

MeV 重イオン加速器を用いた固体 Li イオン電池内の Li 移動過程の研究

Studies of Li Transport Processes in Solid State Li Ion Batteries Using MeV Heavy Ion Accelerators

*森田健治、土屋文¹、加藤健久²、片山優介²、入山恭寿²、土田秀次³、間嶋拓也³

名産研、¹名城大学、²名古屋大学、³京都大学

9MeV⁺イオンを用いる反射型反跳粒子検出法により、Au/LiCoO₂/LATP/Pt (LATP=Li_{3.1}Al_{0.84}Ti_{1.16}Ge_{1.27}P_{1.73}O₁₂)試料の電圧印加による Li 濃度の深さ分布の変化を、Au および Pt 側からその場測定された結果が述べられる。また、透過型反跳粒子検出法を用いて、試料全体の Li 濃度分布の変化を測定した結果も示される。

キーワード：固体 Li イオン電池、Li 濃度分布その場測定、Li 輸送ダイナミクス、MeV 重イオン、反跳粒子検出法

1. 緒言：

現在市販されている Li イオン電池は小型軽量で、高エネルギー密度・高電圧下で使用されている。低炭素社会低炭素社会の実現に向けて、現状の有機溶媒電解質を固体電解質に取替えることにより、大型化、安全性の向上、更に、マイクロ化・長寿命化・自己放電の低減を目指して、全固体 Li イオン電池の開発が進められている。その目的の達成のためには、充・放電時の電池システム内における Li イオンの動的挙動の解明が不可欠である。本研究の目的は、MeV イオンビームによる反跳粒子検出(ERD)と後方散乱分析(RBS)を併用して、電池の電極・電解質界面の Li 濃度分布をその場測定し、Li の動的挙動を理解し、その開発に寄与することである。本稿では、電圧印加下の Au/LiCoO₂/LATP/Pt (LATP=Li_{3.1}Al_{0.84}Ti_{1.16}Ge_{1.27}P_{1.73}O₁₂)内の Li 濃度分布を Au および Pt 側から測定した結果を示し、Li 輸送挙動を考察する。更に、透過型反跳粒子検出法による電池全体の Li 濃度分布の測定結果を示す。

2. 実験：

実験で使用した試料は、Au/LiCoO₂/LATP/Pt であった。9MeV⁺イオンビームが、反射型反跳粒子検出法では表面から 15° で入射され、反跳粒子は 30° の反跳角で 6μm Al 膜を通して、また透過型では 3μmAl 基板上に作成された薄膜積層試料に垂直に入射され、30° の反跳角で 2μmAl 膜を通して、後方散乱粒子は 165° で、半導体検出器を用いて同時測定された。イオンビーム分析は、試料表面の金属電極をアース電位に、裏面の金属電極に ± の種々の値の直流電圧を順次印加した後、裏面電極を開放状態に保ち、それぞれ Au および Pt 側から、実施された。また、9MeV⁺イオンビームの照射効果を最小限にするため、試料の照射位置を測定毎にシフトさせた。

3. 結果・考察：

電圧印加による試料内の Li 濃度の変化は、種々の値の電圧を印加後に測定された ERD スペクトルの電圧印加前のスペクトルに対する比として求められた。Au 側から測定した結果を図 1 に、Pt 側から測定した結果を図 2 に示した。図中の縦軸の 1 は、電圧印加前の LiCoO₂ と LATP 内の Li 濃度を表す。また、図には、Au と LiCoO₂ の界面および Pt と LATP の界面の位置、およびその界面からの LATP 内への深さが目盛られている。図 1 (左) は、裏面の Pt に負の電圧が印加された充電の場合に相当し、正極 LiCoO₂ の Li 濃度が、印加電圧の増加と共に、減少していることを明確に示している。また、その減少が膜内全体にわたり一様であることも分る。更に、Li の減少が電解質 LATP 内の深さ 200nm にまで及んでいる。他方、図 2 (中) は、Pt 電極側へ、正極から移動してくる Li の濃度の増加挙動を示している。LATP 内の Li 濃度の増加量は、印加電圧の増加と共に、増加し、正極中の Li の減少量とよく対応している。更に、Li の増加範囲が約 200nm に広がっているのが分る。この電解質 LATP 内の Li 濃度の変化挙動は、電圧印加下の Au/LART/Au キャパシターにおける LATP 内の Li 濃度変化と極めてよく対応している。

図 1 から求めた LiCoO₂ 内の Li 濃度(組成)と印加電圧の関係を表す充電特性を図 3 に示す。図 3 から、縦軸の印加電圧が 1.3V を越えると、Li 濃度が減少するのが分かる。この結果は、これまでに得られている電気化学的データとよく一致している。透過型反跳粒子検出法による測定データを含め、その他の詳細は講演して述べる。

謝辞：

本研究は科研費・基盤研究(C)(一般)(25420762)および(独法)物質・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点(GREEN)の補助により実施された。また、本研究は京都大学大学院工学研究科付属量子エネルギー理工学教育研究センターの共同利用により実施された。また、実験実施における佐々木善孝技官の支援に謝意を表します。

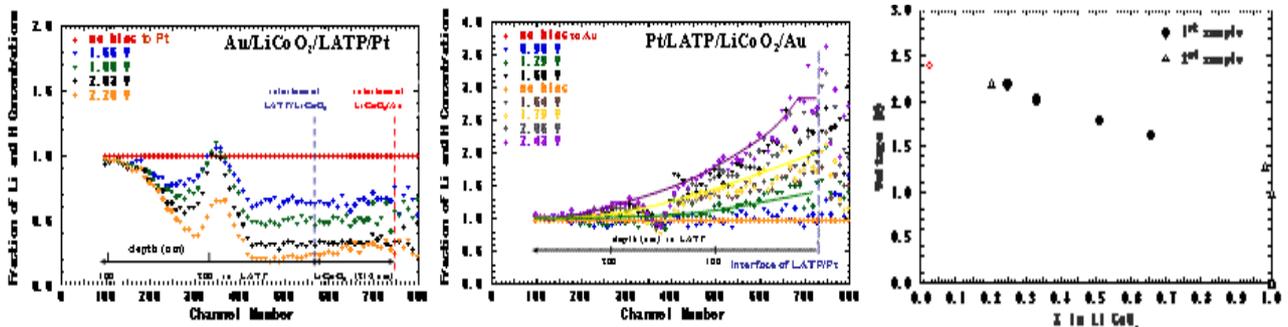


図 1 (左)、図 2 (中) Au および Pt 側から測定した 電圧印加による Li 濃度の変化 図 3 (右) 印加電圧と LiCoO₂ 内の Li 組成との関係

*Kenji Morita, Bun Tsuchiya¹, Takehisa Kato², Yusuke Katayama², Yasutoshi Iriyama², Hideji Tsuchida³, Takuya Majima³

Nagoya Industrial Science Research Institute, Meijo University¹, Nagoya University², Kyoto University³