

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19134

研究課題名（和文）同位体イオン交換SIMS法によるリチウムイオン電池材料の拡散機構の解明

研究課題名（英文）Study of diffusion mechanism in lithium-ion battery materials by SIMS with isotope ion-exchange method

研究代表者

桑田 直明（KUWATA, Naoaki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：00396459

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：同位体イオン交換とSIMS法を組み合わせることにより、リチウムイオン電池正極材料のトレーサー拡散係数を初めて明らかにした。この手法はLiCoO₂およびLiMn₂O₄薄膜に応用され、拡散係数の組成依存性から空孔拡散機構が支配的であることが解明された。LiCoO₂薄膜はc軸方向にもリチウム拡散を示し、粒界や反位相境界を介した拡散が示唆された。同位体拡散プロファイルから、拡散係数と交換速度の情報を得ることが出来た。電気化学測定と比較するために、混合導電体の理論に基づいた解析を行った。化学拡散係数は熱力学因子による増幅効果が大きいことが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

正極材料中のリチウム拡散はLiイオン電池の出力を決める重要な因子である。しかし、従来の電気化学測定法では、界面交換と拡散の問題が分離できず、バラバラの値が報告されていた。本研究で開発したトレーサー拡散測定法では、界面交換と拡散を分離して計測することができ、正確で信頼性の高い拡散係数を決定することができる。これらの研究は高速で充放電可能なLiイオン電池の開発につながり、エネルギー資源の高効率な利用に貢献するものである。

研究成果の概要（英文）：We clarified the tracer diffusion coefficient of Li-ion battery cathode materials by using isotope ion exchange methods and SIMS analysis. These methods were applied to LiCoO₂ and LiMn₂O₄ thin films. The compositional dependence of the diffusion coefficients indicates that the vacancy diffusion mechanism is dominant in these cathode materials. The LiCoO₂ films exhibited Li diffusion along the c-axis, which suggest diffusion kinetics through the grain boundaries and the antiphase boundaries. The isotope profiles provided information on diffusion coefficients and surface exchange rates. An analysis based on the theory of mixed conductors was performed to compare the electrochemical measurements. The thermodynamic factor strongly amplified the chemical diffusion coefficients.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：リチウムイオン電池 拡散係数 表面交換 SIMS 固体イオニクス 混合伝導体 空孔拡散 粒界

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は低炭素社会を実現するための鍵であり、現在も電気自動車等への応用が広がっている。リチウムイオン二次電池では、Fig. 1 に示すようにリチウムイオンが正極と負極を出入りすると同時に、電子は外部回路を通過して仕事を行う。ところが、正極と負極をリチウムイオンが出入りする機構の詳細、特にリチウムの拡散係数はよく分かっていなかった。その原因は拡散係数を求めるための優れた測定法が無いことであり、一般的な電気化学的手法では、拡散係数の測定値は 10000 倍以上のバラつきを示していた。

我々はこれまでに、PFG-NMR やイオン伝導度測定による正極材料の拡散測定を試みたが、電子スピンの磁性や電子伝導度に妨害されて、リチウムイオンの動きを捉えることは不可能であった。このような中、我々は固体酸化燃料電池の分野で良く用いられている酸素の同位体、 ^{18}O と ^{16}O のイオン交換と二次イオン質量分析 (SIMS) 実験に注目した。SOFC ではガス相と固体のイオン交換を行うが、Li イオン電池では溶液と固体の $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ イオン交換によって同様の実験が行えるのではないかと着想した[1-4]。

