

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 17 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009 年度～2011 年度

課題番号：21560699

研究課題名（和文） 遷移金属酸化物微粒子の局所構造制御とイオン機能の発現に関する研究

研究課題名（英文） Study on ion dynamics and change in local structure in transition-metal oxide particles

研究代表者

中村 浩一（NAKAMURA KOICHI）

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・講師

研究者番号：20284317

研究成果の概要（和文）：メカニカルミリング処理により微細化された圧電性酸化物、オリビン系リン酸リチウム、リチウム遷移金属酸化物の微粒子において、結晶構造中に導入された乱れにより局所構造の変化とそれともなう Li^+ イオン拡散挙動の変化が観測された。ミリング処理により導入された格子の乱れは LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などにおけるイオン拡散に対して不利に作用するが、 Li を含む一部の圧電性酸化物中で顕著なイオン拡散を誘起することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）： Li^+ ion dynamics and changes in local structure were induced by milling in piezoelectric materials, olivine lithium phosphate, and lithium transition-metal oxides. Lattice disorder induced in structure by milling is disadvantageous to Li^+ ionic conduction in LiCoO_2 and LiMn_2O_4 , while it remarkably induces Li^+ ion diffusion in some piezoelectric oxides including lithium.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：リチウムイオン拡散、イオン伝導体、リチウムイオン 2 次電池、電極材料、固体イオニクス

1. 研究開始当初の背景

最近の環境問題・エネルギー問題への関心の高まりから、イオン 2 次電池や燃料電池などに用いられる電極材料として、固体中で Li^+ イオンやプロトン (H^+) などが高速拡散する所謂イオン導電体（固体電解質）が注目されている。特に、リチウムイオン 2 次電池電極材料の充放電特性の向上には Li 挿入脱離過程と構造変化を理解することが重要である。

一方、典型的な絶縁材料である LiNbO_3 などは、非晶質化することで 0.4eV 程度の小さな活性化エネルギーをもつようになる。こうした構造変化による活性化エネルギーの低下は、これまでイオン導電体の範疇になかった物質群が新たにイオン導電体へと変化することを意味しており、結晶構造の制御がエネルギー関連物質の新規創成の一手段と成り得る可能性を示しており、アモルファス LiNbO_3 などは薄膜電池における固体電解質材料への応用も進められている。

2. 研究の目的

(1)メカニカルミリング法による絶縁化合物の非晶質化とイオンダイナミクスの発現
遷移金属酸化物 LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}$), 圧電体 AMO_3 ($A=\text{Li}, \text{Na}, \text{Ag}, M=\text{Nb}, \text{Ta}$) にミリング処理を行い、局所構造変化を明らかにする。

(2) NMR によるイオンダイナミクスの解明
イオン拡散挙動 (イオン拡散にともなう活性化エネルギー、ホッピング時間など) の変化を明らかにする。

(3)結晶構造変化による電気的特性の変化
複素インピーダンス法による伝導度測定により、結晶構造の局所的な変化とイオン拡散挙動についての知見を得る。

3. 研究の方法

(1)試料調製・評価

①ミリングにともなう微粒子の格子定数、対称性、結晶子サイズ、表面状態の変化の観測

(2) NMR 測定

①イオン拡散の活性化エネルギー・緩和時間の変化の観測

② Li^+ , Na^+ イオンの運動と局所構造変化の観測。

(3)イオン導電率および複素誘電率測定

①ミリングによる結晶の対称性・格子の変化と高イオン伝導化。

②ミリングによる局所構造と伝導度と活性化エネルギーの変化、および拡散経路の変化。

③デバイ/非デバイ型緩和モデルによるイオンダイナミクスの解析。

(4) 解析・考察

①デバイ/非デバイ型緩和モデルによるイオンダイナミクスの解析。

②遷移金属酸化物 LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}$) におけるイオン拡散挙動とミリング効果の解析。

③ Li , Ag や Na を含む酸化物における局所構造とイオン伝導発現の解析。

4. 研究成果

(1) LiMn_2O_4 におけるイオン拡散挙動の変化
 LiMn_2O_4 においては、ミリングにより電気伝導度が増加し伝導度 σ の角周波数依存性は単純なデバイ緩和に従わず、Fig.1に示すように

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n \quad (1)$$

で表わされるような指数 n により特徴づけられる振る舞いを示した。活性化エネルギーはミリング時間の増大にともないわずかながら増大した。(Fig.2) 指数 n は1より小さく非デバイ的な緩和の振る舞いを示し、ミリングされた試料では温度の上昇にともない小さくな

