

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550206

研究課題名(和文) 全固体薄膜リチウム電池技術を応用したイオン・電子伝導分離に関する基礎研究

研究課題名(英文) Separation of ionic and electronic conductivity using all-solid-state thin-film battery techniques

研究代表者

桑田 直明 (Kuwata, Naoaki)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00396459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：正極薄膜のイオン伝導度を研究するために、薄膜電池技術を応用した電子ブロッキング電極を作製した。正極材料のイオン伝導度は全固体二次電池の性能を制限する本質的な因子である。電子ブロッキング電極は、固体電解質薄膜とリチウム薄膜を用いて作製した。正極材料として、コバルト酸リチウム薄膜のイオン・電子伝導度を明らかにした。さらに、化学的リチウム脱離法により $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 薄膜を作製し、同手法を適用してイオン・電子伝導度を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have developed electron-blocking electrodes using thin-film battery techniques to investigate ionic conductivity of thin-film cathode materials. The ionic conductivity of the cathode materials are essential factor which limits the performance of solid-state batteries. The electron-blocking electrodes were prepared from solid electrolytes and lithium thin films. The ionic and electronic conductivity of a thin-film lithium cobalt oxide were investigated. In addition, lithium deficient  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  was prepared by chemical lithium extraction and the ionic and electronic conductivity was investigated by the same techniques.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：混合伝導体 リチウムイオン電池 イオン伝導度 拡散係数 全固体電池 電子ブロッキング電極 ノンストイキオメトリ パルスレーザー堆積法

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの高効率な利用を進めるため、高効率な二次電池の開発が求められている。全固体リチウム二次電池はリチウムイオン電池の容量・安全性・信頼性を抜本的に向上するために研究が行われている。

全固体二次電池の性能を決定する支配的な因子は、物質のイオン伝導・電子伝導度、および固体/固体界面での電荷移動抵抗である。ところが、リチウムイオン電池の応用的研究が広く行われているにもかかわらず、正極材料のイオン伝導度に関しては、計測方法が確立していない。

そこで本研究では薄膜電池技術を応用することで、イオンブロッキング電極と電子ブロッキング電極を作製し、混合導電体である正極材料の電子伝導とイオン伝導を分離することを提案した。

2. 研究の目的

本研究では、全固体電池の性能を決定する重要な因子である正極材料のイオン伝導度を電子伝導度と分離計測することを目的とした。そのために、薄膜電池の技術を応用したイオンブロッキング電極と電子ブロッキング電極の作製を行い、インピーダンス測定により伝導度測定を行った。さらに正極材料のリチウム組成によるイオン伝導度の変化を明らかにするため、リチウム脱離後のイオン伝導・電子伝導度測定を行った。

3. 研究の方法

本研究では、代表的な正極材料であるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) 薄膜を対象とした。固体電解質としてアモルファスリン酸リチウム ( $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ) 薄膜を用い、可逆電極としてリチウム ( $\text{Li}$ ) 薄膜を用いた。イオンブロッキング電極としては白金 ( $\text{Pt}$ ) 薄膜を用いた。図1に本研究で作製したイオンブロッキング電極と電子ブロッキング電極の模式図を示す。イオンブロッキング電極は  $\text{Pt}/\text{LiCoO}_2/\text{Pt}$  の構造を持ち、 $\text{Pt}$  は電子を通し、イオンをブロックするため、電子伝導を測定できる。一方、電子ブロッキング電極は  $\text{Li}/\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4/\text{LiCoO}_2/\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$  という構造を持つ。固体電解質である  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  が  $\text{Li}$  イオンのみを通し、電子をブロックするため、イオン伝導を測定することができる。イオン伝導度の測定は、交流インピーダンス法により行った。空気との反応を避けるため測定は真空中で行った。

$\text{LiCoO}_2$  薄膜、 $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  薄膜、 $\text{Pt}$  薄膜はパルスレーザー堆積 (PLD) 法により  $\text{SiO}_2$  ガラス基板上に作製した。 $\text{Li}$  薄膜は熱蒸着法により作製し、 $\text{Ar}$  置換したグローブボックス中で取り扱った。また、 $\text{Li}$  を脱離した  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  薄膜は、酸化剤  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  を用いた化学酸化を24時間行うことで作製した。

