

機関番号：82110
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20612015
 研究課題名（和文） 中性子MEM解析による軽イオン輸送型電池におけるイオン挙動の解明
 研究課題名（英文） Ion behavior in light-ion carrier type batteries analyzed by neutron-MEM

研究代表者
 井川 直樹（IGAWA NAOKI）
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹
 研究者番号：60354833

研究成果の概要（和文）：軽イオン輸送型電池材料中の水素や Li の挙動を中性子回折実験および Rietveld/MEM 解析によって調べた。LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ および LiMn₂O₄ の Li の拡散経路を 3 次元可視化でき、結晶構造の違いによる Li イオンの拡散挙動の理解が深まった。また、重水素溶解試料と軽水素溶解試料との構造因子の差を利用して MEM 解析することで、水素イオン伝導体 BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75} 中の水素分布のみを浮き出して可視化することに成功し、水素挙動に関する理解が深まった。

研究成果の概要（英文）：Proton and Li ions behaviors in the light-ion carrier type batteries have been analyzed by a method in combination with the neutron diffraction and Rietveld/MEM. We determined 3-dimensional Li-diffuse pathways in LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ and LiMn₂O₄. Li ions diffuse through the 3a, 9e, and 3a sites on the (001), (003), and (00-3) planes in LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, though those diffuse 3-dimensional network through the 8b, 16e, and 8b sites in LiMn₂O₄. We have also found that the proton distributed at 48n site in BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75} using a new method, a difference MEM analysis.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：時限

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：量子ビーム、新エネルギー、電池材料、Rietveld 解析、MEM 解析

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化が大きくクローズアップしてきており、産官学が一体となり、大気中に放出される炭酸ガスのなどの地球温暖化ガス量の削減に取り組みを始めた。その一策として石油エネルギーから、電池型のエネルギー社会への変換がある。しかしながら、例えば携帯電話やノート PC 用の電源として広く利用されている Li イオン電池は電池中への不

純物混入に起因すると考えられる発火事故など、その信頼性の低下が課題となっており、品質管理や健全性の向上が至上命題である。これらに加え、電池型エネルギーがより広く利用されるためには、その小型化、高出力化、高寿命化といった性能や使易さの向上が必須である。そこで、これらのキーファクターの一つである材料中の電荷輸送を担う軽イオンの挙動などを解明することが重要とな

ってきている。

2. 研究の目的

地球温暖化防止対策の主役となる軽イオン輸送型電池のより一層の高性能化を目指し、電池材料中の電荷輸送を担う軽イオンの挙動を明らかにする。すなわち、X線回折では得ることが困難である軽元素・水素イオンやLiイオンの位置やその結晶中の挙動に着目して、中性子回折法を用いて、結晶中の各原子位置などの結晶構造の詳細を明らかにする。さらに中性子回折法とMEM解析を組み合わせて解析することで電池材料中の軽イオンの挙動を理解する。

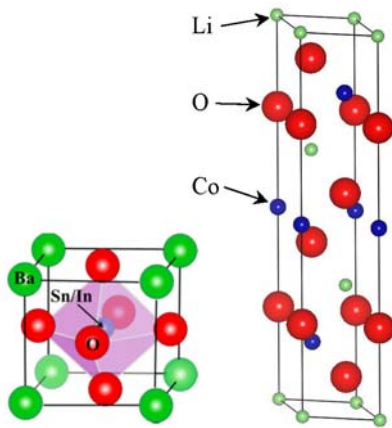


図1 燃料電池用固体電解質 $\text{BaSn}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (左) とLiイオン電池正極材 LiCoO_2 (右) の結晶構造

3. 研究の方法

Liイオン2次電池用正極材料や燃料電池用固体電解質材料を合成し、粉末中性子回折実験およびRietveld解析を行い、これらの系の結晶構造を解析する。さらにMEM解析を組み合わせて解析することにより、電池材料中の軽イオンの挙動を調べる。なお、天然組成のLiは中性子吸収能が高く、中性子回折実験には不適のため、本課題では、中性子の吸収能が低いLi-7同位体を濃縮した原材料を用いた。

4. 研究成果

軽イオン輸送型電池の典型的な要素であり、Li伝導型電池の新しい正極材料候補と期待できる $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末を合成し、粉末中性子回折実験によって得られたデータを基に高出力化や安定性に関する重要な因子である結晶構造とLiの挙動をRietveld解析/MEM解析によって検討した。

