

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420718

研究課題名(和文)量子ビーム、熱力学測定を駆使した高機能性酸化物の特性発現機構の解明

研究課題名(英文) Investigation into the mechanism of property appearance for highly functional oxides using quantum beam and thermodynamic measurement

研究代表者

井手本 康 (IDEMOTO, Yasushi)

東京理科大学・理工学部・教授

研究者番号：20213027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：Li二次電池用正極材料、不揮発性メモリ用、圧電体用の強誘電体酸化物などの高機能性酸化物を対象に、重要な熱力学データを測定し、熱力学的安定性を検討した。また、構造解析として中性子、放射光X線回折および全散乱測定を行い結晶pdf解析を他より先駆けて適用することで局所構造解析も可能になり、平均構造だけでは明らかにできなかった電池の正極材料の充放電過程における局所的な構造変化などについて放射光および中性子線を相補的に用いて明らかにした。これらの関連を検討することで高性能化の指針を得た。

研究成果の概要(英文)：Understanding the reaction processes that can affect crystal structure and thermodynamics is important to improve the characteristics of highly functional oxides. The structural changes are important factors that govern the characteristics. An original thermodynamic analysis of these processes was adopted and structural analysis using neutron during the charge-discharge process was successfully conducted to identify the structural changes. Structural analysis also employed quantum beams, and the bonding characteristics were investigated by the electron density distribution. A pioneering application of the crystal PDF analysis together with XAFS enabled examination of the local structural changes that average structural analyses could not reveal. The diversified approach of this research involved a combination of these methods. Consequently, the structural and thermodynamic stability were determined to be important for improvement of the characteristics of highly functional oxides.

研究分野：工学

キーワード：リチウムイオン電池 強誘電体 結晶構造 電子構造 熱力学データ 第一原理計算 機能性酸化物  
中性子

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の電極材料開発は精力的に数多く研究が行われており、FeRAM用、圧電体用の強誘電体酸化物の研究は薄膜、バルクを中心に行われている。これらは広範な領域の研究対象であるが、その物質の化学的安定性に係る熱力学測定に関する重要な研究は我々の研究以外は皆無に等しく、これらの熱力学データと特性、物性の関係を検討したもの、それを材料設計の指針にする試みも同様であり、これらの観点からアプローチしているのは世界的にも本研究だけであり、独創的な手法により、熱力学データを提供することができ意義深いと考えられる。一方、構造解析については、量子ビーム(中性子や放射光 X 線)を用いた構造解析が材料開発にも用いられるようになってきている。我々はさらにマキシマムエントロピー法(MEM)を用いて、原子核密度や電子密度の解析を行っており、局所構造解析として XAFS や、中性子を用いた結晶 PDF 解析を世界では最先端で研究に取り入れており、置換や結合性などと特性の関係について量子ビームを用いて先駆的に研究を行ってきている。

さらに、異なった観点からみた場合、また物質設計を視野に入れると、量子化学計算も必要不可欠である。ここで、量子化学計算も取り入れた研究は我々のグループも含めて電池の分野、強誘電体の分野などで行われているが、量子化学計算の妥当性を、熱力学データ、X 線回折を用いた構造解析および

MEM により求めた電子密度分布の両面から実験と理論計算結果を対比させた評価が可能であり、その妥当性を確認できる。上記に述べたような観点を様々な高機能性酸化物の特性を支配する反応過程について検討し、特性向上に結びつく指導原理を探索していく。

これまでの研究で、電池特性については、構造安定性、熱力学的安定性などが重要であることが明らかになりつつあり、これを活かして、量子化学計算から求められるエネルギー安定性と上記の実験から求められる熱力学的安定性などと相関関係があるかを様々な系に適用して検討する。もし、相関関係がみられれば、これを指導原理として、新しい物質のモデルをたてて、量子化学計算から検討していけば、それが材料設計につながる。

また、構造解析において世界的にも先端を走っている結晶 PDF 法を多結晶材料に適用していくことにより、平均構造では得られなかった局所的な秩序-無秩序置換(電池特性に重要)、局所的な歪(強誘電特性に重要)の情報が得られ、反応過程における構造と特性の関係をより詳細に、これまでに明らかでなかった点を解明できると考えられる。