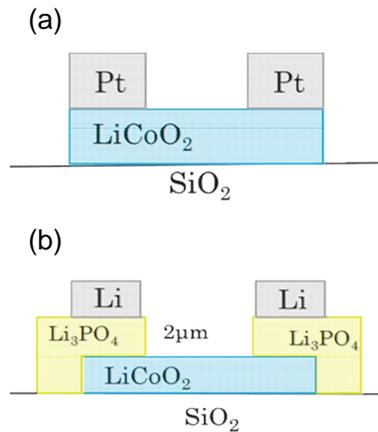


図1. イオンブロッキング電極(a)と電子ブロッキング電極(b)の模式図。

4. 研究成果

(1) イオンブロッキング電極

イオンブロッキング電極を用いた実験では混合導電体の電子伝導度を測定することが出来る。交流インピーダンス法により測定した  $\text{LiCoO}_2$  薄膜のボード線図を図2に示す。ボード線図は周波数に対してインピーダンスの絶対値  $|Z|$  と位相  $\theta$  をプロットした図である。抵抗に相当する部分では、位相が0に近づき、 $|Z|$  が一定値を示す。イオン伝導体の場合、イオンブロッキング電極では、低周波でブロッキング効果による  $|Z|$  の増大が見られるが、電子伝導体の場合は  $|Z|$  が一定値を示す。 $\text{LiCoO}_2$  薄膜は低周波で  $|Z|$  のブロッキング効果が見られないため、電子伝導性が大きい混合導電体であることが分かった。

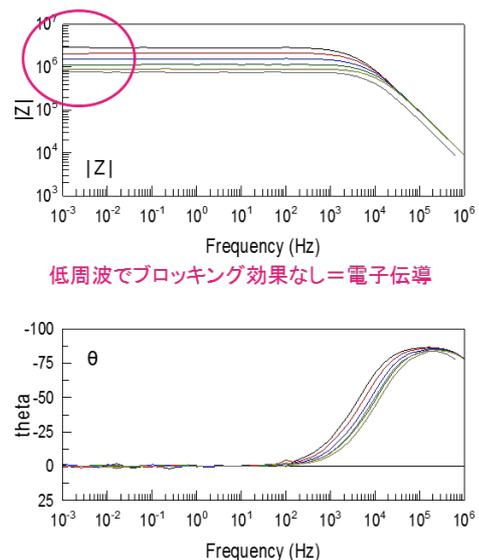


図2. イオンブロッキング電極を用いた  $\text{LiCoO}_2$  薄膜の交流インピーダンスプロット。複数の線は温度依存性を示す。

さらに、等価回路を用いたフィッティングによって抵抗  $R$  とキャパシタンス  $C$  を求めた。抵抗  $R$  から電子伝導度  $\sigma$  を計算し、温度に対

してプロットしたものを図3に示す。

LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の電子伝導度は室温で  $1.0 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  であった。作製された LiCoO<sub>2</sub> 薄膜は c 軸配向しており、伝導度の測定方向は a-b 面内方向である。単結晶の文献と比較すると、単結晶の a-b 面内の伝導度に近いことが分かる。温度減少とともに伝導度は減少し、半導体的挙動を示すことが分かり、過去の文献[1]とも一致した。

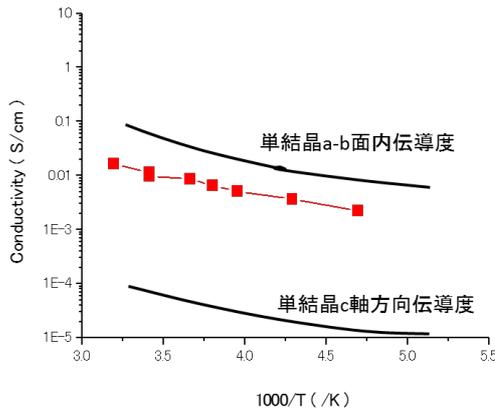


図3. LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の a-b 面内の電子伝導度と単結晶の文献値[1]との比較。

## (2) 電子ブロッキング電極

電子ブロッキング電極を用いた実験では、混合導電体のイオン伝導度を測定することが出来る。電子ブロッキング電極を用いて LiCoO<sub>2</sub> 薄膜のインピーダンス測定を行った結果を図4に示す。中周波領域 ( $10^3 \sim 1 \text{ Hz}$ ) では電子伝導による  $|Z|$  の一定領域が見られ、さらに低周波領域 ( $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ Hz}$ ) ではイオン伝導によるとみられる  $|Z|$  の変化が観測された。この領域では固体電解質  $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$  のイオン抵抗も重なる可能性があるが、抵抗は  $10^4$  程度であり、無視できる。

