

イオンビーム援用による新しい物質合成法およびそれを使った新規蓄電材料開発

京都大学大学院エネルギー科学研究科 教授 土井 俊哉

1. 緒言

化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換する化学電池には、蓄えた化学エネルギーを放出するのみの一次電池、放出したエネルギーを充電により回復して再び使用できる二次電池、および化学エネルギーとしての燃料を連続的に供給して発電する燃料電池に大別される。市販されている小型の二次電池は、鉛蓄電池やニッケル水素電池、リチウムイオン電池などが主である。特にリチウムイオン電池 (LIB) は、Li が 6.941 g mol^{-1} と軽元素であり、加えて酸化還元電位が $-3.024 \text{ V (vs. SHE)}$ と全元素中で最も低いため[1]、負極電位が他の実用電池よりも低いことから、正極との電位差が大きくなり、高いエネルギー密度を実現するための特徴を備えている。そのため、高エネルギー密度による小型・軽量の特徴を活かし、ノートパソコンや携帯電話などの携帯電子機器の電源として広く用いられている。さらに近年では、電気自動車の車載電源や太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーの発電システムへ組み込むための大型の定置用途などにも使用されている。

現状の LIB では正極には層状岩塩構造を有する $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、負極には炭素が用いられることが多い。LIB の性能、特にエネルギー密度は正極活物質、負極活物質に支配されており、高性能な材料を求めてこれまでに膨大な研究が行われ、非常に多くの候補物質が開発されてきたが、最近は新材料の開発スピードが鈍ってきている。

ところで通常、新物質の合成 (探索) は加熱によって行われる。従って、これまでに合成された正極活物質の大部分は熱力学的に安定な物質である。熱力学的に安定な物質の結晶中には原子空孔などの欠陥は少ないために、通常は Li の移動度 (拡散係数) は小さく、LIB の正極活物質の結晶構造中には Li イオンが移動するための経路 (Li 拡散パス) が必要である。つまり、LIB の正極活物質は特定の結晶構造を有している必要があり、これは新しい高容量の正極活物質の開発に大きな制約となっている。そこで、我々は大きく視点を変えて、Li 拡散パスを結晶構造中に持たない物質を正極活化することを考えた。すなわち、結晶中の Li サイトに多量の原子空孔を導入することができれば、空孔を介しての Li 原子の拡散速度が大きく向上することが期待できる。つまり、結晶中に多量の空孔を導入することができれば、結晶構造に制約を受けない幅広い Li 化合物を正極活物質化することが可能であると考えた。

図 1 は Li イオン電池の正極活物質として実用化されている層状岩塩構造を有する LiCoO_2 、図 2 は岩塩構造を有する LiCoO_2 、図 3 は本提案による多量空孔導入した岩塩構造を有する LiCoO_2 の原子配列の模式図である。図 1 は Li 原子のみで形成された原子層が存在するため Li 原子の拡散が速く、正極活物質として実用化されている。図 2 は Li と Co がランダムに配置されているため、Li 原子の動きが Co 原子に阻害されて拡散が非常に遅

く、正極活物質として使用できない。しかし、図 3 のように、高密度で原子空孔を導入することで空孔を介した拡散の速度が向上し、正極活物質として利用可能になることが期待できる。このように、Li 高速拡散経路のない結晶構造の物質に対しても、原子空孔を多量に導入することができれば、電池特性を発現させることが可能であると着想した。

結晶中に多量の原子空孔を導入する手段には、成膜中に Ar イオンビームを照射するイオンビーム援用蒸着法 (IBAD 法) を使用することとした[2-10]。この手法により、結晶方位を制御したり、低温で結晶化させることが可能であることが報告されている。我々は最近、この IBAD 法を用いて、Li の拡散経路がないために正極活物質として動作しない Li 複合酸化物に、多量の欠陥を導入することで Li の拡散速度を向上させ、正極活物質として

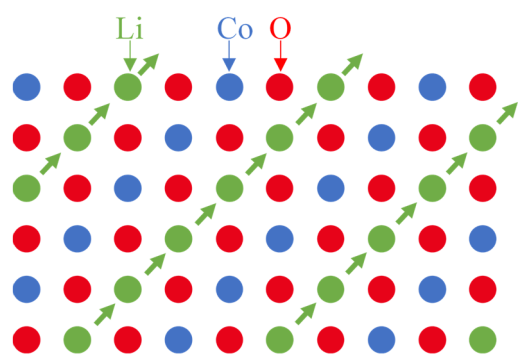


図 1 岩塩型構造 LiCoO_2 の原子配列

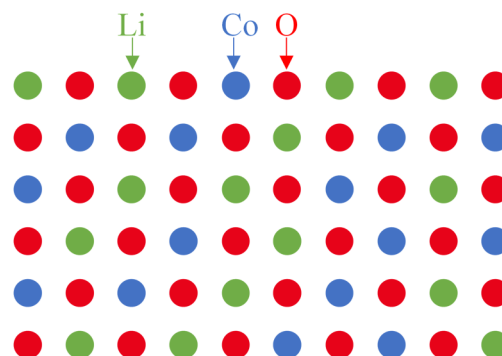


図 2 層状岩塩型構造 LiCoO_2 の
原子配列

動作させることを試みてきた。これまでにイオンビーム照射条件や成膜条件を詳細に検討することで、従来はその結晶構造中に Li 原子の拡散経路がないため正極活物質として機能しないと考えられていた岩塩型 LiCoO_2 を 156 mAh/g と大きな放電容量を持つ正極活物質化することに成功した[11]。

本研究では資源的に豊富な Fe と Li のみで構成されるため、実用化が強く期待される LiFeO_2 を良好な LIB 用正極材料とすることを試みた。 LiFeO_2 は熱力学的には層状岩塩構造 (Li 拡散パスが存在) が安定でなく、岩塩構造 (Li 拡散パスが存在しない) の相しか合成されたことがない。その為、期待されながら正極材料としての十分な特性を示したことがない。本研究では IBAD 法で LiFeO_2 (LFO) を作製し、良好な LIB 用正極材料とすることを試みた。

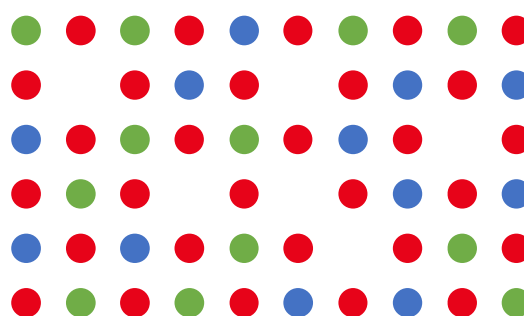


図 3 原子空孔を大量に導入した
岩塩型構造 LiCoO_2 の原子配列

2. 実験方法

試料の形状は薄膜とした。基板には Al 板および石英ガラス基板を用いた。薄膜試料は成膜法にパルスレーザー蒸着 (PLD) 法および PLD 法を用いた IBAD 法 (IBAPLD 法) により作製した。ターゲットには $\text{Li}_{1.0}\text{FeO}_2$ および $\text{Li}_{2.0}\text{FeO}_2$ 焼結体を使用した。光源には、KrF ($\lambda = 248.5 \text{ nm}$) エキシマレーザーを用いた。成膜中に Ar+イオンを基板への入射角 55° で照射した。成膜温度は室温、照射イオンビーム電圧 100V、イオンビーム電流密度 2.8 mA/cm^2 とした。

