

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25288007

研究課題名(和文) 電池材料開発に資するゼロ磁場ESRの研究

研究課題名(英文) Zero-filed ESR dedicated for development of battery materials

研究代表者

武田 和行 (Takeda, Kazuyuki)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20379308

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,700,000円

研究成果の概要(和文)：電池材料開発に資する電子スピン共鳴(ESR)測定を実現するための装置開発を行った。想定された問題点、すなわち(1)誘電損失によるマイクロ波キャビティの共振特性の低下(2)電気伝導性がもたらす表皮効果による有効試料体積の制限(3)空気接触による試料の劣化、に対処するために、ゼロ磁場分裂相互作用を利用することによるゼロ磁場ESRを目指した。また、検出器にはマイクロストリップラインを用いた非共鳴型のものを採用して、薄い平面型の試料の測定を可能にすることを目指した。そして、試料を大気暴露させないための、汎用の小型グローブボックスに収まるサイズのコンパクトなESRシステムの開発を行った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this project was to build an experimental setup for electron spin resonance (ESR) spectroscopy dedicated for development of battery materials, where the following difficulties were expected: (i) dielectric loss in the battery material degrading the resonant characteristics of the microwave cavity for ESR measurements, (ii) short skin depth in conducting materials that limit the accessible sample volume, and (iii) decomposition of the air-sensitive materials during ESR measurement. To cope with these challenges, we aimed at zero-filed ESR by accessing the transitions between energy levels separated by zero-field splitting interactions. To enable studies of thin, flat samples, we developed non-resonant micro-stripline detectors. In addition, we build a compact ESR system that can be put inside a glove-box.

研究分野：磁気共鳴分光学

キーワード：電子スピン共鳴(ESR) ゼロ磁場ESR 電池材料

1. 研究開始当初の背景

(1) リチウムイオン電池(以下、Li電池)などの二次電池の需要は急速に伸びつつあり、今後も拡大して行くことが予想される。Li電池の正極には、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 などの遷移金属酸化物が用いられている。これらの材料は LiPF_6 などを含む電解質と溶液・固体界面を通してLiイオンを交換するが、正極と LiPF_6 との接触により表面構造が乱れ、この構造変化が電池性能劣化の原因とされている。

(2) しかしこれまでに、構造変化を充放電中にリアルタイムに追跡できる簡便な測定手法は確立されていなかった。

(3) 我々はこれまでに、上記の LiMn_2O_4 の LiPF_6 との接触による構造変化に対して、固液共存試料を用いてマジック角試料回転固体NMRを用いて、 ^7Li NMRの線形の変化を観測した。この変化の原因については電解質との界面を介した相互作用により LiMn_2O_4 のスピンル構造が歪み、常磁性Mnと ^7Li とのフェルミ接触相互作用が変化したからだと考えた。このような常磁性相互作用の変化の計測に対してはNMRより電子スピン共鳴(ESR)を適用した方が良いのではないかと考えた。

(4) また、界面における局所構造の変化はMnなどの遷移金属の価数変化を伴うため、ESRを用いて価数変化に伴う信号の変化を観測することで、分析できる可能性があると考えた。

2. 研究の目的

(1) 本研究課題では電池材料開発に特化したESRシステムを開発するという目的を設定した。

3. 研究の方法

(1) 電子スピン共鳴(ESR)は正極材料に含まれる遷移金属の研究に有用であると期待されるが、ESRを実際の電池の反応解析に用いるには以下の困難が想定された：

誘電損失により、ESR観測用共振器(キャビティ)の共振特性が著しく低下する。

電気伝導性のある試料においてマイクロ波は、表皮効果によって試料の表面に近い領域にしか浸透しない。たとえば生理食塩水程度の伝導度で10 GHzの周波数のマイクロ波の浸透深度は0.5 mm程度である。

電池の試作から充放電特性の評価にいたる一連の作業において、試料が空気に接触すると材料が劣化する。

(2) これらの問題を解決するために、申請者は外部磁場を一切用いないゼロ磁場ESRを用いて電池材料のin situ解析を目指すという着想を得た。ゼロ磁場ESR法では、試料中の電子スピンが持つゼロ磁場分裂相互作用のエネルギーに相当する周波数のマイクロ波の吸収を観測する。この手法は1961年にBogleらにより Fe^{3+} 化合物で行われており、低感度ではあるものの、磁場を用いる通常のESRに対して、相互作用の異方性に起因する線幅が無くなるために、分解能が向上するなどのメリットも指摘されている。例えば、Bramleyらは $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で希釈された Mn^{2+} のゼロ磁場ESR信号が1~12 GHzの範囲内に現れることを報告している。これらの比較的古い時代に行われた先行研究は、ゼロ磁場ESRが実際に可能であり高分解能測定が期待できることを示している。本研究課題では、現在利用可能なテクノロジーを駆使することによって、電池材料のin situ測定に特化したゼロ磁場ESRのシステムの開発をめざした。

