

重イオン加速器を用いた固体リチウムイオン電池の研究

名古屋産業科学研究所 森田 健治
名城大学 土屋 文

1. はじめに

リチウム(Li)イオン電池は、既に市販されていて、小型で、充電エネルギー密度が高いことから、携帯電話、パソコン、スマートフォン、i-Pad 等の携帯用機器の電源として広く使用されている。低炭素エネルギー社会の実現に向けて Li イオン電池の大型化やマイクロ化、更には、充電エネルギーの高密度化が望まれている。現状の Li イオン電池は、電解質(セパレータ)に有機溶媒が使用されているため、高負荷における過負荷時に、発火の危険性を内包している。この課題を克服し、電池の更なる安全性の向上および長寿命化と自己放電の低減化を目指して、有機溶媒電解質を不燃性の固体セラミックスに代えた、全固体 Li イオン電池の研究開発が進められている[1-4]。固体 Li イオン電池の実現の達成には、電池の電気化学的データに加え、充・放電時の電池内の Li イオンの動的な振る舞いの解明が不可欠である。固体 Li イオン電池の構造は、図 1 に示すように 1 次元の薄膜積層型構造を想定すると、金属電極/正極(カソード)/電解質(セパレータ)/負極(アノード)/金属電極で構成される。金属/正極、正極/電解質、電解質/負極、負極/金属の接触界面では、それぞれの材質が異なるため、それらのフェルミ準位のエネルギー間に差が生じる。この差は界面における電子と Li の移動で緩和されるが、結果としてそれぞれの接触界面に空間電荷が残り、接触界面における Li 濃度は、その差の正、負の符号に応じて、富化あるいは劣化される。この残留空間電荷が Li 移動の障壁となる可能性を有している。従って、Li イオンの移動の把握には、電池の充・放電中の Li 濃度分布、あるいは空間電荷分布のその場測定が不可欠である。

これまで、電池内の充・放電中の Li イオンの挙動は、電子顕微鏡[5]、原子炉熱中性子の ${}^6\text{Li}(n, {}^4\text{He}){}^3\text{T}$ 核反応[6]、MeV 加速器・重イオンビームの反跳粒子検出(ERD)法(通常は反射型)[7]等を用いて調べられてきた。電子顕微鏡ではホログラフィーを利用して電荷分布が、微量同位体 ${}^6\text{Li}$ の核反応では放出 ${}^4\text{He}$ のエネルギー分布が、反跳粒子法では、 9MeV O^{14+} イオンによる反跳 Li のエネルギー分布が測定されている。ごく最近まで、最も直接的であるイオンビーム分析法の適応例がなかったことから、筆者らは、その状況を踏まえ、当該研究を開始した。

