

蓄電材料の拡散性評価のためのパルス磁場勾配 NMR

大阪ラボラトリー 江奈 武一郎

1 はじめに

近年リチウムイオン二次電池 (Lithium-ion rechargeable battery : LIB) はエレクトロニクス市場の急速な拡大を背景に、産官学が総力を挙げて取り組み、日進月歩の開発が進んでいる。LIB の性能に影響する因子の一つに、電解液やセパレータ細孔内の

物質移動のしやすさが挙げられる。リチウムイオン電池の模式図 (図 1) に示すように、リチウムイオンは正極と負極の間を移動することで充放電がなされるため、それを仲介する電解液およびセパレータ細孔内での物質移動がしやすくなれば、充放電特性の向上に繋がる。このように特に蓄電

材料の開発において、静的な材料評価だけではなく、動的な情報も注目されるようになった。

本誌前号¹⁾では X 線吸収微細構造測定 (XAFS) によって、LIB 正極活物質中の遷移金属の充放電に伴う価数変化を観察することで、リチウム拡散を可視化する手法を述べた。本稿では核磁気共鳴法 (Nuclear magnetic resonance : NMR) により、LIB 電解液成分の移動のしやすさを拡散係数として評価する手法を紹介する。

2 NMR による物質移動の評価手法

LIB 材料開発における物質移動の評価には、交流インピーダンス法による電気化学的手法が多く用いられる。加えて、NMR 分析法の進歩の中でパルス磁場勾配 (Pulsed field gradient : PFG) を用いる拡散係数の測定手法が開発され²⁾、これが LIB を始めとした先端材料の開発とマッチしたことから、評価事例が多く報告されるようになった^{3, 4)}。

NMR とは、静磁場下で特定の核種 (^1H , ^{13}C , ^{19}F 等) が電磁波と共鳴する現象のことである。原子間の繋がりやの影響を受けて共鳴周波数が僅かに変化する性質を応用した測定法では、有機化合物の構造解析などに広く利用されている。LIB 材料には NMR での観測に有利な核種が複数含まれており (表 1)、リチウム、アニオン、溶媒など電解液を構成する成分ごとの拡散係数を独立して得られる利点がある。

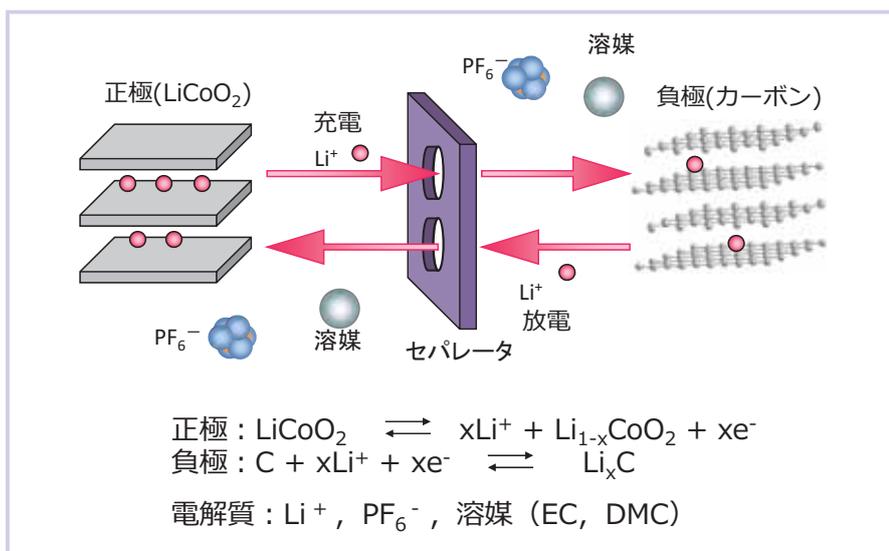


図1 リチウムイオン電池の模式図

LiCoO_2 を正極、カーボンを負極として利用した場合、リチウムイオンが電解液を介して2材料間を移動することにより、充放電が行われる。また安全面から正極と負極が接することが無いよう、多孔質のセパレータで仕切られている。よって電解液およびセパレータ細孔内での物質移動が電池性能に影響する。

表1 拡散係数測定に適する観測核種と材料例

核種	相対感度	LIB における材料例	その他の材料例
^1H	1.0	電解溶媒 (EC, DMC 等)	イオン液体, プロトン伝導膜 (燃料電池)
^{19}F	0.83	電解質 (LiPF_6 , LiBF_4 等), 含 F 有機溶媒	イオン液体
^7Li	0.29	電解質 (LiPF_6 , LiBF_4 等)	ゲル電解質, 固体電解質
^{11}B	0.17	電解質 (LiBF_4)	—
^{23}Na	0.092	—	ナトリウムイオン二次電池用電解質 (NaPF_6)
^{31}P	0.066	電解質 (LiPF_6)	—

