

理研NMR施設成果非占有利用報告書

11-200-052

平成 26 年 9 月 18 日

利用機関名		静岡大学
実施部署名		工学部
実施責任者管理職名・氏名		准教授 / 田中康隆
実施部署所在地		静岡県浜松市中区城北 3 丁目 5-1
利用課題名 (利用目的)		電池材料開発への NMR 応用
利用実施時期及び期間		平成 25 年 1 月 18 日 平成 25 年 1 月 29 日～平成 25 年 1 月 30 日  当初計画どおり (変更理由)
利用施設	NMR 装置 (該当部分に○)	利用装置① ・(○)600MHz、( )700MHz、( )800MHz、( )900MHz ( )低温プローブ付 ( )固体プローブ付 ( )サンプルエンジェー付 利用期間 1 : 平成 24 年 1 月 18 日 利用期間 2 : 平成 25 年 1 月 29 日～平成 25 年 1 月 30 日
利用満足度 (複数選択不可)		( )大いに満足、(○)ほぼ満足、( )やや不満、 ( )大いに不満

成果の概要	実施内容	<p>電池材料のホウ素 (<math>^{11}\text{B}</math>), マグネシウム (<math>^{25}\text{Mg}</math>), フッ素 (<math>^{19}\text{F}</math>), リン (<math>^{31}\text{P}</math>) の各核の NMR 測定を行なった. ここでの電池材料は主に電解質の金属塩であり, カウンターカチオンの原子核あるいはアニオン部位の原子核の NMR 測定, 特に化学シフトの変化について注目して測定を行なった.</p> <p>また種々の溶媒における化学シフトの変化, あるいは金属塩の溶媒あるいは溶媒中に微量に残存する水に帯する安定性に注目した.</p>
	本課題により得られた成果、当初目標と結果との比較	<p>この測定より以下の事が判明した.</p> <p>(1) 現在実用に供されている金属塩の一つである <math>\text{LiBF}_4</math> は, 水中では思いのほか安定で, 重水に溶解後 1 日経過しても 9 割以上が <math>\text{BF}_4^-</math> アニオンとして存在している事が判明した. 解離性が高く安価である事から, 現在実用的に最も多く用いられている <math>\text{LiPF}_6</math> とこの点は大きく異なる. <math>\text{LiPF}_6</math> は水と極めて容易に反応して分解生成物としてのリン酸誘導体を与える. この反応が, 現在のリチウムイオン電池劣化の原因の一つである.</p> <p>(2) ポストリチウムイオン電池の候補として注目されている多価金属電池電解質塩の候補としてマグネシウム塩の <math>^{25}\text{Mg}</math>-NMR の測定結果より, 予想された通り <math>^{25}\text{Mg}</math> 核のシグナルは, 1 mol/L 程度の濃度においても微弱であるが, マグネシウム核上の電子密度 (化学シフトから) を議論するには十分な強度がある事がわかった.</p>

	<p>今後の展開、課題</p>	<p>LiBF<sub>4</sub>とLiPF<sub>6</sub>の水に対する安定性の違いがNMRから証明された事により、現行のリチウムイオン電池の高寿命化への大きな手がかりを得る事ができた。つまりLiPF<sub>6</sub>の分解を抑制する仕掛けを施す事で電池の長寿命化を計る事ができる。</p> <p>またポストリチウムイオン電池としてのマグネシウム電池の金属塩探索において、<sup>25</sup>Mg-NMRは強力な分析機器である事が判明した。この知見を元に、さらにマグネシウム塩の探索を行なう。</p>
<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p>( ) あり : (○) なし 「あり」の場合理由:</p>	
<p>利用における感想 (改善要望等を含む)</p>	<p>以下は理研というより対応していただいた方々の個人の資質よると思われるが、測定を担当いただいた方も、実験にアドバイスをいただいた研究者の方も実に親切で、いつもながら二日間の測定は実に快適であった。測定を手助けいただけるので「装置を壊してしまう」様な不安感もなく測定が行なえた。また訪問前に予備実験をしていただいております、その日になって「核の信号を探す」様な事がなく有効に時間を使う事ができた。研究者の方には測定の際に細かくアドバイスをいただく事ができ、測定をスムーズに短時間で予定通り行なう事に大きく寄与いただいた。可能であれば今後もこのような対応をいただけたら外部から利用する身としては大変ありがたい。</p>	
<p>利用周辺環境に関する希望</p>	<p>施設のバックグラウンドを見れば当然、タンパクや核酸等の三次元構造に特化した施設である事は理解できる。今後、わたくし共が行なっている「材料開発」にも特化したNMRが一台でも入れば利用者も広がるし、日本の研究開発に大きく寄与すると思われる。具体的には高磁場多核で固体と液体が双方測定でき、大きな磁場勾配も与える事が可能なNMRである。電池に限っていうと電場を与えた状態でのNMR測定は直接材料開発につながる事から、これに対応できるプローブがあれば大変興味深い。</p>	

<p>今後の利用形態の予定</p>	<p>( ) 成果の非公開を前提とした「外部利用」(有料)を考えている。</p> <p>( ) その他理研との共同研究等</p> <p>具体的に 今まで通り利用させていただきたい。</p>
<p>今後期待するその他のサービス</p>	<p>(○) NMR 装置利用の教育 (これまで NMR を使用した経験の無い方に対する教育も含む)</p> <p>(○) NMR 装置利用の技術的なサポート</p> <p>( ) その他</p> <p>具体的に</p>
<p>その他</p>	<p>(上記の項目以外でご意見等お願いします。)</p> <p>今回もお世話になりました。理研の設備での実験は大変快適です。</p>

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。

特許取得等の理由により公開の延期を希望する場合は必ず事前にご相談ください。