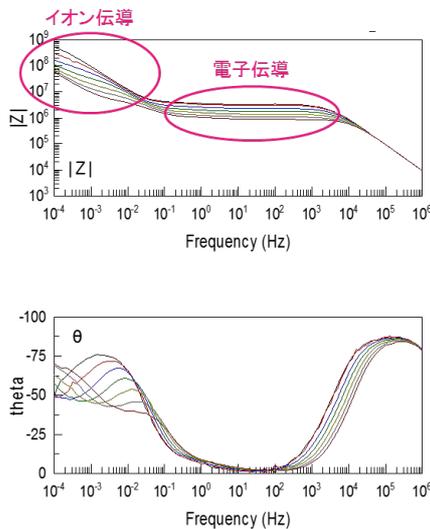


図4. 電子ブロッキング電極を用いた LiCoO<sub>2</sub> 薄膜の交流インピーダンスプロット。

等価回路を用いたフィッティングにより、電子抵抗  $R_e$ 、イオン抵抗  $R_i$ 、キャパシタンス  $C$  を分離して求めた。図5に LiCoO<sub>2</sub> 薄膜のイオン伝導度と電子伝導度の温度依存性を示す。伝導度の測定方向はやはり a-b 面内方向である。LiCoO<sub>2</sub> 薄膜のイオン伝導度は室温で  $2.8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$  であった。温度依存性から求めた活性化エネルギーは 0.31 eV である。また、Nernst-Einstein の式

$$\sigma = \frac{ne^2}{k_b T} D \quad (1)$$

から拡散係数  $D$  を計算すると、 $D = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  となった。これは偶然かもしれないが、電気化学的方法 (PITT 法など) により求められた化学拡散係数と近い値である。

電気化学的手法では、リチウム電池を充電しながら測定するため、Li 量は常に 1 よりも小さく、定比組成からずれたところで測定する必要がある。本研究では定比組成でのイオン伝導度を測定しており、Li 拡散のための空孔がほとんど存在しないため、イオン伝導度は小さくなると予想される。この結果の妥当性を評価するため、次に Li を化学的に脱離した  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  薄膜を作製し、そのイオン伝導度測定を行った。

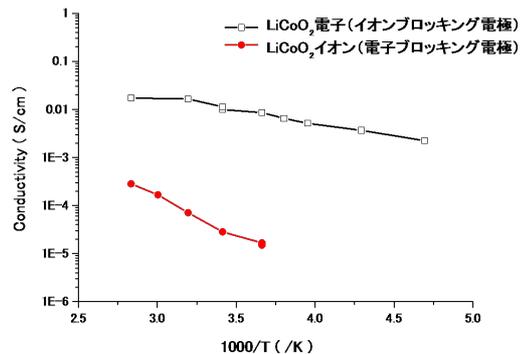


図5. LiCoO<sub>2</sub> 薄膜のイオン伝導度 ( ) と電子伝導度 ( ) の温度依存性。

## (3) Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> 薄膜の作製

LiCoO<sub>2</sub> の電子伝導度は、Li 量によって大きく変化することが知られている。これは Li 脱離に伴い価電子帯にホールが形成され、ホール伝導度が増加するためである。イオン伝導も同様に、Li 脱離によって Li サイトの格子欠陥が増加するため、増加すると考えられる。そこで、酸化剤  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  を用いて LiCoO<sub>2</sub> 薄膜から Li を脱離し、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  を作製した。

酸化剤の濃度と反応時間を制御することで目的の組成に制御することが出来ることが分かった。Li 脱離による構造変化は XRD と Raman 分光法により比較的簡単に確認することが出来る。図6と図7に  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  薄膜の XRD および Raman スペクトルの変化を示

した。XRD 測定からは c 軸方向 (006) 面の格子定数が Li 脱離に伴って増大していることが確認された。また、Raman 分光法からは  $A_{1g}$  振動モードの低波数側へのシフトと強度減少が確認された。これらの結果を過去の文献やその場 Raman 分光測定と比較することで Li 量の見積もりが可能となった。

