新しく炭素材料実験を始める人のために

炭素材料に挿入されたリチウムの ^7Li -核磁気共鳴測定

辰巳国昭

Solid State ^7Li Nuclear Magnetic Resonance Analysis for
Lithium Inserted into Carbon Materials

Kuniaki Tatsumi

1. はじめに

無機固体材料の評価手法としてNMRに期待される最大の特徴は、原子周辺の局所構造に関する情報が得られることであり、周期構造を扱う回折法に対して相補的な意義を持つ。また、ESCA等の電子分光法が材料の表面近傍の情報を与えるのに対し、NMRでは固体内部を含めた材料全体の情報を与える。幸い、周期律表のほぼすべての元素は、いずれかの同位体が原理的にはNMR活性核であり、原子核の種類によって固有の核磁気回転比(γ)を持ち外部磁場(B)に対する共鳴周波数(ν)が異なることから、観測核種を特定した測定を行うことができる(Table 1)。

ただしNMR活性核の中には、長い縦緩和時間(T_1)や低感度のために、測定にかなりの時間と労力を要する核種も存在する。また、核スピン(I)が1以上の四極子核では四極子相互作用によって、スペクトルの線幅が広がり分解能の低下を引き起こすなど、 ^1H や ^{13}C 以外の多核NMR測定は必ずしも容易とは限らない。その上、固体NMRでは磁場に対する原子・分子配置の異方性によって、さらに分解能が低下する。

このように、固体材料の多核NMR測定は必ずしも容易とは限らないが、近年、状況は大きく改善されており、固体専用の新しい手法を取りこんだ多核NMR分光計が市販され、NMRの専門家でなくても測定を行うこと自体はできる。あとは、測定核種や材料系毎の測定条件やデータを蓄積し、ルーチ的に測定できる範囲を拡大していくことが重要であろう。そ

こで本稿では、固体多核NMR測定の一般的な事項を紹介し、炭素材料研究に対して得られる情報について、特に固体多核NMRが多くの貢献をしてくれた ^7Li -NMRのLi電池用炭素材料研究への適用を例に、実際の測定上の注意点を含めて述べたい。なお、固体NMRの基礎的な事項の詳細は成書を参照頂きたい^{1), 2)}。

2. NMR法の原理と測定上の注意

2.1 パルスフーリエ変換NMR (FT-NMR)

一般に多核NMRといえばFT-NMRを利用するので、FT-NMRの測定パラメータを検討する上で必要な原理について紹介する。原子核はスピン角運動量 $\hbar I$ に由来する磁気モーメント(μ ; $\mu = \gamma \hbar I$)を持つ。磁気モーメントの比例係数 γ は核磁気回転比と呼ばれ、原子核固有の値を持つ。核スピンを静磁場(B_0)中におくと、磁気モーメントと磁場の間に生じるゼーマン相互作用のハミルトニアンから得られるエネルギー準位($E_m = -\gamma \hbar m B_0$; $m = I, I-1, \dots, -I+1, -I$)に対して核スピンはBoltzmann分布する。これらの準位間のエネルギー差の電磁波共鳴がNMRであり共鳴周波数 ν は $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$ で表される。

次にFT-NMRの測定原理を理解する上で、核スピンの集合の振る舞いを磁化ベクトルモデルで記述することは、古典論的な取り扱いではあるが汎用性が高くないへん役に立つ。古典論的に見れば、静磁場に置かれた一つの磁気モーメントは $\mu \times B_0$ のトルクを受け、核スピンは B_0 を軸(直交座標系の z 軸

Table 1 Nuclear spin properties.

Nuclide	Natural abundance (%)	Spin	Relative Sensitivity ^{a)} $X/^{13}\text{C}$	Resonance frequency ^{b)} (MHz)
^1H	99.985	1/2	5680	100.00
^{13}C	1.108	1/2	1	25.15
^{19}F	100	1/2	4730	94.09
^{29}Si	4.70	1/2	2.1	19.87
^7Li	92.58	3/2	1540	38.87

^{a)} sensitivity $\times$ natural abundance.^{b)} $B_0 = 2.348 \text{ T}$

とおく)とする円錐の側面上をLarmor周波数で歳差運動していると扱える。Larmor周波数は共鳴周波数($\gamma B_0/2\pi$)に一致するため、NMRスペクトルは核スピンの歳差運動周波数のスペクトルと言い換え得る。ここで、多数の核スピンの集合を考えると、歳差運動の位相はランダムであるから z 軸以外の成分は0となり、 z 軸成分の和で表される一つの磁化ベクトル M_0 として扱うことができる(巨視的磁化; Fig.1a)。FT-NMR分光計では、励起コイルに共鳴周波数に等しい交流電流を印可し、 z 軸に対して垂直で強度 B_1 の正弦振動波磁場を磁化ベクトル M_0 に時間 t_p だけパルス状に与える。これにより、Eq. 1のとおり z 軸上にあった M_0 は z 軸から見て θ の角度だけ xy 平面上に向かって倒れ、巨視的磁化の xy 平面上の成分(横磁化; Fig.1b)が現れる。

