

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05003

研究課題名（和文）遷移金属酸化物における局所構造の乱れとマルチキャリアダイナミクス

研究課題名（英文）Study of locally disturbed crystal structure and multi carrier dynamics

研究代表者

中村 浩一（NAKAMURA, Koichi）

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部（理工学域）・教授

研究者番号：20284317

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：イオン二次電池電極材料は最近の再生可能エネルギーの急速な社会へのひろがりから一層重要性を増しており、その次世代材料開発は喫緊の課題となっている。酸化物においてイオン伝導、電子・ポーラロン伝導は独立に議論されることが多いが、電極材料ではイオン伝導と電子伝導性が同時に必要でその挙動の理解が重要である。

本研究では、層状構造酸化物であるチタン酸リチウム（LTO）、チタン酸ナトリウム（NTO）、およびトンネル構造をもつオリビン型鉄リン酸リチウム（LFP）のミリングおよび酸素欠陥導入を行うことで、イオン/ポーラロン伝導のもとでの結晶構造の局所変化、輸送特性についての知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在注目されているリチウムイオン二次電池であるが、その構成要素であるリチウムを含む各種の遷移金属酸化物における電子やイオンによる電気伝導挙動の理解は、直接的に電池性能に影響を及ぼすために、次世代材料開発などにおいてだけでなく固体物性上も非常に重要である。特に、電極材料ではイオン伝導が主であるが、最近報告されるように電子・ポーラロン伝導などの複数の電荷キャリアーとの関係の中で、イオン運動がどのような振る舞いをするのか、よく理解されていない。本研究により複数の電荷キャリアーが存在する中でのイオン運動について知見を得ることで、酸化物中の電気伝導挙動の理解に寄与することができる。

研究成果の概要（英文）：Electrode materials for ion secondary battery become increasingly important to spread a use of the renewable energy, and a development of advanced electrode materials is the urgent task. Both ionic conduction and electronic/polaronic conduction are needed and it is important to understand their conducting behaviors in electrode materials. In this study,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) and  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (NTO) with the layered structure and olivine  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) including the tunnel structure are studied to elucidate an enhancement of conductivity and ion dynamics associated with a local change of the crystal structure by XRD, NMR, electrical conductivity, and transference number measurements. Local disturbance caused by milling and oxygen deficiency changed the ionic and electronic transference number and electrical conduction in these oxides.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：超イオン電導体 電極材料 固体電解質材料 NMR 電気伝導 イオン伝導

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

イオン二次電池電極材料は最近の再生可能エネルギーの急速な社会へのひろがりからより一層重要性を増しており、その次世代材料開発は喫緊の課題となっている。現在多くのリチウムを含む遷移金属酸化物がそうした電極材料や固体電解質材料として注目され、世界中で研究開発が行われている。

酸化物においてイオン伝導、電子・ポラロン伝導は独立に議論されることが多いが、電極材料ではイオン伝導と電子伝導性が同時に必要でその挙動の理解が重要である。近年、こうした電極材料などでポラロン伝導が議論されるようになって来ているが、その多くがポラロン伝導の観点からの取り扱いを中心としたものであり、本来こうした物質群で重要なイオン伝導からの視点で議論したものは少ない。

### 2. 研究の目的

本研究では、イオン二次電池電極材料において、(1)イオン/ポラロン伝導の作用、(2)Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>イオンの相関した拡散を利用したイオン伝導性の発現や向上、(3)伝導の向上など、拡散場としての局所構造とイオン機能の発現を原子レベルで明らかにすることが必要不可欠であることから、今回はLi及びNaを含む2次元層構造酸化物であるチタン酸リチウム(LTO)、チタン酸ナトリウム(NTO)および1次元トンネル構造をもつオリビン型リン酸鉄リチウム(LFP)とリン酸マンガンリチウム(LMP)の結晶構造と電気伝導挙動について知見を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

いずれの試料の合成も固相反応法により行った。多結晶Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)は酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)と炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)をTiとLiのモル比が5:4となるように秤量し、遊星ボールミルで12時間混合した後乾燥し、大気中および真空中にて500℃で6時間、800℃で20時間焼結した。多結晶Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>(NTO)は酸化チタンと炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)をモル比1:3で混合後ペレット状にし、850℃で10時間保持焼成後に炉冷した。多結晶LiFePO<sub>4</sub>およびLiMnPO<sub>4</sub>は研究用高純度試料を用いた。