薄膜積層電池の概略図

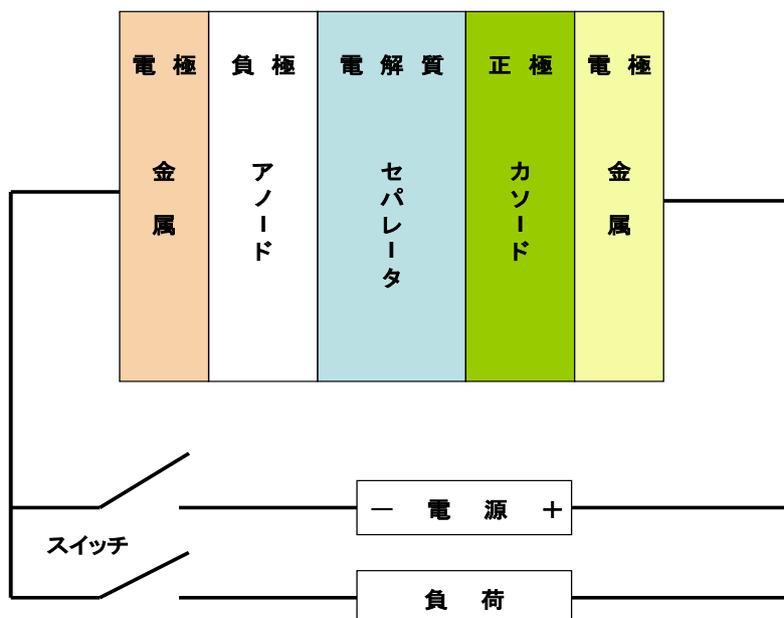


図1 薄膜積層 Li イオン電池の概念図。通常両スイッチは開いている。充電時は上のスイッチを閉じると Li が正極から電解質を通り負極に蓄えられる。使用(放電)時は下のスイッチを閉じると負極から電解質を通り正極に移動することにより、外部負荷に電流が流れる。

反跳粒子検出法によるイオンビーム分析は、試料の Li 濃度分布を捉えるだけでなく、水素(H)のような不純物も極めて感度よく検出でき、また、後方散乱分光(RBS)法を同時併用すると、薄膜積層型電池の正極、負極、金属電極の厚さや Li が誘起する界面反応をも捉えることができる特長を有している。

本稿の2章では、イオンビーム分析による元素濃度分布の測定原理の概要、3章では金属/電解質/金属キャパシタにおける実験結果、4章では金属/正極/電解質/金属の薄膜積層電池における実験結果を述べ、5章で新しく開発した透過型反跳粒子検出法とその予備実験結果を述べ、最終章で本稿の纏めを述べる。

2. 実験方法とイオンビーム分析による元素濃度分布の測定原理

実験におけるイオンビーム分析は京都大学附属量子エネルギー理工学教育研究センタータンデム加速器共同利用により実施された。ERD および RBS 測定は 9MeV^{+4} イオンビームを、図2に示すように、試料表面に対して入射角 15 度で入射し、前方の反跳角 $\phi = 30$ 度に反跳される粒子を、散乱 O イオン遮断する $6\mu\text{m}$ の Al 膜フィルターを通し、また散乱角 $\theta = 165$ 度に後方散乱される O イオンを、2 個の SSD 検出器により同時に検出することにより行われた。RBS 測定用の検出器は入射ビームの鉛直下に配置されているが、後方散乱 O イオンの試料表面に対する出射角は殆んど変わらない。また、RBS 測定は、電圧印加下の場合、イオンビーム電流のモニターが不可能であるので、代わりにイオンビーム電流モニターとしても利用された。

本研究で調べた試料は、図1の概略図の正極と負極を取り除いた金属/電解質/金属のキャパシタと負極を取り除いた模擬電池である。イオンビーム分析はこれらの試料の両金属電極間に0、±1V、±2V、±3Vの一定の直流電圧の印加後の平衡状態で、あるいは印加中に行われた。また、MeVOイオンの照射効果を極力低減するため、分析毎に試料の照射位置が入射ビームに対して変えられた。