これらの手法を組み合わせながら新しい物質も含めて検討を行うことにより、より高性能な物質の設計への指針を提供し、材料設計につながり得る研究と考えられる。

## 2. 研究の目的

高機能性酸化物の特性向上の指針を得るには、特性に係わる反応過程を知ることは重要である。たとえば、リチウムイオン電池正極材料の充放電過程では、リチウムの脱挿入過程の構造変化が特性を支配する重要なキーになる。この過程について独自の熱力学データ測定を行い、また構造解析ではコインセルサイズの正極で充放電過程の中性子回折による構造解析に世界で初めて成功している。さらに、バルク材料で結晶 PDF 解析を世界に先駆けて適用することで局所構造解析も可能になり、平均構造では明らかにできなかった局所的な構造変化(歪み、秩序-無秩序)などについて、量子ビーム(中性子、放射光)を用いて詳細な検討を行うことを目的とした。これらの方法を組み合わせることで多角的に取り組んでいるのが世界的にも先進的であり、オリジナリティが高い。本研究では、リチウムイオン電池用正極材料(1)、FeRAM用、圧電アクチュエーター用の強誘電体酸化物(2)を対象にした。

## 3. 研究の方法

(1) 固溶体材料  $0.6\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 - 0.4\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 - 0.6\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $0.4\text{LiMnO}_3 - 0.6\text{LiMO}_2$  (M: 遷移金属)、 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 - 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  を共沈法で合成し、中性子(J-PARC)、放射光 X 線(SPring-8)を用いて結晶・電子構造を解析、及び放射光 X 線・中性子全散乱による局所構造解析により、サイクルに伴う平均・局所構造の変化を検討した。

(2) 強誘電・圧電セラミックスとして、非鉛代替材料  $\text{BaTiO}_3$  を固相法・錯体重合法・水熱合成法と異なる方法で合成し、さらに分極処理前、分析処理後の各合成法の試料で物性、強誘電特性について評価した。

非鉛系強誘電・圧電材料として  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.7}\text{K}_{0.25}\text{Li}_{0.05})_{0.5}\text{TiO}_3(\text{ABO}_3)$  およびその固溶系強誘電体を合成し、強誘電特性と中性子、放射光 X 線回折により平均、局所結晶・電子構造の関係について検討した。

非鉛系強誘電・圧電材料として  $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3 - \text{BiFeO}_3 - \text{K}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$  を合成し、強誘電特性と中性子、放射光 X 線により結晶・電子構造の関係について検討した。

## 4. 研究成果

(1) 高容量を示す次世代正極材料候補の  $0.6\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 - 0.4\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  固溶体の電極特性、初期充電過程における熱力学的安定性や結晶構造を検討した。その結果、充電に伴う各金属元素のサイト移動過程が明らかとなり、遷移金属配列が変化することで熱力学的安定性、構造安定性が変化していることを見出した。

また、 $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 - 0.6\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  を合成し、中性子・放射光 X 線を用いた測定によ

り初期放電過程における可逆安定相形成のメカニズムを検討した結果、初期放電過程の3.3V付近に特異的なピーク強度比の変化があり、平均構造解析の結果、*ab*軸平面に平行なLi(2*c*)-Li(4*h*)間距離がこの電位で同様に収縮していることから新たに可逆安定性の存在を見出した。これが充放電時の電池特性を支配している因子のひとつと考えられる。さらに詳細に放射光X線全散乱,XAFSにより局所構造を検討したところ、充電および放電に伴う各金属元素のサイト移動過程が明らかとなり、遷移金属配列が変化することで熱力学的安定性、構造安定性が変化していることを見出した。また、平均構造と比べて、局所構造のLiとOが大きく変化し、平均構造では表現できない局所構造の違いに由来する、中性子・放射光X線全散乱を相補的に用いたPDF解析による局所構造の検討により裏付けている。このように、充放電が進んだ時の局所構造の変化を明らかにし、PDF解析およびEXAFSの双方から合致した結果が得られ妥当なものである。これらが充放電効率と放電電圧の低下に關与していることを明らかにした。

