

実施課題名 MATPASS測定技術の立ち上げと電池電極材料評価への展開

【背景】

LiをプローブとしたNMR測定はLiイオン二次電池の電極活物質材料の局所構造解析手法のひとつとして注目されているが、電極材料の多くは遷移金属元素を含み、その価数や配位子場の状態に応じて常磁性を示すことから、多くの場合においてNMR信号の著しい広幅化により局所構造解析が困難であった。Hungらによって報告されたMATPASS法はSSBフリーのNMR等方スペクトルを取得するための手法であり、常磁性イオンを含む電極材料のNMR構造解析を飛躍的に発展させる可能性を秘めている。そこで本課題では、現在実用化が進んでいる各種正極材に対するMATPASS法の有効性を検証し、局所構造解析へのNMRの汎用的な活用を促進することを目的とする。

【実施内容】

固体600MHz装置/1mm超高速MASプローブを用いて<sup>7</sup>Li MATPASS NMR測定を実施し、パルスシーケンスプログラムの動作確認およびShearing変換等のデータ処理条件の基礎検討を行った。次に、(1)Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>を標準試料として、MATPASSスペクトルに対するフリップ角依存性、間接軸のデータ点数(=t<sub>1</sub> increment数)依存性、MAS周波数依存性を詳しく調べ、そこで得られた測定条件最適化の指針の下、(2)リチウムイオン二次電池用の各種正極活物質材料についてMATPASS測定を行い、一般的な測定法であるHahn echoスペクトルと比較することにより本測定法の効果を検証した(Fig.1)。さらに、(3)セルを組んで長期充放電サイクル試験を行った元素置換スピネルMn系正極合剤について、大気非曝露サンプリングプロセスにて同様にMATPASS測定を実施し、容量劣化と局所構造変化との関連性を調べた(Fig.2)。以上の検討結果より、本測定技術の有用性を確認するとともに、電子との強い双極子相互作用とその異方性のために<sup>7</sup>Liでは事実上解析が困難であった常磁性イオンを含む電極材料系に対するNMR分析体制を構築することができた。

