

イオンビーム分析法を用いた電極/固体電解質界面の リチウム濃度分布その場測定

In-situ Measurement of Lithium Depth Distribution Around the Electrode/Solid State Electrolyte Interface by Ion Beam Analysis

名城大理工¹, 若狭湾エネ研², 東北大金研³ ○土屋 文¹, (M2)小寺 拓¹,

鈴木 耕拓², 佐々木 知子³

Meijo Univ.¹, WERC², Tohoku Univ.³, Bun Tsuchiya¹, Taku Kodera¹,

Kohtaku Suzuki², Tomoko Sasaki³

E-mail: btsuchiya@meijo-u.ac.jp

現在、高エネルギー密度と安全性を兼ね備えた全固体リチウムイオン(Li⁺)二次電池の開発が進められている。この Li 電池の一つには、正極にコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、固体電解質に Li⁺イオン伝導性ガラスセラミックス(負極を含む。)(LATP: Li_{1+x}Al_xTi_{1-x/2}Ge_{1-x/2}P_{3-y}O₁₂)、電極に金(Au)およびプラチナ(Pt)などで構成(Au/LiCoO₂/LATP/Pt)されている。充(放)電時では、電池内の Li⁺イオンは正(負)極から負(正)極へ駆動される。この時、Li⁺イオンの移動は、Au/LiCoO₂、LiCoO₂/LATP および LATP/Pt のそれぞれの界面抵抗および空間電荷層により妨げられ、移動時間の低下が生じる。この問題を解決するためには、電圧印加における電池内の界面近傍の Li 濃度分布の変化および Li⁺イオンの移動を理解することが必要である。本研究では、マグネトロンスパッタリング装置を用いて厚さ 150 μm の LATP 両面に約 10 nm の Pt を蒸着して Pt/LATP/Pt 対称セル試料を作製した後、4.0 MeV の He²⁺イオンビームを用いたイオンビーム分析の一つである飛行時間型反跳粒子検出(ToF-ERD)法を利用して、(a)+3.0, 0, -3.0, 0 V および(b)-3.0, 0, +3.0, 0 V と 2 パターンの電圧印加された Pt/LATP 界面近傍の Li 濃度分布の変化をその場で計測し、Pt/LATP 界面の Li⁺イオンの移動機構を調べた。

Pt/LATP/Pt 試料に(a)+3.0, 0, -3.0, 0 V および(b)-3.0, 0, +3.0, 0 V の順に電圧を印加しながら測定された Li の ToF-ERD スペクトルを電圧印加前の ToF-ERD スペクトルで規格化した結果を Fig. 1 に示す。LATP 中の Li 濃度は、(a)および(b)パターンともに+3.0 V で最大 70~80%減少し、濃度勾配が生じることがわかった。さらに、Pt/LATP 界面の

Li の濃度は電圧印加前後で変化はほとんどなく、Li が移動し難いことがわかった。これは Li 水酸基(OH⁻)が LATP 最表面上に形成されているためと考えられる。また、-3 V の場合、Li 濃度は(a)パターンでは増加するが(b)パターンではほとんど増加しなかった。これは、印加電圧下において駆動された Li⁺イオンのみが逆バイアスにより Pt/LATP 界面近傍に戻り蓄積されたと考えられる。

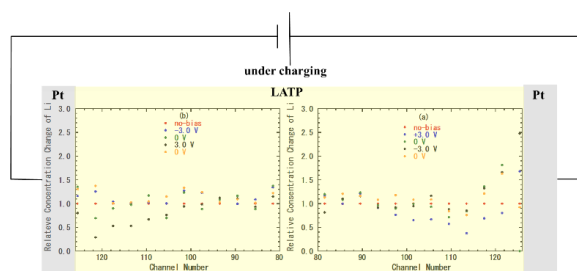


Fig. 1 Change of Li depth distribution, obtained from ToF-ERD spectra of Pt/LATP/Pt under applying at various voltages.