

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390110

研究課題名(和文) 超高精度中性子回折データを用いた溶液構造未踏領域の開拓

研究課題名(英文) Developments of new structural analysis methods on solution structure by means of high-performance neutron spectrometer

研究代表者

亀田 恭男 (Kameda, Yasuo)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：60202024

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高性能J-PARC NOVA分光器を用いて以下の構造解析を実施し、溶液構造に関する新しい知見を得た。同位体置換法による部分構造決定における低濃度限界の打破(希薄 LiNO₃, LiCl, LiClO₄ 重水溶液中のLi⁺の水和構造)。H原子を多量に含む試料に対する新しい非弾性散乱補正法の開発(中性子X線回折データの同時解析によるNaCl水溶液中におけるNa⁺の水和構造の濃度依存性)。複雑な分子内構造を有する有機溶液に対する同位体置換法の適用(LiPF₆-DMC溶液, LiCl, LiClO₄-THF溶液およびLiTFSA-G4溶液中におけるLi⁺の溶媒和構造の決定)。

研究成果の概要(英文)：Neutron diffraction measurements were carried out by employing newly constructed high-intensity high-performance neutron spectrometer NOVA installed at the J-PARC. New scientific insights on the solution structure in the atomic level were obtained for I. Hydration structure of Li⁺ in diluted aqueous LiNO₃, LiCl and LiClO₄ solutions. II. Concentration dependence of Na⁺ hydration structure by means of neutron-X-ray simultaneous analyses of interference terms obtained from H-rich sample solutions. A new method for the inelasticity correction for the Time-of-Flight neutron diffraction was developed. III. Details of the solvation structure of Li⁺ were determined for concentrated LiPF₆-dimethylcarbonate, LiCl and LiClO₄-tetrahydrofuran, and LiTFSA-tetraglyme solutions.

研究分野：溶液化学

キーワード：中性子回折 同位体置換法 溶液構造 溶媒和構造 非弾性散乱補正

1. 研究開始当初の背景

中性子回折実験は規則的な構造を持たない液体、非晶質固体の原子レベルの構造情報を研究する上で優れた実験手段である。しかし、従来の装置では、中性子線源の弱さおよび分光器の検出効率等の制約のため、構造研究に使用できる試料が限定されてきた。

近年、大強度陽子加速器施設(J-PARC) 物質生命科学実験施設(MLF)に代表される高強度パルス中性子源および高性能・高効率中性子分光器が使用可能となり、従来は不可能であるとされてきた物質系の構造解析が実施できるようになってきた。

特に、中性子回折の大きな利点とされる水素をはじめとする軽元素を含む溶液系の構造解析および希薄な溶液中における安定同位体置換試料を利用した部分構造の直接決定は今後挑戦すべき課題である。

2. 研究の目的

本研究では、従来は濃度が低いため構造解析が困難であった有機溶液中における金属イオンの溶媒和構造および金属イオン-陰イオンから成る接触イオン対の構造解析に挑戦する。一般に有機溶液は、溶媒である有機分子に含まれる原子数が多いため、溶液全体に占める溶質イオンの原子分率が小さくなり、同位体置換法により金属イオン周囲の部分構造を抽出する事が水溶液に比較して格段に困難である。

本研究では以下の溶液系について中性子回折実験を実施し、溶液構造について新しい知見を得る事を目的とした。

I リチウムイオン電池の電解質溶液として実用的にも注目されている LiPF_6 -DMC (DMC: ジメチルカーボネート) 溶液について構造解析を行い、溶液中における Li^+ 周囲の溶媒和構造を求めた。

II ナトリウムイオンの水和構造は様々な化学の分野にとって重要な構造情報であるが、従来は高濃度溶液中における水和構造が単独の X 線回折実験により報告されているのみであった。本研究では、水素の平均長を 0 となるように調製した H_2O と D_2O の混合物 $^0\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O} = 64:36$) を溶媒として用い、飛行時間法中性子回折実験を行った。様々な散乱角度に設置してある検出器のデータから、一定波長のデータのみを抽出して解析を行う新しい非弾性散乱補正法を開発し、得られた中性子構造因子と同濃度の溶液から得られた X 線回折データを組み合わせる事により、広い濃度範囲で Na^+ の水和構造を実験から決定する事に挑戦した。

III 有機溶媒として広範囲に利用されているテトラヒドロフラン(THF)中における Li^+ の溶媒和構造を $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 同位体置換試料を用いた中性子回折実験により明らかにすることを目的とした。

IV 次世代リチウムイオン電池の電解液として期待されているテトラグライム(G4)溶液中における Li^+ の溶媒和構造を、 $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 同位