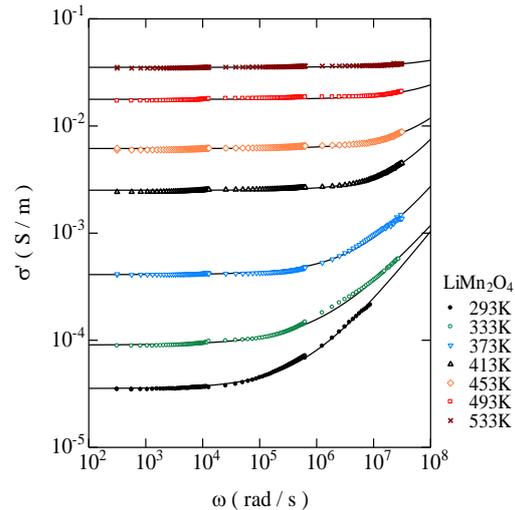


Fig. 1 Electrical conductivity σ as a function of angular frequency ω at various temperatures in LiMn_2O_4 . Solid lines are results calculated using Eq. (1).

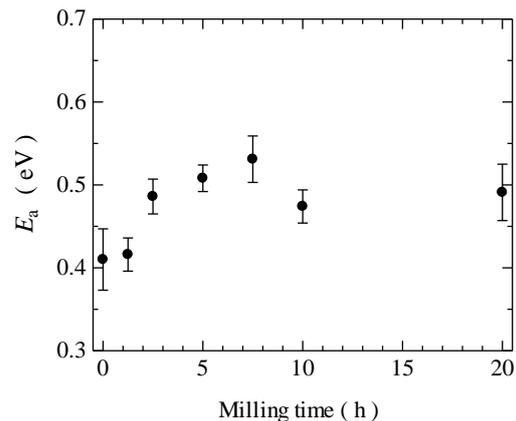


Fig. 2 Activation energy, E_a , of LiMn_2O_4 exposed to various milling time as a function of milling time.

った。安仁屋らによるガラスなどにおけるべき指数の変化についての議論と同様な考察から、 LiMn_2O_4 においても局所構造の変化が引き起こす活性化エネルギーの空間的な乱れがイオン拡散挙動と密接に結びついていると考えられる。

Fig.3 に示すように、ミリング処理された $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ の 500ppm 付近の ^7Li MAS NMR ピーク強度比の増大から、 $8a$ サイトの Li 量はミリング時間 2.5 時間で増加し、10 時間では減少したと考えられる。16d(6 配位)と $8a$ (4 配位)サイトにある Al イオンのスペクトル強度比の解析から、10 時間ミリング試料で

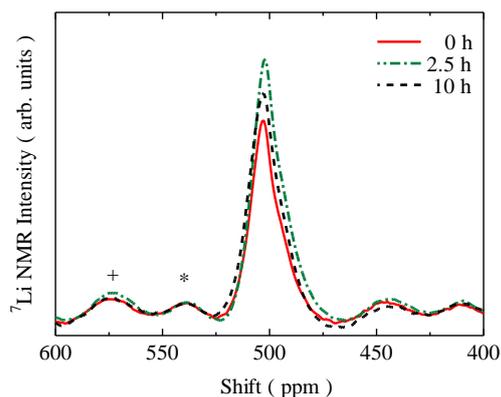


Fig. 3 ^7Li MAS NMR spectra at around 500 ppm of $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ milled for 0, 2.5, and 10 h.

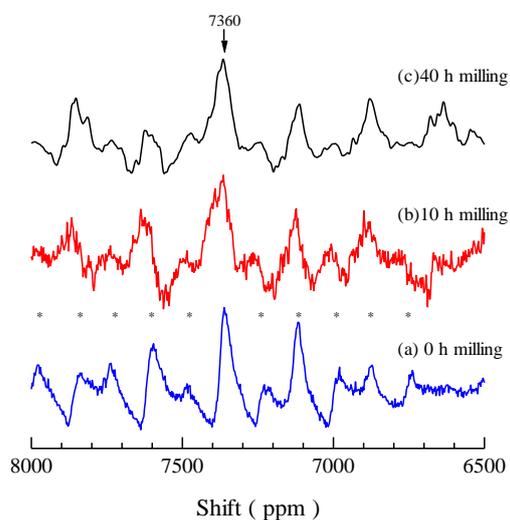


Fig. 4 ^{31}P MAS NMR spectra of LiMnPO_4 exposed to different milling times. Asterisks denote spinning side bands at spinning speed of 30 kHz.

