

# $\mu^+$ SRで調べるオリビン系 $\text{LiMPO}_4$ の低温磁性と高温拡散

杉山 純、野崎 洋、原田雅史、蒲沢和也\*、  
池戸 豊、三宅康博、小林玄器\*\*、菅野了次

Jess H. Brewer, Oren Ofer, Eduardo J. Ansaldo,  
Martin Månsson

豊田中央研究所

高エネ研ミュオン

東工大総合理工学研究科

TRIUMF and Univ. of British Columbia

ETH and PSI

\*CROSS/J-PARC

\*\*神奈川大工学部

# 背景

液系Li電池

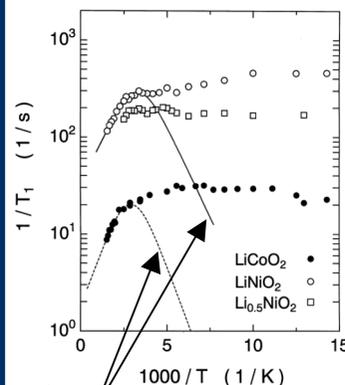
全固体Li電池

正極	電解質	負極
LiCoO <sub>2</sub>	LiPF <sub>6</sub>	グラファイト
LiNiO <sub>2</sub>	Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub>	Li <sub>4/3</sub> Ti <sub>5/3</sub> O <sub>4</sub>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>5</sub> La <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	...
LiFePO <sub>4</sub>	...	
...		

全固体電池も視野に入れると、正極・固体電解質・負極の界面も含めて、連続的にLiの運動を測定する手法が必要。

## NMRと電気化学測定の報告例

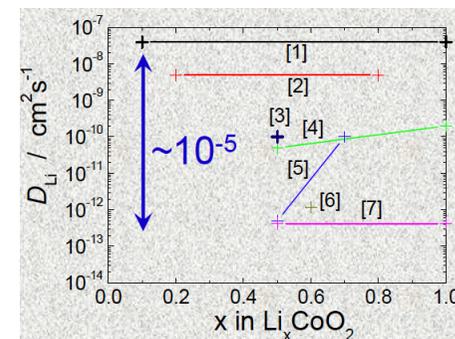
### NMR緩和時間



Li拡散に予想される緩和

Nakamura et al., Solid State Ionics 121, 301 (1999).

### 電気化学測定



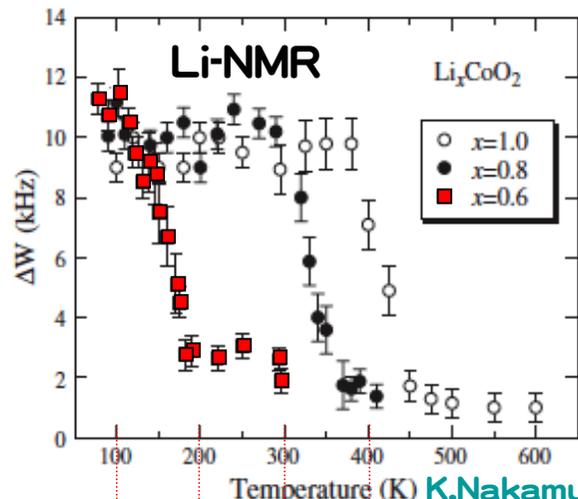
$$D_{Li}^{chem} = Q D_{Li}^{jump}$$

Q: 活量

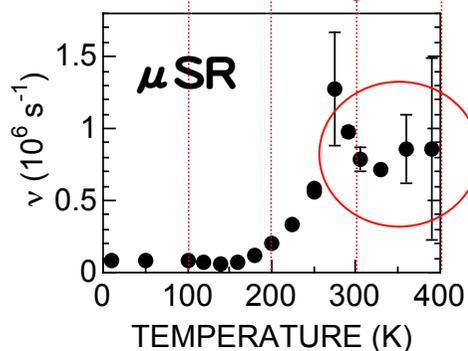
- 磁性元素を含む材料では、NMR緩和が複雑なので、多くの仮定の下に自己拡散係数  $D_{Li}^{jump}$  を求める。
- 電気化学測定で求まる化学拡散係数  $D_{Li}^{chem}$  には、電解液等の影響が大きく、材料固有の値が決まらない。
- **イオン拡散の評価ツールが必要**

# 以前の $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の $\mu\text{SR}$ 結果

## Li-NMR結果との比較

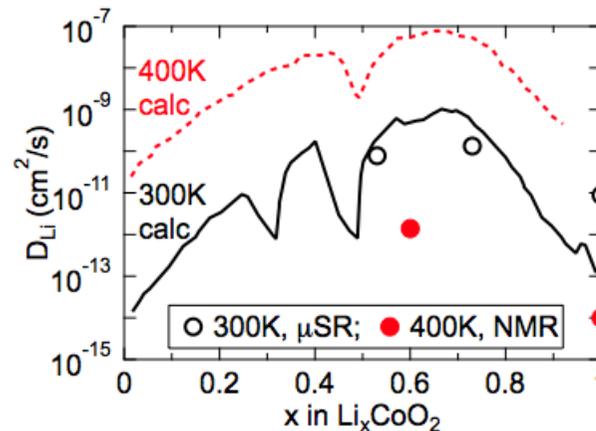
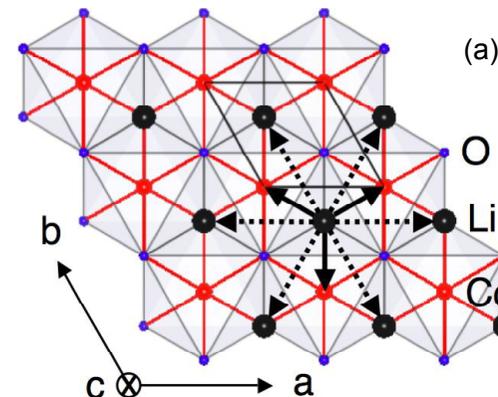


K.Nakamura *et al.*,  
Solid State Ionics  
177, 821(2006).



高温での減少は  
Li拡散が速過ぎ  
るため  
( $\nu/\Delta \gg 1$ )