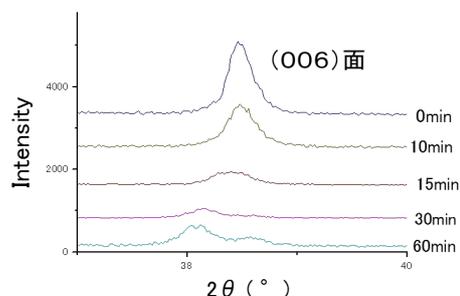


図 6. 化学的 Li 脱離による  $Li_{1-x}CoO_2$  薄膜の XRD 格子定数の変化。時間は反応時間。

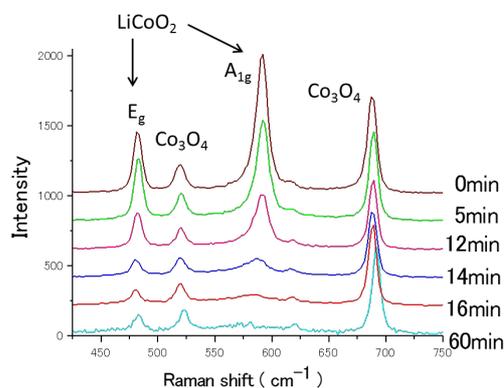


図 7. 化学的 Li 脱離による  $Li_{1-x}CoO_2$  薄膜の Raman スペクトルの変化。

#### (4) $Li_{1-x}CoO_2$ 薄膜のイオン・電子伝導度

Li を化学的に脱離して作製した  $Li_{0.9}CoO_2$  薄膜のイオン・電子伝導度の測定結果を図 8 に示す。比較のために  $LiCoO_2$  薄膜の結果もプロットしている。まず、電子伝導度については、Li 脱離によって大きく上昇し、約 100 倍の高い値を示した。室温の電子伝導度は  $2\text{ Scm}^{-1}$  である。Li 脱離によって  $Co^{3+}$  が  $Co^{4+}$  に酸化され、Co の作る価電子帯にホールが導入され、 $Li_{0.9}CoO_2$  のホール伝導度が増加したことを示している。

$Li_{0.9}CoO_2$  イオン伝導度については、 $LiCoO_2$  よりも少し増加していることが分かった。イオン伝導度は  $1.2 \times 10^{-4}\text{ Scm}^{-1}$  であり、活性化エネルギーは  $0.34\text{ eV}$  であった。Nernst-Einstein の式を利用して求めた拡散係数は  $D = 6.6 \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$  であった。

Li 脱離後の  $Li_{0.9}CoO_2$  の拡散係数は電気化学手法による化学拡散係数の値や、ミュオンスピン共鳴緩和法による拡散係数測定の値に近い。

しかし、Li 脱離後の  $Li_{0.9}CoO_2$  では電子伝

導度が非常に大きくなっているため、全体の抵抗が低下しており、インピーダンススペクトルに固体電解質の抵抗成分が大きく観測される。図 9 に電子ブロッキング電極を用いた場合の  $Li_{0.9}CoO_2$  薄膜の交流インピーダンスプロットを示す。電子伝導が大きくなり、抵抗が下がった結果、電解質 ( $\alpha\text{-Li}_3\text{PO}_4$ ) の抵抗が顕著に観測された。 $Li_{0.9}CoO_2$  のイオン伝導はさらに低周波側で観測された。今後の課題として、セル形状の改良による  $LiCoO_2$  抵抗の減少、セル形状の違いによる界面抵抗とバルク抵抗の分離、正極の Li 量のその場制御、等が挙げられる。

