチする。

まずは、超濃厚電解質の極限であるイオン液体中における高分子電解質の振る舞いを明らかにした。pAA および pAA 被覆ナノ粒子のイオン化の pH に対する応答は、(i) 電離度が低いときの pAA によるイオン化の促進と、(ii) 電離度の増加に伴うイオン化の抑制からなる2つのパラメータによってモデル化に成功した。パラメータは pAA および CNp の pH 応答の溶媒間の差異を強調するが、カルボキシ基と溶媒との相互作用は本質的には溶媒の酸塩基性によって支配されていることが示された。さらに熱量滴定によって、イオン液体間の違いを調べた。陰イオンに Tf_2N^- を含むイオン液体 (PIL14) 中では、硝酸エチルアンモニウム (EAN) では観測されなかった発熱反応が観測された。このことはおそらく、イオン液体中における pAA は、低 pH (酸性) 条件下における低電離度領域ではエントロピー的な要因によって電離が促進され、このことがナノ粒子の凝集にも寄与する一方、pH 増加による電離度の増加にともない、pAA あるいは pAA 被覆ナノ粒子の表面電荷によるエンタルピー的な要因によって電離が抑制されていることを示す。このことは、pAA 被覆ナノ粒子の pH によって制御される凝集-再分散挙動と矛盾がないことから、裏付けられる。

このように、pAA が低電離度領域と高電離度領域で異なる影響を受けることが明らかになったため、pAA の電離ギブスエネルギー、エンタルピー、およびエントロピーの、電離度が 0 のときおよび 1 のときに外挿した値を見積もった。このことは、pAA 電離平衡を十分な確度でモデル化できたことにより実現した。

Fig. 5 には、pAA の電離度が 0 のときの電離エンタルピー ($\Delta H_{a,\alpha=0}^\circ$)、電離度が 0 から 1 に変化する際に変化する電離ギブスエネルギー ($\Delta \Delta G_{a,\alpha=0 \rightarrow 1}$) および電離エンタルピー ($\Delta \Delta H_{a,\alpha=0 \rightarrow 1}$) を、酢酸の電離エンタルピー (ΔH_a°) と比較して示している。 $\Delta H_{a,\alpha=0}^\circ$ は ΔH_a° とほぼ一致した。すなわち、電離度が 0 のときの電離エンタルピーは、pAA のモノマーに相当する酢酸と同じである。したがって電離エンタルピーの $LiTf_2N$ 依存性は溶媒への H^+ 供与に必要なエンタルピーの増加に帰属される。一定値のオフセットはおそらく、pAA 高分子鎖の電子供与性誘起効果で説明される。しかしながら、 $\Delta \Delta G_{a,\alpha=0 \rightarrow 1}$ の $LiTf_2N$ 依存性が小さいの

に対し、 $\Delta \Delta H_{a,\alpha=0 \rightarrow 1}$ は $LiTf_2N > 5 \text{ mol/kg}$ において急激に増加している。 $\Delta \Delta H_{a,\alpha=0 \rightarrow 1}$ は pAA のイオン化エンタルピーに対する pAA の電離による追加コストである。 $LiTf_2N$ の濃度増加に伴い、 Li^+ が pAA の電荷を遮蔽して $\Delta \Delta H_{a,\alpha=0 \rightarrow 1}$ を低減するのではなく、むしろ電離をエンタルピー的に抑制していることは、極めて予想に反する作用であった。一方、電離を促進するエントロピー効果が作用しており、これは酢酸の場合と同様である。すなわち、 $LiTf_2N$ が溶媒構造性を破壊し、イオン化による溶媒和構造形成に必要なエントロピー的なコストが低減した。濃厚 $LiTf_2N$ 溶液はこのような、イオン近傍の構造形成が破壊されている、いわゆる「構造破壊性電解質」として分類されることが示される。

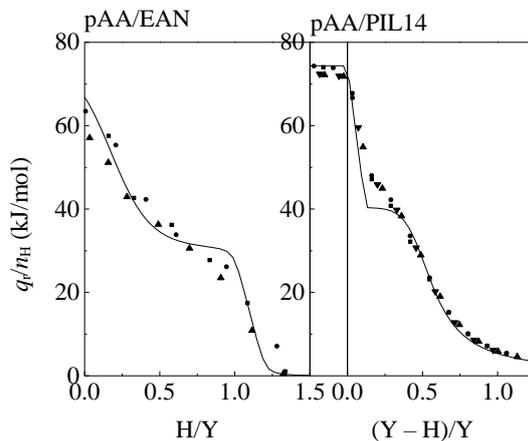


Fig. 4 イオン液体 EAN 中および PIL14 中におけるポリアクリル酸のエンタルポグラムの違い

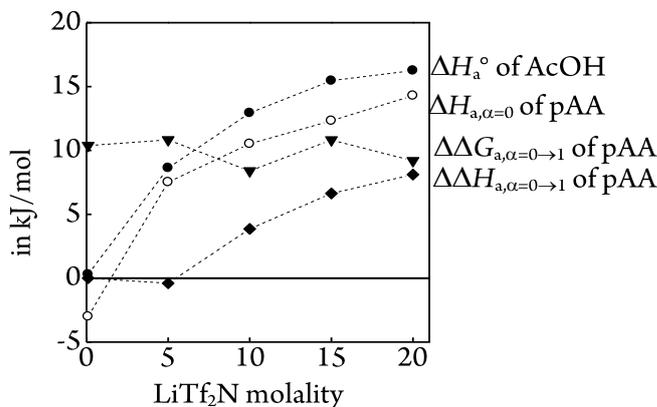


Fig. 5 濃厚 $LiTf_2N$ 水溶液中におけるポリアクリル酸の電離ギブスエネルギーおよび電離エンタルピー; ポリアクリル酸の電離度が 0 のときおよび 1 のときの値