Li-NMRの共鳴線幅は150K付近で急激に減少→Li拡散開始  
→ $\mu\text{SR}$ の $\nu$ の増加もLi拡散による

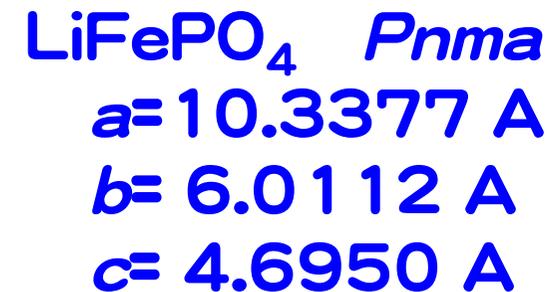
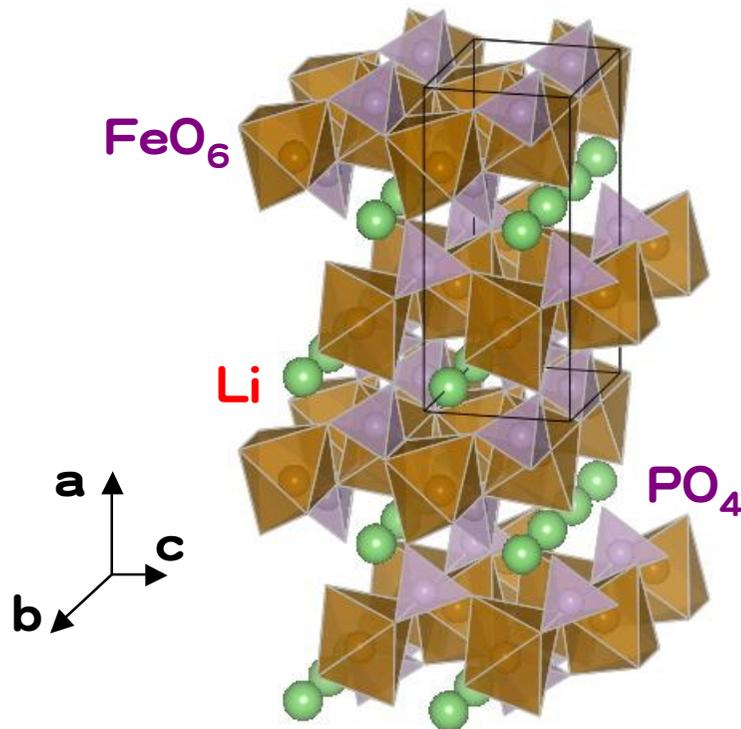


JS *et al.* PRL 103, 147601 (2009)

欠陥拡散モデルで $\nu$ から見積もった自己拡散係数( $D_{\text{Li}}$ )は、第1原理計算予測にほぼ対応する。

## 目的

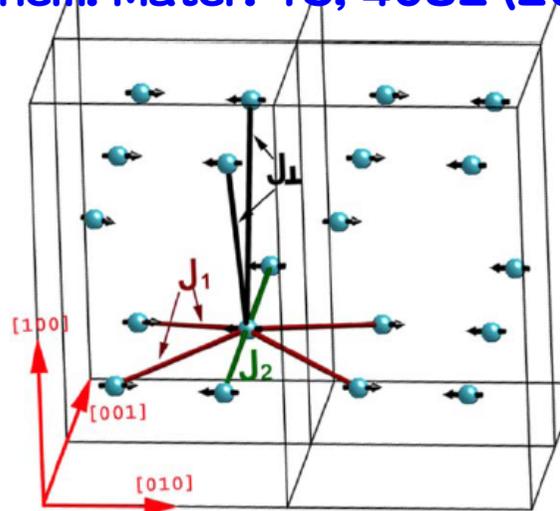
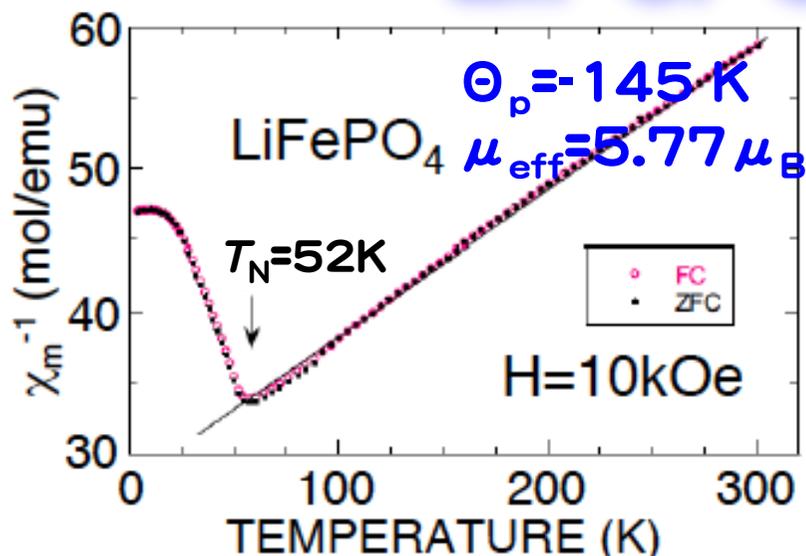
- ・オリビン は  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  の鉱物名。
- ・オリビン構造の  $\text{LiFePO}_4$  は、Li電池の正極材料として研究されている。
- ・高温過充電状態(=Li欠損状態)でも安定で、酸素を放出しない→安全な電池を実現できる



- ・4個の  $\text{FeO}_6$  が  $\text{PO}_4^{3-}$  と結合した骨格構造を作り、トンネル内にLiが位置する。
- ・ $\text{LiMnPO}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiNiPO}_4$  も同様の構造で、電池材料として研究されている。

# LiFePO<sub>4</sub>の低温磁性

Chem. Mater. 15, 4082 (2003)



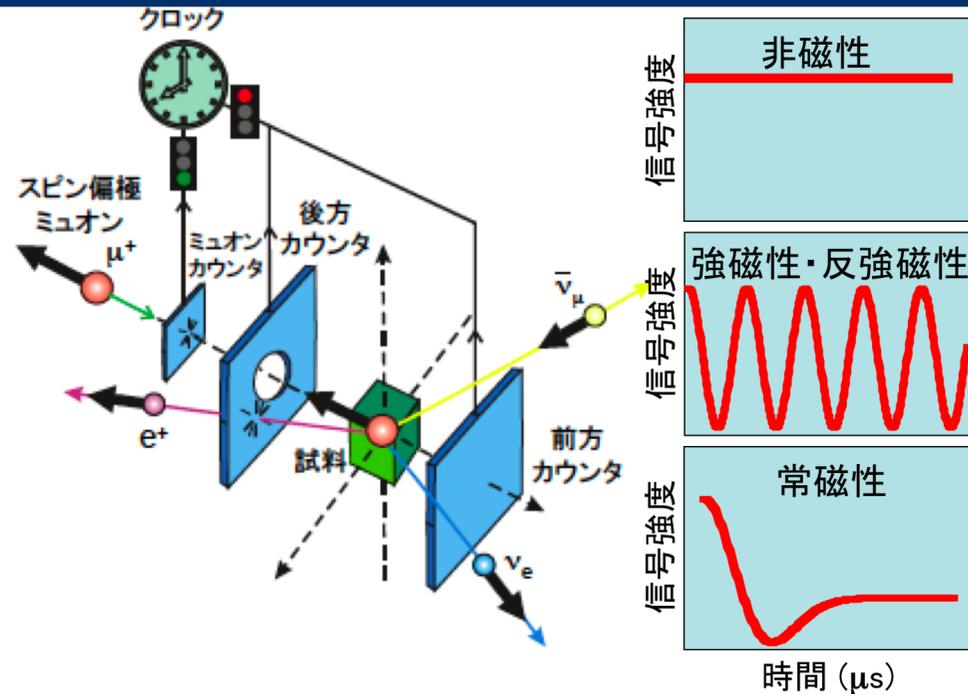
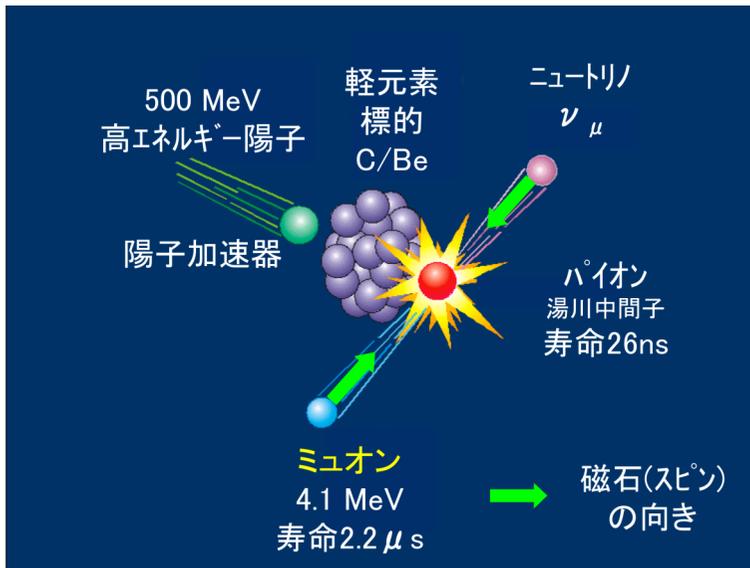
- $T_N=52\text{K}$ の反強磁性絶縁体；中性子散乱で磁気構造解析済み。