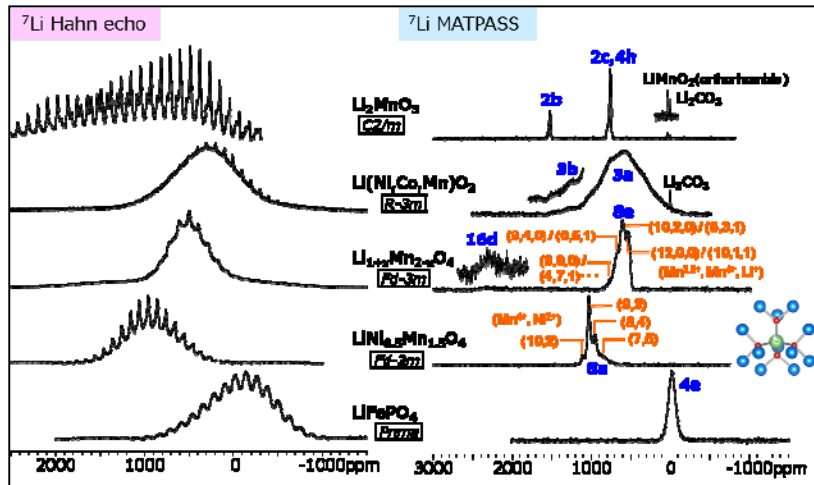


Fig.1 各種正極材に対するMATPASS法適用の効果

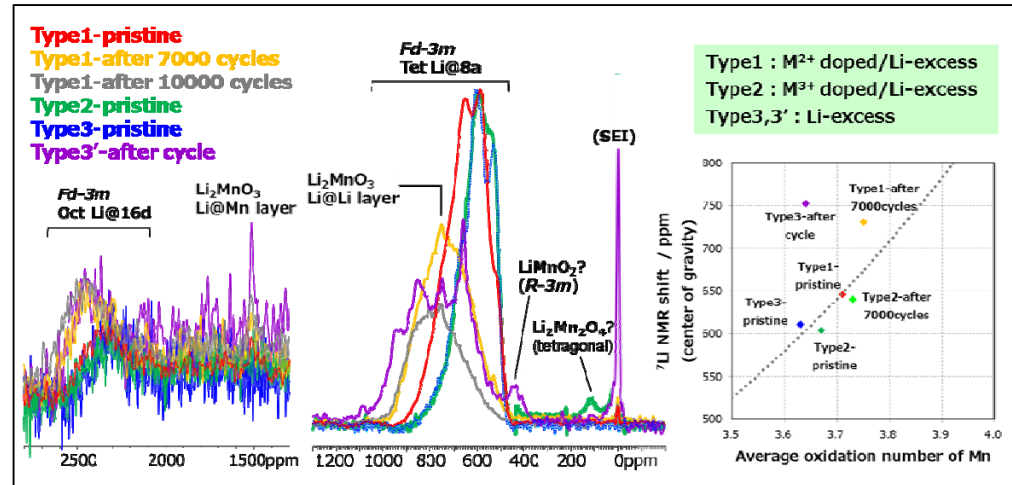


Fig.2 スピネルMn系正極材の<sup>7</sup>Li MATPASS NMR解析結果

NMR 共用プラットフォーム 最先端利用開発課題  
利用報告書

課題受付番号	PF17-01-H-009		
利用課題名	MATPASS 測定技術の立ち上げと電池電極材料評価への展開		
実施機関名	東芝ナノアナリシス株式会社		
実施部署名	物理解析技術センター		
実施責任者管理職名・氏名	職名	参事	氏名 小口 雅之
実施部署所在地	神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8		
本課題の概要・目的	<p>Li をプローブとした NMR 測定は、Li イオン電池の電極活物質材料の局所構造解析手法のひとつとして注目されている。しかし、電極材料の多くは遷移金属元素を含み、その価数や配位子場の状態に応じて常磁性を示すことから、多くの場合において NMR 信号の著しい広幅化により局所構造解析が困難であった。最近の超高速 MAS プローブの登場により従来観測が困難であった常磁性種を含む試料系での高分解能 NMR 測定が可能になってきたが、電子-原子核間の磁気双極子相互作用が大きい試料系では 100kHz 以上の MAS 周波数でさえ異方性の除去効果が不十分であり、依然として多くの材料で構造解析に支障をきたしていた。一方、Hung らによって報告された MATPASS 法はパルスシーケンスというソフト面での工夫により、いわば無限大の MAS 周波数での測定に相当する効果が得られるため、常磁性種を含む電極材料の NMR 構造解析を飛躍的に発展させる可能性を秘めている (I. Hung <i>et al.</i>, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012, <u>134</u>, 1898)。革新型蓄電池先端科学基礎研究事業においても同法の有用性について言及されている。そこで我々は本課題において、特に常磁性相互作用の大きい Mn/Ni 系正極材料に対する MATPASS 法の有効性を実際に検証し、汎用化を図ることにより、NMR による電極材料の普遍的な局所構造解析への道筋をつけることをめざす。</p>		
利用実施時期、及び期間	<p>平成 29 年 7 月 3 日～平成 30 年 2 月 2 日</p> <p>総利用日数： 15 日</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 当初計画どおり・当初計画変更 (変更理由)</p>		
利用施設 北海道大学	NMR 装置 (該当部分に ○)	<p>利用装置①</p> <p>・ ( ) 溶液 600MHz、( ) 溶液 800MHz、( ○ ) 固体 600MHz</p> <p>利用期間 1：平成 29 年 7 月 3 日～平成 29 年 7 月 7 日</p> <p>利用期間 2：平成 29 年 10 月 2 日～平成 29 年 10 月 6 日</p> <p>利用期間 3：平成 30 年 1 月 29 日～平成 30 年 2 月 2 日</p>	