は拡散経路上の $8a$ サイトを占める Al が 2.5 時間ミリング試料より多くなり、 Li^+ イオンの拡散経路上の Al は拡散を妨げると考えられる。ミリング処理を 2.5 時間行うことにより $8a$ サイトを占有する Li 量の増加と Al 量の減少が起こり、 Li^+ イオン拡散が起こりやすい環境になっていることが示唆される。一方、Ga 置換では Ga と Li のサイト間でイオンの移動は起こらないと考えられる。

(2) LiCoO_2 におけるイオン拡散挙動の変化

電気抵抗率測定の結果から、数時間ミリング処理された LiCoO_2 では Li^+ イオンのホッピング時間が短くなるが、長時間のミリングでは活性化エネルギーとホッピング時間の増

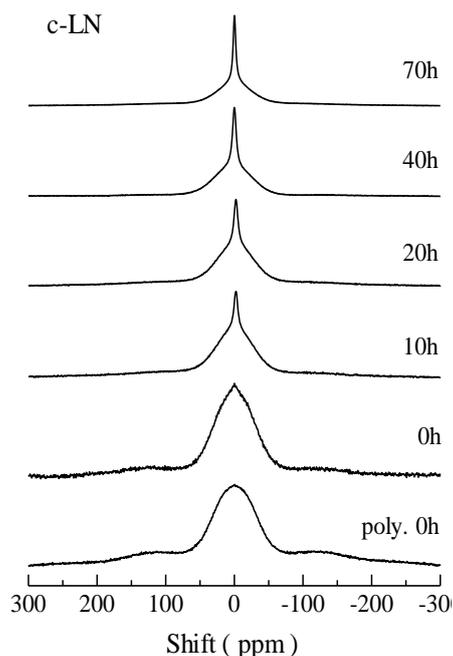


Fig. 5 ^7Li static NMR spectra of congruent LiNbO_3 (c-LN) exposed to different milling times.

大が見られ、 Li^+ イオン拡散に不利に作用していると考えられる。しかし、20~30 時間ミリング処理された LiCoO_2 の ^7Li NMR スペクトルの温度依存性には、ミリングされていない試料に比べて低温から Li^+ イオンの運動による先鋭化が観測された。このことから、ミリングによる格子の乱れにより局所的な Li^+ イオン運動が引き起こされていることが示唆される。

(3) LiMnPO_4 の局所構造変化におけるミリング効果

Fig. 4 に示すように、ミリング処理により LiMnPO_4 の ^{31}P NMR スペクトルの高周波数側に肩が見られるようになり、局所構造がミリング時間の増大にともない変化することが分かった。

電気伝導度におけるデバイ型緩和モデルによる解析から、ミリング処理にともないホッピング時間の減少が観測され、ミリングによる構造変化がイオン拡散にとってわずかながら有利に作用すると考えられる。

(4) LiMO_3 (M=Nb,Ta) の局所構造と Li イオン拡散挙動

Fig. 5 に示すように、 LiNbO_3 (LN) の ^7Li NMR スペクトルには、ミリング時間の増加に伴って Li^+ イオンの運動による先鋭化が観測された。同様な先鋭化は LiTaO_3 (LT) のスペクトルにも観測された。ミリング処理され

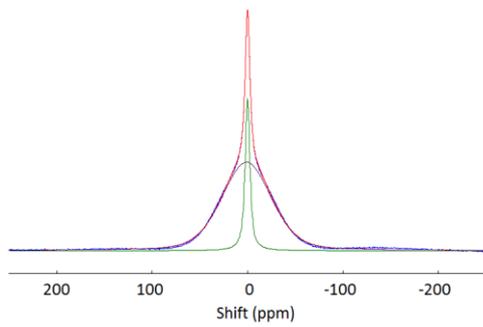


Fig. 6 Superposition of ^7Li NMR spectrum of the LN sample exposed to milling. Total spectrum of milled LN consists of a narrow peak (mobile ions) and a broad one (immobile ions).