(3) 上に挙げた問題点を解決するための具体的なアイデアは以下の通りである：

マイクロストリップラインを用いて、DC~12 GHzにわたる周波数のマイクロ波を伝送する。このときに発生するマイクロ波磁場を電池試料に印画する。共振器を用いないために、単一の検出器を用いて幅広い周波数範囲を取り扱うことが可能となるとともに、誘電損失の影響を低減することができる。

積層薄膜型の電池試料を用いることで、表皮効果による浸透深度が約0.5mm程度と浅くても、試料の重要部位にマイクロ波を印画できるようにする。

測定システム全体をグローブボックス内に配置できるような小型のものにして、電池の製作から評価まで一貫してアルゴンや窒素等の不活性雰囲気下で実験を行えるようにする。従来の導波管をベースにしたマイクロ波部品に代わり、近年容易に入手可能になった小型のマイクロ波デバイスを用いて小型のESR送受信系を構築する。

4. 研究成果

(1) ESR測定物に電解質が含まれる場合、従来の共振器を用いたESRでは誘電損失により共振特性が著しく低下し、ESRを行うことが困難になる。そのような物質でもESR分析を可能にするため、進行波ESR分光計の開発を行った。共振器の代わりにマイクロストリップラインを用いるため非常に広帯域であ

り、大きなゼロ磁場分裂を持つ物質のゼロ磁場 ESR 測定も可能である。

(2) 作製した分光計でジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) の CW-ESR 信号を様々な静磁場中、周波数帯(0.06 ~ 0.4 T, 2 ~ 12 GHz) で観測した。また、9.86GHz で共振する空洞共振器を用いた場合と比較した。

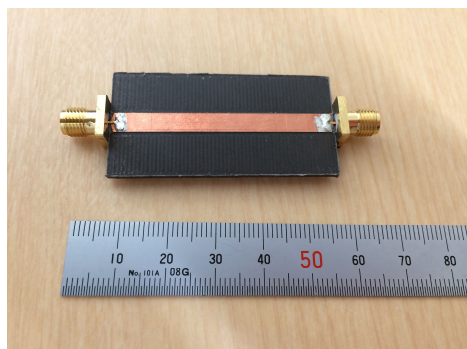


図1 製作したマイクロストリップライン。

(3) 2~12 GHz 帯で ESR が行えるようなマイクロストリップラインを設計した。帯域内で S21 パラメータの減衰が 2dB 以下になるようにするとともに、試料をより多く載せることができるようにラインの幅を設定した。実際に、基板の厚みが 1.575 mm、線路厚さが 0.017 mm、線路幅が 4.7 mm、誘電率が 2.23 の基板 (RT/duroid 5870) を用いてマイクロストリップラインを作製した (図1)。その S21 パラメータを図2に示す。

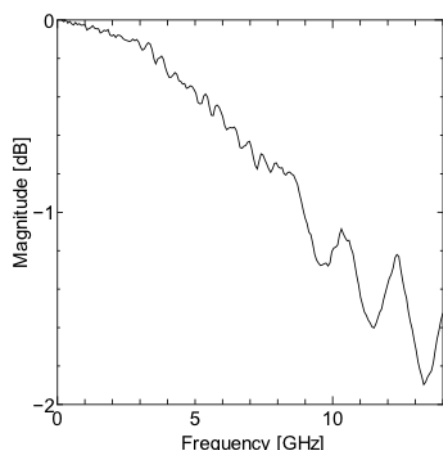


図2 開発したマイクロストリップラインの S21 パラメータの実測値。

(4) また、測定の感度を向上させるために、電磁界シミュレータを用いて伝送線路の設計を見直し、マイクロストリップラインの試作及び性能評価を行なった。誘電損失による感度の低減化を避けるために、電磁界シミュ

レータを用いて電場のプロファイルを兼用して、電場が電解質を横切らない構造を検討した。

(5) 次に、9.86 GHz の TE011 モードで共振する空洞共振器を用いて CW-ESR 実験を行った。ロックインアンプを利用し、磁場変調強度、磁場変調周波数、外部磁場スイープ速度を変化させることにより、効率良く CW-ESR 実験が行える環境を調べた。空洞共振器から今回作製したマイクロストリップラインに置き換え、同様に CW-ESR 実験を行った。

(5) 磁場変調強度が 2.77 Gauss、磁場変調周波数が 100 kHz、外部磁場スイープ速度は約 0.8 Gauss/s の時、CW-ESR の SN が最も良くなることがわかった。空洞共振器を用い、信号の SN を測定したところ、SN は 204 となった。試料は DPPH 2.8 mg を用いた。

(6) 空洞共振器をマイクロストリップラインに置き換え、同様に実験を行った。SN は 34 で、試料は DPPH 14.5 mg (試料設置面積: 長さ 14 mm × 幅 4.7 mm) である。次に、マグネットを磁場均一度の高いものに代えることで SN が 145 となり 4.26 倍となった。また、サンプルの量を 32.3 mg (試料設置面積: 長さ 33 mm × 幅 4.7 mm) に増やしたところ SN は 397 となった。

