

理研NMR施設利用報告書
(トライアルユース)

14-500-042

平成 27 年 5 月 28 日

利用機関名	ソニー株式会社	
実施部署名	先端マテリアル研究所材料解析センター	
実施責任者管理職名・氏名	担当部長 / 佐鳥浩太郎 (担当者: 汲田英之)	
実施部署所在地	神奈川県厚木市旭町 4-14-1 厚木テック	
利用課題名	Li イオン電池の性能向上に向けた材料開発	
利用目的・内容	高容量、高信頼性を併せ持つリチウムイオン二次電池を実現するための材料開発を行う。ここでは、正極、負極合材の固体 NMR スペクトルを測定することで、リチウムイオン二次電池の電極組成や充放電機構を明らかにし、高容量化や信頼性改善指針を得る。	
利用実施時期及び期間	平成 26 年 6 月 2 日 ~ 平成 27 年 1 月 15 日 当初計画どおり・当初計画変更 (変更理由)	
利用施設	NMR 装置 (該当部分に○)	利用装置① ・ () 溶液 600MHz、() 溶液 700MHz、() 溶液 800MHz、 () 溶液 900MHz、(○) 固体 700MHz 利用期間 1: 平成 26 年 6 月 2 日 ~ 平成 26 年 6 月 4 日 利用期間 2: 平成 26 年 6 月 30 日 ~ 平成 26 年 7 月 6 日 利用期間 3: 平成 27 年 1 月 13 日 ~ 平成 27 年 1 月 14 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>Li 含有遷移金属酸化物である正極活物質は、常磁性イオンの影響で観測範囲に数多くのスピニングサイドバンド (SSB) が生じ、このために詳細なスペクトルの解析が困難であった。これに対しては、超高速でサンプルローターを回転させ、SSB を真のピークから遠ざけることが必須となる。近年、超高速マジック角回転 (MAS) (~80 kHz) が可能なプローブが開発され、理化学研究所 NMR 施設の 700 MHz NMR に導入されたので、ここでは最も一般的なコバルト酸リチウム (LiCoO_2) に適応し、その有用性を確認した。</p> <p>固体 ^7Li NMR スペクトルの測定は JEOL RESONANCE 製 JNM-ECA700II 分光計を用いて行った。プローブはサンプルローターを超高速 (~80 kHz) で MAS が可能な 1mm MAS システムを用いた。</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>今回、NMR にて評価した LiCoO_2 は、Li イオンが過剰な状態 (~5%) となっており、過剰分の Li イオンの電荷は Co^{3+} の一部が Co^{2+} となることで電荷を補償していることが明らかにされている (J. Phys. Chem. C, 118, 15375 (2014))。そのため、Co^{2+} 周りの ^7Li 核のシグナルは、フェルミコンタクト相互作用により大きなシフトが観測される。この際、従来装置での測定では、シフトした ^7Li 核シグナルが SSB と重なりあい、解析が困難であったが、70 kHz MAS プローブの導入により SSB が注目すべきシグナル領域から大きく離れ、スペクトルの詳細な解析が可能となった。</p>
	今後の展開、課題	<p>本課題で使用した超高速 MAS プローブは、正極材料への固体 NMR の適応範囲を広げるのに有効であることが確認できた。本結果は、今後の Li イオン二次電池の電極材料における Li の充放電挙動を明らかにし、高容量、高信頼性を併せ持つリチウムイオン二次電池の実現を可能にする。</p>
社会・経済への波及効果の見通し		<p>リチウムイオン二次電池は、モバイル製品から電気自動車まで広い分野で用いられている。本実験で得られた知見により評価法開発が進み、Li イオン二次電池の更なる高出力化、低コスト化、安全性の向上、長寿命化が達成できると考えられる。</p>
成果公開延期の希望の有無		<p>(○) なし : () あり 「あり」の場合理由： 延期希望期間 : (利用報告書提出日より最大 2 年)</p>

理研 NMR 施設利用における感想	外部利用において、700 MHz の強磁場装置が 1 週間にわたり占有できたことは、非常に貴重な機会であったと実感しています。今後も、高磁場の固体 NMR 装置の需要は高まっていくと思われますので、更なる装置の拡充を希望します。
利用周辺環境に関する希望	酸素や湿気と反応してしまう粉末サンプルの取り扱い（サンプルローターへの充填等）のためのグローブボックス（Dry N ₂ , Ar 雰囲気）の設置を希望します（リチウムイオン電池の電極サンプルのほとんどは酸素や湿気と反応します）。
今後の利用形態の予定	<input type="radio"/> 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="radio"/> 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="radio"/> NMR 装置利用の技術的なサポート <input type="checkbox"/> その他 具体的に
文部科学省の共用ナビ（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="radio"/> 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。） 特にない

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。