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad \dots\dots\dots (1)$$

FT-NMR分光計の検出コイルは横磁化を検出し、横磁化の歳差運動が検出コイルに歳差運動周波数の誘導電流を生じさせ、NMRシグナル(Free Induction Decay; FID)として検出される。FIDをフーリエ変換することでスペクトルを得る。 θ が 90° となる時(90° パルス)、横磁化が最大、すなわちFID強度が最大となり、 180° パルスでは磁化ベクトル M_0 が z 軸上に反転し、FID強度は0となる。 90° 傾けるのに要する時間は 10^{-6} ~ 10^{-4} sである。なお、NMRでいう横緩和とは、横磁化を集合的に構成していた個々の核スピンのランダムとなり横磁化が0となる過程である。一方、 z 軸上の成分は縦緩和と呼ばれ、縦緩和は縦磁化が M_0 に戻る過程であるが、NMRスペクトルに直接は現れない。磁化の緩和過程はブロツホ方程式によって記述され、縦緩和・横緩和の緩和過程の時定数として、それぞれ縦緩和時間(T_1)・横緩和時間(T_2)をおく。FT-NMRの場合、フーリエ変換されたスペクトルのシグナルの半値幅は $1/(\pi T_2)$

で表される。

ここで、一般に広幅なスペクトルを与える固体NMR測定では、励起パルス幅 t_p が重要な条件となる。なぜなら、励起パルスは正弦振動磁場の周波数 ν を中心に t_p に対応した周波数幅を持ち t_p が短いほど周波数幅が広がるので、必要な走査幅に対応した周波数幅を励起できるように t_p を短くする必要があるからである。励起の周波数を中心に Δf の周波数幅で励起するには、 t_p は次の条件を満たす必要がある。

$$t_p \ll 1/(4\Delta f) \quad \dots\dots\dots (2)$$

例えば、共鳴周波数100MHzで1000ppmのスペクトル幅は走査幅100kHzに対応するが、パルス幅は2.5 μs 以下でなければならない。Eq. 1にあるように、磁化ベクトルの倒れる角度 θ は B_1 にも比例するので、 θ を維持しつつ t_p を短くするには励起パルスを発生するRFパワーを強くすればよい。そのため、固体NMR装置では、数十~数百Wのパワーアンプとそのパワーに耐え得る高耐圧プローブを備えている。

次に、定量的な測定を行う上で重要なパラメータが積算のパルス繰返し時間である。FT-NMRのシグナル強度は、縦磁化 M_z を励起パルスによって倒した横磁化の強度である。縦磁化強度が平衡状態の M_0 に戻っていない M_0' ($M_0' < M_0$)の時に次のパルスを照射すると、横磁化として M_0' を基準にした強度しか観測できず、 T_1 の長い核種ほど弱く観測されてしまう。Table 2にパルス幅に対する縦磁化の99%緩和に要する時間をまとめた。化学的に異なる核の T_1 の違いは数桁に及ぶ場合もあるので、定量性を確保するには、試料中で最も長い T_1 を持つ種に合わせて縦磁化の99%緩和に要する時間位上にパルス繰返し時間を設定する必要がある。90°パルスの場合、 T_1 の4.6倍以上の繰返し時間が必要である。

また、固体NMRでは、励起パルス照射後の検出器デッドタイムの設定が重要である。一般に固体NMRでは T_2 が短く、100 μs 以下の場合も少なくない。そのため、デッドタイムが長いとFIDはほとんど減少してしまう。受信器が励起パルスから回復するには20~50 μs 程度かかるが、スペクトルのベースラインが歪まない範囲内で極力短くする。

Fig.1 Schematic representation of a broad magnetization vector model and magnetization flip by rotative magnetic fields.

Table 2 Time for 99% relaxation of longitudinal magnetization.