# LiFePO<sub>4</sub>のLi拡散

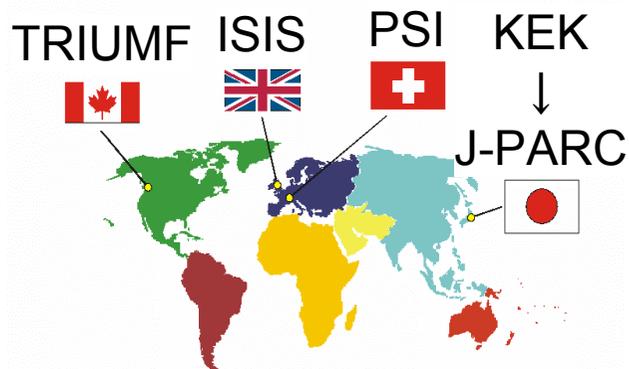
- 電気化学測定： $\tilde{D}_{\text{Li}}=1.8 \times 10^{-14} \text{ --- } 7.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
- Li-NMR： $\text{Fe}$ モーメントの影響で不明
- メスバウアー： $D_{\text{Li}}=8 \times 10^{-13} \text{ --- } 3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$
- 第1原理計算： $D_{\text{Li}} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$

信頼できる $D_{\text{Li}}$ の値が不明→材料固有の電池性能は？

# μSRの測定原理



ミュオン素粒子の生成  
 $m_\mu \sim 200e$ ,  $S=1/2$



ミュオン生成工場(陽子加速器施設)

ミュオンスピン回転/緩和( $\mu$ SR)法

- 局所磁気プローブ (数10格子)
- 電子磁性も核磁性を検出  
縦磁場測定により分離可能
- 零磁場測定
- 磁性相の体積分率が分かる

# 実験

低温磁性(2010)

高温拡散(2010.12, 2011.02)



TRIUMF(直流ビーム)



J-PARC(パルスビーム)

低バックグラウンド用試料ホルダー

高温用Ti製試料セル



試料 :  $\text{LiMPO}_4$  粉末 約0.5g

M=Mn, Fe, Co, Ni

温度: 1.7-150 K

試料 :  $\text{LiMPO}_4$  粉末 約2g

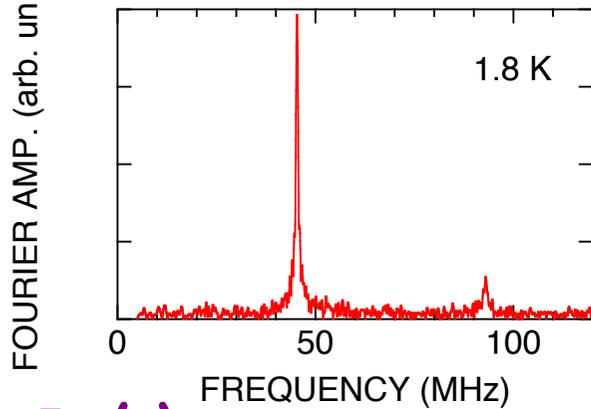
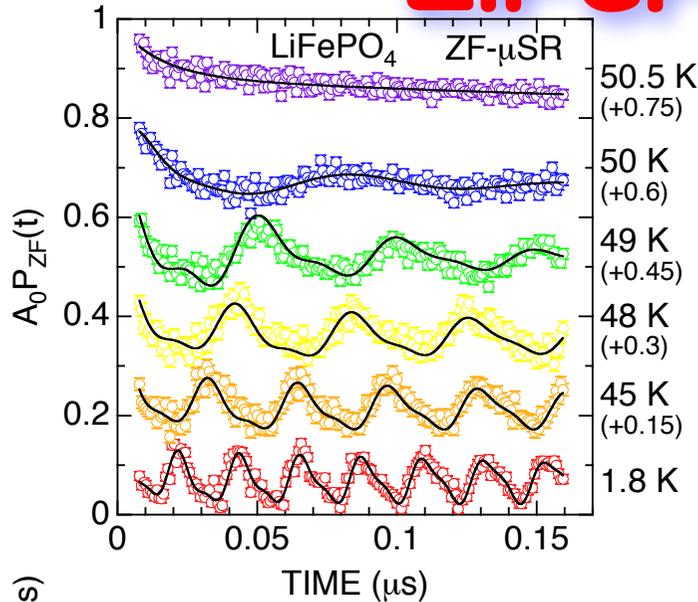
M=Mn, Fe, Co, Ni

温度: 100-500 K

# 低温磁性

# LiFePO<sub>4</sub>の低温磁性

PRB84, 054430 (2011)



