

理研NMR施設利用報告書
(トリアルユース)

13-500-041

平成 26 年 12 月 3 日

利用機関名	住ベリサーチ株式会社	
実施部署名	技術開発部	
実施責任者管理職名・氏名	池田 延之	
実施部署所在地	栃木県宇都宮市清原工業団地 20-7	
実施部署連絡先		
利用課題名	リチウムイオン電池材料における低温固体 NMR 測定での様々な条件検討	
利用目的・内容	固体 NMR 装置による低温測定を行うことで、リチウムイオンの運動が抑制された状態における充電状態の Li 構造状態を解析し、リチウムの吸蔵機構を明らかにしたいため、測定条件の設定をおこなう。	
利用実施時期及び期間	平成 26 年 6 月 9 日～平成 26 年 6 月 16 日 <div style="text-align: center;"> 当初計画どおり、当初計画変更 (変更理由) </div>	
	NMR 装置 (該当部分に○)	利用装置① ・ () 600MHz、(○) 700MHz、() 800MHz、() 900MHz 利用期間 1 : 平成 26 年 6 月 9 日～平成 26 年 6 月 16 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	<ul style="list-style-type: none"> ・標準試料 (LiCl) について LiCl 水溶液を使って、固体プローブでの ^7Li-NMR の信号確認とパルス巾と緩和時間の測定によるパルス条件の確認 ・充電したリチウム電池負極材について LiCl 水溶液により得たパルス条件を参考に、固体 ^7Li-NMR 測定を行った。室温～低温領域 (rt、273K、260K、240K、200K、170K) での温度可変測定を行い、文献で見られるような、低温状態でスペクトル変化が起きるかを確認した。 また、各測定温度時でのパルス巾および緩和時間の測定を行った。
	本課題により得られた成果、当初目標と結果との比較	<p>充電したリチウム電池負極材において、室温状態における ^7Li-NMR 測定は文献で見られるような、当初予想したようなスペクトルを得ることができた。</p> <p>しかしながら、低温域 (273K 以下) で得られたスペクトルは、アーティファクト成分が含まれるような形状として得られ (特に 260～240K)、FT データの位相補正後のデータは、測定サンプルの信号に負の広幅シグナルが重複したようなデータとなり、当初予想するようなスペクトル (文献にあるようなスペクトル) とは異なる形状を示した。</p>

	<p>今後の展開、課題</p>	<p>アーティファクト成分の原因としては、FID 信号の先頭に僅かにリングングのようなパルスの過渡的効果がかかって、わずかなシグナル由来の FID 情報の一部が失われ、リングングの効果が負の幅広シグナルのような形で現れる可能性があるとのことだった。</p> <p>なぜ、このような問題が生じたのかは、測定時は不明であった。</p> <p>文献では、負の広幅信号は出ていないと思われるため、この原因を知る必要がある、サンプルによるものか、測定条件によるものか確認する必要がある。</p> <p>アーティファクトの問題が解消できれば、温度可変時のパルス条件を最適化検討することで、スペクトルの積分値を使った成分比率の解析等を行い、構造成分の定量的な解析にもトライしたい。</p>
<p>社会・経済への波及効果の見通し</p>	<p>NMR を用いた負極材中での Li 構造やその存在量がわかれば、充放電量など電池性能の向上の開発に役立つ情報が得られ、エネルギー産業の発展に役立つものと期待できる。</p>	
<p>成果公開延期の希望の有無</p>	<p>() あり : (O) なし</p> <p>「あり」の場合理由 :</p>	
<p>理研 NMR 施設利用における感想</p>	<p>特殊な測定（低温測定や固体 NMR）の環境整備（低温ユニットの終夜運転、測定プローブの選択性（微量サンプル量等））がなされているとより利用しやすかった。</p>	

利用周辺環境に関する希望	特にありません。実験には申し分ない環境でした。
今後の利用形態の予定	<input type="checkbox"/> 再度本事業への申請を考えている。 <input type="checkbox"/> 成果の非公開を前提とした「外部利用」(有料)を考えている。 <input type="checkbox"/> その他理研との共同研究等を考えている。 具体的に： <input type="checkbox"/> 未定
今後期待するその他のサービス	<input type="checkbox"/> 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) <input type="checkbox"/> NMR 装置利用の技術的なサポート <input type="checkbox"/> その他 具体的に 多核 NMR や、四極子核に関する測定の注意点、事例交えて等。
文部科学省の共用ナビゲーションサイト (研究施設共用総合ナビゲーションサイト) に対する感想・改善について	(http://kyoyonavi.mext.go.jp/) <input type="checkbox"/> 見た : <input type="checkbox"/> 見ていない 感想等：
その他	(上記の項目以外でご意見等お願いします。) 固体 NMR は、一般的にまだまだ広く普及されていない測定の部類であると思われるので、そういう特殊な測定であるからこそ、貴所の一般利用者へのサポートを充実させていただければ非常に有りがたいです。

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。