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計15件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kanzaki Ryo, Hidaka Tomoya, Kodamatani Hitoshi, Tomiyasu Takashi	4. 巻 384
2. 論文標題 Determination of autoprotolysis (autoionization) constant according to gran's procedure on potentiometric titrations	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 122180 ~ 122180
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2023.122180	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kanzaki Ryo, Sako Mika, Kodamatani Hitoshi, Tomiyasu Takashi, Guibert Clement, Fresnais Jerome, Peyre Veronique	4. 巻 349
2. 論文標題 Enthalpy profile of pH-induced flocculation and redispersion of polyacrylic acid-coated nanoparticles in protic ionic liquid, N,N-diethylethanolammonium trifluoromethanesulfonate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 118146-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2021.118146	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kodamatani Hitoshi, Shigetomi Azusa, Akama Junna, Kanzaki Ryo, Tomiyasu Takashi	4. 巻 815
2. 論文標題 Distribution, alkylation, and migration of mercury in soil discharged from the Itomuka mercury mine	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 152492 ~ 152492
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scitotenv.2021.152492	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kodamatani Hitoshi, Yoshimine Daisuke, Fujioka Takahiro, Kanzaki Ryo, Tomiyasu Takashi	4. 巻 3
2. 論文標題 A novel luminol chemiluminescence induced by photoexcited ketones: A selective determination method for acetone in wastewater	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Talanta Open	6. 最初と最後の頁 100035 ~ 100035
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.talo.2021.100035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kodamatani Hitoshi、Tanisue Taketo、Fujioka Takahiro、Kanzaki Ryo、Tomiyasu Takashi	4. 巻 22
2. 論文標題 Inhibitory effect of alkyl groups on N-nitrosamine formation from secondary and tertiary alkylamines with monochloramine	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Environmental Technology & Innovation	6. 最初と最後の頁 101520 ~ 101520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.eti.2021.101520	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomiyasu Takashi、Nakagawa Misato、Kodamatani Hitoshi、Kanzaki Ryo	4. 巻 80
2. 論文標題 The influence of submarine volcano on seasonal changes in arsenic in the waters of Kagoshima Bay, southwestern Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Environmental Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 331-
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12665-021-09619-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kanzaki Ryo、Hidaka Tomoya、Tokuda Yuki、Kodamatani Hitoshi、Tomiyasu Takashi	4. 巻 407
2. 論文標題 Bronsted Acidity of Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and Trifluoromethanesulfonic Acid in Ionic Liquids of Ternary Ammonium	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomiyasu Takashi、Mitsui Akihiro、Mitarai Mai、Kodamatani Hitoshi、Kanzaki Ryo	4. 巻 244
2. 論文標題 Seasonal variation in mercury species in seawater of Kagoshima Bay, southern Kyushu, Japan: The impact of active submarine volcanos on the inner bay	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Marine Chemistry	6. 最初と最後の頁 104133 ~ 104133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.marchem.2022.104133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomiyasu Takashi, Nozoe Chihiro, Ruiz Wilder Leonardo Gamboa, Kodamatani Hitoshi, Kanzaki Ryo	4. 巻 82
2. 論文標題 Distribution of selenium and mercury concentrations in sediments of Kagoshima Bay: can submarine volcanic activity affect the distribution of selenium in sediments?	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Earth Sciences	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s12665-023-11159-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Tomiyasu Takashi, Matsuki Hideaki, Oda Masanori, Kodamatani Hitoshi, Kanzaki Ryo, Kobari Toru	4. 巻 339
2. 論文標題 Impact of mercury discharged from submarine volcano on inner bay ecosystems	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemosphere	6. 最初と最後の頁 139748 ~ 139748
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chemosphere.2023.139748	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kodamatani Hitoshi, Kubozono Karin, Kanzaki Ryo, Tomiyasu Takashi, Fujioka Takahiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Reverse osmosis membrane-based pretreatment for the quantification of <i>N</i>-nitrosodimethylamine concentrations in high-matrix water samples	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science: Water Research & Technology	6. 最初と最後の頁 2553 ~ 2560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ew00222e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 kanzaki Ryo	4. 巻 39
2. 論文標題 Deep eutectic solvents for liquid-liquid extraction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1021 ~ 1022
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s44211-023-00362-0	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomiyasu Takashi, Shitauchi Ryohei, Kasai Daigo, Kitagawa Toshiki, Kodamatani Hitoshi, Kanzaki Ryo	4. 巻 30
2. 論文標題 The distribution and dynamics of residual mercury from the Chisso chemical plant in sediments of the Yatsushiro Sea, western Kyushu, Japan: have recent sedimentations lowered surface mercury concentrations?	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 72769 ~ 72781
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-023-27505-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kodamatani Hitoshi, Kubo Shotaro, Takeuchi Akinori, Kanzaki Ryo, Tomiyasu Takashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Sensitive Detection of Nitrite and Nitrate in Seawater by 222 nm UV-Irradiated Photochemical Conversion to Peroxynitrite and Ion Chromatography-Luminol Chemiluminescence System	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5924 ~ 5933
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.3c00273	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomiyasu Takashi, Yasumatsu Sora, Kodamatani Hitoshi, Kanzaki Ryo, Takenaka Chisato, Murao Satoshi, Miyagawa Shuichi, Nonaka Kenichi, Ikeguchi Akiko, Navarrete Ian A.	4. 巻 30
2. 論文標題 The dynamics of mercury around an artisanal and small-scale gold mining area, Camarines Norte, Philippines	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science and Pollution Research	6. 最初と最後の頁 20052 ~ 20064
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11356-022-23497-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kanzaki Ryo, Mika Sako, Hitoshi Kodamatani, Takashi Tomiyasu, Clement Guibert, Jerome Fresnais, Veronique Peyre
2. 発表標題 Dispersion mechanism of polyacrylic acid-coated maghemite nanoparticle in ionic liquids
3. 学会等名 International Conference on Fine Particle Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 KANZAKI Ryo, SAKO Mika, KODAMATANI Hitoshi, TOMIYASU Takashi
2. 発表標題 Calorimetric Detection of Aggregation and Redispersion of Polyacrylic acid-coated Maghemite Nanoparticle in Protic Ionic Liquids
3. 学会等名 37th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日高 朋也・児玉谷 仁・富安 卓滋・神崎 亮
2. 発表標題 リチウム(ピストリフルオロメタンスルホニル)イミドによる濃厚電解質溶液を反応場とした酸塩基反応とそのメカニズム
3. 学会等名 日本分析化学会第71年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 神崎 亮, 児玉谷 仁, 富安 卓滋
2. 発表標題 超濃厚ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム水溶液中における酸塩基反応熱力学
3. 学会等名 第57回熱測定討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神崎 亮, 酒匂 美夏, 児玉谷 仁, 富安 卓滋, Clement Guibert, Jerome Fresnais, Veronique Peyre
2. 発表標題 トリフルオロメタンスルホン酸N,N-ジエチルエタノールアンモニウム中におけるポリアクリル酸被覆ナノ粒子の凝集・分散エンタルピー
3. 学会等名 第43回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Ryo KANZAKI, Mika SAKO, Hitoshi KODAMATANI, Takashi TOMIYASU, Clement GUIBERT, Jerome FRESNAIS, Veronique PEYRE
2. 発表標題	ENTHALPY PROFILE OF PH-INDUCED FLOCCULATION AND REDISPERSION OF POLYACRYLIC ACID-COATED NANOPARTICLES IN PROTIC IONIC LIQUIDS
3. 学会等名	26th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (国際学会)
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	KANZAKI Ryo, SAKO Mika, KODAMATANI Hiroshi, TOMIYASU Takashi, PEYRE Veronique
2. 発表標題	Ionization thermodynamics of poly(acrylic acid) in ionic liquids
3. 学会等名	38th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	日高朋也, 児玉谷仁, 富安卓滋, 神崎亮
2. 発表標題	リチウム(ピストリフルオロメタンスルホニル)イミドによる濃厚電解質水溶液中におけるイオンの反応性
3. 学会等名	日本分析化学会第72年会
4. 発表年	2023年

