

## リチウム電池の in situ NMR

多元物質科学研究所 河村純一、Nithya Heller、武川玲治、  
Dorai Arunkumar、桑田直明 (kawajun@tagen.tohoku.ac.jp)

### 1. 序

NMR(核磁気共鳴)は、有機化学や薬学などでは、有機分子の構造解析手段として広く用いられ、液体ヘリウムを用いた超伝導磁石の利用により高磁場・高分解能が進んでいる。更に近年は、高磁場化により無機固体の構造解析やダイナミクス計測にも広く用いられている。一方で、パルス磁場勾配 NMR(pfg-NMR)の発展により、拡散係数や電気泳動測定や、NMR マイクロイメージング( $\mu$ MRI)などが材料科学の分野にも浸透しつつある。

当研究室では、この 10 年程、NEDO の委託により、リチウムイオン電池の劣化診断技術の開発にとり組み、その中で NMR イメージングの技術を動作中のリチウム電池に対して適用する技術を開発してきたので紹介する。

### 2. リチウム電池と NMR

リチウム電池の材料評価手法として、NMR は主に、正極・電解質・負極などの材料評価や、それらの界面反応の評価に用いられている (図 1)。

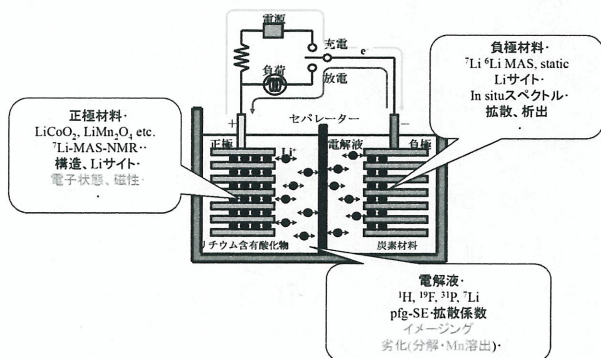


図1 リチウムイオン電池へのNMRの利用用途。

近年は、リチウムイオン電池の劣化や安全性に極めて重要な電解液の分解や反応を、電池動作状態

で in situ にNMRやMRIで診断する技術の開発が世界的に進んでいる[1,2]。

### 3. NMR イメージングの原理 [3]

$z$ 方向に $H_0$ の静磁場がかかっている時、核スピンの $\omega_{rf}$ の高周波パルスをかけて生じた核スピンの横磁化 $M_y(t)$ は、

$$M_y(t) = M_0 f(t) \quad (1)$$

$$f(t) = \exp\{-(1/T_2 - i\omega_0)t\}$$

に従って変化する。ここで、 $T_2$ は横緩和時間、

$$\omega_0 = -\gamma H_0 - \omega_{rf} \quad (2)$$

は $\omega_{rf}$ の回転座標系における共鳴周波数のズレを表す。 $\gamma$ は核磁気回転比である。 $f(t)$ は自由誘導減衰(FID)と呼ばれ、これをフーリエ変換するとスペクトルが得られる。物質中に、核スピンの $M_0(x, y, z)$ で空間分布しているとすると、静磁場下で観測されるNMR信号強度は、その空間積分、

$$M_0 = \iiint M_0(x, y, z) dx dy dz \quad (3)$$

に比例することになる。

MRI では、通常のパルス NMR 測定のプロセスで意図的に磁場勾配ベクトル $\mathbf{G}(t)$ ;

$$\mathbf{G} = \left( \frac{\partial H_z}{\partial x}, \frac{\partial H_z}{\partial y}, \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) \quad (4)$$

を加える。すると場所ごとに異なる磁場 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}$ が静磁場 $H_0$ に重畳することになり、式(2)は、

$$\omega_0 = -\gamma(H_0 - \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) - \omega_{rf} \quad (5)$$

と修正される。これを(1)に代入すると、

$$M(t) = \exp\{-(1/T_2 - i\omega_0)t\} \times \int M_0(x, y, z) \exp(-i\gamma \mathbf{G} \cdot \mathbf{r} t) d\mathbf{r} \quad (6)$$

となる。パルス磁場勾配法では、 $\mathbf{G}$ を時間と共に変化させる。今、時刻0から $t_g$ まで、強度 $\mathbf{G}$ のパルス磁場勾配をかけるとすると、

$$-\gamma \mathbf{G} \cdot \mathbf{r} = -\gamma \int_0^{t_g} \mathbf{G}(t') dt' \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}(t) \cdot \mathbf{r}$$