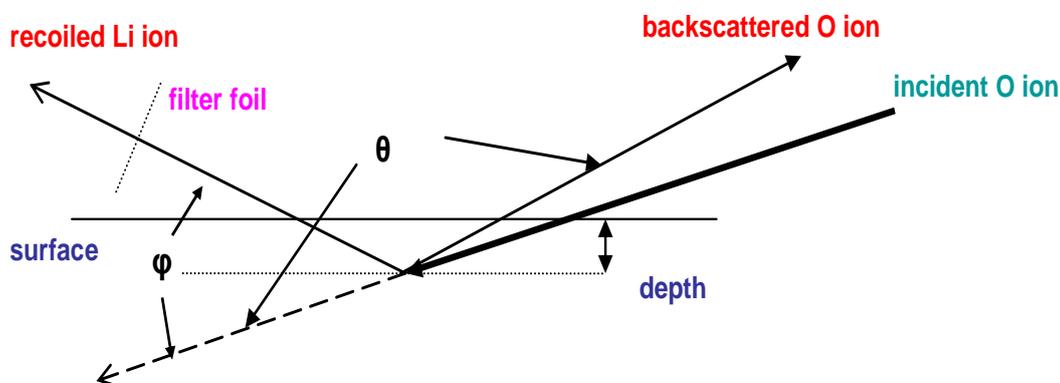


図2 RBS および ERD 測定における反跳角および散乱角の関係

続いて、イオンビーム分析による元素の深さ分析の原理[8,9]の概要を述べる。元素選別の原理は、MeV入射イオンビームと試料中に含まれる元素との弾性散乱を利用している。入射イオンは、弾性衝突により質量の軽い元素を前方に反跳し、また、重い元素により後方に散乱される。衝突後の反跳粒子および後方散乱イオンのエネルギーは散乱角で意義的に決まるので、試料表面に存在する各元素はその散乱運動エネルギーの測定値から同定された。

試料内部に存在する元素の深さ(位置)も同様に反跳粒子および後方散乱粒子の運動エネルギーから決定される。入射イオンは内部に存在する元素と衝突するのに表面からその深さに対応する距離を進む。このとき、入射イオンはその距離に比例するエネルギーを失う。衝突により前方に反跳された粒子や後方散乱されたイオンは表面に出てくるまでに、その距離に比例したエネルギーを失う。従って、内部で反跳された粒子や散乱されたイオンのエネルギーは、表面元素との衝突による散乱エネルギーより、衝突前に入射粒子のエネルギー損失と衝突後の表面に出るまでのエネルギー損失の和だけ、低くなる。このことから、元素の存在深さはこのエネルギー差から決定される。この原理を逆に利用すると、正極、電解質、負極の膜厚の測定が可能である。Liイオン電池の正極、電解質、負極の要素はH、Li、C、N、O、Al、P、Ti、Co、Ge等の様々な元素を含むが、入射ビームにOイオンを用いると、ERD法では、HとLiが、RBS法では、Coだけが選択的に都合よく検出される。その他の元素を検出には、入射イオンにHイオンやHeイオンを用いる必要がある。イオンビーム分析法は、本質的には、全ての元素の同定とその濃度の深さ分布の測定を可能にする。

3. 金属/電解質/金属キャパシタにおける実験結果

3-1. 試料

実験に用いた試料は、Cu/LiPON/Cu、Al/LiPON/Al と Au/LATP/Au の固体電解質(LiPON= $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.8}\text{N}_{0.2}$ 、LATP= $\text{Li}_{3.1}\text{Al}_{0.83}\text{Ti}_{1.17}\text{Ge}_{1.27}\text{P}_{1.73}\text{O}_{12}$)を金属電極で挟んだキャパシタである。前者の2試料は石英基板上に Ti バッファ膜を挟んで、金属膜(Cu, Al)、2~4 μm の LiPON 膜、金属膜(Cu, Al)をスパッタ蒸着することにより作製され、また、後者は 150 μm の LATP 基板の両面に Au 膜をスパッタ蒸着することにより作製された[10]。これらの試料のイオンビーム分析は、図3に示す配置で、0、 $\pm 1\text{V}$ 、 $\pm 2\text{V}$ 、 $\pm 3\text{V}$ の一定の直流電圧が金属電極間に印加開始から、15分の経過後の定常状態において行われた。

