

【技術資料】-LIBの分析- 固体NMRによるMn系正極材のLi状態解析(NMR)

概要

スマートフォンやノートパソコン等に幅広く使用されているリチウムイオン電池(LIB)では、正極と負極の間をLiイオンが移動することで充電や放電が行われます。充放電の繰り返して電池の劣化が進むと、電極内のLi状態が変化し容量が低下するため、Liの存在状態を把握することが重要です。ここでは、固体NMRを用いたMn系正極材のLi状態解析事例について紹介します。

分析方法・分析装置

- ・分析方法： ^7Li MAS (Magic Angle Spinning) NMR
 ^7Li MATPASS (Magic Angle Turning Phase Adjusted Spinning Sideband) ¹⁾
- ・分析装置：700MHz NMR

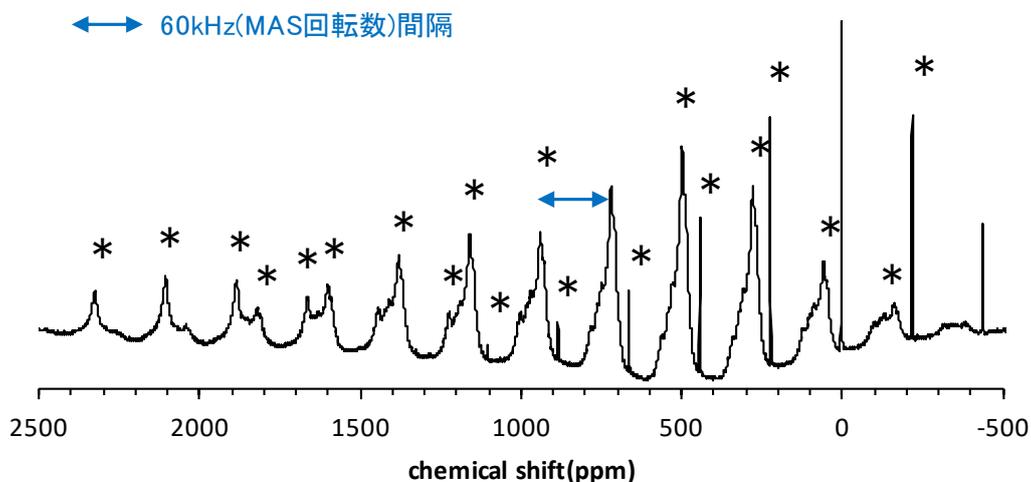
試料

Mn系正極材 Li_2MnO_3

結果

固体NMRでは、試料管を高速で回転させ(MAS)、高分解能なスペクトルを取得します。はじめに、Mn系正極材の ^7Li MAS NMRスペクトルを示します(図1)。700MHz NMR、固体1.3mmプローブによる超高速MAS条件で測定しましたが、スピニングサイドバンド(SSB：図中*印)が多数観測され、詳細解析は困難でした。

*SSB：MAS回転数間隔で現れる副次ピーク。磁場が小さい、MAS回転数が大きいほど間隔が広がる。

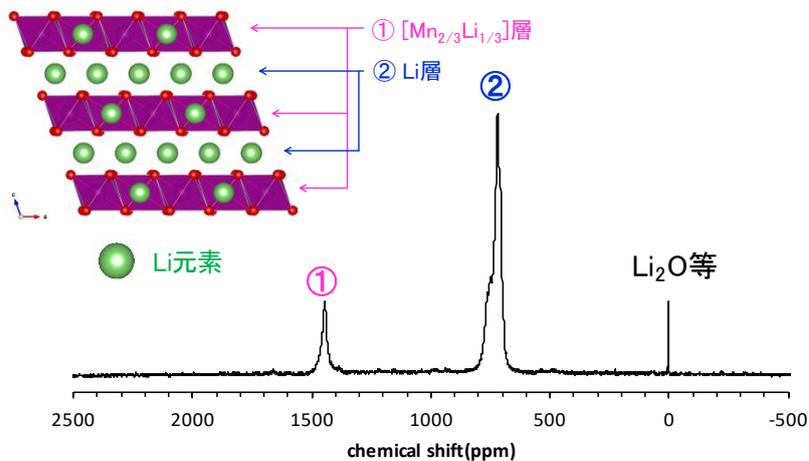


【図1】 Li_2MnO_3 の ^7Li MAS NMR スペクトル (700MHz、MAS:60kHz)

そこで、超高速 MAS 法に MATPASS 法と呼ばれる測定法を組み合わせ再度測定しました。MATPASS 法では、(図 2)のように個々のメインピーク、SSB ピークが分離された 2 次元スペクトルを取得します。SSB ピークがメインピークと同じ化学シフトになるよう横軸を動かして足し合わせることで、SSB を取り除いたスペクトルを取得することが可能です(図 3)。これによりピークの帰属が可能となりました。



【図 2】 Li_2MnO_3 の ^7Li MATPASS スペクトル(700MHz、MAS: 60kHz、処理前)



【図 3】 Li_2MnO_3 の ^7Li MAS NMR スペクトル(700MHz、MAS: 60kHz、処理後)

まとめ

700MHz NMR による超高速 MAS 法と MATPASS 法を組み合わせた固体 ^7Li 測定により、LIB 正極材の Li 状態が解析可能です。LIB 正極材の充電・放電時の Li 状態や、充放電サイクルに伴う Li 状態の変化を調べることができます。

参考文献

- 1) I. Hung, L. Zhou, F. Pourpoint, C. P. Grey, Z. Gan *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 1898(2012).

適用分野：電池材料

キーワード：LIB 正極材、固体 NMR、超高速 MAS、MATPASS 法、700MHz NMR