

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：93901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26286084

研究課題名(和文) 量子ビームを駆使した固体内イオン拡散挙動の解明と電気化学素子への応用

研究課題名(英文) Ion diffusion in solids clarified with quantum beams and application to electrochemical devices

研究代表者

杉山 純 (Sugiyama, Jun)

株式会社豊田中央研究所・分析部量子ビーム解析研究室・主監

研究者番号：40374087

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：固体内のイオン拡散は、電池を含む多くの電気化学素子の基本動作原理である。しかし、この分野は固体物理・固体化学・電気化学の境界分野であり、多くの物質系では、拡散係数の支配要因どころか、信頼性のある拡散係数の値も不明だった。そこで、我々はスピン偏極プローブであるミュオン素粒子を用いて、各種電池材料内のLiとNaイオンの拡散係数の計測を試みた。その結果、正極のみならず負極や固体電解質等の材料や粉末・シート・薄膜等の形状によらず、Dを見積もることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Ion diffusion in solids is a basic principle behind an operation of batteries. However, it is extremely difficult to determine a reliable diffusion coefficient of Li and Na ions in electrode materials, particularly for cathode materials due to the presence of paramagnetic moments. We have therefore attempted to measure a diffusion coefficient in such materials with a muon spin rotation and relaxation ( $\mu$ SR) technique, because  $\mu$ SR can detect a slight deviation of internal magnetic fields in solids caused by Li (Na) diffusion. As a result, we have successfully obtained diffusion coefficients of Li and Na ions in electrode and electrolyte materials using powder, electrode sheet, and film samples.

研究分野：ミュオン固体物性

キーワード：ミュオンスピン回転緩和 量子ビーム イオン拡散 電池

### 1. 研究開始当初の背景

固体内のイオン拡散は、電池を含む多くの電気化学素子の基本動作原理である。しかし、この分野は固体物理・固体化学・電気化学の境界分野であり、多くの物質系では、拡散係数の支配要因どころか、信頼性のある拡散係数( $D$ )の値も不明だった。ここでイオンの $D$ は、半導体中での電子の移動度に相当し、電池等の反応速度、つまり充放電速度を決める重要な物理量である。

しかし、最初に実用化されたLiイオン電池の正極活物質 $\text{LiCoO}_2$ に対してすら、材料固有の $\text{Li}^+$ の拡散係数( $D_{\text{Li}}$ )は報告されていない。

最も普通に $D$ 測定に用いられる電気化学的手法では、正極を $\text{LiCoO}_2$ ・負極をLi金属とする模擬電池を製作し、パルス電流を印加して、電圧の時間変化から $D_{\text{Li}}$ を推定する。しかし有機電解液中での電極の反応面積が不明なので、仮定する反応面積により $D_{\text{Li}}$ は5桁以上ばらつく[1]。同様に良く使われるLiの核磁気共鳴(NMR)では、Co等の磁性元素が含まれる物質中の $D_{\text{Li}}$ を評価することは極めて難しい[2]。

そこで研究代表者は、局所内部磁場に敏感なミュオン・スピン回転緩和( $\mu\text{SR}$ )法に注目した[3]。ミュオン・スピンはその運動方向と反平行に揃っているため、零磁場下でも核磁場緩和を検出できる。さらにミュオン・スピンと平行に弱磁場を印加して電子磁場と核磁場の効果を分離できるので、磁性体中のイオン拡散も測定できる。実際、 $\mu\text{SR}$ は $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 中のLi核の運動に伴う内部磁場の微小な変化を検出し、見積もった $D_{\text{Li}}$ は第1原理計算の予測値[4]や電池性能からの予想に近い。さらに、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 等の活物質の静電ポテンシャルを計算すると、点電荷と見なせる $\mu^+$ は酸素近傍の、 $\text{Li}^+$ よりも静電的に数eVも安定な位置に止まり、自身より63倍重い $\text{Li}^+$ の拡散を検出することが明らかとなった。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $\mu\text{SR}$ を主体にして、主な電池材料中のLi拡散挙動のデータベースを作成する。結晶構造や電子構造・磁気構造との相関を明らかにし、固体内イオン拡散の支配要因を抽出する。特に $\text{LiCoO}_2$ のような層状構造化合物で見出された「磁性と拡散の相関」[5]に注目する。これは磁性が、電子状態や結晶構造を敏感に反映しているからである。Liイオン電池の次のNaイオン電池の電極活物質や電解質材料についても、 $\text{Na}^+$ の拡散挙動を調べる。