メカニカルミリングには、FRITCH社製遊星型ボールミルP-6、またはPremium line P-7を使用し、試料と2ボールの質量比を1:10、回転数は400~600rpmにて所定の時間ミリングを行った。X線回折測定(XRD)は、Cu K $\alpha$ 線を用いて行った。電気伝導度測定はHP4192Aを用い、交流インピーダンス法により、測定周波数10Hzから1MHz、室温以上630K付近まで測定した。輸率測定は直流分極法により、400K付近から650K付近まで行った。広帯域NMR測定は、とくしま地域産学官共同研究施設のNMR装置を用いて<sup>23</sup>Na核の緩和時間T<sub>1</sub>の測定を行った。固体高分解能NMRは京都大学のJEOL社製MAS NMRを用い、<sup>23</sup>Na核のスピン-格子緩和時間T<sub>1</sub>ならびにスペクトル測定を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) NTO

Na<sup>+</sup>イオンが存在する層である11°付近の(001)面からの回折線に注目すると、図1に示すように、ミリング時間の増大にしたがい回折角が低角側にシフトし半値幅は大きくなっていることが確認でき、結晶構造が次第に乱れていくことが分かる。次にミリング試料に対し、電気伝導度測定を行った。その結果を図2に示す。5hミリング試料において、540K以下での伝導度の向上が確認できた。また、活性化エネルギーは0.9eVから約0.5eVまで低下した。図1より、層間隔は5hと10hにおいて最も広がっていることが回折角のシフト量から分かる。しかし、10hでは半値幅が5hに比べ大きくなっており、構造攪乱が大きいことから、これが電

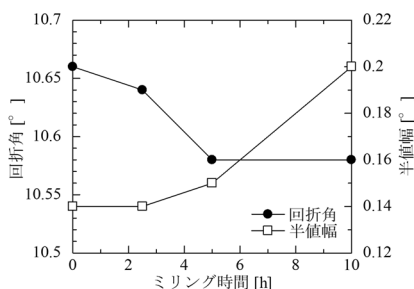


図1 NTOの結晶構造

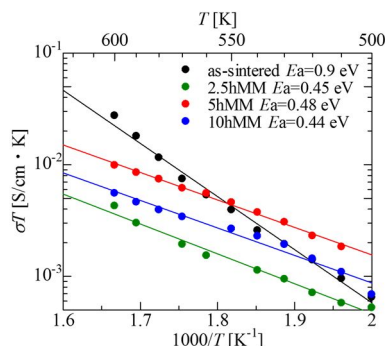


図2 NTOの電気伝導度の温度変化

気伝導度の差の要因であり、5 hにおいて伝導挙動が向上したと考えられる。

次に最も伝導挙動が向上した5 h ミリング試料の<sup>23</sup>Na MAS NMR スペクトルを図3に示す。0 から-10 ppm 付近に新たにピークが出現しており、積分強度比の変化からも3 ppm 付近のNa(2)サイトで構造変化が生じており、Na(2)サイト由来の新たなサイトが生じていると考えられる。ここではそれをNa'(2)サイトとした。またNa(2)サイトは、構造中の(001)面上にあり、XRDの結果からも層間隔が広がっていることが分かっている。そのためNa'(2)サイトには、Na(2)サイトに属するNa<sup>+</sup>イオンの一部が移動したことが考えられる。また、この新たなサイトの形成が拡散性の向上に寄与していると考えられる。

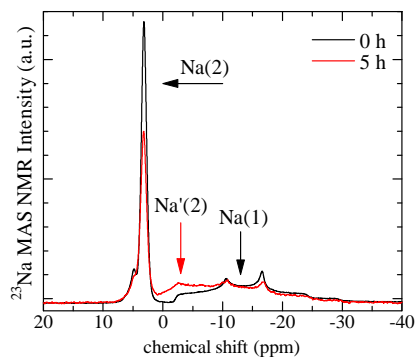


図3 NTOの<sup>7</sup>Li MAS NMR スペクトル

XRD 測定の結果からは、ミリング時間の増加にともなう回折角の低角側へのシフトや半値幅の拡大、ピーク強度の低下が確認できることから、ミリング時間の増加に伴い、構造擾乱が進みながら、層間隔が拡大していきることが分かる。電気伝導度は、ミリングにより改善したという結果となった。その中でも5 h ミリング試料では、540 K 以下で伝導度の改善が見られ、活性化エネルギーも半分に減少した。回折角位置と半値幅の関係から、層間隔の広がりが大きく、構造の乱れが少ないことが要因であるとXRDの結果からは言える。

