

Operando Battery プローブ

関連製品：核磁気共鳴装置(NMR)

電池材料開発において、LiやNaを直接観測できるNMRは構造や反応プロセスの解析に広く用いられています。Operando Batteryプローブは充放電サイクル中に発生するプロセスをその場で測定することができます。



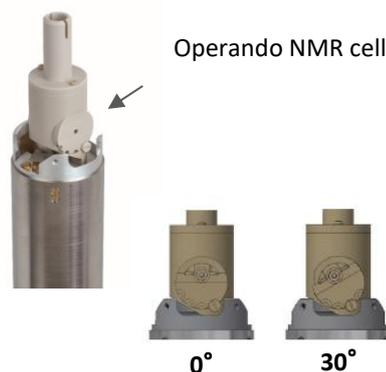
Operando Battery Probe



Operando NMR cell

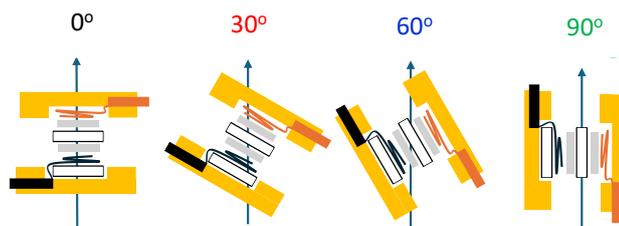
Specification	
Cell size	15mm O.D.
Cell compatibility	Only dedicated designed cells
Observable nucleus	^{31}P , ^7Li , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{13}C , ^6Li , ^{17}O
High VT range	Up to 100 °C with probe heater
Low VT range	Down to -100 °C with Liquid N2 dewar
Electric current	Up to 1.5A
DC range	Up to 5V
Low frequency unit	compatible

Pseudo Goniometer

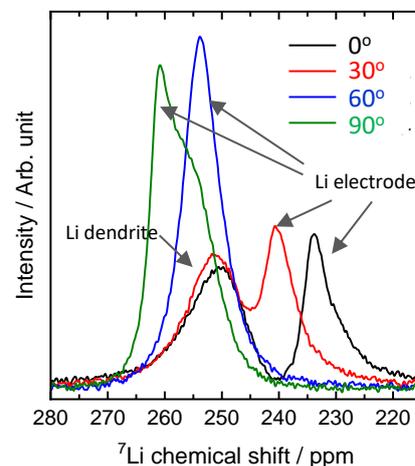


Operando NMR cell

0° 30° 60° 90°



Operando NMRセルは、0°、30°、60°、90°の4段階で角度調整が可能です。磁場に対する試料の角度を変えることで、配向情報の取得や信号の同定に役立ちます。右図は、Li電極とLiデンドライト信号の角度依存性を示しています。両信号ともLi金属由来であるため、近い位置に現れますが、デンドライトは数 μm の針状Li金属が磁場に対して様々な方向に成長するのに対し、電極は表皮効果により表面のみから信号が検出されます。その結果、電極の信号は角度依存性が大きくなります。



この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸出管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

測定例1 デンドライト観測

NMRIはLiデンドライトを電解質や活物質中のLiを区別して観測できる唯一の分析法です。Operando Battery プローブを用いることで、電池内でのデンドライトの発生/消失をリアルタイムで観測することができます。ここでは、過充電によりデンドライトが発生している様子を ^7Li オペランドNMR測定により、観測しています。デンドライト信号はナイトシフトにより、270ppm付近に現れています。用いた電池は両電極ともLi金属のLi対称セルで、Li電極の信号もナイトシフトにより近くに観測されますが、磁場に対する方向の違いから異なる位置に信号が現れ、両者を区別して観測できます。