### 3. 研究の方法

イオン電池の電極と電解質材料の $\mu\text{SR}$ 測定を電気化学測定・構造解析と組み合わせ、その知見を基に $D_{\text{Li}}$ や $D_{\text{Na}}$ の支配要因を明らかにする。また最適な電極形成法へのフィ

ードバックを与える。 $\mu\text{SR}$ 測定では主にJ-PARCを利用し、必要に応じて理研RAL(英国)、ISIS(英国)、TRIUMF(カナダ)、PSI(スイス)等を併用する。

特に、最も計数速度が高く短時間測定が可能となるJ-PARCに、低温から高温まで連続的に $\mu\text{SR}$ スペクトルを測定できるように、クライオ・ファーネスを新設する。

### 4. 研究成果

#### 0) 実験環境整備

従来は、低温側では液体Heで冷却するクライスタットを、高温側ではヒータで加熱するファーネスを用いて、試料温度を変化させながら、 $\mu\text{SR}$ スペクトルを測定してきた。



図1 J-PARC MLF MUZE (J-PARC 物質生命科学実験施設 ミュオンビームライン)に設置されたクライオ・ファーネス(通称ドライレモン)。無冷媒で試料温度範囲は1.5-800Kである。

しかし、クライオスタットの上限温度は室温付近、ファーネスの下限温度も室温である。つまり、両者をまたぐ温度領域の測定では、室温で測定系を交換する必要があった。

多くの電池の動作温度は-60 から100程度なので、この温度範囲内で連続的に温度を変えて各種材料の $D$ を測定する。このため、室温近傍で測定系を変更すると、信頼性の高い結果が得られない。これを解決するために、J-PARCにクライオ・ファーネスを設置した(図1)。これにより、連続的な測定が可能となった。

#### 1) Li電池材料

将来の負極材料である、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ スピネル中のLi拡散挙動を、薄膜試料を用いて、ミュオンと $^6\text{Li}$ による $^{-}\text{NMR}$ 法により調べた。両者の結果は極めて良く対応して

おり、 $D_{Li}$ を捉えていることが明らかとなった(図2)。

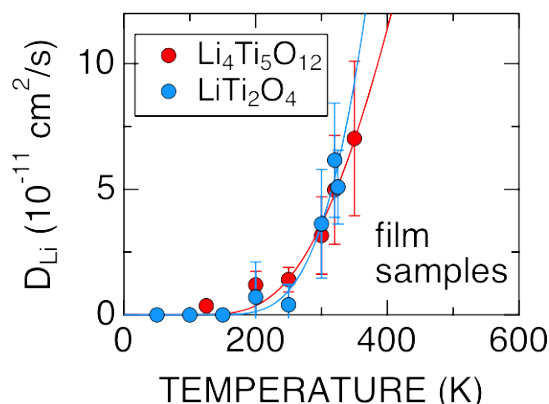


図2  $\mu$ SR で求めた  $Li_4Ti_5O_{12}$  と  $LiTi_2O_4$  薄膜試料中の Li の拡散係数、 $D_{Li}$ [主な発表論文、]。

現在の負極材料である、層状構造のグラファイト中の $D_{Li}$ を調べた。特に安定なミュオン位置が無いように思われる $C_6Li$ や $C_{12}Li$ 中でも、 $\mu$ SRはLi-NMRと矛盾しない $D_{Li}$ を与えた。電子状態計算によると、グラファイト中のミュオンはパイ電子を介して安定な結合を作り、結果として $Li^+$ の運動を捉えることが分かった(図3)。

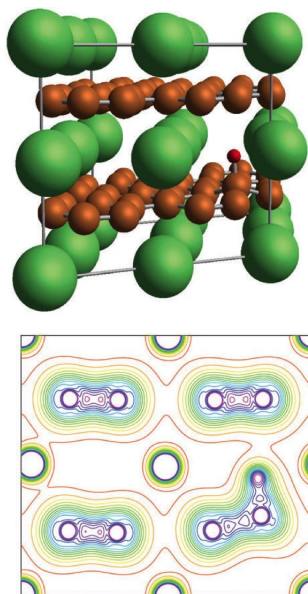


図3 (上) 第1原理計算による $C_6Li$ 中のミュオンの予測位置。Cは橙色の中位の球、Liは緑色の大きな球、ミュオンは赤色の小さな球で表示されている。(下)電子密度分布の予測[主な発表論文]。