ここで、 $\mathbf{k}$ は

$$\mathbf{k}(t) = \gamma \int_0^{t_G} \mathbf{G}(t') dt' \quad (7)$$

であり、これを使うと、

$$M(t, \mathbf{k}) = f(t) \iiint M_0(x, y, z) \exp\{i\mathbf{k}(t_G) \mathbf{r}t\} dx dy dz \quad (8)$$

と表すことができる。式(7)は $\mathbf{k}$ を散乱ベクトルとしたときの中間散乱関数とよく似た表式になっているため、 $\mathbf{k}$ を磁場勾配波数ベクトルと呼ぶ。式(7)から分かるように、 $\mathbf{k}$ の大きさは磁場勾配 $\mathbf{G}$ の強さと印加時間 $t_G$ に比例し、方向は $G_x, G_y, G_z$ の比率で決められる。

従って、磁場勾配ベクトル $\mathbf{G}$ を変えて、NMRスペクトルを測定し、それをフーリエ変換することにより、核スピンの空間分布 $M(\mathbf{r})$ を求める事ができる。

#### 4. 電池のMRIの実例

これまでに、NMRイメージングを用いて、燃料電池用のNafion®膜中でのプロトンと水分子の電場下での移動の様子を画像計測し、2種類の運動モードが存在する事を見いだした。この場合は、可動イオンはプロトン(H<sup>+</sup>)のみであり、それが水分子と結合したH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(ヒドロニウム・イオン)として動く場合と、水素結合ネットワーク中をプロトンのみが移動する(Grothus機構)からになり、両者を識別できる。

一方、リチウムイオン電池においては、可動イオンはリチウムイオン(Li<sup>+</sup>)であるが、対アニオンのPF<sub>6</sub><sup>-</sup>が逆方向に移動すると予想される。更には、リチウムイオンは、溶媒分子のPC (propyren-carbonate) やDMC (dimethylcarbonate)などに溶媒和されて移動し、電極界面では脱溶媒和が起こると言われている。NMRは核選択性があり、<sup>1</sup>H核から溶媒分子(PC, DMC)、<sup>7</sup>Li核からリチウムイオン、<sup>19</sup>F核や<sup>31</sup>P核からPF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンをそれぞれ識別して化学状態やダイナミクスを測定できる。MRIを用いると、それぞれの核種の空間分布とその動きを動画として観測することができる。

図2に、2008年に最初に測定したモデル電池のプロトン密度画像の例を示す。左はXY断面、右はZY垂直断面である。画面サイズは4cm×4cm、空間分解能は256×256ピクセル(空間分解能160μm)である。白い部分が電解液を示し、黒い部分は主にテフロン製の絶縁体とグラファイトと金属電極部分である。電解液中の微小な気泡が観測できる。モデル電池の電解液は、長期間の金属リチウムとの接触により還元分解・重合が進みポリマー化する。それに伴い、電解液のゲル化が進行し、同時にガスが発生する。NMRマイクロイメージングにより、この様子を検出することができ、リチウム電池の長期劣化過程をin situで計測する手段となることが分かった。

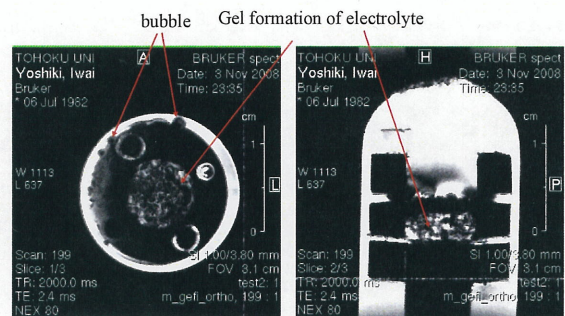


図2 PC/LiClO<sub>4</sub>電解液に金属リチウム電極を接触させて一ヶ月置いたモデル電池のプロトンNMRイメージング[1,2,4]。

#### 5. <sup>7</sup>Li核のMRI

リチウムイオン電池のMRIの究極の目標は、リチウムイオン自体を画像として観測することであるが、<sup>7</sup>Li核は感度が低く、四極子核(I=3/2)で緩和時間が短いためエコー信号が微弱でMRIは極めて困難であった。特に、in situで観測する際には、電気化学測定装置や種々の外来ノイズにより当初は殆ど画像が取得できなかった。その後、詳細は省略するが、シールドやフィルターやプローブ周りの改良と高速撮像アルゴリズムの進歩もあって、空間分解300μmで、128×128ピクセル程度の画像ならば数分で取得できるようになり、リチウムイオン電池内での反応やイオン移動をin situで動画にできるまでになった。