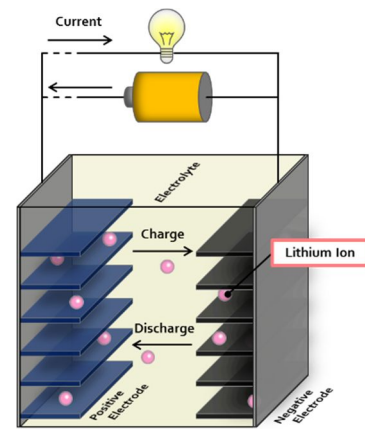


Fig. 1. リチウムイオン電池の動作原理。層状化合物の間をリチウムが出入りする。

2. 研究の目的

本研究の目的は、リチウムイオン電池の正極材料に適用可能な同位体イオン交換 SIMS 法を開発し、正極材料中の拡散係数および拡散機構を明らかにすることである。固体酸化物型燃料電池の分野では、よく知られている同位体イオン交換と SIMS 分析を組み合わせることで、これまで知られていなかったリチウム電池材料の拡散係数を測定する。また、拡散係数だけでなく固体/液体界面のイオン交換に関する情報を得る。それらの情報を混合導電体の非平衡熱力学に基づいて解析し、リチウムイオン電池材料の拡散の基礎を確立する。

3. 研究の方法

(1) 同位体 ^6Li でエンリッチした Li 電池用電解液の合成

正極材料 (LiCoO_2 、 LiMn_2O_4) からの Li 脱離は電気化学的に行った。この時、電解液とのイオン交換が行われるため、正極中の Li を ^6Li にエンリッチしたとしても、充電中に天然存在比に戻ってしまう。そのため、イオン交換に用いる電解液側を ^6Li 化する必要がある。 $^6\text{LiClO}_4$ を合成し、これをプロピレンカーボネート (PC) に溶解し、 ^6Li 電解液を調製した。

(2) 同位体交換

正極材料として、スピネル構造の LiMn_2O_4 薄膜および、層状構造の LiCoO_2 薄膜を用いた。電解液中で電気化学的に Li を脱離し、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.1 < x < 1.0$) 薄膜および Li_xCoO_2 ($0.4 < x < 1.0$) を作製した。この試料を ^6Li 電解液に部分的に浸して同位体イオン交換を行った。同位体交換時間を変化させることで、試料中の同位体量を変化させた。

(3) SIMS 測定

同位体交換した試料の $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ 比は二重収束型の SIMS により解析した。通常、SIMS の強度はマトリクス効果やイオン化効率の違いにより定量が難しいが、同位体比はそれらに影響されず、定量が可能である。拡散方程式の解を用いて同位体分布を解析し、拡散係数を得た。

4. 研究成果

4-1. LiMn_2O_4

Fig. 2 は、本研究で開発した「ステップ同位体交換法」[5]により作製した $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の SIMS ラインプロファイルを示す。イオン交換の結果、薄膜の面内方向に階段状の同位体プロファイルが観察された。 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜内の同位体濃度 $C(z, t)$ は、拡散方程式で記述される。

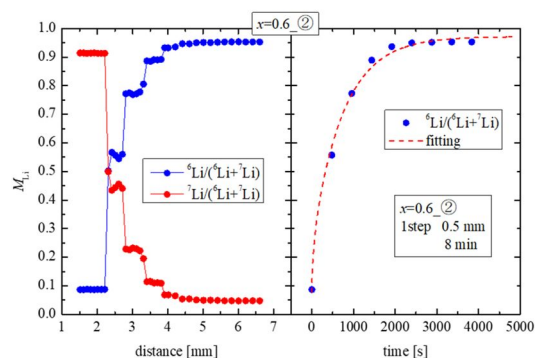


Fig. 2. 本研究で開発した「ステップ同位体交換法」により作製した $\text{Li}_{0.6}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の同位体プロファイル。交換時間をステップ状に変化させ、SIMS ライン測定により同位体比を得た。

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} \quad (1)$$

ここで、 t は時間、 D^* はトレーサー拡散係数、 z は膜厚方向の距離である。同位体交換は、拡散と表面交換の速さに依存する。ここで表面交換が速い拡散支配の過程であると仮定すると、式(1)の解から、薄膜内の同位体量は以下のように与えられる[6]。

$$\frac{M(t)-M_0}{M_S-M_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2 D^* t}{4L^2}\right) \quad (2)$$

