

飛行時間型反跳粒子検出法を用いた リチウム電池内のリチウムイオン移動その場観察

In-operando Observation of Lithium Ion Migration in Lithium Battery by ToF-ERD

名城大理工¹, 若狭湾エネ研², 東北大金研³ ○土屋 文¹, (M1)宇佐見 太毅¹,

(M1)加藤 僚¹, 鈴木 耕拓², 佐々木 知子³

Meijo Univ.¹, WERC², Tohoku Univ.³, Bun Tsuchiya¹, Taiki Usami¹,

Ryo Kato¹, Kohtaku Suzuki², Tomoko Sasaki³

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

リチウムイオン(Li⁺)伝導性ガラスセラミックス(LATP; Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P₃O₁₂)を固体電解質に用いた、軽量化と安全性を目指した全固体のリチウム(Li)電池の開発が進められている。充放電時における正および負極間の Li⁺イオンの移動量、正および負極、固体電解質内の過渡的な Li 蓄積濃度は、Li 電池の開発において極めて重要なデータとなる。本研究では、マグネトロンスパッタリング装置により、厚さ約 150 μm の LATP 固体電解質(負極を含む)の片面に正極として厚さ約 88 nm の LiCoO₂ 薄膜、さらに電極として厚さ約 14 nm の金(Au)、その反対側に厚さ約 10 nm のプラチナ(Pt)を蒸着し、Au/LiCoO₂/LATP/Pt の全固体 Li 電池試料を作製した。室温において、真空内で作製した Li 電池試料に 2.05 V までの各電圧を印加しながら、9 MeV の銅イオン(Cu¹⁰⁺)ビームを用いた飛行時間測定反跳粒子検出(ToF-ERD : Time-of-Flight Elastic Recoil Detection)法によって、正極側(Au/LiCoO₂/LATP)および負極側(Pt/LATP)のそれぞれの Li 濃度分布の変化をその場で測定し、充電時における正・負極/固体電解質界面近傍の Li⁺イオン移動機構について調べた。

1.65 および 2.05 V の各電圧印加後にその場で測定された、Li 電池内の Au/LiCoO₂/LATP 側の ToF-ERD スペクトルを Fig. 1 に示す。横軸はチャンネル数(ch)で Cu¹⁰⁺イオンとの弾性衝突により前方に反跳 Li のエネルギーに対応し、試料の深さ方向の情報を与える(測定深さ: 約 300 nm)。縦軸は反跳 Li の検出個数であり、Li 濃度と相関する。Fig. 1 中の約 38~54 および 15~38 ch のブロードピークは、それぞれ LiCoO₂ および LATP 中の Li 濃度分布を表す。Li_xCoO₂ 薄膜中の Li 濃度(x=1.00)は印加電圧の増加とともに減少するが、2.05 V まで印加すると、Au 側で約 75 at%(x=0.25)、LATP 側で約 50 at%(x=0.5)まで減少し、濃度勾配が生じることが判明された。また、LATP(Li_xAl_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P₃O₁₂)中の Li 濃度(x=1.40)は約 15 at%(x=1.19)減少し、界面から約 200 nm まで濃度勾配を持つことがわかった。このとき、Pt/LATP 側の負極の Li 濃度が約 22 at%(x=3.08)まで増加したことから、ToF-ERD 法を用いることで、Li⁺イオンが電位勾配により LiCoO₂ から LATP 中の負極側へ駆動されて流されることをその場で観測することを可能とした。

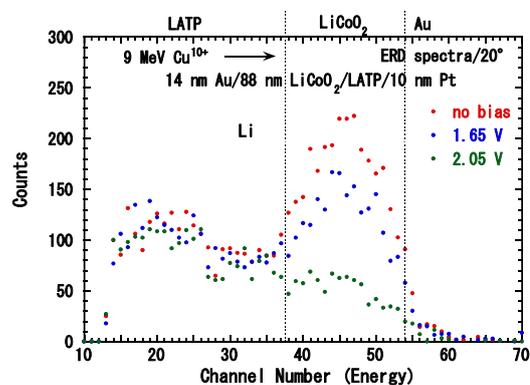


Fig. 1 Typical ToF-ERD spectra measured at Au/LiCoO₂/LATP side in an all-solid-state lithium-ion battery.