

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03872

研究課題名(和文) 同位体置換を利用した混合伝導体のリチウム自己拡散係数測定法の開発

研究課題名(英文) Development of methods for lithium self-diffusion coefficient measurements in mixed conductors using isotope exchange

研究代表者

桑田 直明 (Kuwata, Naoaki)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：00396459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池の正極材料は、イオンと電子が同時に固体中を移動する混合伝導体である。しかし、混合伝導体のリチウム拡散を調べることは困難であり、測定法は確立していなかった。本研究では正極内の 6Li が充放電により 7Li に置き換わることに着想を得て、二次イオン質量分析(SIMS)を用いた拡散係数測定法の開発と、拡散機構の解明を目的とした。研究の成果として、我々は三種類のイオン交換法を開発し、薄膜の $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 の拡散係数および、拡散機構を解明することに成功した。インターカレーション型の正極では、空孔拡散機構で温度・組成依存性が説明できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Lithium-ion battery electrode materials are mixed conductors which have significant conduction of both ionic and electronic. It is proved that a measurement of lithium diffusion coefficient in the mixed conductors is difficult, and the method for the diffusion measurement has not been established. The aim of this study is to develop the method to measure the tracer diffusion coefficient of the mixed conductors by using secondary ion mass spectrometry (SIMS), based on the idea that 6Li in the cathode material can be replaced with 7Li by electrochemical charge-discharge. As a result of this study, we succeeded to develop three kinds of ion-exchange methods and to clarify the diffusion coefficient of thin films $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$, LiMn_2O_4 and LiCoO_2 by using the developed methods. It has been found that the temperature and composition dependence of the diffusion coefficients in the intercalation electrodes are able to explain by vacancy diffusion mechanism.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：混合伝導体 拡散係数 空孔拡散機構 LiCoO_2 LiMn_2O_4 二次イオン質量分析 全固体電池 インターカレーション

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の正極として使われているコバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) は、リチウムイオンと電子が同時に固体中を移動する混合伝導体である。この混合伝導体中でのリチウム拡散は、電池の高速充放電を制限する重要な因子である。

しかし、混合伝導体中でのリチウム拡散係数を実験的に測定することは困難であることが知られており、これまで信頼できる測定方法は確立していなかった。電気化学的手法による拡散係数測定は、電池の構成部材(電解液や界面でのイオン・電子移動)を全て含む間接的な方法であるため、3~5桁以上のバラつきが報告されていた。その上、リチウムの濃度勾配によって駆動される化学拡散係数と、濃度勾配がなくても起こる自己拡散係数との違いを明らかにすることも困難であった。その他に、リチウムイオンの局所的な運動から拡散の情報を得る間接法として、NMR緩和、二次元交換NMR、ミュオンスピン共鳴、準弾性中性子散乱などが報告されている。それらの値は $10^{-8} \sim 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ と8桁にも及ぶ違いを示しており、局所的なリチウムの運動を観測することの困難を示していた。唯一、中性子ラジオグラフィによるトレーサー拡散実験が報告されているが、大型施設を必要とする実験である。

我々は、正極内のリチウムを ^6Li 同位体に置き換えて充放電を行うと、電解液に含まれる ^7Li に完全に置き換わることを見出し、二次イオン質量分析 (SIMS) で同位体比を定量できることを見出した。そこでこの手法を拡散係数測定に応用するテーマを着想した。

2. 研究の目的

本研究では、「同位体交換と SIMS 法を用いた新しいリチウム拡散係数測定法の開発および、混合伝導体中でのリチウム拡散係数測定と拡散機構の解明」を研究目的とした。混合伝導体中の拡散係数を実験的に明らかにすることにより、高速充放電を可能にする材料・デバイス設計の指針を確立することを目指した。具体的には、 ^6Li 同位体でラベルした固体電解質や正極材用を薄膜で作製し、イオン交換を利用して同位体比を変化させた。これを SIMS 分析することで、大型施設を利用することなく、実験室に設置可能な装置を用いて、これまで困難であったリチウムの自己拡散係数測定を可能にした。本研究では、固体電解質のアモルファス (α -) Li_3PO_4 、正極活物質の LiMn_2O_4 および LiCoO_2 を対象として、直接測定によりリチウム自己拡散係数を明らかにした。得られた拡散係数を用いて、拡散機構を解明し、さらには優れた電極材料の開発につなげる。