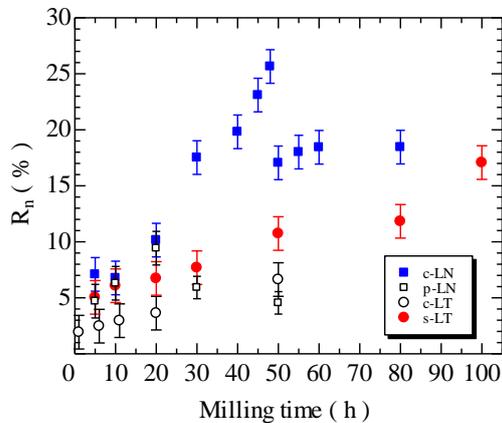


Fig. 7 Ratio of integrated intensity of the narrow line area to the total spectrum area.

た LN の MMR スペクトルは、Fig. 6 のように先鋭化したラインと固定格子を形成している Li^+ イオンによる幅広のラインが合成されたものと考えられる。先鋭化したラインの積分強度は拡散イオンの数を表している。LN と LT に対してミリング処理を行った結果、ミリング時間の増大に伴い拡散状態に移行する Li^+ イオン数は増大する。Fig. 7 に示すように、拡散状態にある Li^+ イオンの割合は 40 時間のミリングにより LN で 25%、LT で 10% 程度であった。LT では単調に増加し 100 時間にわたるミリングで 17% 程度の Li^+ イオンが拡散状態に移っていると考えられる。LN では約 50 時間の湿式ミリング処理により拡散イオン数は減少を示すが、LT では同様の処理によっても拡散イオン数の減少は観測されなかった。拡散状態にある Li^+ イオンの割合は LN の場合に比べ少なく、LT では Li^+ イオン拡散に対するミリング効果は小さいといえる。

50 時間程度ミリング処理された LN の ^7Li NMR スペクトルの解析から四重極共鳴周波数の変化が観測された。 Li 核周囲の配位環境の変化が可動 Li^+ イオン数の減少と関係していると考えられる。

ミリング処理された LN と LT 試料の複素誘電率の虚部 ϵ'' はミリング時間の増大に伴い増加したが、これはミリング処理による LT と LN の電気伝導度の向上に一致している。

(5) Li 置換された AgNbO_3 における局所構造と Li^+ イオン運動

AgNbO_3 の Ag サイトに Li を 5mol% 置換した系の ^7Li NMR スペクトルには Li^+ イオンの運動による先鋭化と考えられるピークが観測されることから、準安定な Li サイトの出現が示唆される。そのピーク強度から、準安定な位置を介して置換された Li の内、約 13% の Li イオンが運動状態にあると考えられる。Li を 15mol% 置換した AgNbO_3 は LiNbO_3 と同様な ^7Li NMR スペクトルを示すが、10 時間のミリングによる結晶構造への乱れの導入により、置換された Li の中で 50% を超える Li イオンが可動状態へと移り、結晶構造が著しく不安定化することが分かった。

(6) NaNbO_3 の局所構造におけるミリング効果

NaNbO_3 の ^{23}Na NMR スペクトルは四重極相互作用により広がった結晶学的に異なる 2 種類の Na(1) と Na(2) サイトからのピークの重ね合わせとなる。(Fig. 8(a)) NaNbO_3 に 10 時間のミリング処理することで新たに 5 ppm 付近に異なるピークが観測され、Na(1) と Na(2) とは異なる準安定なサイトが形成されていることが

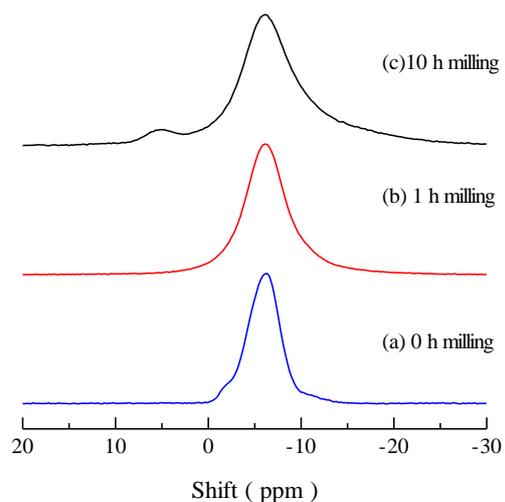


Fig. 8 ^{23}Na MAS NMR spectra of NaNbO_3 exposed to different milling times.

