

固体電解質中の Li イオン濃度分布: 電圧印加下その場測定

In-situ Li ion distribution measurements in solid electrolyte

○杉山 一生¹、齋藤 正裕²、青木 靖二²、大塚 祐二²、清水 亮太¹、一杉 太郎^{1,3}

(1. 東北大 AIMR、2. 嵯東レリサーチ、3. 東工大理工)

○Issei Sugiyama¹, Masahiro Saito², Yasuhito Aoki², Yuji Otsuka², Ryota Shimizu¹, Taro Hitosugi^{1,3}

(1. Tohoku Univ., 2. Toray research center, 3. Tokyo Institute of Technology)

E-mail: sugiyama@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

【緒言】 Li イオン電池や燃料電池をはじめとするイオニクスデバイスの発達に伴い、イオンの輸送を担う電解質、特に安全性が高い固体電解質は役割の重要性を増している。このため、電圧によってイオンを駆動した際に、固体電解質内部でどのようにイオンが分布し、あるいは輸送されるのかといった基礎的な知見、特に固体電解質内に生じる「空間電荷層」の厚みは非常に重要であるが、こうした点に関する報告は極めて少ない。そこで本研究では、Li を吸蔵しない金属を電極とすることで、電圧によるイオン分布と電極反応によるイオン分布とを切り分けた試料を作製し、この試料に種々の電圧を印加しながら固体電解質中 Li イオン分布のその場測定を行うことにより、固体電解質内部で電圧によって形成される Li イオン分布を明らかにすることに成功した。

【実験方法】 Li イオン固体電解質として広く用いられている $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (LAGP) 多結晶 10 mm×10 mm×0.5 mm の基板両面に、Li を吸蔵しない金属として知られる Ni を 200 nm の厚さで成膜した。Ni は DC マグネトロンスパッタ法により成膜した。作製した試料について、新規開発したその場電圧印加ホルダーを用いて、電圧印加しつつラザフォード後方散乱(RBS)、および核反応分析法(NRA)による測定を行った(図 1(a))。さらに、測定前後に交流インピーダンス測定を行った。RBS と NRA はいずれも試料厚さ方向について組成分布分析を行う手法であり、RBS は重元素に強く、NRA は軽元素に強いことから、これらを相補的に用いることで原子番号の大きい Ge と小さい Li を同時に含む本試料において組成の深さ分布を明らかにすることができる。

【結果と考察】 RBS+NRA による測定結果から、電圧を印加していない状態では Ni 電極近傍と LAGP のバルク領域でほぼ同じ Li 組成を示しているのに対し、+5 V を入射側電極に印加すると Ni 電極から深さ 10 μm 程度の広い範囲にわたって Li イオン濃度の低下が観測された。一方、-5 V を印加すると同 5 μm 程度の領域で Li イオン濃度の上昇が認められた。この結果は、空間電荷層の厚みは 10-100 nm 程度であるとされていた従来の常識を大きく覆すものである。

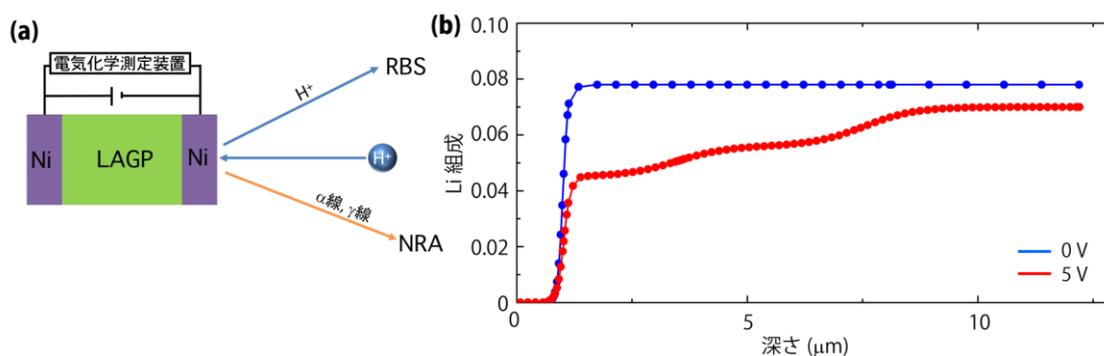


図 1 (a) その場電圧印加 RBS+NRA 法の模式図。

(b) 0 V 及び、 H^+ イオン入射側に +5 V を印加した際の Li イオン深さ分布。