その他の 利用施設	
成果の 概要	<p>実施内容</p> <p>固体 600MHz 装置/1mm 超高速 MAS プローブを用いて、MATPASS パルスシーケンスプログラムの動作確認および Shearing 変換等のデータ処理条件の基礎検討を行った。次に、(1) <math>\text{Li}_2\text{MnO}_3</math> を標準試料として、MATPASS スペクトルに対するフリップアングル依存性、間接軸のデータ点数 (= <math>t_1</math> increment 数) 依存性、MAS 周波数依存性を詳しく調べ、そこで得られた測定条件最適化の指針の下、(2) リチウムイオン二次電池用の各種正極活物質材料について <math>^7\text{Li}</math> MATPASS NMR 測定を実施し、一般的測定法である Hahn echo 法に対する本測定法の効果を確認した。さらに、(3) セルを組んで長期充放電サイクル試験を行った元素置換スピネル Mn 系正極合剤について、大気非曝露サンプリングプロセスにて同様に MATPASS NMR 測定を実施し、容量劣化と局所構造変化との関連性を調べた。</p>
本課題により得られた成果と当初目標との比較	<p>実施内容 (1) ~ (3) について以下の結果を得た。</p> <p>(1) MATPASS スペクトルでは Mn 層中 (2b サイト) の Li および Li 層中 (2c, 4h サイト) の Li の等方 NMR 信号がほぼ 1:3 の積分強度比で明瞭に分離して観測された。 <math>\pi/2</math> パルスを用いた場合、観測中心から遠く離れるにつれてオフレゾナンス効果による SSB ピークの位相歪みが生じたが、この歪みはフリップ角を小さくすることによって改善された。また <math>t_1</math> increment 数 (N) が極端に少ない場合、MAS 周波数 <math>\nu_r \times N</math> の周波数間隔で擬似 SSB 信号が折り返しとして出現したが、NMR 信号の広がりに応じて適切に N を設定することで SSB 出現による定量ずれを回避できた。MAS 周波数に関しては、高速であるほど測定時間を短縮できるが、高速試料回転に伴う試料温度の不均一化による線幅の増大が顕著であることから (Curie-Weiss 則に従い共鳴周波数が試料温度に応じて大きくシフトするため)、等方ピークの線形から結晶構造の均一性を評価する場合には試料管内の温度ばらつきが小さい低速回転 (30 ~ 50kHz) で測定する必要があることが分かった。</p> <p>(2) 各正極材について、電子-原子核間の双極子相互作用 (常磁性相互作用) の異方性による線幅の広がりが MATPASS スペクトルでは劇的に解消され、狭い線幅の等方ピークのみを観測することに成功した (Fig. 1)。 <math>^7\text{Li}</math> MATPASS スペクトルは低磁場、超高速 MAS 条件で測定した <math>^6\text{Li}</math> NMR スペクトルパターンに類似しているが、完全に SSB フリーであるため、SSB 信号に妨害されることなく異相/不純物の微小信号を容易に識別することができた。</p> <p>(3) スピネル LMO 正極に関しては、Mn サイトへの置換元素の種類や濃度、容量劣化の度合い (LMO 中の Li 濃度に関係) に応じてスペクトルパターンが大きく変化した。注目すべきは、Mn サイト (16d サイト) を占有している 6 配位 Li が明瞭に観測されていること、XRD では判別できない極少量の異相が確認できること、そして 4 配位 Li (8a サイト) の等方 NMR 信号がシフト値の異なる複数ピークの重なりとして観測され、かつピーク重心位置が試料毎に異なっている点である。 <math>^7\text{Li}</math> NMR シフト値の変化は、Li の周りに配位している <math>\text{Mn}^{4+}</math> と <math>\text{Mn}^{3+}</math> の数、つまり Mn の平均価数によって概ね説明可能であり、置換元素の種類・濃度や劣化度合い (容量維持率) に関わらず統一的に解釈できたが、一部の劣化試料では Mn の平均価数と NMR ピーク重心位置の関係性が大きく外れるものがあり、 <math>\text{Mn}^{3+}</math> の不均化反応を伴う異なる劣化モードの存在が示唆された (Fig. 2)。</p>

		以上述べたように、今回の MATPASS 固体 NMR 測定技術立ち上げにより、電子との強い双極子相互作用のために <sup>7</sup> Li では事実上解析が困難であった常磁性イオンを含む電極材料系に対する NMR 分析体制を構築し、XRD や XAFS では得られない NMR 独自の構造情報を取得することができた。
	成果発表	
	今後の展開	本測定技術の有用性が十分に確認されたため、開発途上にある種々の電極活物質材料に本技術を広く適用（成果占有利用）し、セルの充放電過程における活物質の局所構造変化を詳しく調べることにより、Li イオン二次電池の新規電極材料設計や Li イオン吸蔵・放出メカニズム、繰り返し充放電に伴うサイクル劣化メカニズムの解明に役立てていく。特に、NMR 解析に不慣れな電池開発技術者に対して、広く MATPASS NMR 測定技術の利用機会を創出し、構造解析サポートを実施していく。
社会・経済への波及効果の見通し		電池電極材料のキャラクタリゼーションにおいて、固体 NMR 分析技術はスペクトル解釈の難解さから XRD, TEM-EELS, XAFS 等に比べて認知度が低く、ものづくりの現場技術者にとってはまだまだ取り組みづらい構造解析手法である。MATPASS 法をはじめとした固体 NMR 技術を汎用評価技術のひとつに位置づけて、従来の構造解析手法と相補的に活用してゆくことにより、今後、自動車や定置電源用途等に向けた大容量・高出力リチウムイオン二次電池あるいは動作原理が多少異なる次世代二次電池の開発において、研究開発途上にある種々の新規電極活物質材料の実用化促進が期待できる。
利用における感想 （改善要望等を含む） 利用周辺環境に関する希望		実験開始当初、1mmφ 試料管/プローブの取り扱い安定性について色々と困難な問題が発生したが、NMR 施設スタッフの方々に加え NMR 装置メーカーにもご協力いただき、状況を改善することができ大変助かった。
今後の NMR 共用プラットフォームに対する期待		<ul style="list-style-type: none"> <li>・各 NMR 施設全体での設備の多様性（各 NMR 施設毎の独自性）</li> <li>・成果占有利用時における利用形態の柔軟性（料金体系も含めて）</li> </ul>
成果公開延期の希望の有無		<input type="checkbox"/> あり      : <input type="radio"/> なし 「あり」の場合理由：
その他		本課題の遂行に当たっては NMR 施設のスタッフのみならず、パルスプログラムの作成やデータ処理のノウハウにおいて NMR 装置メーカー（JEOL RESONANCE）の技術者にもお世話になった。先端的な実験を行う場合このようなサポートを必要とすることも多いので、NMR 共用プラットフォームの制度内においても装置メーカー技術者に気軽に相談できるような仕組みがあると良いと感じた。