分かった。(Fig. 8(c)) 同時にNa(2)サイトの非対称パラメーターはミリング時間の増大とともに変化しており、Na(2)サイト周辺の局所構造の変化に関連していると考えられる。NaNbO₃においては、Na(1)サイトの電場勾配がab面内で対称であるのに対して、Na(2)サイトの非対称パラメーターは0からずれておりもともと面内での電場勾配の異方性が大きい。そのためミリングによる乱れの導入により、Na(2)サイトの非対称パラメーターはより大きく変化したと考えられる。

(7)まとめと展望

結晶構造中に導入された格子の乱れや欠陥は、イオン拡散挙動と密接に関連している。もともとイオン伝導性を示すリチウム遷移金属酸化物ではミリングなどによる乱れの導入は活性化エネルギーの低下など、Li⁺イオン拡散の向上には直接結びつきにくい。LiMnPO₄ではミリングによりリン核周囲の環境に変化が生じており、局所構造の乱れがわずかながらイオン拡散に寄与すると考えられる。一方、室温で絶縁体であるLiMO₃ (M=Nb, Ta) やLi置換したAgNbO₃では、わずかな乱れが著しいLi⁺イオン拡散を誘起した。

結晶構造の次元性、乱れ、イオン機能との関係は今後より詳細に明らかにしていく必要があるが、今回の得られた結果は構造中の乱れの量を制御することで新しいイオン伝導体の創成につながる可能性があることを示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

- ① K. Nakamura, K. Shimokita, Y. Sakamoto, Y. Michihiro, T. Moriga, Milling effects on local structure and electrical conduction in lithium manganese oxides, Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, 2012, in press. 査読無
- ② K. Nakamura, Y. Michihiro, T. Moriga, Power law behaviors of electrical conductivities in lithium manganese oxides, Solid State Ionics, 2012, DOI:10.1016/j.ssi.2011.11.021. 査読有
- ③ K. Nakamura, A. Ueki, Y. Michihiro, and T. Moriga, Effect of Milling Process on Local Structure and Lithium Ion Dynamics in Lithium Tantalate and Lithium Niobate, ECS Digital Library MA2010-03 Abstract 439, <http://www.ecsdl.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=MAECES001003000001000439000001&idtype=cvips>, 査読無
- ④ K. Nakamura, H. Hirano, Y. Michihiro, and T. Moriga, Changes in the local structure and Li⁺

ion dynamics in lithium manganese oxides prepared by mechanical milling, Solid State Ionics, 181 (2010) 1359, DOI:10.1016/j.ssi.2010.07.005, 査読有

- ⑤ K. Nakamura, K. Shimokita, H. Hirano, Y. Michihiro, T. Moriga, and K. Yamada, Li⁺ Ionic Diffusion in LiCuO₂ Exposed to Heating-Cooling Cycles, Journal of Physical Society of Japan, Supplement A, Vol.79(2010), pp.80-83, DOI:10.1143/JPSJS.79SA.80, 査読有

〔学会発表〕(計19件)

- ① 中村浩一, 道廣嘉隆, 森賀俊広, リチウム遷移金属酸化物のLi⁺イオン拡散挙動におけるミリング効果, 日本物理学会 第67回年次大会, 2012年3月24日, 関西学院大学(兵庫県)
- ② 坂本洋一, 中村浩一, 道廣嘉隆, 森賀俊広, Al, GaをドーブしたLiMn₂O₄のミリング処理による構造と電気化学的挙動の変化, 第37回固体イオニクス討論会, 2011年12月9日, 白兔会館(鳥取県)
- ③ 植木晶夫, 中村浩一, 道廣嘉隆, 森賀俊広, ニオブ系酸化物の構造と電導特性におけるミリング効果, 第37回固体イオニクス討論会, 2011年12月9日, 白兔会館(鳥取県)
- ④ 中村浩一, 塩澤壮由, 道廣嘉隆, 和田智志, LiドーブされたAgNbO₃における不安定LiサイトとLi⁺イオン運動, 日本物理学会 2011年秋季大会, 2011年9月22日, 富山大学(富山県)
- ⑤ K. Nakamura, Y. Michihiro, T. Moriga, Power law behaviors of electrical conductivities in lithium manganese oxides, 18th International conference on Solid State Ionics, 2011年7月7日, Warsaw Marriott Hotel, Warsaw, Poland.
- ⑥ 中村浩一, 下北晃輔, 坂本洋一, 三橋信也, 道廣嘉隆, 森賀俊広, Li-Mn系酸化物の電気伝導における非デバイ的振る舞い, 第15回超イオン導電体物性研究会・第56回固体イオニクス研究会, 2011年5月21日, かんぼの宿・奈良(奈良県)
- ⑦ 中村浩一, 植木晶夫, 道廣嘉隆, 森賀俊広, Li系酸化物圧電体における構造変化とLi⁺イオン拡散挙動, 日本物理学会 第66回年次大会, 2011年3月28日, 新潟大学(新潟県)
- ⑧ 下北晃輔, 中村浩一, 道廣嘉隆, 森賀俊広, メカニカルミリング法によるLiMn_{1.95}Al_{0.05}O₄のLi⁺イオン拡散変化, 第36回固体イオニクス討論会, 2010年11月24日, JR仙台駅前AER(宮城県)
- ⑨ 中村浩一, 植木晶夫, 道廣嘉隆, 森賀俊広, Li系圧電性酸化物の局所構造とリチウムイオン拡散におけるミリング効果, 第36