一例として、高分子ゲル電解質を金属リチウム電極で挟んで通電した際のリチウムイオンの溶

解・析出と拡散の挙動を  $^7\text{Li}$  核の NMR イメージングで観測した例を示す(図 3, 4)。ここでは、図 3 に示すような右半分のゲル電解質は Na 塩に置き換え電極からのリチウム溶出を見やすくしている。右の Li 電極からリチウムイオンが電解質中に溶出する様子が動画として観測できる[3,4]。

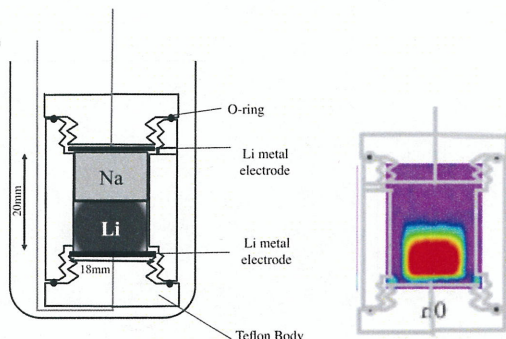


図 3 Li/Na ゲル/Li ゲル/Li セルの模式図(左)と  $^7\text{Li}$  濃度画像(右)。

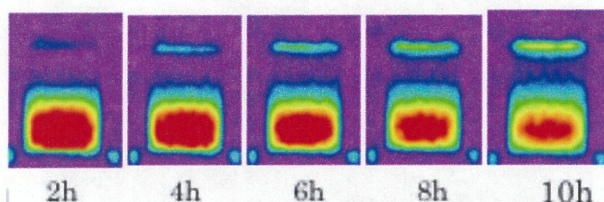


図 4 図 3 のセルに上から  $500\mu\text{A}$  通電したときの MRI 画像の時間変化。

この動画から各時刻での  $^7\text{Li}$  核の信号強度を電極間距離方向(x)でプロットしたのが図 4 である。通電により右側の電極からはリチウムイオンが電解液に溶け出し、左側からは引き抜かれる様子が分かる。この場合は電場による電気泳動の効果は殆ど無視できて、濃度変化は単純な拡散方程式からの計算値で良く表される。

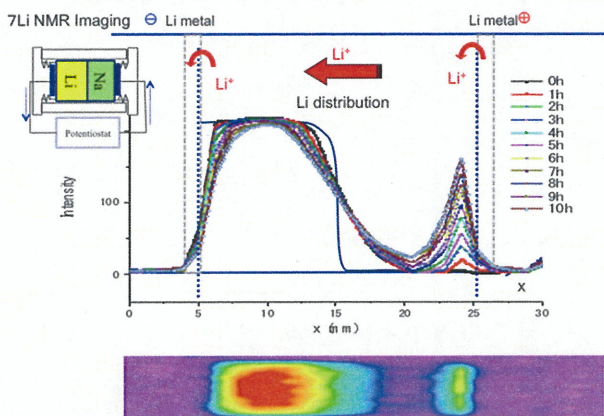


図 5 Li/Li ゲル/Na ゲル/Li セルの模式図(左)と、 $500\mu\text{A}$  通電したときの  $^7\text{Li}$  濃度画像(下)および Li 濃度分布の時間変化[3,4]。

## 6. マンガンスピネル正極からの $\text{Mn}^{2+}$ の溶出挙動

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などマンガンスピネル型の正極材料は、コバルト系に較べて安価で資源的にも豊富である事から、自動車用蓄電池材料として広く使われているが、使用中にマンガンが僅かに溶出し、負極のカーボンに達することで電池の劣化を引き起こす事が問題となっている。

我々は、*in situ* の劣化診断技術開発の過程で、マンガンイオンの溶出が MRI で高感度に検出できる事を見いだした[2,5]。図 6 は、下側に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の合剤正極、上部に金属リチウムを負極として、 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$  を電解液として充放電を行った際のプロトン MRI の例である。4V 付近から下部の信号強度が急激に増加し、負極まで達する様子が見える。

これは、溶出した  $\text{Mn}^{2+}$  の常磁性により溶媒(PC や DMC)中プロトンの NMR 信号が増強されたもので、信号強度から Mn の溶出量を見積もる事ができる。その結果は、ICP による分析とも一致し ppm オーダーの高感度で検出できる事が分かった。詳細な解析から Mn 溶出は 4.1V と 4.7V で二段階で起こることも分かった。