ここで、 M_0 は初期量、 M_S は無窮時間後の同位体量である。この式を用いて Fig. 2 の実験結果をフィッティングし、 D^* を決定することが出来た。また、薄膜内に動かない Li^+ イオンが存在する場合、同位体比は95%に達しないはずである。実験結果は、薄膜中の Li が3000秒後に ^6Li に完全に置き換わったことを示しており、すべての Li^+ イオンが移動可能であることを示している。

Fig. 3 に、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の異なる Li 組成 ($0.23 < x < 0.94$) に対する同位体交換の結果を示す。化学量論的組成付近 ($x = 0.94$) での低い D^* は、空孔濃度が小さいことに関係している。

ここまで、拡散支配の過程を想定してきた。しかし、厳密には、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜と電解液との界面交換速度も考慮する必要がある。拡散と交換のどちらが支配的になるかについて、以下のパラメータが指標となる。

$$\Lambda = \frac{\alpha L}{D^*} \quad (3)$$

ここで、 L は膜厚である。 Λ が大きい場合、拡散支配であり、逆に Λ が小さい場合は交換速度支配となる。Butler-Volmer 式の低過電圧領域における電荷移動抵抗から推定される交換速度は $2 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ と推定された。膜厚 L を 230 nm 、 D^* を $3.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とすると、 Λ は 15 と計算される。この場合、拡散支配条件 ($\Lambda > 10$) を満たすことがわかった。ただし、 Λ がこの推定値よりもかなり小さい場合、交換支配になりうることに注意が必要である。

Li 組成がさらに $x = 1$ に近づくと、拡散は非常に遅くなる。この場合、SIMS 深さ分析が適用できる。Fig. 4 は、 3.5 V での $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1.0$) の SIMS 深さプロファイルを示す。試料は $^6\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 溶液中で 24 時間、同位体イオン交換を行った。バルク拡散と表面交換の両方を考慮した拡散方程式の解として、以下の式[6]

$$\frac{C(z,t) - C_0}{C_S - C_0} = \text{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D^*t}}\right) - \exp(hz + h^2 D^* t) \times \text{erfc}\left\{\frac{z}{2\sqrt{D^*t}} + h\sqrt{D^*t}\right\} \quad (4)$$

を用いて、深さプロファイルを解析した。ここで、 $h = \alpha/D^*$ は交換速度 α と D^* の比である。深さプロファイルは2種類の D^* と1種類の α でフィッティングし、速い成分は粒界拡散、遅い成分はバルク拡散と解釈した。それぞれ、 $D_{bulk}^* = 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $D_{gb}^* = 8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。より速い粒界拡散は、粒界近傍に多くの Li 空孔が存在するためと考えられる。交換速度は $9.0 \times 10^{-12} \text{ cm s}^{-1}$ であった。 Li 空孔の数が減少することで、拡散係数と交換速度の両方が減少する。

これらの実験から決定された $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の D^* の組成依存性を Fig. 5 に示す。挿入図は $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の相図を示す。相では、 Li が脱離されるにつれて、 D^* が急激に増加する。これは、 Li 空孔が増加することにより、隣接サイトへのジャンプが可能となったためである。理想的なインターカレーション化合物における空孔拡散機構を考えると、

$$D^* = (1-x)\rho d^2 \Gamma \quad (5)$$

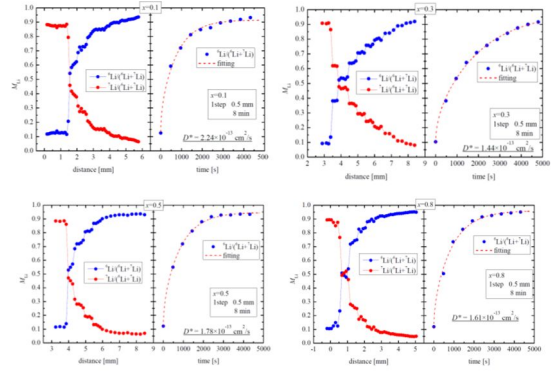


Fig. 3. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜の同位体プロファイルの組成依存性。 $x = 0.80$ から 0.1 の例を示す。どの組成でも式(2)の曲線で良くフィッティングされた。