体置換試料を用いる事により中性子回折実験からの直接決定を試みた。

3. 研究の方法

^6Li 同位体濃縮試料は $^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ (95.4% ^6Li) を出発物質として合成した。DMC および THF 溶液は重水素化溶媒を用いて調製した。G4 溶液では、G4 分子は天然同位体比(100% H)を用いた。中性子回折実験は J-PARC MLF のパルス中性子源に設置されている全散乱中性子分光器 NOVA を用いて行った。試料、空セル、バックグラウンド、標準バナジウムについて各々散乱強度を測定した。

$^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 同位体分率が異なる試料から得られた散乱断面積の差より、 Li^+ 周囲の構造情報を含む差分干渉項 $\Delta I_{\text{Li}}(Q)$ ($Q=4\pi\sin\theta/\lambda$) を求め、 $\Delta I_{\text{Li}}(Q)$ の Fourier 変換より Li^+ 周囲の原子分布を表す分布関数 $G_{\text{Li}}(r)$ を求めた。 $\Delta I_{\text{Li}}(Q)$ に対する最小二乗法解析を行い、溶媒和 Li^+ の構造情報を得た。

$\text{NaCl}^0\text{H}_2\text{O}$ 溶液の構造解析では、新しい非弾性散乱補正法を開発してデータ解析に適用した。全散乱装置の様々な散乱角に配置されている検出器のデータから一定の入射中性子波長 ($\lambda = 0.9 \sim 1$) のデータのみを取り出し、接続する事により 1 本の散乱断面積データを得た。この散乱断面積に含まれる self 散乱強度を Q の多項式を用いた最小二乗法 fit により見積もった(Fig. 1)。

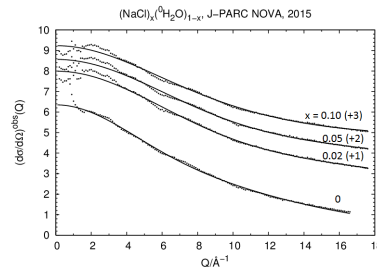


Fig. 1 $(\text{NaCl})_x(^0\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, $x = 0.02, 0.05$ および 0.1 溶液について観測された散乱断面積 ($\lambda = 0.9 \sim 1$) に対する最小二乗法 fit の結果。

求めた self 散乱項を観測された散乱断面積から除く事により試料の干渉項 $i_{\text{N}}(Q)$ を求めた。X 線回折実験により得られた分子間干渉項 $i_{\text{X}}(Q)$ と同時に最小二乗法解析を行う事により、従来よりも格段に高い精度で Na^+ の水和構造を求める事に成功した。

4. 研究成果

I 9.6 mol% LiPF_6 溶液中では、 Li^+ は平均して約 3 個の DMC 分子と約 1 個の PF_6^- により取り囲まれており、3 個の DMC の内約 2 個は cis-cis コンフォーメーションを、1 個は cis-trans コンフォーメーションを取っている事が明らかになった(Fig. 2)。 $\text{Li}^+\cdots\text{O}(\text{DMC})$ および $\text{Li}^+\cdots\text{F}(\text{PF}_6^-)$ 間距離は各々 2.08 ± 0.02 、 2.03 ± 0.06 である事が明らかになった。この研究成果は *J. Mol. Liq.* 誌 (2016) に掲載された。

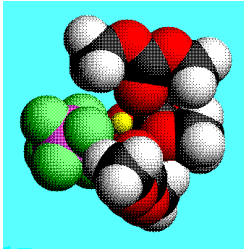


Fig. 2 中性子回折実験から求めた 9.6 mol% $\text{LiPF}_6\text{-DMC}$ 溶液中における Li^+ 周囲の平均構造。

II 2, 5 および 10 mol% $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液の中性子および X 線回折データから得られた干渉項の同時最小二乗法 fit により、最近接 $\text{Na}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Cl}^-\cdots\text{H}_2\text{O}$ 間距離、平均振幅および配位数を求めた (Fig. 3)。

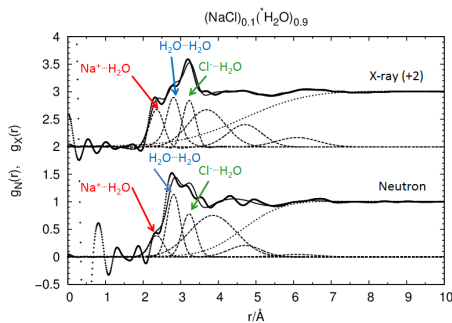


Fig. 3 10 mol% $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液に対する同時最小二乗法 fit の結果。

最近接 $\text{Na}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$ 距離は溶液濃度によらず 2.37 である事が明らかになった。一方、最近接 $\text{Na}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$ 配位数 (Na^+ の水和数) は 10、5 および 2 mol% NaCl 溶液で各々 4.28 ± 0.01 、 4.66 ± 0.08 および 5.0 ± 0.1 であり、濃度依存性が存在する事が明らかになった。本成果は第 37 回溶液化学シンポジウム (2014) および電気化学会第 82 回大会 (2015) で発表された。