3. 研究の方法

初年度は同位体イオン交換と SIMS 測定を用いた拡散係数測定法を確立するために、モデル物質として $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ を用いた。2種類の異なるイオン交換法による拡散対の作製を試みた。それぞれ、拡散方程式を用いた解析を行い、トレーサー拡散係数を得る手法の確立を行った。さらに、拡散係数の温度依存性から活性化エネルギーを評価し、インピーダンス法と Nernst-Einstein 式により得られた伝導度拡散係数と比較して拡散機構を議論した。

二年目以降は、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 を対象として拡散係数測定を行った。初年度に確立した拡散対の作製と、拡散方程式による解析を行い、定比組成の LiMn_2O_4 の拡散係数の温度依存性を解明した。その結果、トレーサー拡散係数予想よりも大幅に小さく、活性化エネルギーは2段階あり、空孔拡散機構により支配されていると結論された。そこで、充放電中の拡散係数を明らかにするために、新たに、 Li を脱離した $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xCoO_2 の拡散係数を測定するための新しい手法、ステップイオン交換法を開発した。この手法を用いることで、拡散係数の Li 組成依存性を明らかにすることができた。さらに、空孔拡散機構により組成依存性も説明した。

4. 研究成果

初年度は、 $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ をモデル系として用い、拡散対の作製法と、拡散係数の解析法の検討を行った。本研究で開発した拡散対の作製方法を Fig. 1 に示す。(a)は溶液を用いたイオン交換法である。固体電解質である $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ は室温でも適度なイオン伝導度 ($4 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$) を示す。そのため、 ^6Li でラベルした $\alpha\text{-}^6\text{Li}_3\text{PO}_4$ 薄膜を、 ^7Li を含む溶液、 $^{nat}\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 、に浸すことで自然にイオン交換が行われる。(b)は溶液を使わず、真空中でイオン交換を行う方法(マスク法)である。 $\alpha\text{-}^6\text{Li}_3\text{PO}_4$ 薄膜の一部に、 $\alpha\text{-}^7\text{Li}_3\text{PO}_4$ 薄膜を堆積することで、薄膜内に同位体分布を作成した。

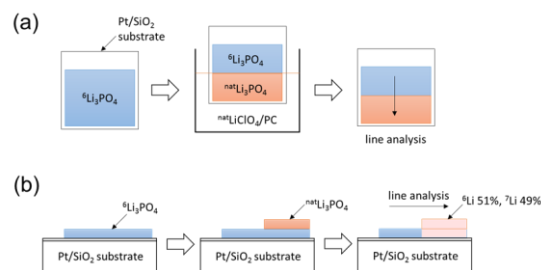


Fig. 1. 同位体イオン交換法の模式図。

この様にして作製した拡散対の SIMS マッピングの結果を Fig. 2 に示す。作製直後の薄膜(a)は、イオン交換法で作製されたもので、明瞭な ^6Li 部分と ^7Li 部分の境界を示す。

(b)は、この拡散対を 120°C で 24 時間熱処理したものである。同位体分布に広がりが生じ、この同位体プロファイル解析することにより、リチウムのトレーサー拡散係数 (D_{Li}^*) を決定した。

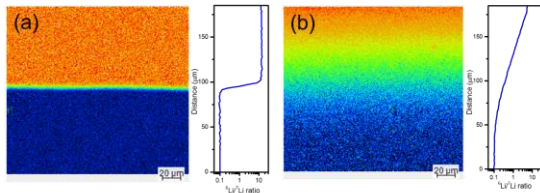


Fig. 2. a-Li₃PO₄ 薄膜の ⁶Li/⁷Li 拡散対の SIMS マッピング：(a)室温、(b)120°C 24 h。

Fig. 3 に SIMS で求めた D_{Li}^* の温度依存性を示す。拡散係数はアレニウスプロットで直線的に変化し、本研究で開発した測定法の信頼性が実証された。 D_{Li}^* は 25°C で 6.0×10^{-13} cm²/s、活性化エネルギーは 0.58 eV であった。イオン交換法とマスク法で、実験結果はよく一致した。次に、イオン伝導度測定から Nernst-Einstein 式を用いて計算した伝導度拡散係数 (D_σ) も同時に示す。 D_σ は D_{Li}^* よりもやや高い値を示した。ハーベン比 ($H_R = D_\sigma / D_{Li}^*$) は 0.55 ± 0.20 であった。これは Li イオン同士の共同運動を反映している。Li イオンの共同運動により、トレーサー拡散よりも電荷の拡散が大きくなることを示しており、高速イオン伝導体では一般的な現象である。高いイオン伝導性を示す物質では、イオン同士の共同運動を促進することが重要であることが分かった。

