

MeV 重イオン透過型 ERD 法と RBS 法の併用による

薄膜積層 Li イオン電池内の作動下の全 Li 濃度分布のその場・解析

In-situ Analysis of Total Li Depth Profiles in Thin Films Stacked Li Ion Batteries under Operation by Means of Combined Techniques of Transmission ERD and RBS with MeV Heavy Ions

*森田健治、土屋文¹、平田泰章²、大西純慈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

MeV⁺ イオンを用いる透過型反跳粒子検出(TERD)法と後方散乱分光(RBS)法の併用により、作動(電圧印加)中の薄膜積層 Au/LiPON/Au/Al (LiPON=Li_{3.3}PO_{3.8}N_{0.2})試料の全 Li 濃度分布を、その場・解析した結果が述べられる。

キーワード: 固体 Li イオン電池、Li 濃度分布のその場・解析、MeV 重イオン加速器、透過型反跳粒子検出法

1. 緒言:

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替えることにより、大型化、安全性の向上、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。本研究では、MeVO イオンビームによる反射型 ERD 法と RBS 法を併用して、電圧印加下の電池の電極・電解質およびその界面の Li 濃度分布を解析し、表面側半分ずつの Li の動的挙動を明らかにしてきた。本講演では、透過型 ERD 法と RBS 法の併用により薄膜積層 Li イオン電池試料の電圧印加下の全 Li 濃度分布をその場・測定した結果を示し、これまでに得た反射型 ERD 法による結果と比較すると共に、透過型反跳粒子検出法の特長を議論する。

2. 実験:

実験で使用した試料は、自己支持積層薄膜キャパシター Au/LiPON/Au/Al であった。MeVO イオンビームが、試料表面に垂直に入射され、反跳粒子は 30° の反跳角で 2μm Al 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、試料裏面の金属電極をアース電位に、表面の金属電極に ± の直流電圧印加下の定常状態で、実施された。また、9MeVO 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。薄膜厚は、1.7MeVH イオン、又は MeVO イオンの RBS 測定により決定された。

3. 結果・考察

電圧印加による試料内の Li 濃度の変化は、種々の電圧印加下で測定された ERD スペクトルの 0V 電圧のスペクトルに対する比として求められた。0V と +3V における 11MeVO イオンの透過 ERD スペクトルを Fig. 1 に、また、その比を Fig. 2 に示す。Fig. 1 の横軸は、反跳粒子のエネルギーで、高エネルギー側が表面、低エネルギー側が裏面に相当する。この実験では、試料中の軽元素の Li と不純物 H が検出されている。赤点は 0V、青点は +3V 印加のデータである。この試料中の Au、LiPON および基板の Al の膜厚はそれぞれ、16nm、2.4μm、3μm であった。図中のスペクトルは、Li と H のスペクトルが重なっているため、それぞれの反跳エネルギーの計算値から、点線のように分離された。Fig. 2 は、電圧印加による Li 濃度分布の変化を見るための比スペクトルである。図中の赤い点線は、0V の Li 濃度に相当する。従って、この図から、+3V 印加により表面の Au 電極近傍の LiPON 中の Li 濃度が増加し、逆に裏面の Au 電極近傍の Li 濃度が減少しているのが分る。また、LiPON 内部の濃度は変化していないのも分る。

この Li 濃度分布の変化は、電位勾配下の拡散モデルに基づく、計算結果とよく一致している。また、これまでの反射型 ERD 法で測定された Cu/LiPON/Cu や Al/LiPON/Al の実験結果ともよく対応している。

ごく最近の LiPON と基板 Al の膜厚を 1.1μm と 2μm に減らした 9MeVO イオンの実験結果では、Li の ERD スペクトルと不純物 H の ERD スペクトルが完全に分離する結果が得られている。更に、RBS スペクトルでも、表面と裏面の 2 つの Au 電極からのピークが観測されている。更に、表・裏面の Au ピークの間隔が、電圧印加により、数%減少する結果が観測されている。この結果は、電圧印加により Li が電極間から抜けたことを示し、非常に興味深い。講演では、これらの新しい実験結果を含め、詳細に議論する。

謝辞: 本研究は京大・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と東北大・金属材料研究所新素材開発研究センターの共同利用により実施された。本研究の遂行において貴重なご意見を賜った名大・大学院工学研究科入山恭寿教授に謝意を表します。また、京大の実験における佐々木善孝技官のご支援に謝意を表します。

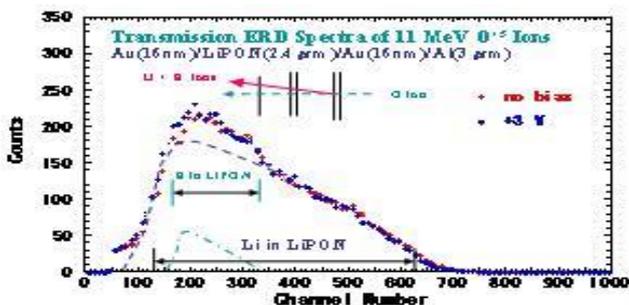


Fig.1 TERD spectra from Au/LiPON/Au biased at 0 and 3V

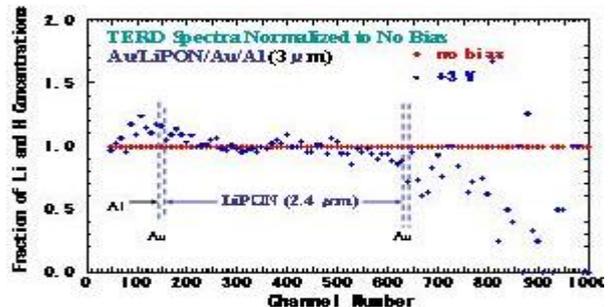


Fig.2 TERD spectrum at 3V normalized to the one at 0V

*Kenji Morita, Bun Tsuchiya¹, Yasuaki Hirata², Junji Oonishi², Hideji Tsuchida³, Takuya Majima³Nagoya Industrial Science Research Institute, Meijo University¹, Nagoya University², Kyoto University³