MAS NMR の結果からはスペクトル強度の低下による結晶性の低下、またそれぞれのサイトの積分強度比を比較することで、特にNa(2)サイトの構造が乱れ、新たなサイトNa'(2)が出現していることが示唆された。このサイトは、層間の広がりで新たに生まれたスペースに形成されたものであると考えられる。次にMAS NMRによる $T_1$ 測定において、5hMMで $T_1$ は短くなった。ミリング前後で電気伝導に改善がみられることから、伝導度の改善に繋がる構造変化を示していると考えられる。またNTOに対する広帯域NMRにより、 $T_1$ の温度依存性が確認でき、低温域における縦緩和に格子振動が影響することが分かった。また、高温域において活性化エネルギーが0.35 eVと見積もられた。以上よりミリングによる構造変化は、3つのTiO<sub>6</sub>八面体からなる層において結晶性が低下することでNa<sup>+</sup>イオンが存在する層間隔が拡大することで新たに生まれたスペースに一部のNa<sup>+</sup>イオンが移動できるようになり、イオン拡散性の向上につながっていると考えられる。

## (2) LTO

LTOにおいて空気中および真空中での焼結により、それぞれ白色(LTO-A)および暗青色(LTO-V)の試料が得られた。図4に示すように回折パターンに大きな違いは見られないが、暗青色への変化は真空焼結時に生成される酸素欠損により形成されたTi<sup>3+</sup>の存在に起因すると考えられている。TG測定からLTO-Vでは400~800 °Cにおいて0.4%程度の質量増加がみられたことから、真空焼結中に生成された酸素欠損の中に酸素を取り込んだと考えられ、酸素欠損量は0.95%程度と見積もられた。図5にLTO-Aの電気伝導度の温度変化を示す。LTO-Aに対する40 hまでのミリング処理では、活性化エネルギーは0.65~0.75 eV程度でミリングにより大きな変化は見られなかったが、電気伝導度には2~3倍程度の向上が見られた。また、LTO-Vのイオン輸率と電子輸率はそれぞれ0.65と0.35と見積もられた。このことは酸素欠損が電子伝導を誘起することを支持している。

