

飛行時間型反跳粒子検出法を用いた全固体リチウム電池内の正極・負極/固体電解質界面におけるリチウムイオン移動機構解析技術の確立

研究概要

本研究では、パルスレーザー堆積法およびマグネトロンスパッタリング法による蒸着装置を用いて、 LiCoO_2 を正極、 Li^+ イオン伝導性酸化物(LATP)を固体電解質、AuおよびPtを正極およびLATP側のそれぞれの電極とした全固体の Li^+ イオン二次電池($\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{Pt}$)試料を作製した。室温および真空において、作製した二次電池試料に1.8 Vの電圧で平衡状態に達するまで充電した後、イオンビームを用いた飛行時間型の反跳粒子検出法(ToF-ERD; Time-of-Flight Elastic Recoil Detection)によって、試料のAu側の構成元素およびLi濃度分布を計測した。電圧印加された LiCoO_2 正極のLi濃度は約40%程度($\text{Li}_{0.58}\text{CoO}_2$)減少することがわかった。さらに、LATPにおいて約10%程度のLi濃度欠損が $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 界面から約100 nm程度の領域に生じると判明された。この結果は、正極中の Li^+ イオンがLATP/Pt界面近傍にその場形成された $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ の負極へ駆動されたことを示しており、充電時における二次電池中の Li^+ イオン移動量を定量的に評価することを可能とした。

研究成果

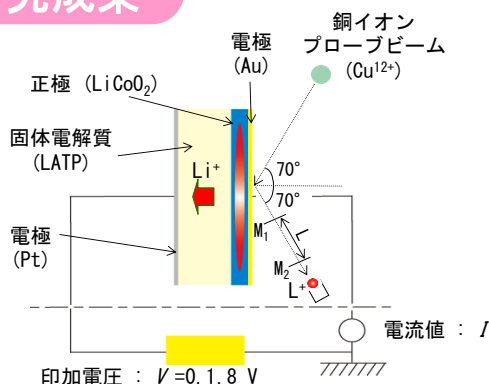


図1 電圧印加された $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{Pt}$ のAu側のToF-ERD法によるLi濃度分布その場測定。

1.8 Vの電圧印加前後における深さに対するLi濃度の変化をより明確に表すため、電圧印加前のToF-ERDスペクトルで電圧印加後のToF-ERDスペクトルを規格化した結果を図2に示す。図2の約90~95 ch付近より、電圧印加後の LiCoO_2 正極表面側の半分の領域におけるLi濃度は、どの深さに対しても約40%程度(Li_xCoO_2 : $x=0.58$)減少することがわかる。また、約65~90 ch付近の $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 界面近傍におけるLi濃度は、誤差が大きいですが、各深さに対して約10%程度減少するように見える。この結果から、 $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 界面近傍に生じるLi濃度勾配(空間電荷層)の厚さは約100 nm程度と評価することができる。 LiCoO_2 正極だけでなく、LATP内の Li^+ イオンの挙動に関しても評価可能であることが示唆された。

図1に示すように、作製した $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{Pt}$ 試料を若狭湾エネルギー研究センターに設置された Li^+ イオン挙動分析装置に挿下し、ToF-ERD法によって試料表面から約400 nmの深さに存在する構成元素の濃度を計測した。ToF-ERD法では、タンデム型加速器から20 MeVの Cu^{12+} イオンビームを試料のAu側に試料表面の法線に対して70°で入射し、 Cu^{12+} イオンとの弾性衝突により入射方向に対して40°前方に散乱された各イオンのエネルギーとその個数を表面障壁型半導体検出器(SSD: Solid State Detector)を用いて計測した。さらに、SSDの前に設置された時間検出器(MCP: Micro-channel Plate)を用いて、前方に散乱されたイオンの飛行時間を計測することで、イオンの速度および質量を解析した。

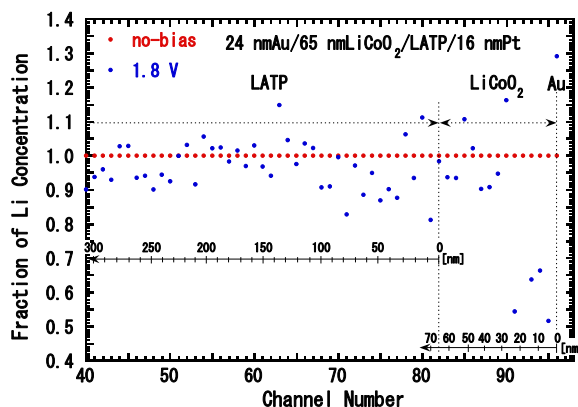


図2 ToF-ERDスペクトルから得られた電圧印加後におけるLi濃度分布の変化。

まとめと今後の課題

飛行時間型反跳粒子検出(ToF-ERD)法を用いて、電圧印加されたリチウムイオン二次電池($\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{Pt}$)試料のAu側のリチウム濃度分布をその場で測定し、 LiCoO_2 正極および $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 界面近傍のリチウム濃度分布の変化を明らかにした。今後の課題は、Pt側のLATP/Pt界面近傍のリチウム濃度分布をその場で測定するとともにリチウムイオン移動機構を明らかにして、充放電時における LiCoO_2 正極およびLATP負極中の過渡的なリチウム蓄積量を評価する手法を確立することを目指す。