X 線回折測定、走査型電子顕微鏡による組織観察に加えて、国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センターのご協力を得て、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による微細組織観察をおこなった。

試料の容量やサイクル特性を測定するために、充放電試験を行った。正極に薄膜試料、負極には金属 Li 板を用い、 LiPF_6 電解質を EC/DEC(体積比 1:1) 混合溶媒に溶かした電解液を用いてコインセルを作製した。充放電試験では、試験用のセルを回路につなぎ、充電、休止、放電、休止を 1 サイクルとして指定回数の充放電サイクルを行い、容量、その際の電流および電圧を、一定時間および一定電圧ごとに測定した。

また、試料中の Fe の価数を調べるため、立命館大学 SR センターに設置されている XAFS ビームライン (BL-3) を用いて X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を実施した。BL-3 はシンクロトロン放射光を利用した高輝度 X 線源を備えており、遷移金属元素の吸収端近傍における電子状態および価数変化を高いエネルギー分解能で評価することが可能である。蓄積リングから取り出された広帯域 X 線は、ビームライン内に設置されたダブル結晶モノクロメータによって単色化される。本研究では分光結晶として Si(220) を用い、Fe K 吸収端 (約 7112 eV) 周辺において十分なエネルギー分解能を確保した。

3. 結果と考察

3.1 イオンビーム照射無しの PLD 法で作製した LFO 薄膜

イオンビーム照射を行わず、通常の PLD 法で LFO 薄膜を作製した。図 4 に、石英基板上に作製した LFO 薄膜の X 線回折測定結果 (θ 2 θ 法、以下 XRD と略す) および岩塩型 (LiFeO_2) とスピネル型[12]の結晶構造を仮定して計算した XRD のシミュレーションパターンを示す。PLD 法で作製した試料では $2\theta=43.2^\circ$ にピークが観測された。Li-Fi-O 系の主な結晶相で $2\theta=43.2^\circ$ 付近にピークが観測されるのは岩塩構造 (無秩序岩塩構造) とスピネル構造のものであるが、XRD 測定結果のみからはそのどちらであるかは特定できなかった。

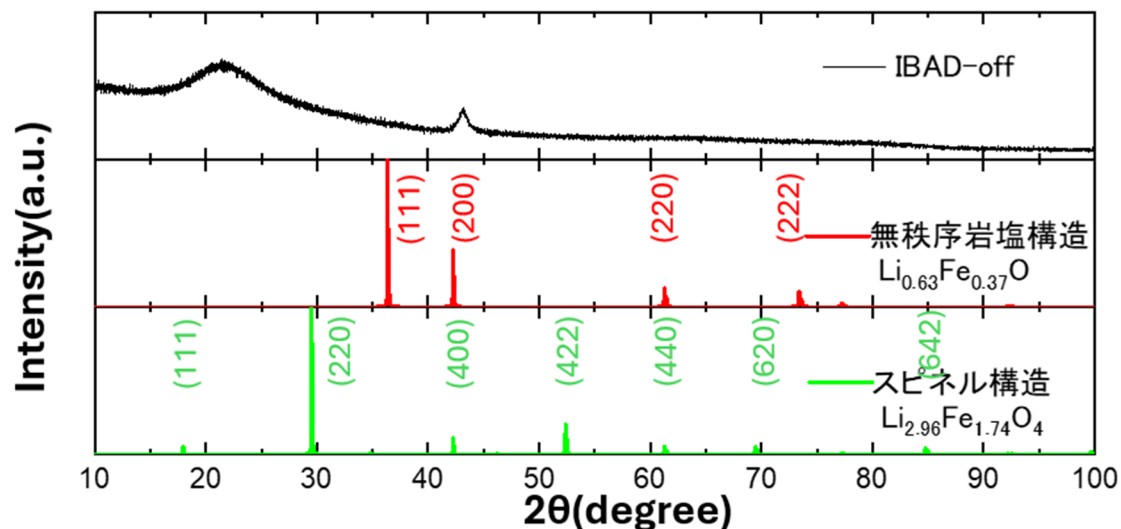


図4 PLD法で作製したLFO薄膜のXRD結果、および岩塩型($\text{Li}_{0.63}\text{Fe}_{0.37}\text{O}$)、スピネル型($\text{Li}_{2.96}\text{Fe}_{1.74}\text{O}_4$)の結晶構造を仮定して計算したXRDのシミュレーションパターン

続いて、LFO薄膜の組成を調べるためにICP発光分光分析を行った。LFO薄膜を4 mlの熱王水に完全に溶解させた後、純水を加え、19mlまで希釈した溶液を用いて、測定を行った。溶液濃度が $\text{Li}=1.21\text{ppm}$ 、 $\text{Fe}=5.95\text{ppm}$ であったことから、薄膜中にはLiが23.03 μg 、Feは113.01 μg 含まれていると見積もられた。この質量から膜中にはLiが3.29 μmol 、Feが2.02 μmol 含まれていたと計算される。この結果より作製したLFO薄膜の質量は220 μg と見積もられた。また、図4のピーク位置から岩塩構造を仮定して試料の格子定数を計算し、理論密度を推定すると3.7781 g/cm^3 となり、サンプルの総重量が220 μg であったことと基板の面積が1 cm^2 であることから、膜厚は582 nmと計算された。

次に、作製したLFO薄膜の電気化学的特性を調べるために、サイクリックボルタメトリー(CV)試験を行った。図5に、Al基板上にPLD法で作製したLFO薄膜のCV試験結果を示す。なお、作用極と対極間の電圧を2.0~4.8Vの範囲で、スキャンレートを0.5 mVs^{-1} として走査した。3.0Vおよび4.8Vに明瞭な酸化ピークが観察され、2.0Vに還元ピークが観察された。3.0V付近の酸化ピークは無秩序岩塩構造LFOにおいて一般的に報告される Fe^{2+} と Fe^{3+} との酸化反応に対応すると考えられる。