Pulse width (degree)	Time (T_1)
15	1.2
30	2.6
45	3.4
60	3.9
90	4.6
180	5.3

2.2 マジック角回転法(MAS法)

高分解能を得るためには線幅の広がりを抑える必要があるが、線幅は横緩和時間 T_2 にも依存し反比例の関係がある。特に、固体での線幅の広がりは、異方性を示す核スピン相互作用による高速な横緩和と機構の存在も意味する。したがって、高速な横緩和の原因となる核スピン相互作用を消去することで分解能の向上が可能となる。マジック角度回転(Magic Angle Spinning; MAS)法は、核スピン相互作用のうち双極子相互作用と化学シフト相互作用を消去することを可能にし、固体NMRを革命的に進歩させた。

磁気モーメント μ を持つ原子核自体も磁場を生じ、距離 A 隔てた地点にある第二の核に影響を及ぼす(双極子相互作用)。その磁場の静磁場 B_0 方向の成分 B_z は、 $B_0 \cos \theta$ 。と二つの核を結ぶ直線のなす角 θ をとすると $(3\cos^2 \theta - 1)$ 則に従う。MAS法とは $3\cos^2 \theta - 1 = 0$ を満足する角度 54.7° に試料管を B_0 に対して傾けて高速に回転することで、すべての核が実効的にこの角度をとっているようにする方法である。これにより、静磁場方向への双極子相互作用の寄与だけでなく、やはり $(3\cos^2 \theta - 1)$ 則に従う化学シフト相互作用の寄与も消去できるため、磁化が長寿命化し線幅が狭くなり分解能が向上する。ただし、静止状態で幅が ν_{Hz} であるとなると、線幅の広がりの原因となっているすべての相互作用を消去するには回転速度が ν_{Hz} 以上でなければならない。線幅の広がりが数kHzに達する試料もあり、遠心力に耐え得る材料強度(試料・試料管)が回転速度の限度となる。現在市販の高速MASプローブの中には20kHz程度まで可能なものもあるが棒が線幅の広がりよりも小さい場合には、中央線の両側に驚の整数倍離れた位置にサイドバンド(spinning side band; SSB)が現れ、スペクトルを複雑化する場合がある。さらに、四極子核の場合、四極子相互作用の2次の摂動による幅は1/3に減衰させることはできても消去はできないことに注意する必要がある。

4. 炭素に挿入されたリチウムの ^7Li -NMR測定

^7Li は $I=3/2$ の四極子核ではあるが、感度は高く1Hの約1/4、BCから見れば1540倍の相対感度を持ち、1mg程度のHが試料中に存在すれば積算なしにシグナルは得られる。以下、実際の測定について述べる。まず、測定コイルへの試料挿入は、コイルから試料がはみ出すことなくかつコイルの長さ方向の中心に対して対照的に試料を配置する。試料セットの後、測定と同じ周波数でかつ微弱なRFを照射して、その反射が最小となるようにプローブのチューニングを取る。特に固体の場合、ブローインピーダンスの試料毎のずれは大きいから、チューニングは試料交換のたびに行う。チューニング後、シムコイルによる静磁場の均一化補正を行うが一般に固体試料では外部磁場の不均一性よりも試料内の核スピンの磁場に対する異方性の方が大きいので、シム調整による分解能の変化は乏しい。液体の外部標準試料でのシム調整のまま固体試料

を測定する場合も多い。

次に、パルス幅 α およびパルス繰返し時間を決定する。 α は、 180° パルス照射時にシグナル強度がほぼ0となることを利用して、 α を変えて測定し 180° パルスとなる α_{opt} を見出し、その半分の時間を 90° パルス幅とする。ここで α_{opt} のパルスによって励起される周波数幅が測定の走査幅を満たすことに注意し、励起の周波数幅が足りない場合にはRFパワーを上げてより短い α_{opt} となるようにする(Eq. 1, 2)。 90° パルス幅はプローブや試料にも依存するが我々が利用しているChemagnetics社製CMX-200Hで ^7Li の測定を行う場合、共鳴周波数77.8MHz、RFパワー $\sim 70\text{W}$ で、約 $3\mu\text{s}$ である。また、 90° パルスを用いる場合、パルス繰返し時間は5丁以上取らなければならない(Table 2)。Table 3に炭素材料に挿入された ^7Li の α_{opt} を記した。最後に、検出器のデッドタイムであるが、CMX-200Hでは $15\mu\text{s}$ 程度が限界で、これ以下だと明らかにベースラインが歪んでしまった。

これらの条件のもと測定されたNMRスペクトルをFig. 2に示す。幸い、炭素材料に挿入された ^7Li の α_{opt} は比較的長く、シフ

Fig. 2 Static ^7Li -NMR spectra (77.8MHz) of lithium metal and lithium fully inserted into various carbon materials; a, non-graphitizable carbon heated at 1200°C ; b, natural graphite; c-e, mesocarbon microbeads heated at 2000°C , 1000 and 700°C , respectively.

Table 3 α_{opt} of ^7Li in various carbon materials).