$\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の結晶構造は既存材料である LiCoO_2 や LiNiO_2 と基本的に同じ構造(空間群: $R-3m$)であり、 $3a$ 、 $3b$ 、 $6c$ の各サイトを各々Li、(Co, Ni, Mn)、酸素が占めることが明らかになった。しかしながら、Liサイト

の一部にNiが入り込んでいることが判った。このLi-金属イオンサイト間のカチオンミキシングによってLiイオン伝導率の低下が生じる。そのカチオンミキシング量は約3.8%程度と見積られ、既存の材料である LiNiO_2 のそれよりも大幅に低下することを明らかになった(図2)。これらのことから、Niの一部をMnやCoで置換することは、NiのLiサイトへの入り込みを低減させる効果があることを見出した。

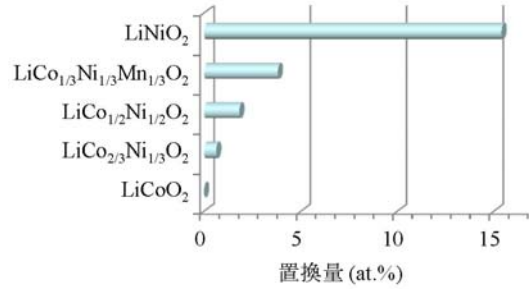


図2 Rietveld解析から求めた、Liイオン2次電池正極材におけるLi-金属間のカチオンミキシング量の金属置換依存性

また、MEM解析によって、Liの伝導を唆する(001)、(003)および(00-3)面上の $3a-9e-3a$ サイトを結ぶネットワーク状原子核密度分布像を得ることに成功した(図3)。さらに、 300°C および 450°C の高温における材料中でのLiの存在状態の解析を行った結果、測定温度の上昇によって、Li-Li原子間($3a-9e$ 方向)におけるLi原子核密度の増加が観察された(図4)ことなどからLi伝導経路が特定できた。

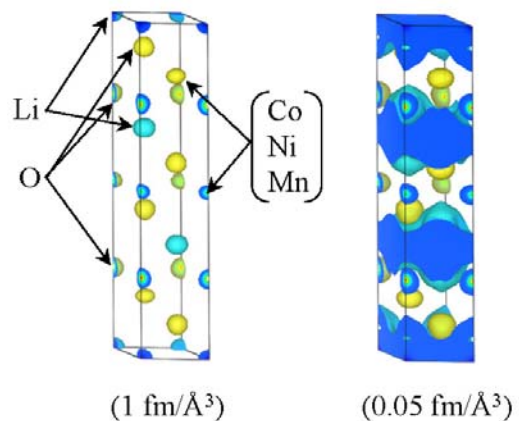


図3 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の原子核密度分布図

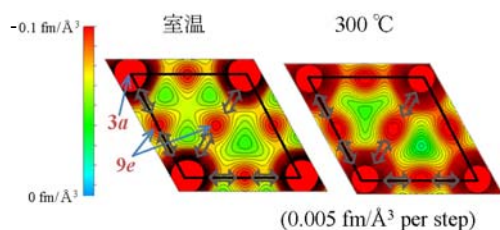


図4 LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ の(001)面における2D原子核密度分布図

同様にLiイオン二次電池用の正極材料として利用できるLiMn₂O₄粉末を合成し、電池の利用が考えられる150~573Kの温度範囲にて、中性子回折法、Rietveld法およびMEMによる結晶構造解析を施して、電池材料中でのLiの状態を解析した。LiMn₂O₄は240~270K付近の温度領域にて可逆的な相変化を起こす。イオンの輸送特性を表す一つの指標であるLiの等方性原子変位パラメータは、今回測定した温度範囲においては、相変態によらず温度に比例して増加する傾向を示したが、室温近傍ではこの傾向を大きく逸脱し、Liの高イオン輸送性を示唆する高い値をとることが判った。この室温付近において原子核密度分布を解析したところ、8bサイト-16eサイト-8bサイトを經由するLiの拡散経路を特定できた。

これらの結果から、LiCoO₂系の正極材料物質が(001)、(003)および(00-3)面上の2次元平面上でのLi拡散経路をとるのに対して、LiMn₂O₄中ではLiイオンの拡散経路は3次元網目構造をとることが判り(図5)、材料の結晶構造の違いにより軽イオンであるLiの拡散経路が大きく異なることなど、結晶構造とLiイオンの拡散挙動の理解が深まった。

