

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22550126

研究課題名（和文） DTA・NMR 同時測定によるイオン伝導現象の評価

研究課題名（英文） Evaluation of ionic conduction studied by simultaneous DTA and NMR

研究代表者 山田 康治 (YAMADA KOJI)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：10166704

研究成果の概要（和文）：全固体の燃料電池やリチウム二次電池などの電解質として、無機ガラス形成物質や高分子固体電解質などが期待されている。NMRはプローブ核の拡散現象に敏感であり、一方DSC/DTAは試料のガラス転移、結晶化、相転移そして融解などの変化を検出できる技術である。我々のこれまで自作してきたNMRプローブやDSC/DTA装置の技術を統合し、同時測定可能なシステムを構築した。このシステムを用いてイオン液体を混合した高分子やガラス化する濃厚塩化リチウム水溶液など、プロトンやリチウムイオン伝導が期待される系に応用し、その物性が評価できることを確認した。

研究成果の概要（英文）：Solid materials such as inorganic glasses and polymer electrolytes are expected as electrolytes of the all solid-state fuel cell or lithium secondary battery. Broad line NMR is a sensitive technique to detect ionic and/or molecular diffusion. On the other hand, DSC/DTA is an indispensable technique to detect glass transition, crystallization, phase transition and melt of the sample. We have constructed simultaneous NMR and DTA measurement system on the basis of our previous experiences on these techniques. Using this new system, ionic diffusional motions in ionic liquid-based polymer electrolytes and glass forming aqueous LiCl solutions were evaluated satisfactorily.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：示差熱分析、固体 NMR、イオン伝導性、ガラス転移、相転移、分子運動

### 1. 研究開始当初の背景

環境負荷が少ないエネルギー関連技術の一環として燃料電池、スーパーキャパシタ、リチウム二次電池など、効率の高い電気化学的デバイスが求められている。これらのデバイスには使用温度範囲が広く、高いイオン導電率をもち、且つ電気化学的に安定な電解質が不可欠である。安全性を考慮すると固体の電解質が理想である。さらに、リチウム電池や燃料電池では単一のイオン種によるイオン伝導性が望まれている。

一般に物質の熱的物性（安定性、相転移、ガラス転移、融点など）は DSC または DTA を用い、広い温度範囲にわたり簡便に評価されてきた。一方、固体の NMR は分子やイオンの運動や拡散現象に敏感であり、イオンの動的情報を得る手段としてイオン伝導体の研究手段として定着している。しかしながら、単一の測定手段では、その観測した現象から、試料の中で起こっている現象を曖昧さなしに評価することが困難なことが多い。我々はこれまでガラス管に封管した試料を用いる DTA (DSC) を自作し、不安定な化合物や吸湿性の高い試料に対しても信頼できる測定を行ってきた。一方、広幅 NMR も自作の装置であり、そのプローブを改良することで DTA・NMR 同時測定プローブの作製を計画した。

### 2. 研究の目的

この研究では熱的性質を簡便に評価できる DSC (DTA) とイオンや分子の拡散現象を非破壊に評価できる広幅 NMR の測定技術を融合させた同時測定システムを構築する。この同時測定技術をイオン伝導が期待される試料に応用することで、分子レベルでの動的現象

を曖昧さなしに的確に判断し、新規な材料開発に役立てる。

### 3. 研究の方法

DTA・NMR 同時測定プローブの作製と測定システムの構築

最近の分析機器の新しい傾向として、異なった計測が同時に観測可能なシステムや、in situ 分析できる装置の開発が注目されている。DTA-X線回折などではすでに製品として市販されており、結果の解釈のあいまいさが減少し、よりの確な評価が行われている。一方、DTA・NMR 同時測定を行った報告例はない。尚、ここで作製する DTA は熱流束型 DSC とも呼ばれている。以下に今回作製した DTA・NMR 同時測定システムの特徴を列挙する。また作製したプローブ先端部分の模式図を図 1 に示した。

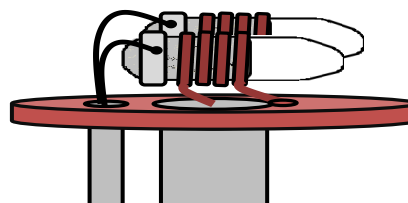


図1. 同時測定プローブ。

### DTA・NMR測定用プローブに関して

- ① 試料は直径 5 mm の一般的な NMR 試料管を用いて調整し、短く封管して使用する。
- ② NMR の測定には超電導磁石を用いるため、NMR の RF コイル (ソレノイド型) は水平に設置しその中に試料を挿入する。
- ③ 安定したベースラインの DTA を観測するため、熱浴は熱容量の大きい銅ブ