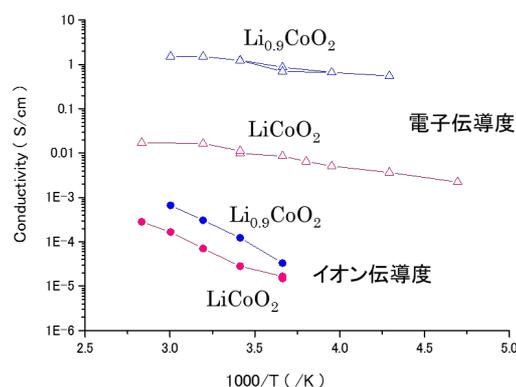


図 8. 化学的 Li 脱離による  $Li_{0.9}CoO_2$  薄膜と  $LiCoO_2$  薄膜のイオン・電子伝導度。

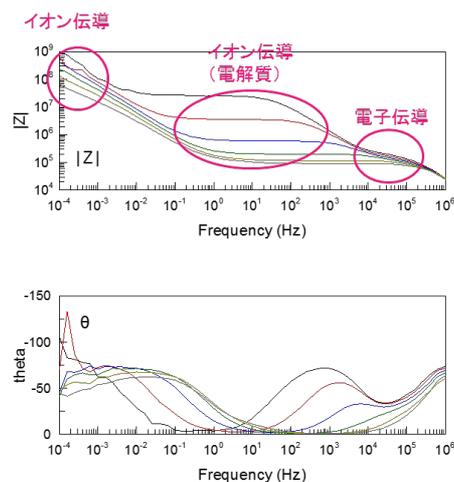


図 9. 電子ブロッキング電極を用いた  $Li_{0.9}CoO_2$  薄膜の交流インピーダンスプロット。

本研究を行った結果、薄膜電池の構造を利用した電子ブロッキング電極により混合導電体、特に  $LiCoO_2$  薄膜正極のイオン伝導度と電子伝導度を測定可能であることが初めて明らかとなった。

#### 参考文献

[1] Y. Takahashi, et al. "Anisotropic electrical conductivity in  $LiCoO_2$  single crystal." *Journal*

## 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 11 件)

1. Daichi Fujimoto, Naoaki Kuwata, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, Feiyu Kang, "Fabrication of solid-state thin-film batteries using  $\text{LiMnPO}_4$  thin films deposited by pulsed laser deposition" *Thin Solid Films* 579 (2015) 81-88. 査読有  
DOI: 10.1016/j.tsf.2015.02.041
2. Tetsutaro Hayashi, Jiro Okada, Eiji Toda, Ryuichi Kuzuo, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, "Electrochemical effect of lithium tungsten oxide modification on  $\text{LiCoO}_2$  thin film electrode" *Journal of Power Sources* 285 (2015) 559-567. 査読有  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.108
3. Naoaki Kuwata, Shota Kudo, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, "Fabrication of thin-film lithium batteries with 5-V-class  $\text{LiCoMnO}_4$  cathodes", *Solid State Ionics* 262 (2014) 165-169. 査読有  
DOI: 10.1016/j.ssi.2013.09.054
4. Mohammed Tareque Chowdhury, Reiji Takekawa, Yoshiki Iwai, Naoaki Kuwata, and Junichi Kawamura, "Lithium ion diffusion in  $\text{Li } \beta$ -alumina single crystals measured by pulsed field gradient NMR spectroscopy", *The Journal of Chemical Physics* 140 (2014) 124509. 査読有  
DOI: 10.1063/1.4869347
5. Mohammed Tareque Chowdhury, Reiji Takekawa, Yoshiki Iwai, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, "The study of the lithium ion motion in  $\beta$ -alumina single crystal by NMR spectroscopy", *Solid State Ionics* 262 (2014) 482-485. 査読有  
DOI: 10.1016/j.ssi.2013.10.022
6. Tetsutaro Hayashi, Jiro Okada, Eiji Toda, Ryuichi Kuzuo, Nobumitsu Oshimura, Naoaki Kuwata, and Junichi Kawamura, "Degradation Mechanism of  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  Positive Electrodes of a Lithium-Ion Battery by a Long-Term Cycling Test", *Journal of The Electrochemical Society* 161 (6) (2014) A1007-A1011. 査読有  
DOI: 10.1149/2.056406jes
7. Hironobu Ishiyama, Sun-Chan Jeong, Yutaka Watanabe, Yoshikazu Hirayama, Nobuaki Imai, Hiroari Miyatake, Michiharu Oyaizu, Ichiro Katayama, Akihiko Osa, Yoshinori Otokawa, Makoto Matsuda, Katsuhisa Nishio, Hiroyuki Makii, Tetsuya Sato, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Aiko Nakao, Hedeki Ueno, Yung Hee Kim, Sota Kimura and Momo Mukai, "Nanoscale diffusion tracing by radioactive  $^8\text{Li}$  tracer" *Japanese Journal of Applied Physics* 53 (2014) 110303. 査読有  
DOI: 10.7567/JJAP.53.110303
8. Haruka Itabashi, Naoaki Kuwata, Daichi Fujimoto, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, "Characterization of Lithium Borate and Lithium Silicate Thin-Films as a Solid Electrolyte for Thin-Film Battery", *Proceedings of the 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI 2014)* (2014) 査読無し  
DOI: 10.3850/978-981-09-1137-9\_166.
9. Mohammed Tareque Chowdhury, Reiji Takekawa, Yoshiki Iwai, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, "Diffusion Coefficient Measurement of Lithium Ion In  $\beta$ -Alumina Single Crystal by Pulsed Field Gradient NMR Spectroscopy", *Proceedings of the 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI 2014)* (2014) 査読無し  
DOI: 10.3850/978-981-09-1137-9\_149.
10. Le Yu, Huijin Liu, Yan Wang, Naoaki Kuwata, Masatoshi Osawa, Junichi Kawamura, and Shen Ye, "Preferential Adsorption of Solvents on the Cathode Surface of Lithium Ion Batteries", *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013) 5753-5756. 査読有  
DOI: 10.1002/ange.201209976
11. Naoaki Kuwata, Kazuki Ise, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, Takao Tsurui, Osamu Kamishima, "Detection of Degradation in  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films by in Situ Micro Raman Microscopy", *Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Ionics for Sustainable World* (2013) 138-143. 査読無し  
DOI: 10.1142/9789814415040\_0017