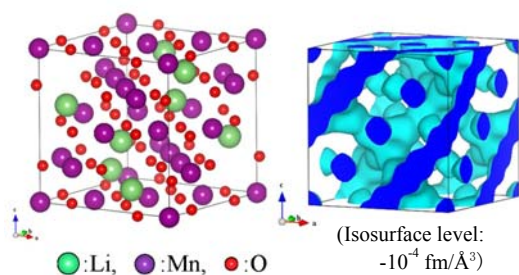


図5 LiMn₂O₄の結晶構造(左)と原子核密度分布図(右：負の中性子散乱長のみを表示)

軽イオン輸送型電池の典型的な要素である燃料電池用の水素イオン伝導型固体電解質・BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75}粉末を合成し、中性子回折実験を実施して得られた回折データにつ

いて、Rietveld/MEMを実施し、これら材料中における水素の存在状態を解析した。なお、この水素イオン伝導体BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75}は、予め本材料にD₂OあるいはH₂Oを溶解させることによって重水素を導入した。この材料中の水素は酸素から約1Åの距離と、酸素のごく近傍に存在することが明らかになった。さらに、中性子散乱法では、軽水素(H)と重水素(D)の散乱能力(中性子散乱長)が異なる点に着目し、重水素溶解試料と軽水素溶解試料の構造因子の差を利用し、この結晶構造因子の差をMEM解析することで、本物質中の水素分布のみを浮き出して可視化に成功した。本解析法により、BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75}中の水素は48nサイトに分布していることを明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

- ① K. Ozawa, Y. Nakao, T. Mochiku, Z. Cheng, L. Wang, H. Iwai, Y. Tsuchiya, H. Fujii, N. Igawa, Electrochemical Characteristics of Layered Li_{1.95}Mn_{0.9}Co_{0.15}O₃ (C2/m) as a Lithium-Battery Cathode; Journal of the Electrochemical Society, 査読有, 159 (2012), A300-A304, DOI: 10.1149/2.079203jes.
- ② N. Igawa, T. Taguchi, A. Hoshikawa, H. Yamauchi, A. Birumachi, Y. Ishii, Neutron Diffraction Study on the Xe behavior in Clathrate Hydrate Analyzed by Rietveld/ Maximum Entropy Method, Materials Science and Engineering., 査読有, 18, (2011), 022021, DOI:10.1088/1757-899X/18/2/022021.
- ③ T. Taguchi, N. Igawa, S. Shamoto, Synthesis of SiC Nanowires and Nanotubes Sheathed with BN, Materials Science and Engineering, 査読有, 18, (2011), 06202, DOI:10.1088/1757-899X/18/6/062020.
- ④ K. Basar, Xianglian, T. Sakuma, H. Takahashi, O. Abe, N. Igawa, Diffuse Neutron Scattering Calculation of Spinel Structure of LiMn₂O₄, AIP Proceedings, 査読有, 1244, (2010), 129-135, DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.3462750.
- ⑤ N. Igawa, T. Taguchi, H. Fukazawa, H. Yamauchi, W. Utsumi, Crystal Structure and Nuclear Density Distribution of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Analyzed by Rietveld/Maximum Entropy Method, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, 93, (2010), 2144-2146, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03688.x.
- ⑥ A. A. Belik, K. Kodama, N. Igawa, S. Shamoto, K. Kosuda, E. Takayama-Muromachi, Crystal and Magnetic Structures and Properties of