ロックを用いる。

- ④ NMRのRFコイルと同様、DTAの温度差と温度は試料管に巻きつけた帯状のステンレスリングで検出する。
- ⑤  $^1\text{H}$  NMR ( $^{19}\text{F}$  NMRも可) と  $^7\text{Li}$  NMRの2種類の同時測定用のプローブを作製する。

一方、開発した計測ソフトとシステム全体に関しては、

- ① 計測プログラムはこれまでの経験を生かし“LabVIEW”で作成する。
- ② DTA・NMR同時測定における昇温速度は0.5K/minとした。平均的な測定(100K~400K)で $300\text{K}/0.5\text{Kmin}^{-1}=600\text{min}$ となるため、測定時間は約10時間となる。
- ③ DTA測定は10秒間隔で温度と温度差を検出し、NMRは20分(10K)間隔でFID信号(Free inductin decay)を測定する。図2に測定画面の例を示す。

尚、測定後のFIDデータは研究室で開発した複素数フーリエ変換ソフト(MATLABを使用)を用いた。

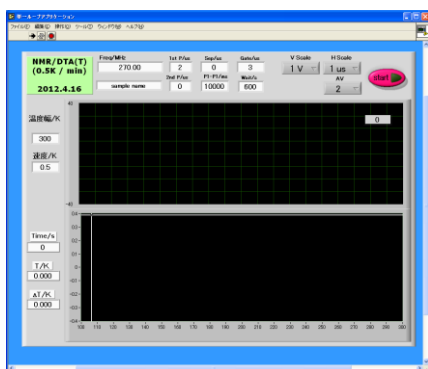


図2. LabVIEWによるDTA・NMR同時測定画面. 上部がNMR FID信号画面、下部がDTA.

#### 4. 研究成果

##### (1) 装置の作製に関して

標準的な試料を用いて同時測定を繰り返

し、試作したプローブについて以下の点について検討した。①RFコイルの形状、②DTA信号検出の方法、③DTAにおける基準試料の設置方法、④銅ブロック熱浴の温度制御パラメータなどである。また測定プログラムや測定条件についても改良を繰り返し、最終的なシステムを構築した。図3にプローブの写真を示す。



図3. DTA・NMR同時測定プローブ.

##### (2) 塩の濃厚水溶液のガラス化現象

一般に、塩の水溶液はその融点が低下し、また様々な組成の水和物が形成されることが報告されている。この実験では塩化リチウム水溶液を用い、濃度の異なった水溶液が低温でどのような熱的・構造的挙動をとるか、同時測定で検討した。図4,5に $\text{LiCl}:\text{H}_2\text{O}=1:3$ 試料に対する同時測定の結果を示す。

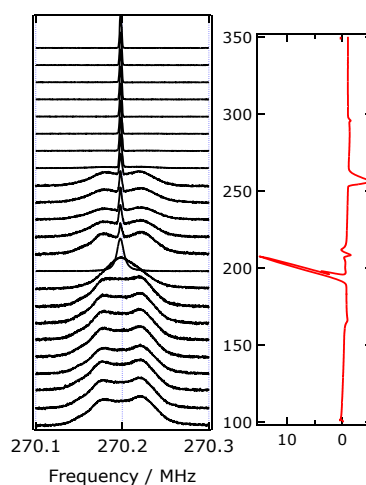


図4.  $\text{LiCl}:\text{H}_2\text{O}=1:3$ 試料のDTA・ $^1\text{H}$  NMR.

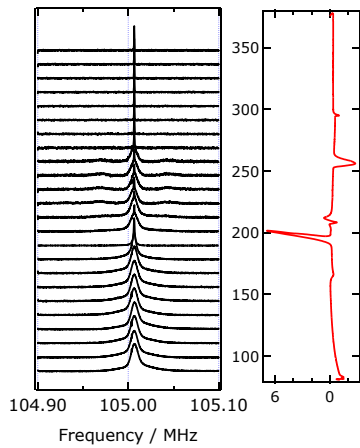


図 5. LiCl:H<sub>2</sub>O=1:3 試料の DTA-<sup>7</sup>Li NMR.