III 4 mol% LiCl および 10 mol% $\text{LiClO}_4\text{-THF}$ 溶液に対して観測された Li^+ 周囲の構造情報を含む差分干渉項 $\chi_{\text{Li}}(Q)$ の最小二乗法解析より、 Li^+ はいずれの溶液中でも約 3 個の THF 分子および約 1 個の陰イオンにより取り囲まれている事が明らかになった。4 mol% LiCl-THF 溶液中における最近接 $\text{Li}^+\cdots\text{O}(\text{THF})$ 距離は 2.21 ± 0.01 、最近接 $\text{Li}^+\cdots\text{Cl}$ は 2.4 ± 0.1 である事が分かった。10 mol% $\text{LiClO}_4\text{-THF}$ 溶液中における最近接 $\text{Li}^+\cdots\text{O}(\text{THF})$ 距離は 2.07 ± 0.01 、最近接 $\text{Li}^+\cdots\text{O}(\text{ClO}_4)$ 距離は 2.19 ± 0.01 である事が明らかになった (Fig. 4)。本研究成果は *J. Phys. Chem. B* 誌 (2016) に掲載された。

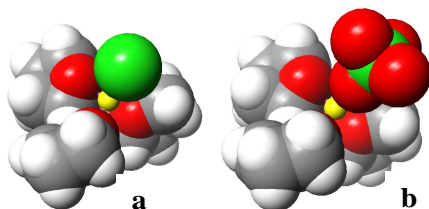


Fig. 4 a) 4 mol% LiCl および b) 10 mol% $\text{LiClO}_4\text{-THF}$ 溶液中における Li^+ 周囲の平均構造。

IV $({}^6\text{LiTFSA})_{0.5}(\text{G4})_{0.5}$ および $({}^{\text{nat}}\text{LiTFSA})_{0.5}(\text{G4})_{0.5}$ に (${}^{\text{nat}}\text{Li}$: 天然同位体比, 92.5% ${}^7\text{Li}$) に対して観測された散乱断面から差分干渉項 $\chi_{\text{Li}}(Q)$ を求め、 $\chi_{\text{Li}}(Q)$ の最小二乗法解析より、最近接 $\text{Li}^+\cdots\text{G4}$ 相互作用に関する構造パラメータを得た。溶液中では Li^+ には G4 分子の 5 個の酸素原子が配位しており、 Li^+ は G4 分子に完全に取り囲まれている事が分かった。 Li^+ に配位している酸素原子の内、1 つの $\text{Li}^+\cdots\text{O}$ 距離は他の 4 つに比較して有意に長い事が明らかになった。この溶液中では、 $\text{Li}^+\cdots\text{TFSA}$ 接触イオン対は生成しておらず、TFSA は Li^+ の第 2 配位圏に存在している事が明らかになった (Fig. 5)。本研究成果は *J. Phys. Chem. Lett.* 誌 (2016) に掲載され、日本経済新聞 (2016.8.3) 等に紹介された。

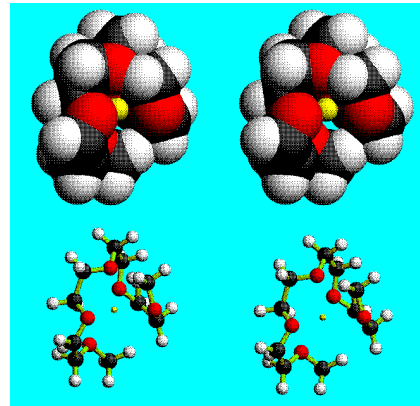


Fig. 5 中性子回折実験により求められた LiTFSA-G4 溶液中における最近接 $\text{Li}^+\cdots\text{G4}$ 平均構造。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

“Neutron Diffraction Study on the Structure of Aqueous LiNO_3 Solutions”, Y. Kameda, T. Miyazaki, T. Otomo, Y. Amo, T. Usuki, *J. Solution Chem.* **43**, 1588-1600 (2014).

“Local Structure of Li^+ in Concentrated LiPF_6 -Dimethylcarbonate Solutions”, Y. Kameda, S. Saito, Y. Umebayashi, K. Fujii, Y. Amo, T. Usuki, *J. Mol. Liquids*, **217**, 17-22 (2016).

“ ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ and ${}^{14}\text{N}/{}^{15}\text{N}$ Isotopic Substitution Experiments Using NOVA Spectrometer at J-PARC”, Y. Kameda, T. Miyazaki, Y. Amo, T. Usuki, T. Otomo, *JAEA-Conf 2015-002, KEK Proceedings 2015-7* (2016).