Sample: Li symmetric cell

Li / glass filter / Li

Current collector: Cu

electrolyte: 1 M LiPF_6 / EC+ DMC (3:7 v/v) 60 μL

Measurement condition

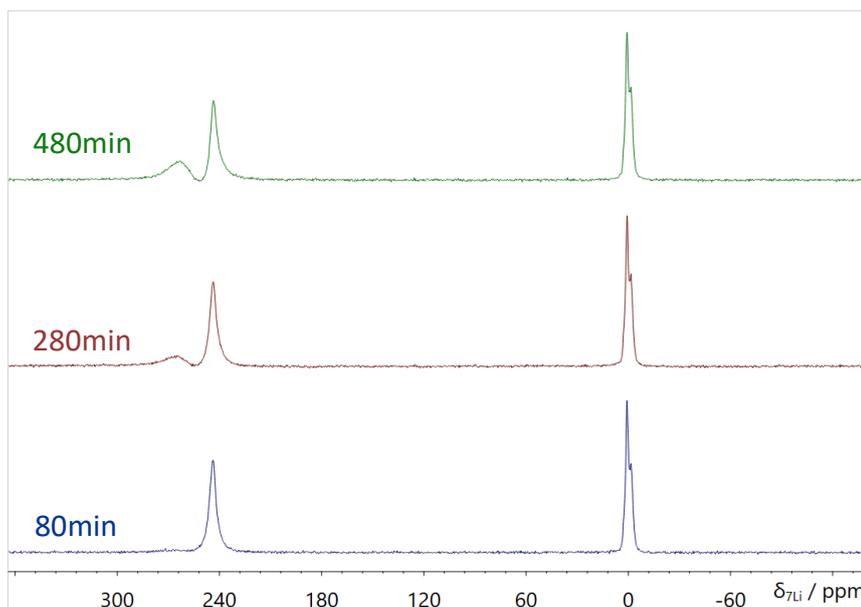
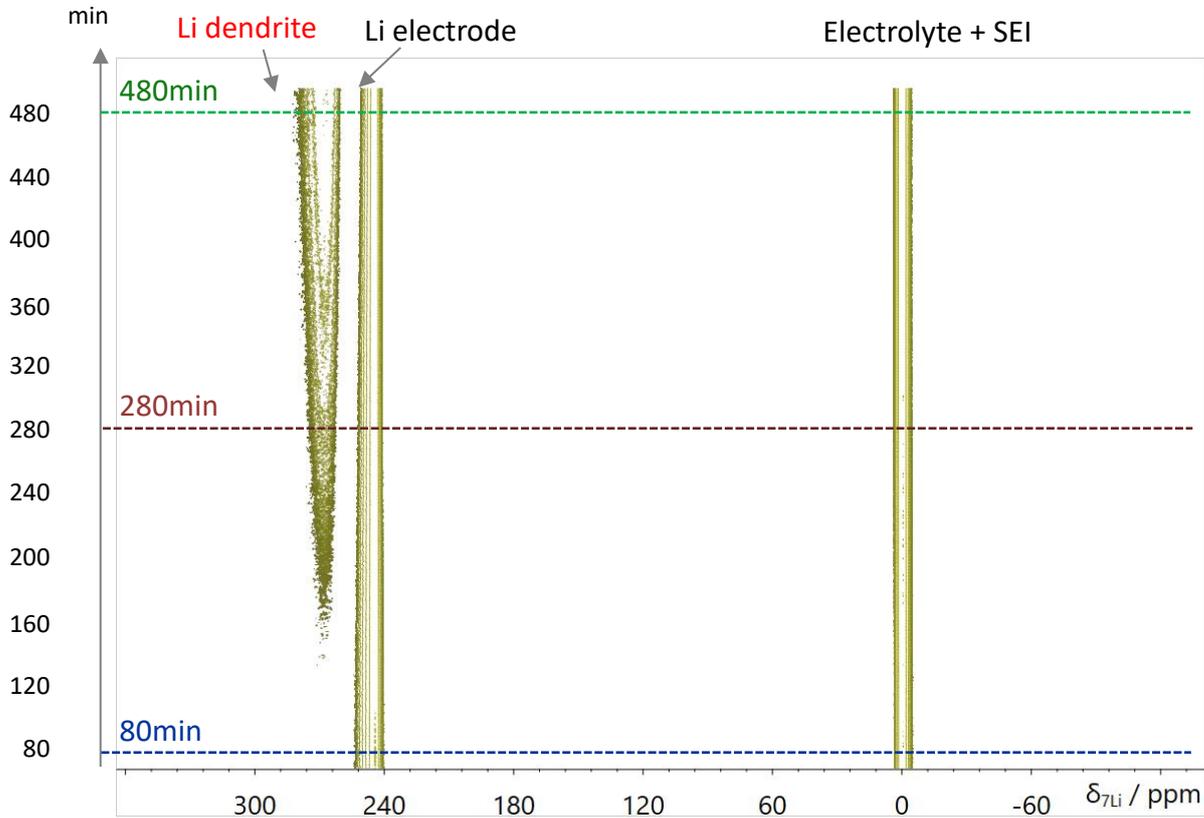
ECZL-500G