- BiMnO_{3+δ}, Journal of the American Chemical Society, 査読有, 132, (2010), 8137-8144, DOI:10.1021/ja102014n.
- ⑦ N. Igawa, T. Taguchi, A. Hoshikawa, H. Fukazawa, H. Yamauchi, W. Utsumi, Y. Ishii, CO₂ Motion in Carbon Dioxide Deuterohydrate Determined by Applying Maximum Entropy Method to Neutron Powder Diffraction Data, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 査読有, 71, (2010), 899-905, DOI:10.1016/j.jpcs.2010.03.039.
- ⑧ T. Itoh, T. Hirai, J. Yamashita, S. Watanabe, E. Kawata, N. Kitamura, Y. Idemoto, N. Igawa, Study of Oxygen Ion Diffusion in (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.33-δ} through In-situ Neutron Diffractions at 300 and 720 K, Physica B, 査読有, 405, (2010), 2091-2096, DOI:10.1016/j.physb.2010.01.109.
- ⑨ T. Nagasaki, S. Shiotani, N. Igawa, M. Yoshino, K. Iwasaki, H. Fukazawa, W. Utsumi, Neutron Powder Diffraction and Difference Maximum Entropy Method Analysis of Protium- and Deuterium-dissolved BaSn_{0.5}In_{0.5}O_{2.75+α}, Journal of Solid State Chemistry, 査読有, 182, (2009), 2632-2639, DOI:10.1016/j.jssc.2009.06.024.
- ⑩ T. Shimoyama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, H. Fukazawa, N. Igawa, Crystal Structure and Lattice Vibration of Proton Dissolved BaZr_{0.8}Sc_{0.2}O_{2.9}, Solid State Ionics, 査読有, 180, (2009), 560-562, DOI:10.1016/j.ssi.2008.10.016.
- ⑪ T. Itoh, S. Shirasaki, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, I. Hirose, N. Igawa, Study of Mechanism of Mixed Conduction due to Electrons and Oxygen Ions in (La_{0.75}Sr_{0.25})MnO_{3.00} and (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.33} through Rietveld Refinement and MEM Analysis, Electrochemistry, 査読有, 77, (2009), 161-168, https://www.jstage.jst.go.jp/article/electrochemistry/77/2/77_2_161/pdf.
- ⑫ T. Itoh, Y. Nishida, A. Tomita, Y. Fujie, N. Kitamura, Y. Idemoto, K. Osaka, I. Hirose, N. Igawa, Determination of Crystal Structure and Charge Density of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Co_{0.8}Fe_{0.2})O_{2.33} by Rietveld Refinement and Maximum Entropy Method Analysis, Solid State Communications, 査読有, 149, (2009), 41-44, DOI:10.1016/j.ssc.2008.10.020.
- ⑬ T. Nagasaki, T. Ito, M. Yoshino, K. Iwasaki, S. Shiotani, H. Fukazawa, N. Igawa, Y. Ishii, Location of Deuterium Atoms in BaZr_{0.5}In_{0.5}O_{2.75+α} by Neutron Powder Diffraction, Journal of Nuclear Science and Technology, 査読有, Supplement 6, (2008), 122-127, http://www.aesj.or.jp/publication/ISE2007/45_122-127.pdf.
- ⑭ T. Shimoyama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, N. Igawa, Y. Ishii, Determination of Deuterium Location in Ba₃Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}, Solid State Ionics, 査読有, 179, (2008), 231-235, DOI:10.1016/j.ssi.2008.01.064.
- [学会発表] (計 17 件)
- ① 茂筑 高士, 畑 慶明, 星川 晃範, 岩瀬 謙二, D. Sulistyanintyas, 小黒 英俊, 石垣 徹, 井川 直樹, 土屋 佳則, 安岡 宏, 平田 和人, FeSr₂Cu₂O_{6+δ}系における構造的な乱れと物性, 日本物理学会第66回年次大会, 2011年3月25日, 新潟大学.
- ② 井川 直樹, 樹神 克明, 田口 富嗣, 社本 真一, 中性子回折法による Li イオン二次電池正極材 LiMn₂O₄ の Li 伝導経路解析, 日本セラミックス協会 2011 年年会, 2011 年 3 月 17 日, 静岡大学.
- ③ 井手本 康, 北村 尚斗, 内野 啓哲, 浜尾 尚樹, 小菅 智之, 井川 直樹, 層状ペロブスカイト型構造をもつ LaSrGaO₄ 系酸化物イオン伝導体における高温結晶構造と酸化物イオン伝導経路の組成依存, JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム, 2011 年 2 月 28 日, 日本科学未来館.
- ④ 井手本 康, 北村 尚斗, 浜尾 尚樹, 室井 諒, 熊谷 雄輔, 井川 直樹, Rietveld および MEM 解析による (Ba,La)₄(Ti,Si,Mo)₃O₁₂ 強誘電体の結晶構造, JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム, 2011 年 2 月 28 日, 日本科学未来館.
- ⑤ 伊藤 孝憲, 井川 直樹, 中性子回折を用いた固体酸化物型燃料電池空気極材料の長期アニールにおける安定性の考察, JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム, 2011 年 2 月 28 日, 日本科学未来館.
- ⑥ 茂筑 高士, 土屋 佳則, 小澤 清, 江口 美佳, 井川 直樹, Li₄V₂O₅ 正極物質の結晶構造, JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム, 2011 年 2 月 28 日, 日本科学未来館.
- ⑦ 茂筑 高士, 土屋 佳則, 小澤 清, 井川 直樹, リチウム過剰マンガン酸リチウム正極物質の結晶構造, JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム, 2011 年 2 月 28 日, 日本科学未来館.
- ⑧ 井川 直樹, 田口 富嗣, 内海 渉, Li イオン電池材料 LiCoO₂ の金属置換による結晶構造と伝導経路への影響, 日本中性子科学会第9回年会, 2009年12月10日, いばらき量子ビーム研究センター.
- ⑨ 伊藤 孝憲, 平井 岳根, 王 臻偉, 森 昌史, 井川 直樹, in-situ 中性子回折による SOFC 電解質アニール効果の考察, 日本中性子科学会第9回年会, 2009年12月10日, いばらき量子ビーム研究センター.
- ⑩ 藤田 泰裕, 高橋 東之, 佐久間 隆, 井川 直樹, 中性子回折によるリチウムイオン伝