“Microscopic Structure of Contact Ion Pair in Concentrated LiCl- and $\text{LiClO}_4\text{-Tetrahydrofuran}$ Solutions Studies by Low-frequency Isotropic Raman Scattering and Neutron Diffraction with ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ Isotopic Substitution Methods”, Y. Kameda, S. Ebina, Y. Amo, T. Usuki, T. Otomo, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 4668-4678 (2016).

“So-called ‘relaxation’ Mode Located at 0.1 cm^{-1} in the Low-frequency Raman Spectra of Ethylene Glycol-Acetone Mixtures”, Y. Amo, Y. Kameda, T. Usuki, *AIP Advances*, **6**, 055319-1-11 (2016).

“Li⁺ Local Structure in Li-tetraglyme Solvate Ionic Liquid Revealed by Neutron Total Scattering Experiments with ^{6,7}Li Isotopic Substitution Technique”, S. Saito, H. Watanabe, Y. Hayashi, M. Matsugami, S. Tsuzuki, S. Seki, J. C. Lopes, R. Atkin, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Kameda, Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2832-2837 (2016).

〔学会発表〕(計 11 件)

“⁶Li/⁷Li and ¹⁴N/¹⁵N Isotopic Substitution Experiments with NOVA Spectrometer at J-PARC”, Y. Kameda, T. Miyazaki, Y. Amo, T. Usuki, T. Otomo, 21st International Collaboration on Advanced Neutron Sources, (ICANS XXI), 29th September-3rd October, 2014, Mito, Japan.

“軽水素を多量に含む溶液の中性子非弾性散乱補正”, 亀田恭男, 天羽優子, 臼杵毅, 大友季哉, 第 37 回溶液化学シンポジウム 2014 (佐賀)

“J-PARC 超高压中性子回折装置 PLANET の現状と液体構造解析への応用”, 服部高典, 佐野亜沙美, 鈴谷賢太郎, 舟越賢一, 阿部淳, 町田真一, 大内啓一, 岡崎伸生, 亀田恭男, 大友季哉, 日本中性子科学会第 14 回年会 2014 (札幌)

“中性子・X線回折データの同時解析による Na⁺の水和構造解析”, 亀田恭男, 後藤麗樺, 天羽優子, 臼杵毅, 電気化学会第 82 回大会 2015 (横浜)

“Solvation Structure of Lithium Ion in Various Organic Solvents”, Y. Kameda, 平成 27 年度化学系学協会東北大会 2015 (弘前)

“Hydration Structure of Na⁺ and K⁺ Determined by Simultaneous Fitting Analyses of X-ray and Neutron Diffraction Data”, M. Sato, Y. Kameda, Y. Amo, T. Usuki, 平成 27 年度化学系学協会東北大会 2015 (弘前)

“⁶Li/⁷Li 同位体置換法中性子回折による THF 中における Li⁺の溶媒和構造”, 亀田恭男, 天羽優子, 臼杵毅, 第 3 8 回溶液化学シンポジウム 2015 (高知)

“同位体置換中性子回折法および MD シミュレーションによる [Li(G4)][TFSA] 溶媒和イオン液体中の Li⁺イオン局所構造”, 齊藤蒼思, 松上優, 都築誠二, 渡辺日香里, 上野和英, 関志朗, 獨古薫, 渡邊正義, 亀田恭男, 梅林泰宏, 第 3 8 回溶液化学シンポジウム 2015 (高知)

“低振動数偏光 Raman スペクトルおよび同位体置換法中性子回折によるテトラヒドロフラン溶液中におけるリチウムイオンの溶媒和構造”, 亀田恭男, 天羽優子, 臼杵毅, 電気化学会第 8 3 回大会 2016 (大阪)

“⁶Li/⁷Li, H/D 同位体置換法中性子回折による 25mol% LiTFSA 水溶液の構造解析”, 亀田恭男, 天羽優子, 臼杵毅, 渡辺日香里, 梅林泰宏, 上野和英, 関志朗, 都築誠二, 獨古薫, 渡邊正義, 第 3 9 回溶液化学シンポジウム 2016 (つくば)

“中性子回折による 25mol% LiTFSA 水溶液中における Li⁺の溶媒和構造”, 亀田恭男, 天羽優子, 臼杵毅, 渡辺日香里, 梅林泰宏, 上野和英, 関志朗, 都築誠二, 獨古薫, 渡邊正義, 電気化学会第 8 4 回大会 2017 (東京)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~kameda/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

亀田恭男 (Kameda Yasuo)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：60202024

(2) 研究分担者

天羽優子 (Amo Yuko)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：20363038

臼杵毅 (Usuki Takeshi)

山形大学・理学部・教授

研究者番号：70250909