## 2) Na電池材料

現行のLiイオン電池に次ぐNa電池用正極材料の磁性と拡散を調べた。例えば、100以上でも安定なオリビン系の $Na_{0.7}FePO_4$ にお

いて、世界で初めてその低温での磁気構造と高温での $D_{Na}$ を求めた[主な発表論文 他]。同様にNa電池の正極材料として研究されている $Na_{0.5}VO_2$ については、巨視的な磁化率測定で13Kに磁気転移が予想されていたが、ミュオン測定により実際の転移は1.9Kであることを明らかにした[主な発表論文]。拡散測定は今後の課題であるが、 $VO_2$ の作る2次元3角格子上での磁気秩序の発現は、競合系の磁性の観点から興味深い。さらに類縁構造の $Na_{0.7}CoO_2$ 中のNa拡散挙動を中性子準弾性散乱で調べ、従来のミュオン測定結果と矛盾しない結果を得た[6]。電気化学合成した $Na_xCoO_2$ については、 $x = 0.5 - 0.75$ の範囲の試料で測定を行ない、従来の固相反応で合成した試料とはかなり異なる結果を得た[7]。

## 3) 新たな展開

電極 $LiCoO_2$ と電解質 $Li_3PO_4$ の多層膜について、界面近傍でのLiイオン分布の変化を、ミュオンと $^6Li$ による $\mu$ -NMR法で調べた。電解質側に約30nm厚で分布異常が観測され、空間電荷層の存在を示唆した[8]。第14回国際 $\mu$ SR学会(2017年6月25日-30日)を札幌で主催し、ミュオン科学の発展と普及を図った。上記説明内容を含めて科研費成果15件を国際会議論文として公表した。

## 参考文献

- [1] K.Mizushima *et al.*, Solid State Ionics **3-4**, 171 (1981); S.B.Tang *et al.*, J. Alloys Compounds **449**, 300 (2008).
- [2] 深井有, 拡散現象の物理(朝倉書店, 1988); C.P.Grey and N.Dupre, Chem. Rev., **104**, 4493-4512 (2004).
- [3] J.Sugiyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 147601 (2009); 固体物理**44**, 865 (2009).
- [4] A.Van der Ven and G.Ceder, Electrochem. Solid-State Lett. **3**, 301 (2000).
- [5] J.Sugiyama *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 224412 (2010).
- [6] F.Juranyi, ..., J.Sugiyama *et al.*, EPJ Web of Conferences **83**, 02008-1-5 (2015).
- [7] Y.Sassa, ..., J.Sugiyama, JPS Conference Proceedings **21**, 011019-1-5 (2018).
- [8] J.Sugiyama, *et al.*, JPS Conference Proceedings **21**, 011021-1-4 (2018).

## 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39件)

J.Sugiyama, H.Nozaki, I.Umegaki,  
K.Miwa, W.Higemoto, E.J.Ansaldo,  
J.H.Brewer, H.Sakurai, M.Isobe,

H.Takagi, and M.Mansson, *Magnetism of A-site ordered perovskites  $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{LaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$* , Physical Review B, 査読有, 97巻, 024416-1-9 (2018).

J.Sugiyama, I.Umegaki, T.Uyama, R.M.L.McFadden, S.Shiraki, T.Hitosugi, Z.Salman, H.Saadaoui, G.D.Morris, W.A.MacFarlane, and R.F.Kiefl, *Li diffusion in spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  films detected with  $^7\text{Li}$  -NMR*, Physical Review B, 査読有, 96巻, 094402-1-10 (2017).

I.Umegaki, S.Kawauchi, H.Sawada, H.Nozaki, Y.Higuchi, K.Miwa, Y.Kondo, M.Mansson, M.Telling, F.C.Coomer, S.P.Cottrell, T.Sasaki, T.Kobayashi, and J.Sugiyama, *Study of Li-ion diffusion in Li intercalated graphites  $\text{C}_6\text{Li}$  and  $\text{C}_{12}\text{Li}$  by  $\mu^+\text{SR}$* , Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 19巻, 19058-19066 (2017)

J.Sugiyama, H.Nozaki, I.Umegaki, T.Uyama, K.Miwa, J.H.Brewer, S.Kobayashi, C.Michioka, H.Ueda, and K.Yoshimura, *Static magnetic order on the metallic triangular lattice in  $\text{CrSe}_2$  detected by  $\mu^+\text{SR}$* , Physical Review B, 査読有, 94巻, 014408-1-5 (2016)

J.Sugiyama, *Study on hydrogen storage materials*, Journal of Physical Society of Japan, 査読有, 85巻, 091012-1-9 (2016).

K.Mukai and J.Sugiyama, *Magnetic anomalies and itinerant character of electrochemically Li-inserted  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$* , Physical Chemistry Chemical Physics, 査読有, 17巻, 22652-22658 (2015).