1. 発表者名	神崎 亮, 日高 朋也, 児玉谷 仁, 富安 卓滋
2. 発表標題	濃厚LiTf2N水溶液の酸塩基反応熱力学
3. 学会等名	第59回熱測定討論会
4. 発表年	2023年

1. 発表者名 KANZAKI Ryo, KODAMATANI Hitoshi, TOMIYASU Takashi, Veronique PEYRE
2. 発表標題 イオン液体中におけるポリアクリル酸被覆ナノ粒子のpH応答
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 神崎 亮
2. 発表標題 電解質中における電解質の反応熱力学
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会サテライトミーティング（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 T. Yamaguchi and I. Pearsson ed.	4. 発行年 2023年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 388
3. 書名 Metal Ions and Complexes in Solution	

1. 著者名 H. Oshio and G. Newton ed.	4. 発行年 2024年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 -
3. 書名 Instrumental Analysis of Coordination Compounds	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ペイル ベロニク (PEYRE Veronique)		
連携研究者	富安 卓滋 (TOMIYASU Takashi) (60217552)	鹿児島大学・理工学研究科・教授 (17701)	
連携研究者	児玉谷 仁 (KODAMATANI Hitoshi) (30434468)	鹿児島大学・理工学研究科・准教授 (17701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
フランス	Sorbonne University		