^7Li 90 pulse width = 12 μs

Frip angle =45 deg

Relaxation delay =5s

Scans =8 / 1 spectrum



この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。

測定例2 グラファイトにおけるLiイオンの挿入/脱離

グラファイトは、低い電位と高い安定性を有することから、リチウム電池の負極材料として最も一般的に用いられる層状化合物です。充電過程では層間にLiが挿入され、放電過程では脱離します。オペランド測定により、充放電に伴うグラファイトへのLiの挿入・脱離の様子をリアルタイムで観察することができます。

ここでは、対極にLi電極を用いたハーフセルの⁷LiオペランドNMRスペクトルを示します。ハーフセルでは、Liの方が電位が低いため、Li電極が負極、グラファイトが正極となります。放電時には、40 ppm付近にグラファイトに挿入されたLiの信号が観測され、充電時にはその信号が消失し、代わって250 ppm付近に新たな信号が現れました。このことから、充電によりグラファイトからLiが脱離し、Li電極にLiが析出していることがわかります。

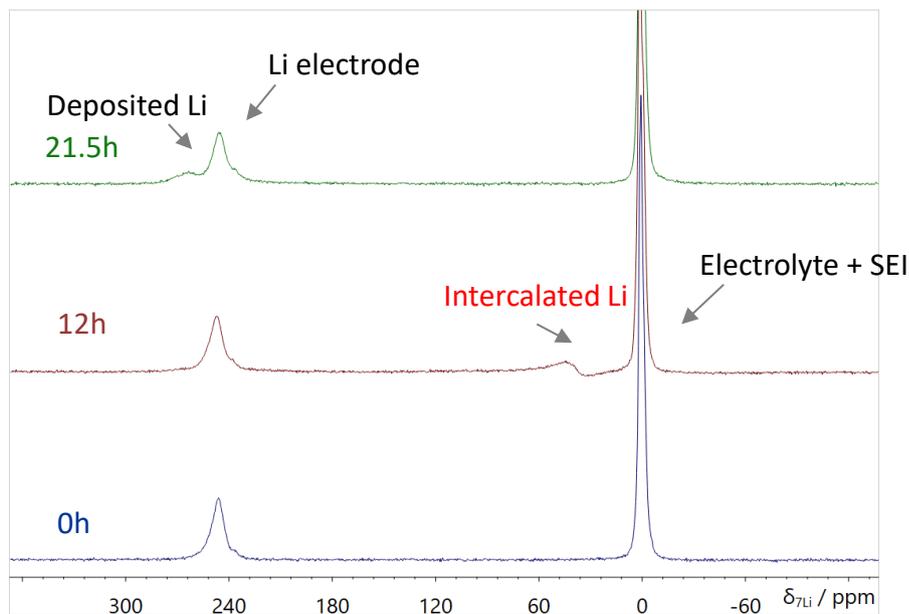
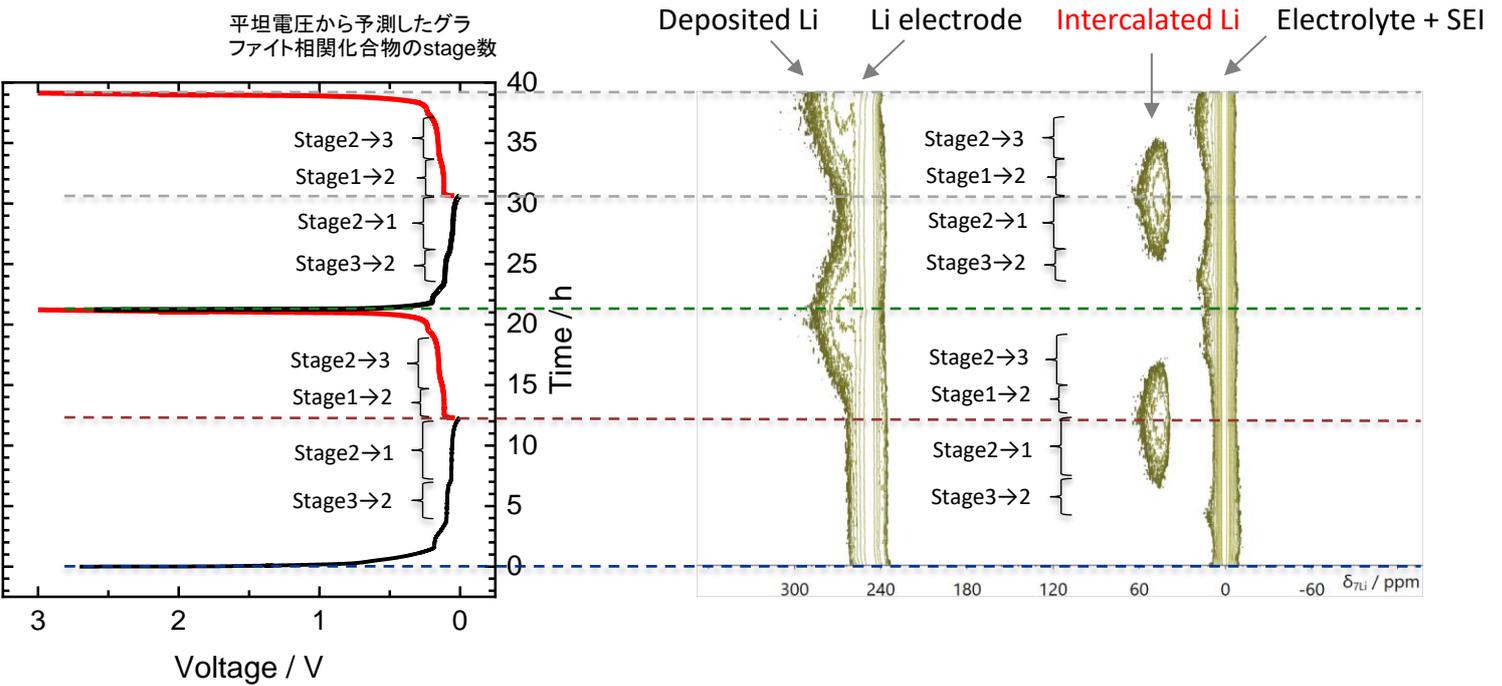
Sample: Li graphite half cell

Li-Graphite half cell
Li / glass filter / Graphite:PVdF=90:10 (w/w)
Current collector: Cu
electrolyte: 1 M LiPF₆ / EC+ DMC (3:7 v/v) 120μL

Measurement condition

ECZL-500G
⁷Li 90 pulse width = 12us
Frip angle =45 deg
Relaxation delay =5s
Scans =256 / 1 spectrum

平坦電圧から予測したグラファイト関連化合物のstage数



試料作製および測定ご協力：産業技術総合研究所 伊藤優汰博士

この資料に掲載した商品は、外国為替及び外国貿易法の安全輸管理の規制品に該当する場合がありますので、輸出するとき、または日本国外に持ち出すときは当社までお問い合わせください。