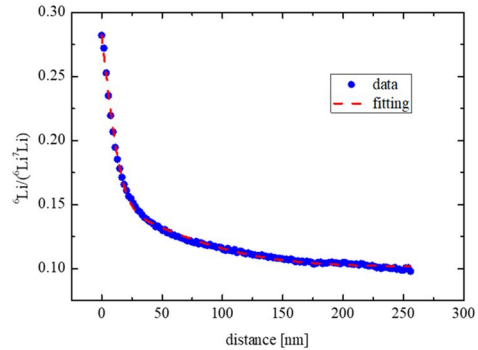


Fig. 4. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 薄膜 ($x = 1.0$) の同位体深さプロファイル。実線は、バルクと粒界拡散、交換速度を考慮した式(4)によるフィッティング曲線。

と表される。ここで、 ρ は副格子の対称性に依存する幾何学的因子、 d は隣接するサイト間のジャンプ距離、 Γ はジャンプ周波数である。Fig. 5の実線は、 $\rho d^2 \Gamma$ が一定であると仮定した場合の曲線を示している。0.7 < x < 1.0の単相領域での D^* は、空孔拡散機構で説明することができる。相では、 D^* はわずかに減少した。相、相、相の間の単純な違いは、それらの格子定数 (a : 8.25Å、 b : 8.16Å、 c : 8.04Å) である。格子定数の減少は短距離反発相互作用を増加させ、移動エネルギーを増加させる可能性がある。

4-2. LiCoO₂

層状構造のLiCoO₂は、最も有名なLiイオン電池の正極材料であり、2019年のノーベル賞でも話題になった[7]。LiCoO₂は高い安定性と高速充放電が可能な優れた材料である。しかし、LiCoO₂中でのリチウム拡散は未だによく理解されていない。本研究では、 c 軸配向したLiCoO₂薄膜を用いて、 c 軸方向の拡散係数を測定した。

Fig. 6は、ステップ同位体交換法で作製したLi_{0.84}CoO₂薄膜のSIMSラインプロファイルを示す。電位-組成プロットから3.915 VでのLi組成 $x=0.84$ を求めた。各ステップ位置での同位体交換時間は360秒である。実験データは式(2)を用いてフィットした。トレーサー拡散係数は、 $D^* = 4.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。

Fig. 7は、Li _{x} CoO₂薄膜の D^* の組成依存性を x の関数として示す。定比組成(0.94 < x < 1.0)に近い領域では、 D^* の値は 10^{-17} から $10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ へと劇的に変化した。この挙動は、LiMn₂O₄と同様に、空孔拡散機構によって説明できる。空孔拡散機構では、Li⁺イオンは隣接するサイトが空孔である場合のみジャンプすることができる。その場合、 D^* は(1- x)に比例する。Fig. 7の実線は空孔拡散機構のモデルを示しており、実験結果とよく一致している。

注目すべきは、ここで得られた D^* の値は c 軸方向の拡散を表しており、 ab 面に平行な拡散よりも遅いと考えられることである。実際、NMRおよびミュオンスピン緩和実験では、はるかに大きな拡散係数が報告されており、 ab 面内での速い拡散を示唆している。

層状構造のLiCoO₂では、CoO₂層を直接貫通する c 軸方向のリチウムイオン移動のエネルギー障壁は、DFT計算により非常に高い(6.8eV)と予想された。一方、CoO₂層に沿った面内のリチウムイオン移動のエネルギー障壁は低い(0.3eV)と予想される。したがって、 c 軸方向の拡散経路として、結晶粒界や反位相境界などの欠陥を考える必要がある。