100K では <sup>1</sup>H NMR スペクトルは典型的な Pake doublet を示し、比較的孤立した水分子の存在を示唆している。また 165K でガラス転移が観測されているため、粘土の高い水溶液が低温でガラス化していることが明らかとなった。ガラス転移温度の 165K 以上では過冷却液体となり、190K で結晶化による強い発熱ピークが観測されている。液体が再び固体の結晶状態に戻るため、<sup>1</sup>H,<sup>7</sup>Li NMR は rigid な固体に特徴的なスペクトルとなっている。スペクトルから固体の隙間には液体成分が含まれていることが見て取れる。また <sup>7</sup>Li NMR では結晶化後に四極子効果が観測されており、一定の組成を持った結晶の析出を示している。融点も 250K と 295K の二か所に観測でき、組成の異なる水和物が混合した状態である。図 6 には LiCl:H<sub>2</sub>O=1:6 の試料の DTA-<sup>7</sup>Li NMR の結果を示す。この試料では 140K にガラス転移のみ観察できた。ガラス転移温度以下ではガラス構造を反映した微細構造のないスペクトルとなっている。

(3) イオン液体を混合した高分子電解質の動的挙動

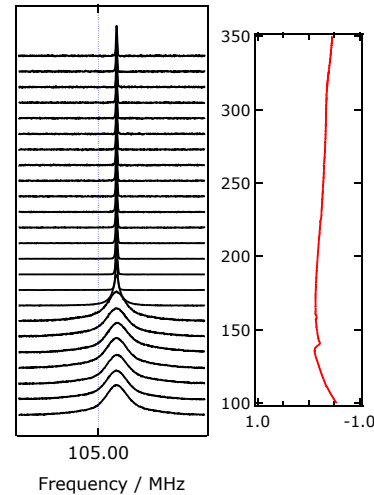


図 6. LiCl:H<sub>2</sub>O=1:6 試料の DTA-<sup>7</sup>Li NMR.

図 7,8 にイオン液体(2-methyl-1,3-dipropyl-imidazolium dihydrogenphosphate) と高分子との混合物(composite)の同時測定結果を示す。純粋なイオン液体ではガラス転移と融点としては小さな吸熱ピークが観測されたが、基本的にはガラス転移(140K)より高温側では過冷却液体となっている。一方、高分子電解質との混合物ではガラス転移と結晶化した高分子の融点に相当する吸熱ピークが観察できた。これらの結果を実測の導電率と比較すると、ガラス転移温度の 30~40K 高温側で導電率が急激に増加し、NMR の尖鋭化が観測

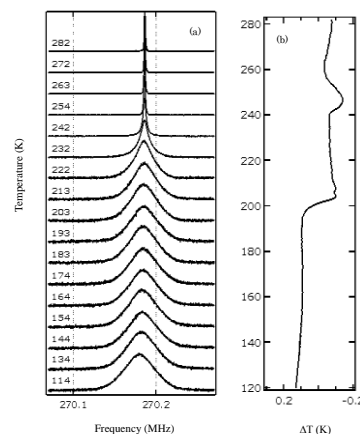


図 7. イオン液体の DTA-<sup>1</sup>H NMR.

されていることが明らかとなった。

(4) 高分子電解質のガラス転移温度と運動の  
相関時間

図9は $^7\text{Li}$  NMRにおける線形がガウス関数からローレンツ関数に至る過程（尖鋭化）を運動の相関時間を変化させシミュレーションした結果を示す。図10にはそれらの相関時間の温度依存性（アレニウスプロット）を示す。これらのプロットから、ガラス転移温度における運動の相関時間は $\tau_c = 2 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ s}$  と見積もることができた。

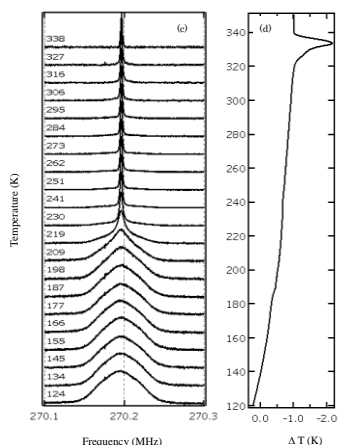


図8. イオン液体を混合した高分子固体電解質のDTA- $^1\text{H}$  NMR.

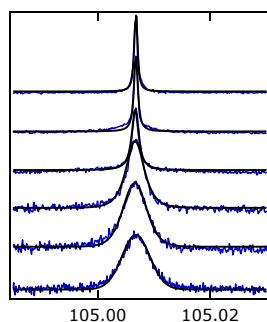


図9. 高分子固体電解質の $^7\text{Li}$  NMRと線形のシミュレーション.