中性子のAF構造で  
内部磁場を解析する  
と、 $\mu_{\text{ord}} = 2.9 \mu_B$

中性子では  
 $\mu_{\text{ord}} = 4.2 \mu_B$

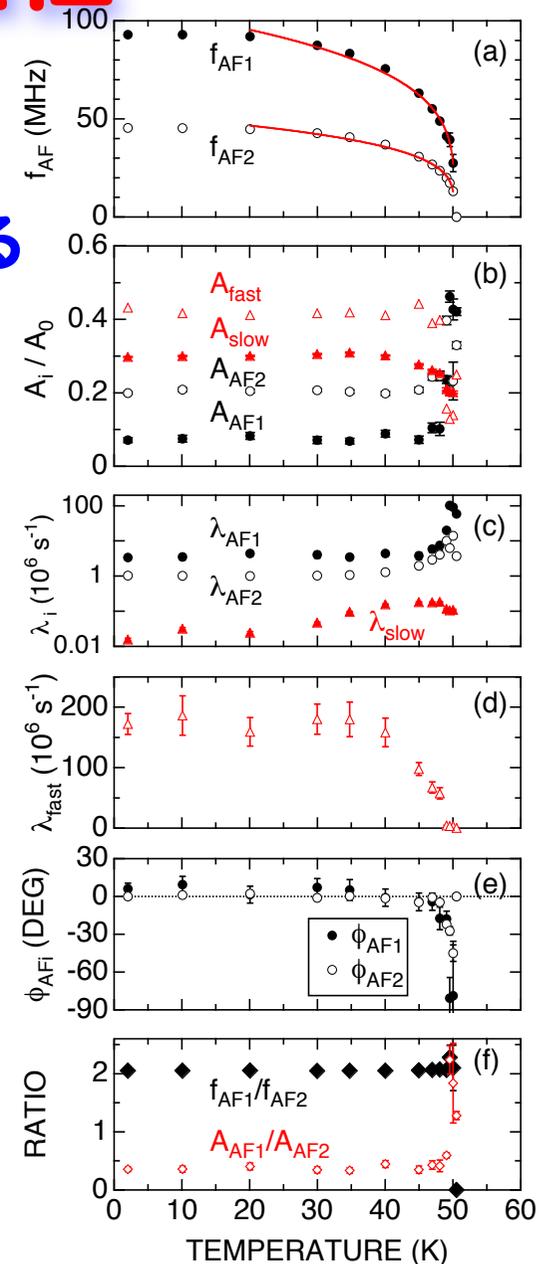
時間窓の相違

$$A_0 P_{ZF}(t) = \text{3つのミュオンサイト}$$

$$A_{AF1} \cos(2\pi f_{AF1} t + \phi_{AF1}) \exp(-\lambda_{AF1} t)$$

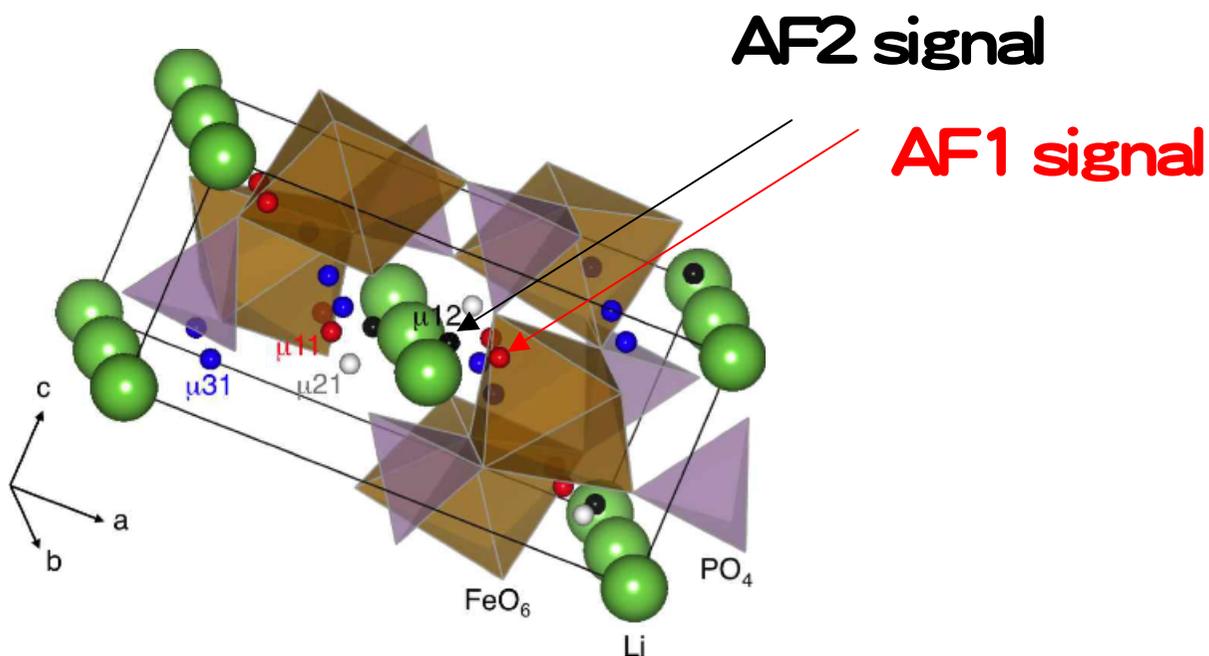
$$+ A_{AF2} \cos(2\pi f_{AF2} t + \phi_{AF2}) \exp(-\lambda_{AF2} t)$$

$$+ A_{\text{fast}} \exp(-\lambda_{\text{fast}} t) + A_{\text{slow}} \exp(-\lambda_{\text{slow}} t)$$

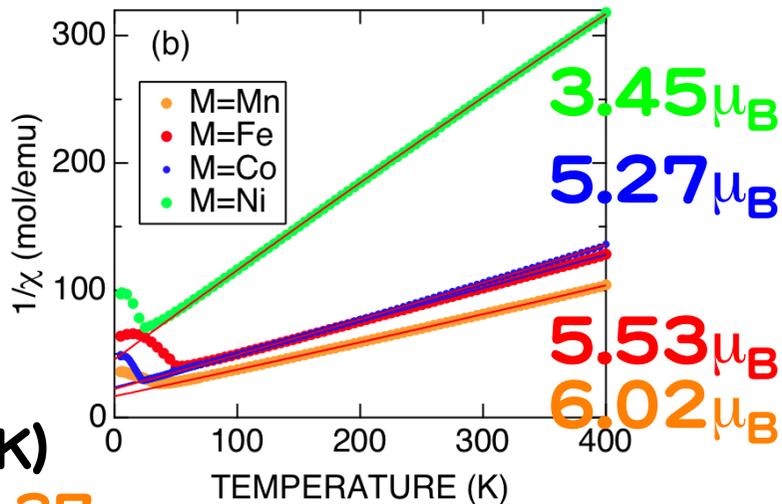
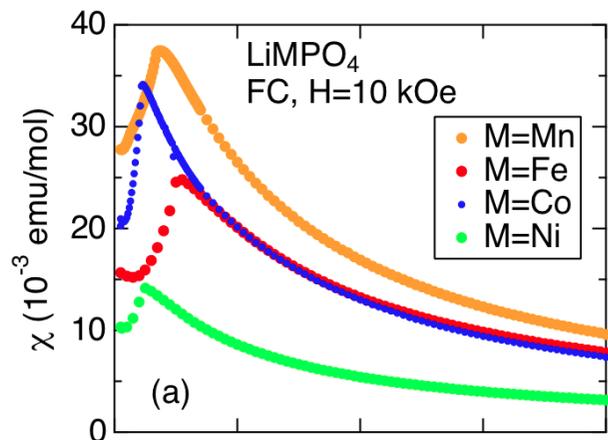