高容量を示す次世代リチウムイオン電池用正極材料候補の0.4LiMnO<sub>3</sub>-0.6LiMO<sub>2</sub>固溶体において遷移金属(M)の組成を変化させた試料について、電極特性、充電過程における熱力学的安定性や平均・局所結晶構造について検討した。その結果、充電および放電に伴い局所的なMO<sub>6</sub>八面体の構造歪みが異なることが明らかとなり、これに伴い熱力学的安定性、構造安定性が変化し、電池特性に影響していることを見出した。

固溶体材料0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.5LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>において、レートを変えた場合のサイクルに伴う変化を検討した。その結果、レートにより局所的な遷移金属の配列が異なることを見出した。これらがレートに伴うサイクル特性と放電電圧の低下に關与していることを明らかにした。

(2) BaTiO<sub>3</sub>について、錯体重合法の試料はTi-O間の電子密度が増加し、強誘電特性に影響を与えていること、分極処理により、格子歪み、自発分極が変化しており、その要因が分極方向のTi-O間の電子密度の増加に關係していることを明らかにした。

Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.7</sub>K<sub>0.25</sub>Li<sub>0.05</sub>)<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(ABO<sub>3</sub>)およびその固溶系強誘電体の結晶構造解析から、B-siteの共有結合性が増加することで酸素欠損が減少し、残留分極が増加していること、Bi(Zn,Ti)O<sub>3</sub>, Bi(Mg,Ti)O<sub>3</sub>を2.5%固溶した試料では、Bi周辺の局所的な歪みが増加し、A-siteでの歪みの増加が強誘電特性の向上に寄与していることを明らかにした。

Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub>-K(Nb, Ta)O<sub>3</sub>の結晶構造解析から、KNbO<sub>3</sub>, KTaO<sub>3</sub>固溶によって格子・八面体歪みが緩和することで強誘電特性が向上していること、SPSで作製した試料は通常焼結に比べて焼結性、強誘電特性が改善さ

れ、八面体の結合角分散が増加することを明らかにした。

## 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 12 件)

北村 尚斗, 飯山 昂, 井手本 康, (Bi, La)<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>系強誘電体の物性および強誘電特性に与えるTiF<sub>3</sub>添加の影響, 材料技術, 33(6), p.126-p.133 (2015). 査読有

DOI・URL: なし

Yasushi IDEMOTO, Yusuke SERA, Naoya ISHIDA, and Naoto KITAMURA, Average and Local Crystal Structure and Electronic Structure of 0.4Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.6LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Using First-principles Calculations and Neutron Beam and Synchrotron X-Ray Sources, Electrochemistry, 83(10), p.879-p.884 (2015). 査読有

DOI: <http://dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.83.879>

Yasushi Idemoto, Kazumasa Akatsuka, Naoto Kitamura, Investigations on average and local structures of Li(Li<sub>1/6</sub>Mn<sub>1/2</sub>Ni<sub>1/6</sub>Co<sub>1/6</sub>)O<sub>2</sub> by the pair distribution function and the density functional theory, J. Power Sources, 299, p.280-p.285 (2015). 査読有

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.024>

Yasushi Idemoto, Yuta Tsukada, Naoto Kitamura, Crystal and electronic structures, thermodynamic stability, and cathode performance of Li(Ni, Co, M)O<sub>2</sub> (M = Cu, Zn), Solid State Ionics, 279(15), p.6-p.10 (2015). 査読有

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2015.07.007>

Yasushi Idemoto, Ryo Yamamoto, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Change in Local Structure of 0.4Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.6LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> During First Discharge Process, Electrochimica Acta, 153, p.399-p.408 (2015). 査読有

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.002>

Yasushi Idemoto, Ryosuke Kawai, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Characterization, average and electronic structures during charge-discharge cycle in 0.6Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.4Li(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> solid solution of a cathode active material for Li-ion battery, J. Power Sources, 273, p.1023-p.1029 (2015). 査読有