導体 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ の構造解析, 日本中性子科学会第9回年会, 2009年12月10日, いばらき量子ビーム研究センター.

- ⑪ K. Basar, Xianglian, T. Sakuma, H. Takahashi, O. Kamishima, and N. Igawa, Diffuse Neutron Scattering Calculation of Spinel Structure of LiMn_2O_4 , The 2nd Inter. Conf. on Advances in Nucl. Sci. and Eng. 2009 (ICANSE 2009), Nov. 4, 2009, Bandung, Indonesia.
- ⑫ 伊藤 孝憲, 平井 岳根, 王 臻偉, 森 昌史, 井川 直樹, In-situ 中性子回折を用いた電解質アニール効果の考察, 2009年電気化学秋季大会, 2009年9月11日, 東京農工大学.
- ⑬ 井川 直樹, 田口 富嗣, 深澤 裕, 山内 宏樹, 内海 渉, 中性子回折によるLiイオン伝導体 $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ のLi伝導経路解析, 日本セラミックス協会2009年年会, 2009年3月17日, 東京理科大学.
- ⑭ 長崎 正雅, 塩谷 真也, 井川 直樹, 岩崎航太, 吉野 正人, 深澤 裕, 内海 渉, 重水・軽水を溶解した $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{In})\text{O}_3$ 系プロトン伝導体の粉末中性子回折と差MEM解析(1)-差MEM解析の原理とその空間分解能, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月8日, 大阪国際会議場.
- ⑮ 塩谷 真也, 長崎 正雅, 井川 直樹, 岩崎航太, 吉野 正人, 深澤 裕, 内海 渉, 重水・軽水を溶解した $\text{Ba}(\text{Sn}, \text{In})\text{O}_3$ 系プロトン伝導体の粉末中性子回折と差MEM解析(2)-実測データの差MEM解析とその評価, 第47回セラミックス基礎科学討論会, 2009年1月8日, 大阪国際会議場.
- ⑯ 伊藤 孝憲, 白崎 紗央里, 藤江 良紀, 山内 宏樹, 井川 直樹, 目時 直人, 中性子を用いたSOFC材料の構造解析, 第17回SOFC研究発表会, 2008年12月18日, 科学技術館.
- ⑰ 井川 直樹, 田口 富嗣, 深澤 裕, 山内 宏樹, 内海 渉, Liイオン伝導体 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ の結晶構造と伝導経路解析, 中性子科学会第8回年会, 2008年12月1日, 名古屋大学.

[その他]

ホームページ等

<https://rrsys.tokai-sc.jaea.go.jp/sentan/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井川 直樹 (IGAWA NAOKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号: 60354833

(2) 研究分担者

内海 渉 (UTSUMI WATARU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号: 60193918
(H20→H21)

深澤 裕 (FUKAZAWA HIROSHI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号: 30370464

山内 宏樹 (YAMAUCHI HIROKI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究職

研究者番号: 50367827

田口 富嗣 (TAGUCHI TOMITSUGU)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹

研究者番号: 50354832

(H22→H22)

(3) 連携研究者

該当なし