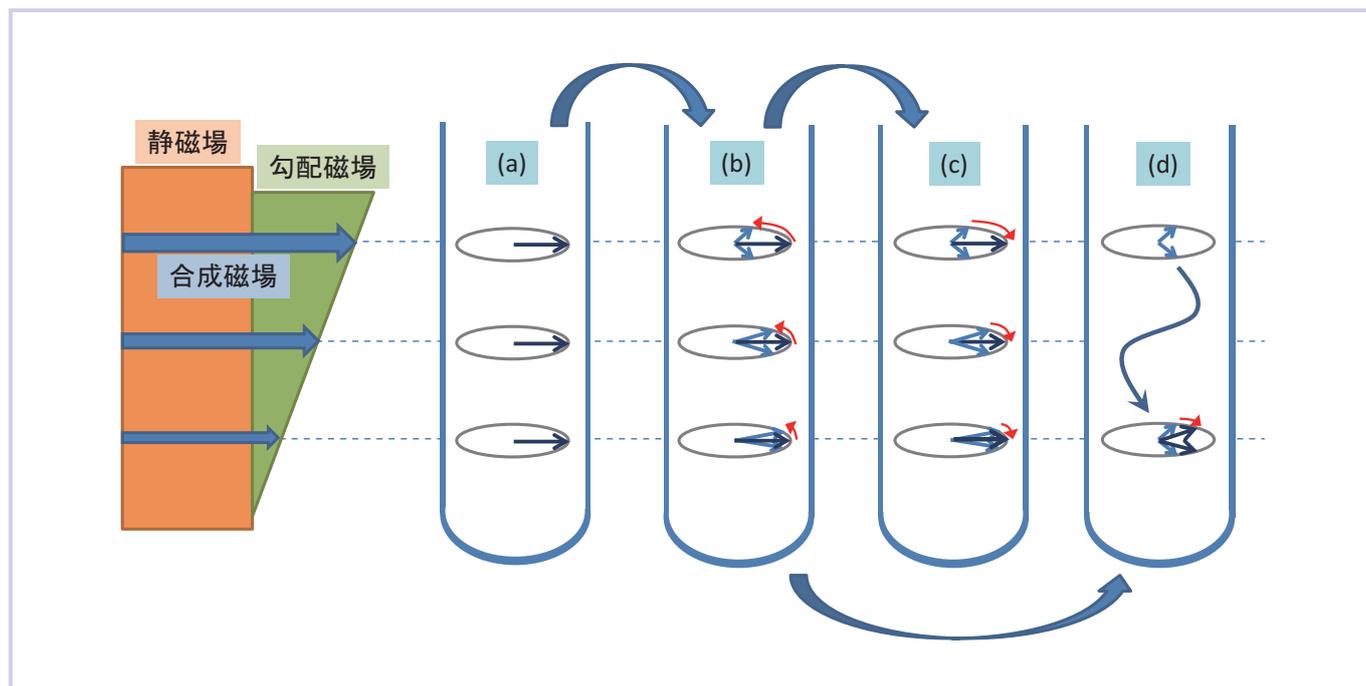


図2 PFG-NMR法の概念

(a) 観測核の励起直後は、磁気的な性質（横磁化の向き）が揃っている。(b) 勾配磁場が存在すると観測核の位置に応じて磁場強度が変化し、これに伴って位相のずれ（2本の矢印の広がり）に差異が生じる。(c) 位相の変化を反転する操作を行う。観測核に重心移動が生じなかった場合、反転前と同じ速さで変化するため、ある瞬間に横磁化は再収束することで強いNMR信号を示す。(d) 対して重心移動が生じた場合、観測核が置かれる磁場強度が変化し位相のずれが打ち消されないため、NMR信号の強度は低下する。

拡散係数は時間あたりに単位面積を横切る粒子の数と定義され、これが大きいほど物質拡散が速いことを示す。25℃における純水の拡散係数は $2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、電解液であれば $10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ オーダーを示し、この大小比較によって物質移動に関する材料情報が得られる。また低温下やセパレータ細孔内など物質移動が妨げられる環境下でも測定可能であることが多く、この場合には相応に低い評価値を示す。概ね $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ までの拡散現象が PFG-NMR 法で観測可能である。