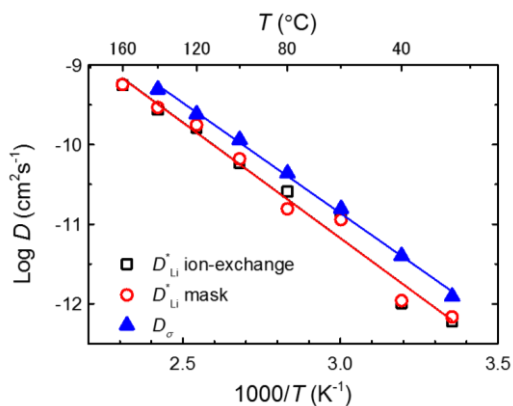


Fig. 3. 拡散係数 D_{Li}^* および D_σ の温度依存性 (アレニウスプロット)。

二年目以降は、確立した拡散係数測定法を LiMn₂O₄、LiCoO₂ に適用した。Fig. 4 に LiMn₂O₄ 薄膜の拡散対の作製方法を示す。定比組成の LiMn₂O₄ では、トレーサー拡散係数が非常に小さく、現実的な時間ではイオン交換が起こらない。そこで、3 極式のピーカーセルを用いて電気化学的に Li 脱離・挿入を行うことで

⁶Li を ⁷Li に置き換えることに成功した。この拡散対試料を分割し、それぞれ高温と低温で熱処理することにより、拡散係数の温度依存性を測定した。

作製した LiMn₂O₄ 薄膜の拡散対の SIMS マッピングの結果を Fig. 5 に示す。作製直後の薄膜(a)は、a-Li₃PO₄ と同様に明瞭な ⁶Li/⁷Li 境界を示す。(b)は、この拡散対を 300°C で 24 時間熱処理したものである。a-Li₃PO₄ よりも高い温度で同位体分布に広がりが生じ、解析からトレーサー拡散係数 D_{Li}^* を決めた。

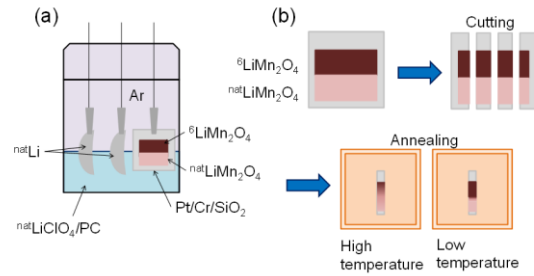


Fig. 4. LiMn₂O₄ 薄膜の ⁶Li/⁷Li 拡散対の作製方法。

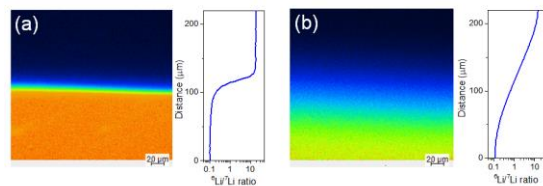


Fig. 5. LiMn₂O₄ 薄膜の ⁶Li/⁷Li 拡散対の SIMS マッピング：(a)室温、(b)300°C 24 h。

LiMn₂O₄ 薄膜の拡散係数 D_{Li}^* の温度依存性を Fig. 6 に示す。同時に中性子ラジオグラフィで得られた LiMn₂O₄ 焼結体の拡散係数の文献値 [1] を示す。200°C ~ 500°C の範囲で、 D_{Li}^* は直線を示し、500°C ~ 800°C では傾きを変化した直線を示す。薄膜と焼結体で D_{Li}^* の値が非常によく一致した。このことは、両者の拡散機構が同じであることを示している。低温側と高温側の活性化エネルギーは、それぞれ 0.52 eV と、1.1 eV であった。この 2 段階の活性化エネルギーは、空孔拡散機構により説明される。すなわち、リチウムイオンの拡散は空孔を介して行われる。高温側では内因性の空孔生成エンタルピーとリチウム移動の両方により 1.1 eV という高い活性化エネルギー値になる。低温側では不純物や定比組成のずれにより存在する外因性の空孔を利用してリチウムが移動するため、0.52 eV という低い活性化エネルギーとなる。トレーサー拡散係数を実測することで、リチウム電池の正極材料の空孔拡散機構を証明することに成功した。

低温側のトレーサー拡散係数を、室温まで外挿すると、25°C での拡散係数は 1×10^{-14}

cm²/s となる。これは文献での化学拡散係数の報告値と比較してかなり小さい。定比組成の LiMn₂O₄ では空孔の数が少なく、室温での拡散係数は非常に小さくなることを示す。空孔拡散機構が正しければ、Li を脱離することでトレーサー拡散係数が大きく上昇すると予想される。