[学会発表](計 18 件)

1. 桑田直明, "薄膜型固体電池の研究開発: 5V 級正極材料への適用", 光機能材料研究会 第 49 回講演会, 次世代 2 次電池・太陽電池の材料開発と最新技術, 東京大学 先端科学技術研究センター, 東京, (2014. 9. 19) 招待講演
2. Naoaki Kuwata, Shota Kudo, Daichi Fujimoto, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, "Solid-State Thin-Film Batteries with 5-V-Class Cathode Materials", 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2014), Singapore (2014. 6. 24-27).
3. Haruka Itabashi, Naoaki Kuwata, Daichi Fujimoto, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, "Characterization of Lithium Borate and Lithium Silicate Thin-Films as a Solid Electrolyte for Thin-Film Battery",

- 14th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2014), Singapore, (2014. 6. 24-27).
4. Taku Yoshida, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, “Thin-film Lithium Battery with Amorphous Oxide Anode Fabricated by Pulsed Laser Deposition”, The 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-7), Osaka, Japan (2013. 11. 24-27).
  5. 沖英里香, 藤本大地, 松田康孝, 桑田直明, 河村純一, “ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  薄膜のイオン伝導度測定”, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島 (2013. 9. 25-28).
  6. 桑田直明, “5 V 級正極  $\text{LiCoMnO}_4$  を用いた薄膜リチウム電池”, 第 9 回固体イオニクスセミナー, 岐阜県下呂市, (2013.9.8-10) 招待講演
  7. Erika Oki, Daichi Fujimoto, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, “SEPARATION OF ELECTRONIC AND IONIC CONDUCTIVITY IN  $\text{LiCoO}_2$  CATHODE BY AC IMPEDANCE ANALYSIS”, 6th Lithium Battery Discussion (LiBD-6 2013) - “Electrode Materials”, Arcachon, France (2013. 6. 16-21).
  8. 桑田直明, “薄膜リチウム電池の作製と in situ 測定”, 第 25 回 GREEN オープンセミナー, 物質・材料研究機構 並木地区, つくば, (2013. 1. 25) 招待講演
  9. Daichi Fujimoto, Erika Oki, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Tetsuro Kobayashi, Takahiko Asaoka, SEPARATION OF ELECTRONIC AND IONIC CONDUCTIVITY IN  $\text{LiCoO}_2$  CATHODE BY AC IMPEDANCE ANALYSIS, 13th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2012), Sendai, Japan (2012. 7. 17-20).

〔図書〕(計1件)

1. 河村純一, 桑田直明, 岩井良樹, 水崎純一郎, 佐藤一永, 叶深, 「第1編 高性能蓄電池開発のための基盤研究、第4章 リチウムイオン電池の in situ 劣化診断技術と高密度・高電圧蓄電池への応用」, 『高性能リチウムイオン電池開発最前線 5V 級正極材料開発の現状と高エネルギー密度化への挑戦』, エヌ・ティー・エス (2013) 56-91.

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/kawamura/>

東北大学多元物質科学研究所業績データベース

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

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・助教  
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

(4)研究協力者

小林哲郎 (KOBAYASHI, Tetsuro)  
株式会社 豊田中央研究所・環境・エネルギー2部 固体イオニクス研究室・室長