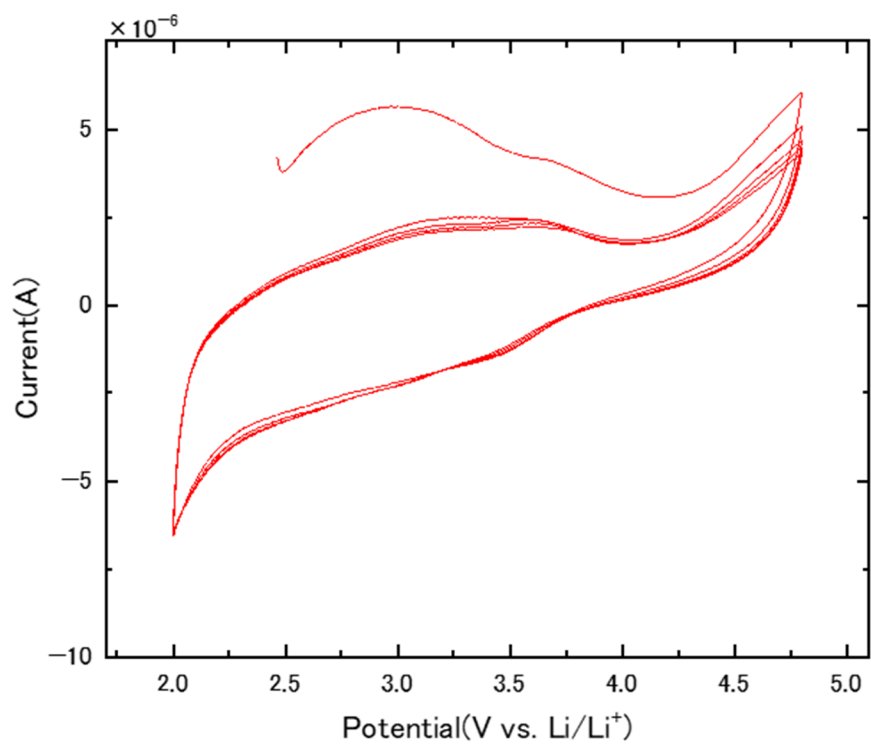


図5 PLD法で作製したLFO薄膜のCV試験結果

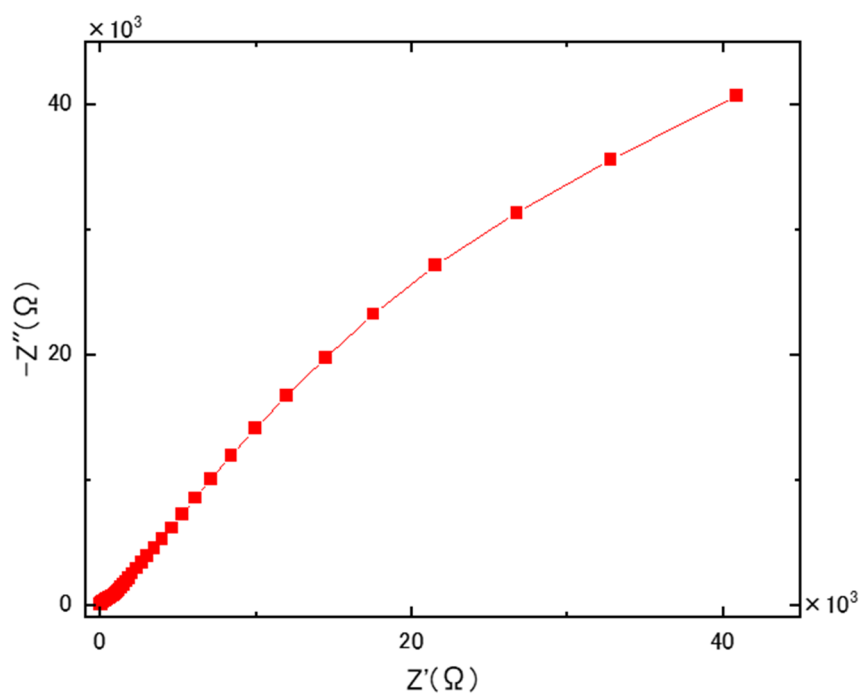


図6 PLD法で作製したLFO薄膜の電気化学インピーダンス試験結果

続いて電気化学インピーダンス分光試験を行った。図 6 に、Al 基板上にイオンビームを照射せずに 30 分間成膜した LFO の電気化学インピーダンス分光法の結果を Cole-Cole Plot で示す。 Z'' が非常に小さい領域で、半円のようなものが見られた。その半円から電荷移動抵抗 R_{ct} を求めると 2000 Ω 程度であった。図 7 に、電気化学インピーダンス分光法の結果を、横軸を $\omega^{-1/2}[\text{s}^{1/2}\text{rad}^{-1/2}]$ 、縦軸を $Z'[\Omega]$ として示す。 Z' と $\omega^{-1/2}$ の間には良好な直線関係が確認され、固体内リチウム拡散がワールブルグインピーダンスに支配されていることを示している。また、直線の傾きから、ワールブルグファクター $\sigma = 14491$ と見積もられた。この結果から拡散係数は $D=5.86 \times 10^{-20}$ と見積もられる。

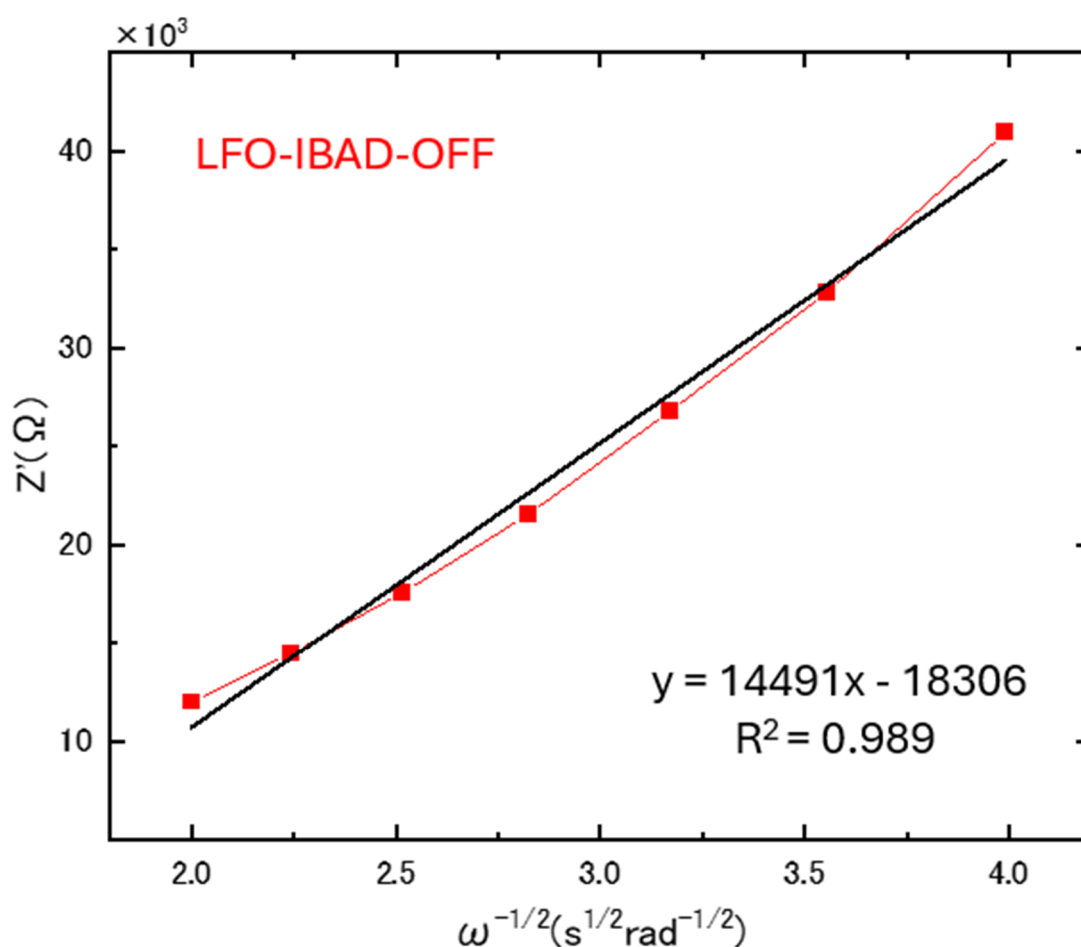


図 7 PLD 法で作製した LFO 薄膜の電気化学インピーダンス試験結果を横軸を $\omega^{-1/2}[\text{s}^{1/2}\text{rad}^{-1/2}]$ 、縦軸を $Z'[\Omega]$ として示した図