# LiFePO<sub>4</sub>のミュオン位置

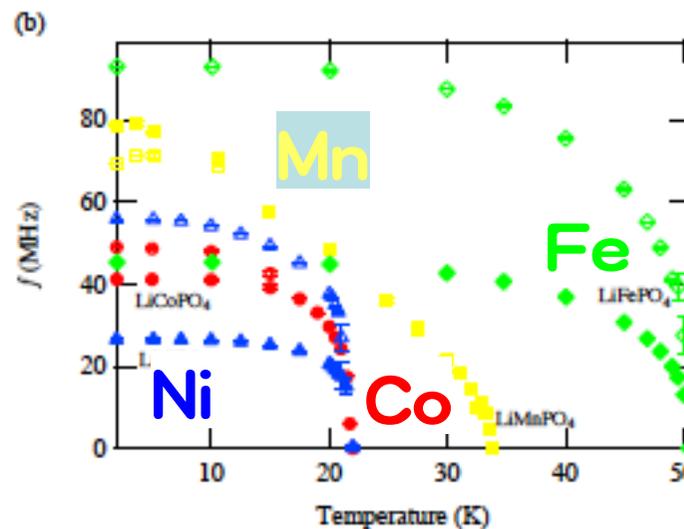
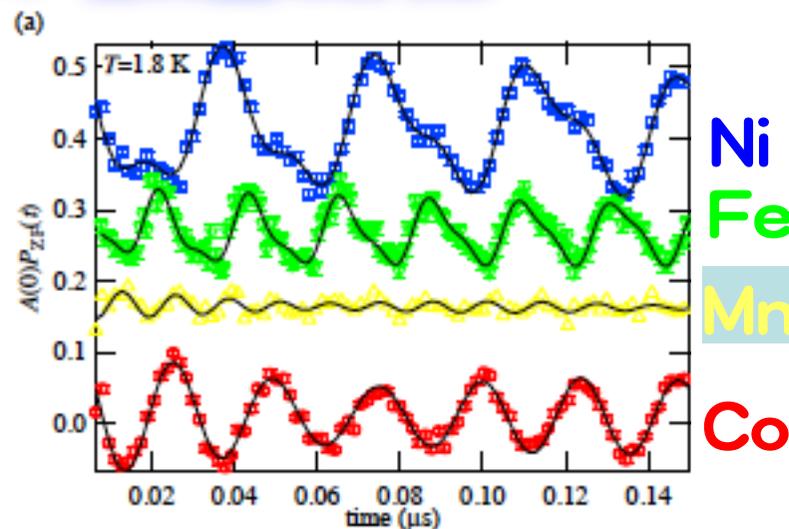
Site	Nearest O site (x,y,z)	(x,y,z)	$d_{\mu-Fe}$ (Å)	$H_{AF}$ (Oe/ $\mu_B$ )	$f_{AF}$ (MHz/ $\mu_B$ )	$E$ (eV)	$\Delta$ ( $\times 10^6$ s <sup>-1</sup> )	$\Delta^{FePO_4}$ ( $\times 10^6$ s <sup>-1</sup> )
$\mu 11$	O1 (0.0971,0.2500,0.7428)	(0.1225,0.3772,0.8679)	1.885	1991	26.99	-9.214	0.372	0.076
$\mu 12$	O1 (0.0971,0.2500,0.7428)	(0.0416,0.2500,0.9172)	2.501	1238	16.78	-9.119	0.490	0.076
$\mu 21$	O2 (0.4573,0.2500,0.2067)	(0.3901,0.2500,0.3599)	2.129	1803	24.44	-11.176	0.265	0.061
$\mu 31$	O3 (0.8340,0.9536,0.7149)	(0.8146,0.0404,0.8914)	2.154	1800	24.39	-10.788	0.202	0.065



# LiMPO<sub>4</sub>の低温磁性



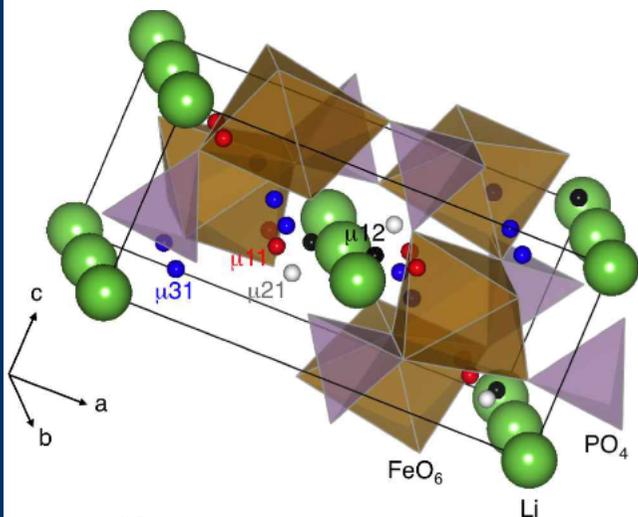
$T_N$  (K)  
Mn, 37  
Fe, 52  
Co, 25  
Ni, 23



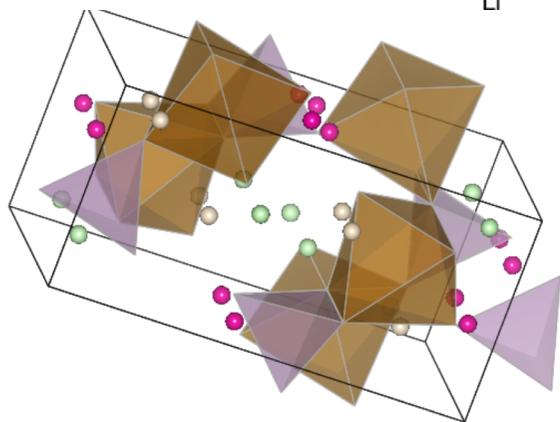
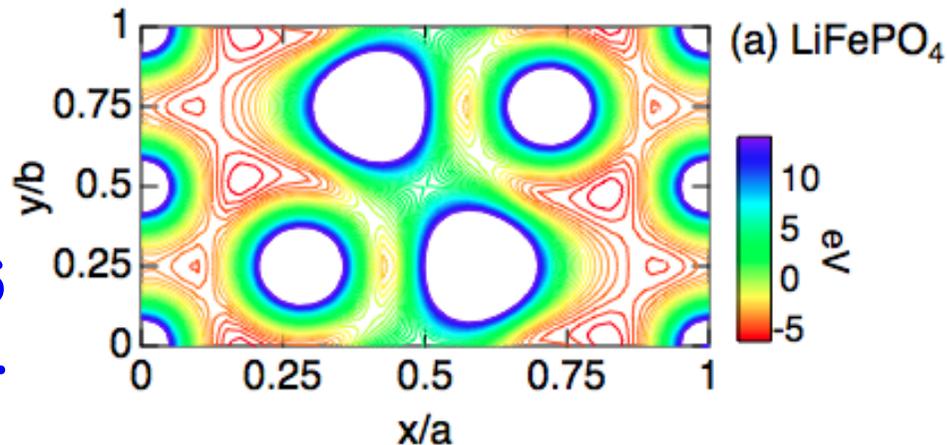
M=Mn, Co, Niでも、 $T_N$ 以下で2つの振動数が観測された。  
またLiMnPO<sub>4</sub>では、速い緩和成分が主成分だった。

# 高温拡散

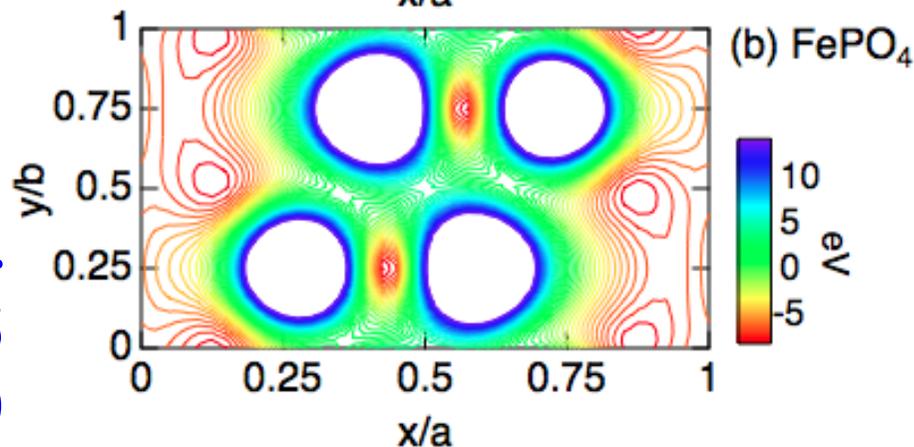
# LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub>のLi<sup>+</sup>とμ<sup>+</sup>の安定度