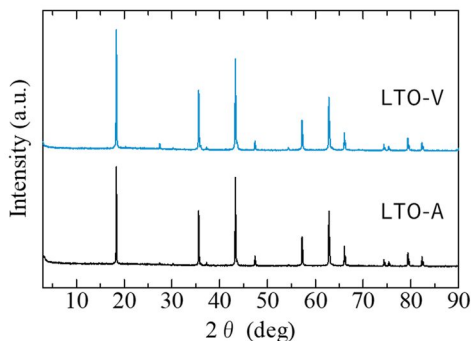


図4 LTOのX線回折パターン

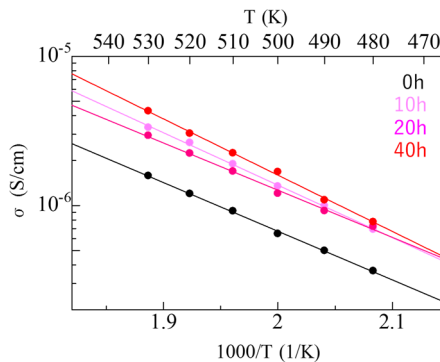


図5 LTO-Aの電気伝導度の温度変化

### (3) LFP および LMP

LFP では電子・ポーラロン伝導とイオン伝導がそれぞれに電気伝導に寄与すると考えられている。これまでの NMR 測定の結果から、LFP については高温にて  $\text{Li}^+$  イオンが運動状態に変わることが示唆されている。一方、LMP では 700 K までの温度領域では特に  $\text{Li}^+$  イオンの運動状態への変化は見られない。LFP と LMP の電気伝導度測定の結果を図 6 に示す。LFP と LMP の活性化エネルギーは、低温でそれぞれ 0.26 eV と 0.52 eV、高温で 0.6 eV と 0.96 eV であった。いずれの伝導度温度依存性にも 500 K 付近でポーラロン伝導に特徴的な折れ曲がりが見られる。LFP と LMP の輸率測定から両試料における電荷キャリアーを明らかにした。図 7 に LFP の輸率の温度変化を示す。LFP の 400 K でのイオン輸率と電子輸率はそれぞれ  $\sim 0.08$  と  $\sim 0.92$  であり、650 K ではそれぞれ  $\sim 0.78$  と  $\sim 0.22$  と見積もられた。LMP では 400 K でイオン輸率は  $\sim 0$ 、電子輸率は  $\sim 1$  であり、600 K においてもイオン輸率は  $\sim 0.15$  で電子輸率は  $\sim 0.85$  程度と見積もられた。これらの結果から、LFP では高温でイオン運動の活発化にともないイオン輸率が大きくなるが、LMP では高温においてさえ電子輸率が支配的であることが明らかになった。

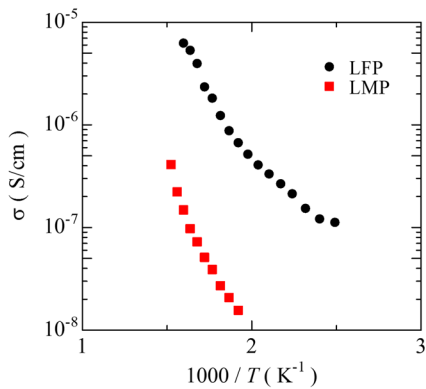


図 6 LFP と LMP の電気伝導度の温度変化

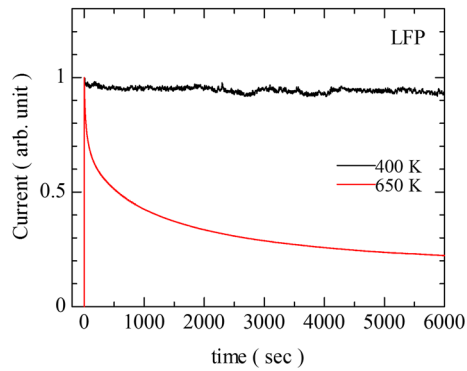


図 7 LFP の輸率の温度変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中康熙, 犬飼宗弘, 森賀俊広, 中村浩一
2. 発表標題 チタン酸リチウムのミリングにともなう電気伝導挙動の変化
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村浩一, 富本健介, 犬飼宗弘, 森賀俊広
2. 発表標題 チタン酸ナトリウムの局所構造とイオン運動におけるミリング効果
3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 富本健介, 犬飼宗弘, 森賀俊広, 河村純一, 中村浩一
2. 発表標題 チタン酸ナトリウムの結晶構造と伝導挙動におけるリチウム置換とミリングの効果
3. 学会等名 日本物理学会 2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富本健介, 犬飼宗弘, 森賀俊広, 河村純一, 中村浩一
2. 発表標題 Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> の局所構造と伝導挙動におけるミリング効果と置換効果
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村浩一, 富本健介, 犬飼宗弘, 森賀俊広
2. 発表標題 チタン酸ナトリウムの局所構造と電気伝導におけるミリング効果
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会(2021年)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村 浩一, 犬飼 宗弘, 森賀 俊広, 桑田 直明, 河村 純一
2. 発表標題 Li-Ti系酸化物の局所構造変化とLi+イオンの運動状態
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村 浩一, 富本 健介, 犬飼 宗弘, 森賀 俊広, 桑田 直明, 河村 純一
2. 発表標題 チタン酸リチウムにおける局所的な構造擾乱とリチウムイオンの運動状態
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村浩一, 田中康熙, 犬飼宗弘, 森賀俊広, 桑田直明, 河村純一
2. 発表標題 チタン酸リチウムの局所構造とLi+イオン運動におけるミリング効果
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	犬飼 宗弘  (INUKAI Munehiro)  (60537124)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・准教授   (16101)	
研究 分担者	森賀 俊広  (MORIGA Toshihiro)  (90239640)	徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・教授   (16101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------