図 8 に作製した LFO 薄膜を正極として作製したコイン電池の充放電試験結果を示す。最初の 3 サイクルは容量が 55 mAh/g、次の 3 サイクルは 81 mAh/g となるように容量打ち切りをかけた。また、すべてのサイクルにおいて、1.5 V および 4.8 V を保護のための打

ち切り電圧とした。また充放電電流は $0.5 \mu\text{A}$ とした。縦軸は電池電圧 $E(\text{V})$ 、横軸は流した電荷量を LFO 薄膜の質量で除した値 $Q(\text{mAh/g})$ とした。図中、赤線が充電曲線(Charge、CHG と略記)、青線が放電曲線(discharge、DIS と略記)を表している。イオンビームアシストを行わずに PLD 法で作製した LFO 薄膜の容量は 60 mAh/g 程度であることが分かった。

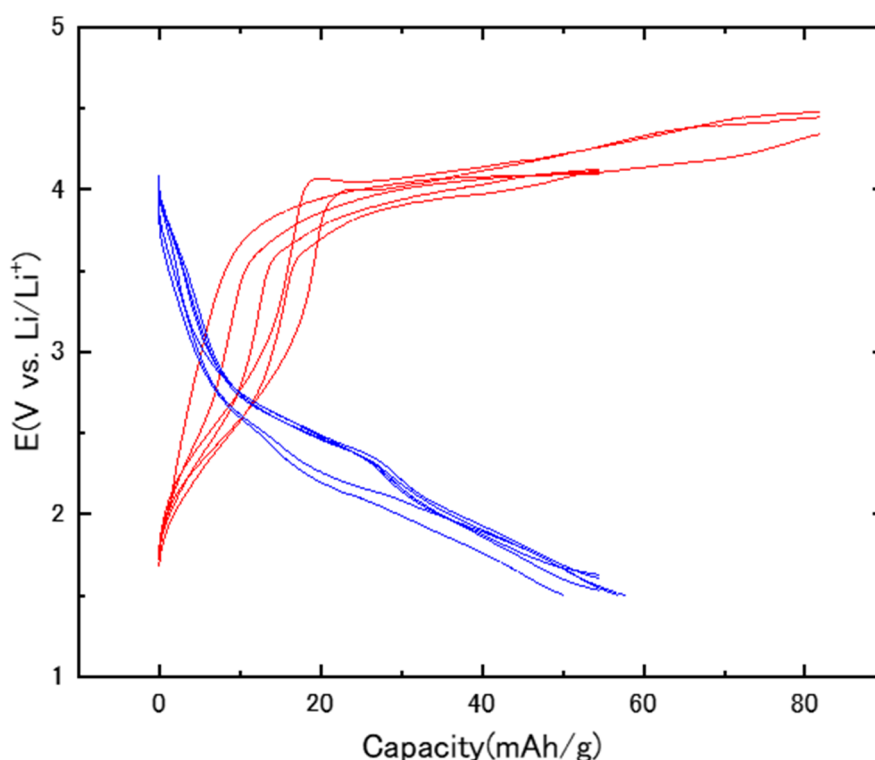


図 8 PLD 法で作製した LFO 薄膜の充放電試験結果

3.2 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜

イオンビームを照射しながら PLD 法で LFO 薄膜を作製した。図 9 に、石英基板上に作製した LFO 薄膜の XRD 測定結果および岩塩型(LiFeO_2)とスピネル型[12]の結晶構造を仮定して計算した XRD のシミュレーションパターンを示す。IBAPLD 法で作製した試料では $2\theta=42.3^\circ$ に非常な小さなピークが観測された。この回折角度は岩塩型 LFO の(200)面、あるいはスピネル型 LFO の(400)面からの回折ピークが観測される位置とほぼ一致する。Li-Fi-O 系の主な結晶相で $2\theta=43.2^\circ$ にピークが観測されるのは岩塩構造(無秩序岩塩構造)とスピネル構造のものであるが、XRD 測定結果のみからはそのどちらであるかは特定できなかった。また測定されたピークの強度は PLD 法で作製した LFO 薄膜からの回折ピークに比べてかなり強度が小さかった。 $2\theta=43.2^\circ$ のピークが岩塩構造 LFO の(200)面に対応するものであると仮定して格子定数を計算すると 0.427 nm となった。

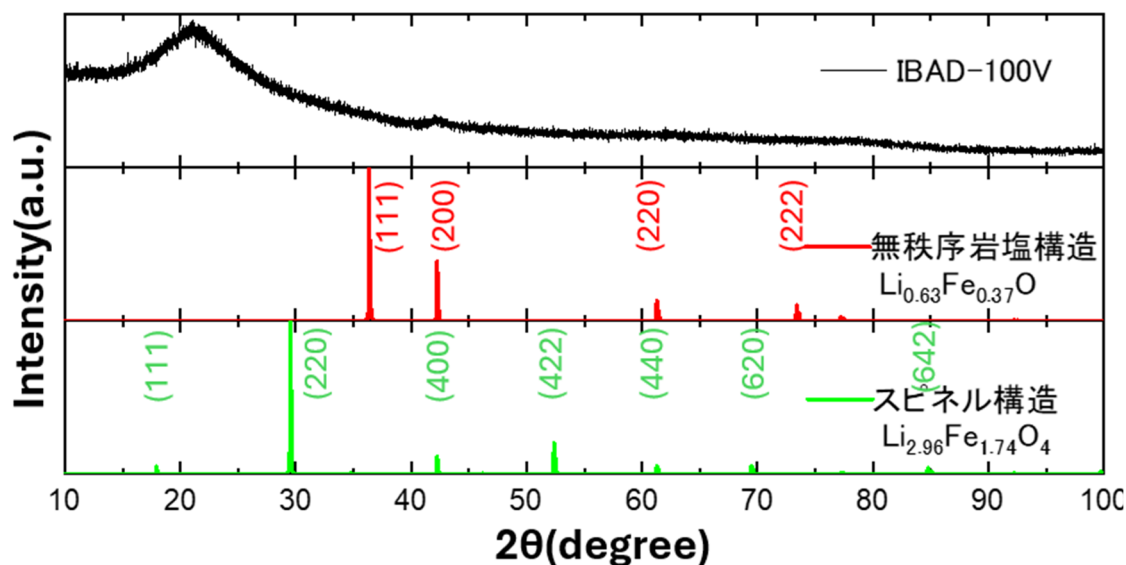


図9 IBAPLD法で作製したLFO薄膜のXRD結果、および岩塩型($\text{Li}_{0.63}\text{Fe}_{0.37}\text{O}$)、スピネル型($\text{Li}_{2.96}\text{Fe}_{1.74}\text{O}_4$)の結晶構造を仮定して計算したXRDのシミュレーションパターン