μ<sup>-</sup>O (eV)  
 -9.214  
 -9.119  
 -11.176  
 -10.754

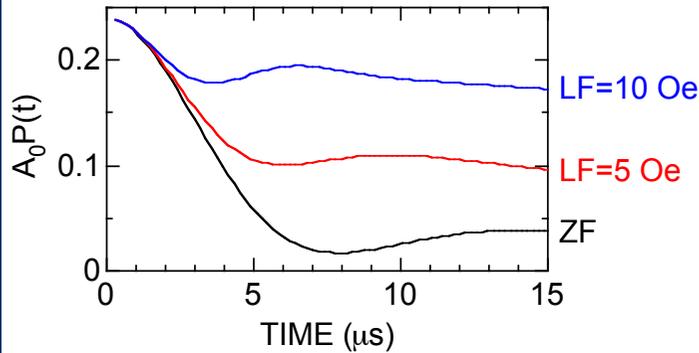


μ<sup>-</sup>O (eV)  
 -11.794  
 -12.315  
 -11.389



Li<sup>+</sup>よりもO<sup>2-</sup>近傍のμ<sup>+</sup>の方が静電的には安定

# 核磁場と電子磁場の分離

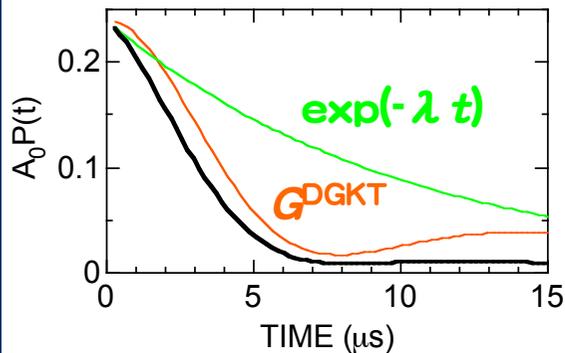


## 1) 核磁場のみ

$$A_0 P_{ZF}(t) = G^{DGKT}(\Delta, \nu, t, H_{LF})$$

$$\Delta = 0.24 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = 0.08 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$



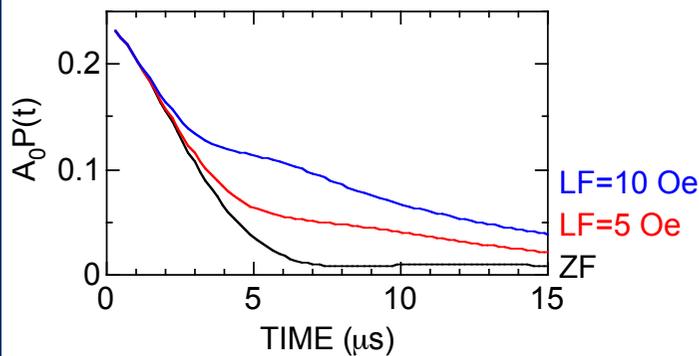
## 2) 電子磁場が重畳

$$A_0 P_{ZF}(t) = G^{DGKT}(\Delta, \nu, t, H_{LF}) \exp(-\lambda t)$$

$$\Delta = 0.24 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$\nu = 0.08 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

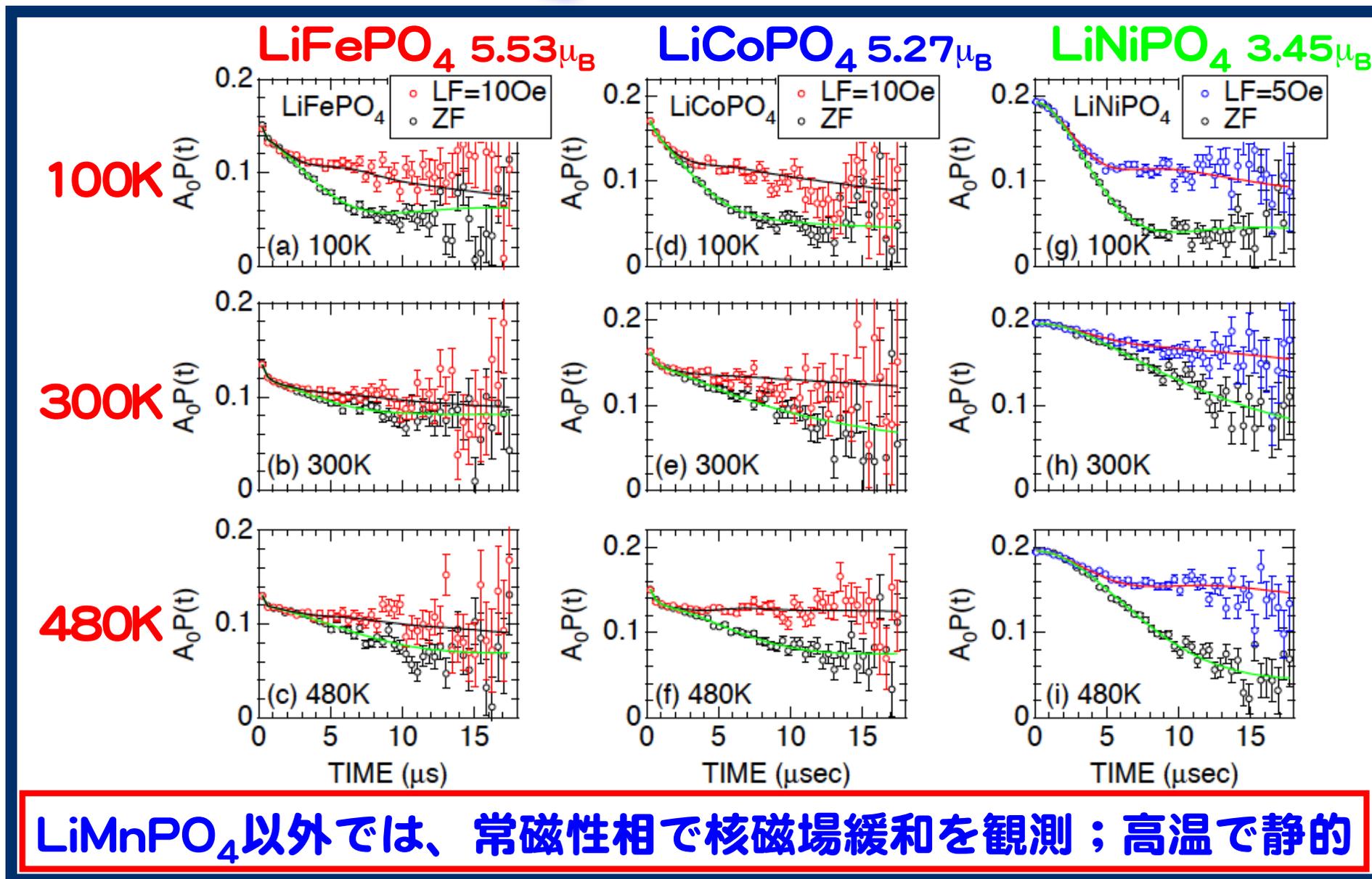
$$\lambda = 0.20 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$