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.024>

jpowsour.2014.09.157  
Yasushi IDEMOTO, Investigation into properties of highly functional oxides using quantum beam and thermo dynamic measurement, J. Ceram. Soc. Japan, 122 (10), p.839-p.845 (2014). 査読有  
DOI : <http://doi.org/10.2109/jcersj2.122.839>  
Naoto Kitamura, Takuma Mizoguchi, Takanori Itoh, Yasushi Idemoto, Ferroelectric performances and crystal structures of (Pb,La)(Zr,Ti,Nb)O<sub>3</sub>, Journal of Solid State Chemistry, 210, p.275-p.279 (2014). 査読有  
DOI : <http://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.11.038>  
Yasushi Idemoto, Masahiro Inoue, Naoto Kitamura, Composition dependence of average and local structure of xLi(Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub>-(1-x)Li(Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> active cathode material for Li ion batteries, J. Power Sources, 259, p.195-p.202 (2014). 査読有  
DOI : <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.034>  
井手本 康, 遠藤 裕章, 北村 尚斗, リチウムイオン電池正極材料 LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> の正極特性と結晶・電子構造における置換効果, Electrochemistry, 81(12), p.971-p.976 (2013). 査読有  
DOI : <http://doi.org/10.5796/electrochemistry.81.971>  
Naoto Kitamura, Ryo Muroi, Takanori Itoh, and Yasushi Idemoto, Relationship between Ferroelectric Performance, Crystal and Electronic Structures in SrBi<sub>2</sub>(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>1.95</sub>Mo<sub>0.05</sub>O<sub>9</sub> (M=W, Mo), ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2(11), p.N211-p.N216 (2013). 査読有  
DOI : <http://dx.doi.org/10.1149/2.019311jss>  
井手本 康, リチウムイオン電池正極材料の平均・局所構造と電池特性, 波紋, 23(4), p.272-p.277 (2013). 査読有  
DOI・URL : なし

[学会発表](計 104 件)

N. Kitamura, Y. Kubo, N. Ishida, and Y. Idemoto, Domain Modeling of Lithium-Rich Manganese Nickel Oxide By Reverse Monte Carlo Method, 228th ECS Meeting, 2015 年 10 月 15 日, Phoenix (USA)  
Y. Idemoto, Y. Sera, N. Ishida, and N. Kitamura, Change of Average and Local Crystal Structure and Electronic Structure of Li-Rich Solid Solution Cathode Material 0.4Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.6LiMn<sub>1/3</sub>

Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> during Charge-Discharge Process Using First-Principles Calculations and Neutron Beam and Synchrotron X-Ray Sources, 228th ECS Meeting, 2015 年 10 月 14 日, Phoenix (USA)

井手本 康, 中性子・放射光 X 線を駆使したリチウムイオン電池正極材料の平均・局所構造、電子構造と電池特性, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 17 日, 富山大学(富山県・富山市)

井手本 康, リチウムイオン電池材料の充放電時における平均・局所構造, CROSSroads 第 15 回「物質の構造と機能」, 2015 年 9 月 8 日, いばらき量子ビーム研究センター(茨城県・東海村)

井手本 康, Li イオン電池用正極材料の平均・局所構造解析, 平成 27 年度物質科学研究会, 2015 年 7 月 30 日, エッサム神田ホール(東京都・千代田区)

井手本 康, 放射光、中性子を駆使したリチウムイオン電池正極材料の平均・局所構造と電池特性, 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 2015 年 1 月 12 日, 立命館大学(滋賀県草津市)

井手本 康, Li イオン電池正極材料の構造解析, 平成 26 年度電池材料研究会, 2014 年 12 月 2 日, エッサム神田ホール(東京都・千代田区)

Yasushi Idemoto, Ryo Yamamoto, Naoya Ishida, and Naoto Kitamura, Material Li<sub>7/6</sub>Mn<sub>3/6</sub>Ni<sub>1/6</sub>Co<sub>1/6</sub>O<sub>2</sub> using Neutron and Synchrotron X-Ray Sources, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014 年 10 月 9 日, Cancun (Mexico)