回固体イオニクス討論会, 2010年11月24日, JR 仙台駅前 AER (宮城県)

- ⑩ 中村浩一, 下北晃輔, 中原全基, 道廣嘉隆, 森賀俊広, Li-Mn 系酸化物における構造と Li⁺イオン拡散挙動, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学 (大阪府)
- ⑪ K. Nakamura, K. Shimokita, Y. Sakamoto, H. Hirano, Y. Michihiro, and T. Moriga, Non-Debye like behavior in electrical conductivities in lithium manganese oxides, 21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 2010 年 8 月 2 日, Tsukuba, Japan.
- ⑫ K. Nakamura, A. Ueki, Y. Michihiro, and T. Moriga, Effect of Milling Process on Local Structure and Lithium Ion Dynamics in Lithium Tantalate and Lithium Niobate, The 15th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 15) 2010 年 6 月 29 日, Fairmont The Queen Elizabeth hotel, Montreal, Canada.
- ⑬ 中村浩一, 植木晶夫, 下北晃輔, 中原全基, 道廣嘉隆, 森賀俊広, リチウムイオン導電体における局所構造変化とイオン拡散挙動, 第 54 回固体イオニクス研究会・第 14 回超イオン導電体物性研究会, 2010 年 5 月 27 日, 徳島大学 (徳島県)
- ⑭ 中村浩一, 大浦耕二郎, 道廣嘉隆, 森賀俊広, リチウム化合物の微粒子化にともなうイオン拡散挙動の変化, 第 5 回固体イオニクスセミナー, 2010 年 3 月 5 日, モンタナリゾート岩沼 (宮城県)
- ⑮ 中原全基, 中村浩一, 道廣嘉隆, 森賀俊広, オリビン型 LiM(M = Mn, Co, Ni)PO₄ のメカニカルミリング法による構造変化と Li イオン拡散, 第 35 回固体イオニクス討論会, 2009 年 12 月 6 日, 大阪国際会議場 (大阪府)
- ⑯ 中村浩一, 大浦耕二郎, 道廣嘉隆, 森賀俊広, 和田智志, 圧電性酸化物における局所構造変化とリチウムイオン拡散, 第 35 回固体イオニクス討論会 2009 年 12 月 6 日, 大阪国際会議場 (大阪府)
- ⑰ K. Nakamura, K. Shimokita, H. Hirano, Y. Michihiro, T. Moriga, and K. Yamada, Li⁺ ionic diffusion in LiCuO₂ exposed to heating-cooling cycles, The 3rd International Conference on Physics of Solid State Ionics, 2009 年 10 月 25 日, Kumamoto Univ., Kumamoto, Japan.
- ⑱ 中村浩一, 波床明洋, 道廣嘉隆, リチウム系圧電物質の結晶構造とイオン拡散挙動におけるミリング効果, 日本物理学会 2009 年秋季大会, 2009 年 9 月 26 日, 熊本大学 (熊本県)
- ⑲ 中村浩一, 波床明洋, 道廣嘉隆, LiMO₃

(M=Nb, Ta)の Li イオン拡散挙動におけるミリング効果, 2009 年度物理学会中国支部・四国支部 支部学術講演会, 2009 年 8 月 1 日, 広島大学 (広島県)

6. 研究組織

(1)研究代表者

中村 浩一 (NAKAMURA KOICHI)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・講師
研究者番号: 20284317

(2)研究分担者

森賀 俊広 (MORIGA TOSHIHIRO)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・教授
研究者番号: 90239640

(3)連携研究者

()

研究者番号: