高エネルギー軽イオン・透過型反跳粒子法による

## 薄膜積層リチウムイオン電池の高分解能リチウム解析

## High Resolution Li Depth Profiling of Thin Films Stacked Li Ion Batteries by Means of TERD Technique High Energy Light Ion Beams

\*森田健治、 土屋文<sup>1</sup>、 大西純慈<sup>2</sup>、三ツロ直宏<sup>2</sup>、山本貴之<sup>2</sup>、入山恭寿<sup>2</sup>、土田秀次<sup>3</sup>、間嶋拓也<sup>3</sup>、鈴木耕拓<sup>4</sup> 名産研、<sup>1</sup>名城大学、<sup>2</sup>名古屋大学、<sup>3</sup>京都大学、<sup>4</sup>若狭湾エネルギー研究センター

5MeVHe<sup>+2</sup>イオンを用いた透過型反跳粒子検出(TERD)法による、充電中の薄膜積層リチウムイオン電池のリチウムの高分解能深さ分布の測定結果を述べると共に、これまでの9MeVO<sup>+4</sup>イオンビームを用いて得た結果と比較する。 <u>キーワード</u>: 固体リチウムイオン電池、Li濃度分布のその場・解析、透過型反跳粒子検出法、高エネルギー軽イオンビーム **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透過型ERD法を用いて、電圧印加下の電池の電極・電解質およびその界 面の全Li濃度分布を測定し、Liの動的挙動を明らかにしてきた。しかし、電池を透過する9MeVO<sup>+4</sup>イオンと反跳 Liイオンの吸収体におけるエネルギーストラグリングのため、分解能が制限された。本講演では、吸収体が不要 な5MeVHe<sup>+2</sup>イオンビーム・透過型ERD法により、薄膜積層Liイオン電池試料の充電中の全Li濃度分布を測定し た結果を示し、且つ9MeVO<sup>+4</sup>イオンを用いて得た結果と比較し、高エネルギー軽イオンTERD法の優位性を示す。

## 2. 実験:

実験で使用した試料は、自己支持 Al 膜および SiN 膜上に作製された、Au/Si/LiPON/LCO/Al と Ni/Si/LiPON/LCO/Pt/Ti/SiN 薄膜積層電池 (LiPON = Li<sub>3.3</sub>PO<sub>3.8</sub>N<sub>0.2</sub>, LCO = LiCoO<sub>2</sub>)であった。9MeVO イオンビームは、Au 膜表面に垂直 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。また、5MeVHe イオンビームは、SiN 表面に垂直に入射され、35°の反跳角で測定された。イオン ビーム分析は、下流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、又は±の定電流を供給 した後、実施された。また、入射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、MeVHe 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

9MeVO<sup>+4</sup>イオンビームによる Au/Si/LiPON/LCO/Al 試料の測定は、印加電圧 0V, 2V, 2.8V において行われ、また 5MeVHe<sup>+2</sup>イオンによる Ni/Si/LiPON/LCO/Pt/Ti/SiN 試料の測定は、0V, 2V, 2.7V, 3V, 3.8V において行われた。9MeVO<sup>+4</sup> イオンと 5MeVHe<sup>+2</sup>イオンの結果との比較のため、印加電圧 2.8V の Au/Si/LiPON/LCO/Al 試料が両方のイオンビームを用いて測定された。5MeVHe<sup>+2</sup>の TERD スペクトルが Fig.1 の左に、9MeVO<sup>+4</sup> のスペクトルが右に示された。

左図のスペクトルから、300 チャネル-700 チャネル間の反跳 Li よるイールドが、Si, LiPON, LCO からの寄与が 明瞭に分離されているのが分る。このため、Si, LiPON, LCO 膜の膜厚と組成が、挿入値のように、容易に決定でき た。他方、右図のスペクトルは、幅広い、構造のない大きなピークと2つの小さなピークを示している。前者のピ ークは電池の各薄膜内の Li を示すが、その境界は不明である。各薄膜の境界は、RBS データから評価された膜厚 を用いて決定できるが、挿入薄膜境界は左図のデータから求められた。また、後者のピークは試料作製中混入した、 Si., LiPON, LCO 膜内の不純物水素濃度分布を示す。これらの結果から、5MeVHe<sup>+2</sup> イオン TERD 法の分解能が 9MeVO<sup>+4</sup> イオンより格段に優れていると結論される。その他、電池の充電特性等を含め詳細は、講演にて述べる。 **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若狭湾エネルギー研究センター 同利用により実施された。京大のタンデム実験における佐々木善孝技官の支援に謝意を表します。





Nagoya Industrial Science Research Institute, Meijo Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>, Kyoto Univ.<sup>3</sup>, The Wakasa-wan Energy Research Center<sup>4</sup>