

大阪大学蛋白質研究所先端核磁気共鳴装置群利用報告書

(トライアルユース・成果公開利用)

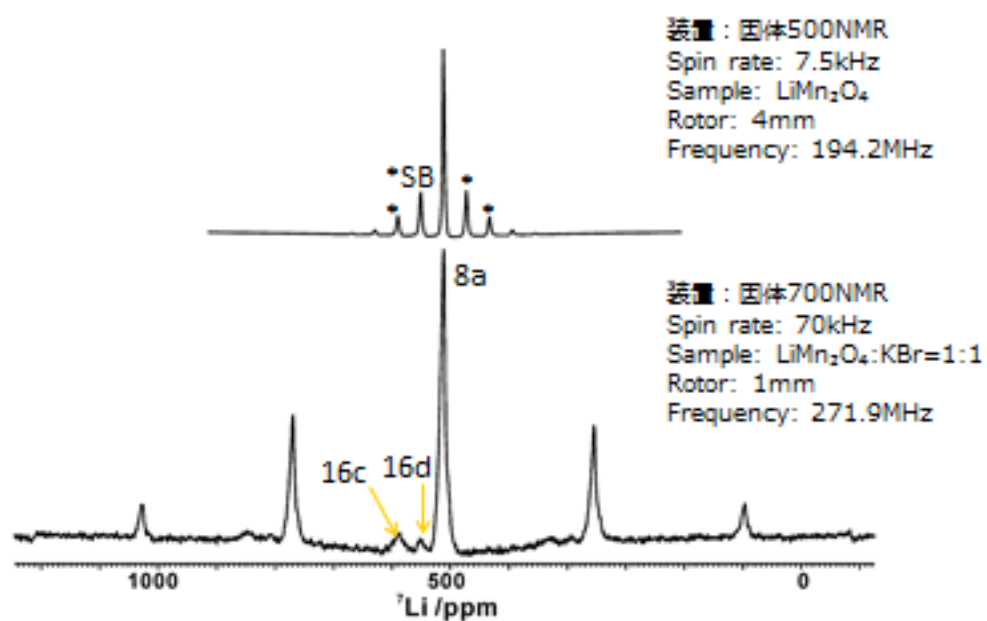
利用企業名	三井金属鉱業株式会社	
利用者部署、氏名	基礎評価研究所 評価解析技術センター 西田 琢磨	
連絡先 住所	〒362-0021 埼玉県上尾市原市 1333-2	
連絡先 電話番号 Fax、E-Mail	Tel. 048-775-3214 Fax 048-775-6373 E-mail t_nishida@mitsui-kinzoku.co.jp	
利用課題名	電池材料向け無機固体材料の NMR 構造解析	
概要	<p>近年の地球環境意識の高まりに答えるにはリチウムイオン二次電池や燃料電池といったエネルギー貯蔵や変換技術の高性能化が必須である。そのために電池構成材料の物理・化学的性質を知ることは非常に意義深い。そこで電池を構成する無機固体材料の構造解析を目的として貴事業のトライアルユース利用を希望した。</p> <p>実験は無機固体試料としてマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を用いた。そのため ^1H, ^{13}C 以外の多核測定が必要で、今回は ^7Li 観測を実施した。</p> <p>NMR に期待したのは表面から内部に至る材料全体を観測対象にできること、観測核を選択することで特定元素の情報を選択的に取得できることである。これは他の測定手段と大きく異なる NMR の特徴と考えている。</p> <p>既に一般的な NMR 装置では LiMn_2O_4 の主成分 Li 構造情報は取得できるが、微量成分構造の情報は得られないことがわかっている。それに対して、貴施設 NMR は多核の高磁場・高速 MAS 測定に対応しており、最先端電池材料の微細構造解析や原子運動解析が可能と考えられ、より高性能な電池材料開発に貢献できると期待してトライアルユースを行った。</p>	
利用実施時期及び期間	平成 27 年 4 月 1 日～ 平成 27 年 10 月 31 日	
利用 NMR 装置	固体 700MHz NMR + 高速 MAS プローブ 固体 500MHz NMR + 通常 MAS プローブ	
成果の概要	目的	リチウムイオン二次電池用の正極材料 LiMn_2O_4 の固体 ^7Li -NMR によるリチウム構造解析

	実験内容	高磁場 700MHz NMR に高速 MAS プローブを組み合わせた装置と 500MHz NMR に通常 MAS プローブを組み合わせた装置で市販 LiMn_2O_4 粉末の ^7Li -NMR 測定を行った。
	結果及び考察	<p>500MHz NMR では 8a サイト Li の強いシグナルのみ観測されたが、700MHz NMR では 8a サイト Li の強いシグナルの裾に弱い 16c, 16d サイト Li のシグナルが観測された。高磁場 NMR は容易に 8a, 16c, 16d サイト Li を区別して観測することができ、更にシグナル積分比から定量も可能であることがわかった。</p> <p>LiMn_2O_4 の場合、8a サイトが通常の Li 存在位置であり、この Li がリチウムイオン二次電池の充放電に寄与する。それに対し通常、16c サイトは空隙、16d サイトは Mn の位置である。16c, 16d サイト Li は本来存在すべきではなく好ましくない。</p> <p>一般に LiMn_2O_4 の構造解析は X 線回折が用いられるがこの手法では Li を直接観測できない。また中性子回折は Li を観測できるが Li と Mn の区別がしにくい。このとおり既存の回折技術には欠点がある。</p> <p>高磁場固体 ^7Li-NMR は既存技術に対して、LiMn_2O_4 の構造解析における有用性があることを確認できた。</p>
社会・経済への波及効果の見通し	既存技術では困難だった、環境性能や競争力の高い、より高性能な材料開発を行うことができる。	
成果公開時期の希望	<input checked="" type="checkbox"/> 即時公開 <input type="checkbox"/> 論文・特許公開後（最大 2 年後まで）	
利用周辺環境に関する希望	本トライアルユース関連の研究ではリチウムイオン二次電池の充放電後の材料構造解析が必要となる。その場合サンプルを大気解放できないので、アルゴン雰囲気環境下でサンプリングを行える実験環境があるとありがたい。	
その他	（上記の項目以外でご意見等お願いします。） 今後に利用に関して、面談しての相談などさせて頂ければ幸いです。	

本報告書については、印刷または必要な編集・加工を行った上で公開します。また、別途開催予定の成果報告会・シンポジウムや委託事業報告書作成時において、本報告書の内容についての資料作成または発表をお願いする場合があります。

スペクトルまたは図 の添付欄

➤ マンガン酸リチウム ${}^7\text{Li}$ 1pulseスペクトル (装置：固体500MHz, 700MHz)



- ✓ 高速試料回転によりサイドバンドがメイン信号から離れて、16cと16dサイトを観測することができた。