次に、作製したLFOの組成をICP発光分光分析法で決定した。LFO薄膜を4 mlの熱王水に完全に溶解させたのち、純水を加え、19mlまで希釈した溶液を用いて、2回の測定を行った。同一条件下で得られた測定値は1回目がLi= 1.04 ppm、Fe= 4.71 ppm、2回目がLi= 1.00 ppm、Fe= 4.88 ppmであった。これらの結果からLFO薄膜試料中のLi/Fe比を求めると1.7であった。

続いて薄膜中のFeの平均価数および酸素組成を評価するため、FeK吸収端XANES測定を行った。XANES測定は立命館大学SRセンターBL-3にて実施し、作製した薄膜についてはSi(220)分光結晶を用いた蛍光収量法により測定した。また、比較のために標準試料のFeOおよび Fe_2O_3 を透過法により測定した。図10に作製したLFO試料のXANESスペクトルと標準試料のスペクトルを示す。本測定で得られたFeOと Fe_2O_3 の測定結果には両者の吸収端位置に明瞭な差が確認されており、本測定でFeの平均価数が測定可能である事が確認できる。作製したLFO試料のスペクトルとこれらの標準試料のスペクトルを比較すると、吸収端位置は Fe_2O_3 のエネルギー位置にほぼ一致している。このことからLFO薄膜中のFeの平均価数は3+に近い値をとっていると判断される。

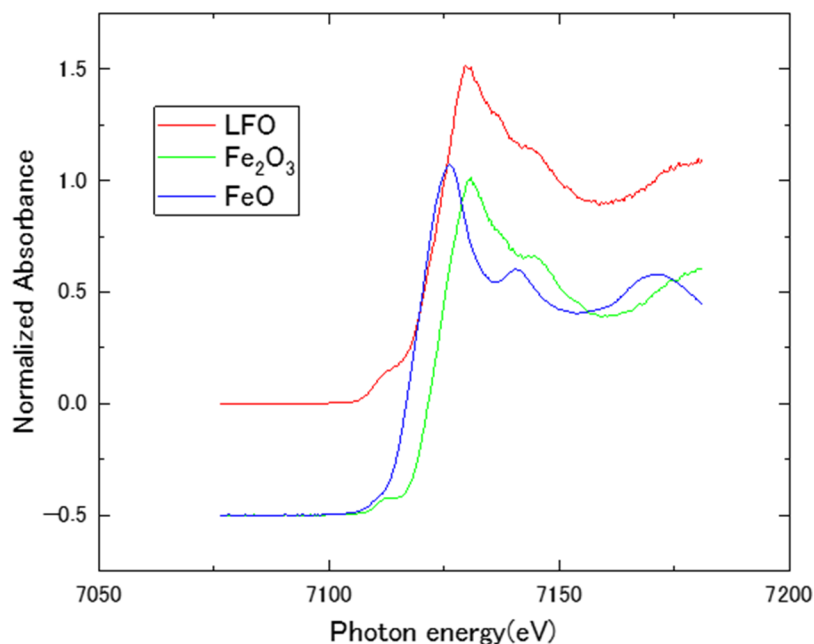


図 10 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の XANES 測定結果

これらの XANES 測定結果と ICP 測定結果により得られたカチオン組成比 $\text{Li}/\text{Fe}=1.7$ を用いて電気的中性条件から酸素数を求めた。すなわち組成式



において、電荷のつり合い

$$0.63(+1) + 0.37(+3) + x(-2) = 0$$

を満たすように x を計算すると $x = 0.87$ となる。以上より作製した LFO 薄膜の組成は $\text{Li}_{0.63}\text{Fe}_{0.37}\text{O}_{0.87}$ と決定できた。

また、ICP 測定で得られた Li と Fe の濃度と溶かした溶液の体積から、薄膜中に含まれていた Li 及び Fe の重量を見積もり、上記で決めた酸素の量を考慮して、薄膜の総重量は $172 \mu\text{g}$ と求めることができた。そして XRD 測定で測定された 42.3° のピークを無秩序岩塩構造の(200)面と仮定した場合、格子定数が 0.427 nm となることからこの LFO 薄膜の密度は 3.32 g/cm^3 となる。サンプルの総重量が $172 \mu\text{g}$ であったことと基板の面積が 1 cm^2 であることから、膜厚は 519 nm と求められる。

図 11 に Al 基板上に作製した LFO 薄膜断面の SEM 観察結果を示す。膜厚のばらつきを見るために試料の左側、中央、右側の三点において観察を行った。観察倍率は 20,000 倍とした。LFO の膜厚は膜の左側では 450.6 nm 、中央では 590.5 nm 、右側では 581.4 nm とおよそ 450 nm から 590 nm の範囲に分布し、平均膜厚は 541 nm となる。この値は ICP 測定結果から得られる想定膜厚 519 nm とほぼ一致している。