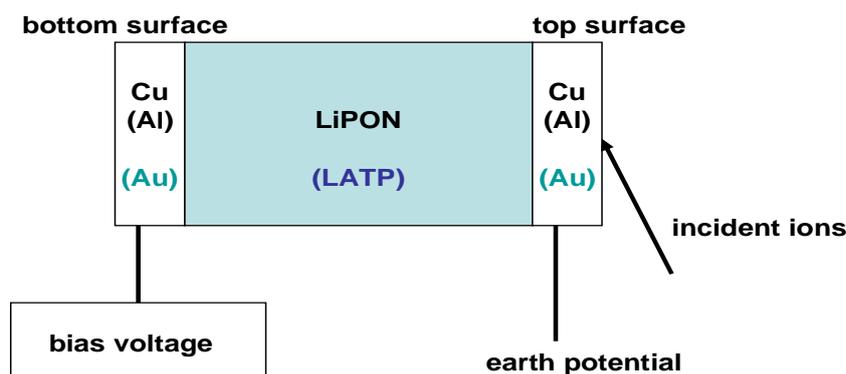


図3 イオンビーム分析における試料への電圧印加の概念図

3-2 電圧印加による金属/電解質/金属キャパシタにおける Li 濃度の変化

Cu/LiPON/Cu、Al/LiPON/Al と Au/LATP/Au キャパシタ試料について、RBS および ERD スペクトルが 0、 ± 1 、 ± 2 、 $\pm 3\text{V}$ の電圧印加下で、その場・測定された。まず、イオンビーム分析の特徴的な代表例として、Cu/LiPON/Cu に対する 0V と $\pm 3\text{V}$ 印加下の RBS および ERD スペクトルを、図4、図5に示す[11]。