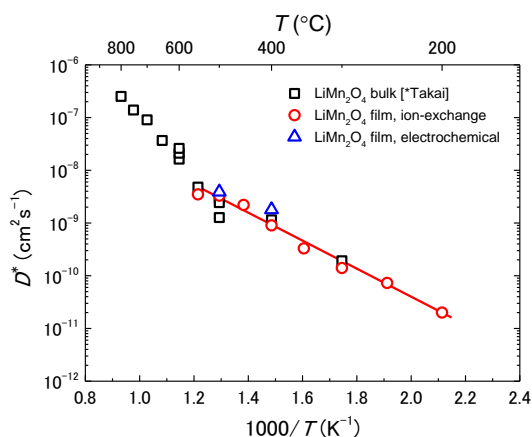


Fig. 6. LiMn₂O₄ 薄膜の拡散係数 D_{Li}^* の温度依存性 (○, △)。黒い□は焼結体 LiMn₂O₄ の文献値 [1]。

最後に、充放電中の拡散係数を明らかにするために、Li を脱離した正極の拡散係数を測定するための手法、ステップイオン交換法を開発した。この手法を用いて測定した Li_xCoO₂ のトレーサー拡散係数の組成依存性を Fig. 7 に示す。LiCoO₂ の定比組成の拡散係数は 10⁻¹⁷ cm²/s と極めて小さいが、Li を電気化学的に脱離することで、Li 空孔が導入され、拡散係数 D_{Li}^* は劇的に上昇することが見出された。

実験結果を考察するために、Li_xCoO₂ の構造変化や Li 同士の相互作用を無視し、理想的なインターカレーション化合物の空孔拡散機構を考える。このモデルでは、リチウムのジャンプは隣接するリチウムサイトが空孔である時のみ可能である。従って、 C_V を空孔のサイト分率とすると $D_{Li}^* \propto C_V = (1-x)$ となる。x は Li サイト分率であり、Li_xCoO₂ と表される。Fig. 7 の実線は上記の式を示しており、実験結果を驚くほど良く説明することが分かる。Li_xMn₂O₄ でも同様の結果が得られ、やはり空孔拡散機構で動力学的性質が決まっていることが明らかになった。

以上、本研究により、同位体交換と SIMS 法を用いた新しいリチウム拡散係数測定法の開発を行い、信頼できるリチウム拡散係数を得ることができた。この手法は a-Li₃PO₄、LiMn₂O₄、LiCoO₂ に適用され、それぞれの物質中の拡散機構を解明することができた。特に、インターカレーション型の正極では、空孔拡散機構で説明される温度依存性・組成依存性を示すことが明らかになった。Li_xCoO₂ のトレーサー拡散係数は Li 組成に依存して大きく変化し、Li 脱離後は約 2×10^{-12} cm²/s である

ことが分かった。さらに、トレーサー拡散係数と化学拡散係数の関係は熱力学因子を介して良く一致することも見出した。これらの知見は、優れた充放電特性を持つ材料開発に貢献すると考えられる。

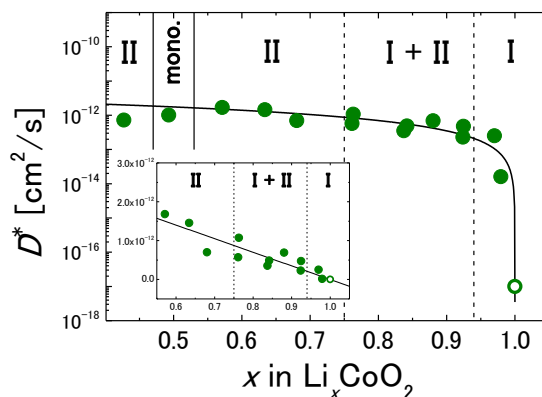


Fig. 7. Li_xCoO₂ 薄膜の拡散係数 D_{Li}^* の組成依存性。実線は空孔拡散機構による理論値。

[1] S. Takai, K. Yoshioka, H. Iikura, M. Matsubayashi, T. Yao, T. Esaka, *Solid State Ionics* **256** (2014) 93.