ガラス転移におけるこのような動的パラメータの算出はあまり例がなく、同時測定の貴重な結果であると考えられる。

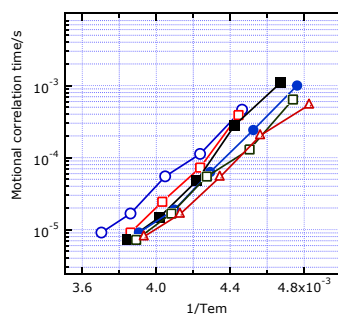


図10. NMRから算出した運動の相関時間のアレニウスプロット.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

- ① Study of Ion Diffusional Motion in Ionic Liquid based Polymer Electrolytes by Simultaneous Solid State NMR and DTA, Authors, D. Rajput, K. Yamada, S. Sekhon, *J. Phys. Chem. B*, 117(8), 2475-2481 (2013). 査読有り dx.doi.org/10.1021/jp3116512
- ② Ion transport properties of ionic liquid based gel electrolytes, S. Sekhon, D. P. Kaur, J.-S. Park and K. Yamada, *Electrochimica Acta*, 60, 366-374 (2012). 査読有り DOI:10.1016/j.electacta.2011.11.072
- ③ Conductivity Study on PEO Based Polymer Electrolytes Containing Hexafluorophosphate Anion: Effect of Plasticizer, J.P. Sharma, K. Yamada, S. Sekhon, *Macromol. Symp.* 315, 188-197 (2012). 査読有り DOI: 10.1002/masy.201250523
- ④ Conductivity studies of plasticized PEO-HPF6-fumed silica nanocomposite polymer electrolyte system, J. P. Sharma, K. Yamada, S. S. Sekhon, *Ionics*, 18, 151-158

(2012). 査読有り

DOI:10.1007/s11581-011-0610-y

- ⑤ Tunable Perovskite Semiconductor  
 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnX}_3$  (X : Cl, Br or I) Characterized  
by X-ray and DTA, K. Yamada, K. Nakada,  
Y. Takeuchi, K. Nawa, Y. Yamane, *Bull.*  
*Chem. Soc. Jap.*, **84** (9), 926-932 (2011).  
査読有り DOI:10.1246/bcsj.20110075
- ⑥ Lithium Ion Conduction Mechanism in  
 $\text{LiInI}_4$  Studied by Single Crystal  $^7\text{Li}$  NMR,  
K. Yamada, S. Matsuyama, Y. Tomita, Y.  
Yamane, *Solid State Ionics*, **189**, 7-12  
(2011). 査読有り  
DOI : 10.1016/j.ssi.2011.02.020

[学会発表] (計 7 件)

- ① 第 55 回固体イオニクス研究会 (H23 年 5  
月 20 日、奈良) 山田康治、単結晶 NMR  
によるイオン伝導機構の研究
- ② 第 37 回固体イオニクス討論会 (H23 年  
12 月 7~9 日、鳥取) 村山駿、山根庸平、  
山田康治、ハロゲン化合物をベースとした  
イオン伝導体探索と伝導機構
- ③ Lithium Ion Conduction Mechanism in  $\text{LiInI}_4$   
Studied by Single Crystal  $^7\text{Li}$  NMR  
Spectroscopy, K. Yamada, S. Matsuyama  
and Y. Yamane, 12<sup>th</sup> Asian Conference on  
Solid State Ionics, May 2-6, 2010, Wuhan  
University of Technology, Wuhan, China.
- ④ 日本化学会第 4 回関東支部大会、(2010  
年 8 月 30 日、つくば市) (P1-045) 村山  
駿、山根庸平、山田康治、リチウムイオ  
ン伝導体  $\text{Li}_{3(1-x)}\text{Na}_{3x}\text{InBr}_6$  の構造と評価
- ⑤ 日本化学会第 4 回関東支部大会 (2010 年  
8 月 30 日、つくば市) (P1-044) メカニカ  
ルミリング法による  $\text{CsHSO}_4$  をベースと

する水素結合型無機固体酸塩の合成とプ  
ロトン伝導性、山根庸平、山田康治

- ⑥ 日本化学会第 4 回関東支部大会 (2010 年  
8 月 30 日、つくば市) (P1-019) 西村大地  
郎、山根庸平、山田康治、イオン液体の  
動的挙動
- ⑦ 日本化学会第 4 回関東支部大会 (2010 年  
8 月 30 日、つくば市) (P1-018)  $^{19}\text{F}$  NMR  
による電気二重層キャパシタの充放電挙  
動、段下隆太郎、山根庸平、山田康治

[図書] (計 1 件)

- ① 複素インピーダンス法によるリチウムイ  
オン導電率評価法, 山田康治, マテリアル  
ステージ, 12, 49-51 (2012).

[その他]

ホームページ等

[http://www.amc.cit.nihon-u.ac.jp/staff/laboratory/index\\_laboyamadayamane.html](http://www.amc.cit.nihon-u.ac.jp/staff/laboratory/index_laboyamadayamane.html)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田康治 (YAMADA KOJI)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号 : 10166704