弱い縦磁場(初期ミュオン・スピンと平行)を印加することにより核磁場と電子磁場の緩和への寄与を分離できる。

$M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ と変化させて、電子磁性の効果を知ることができる。

# LiMPO<sub>4</sub>の高温拡散挙動

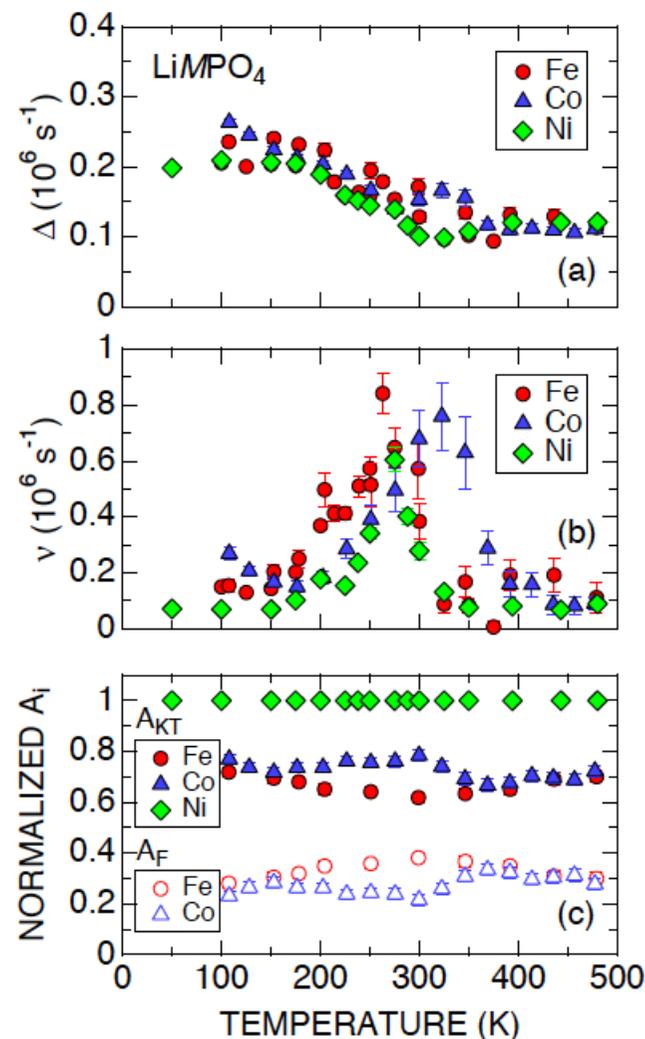


# LiMPO<sub>4</sub>の高温拡散挙動

零磁場と縦磁場スペクトルを、  
核磁場緩和と電子磁場緩和の和でフィット

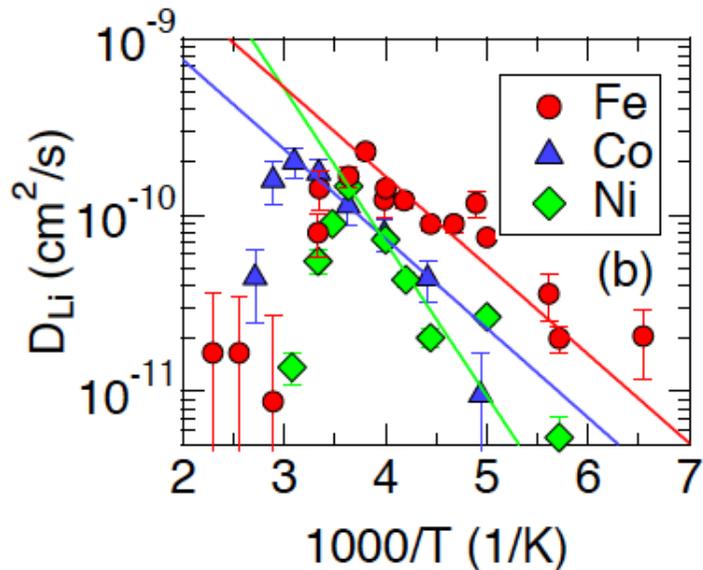
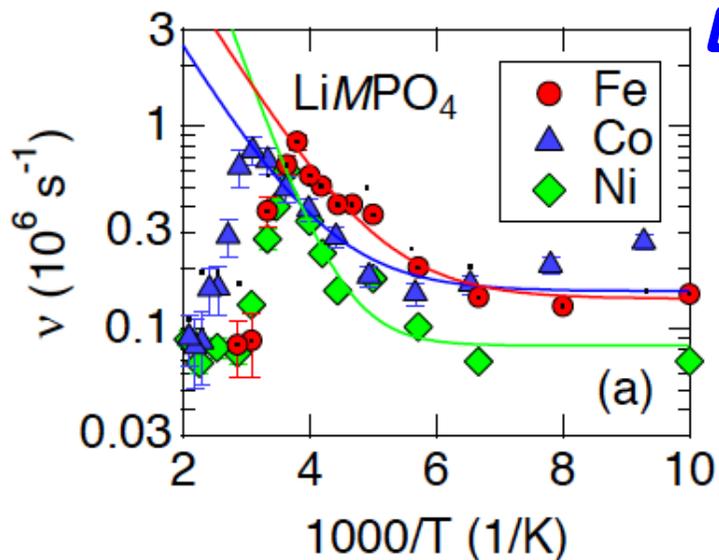
$$A_0 P_{LF}(t) = A_{KT} G^{DGKT}(\Delta, \nu, H_{LF}, t) \exp(-\lambda_{KT} t) + A_F \exp(-\lambda_F t)$$

- Δは300K付近以上でほぼ一定
- νは250-330Kで極大を示す
- 高温で静的になる
- ミュオン拡散とは考え難い
- νの増加はLi拡散による
- 高温で静的になるのはLi拡散が速くなり過ぎたため(ν ≫ Δ)