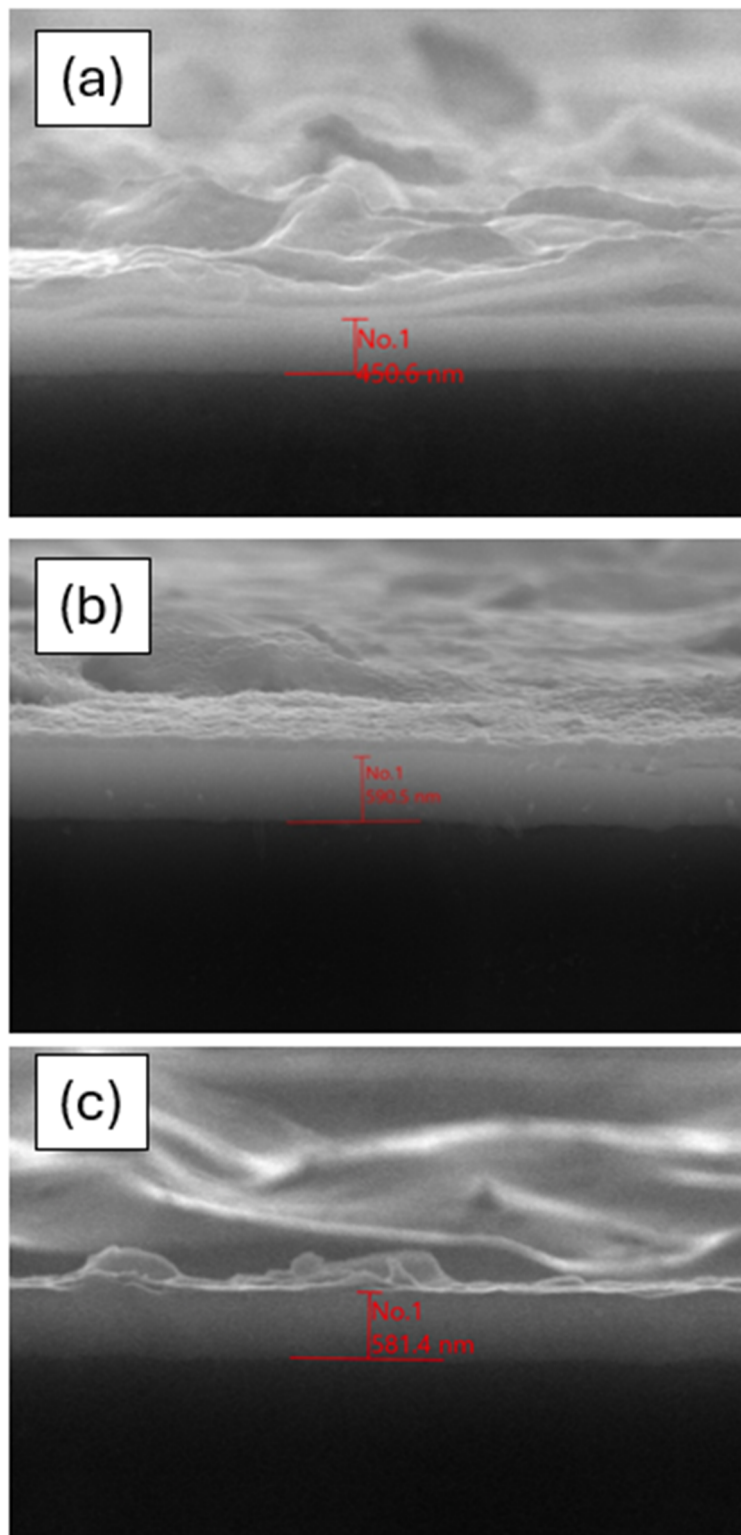


図 11 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜試料断面の SEM 観察結果
(a)試料左部 450.6 nm、(b)試料中央部 590.5 nm、(c)試料右部 581.4 nm

図 12 に、Al 基板上に成膜した LFO 薄膜を、FIB によって薄片化した試料の電子回折像を示す。中心から順にリング状のスポットの半径は 4.086 nm^{-1} 、 4.747 nm^{-1} 、 6.704 nm^{-1} であり、それらの逆数は(111)、(200)、(220)の面間隔に相当する。スピネル型 ($\text{Li}_{1.7}\text{Fe}_3\text{O}_4$) の(111)の面間隔は 0.4887 nm であり、その逆数は 2.046 nm^{-1} に相当するが、そのようなスポットは確認できなかった。このことから、IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜は無秩序岩塩構造となっていることがわかった。

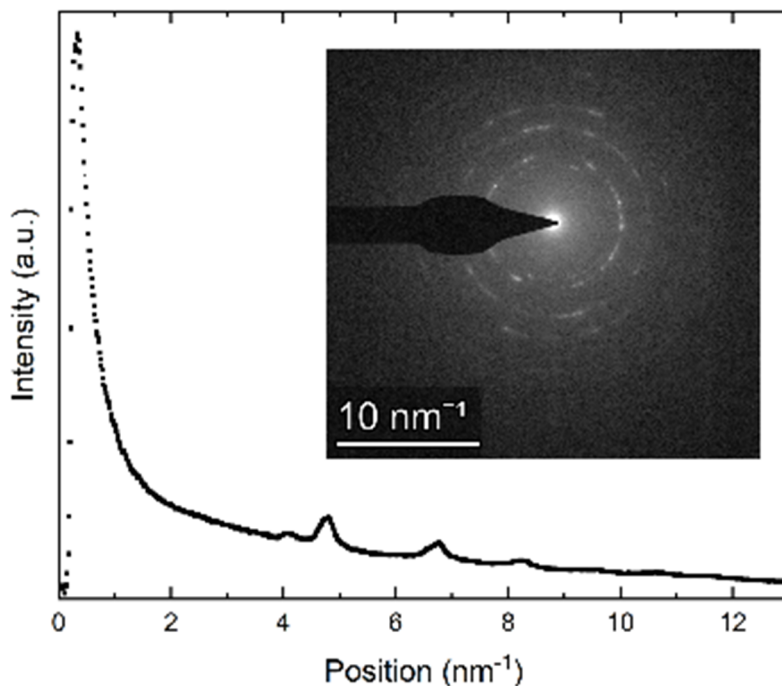


図 12 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の電子線回折結果

成膜した LFO の電気化学的特性を調べるために、CV 試験を行った。図 13 に Al 基板上に IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の CV 試験結果を示す。なお、作用極と対極間の電圧を $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$ の範囲で、スキャンレートを 0.5 mVs^{-1} として走査した。 3.0 V および 4.8 V に明瞭な酸化ピークが観察され、 2.0 V に還元ピークが観察された。 3.0 V 付近の酸化ピークは Fe^{2+} と Fe^{3+} との酸化反応に対応すると考えられる。また、 4.8 V における立ち上がりについては、 Fe^{3+} のさらなる酸化に伴う Fe^{4+} の生成を示唆する。しかし、 Fe^{4+} は一般に安定性が低く、電解液と反応し Fe^{3+} へと還元されることもあるため、正確な反応機構の解明にはさらなる研究が求められる。

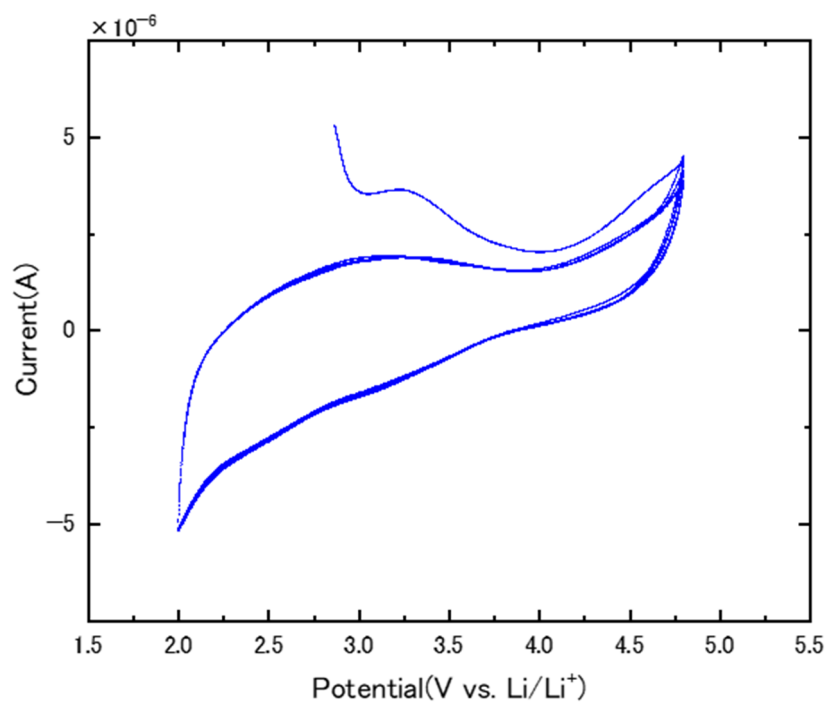


図 13 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜のサイクリックボルタンメトリー試験結果（走査速度 0.5mV/s、2.0V~4.8V）