S. Nakayama, N. Ishida, N. Kitamura, and Y. Idemoto, Analysis of Crystal and Electronic Structure of Reduced Layered Material 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.5LiMn<sub>5/12</sub>Ni<sub>5/12</sub>Co<sub>1/6</sub>O<sub>2</sub> during Electrochemical Cycling, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014 年 10 月 7 日, Cancun (Mexico)

K. Miyazaki, N. Ishida, N. Kitamura, and Y. Idemoto, Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-BiFeO<sub>3</sub>-K(Nb,Ta)O<sub>3</sub> Ferroelectric Oxide, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014 年 10 月 7 日, Cancun (Mexico)

D. Fukuda, N. Ishida, N. Kitamura, and Y. Idemoto, Composition Dependences of Property and Conductivity in (Sr,Ca)<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014 年 10 月 7 日, Cancun (Mexico)

F. Tejima, N. Ishida, N. Kitamura, and Y. Idemoto, Average, Local and

Electronic Structures of  $\text{LiMn}_2\text{-XAlXO}_4$  ( $x=0, 0.2$ ) in Charge-Discharge Process by Neutron and Synchrotron X-ray, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014年10月7日, Cancun (Mexico)

T. Tamura, N. Ishida, N. Kitamura, and Y. Idemoto, Composition Dependence of Average and Local Structures, Electron Density Distribution and Ferroelectric Properties in  $(\text{Pb,RE})(\text{Zr,Ti,Nb})\text{O}_3$  ( $\text{RE}=\text{La,Nd}$ ), 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 2014年10月7日, Cancun (Mexico)

Yasushi Idemoto, Structural Stability in the Initial Discharge Process of the Li-rich Solid Solution Cathode Material using Neutron and Synchrotron X-ray Sources, 7th International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-7), 2014年7月30日, Nara (Japan)

井手本 康, 量子ビーム, 熱力学測定を駆使した高機能性酸化物の特性発現機構の解明, 日本セラミックス協会 2014年 年会, 2014年3月18日, 慶應義塾大学 (神奈川県・横浜市)

井手本 康, Li イオン電池正極材料の熱力学安定性, 結晶・電子構造と電池特性, 第49回熱測定討論会, 2013年11月2日, 千葉工業大学 (千葉県・習志野市)

Yasushi Idemoto, Masahiro Inoue, Naoto Kitamura, Composition Dependence of Local, Average and Electronic Structures and Thermodynamic Stability for  $\text{XLi}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ - $(1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ , 224th ECS Meeting, 2013年10月29日, San Francisco (USA)

Yasushi Idemoto, Naoya Ishida, Ryouyuke Kawai, Characterization and Average, Local and Electronic Structures By Charge-Discharge Cycle in  $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $0.4\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  Solid Solution of a Cathode Active Material for Li Ion Battery, 224th ECS Meeting, 2013年10月29日, San Francisco (USA)

Yasushi Idemoto, Ryuhei Ifuku, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, Effect of Polarization and Synthesis Process On Crystal Structure and Ferroelectric and Piezoelectric Properties of  $\text{BaTiO}_3$ , 224th ECS Meeting, 2013年10月29日, San Francisco (USA)

Yasushi Idemoto, Ayano Horie, Naoto Kitamura, Analysis of Crystal and Electronic Structures during Charge

and Discharge Process of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  As a Cathode Material for Lithium Ion Battery, 224th ECS Meeting, 2013年10月29日, San Francisco (USA)

〔その他〕

東京理科大学 井手本・北村研究室 ホームページ

<http://www.rs.noda.tus.ac.jp/idemoto/>

東京理科大学 研究者情報データベース RIDAI

<http://www.sut.ac.jp/ridai/doc/ji/RIJIA01Detail.php?act=nam&kin=ken&diu=ba9>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

井手本 康 (IDEMOTO, Yasushi)

東京理科大学・理工学部工業化学科・教授  
研究者番号：20213027