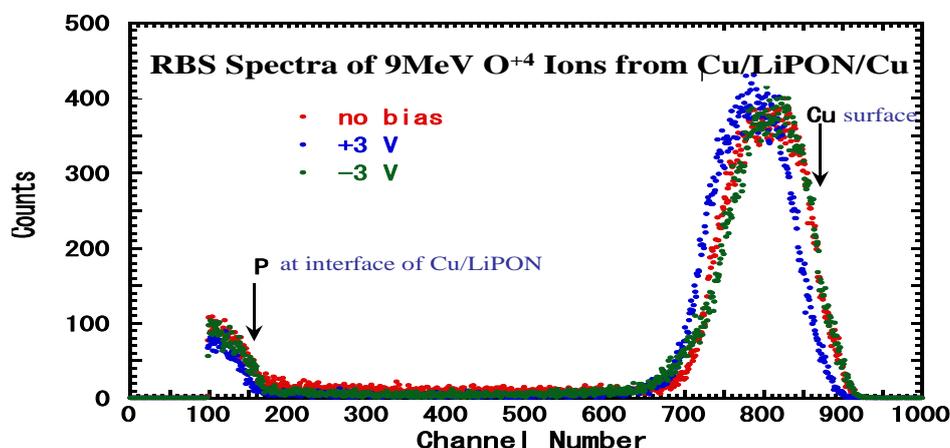


図3 0V と $\pm 3\text{V}$ 印加下の Cu/LiPON/Cu キャパシタからの RBS スペクトル

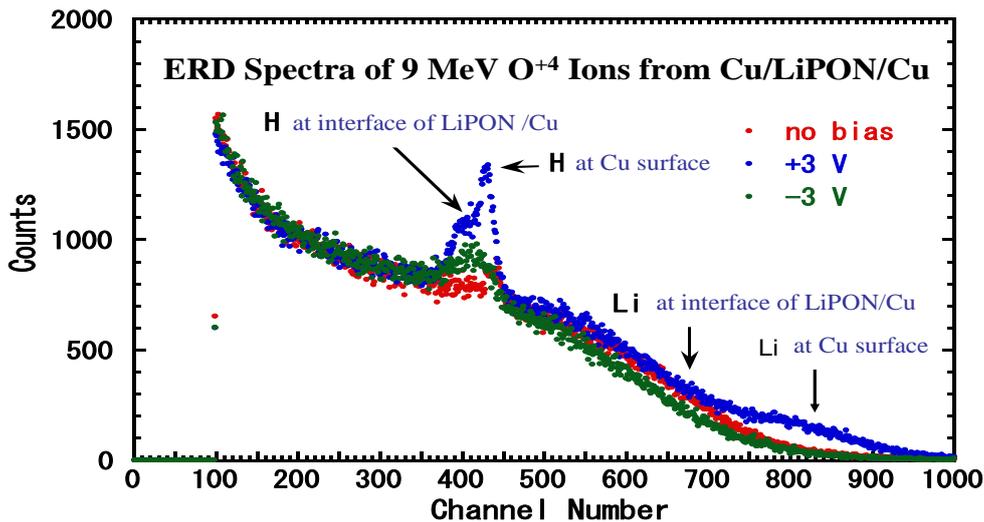


図4 0V と±3V 印加下の Cu/LiPON/Cu キャパシタからの ERD スペクトル

図3のRBSスペクトルの700チャンネルから900チャンネルの大きなピークは表面Cu電極膜から、また150チャンネル以下のイールドはLiPON内のPから後方散乱されたOイオンにより生じたものである。このCuピーク幅からCu膜厚が32nmと決定された。更に、このCuピークに注目すると、+3Vの青色のピークの立ち上がりの表面位置が0Vの赤色のピークに比べて低チャンネル側にシフトしていることが、また、-3Vの緑色のピークの立下りの界面位置のイールドが大きく減少していることが分かる。これらの表面Cuピークの変化は、後述のように、裏面電極への+3V印加では、Liが表面に偏析し、また-3V印加では界面反応が生じ、CuがLiPON内へ侵入したことを示している。

他方、図4のERDスペクトルは、中央の370から440チャンネルまでの不純物水素(H)によるピークを除くと、全て試料から反跳されたLiを表している。不純物ピークは水素がCu表面およびLiPON/Cu界面近傍に存在していることを示している。+3V印加の青色のスペクトルに注目し、0Vの赤色のスペクトルと比較すると、表面位置の820チャンネル近傍に新しくピークが出現し、また表面位置の430チャンネルのHに起因するピークがより顕著に高くなっているのが分る。このピーク高さの増加は、図3のRBSスペクトルで観測されたLiの偏析とよく対応していて、Hピーク高さの増加は電極Cu表面における偏析Liと残留ガス中の水との反応によるLi水素化物の形成によると推測される。また、-3V印加の緑のスペクトルでは、500チャンネル以上のイールドが赤スペクトルに比べ小さくなっているのが分る。この減少は、-3V印加によりCu電極近傍のLi濃度が裏面側に移動し、減少したことに起因している。この様に、イオンビーム分析は、Li濃度分布の変化と同時に試料内の変化の情報を与える。電圧印加による電解質LiPON内の変化を詳細に調べるために、no bias (0V)におけるERDスペクトルで規格化された±1, ±2, ±3Vの電圧印加のERDスペクトルを図5に示す。

図 5(上)の裏面電極に +1V 印加の場合、Li 濃度は界面で富化され、電解質内の深さ 200 nm で減衰し、-1V 印加の場合、Li 濃度が変化していないのが分かる。中図の +2V 印加では、界面の Li 濃度の富化量が増加し、-2V 印加では Li 濃度が劣化し、電解質内の深さ 200 nm で回復している。下図の +3V 印加の場合、電解質内の Li 濃度は殆んど変化せず、-3V 印加では Li 濃度の劣化量が増加している。+3V 印加の Li 濃度の富化量の減少は、図 3 の RBS スペクトルで観測された Li の Cu 電極表面への偏析によると考えられる。また、-3V 印加時の Li 濃度の大きな劣化は、同じく図 3 の RBS スペクトルの Cu ピークの立下りイーロードの変化と関係づけられる。特に、+3V 印加における Li の電解質から Cu 電極表面への偏析の結果は、Li 自体が極めて反応性に富むことから、Li の偏析が Li イオン電池の劣化や損傷の要因となる可能性があり、注目すべき現象であると判断される。