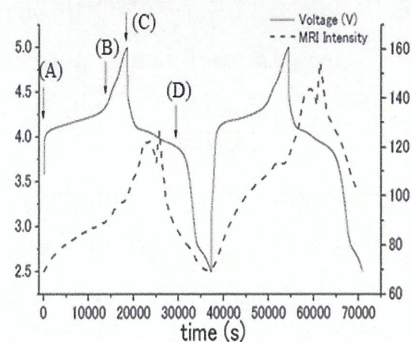
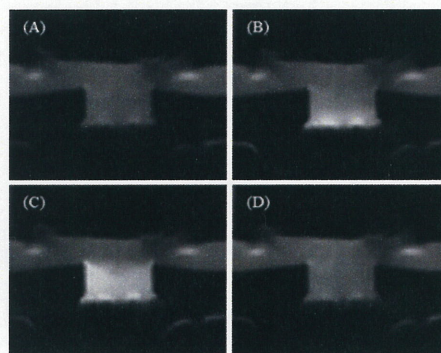


図 6  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正極(下部)からの Mn 溶出の  $^1\text{H}$ -MRI 画像。(上)充放電の電位変化と MRI 画像の取得位置。点線は MRI 信号強度の積分値 [2,5]。

この図では分かりにくいですが、リチウムイオンが溶媒分子を伴って泳動する結果、セル内に電気対流が起こる様子も動画では観察される。これは、充放電の過程でリチウムイオンが正極と負極の間を行き来する際に、溶媒分子を伴って移動するため、電解液全体に流れが生じ、また電極界面でリチウムイオンが脱溶媒和した際に過剰な溶媒分子は電極近傍から外側に流れ出すために起こると考えられる。このような振る舞いは理論的には予想されていたが、実際に観測されたのは初めてである。

## 7. 希土類元素(Nd, Dy)の抽出過程のMRI

最後に、補足例として、磁性材料などに使われるNdやDyなどの希土類の希少元素をイオン液体を用いて抽出する過程をMRIで画像化した例を紹介する[5]。これらの希少元素は価格の高騰により資源リサイクルの需要が高まり、その一つの手段として水溶液から特殊なイオン液体を用いて抽出する手法が開発されている。

図7は、Nd<sup>2+</sup>イオンを含む水溶液の上部に、イオン液体としてTrihexyl-Tetradecyl-Phosphonium Benzoate (THTDPB)を載せて16時間静置しながら、プロトンMRIを観測したものである。Mn<sup>2+</sup>の場合と同様にNd<sup>2+</sup>は強い常磁性スピンを持ち、ランタニドシフトと擬コンタクト相互作用によってプロトンNMRの化学シフトと緩和時間(T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub>とも)の減少をもたらし、MRI信号を増強する。それを利用して、Nd<sup>2+</sup>が水溶液からイオン液体側に抽出される様子がMRIの動画として得られる(図7)。

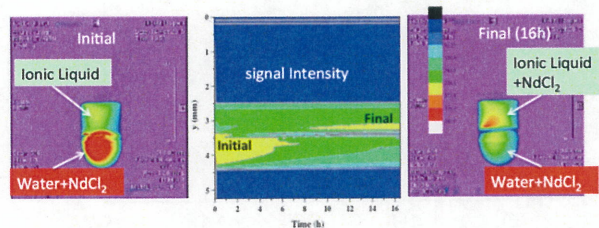


図7 Ndイオンの水溶液(下)からイオン液体(上)への抽出過程の<sup>1</sup>H-MRI画像。

## 8. まとめ

MRIは生物・医療分野で活用されてきたが、材料やデバイスの分野でも意外な応用可能性がある。興味を持たれた方は是非御一報下さい。なお、本研究は、岩井良樹博士(現日産アーク)をはじめ、大野大生君、大図将人君、S. Brox君らの努力の結果でありここに感謝します。また日々、液体ヘリウムの定期的供給はもとよりNMR装置のメンテをいただいている千葉裕輝氏をはじめ、多元CAFの技術職員の皆さんに感謝します。

## 参考文献

- [1] Miwa Murakami, Yoshiki Iwai, Junichi Kawamura, "Nuclear Magnetic Resonance Study of Lithium-Ion Batteries", in "Nanoscale Technology for Advanced Lithium Batteries Nanostructure Science and Technology", (Eds: T. Osaka, and Z. Ogumi) Springer (2014) 143-165.
- [2] 河村純一, "NMRによるリチウムイオン電池の計測", "リチウムイオン2次電池の革新技術と次世代2次電池の最新技術", 技術教育出版社, (2013) 115-157.
- [3] Paul T. Callaghan, "Principles of nuclear magnetic resonance microscopy", Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [4] J. Kawamura, Electrochem., 78, (2010) 999.
- [5] 河村 純一, 岩井 良樹, "NMR イメージング", (監修:西敏夫, 編集:高原淳) 表面・界面技術ハンドブック 2-1-1, (2016).