J.Sugiyama, H.Nozaki, I.Umegaki, K.Mukai, K.Miwa, S.Shiraki, T.Hitosugi, A.Suter, T.Prokscha, Z.Salman, J.S.Lord, and M.Mansson, *Li-ion diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  battery materials detected by muon spin spectroscopy*, Physical Review B, 査読有, 92巻, 014417-1-9 (2015).

J.Sugiyama, H.Nozaki, I.Umegaki, M.Harada, Y.Higuchi, K.Miwa, E.J.Ansaldo, J.H.Brewer, M.Imai, C.Michioka, K.Yoshimura, and

M.Mansson, *Variation of magnetic ground state of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{P}_2$  determined with  $\mu^+\text{SR}$* , Physical Review B, 査読有, 91巻, 144423-1-5 (2015).

J.Sugiyama, I.Umegaki, D.Andreica, C.Baines, A.Amato, M.Guignard, C.Delmas, and M.Mansson, *Unveiled magnetic transition in Na battery material:  $\mu^+\text{SR}$  study of  $\text{P2-Na}_{0.5}\text{VO}_2$* , Royal Society of Chemistry Advances, 査読有, 5巻, 18531-18537 (2015).

J.Sugiyama, H.Nozaki, M.Harada, Y.Higuchi, J.H.Brewer, E.J.Ansaldo, G.Kobayashi, and R.Kanno, *Variation of local magnetic environments in olivine-type compounds:  $\text{Na}_{0.7}\text{FePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$* , Physical Review B, 査読有, 90巻, 014426-1-10 (2014).

[学会発表](計68件、内招待講演14件)  
(招待講演) J.Sugiyama, *Battery Materials Research with Muons*, EPSRC, ISIS, JSPS joint symposium, Milton Hill House in Oxfordshire, UK, February 22, 2018.

(招待講演) J.Sugiyama, *Muon studies in Energy Materials*, the March APS meeting, New Orleans, USA, March 13-17, 2017.

(招待講演) J.Sugiyama, *Muon spin rotation and relaxation for Energy Materials*, the 11th International Conference on Physics of Advanced Materials (ICPAM-11), Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, September 8-14, 2016.

(招待講演) J.Sugiyama, *Muons for Energy Materials & Industry*, Swedish Muon Meeting, the Royal Institute of Technology (KTH) in Stockholm, September 5-6, 2016.

(招待講演) J.Sugiyama, H.Nozaki, I.Umegaki, K.Mukai, K.Miwa, M.Shiraki, T.Hitosugi, A.Suter, T.Prokscha, Z.Salman, J.S.Lord, M.Mansson, G.D.Morris, A.W.MacFarlane, and R.F.Kiefl, *Li-diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  films detected with LEM- $\mu^+\text{SR}$  and  $^7\text{Li}$  -NMR*, International USMM & CMSI Workshop; Frontiers of Materials and Correlated Electron Science - from Bulk to Thin Films and Interfaces,

University of Tokyo, Tokyo, Japan,  
January 5-9, 2016.

(招待講演) J.Sugiyama, H.Nozaki,  
I.Umegaki, M.Harada, Y.Higuchi,  
E.J.Ansaldo, J.H.Brewer, Y.Miyake,  
G.Kobayashi, and R.Kanno,  $\mu^+SR$  study  
on olivine-type  $Na_{0.7}FePO_4$ , 2nd  
International Symposium on Science at  
J-PARC, Tsukuba International  
Congress Center, Tsukuba, Japan, July  
12-14, 2014.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

[https://www.researchgate.net/profile/Jun\\_Sugiyama2](https://www.researchgate.net/profile/Jun_Sugiyama2)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉山 純 (SUGIYAMA, Jun)  
株式会社豊田中央研究所・分析部量子ビーム解析研究室・主監  
研究者番号: 40374087

### (2) 研究分担者

幸田 章宏 (KODA, Akihiro)  
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所  
研究者番号: 10415044

### (3) 連携研究者

野崎 洋 (NOZAKI, Hiroshi)  
株式会社豊田中央研究所・分析部量子ビーム解析研究室・主任研究員  
研究者番号: 90394890

原田 雅史 (HARADA, Masashi)  
株式会社豊田中央研究所・スラリー特任研究室・主任研究員  
研究者番号: 60394839

梅垣 いづみ (UMEGAKI, Izumi)  
株式会社豊田中央研究所・フロンティア研究部門・研究員  
研究者番号: 20638522

佐藤 卓 (SATO, Taku)  
東北大学・多元物質科学研究所・教授  
研究者番号: 70354214

### (4) 研究協力者

無し