Fig. 8は、反位相境界(APB)の拡散のモデルを示している。(100)面に沿ったAPBは、Li層が連続して下向きにつながる通路と、酸素で区切られたギ

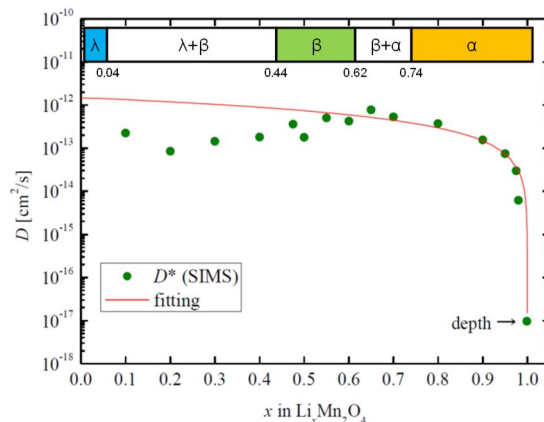


Fig. 5. Li _{x} Mn₂O₄薄膜の D^* の組成依存性。挿入図は、Li _{x} Mn₂O₄の相図である。実線は空孔拡散機構の曲線を示す。

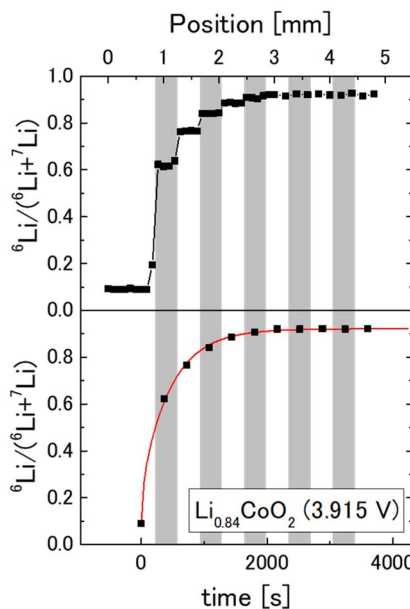


Fig. 6 同位体交換法で作製した c 軸配向Li _{x} CoO₂薄膜のSIMSラインプロファイルと、同位体量の時間依存性。

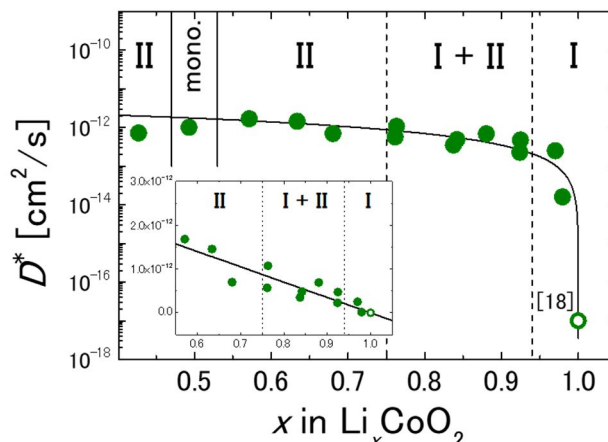


Fig. 7. Li _{x} CoO₂薄膜の D^* の組成依存性。挿入図は、 D^* と x の比例関係を示すため縦軸を線形にしている。実線は空孔拡散機構を仮定した理論式に基づく。

ギャップを有している。Li層の通路をLi⁺イオンが通過できると仮定すれば、c軸方向への拡散は起こりうる。ただし、Co層で区切られたギャップは通ることができない。従って、長距離のc軸方向拡散のためには、あるAPBから別のAPBにab面に沿った長距離移動を行う必要がある。したがって、Li⁺イオンは見かけよりも長い距離を拡散する必要があり、c軸方向の拡散係数はab面の拡散係数よりも桁違いに小さくなるだろう。