LiMnPO<sub>4</sub>以外では、常磁性相での核磁場揺動の増加を観測

# LiMPO<sub>4</sub>の拡散係数

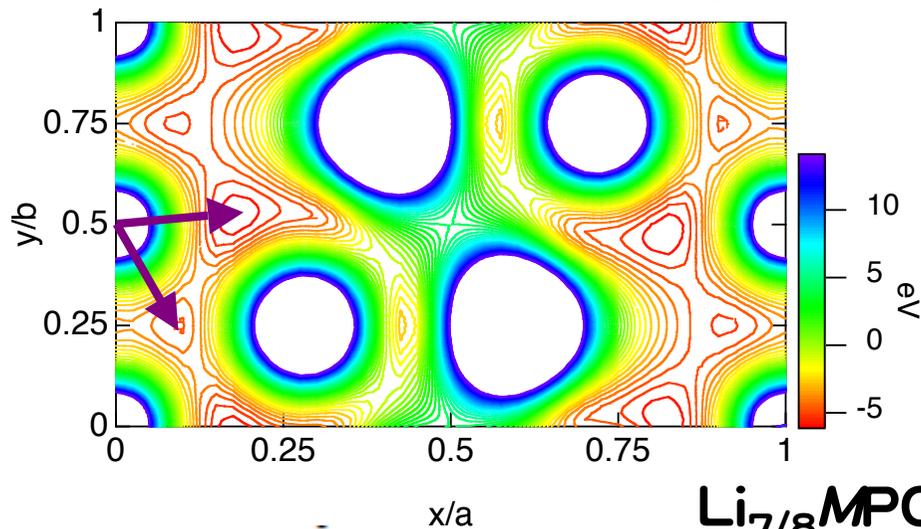


$$D_{Li} = \sum Z_{v,i} s_i^2 \nu / N_i$$

$N_i$ : 番目経路のジャンプサイトの数密度

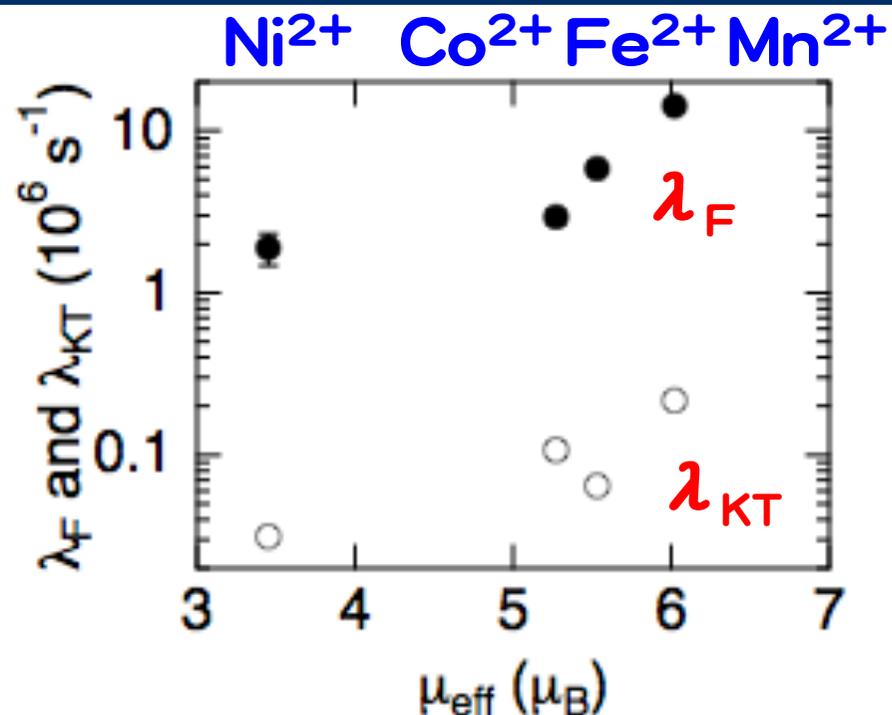
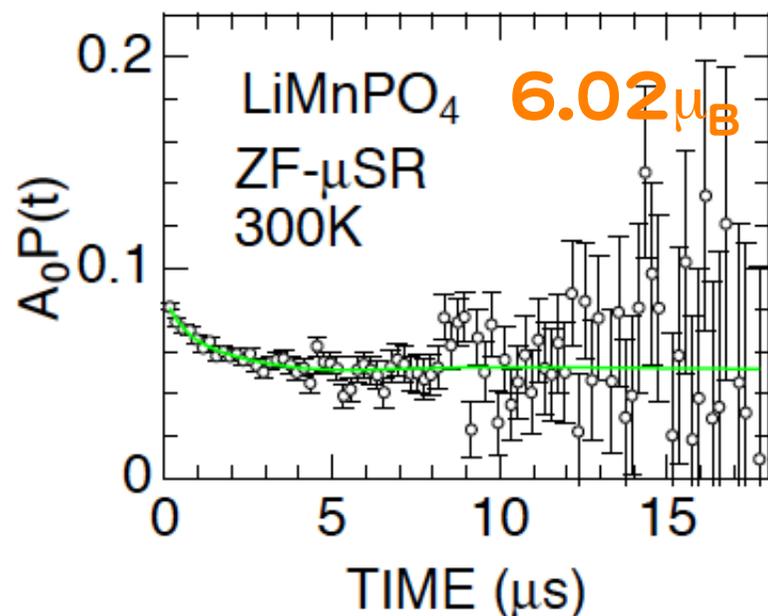
$Z_{v,i}$ : 番目経路のサイト欠陥率

$s_i$ : 番目経路のジャンプ距離



$M$	$D_{Li}$ at 300 K ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$E_a$ (eV)	$D_{Li}^{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$E_a^{\text{calc}}$ (meV)
Mn	-	-	$10^{-9}$	250
Fe	$3.6(2) \times 10^{-10}$	0.10(2)	$10^{-8}$	270
Co	$1.6(1) \times 10^{-10}$	0.10(1)	$10^{-9}$	360
Ni	$2.7(4) \times 10^{-10}$	0.17(2)	$10^{-5}$	130

# LiMnPO<sub>4</sub>の結果と電子磁場の影響



$$A_0 P_{LF}(t) = A_{KT} G^{DGKT} \exp(-\lambda_{KT} t) + A_F \exp(-\lambda_F t)$$

- LiMnPO<sub>4</sub>では電子磁場の揺らぎが大き過ぎて、核磁場緩和を観測できない。
- 電子磁場の効果は有効磁気モーメントと相関がある。

電子磁場の揺らぎが大きいと、常磁性相でも拡散観測は困難

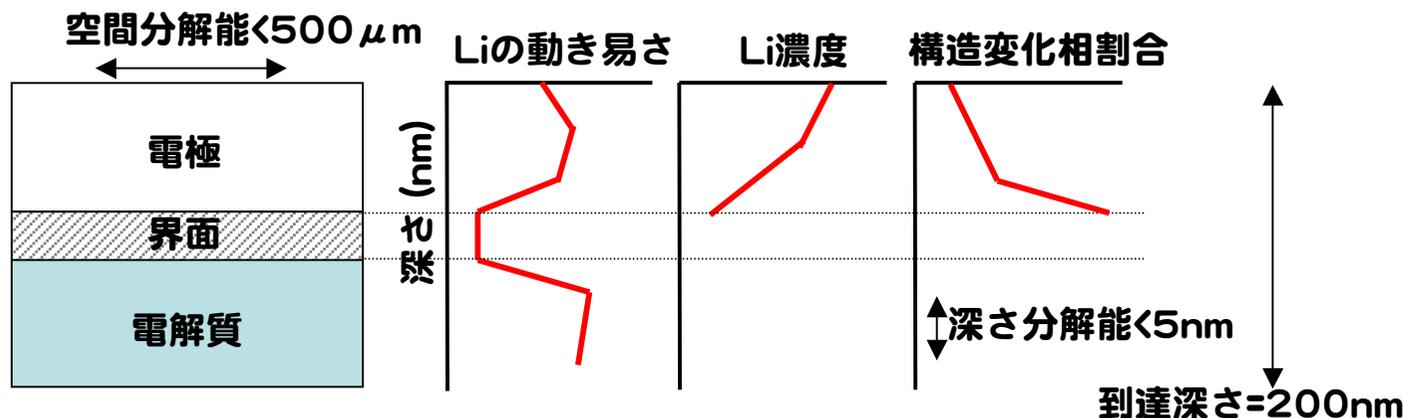
## まとめ

- 低温  $\mu$ SR測定で、 $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni}$ )の  $T_N$ 以下の静的磁気秩序を確認した。
- 高温  $\mu$ SR測定で、拡散挙動を見出した。
- $\text{LiFePO}_4$ で、これをLi拡散と仮定すると、拡散係数は電気化学測定で求めた値と第一原理計算の予測値の間に位置した。
- ただし電気化学・計算ともに  $D_{\text{Li}}$ を充電状態(Li欠損状態)で求めているので、対応を調べるためにはLi欠損試料の  $\mu$ SR測定が必要である。  
→2012年3月に実施予定

# 全固体電池への適用

・ミュオン測定により、遷移金属を含むLi化合物 (=Li二次電池電極材料) の磁性・構造・固体内Li拡散を測定できる。

・超低速ミュオン顕微鏡と組み合わせると、全固体電池の拡散係数・Li濃度・構造変化相の割合等を、深さ方向分布の形で明らかにできる→電解質/電極界面の情報を得る。



・超低速ミュオンビームが使えるようになるまでに、代表的な正極・負極・電解質材料の「Li拡散係数」や「Li濃度と磁性・構造」に関するデータベースを、従来ミュオンビームによるバルク測定で作成する。

本研究の一部は、**新学術領域研究23108003**の助成を受けて実施されました。

**終**