3 PFG-NMR 法の原理

PFG-NMR 法による拡散係数の測定では、NMR 測定に必要な静磁場に加えて、位置に応じて磁場強度が変わるような磁場勾配パルスを生成させる (図 2)。すると観測位置に応じて磁場強度が変化することになり、原子核には磁気的な位置情

報（横磁化の位相のずれ）が付与される。観測対象が拡散移動するための一定時間を経たのち再度勾配磁場を印加すると、拡散移動が無い場合には原子核に影響した 2 回の磁場勾配パルスの強度は同等となり、影響が打ち消されて（位相のずれが相殺されて）強い NMR 信号を示す。対して拡散が速い場合には 2 回の磁場勾配パルスに強度の差異が生じるため（位相のずれが解消されず）、その移動量に応じて観測される信号強度は低下する。これを複数の磁場勾配パルス条件下で測定し信号強度を比較解析することで、拡散係数が得られる。

観測分子の移動量が NMR 信号の強度変化幅に関わるため、同一の分子内であれば、例えば PF_6^- を ^{19}F 核および ^{31}P 核で観測しても、また 2 種類のシグナルとして観測されるエチル基の CH_3 と CH_2 の ^1H 核を観測しても、同等の拡散係数が

得られる。このため複数の溶媒・成分が混合した電解液であっても他成分と重ならないシグナルが 1 つでもあれば、化合物種ごとに拡散係数が入手可能である (図 3, 4)。

4 事例紹介

4.1 均一系での蓄電材料評価

LIB 電解液の電解質 (例: LiPF_6) は比較的高濃度な状態 (1 mol/L 前後) で研究開発されることから、測定感度の問題は生じにくい。 ^7Li -NMR スペクトル上には、カチオンであるリチウムのシグナルが 1 本検出される。 ^{19}F -NMR スペクトルにはアニオンがシグナルを示すが、添加剤など他の電解液成分が共存する場合にも一般に広い化学シフト範囲にシグナルが分散することから、拡散係数の測定を妨害しにくい。この 2 つの核種を観測することにより、アニオンおよびカチオンの拡散係数が

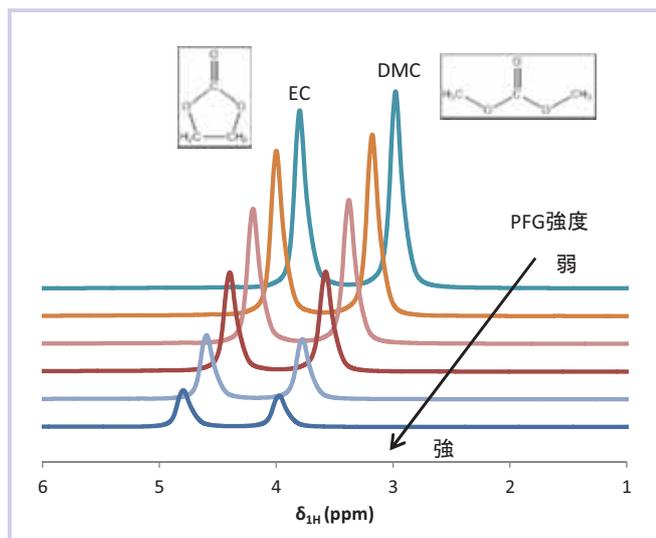


図3 2種類の溶媒 (ECおよびDMC) が混合した電解液における¹H-NMRスペクトル例

磁場勾配パルスの強度に応じてシグナル強度が減少する。変化の速さを数値化したものが拡散係数である。ここではEC (エチレンカーボネート) とDMC (ジメチルカーボネート) が各々1本のシグナルを示している。DMCのほうがECよりも早く減衰しており、拡散係数が相対的に大きいことを表す。評価対象が混合物であっても、このようにスペクトル上でシグナルが分離して観測されれば、化学種ごとに拡散係数を導出することが可能である。

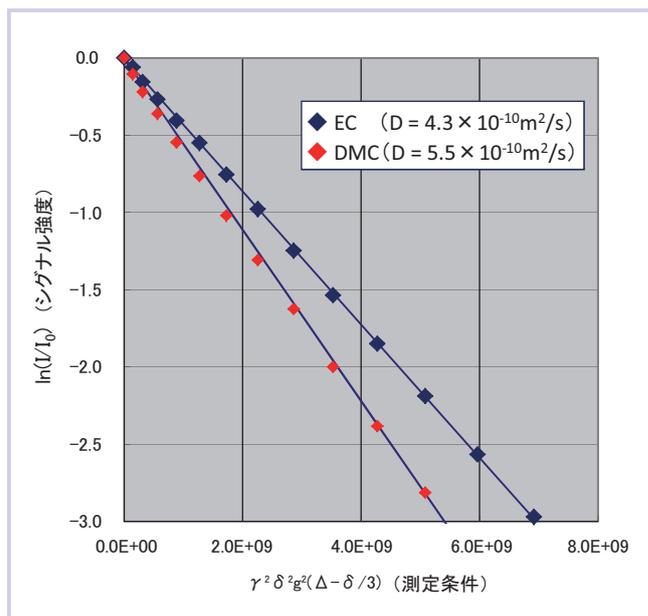


図4 シグナル強度のプロット

図3のシグナル強度を測定条件と共にプロットすると、その傾きが拡散係数に相当する。セパレータの細孔内外など異なる試料状態が混在する場合に当プロットは曲線を示すが、詳細な解析によって複数の拡散係数へ分離することも可能である。

得られる。2つの拡散係数からリチウム輸率が、加えて電解質濃度が既知であれば導電率を導出することができる。NMR法で得られた導電率は、交流インピーダンス法での測定値よりも大きくなる。これはNMR法が電解質のイオン会合・解離に関わらず全ての状態を観測対象とするのに対して (¹⁹F核測定時であればLiPF₆とPF₆⁻の情報を含む)、電気化学的手法では電圧に応答するイオン解離した成分のみを観測するためである (未解離のLiPF₆は結果に寄与しない)。この2手法の評価値を比較すれば電解質の解離状態に関する情報が入手できる等、従来の電気化学的な評価と合わせることで新たな知見を入手することが可能である。

¹H-NMRスペクトル上には溶媒由来のシグナルが検出され、複数の溶媒が混合されていても、前述の通り、シグナルの分離状態次第で各々の拡散係数が得られる。リチウムイオンは電解液中で複数の溶媒分子と溶媒和するが、溶媒とリチウ

ムの拡散係数を比較することで、リチウムイオンの見かけの拡散半径および共に運動する溶媒分子の平均的な数を見積もることが可能である。電解質濃度や溶媒の混合比に応じて異なる観測値が得られ、それぞれの状態評価および最適化設計に有効である。

最近のLIB電解液の開発においては、従来の可燃性や揮発性を持つ有機電解液に代わり、ゲル電解液や難燃性であるイオン液体の研究も進められている。一般的に粘性が高いこれら電解液においても、多くの場合で同様に構成成分ごとの拡散係数を測定することが可能である。またナトリウムイオン電池の材料などLIB以外の次世代電池でも評価できる場合があり、その適用範囲は広い。

4.2 不均一系材料の評価

LIB内で正極活物質と負極活物質との間に位置するセパレータは、内部短絡を防止する役割を持つ多孔質の薄膜である。現

状よりも高い容量密度を目指すため、電解液成分が細孔内で移動しやすいよう細孔の大きさや形状、連結性の把握および最適化が進められている。NMRによる拡散係数評価では、実際に使用される電解液で浸漬した状態で、アニオンやカチオンといった成分ごとの拡散情報を入手することができる利点がある。本評価において着目する電解液成分は細孔内に存在することから、それらのNMR感度はセパレータ内の容積に大きく依存する。また細孔内に存在する電解液成分は、細孔の形状、大きさ及びその繋がり方に応じて拡散が制限されるため、電解液単体での評価値よりも小さい拡散係数を示す。従ってこれらを高める材料設計が必要となっている。拡散情報が得られるのは勾配磁場の印加方向のみである性質を利用し、試料の前処理法を工夫することで、セパレータの膜厚方向だけでなく面内方向 (2軸) の情報取得も可能となり、拡散の異方性に関する知見入手に繋がる⁵⁾。

近年、次世代電池材料として固体電解質が注目されている。一般に分子の運動が速い場合、シグナルが先鋭化し拡散係数の測定が可能となることが多い。固体電解質の内部でもリチウムは速い運動を行うことから評価できる材料系があり、報告例が増えている⁶⁾。固体電解質の電気化学的測定では粒子間の接触抵抗（粒界抵抗）も評価に影響するが、NMRでは粒子内でのリチウム挙動を観測することから、界面の影響を受けないイオン伝導性の向上のみを視点とした情報入手ができる特徴を持つ。

ただし、これら固体成分を含む材料系からのNMR信号の観測は、多くの場合に困難を伴う。前述のとおり、拡散係数の測定では2回の磁場勾配パルスの印加時間およびその間隔に相当する拡散時間中（最短でも数ミリ秒）、観測核の内部で磁気的な情報が保持されていなければならない。固体材料ではNMR信号の減衰が速いため、例えばLIBのハードカーボン負極に挿入されたリチウムを対象とした場合に

信号は極めて速く減衰することから、典型的な1次元スペクトル(シングルパルス法)は取得できても拡散係数の入手には至っていない。固体を含む材料評価においては、PFG-NMR法が適用できるか予め検討測定が必要となる。

4.3 低温または高温下での評価

拡散現象は温度に対して鋭敏であり、温度が低下すれば分子運動が抑制されることから拡散係数も減少する。このため拡散係数の温度可変測定を行えば、例えば蓄電池の低温特性などに関連する知見を得ることができる。得られた拡散係数を測定温度に対してプロットし、アレニウスの式またはVogel-Fulcher-Tammann(VFT)の式でフィッティングすると、任意の評価温度における拡散係数を内挿することができるほか、解析時の各定数から試料の特徴を明らかにすることができる(図5)。高温条件下でも同様の評価は可能であるが、測定試料中で対流が生じると過大な測定値が得られることに注意を要する。

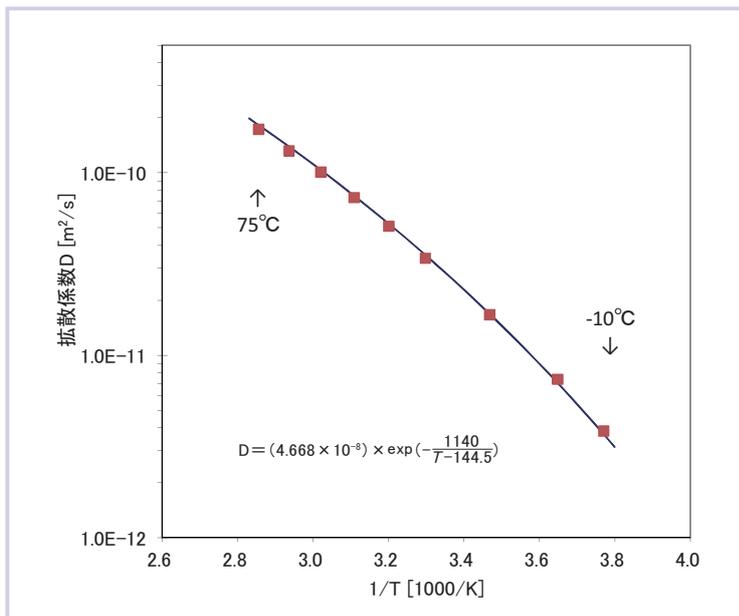


図5 拡散係数の温度依存性

拡散係数は測定温度に依存性があることから、測定時の温度制御も重要である。またVFTの式でフィッティングすることで、試料の特徴を数値化することが可能である。

5 おわりに

次世代自動車や定置用蓄電池の本格普及に向け、高い作動電圧や高密度化、安全性の向上ならびにコスト削減など、蓄電材料への要求は高まっている。これらの達成には電池内部における電解液成分の物質移動を高めることが重要な因子となっており、分子の動的情報を拡散係数として定量可能なパルス磁場勾配NMR法は材料開発に効果的な評価手法である。電解液の各成分の動きやすさや電解質の解離度、リチウムと溶媒の相互作用(溶媒和)の程度といった情報は、蓄電材料の合理的な設計に有効な知見となる。

また適用範囲は蓄電材料に限られず、物質移動に関わる多くの材料開発へ応用が可能な評価手法であると考えられる。

文献

- 1) 山本悠, 高橋照央, SCAS NEWS 2015- I
- 2) P. T.Callaghan, *Translational Dynamics & Magnetic Resonance*, Oxford University Press, Oxford (2011)
- 3) 早水紀久子, PGSE-NMR法による拡散測定の有機電解質への応用(第二版), <http://www.j-resonance.com/application/?appid=NM-131014>
- 4) 早水紀久子, リチウム電池用電解液の自己拡散係数と関連するデータ集, <http://www.j-resonance.com/application/?appid=NM-131015>
- 5) 森川卓也, 乙部博英, 山本挙, 橋本康博, 吉野彰, セパレータ微細孔内のPFG-NMRによるイオン拡散解析, 第51回電池討論会, 2G24 (2010)
- 6) K. Hayamizu, Y. Aikara, N. Machida, *Solid State Ionics*, **259**, 59 (2014)



江奈 武一郎
(えな ぶいちろう)
大阪ロボトリー