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)

- ① N. Kuwata, M. Nakane, T. Miyazaki, K. Mitsuishi, J. Kawamura, “Lithium diffusion coefficient in LiMn₂O₄ thin films measured by secondary ion mass spectrometry with ion-exchange method”, *Solid State Ionics*, 320 (2018) 266-271. 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.012>
- ② Y. Matsuda, N. Kuwata, J. Kawamura, “Thin-film lithium batteries with 0.3-30 μm thick LiCoO₂ films fabricated by high-rate pulsed laser deposition”, *Solid State Ionics*, 320 (2018) 38-44. 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.024>
- ③ Mikako Kato, Tetsutaro Hayashi, Gen Hasegawa, Xiaoli Lu, Takamichi Miyazaki, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Koji Kurihara, Junichi Kawamura, “Electrochemical properties of LiCoO₂ thin film surface modified by lithium tantalate and lithium niobate coatings”, *Solid State Ionics* 308 (2017) 54-60. 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.0>

- ④ Tetsutaro Hayashi, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, “High-power durability of LiCoO₂ thin film electrode modified with amorphous lithium tungsten oxide”, *Journal of Power Sources* 354 (2017) 41-47. 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.036>
- ⑤ N Kuwata, X Lu, T Miyazaki, Y Iwai, T Tanabe, J Kawamura, “Lithium diffusion coefficient in amorphous lithium phosphate thin films measured by secondary ion mass spectroscopy with isotope exchange methods”, *Solid State Ionics* 294 (2016) 59-66. 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.06.015>
- ⑥ T. Hayashi, T. Miyazaki, Y. Matsuda, N. Kuwata, M. Saruwatari, Y. Furuichi, K. Kurihara, R. Kuzuo, J. Kawamura, “Effect of lithium-ion diffusibility on interfacial resistance of LiCoO₂ thin film electrode modified with lithium tungsten oxides”, *Journal of Power Sources*, 305 (2016) 46-53. 査読有
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.075>

[学会発表] (計41件)

- ① 桑田直明, 河村純一, 薄膜電池にみる固体電池の材料化学: 5V リチウム電池と自己拡散係数, 新電池構想部会第99回講演会, 東京, 2017年 招待講演
- ② 桑田直明, 前田大輝, 中根正勝, 長谷川源, 宮崎孝道, 河村純一, “二次イオン質量分析法を用いた Li_xMn₂O₄ 薄膜のリチウム拡散係数の測定”, 第58回電池討論会, 福岡, (2017).
- ③ Naoaki Kuwata, Xiaoli Lu, Masakatsu Nakane, Gen Hasegawa, Daiki Maeda, Takamichi Miyazaki, Junichi Kawamura, “Lithium Diffusion Coefficient of Thin-Film Lithium Battery Materials Measured by Secondary Ion Mass Spectrometry”, 21th International Conference on Solid State Ionics (SSI-21), Italy, Padua, (2017).
- ④ Naoaki Kuwata, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, “High-Rate Pulsed Laser Deposition for Thin-Film

Solid-State Battery”, 21th International Conference on Solid State Ionics (SSI-21), Italy, Padua, (2017).

- ⑤ 長谷川源, 桑田直明, 宮崎孝道, 石垣範和, 河村純一, “Li_xCoO₂ 薄膜におけるLi自己拡散係数の組成依存性”, 日本物理学会 2017年秋季大会, 盛岡, (2017)
- ⑥ Naoaki Kuwata, “Diffusion coefficients in thin-film lithium battery materials measured by secondary ion mass spectrometry”, Mini-workshop on oxides and related materials, Sendai, (2016) Invited Lecture
- ⑦ 桑田直明, 芦小麗, 宮崎孝道, 河村純一, “二次イオン質量分析法を用いた a-Li₃PO₄ 薄膜のリチウム拡散係数測定”, 第42回固体イオニクス討論会, 名古屋, (2016).
- ⑧ X. Lu, N. Kuwata, T. Miyazaki, J. Kawamura, “Lithium Diffusion Coefficient of Amorphous Lithium Phosphate Thin Films Measured By Secondary Ion Mass Spectroscopy”, PRiME 2016 / 230th ECS Meeting, Hawaii, Honolulu, (2016).
- ⑨ N. Ishigaki, N. Kuwata, J. Kawamura, “Electrochemical Property of LiCoMnO₄ Cathode Thin Film Prepared By PLD and Oxygen Post Annealing”, PRiME 2016 / 230th ECS Meeting, Hawaii, Honolulu, (2016).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑田直明 (KUWATA, NAOAKI)
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授
 研究者番号: 00396459

(3) 連携研究者

河村純一 (KAWAMURA, JUNICHI)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号: 50142683

宮崎孝道 (MIYAZAKI, TAKAMICHI)
 東北大学・工学研究科・技術職員
 研究者番号: 20422090