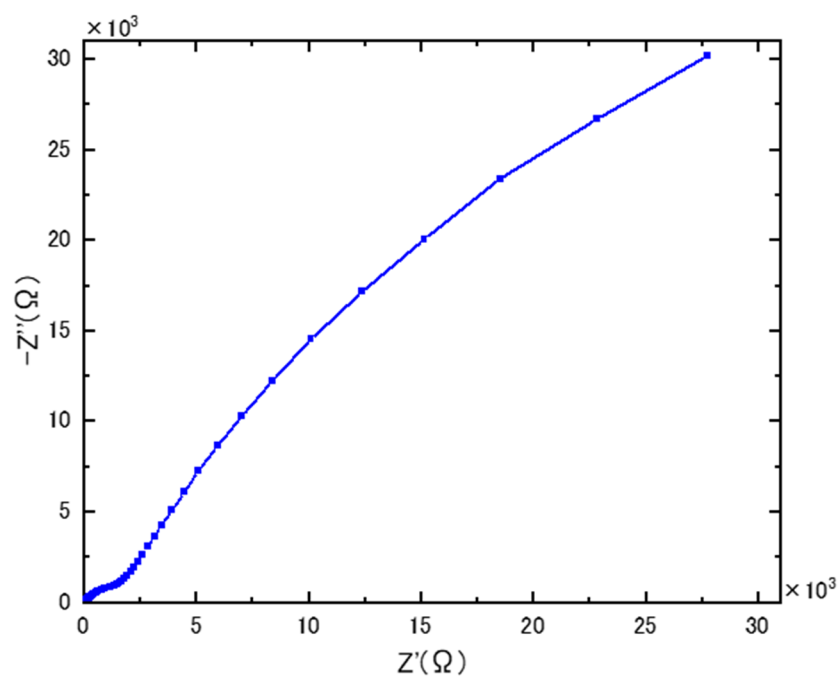


図 14 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の電気化学インピーダンス試験結果の Cole-Cole Plot、（周波数範囲は 10mHz~100kHz）

図 14 に、IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の電気化学インピーダンス分光法の結果を Cole-Cole Plot で示す。周波数範囲を 10 mHz~100 kHz とした。 Z'' が非常に小さい領域で、半円が観測されている。その半円から電荷移動抵抗 R_{ct} を求めると 2500 Ω 程度であった。この値は LIB 用正極活物質としては十分に大きい値とは言えない。図 15 に、電気化学インピーダンス分光法の結果を、横軸を $\omega^{-1/2}[\text{s}^{1/2}\text{rad}^{-1/2}]$ 、縦軸を $Z'[\Omega]$ として示す。 Z' と $\omega^{-1/2}$ の間には良好な直線関係が確認され、固体内リチウム拡散がワールブルグインピーダンスに支配されていることを示している。また、直線の傾きから、ワールブルグファクターは $\sigma = 9762$ と見積もられた。

ワールブルグファクター σ と拡散係数 D には以下の関係がある。

$$\sigma = \left(\frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2Ac} \right) \frac{1}{\sqrt{D}}$$

ここでは、反応電子数 $n=1$ とし、極板面積 1 cm^2 、気体定数 $R=8.314\text{J/molK}$ 、絶対温度 $T=289$ 、ファラデー定数 $F=96585\text{C/mol}$ とし、固体内部のイオン濃度 c を ICP 測定結果より算出された Li の物質質量及び膜厚から 0.053 と求めたものを使用した。この試料における拡散係数は $D=1.24\times 10^{-19}\text{cm}^2/\text{s}$ と求めることができた。

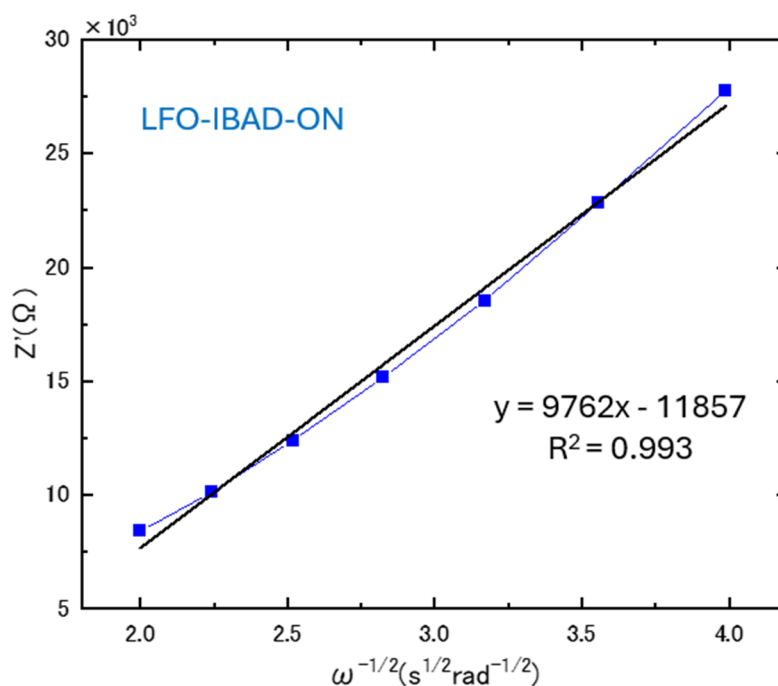


図 15 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の電気化学インピーダンス試験結果を横軸を $\omega^{-1/2}[\text{s}^{1/2}\text{rad}^{-1/2}]$ 、縦軸を $Z'[\Omega]$ として示した図

図 16 に作製した LFO 薄膜を正極として作製したコイン電池の充放電試験結果を示す。最初の 3 サイクルは容量が 66 mAh/g、次の 3 サイクルは容量が 100 mAh/g となるように容量打ち切りをかけた。また、すべてのサイクルにおいて、1.0 V および 4.8 V を保護のための打ち切り電圧とした。また充放電電流は 0.5 μ A とした。縦軸は電池電圧 $E(V)$ 、横軸は流した電荷量を LFO 薄膜の質量で除した値 $Q(\text{mAh/g})$ とした。図中、赤線が充電曲線 (charge、CHG と略記)、青線が放電曲線 (discharge、DIS と略記) を表している。この条件で測定した LFO 薄膜は全 6 サイクルを通して安定した充放電挙動を示し、良好なサイクル特性を有することが確認された。