最後に、電気化学測定から得られた化学拡散係数とトレーサー拡散係数を比較した。化学拡散係数は、Potentiostatic intermittent titration technique (PITT)法で求めた。混合導電体の非平衡熱力学の理論に基づいて、化学拡散係数を化学ポテンシャル勾配(熱力学因子)で補正し、伝導度拡散係数 D_σ を得た。Fig. 9に D^* と D_σ の組成依存性を示す。両者は $0.45 < x < 1.0$ の広い組成範囲でよく一致した。従って、リチウムイオン電池の正極材料の拡散挙動は混合導電体の非平衡熱力学で良く記述されることが明らかになった。

まとめ

本研究により、同位体イオン交換SIMS法を正極材料に適用し、リチウムイオンのトレーサー拡散係数を初めて明らかにした。この手法は正極や薄膜に限らず、リチウムイオン電池材料に応用できる新手法である。トレーサー拡散による同位体プロファイルは、拡散と交換を組み合わせた理論式で解析できることが分かった。その結果、拡散係数と固/液界面の交換速度の情報を得ることが出来た。注意点は、拡散と交換速度のどちらが支配するかで結果の解釈が変わる点である。実験結果は混合導電体の非平衡熱力学に基づいて解析され、電気化学測定とよく一致することが明らかとなった。

参考文献

- [1] N. Kuwata, X. Lu, T. Miyazaki, Y. Iwai, T. Tanabe, J. Kawamura, *Solid State Ionics* **294** (2016) 59.
- [2] T. Hayashi, T. Miyazaki, Y. Matsuda, N. Kuwata, M. Saruwatari, Y. Furuichi, K. Kurihara, R. Kuzuo, J. Kawamura, *Journal of Power Sources* **305** (2016) 46.
- [3] M. Kato, T. Hayashi, G. Hasegawa, X. Lu, T. Miyazaki, Y. Matsuda, N. Kuwata, K. Kurihara, J. Kawamura, *Solid State Ionics* **308** (2017) 54.
- [4] N. Kuwata, M. Nakane, T. Miyazaki, K. Mitsuishi, J. Kawamura, *Solid State Ionics* **320** (2018) 266.
- [5] N. Kuwata, G. Hasegawa, D. Maeda, N. Ishigaki, T. Miyazaki, J. Kawamura, *Manuscript submitted for publication*.
- [6] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press (1979).
- [7] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* **15** (1980) (6) 783.