ト値に較べ線幅が狭いので、MAS法によらずともかなりの程度解析可能なスペクトルを得ることができる。さらに、固体にもかかわらずシグナルがいずれも液体試料に特徴的なローレンツ曲線を与え、 Li がNMR測定のタイムスケールで運動していることを示している。

Li の挿入状態を 7Li -NMRで検討された炭素材料は、黒鉛(8)、高黒鉛化度炭素9)-11)から低温焼成炭素11)-13)、ハードカーボン14)-17)等、幅広く測定例が報告されている。 Li イオン電池負極用炭素材料の研究においては、 7Li -NMRで特定された Li 種とその量は、負極特性と1対1に対応させ得ることが明かとなり、特に結晶性の低い炭素材料の反応機構を考察する上で、他の測定法では得られないような理解が可能となった18)。興味深いのは、炭素材料の構造もしくは種類についての知見も得られる点である。例えば2000～2800℃で焼成されたソフトカーボンには、 Li から見れば、黒鉛積層結晶子と乱層積層結晶子の2相共存していることが 7Li -NMR測定からも示された11)。また、ハードカーボンに挿入された Li には金属的な特徴を示すクラスター状 Li の存在も指摘され15)-17)、そのような Li を吸蔵するサイト構造の解明は、炭素材料の負極としての高機能化という工学的な意義もクローズアップされた。

5. おわりに

7Li -NMRは炭素材料中の Li の化学的な存在状態についての情報を与えるが幸いにも Li はすべての炭素材料に挿入することができるので、 Li をプローブとして捕らえることで間接的ながらも低結晶性炭素材料の構造についても議論できることが明らかとなった。このような考え方は、たとえば炭素材料の細孔構造をプローブとして Xe を用いた ^{129}Xe -NMRによって解析する試みにも発展している19)。もちろん他の多核固体NMRによって得られる情報の質や量は、いまだ測定してみないと分からないという状況ではあるがNMRの局所構造に対する敏感さを巧妙に利用することで、炭素材料の奥深い世界の理解が少しずつでも開かれるものと期待される。

文献

- 1) 第4版実験化学講座NMR（日本化学会編）（1991）丸善
- 2) W. Muller-Warmuth, Progress in Interpolation Research (W. Muller-Warmuth and R. Schollhorn, Editors) pp. 339-455, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA (1994).
- 3) J. Conard and H. Estrade, Mater. Sci. Eng. 31 (1977) 173.
- 4) P. Lauginie, M. Letellier, H. Estrade, J. Conard and D. Guérard, Extended Abst. 5th Int. Carbons Graphite Conf. (1978) 645-653.
- 5) C. Marions, P. Plesko, J. Jonas, J. Conard and D. Guérard, Solid State Commun. 47 (1983) 645-649.
- 6) M. Goldmann and A. J. Dianoux, Synth. Met. 23 (1988) 55-60.
- 7) P. Lauginie, H. Estrade and J. Conard, Mater. Sci. Forum 91-93 (1992) 545-550.
- 8) Jacques Conard, V. A. Nalimova, D. Guérard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 245 (1994) 25-30.
- 9) 増子二郎, 石川実, 園部直弘, 中馬寛岩崎隆夫, 第21回炭素材料学会年会, 東京, 1994. 12. 7-9, 2003.
- 10) K. Tatsumi, K. Zaghib, Y. Sawada, H. Abe and T. Ohsaki, Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries (S. Megahed, B. M. Barnett and L. Xie, Editors) PV94-28 (1994) pp.97-109, The Electrochemical Society.
- 11) K. Tatsumi, T. Akai, T. Imamura, K. Zaghib, N. Iwashita, S. Higuchi and Y. Sawada, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1923-1930.
- 12) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki and M. Endo, Science 264 (1994) 556-558.
- 13) N. Takami, A. Satoh, T. Ohsaki and M. Kanda, Electrochim. Acta 42 (1997) 2537-2543.
- 14) 石川実, 園部直弘, 中馬寛, 岩崎隆夫, 第21回炭素材料学会年会, 東京, 1994. 12. 7-9, 2006.
- 15) S. Yamazaki, T. Hashimoto, T. Iriyama, Y. Mori, H. Siroki and N. Tamura, Proc. Soc. Solid-State NMR Mat. 20 (1996) 39-41.
- 16) K. Tatsumi, T. Kawamura, S. Higuchi, T. Hosotubo, H. Nakajima and Y. Sawada, J. Power Sources 68 (1997) 263-266.
- 17) K. Tatsumi, J. Conard, M. Nakahara, S. Menu, P. Lauginie, Y. Sawada and Z. Ogumi, Chem. Commun., 1997, 687-688.
- 18) 辰巳国昭, 赤井智子, 岩下哲雄, 樋口俊一, 澤田吉裕電池技術10(1998)58-67.
- 19) 田中一義吾郷浩樹, 山邊時雄, 三好利一, 竹腰清乃理, 寺尾武彦, 矢田静邦, 羽藤之規, 名倉哲, 安藤信雄, 第38回電池討論会, 大阪, 1997. 11. 11-13, 1818.