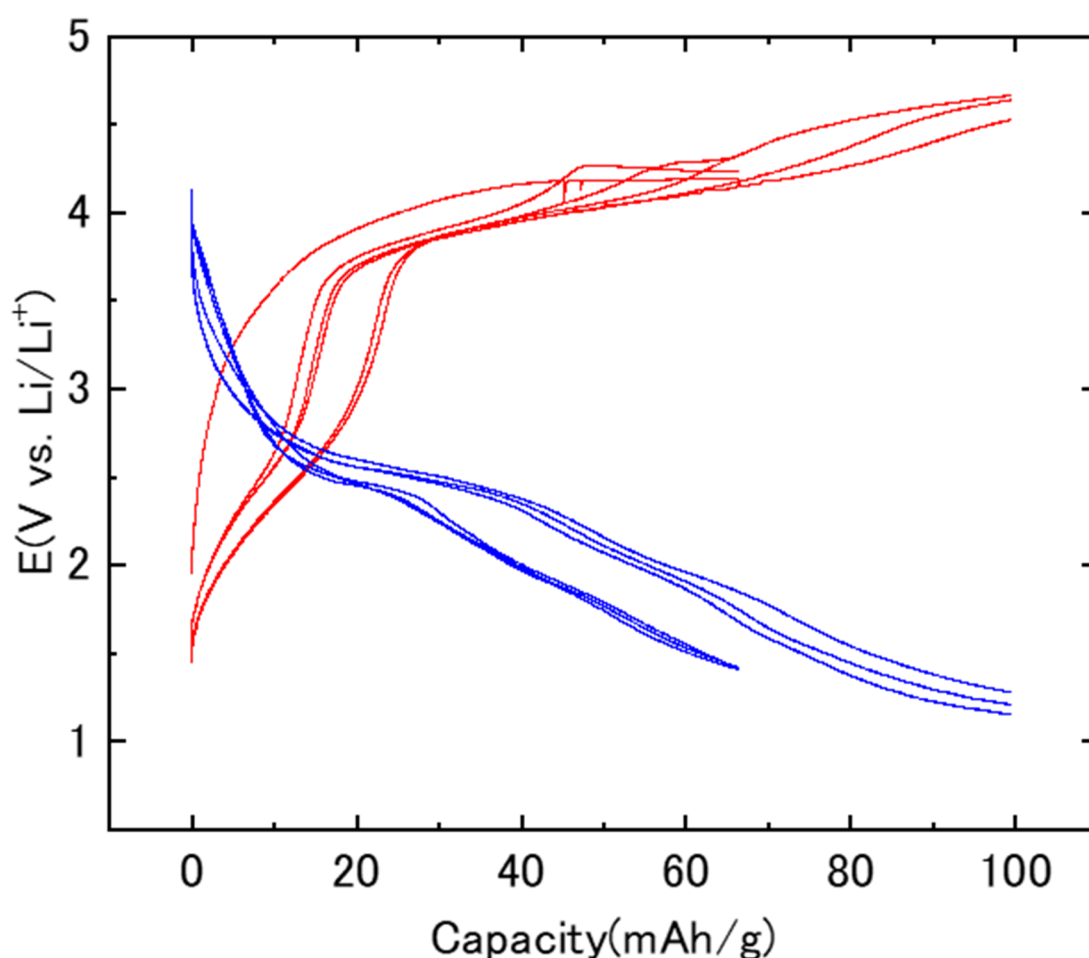


図 16 IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の充放電試験結果

3.3 イオンビーム照射の効果

図 4、9、12 の結果より、PLD 法および IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜はいずれも岩塩構造を有していると考えられる。観測された (200) ピーク位置は、IBAPLD 法で作製した試料 (IBAPLD 試料) では、照射せずに PLD 法で作製した試料 (PLD 試料) と比較

して、約 1°低角側にシフトしていた。このピークの低角側へのシフトは、格子定数の増加を意味しており、イオンビーム照射によって酸素欠損が導入された結果、格子が膨張したものと考えられる。また、IBAPLD 試料の回折ピーク強度は PLD 試料に比べて低下した。この結果は、イオンビーム照射によって結晶粒が微細化された、結晶性が低下した、あるいは格子歪み欠陥が結晶中に導入されたことを反映していると考えられる。

次に、イオンビーム照射の有無が LFO の薄膜の電気化学的特性に与える影響を考察する。図 7 および図 15 より求めた IBAPLD 試料、PLD 試料の室温におけるリチウムイオンの拡散係数はそれぞれ $1.24 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $5.86 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となっていることから、イオンビーム照射により拡散係数が 2 倍に向上したことが確認できた。この結果はイオンビームを照射しながら LFO 薄膜を成膜することで、LFO 中の Li イオンの移動速度を 2 倍に向上させることができたことを示している。

また IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜の充放電容量は 100 mAh/g 以上あることが確認できた。

以上のように、イオンビーム照射によって Li 複合酸化物中の Li イオンの拡散速度を向上させることが可能である事を示すことができ、イオンビーム援用による新しい物質合成法は、新規蓄電材料の開発に強力な新しいツールになる可能性があると考えられる。現時点ではイオンビーム照射による Li イオン拡散速度の向上は 2 倍にとどまっているが、イオンビーム照射条件、成膜条件などを最適化することにより、更なる性能向上が期待できると考えられる。

4. 結論

本研究では、新しい物質合成法としてイオンビームアシストパルスレーザー蒸着法を用い、室温で LiFeO_2 を成膜し、作製した膜の特性評価を行い、以下の知見を得た。

- (1) IBAPLD 法で作製した LFO 薄膜では酸素欠損が生じていた。
- (2) イオンビームアシストなしの通常の PLD 法を用いて室温で作製した LFO 薄膜に比べて、イオンビームアシストしながら PLD 法で作製した LFO 薄膜中の Li 拡散係数は 2 倍に向上した。
- (3) IBAPLD 法で作製した岩塩構造 LFO 薄膜の充放電容量は 100 mAh/g 以上あることを示した。
- (4) イオンビーム照射によって Li 複合酸化物中の Li イオンの拡散速度を向上させることが可能である事を示すことができ、イオンビーム援用による新しい物質合成法は、新規蓄電材料の開発に強力な新しいツールになる可能性があることを示した。
- (5) イオンビーム照射によって酸素欠損が導入されることが示唆されたが、酸素欠損量と Li イオン拡散速度との関係は十分に解明できていない。今後も研究を進めることで Li 移動度の向上メカニズムが明らかになると思われる。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」2024 年度技術研究助成の支援を受けて実施されたものです。ここに記して厚く御礼申し上げます。また、XAFS 測定は立命館 SR センターBL-3（課題番号 S25012）を利用して稲田康宏教授のご指導のもとで実施されました。走査透過電子顕微鏡観察の実施に際して、ご指導いただいた産業技術総合研究所関西センターの内田雄幸博士、サイクリックボルタメトリー測定、電気化学インピーダンス試験にご協力および結果についてディスカッションしていただきました産業技術総合研究所関西センターの前田泰博士、片岡理樹博士に感謝いたします。また結果についてディスカッションしていただいた京都大学の川山巖教授、池之上卓己准教授、実験に協力してくれた大学院生の東郷裕大君に感謝いたします。

参考文献

- [1] 日本分析化学会、分析化学データブック（丸善、1970）P89.
- [2] L. S. Yu, J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and D. A. Smith, *Applied physics letters*, **47** (1985) 932.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno and O. Kohno, *Physica C*, **185-189** (1991) 1959.
- [4] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 769.
- [5] 笹瀬 雅人, 鷹野 一朗, 磯部 昭二, 横山 修一, 電気学会論文誌 A, **116** (1996) 804.
- [6] R. P. Reade, P. Berdahl, R. E. Russo and S. M. Grrison, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992) 2231.
- [7] 鷹野 一朗, 中村 勲, 沢田 芳夫, 表面技術, **52** (2001) 80.
- [8] Y. Iijima, K. Kakimoto and K. Takeda, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **11** (2001) 3457.
- [9] 宮田 成紀, 渡部 智則, 室賀 岳海, 岩井 博幸, 山田 穰, 塩原 融, 加藤 丈晴, 平山 司, 日本金属学会誌, **68** (2004) 723.
- [10] 飯沼 昌隆, 澤田 真也, ストロコフ セルゲイ, 高橋 徹, *J. Particle Accelerator Society of Japan*, **3** (2006) 354.
- [11] I. Kawayama, K. Ohta, M. Kitta, R. Kataoka, and T. Doi, *J. Electrochem. Soc.*, **171**(2024) 090529, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad7b79>.
- [12] Fontcuberta J., Rodriguez J., Pernet M., Longworth G., Goodenough J.B., *J. Appl. Phys.*, **59**(1986) 1918.