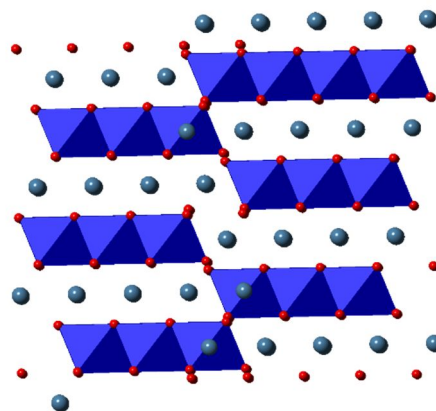


Fig. 8. LiCoO₂薄膜の(100)反位相境界のモデル図。Co層とLi層の繰返し周期が境界でずれる。

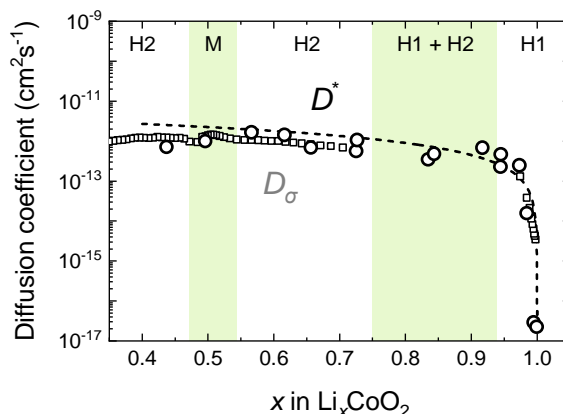


Fig. 9. Li_xCoO₂薄膜の D^* と D_σ の比較。 D^* の組成依存性は、PITTを用いて測定し、熱力学的因子で補正した。点線は空孔拡散モデルを示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Dorai Arunkumar, Kuwata Naoaki, Takekawa Reiji, Kawamura Junichi, Kataoka Kunimitsu, Akimoto Junji	4. 巻 327
2. 論文標題 Diffusion coefficient of lithium ions in garnet-type Li _{6.5} La ₃ Zr _{1.5} Ta _{0.5} O ₁₂ single crystal probed by ⁷ Li pulsed field gradient-NMR spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 18 ~ 26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Keiji, Musgrave Christopher S. A., Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Electrochemically Synthesized Tin/Lithium Alloy To Convert Laser Light to Extreme Ultraviolet Light	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 12422 ~ 12427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kim Sangryun, Oguchi Hiroyuki, Toyama Naoki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Otomo Toshiya, Arunkumar Dorai, Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi, Orimo Shin-ichi	4. 巻 10
2. 論文標題 A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-09061-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Matsuda Yasutaka, Kuwata Naoaki, Okawa Tatsunori, Dorai Arunkumar, Kamishima Osamu, Kawamura Junichi	4. 巻 335
2. 論文標題 In situ Raman spectroscopy of Li CoO ₂ cathode in Li/Li ₃ P ₀₄ /LiCoO ₂ all-solid-state thin-film lithium battery	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 7 ~ 14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kuwata Naoaki, Nakane Masakatsu, Miyazaki Takamichi, Mitsuishi Kazutaka, Kawamura Junichi	4. 巻 320
2. 論文標題 Lithium diffusion coefficient in LiMn ₂ O ₄ thin films measured by secondary ion mass spectrometry with ion-exchange method	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 266 ~ 271
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.012	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 桑田直明, 松田康孝, 長谷川源, 河村純一
2. 発表標題 高速製膜Li _x CoO ₂ 正極の薄膜電池特性と化学拡散係数
3. 学会等名 第21回 超イオン導電体物性研究会 (第70回 固体イオニクス研究会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑田 直明
2. 発表標題 PLD法を用いた電池材料の薄膜作製と基礎物性, および全固体薄膜電池への応用
3. 学会等名 「全固体薄膜電池の製造プロセスと積層、量産技術」セミナー (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoaki Kuwata, Yasutaka Matsuda, Gen Hasegawa, Norikazu Ishigaki, Takamichi Miyazaki and Junichi Kawamura
2. 発表標題 Thin-film solid-state batteries prepared by high-rate PLD and diffusion coefficient in the battery materials
3. 学会等名 16th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2018), (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑田直明, 松田康孝, 長谷川源, 河村純一
2. 発表標題 高速PLD製膜したLi _x CoO ₂ 正極の薄膜電池特性と化学拡散係数
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑田 直明, Dorai Arunkumar, 武川 玲治, 河村 純一, 片岡 邦光, 秋本 順二
2. 発表標題 カーネット型 LLZTO 単結晶の Li 自己拡散係数: パルス磁場勾配 NMR による測定
3. 学会等名 第59回 電池討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長谷川源、桑田直明、宮崎孝道、石垣範和、河村純一
2. 発表標題 Li _x CoO ₂ 薄膜におけるLi自己拡散係数の組成依存性
3. 学会等名 第43回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 前田大輝, 中根正勝, 宮崎孝道, 長谷川源, 石垣範和, 桑田直明, 河村純一
2. 発表標題 SIMSを用いたLi _x Mn ₂ O ₄ 薄膜におけるLi自己拡散係数測定
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 前田大輝、中根正勝、長谷川源、宮崎孝道、石垣範和、桑田直明、河村純一
2. 発表標題 Li _x Mn ₂ O ₄ 薄膜におけるリチウム拡散係数の組成依存性
3. 学会等名 第43回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 桑田直明	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 707
3. 書名 リチウムイオン電池における 高容量化・高電圧化技術と安全対策	

1. 著者名 桑田直明	4. 発行年 2018年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 178
3. 書名 全固体電池開発の現状と産業化へのアプローチ	

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----