(7) 広帯域 (2~12 GHz) で実験を行った際の SN の周波数依存性が図3である。外部磁場が大きいほど、また、マイクロストリップラインの損失が少ないほど SN は良くなることが確認できた。

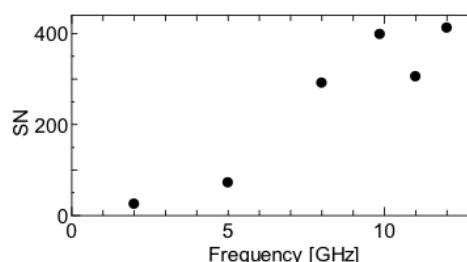


図3 マイクロストリップライン検出器を用いて取得した ESR 信号の SN 比の周波数依存性。

(8) 次に、グローブボックスに収まるサイズの小型 ESR システムの開発に着手した。まずは通常の ESR すなわち、磁場中に置かれたフリーラジカル試料や錯体試料の ESR 実験が可能であることを実証するために、小型の電磁石を製作した。市販の一对のスピーカーコイルに自作の鉄芯を取り付けて、直流安定化

電源と組み合わせることによって、グローブボックス内にも持ち込める小型でかつ試料空間ギャップ 10mm、上限 0.4 テスラまでの静磁場を発生することが可能なコンパクト電磁石を製作した(図 5)。

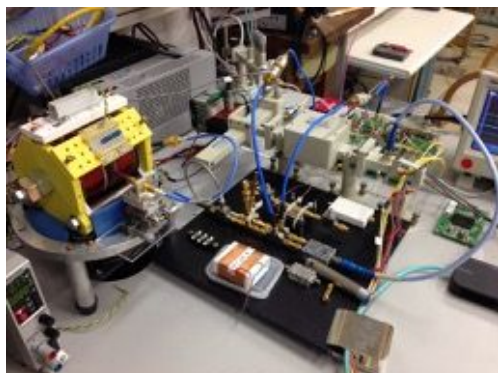


図 5 コンパクト ESR システム。

(9)ここに誘電体共振器を用いた X バンドマイクロ波共振器を組み込むことにより、ESR 信号を検出することに成功した。図 6 に、この装置を用いて取得した DPPH と塩化銅(II)の ESR スペクトルを示す。

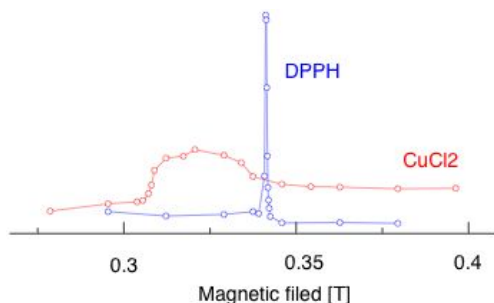


図 6 開発したコンパクト ESR システムを用いて取得した DPPH と塩化銅(II)の ESR スペクトル。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

武田和行、Converting NMR signals into light via a membrane capacitor, Novel Magnetic Resonance Techniques in Millimeter and Terahertz Waves and their Applications to Bioscience (MR-THz2016)、2016 年 11 月 8 日～11 月 9 日、神戸大学(兵庫県・神戸市)

武田和行、オプトメカニクスを利用した磁気共鳴信号の光変換、量子スピン研究会、2016 年 12 月 2 日～12 月 3 日、福井大学(福井県・福井市)

和久田翔吾、根来誠、ヤップユンセン、濱崎宰、香川晃徳、北側勝浩、Ku 帯及び X 帯多周波数任意波形パルス ESR 分光計の開発、第 55 回電子スピンサイエンス学会年会 SEST2016、2016 年 11 月 10 日～11 月 12 日、大阪市立大学(大阪府・大阪市)

久野真由子、岨圭祐、ヤップユンセン、根来誠、香川晃徳、北側勝浩、Ku 帯ストリップライン型共振器を用いた電子スピン量子操作に関する研究、第 55 回電子スピンサイエンス学会年会 SEST2016、2016 年 11 月 10 日～11 月 12 日、大阪市立大学(大阪府・大阪市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：緩和時間測定方法及び時期共鳴測定装置

発明者：武田和行・鈴木貴之

権利者：同上

種類：特許

番号：2016-148814

出願年月日：2016 年 7 月 28 日

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武田 和行 (TAKEDA, Kazuyuki)
京都大学・理学研究科・准教授
研究者番号：20379308

(2) 研究分担者

香川 晃徳 (KAGAWA, Akinori)
大阪大学・基礎工学研究科・助教
研究者番号：70533701

根来 誠 (NEGORO, Makoto)
大阪大学・基礎工学研究科・助教
研究者番号：70611549

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()