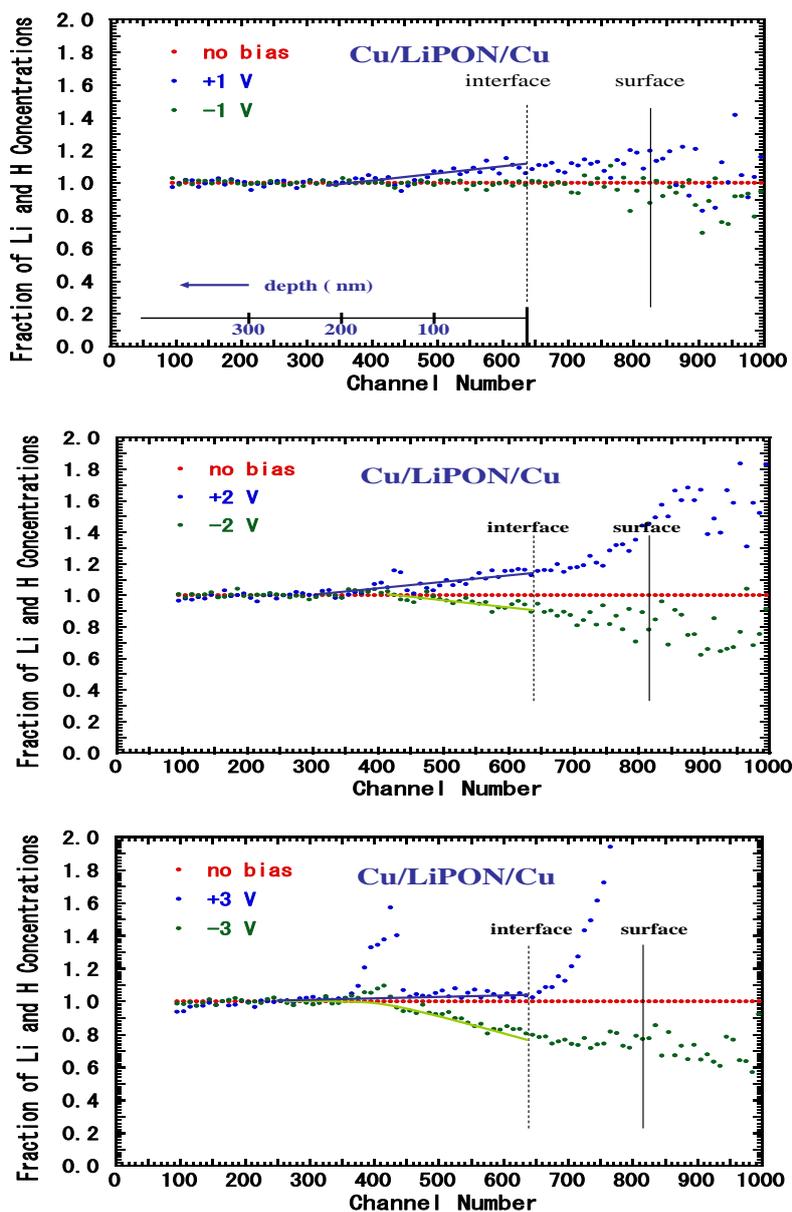


図 5 Cu/LiPON/Cu に対する ±1V(上), ±2(中), ±3V(下)印加下の規格化 ERD スペクトル。図中の点線は界面、実線は表面を表す。上図には、界面から LiPON 電解質内への深さが示されている。

Cu/LiPON/Cu キャパシタと同様の方法で求めた Al/LiPON/Al キャパシタに対する規格化 ERD スペクトルの印加電圧依存を纏めた結果を図 6 に、また Cu/LiPON/Cu および Au/LiPON/Au キャパシタについて、Li 濃度の変化の深さ依存として纏めた結果を図 7 および図 8 に示す。

図 6 の Al/LiPON/Al における電圧印加による Li 濃度の変化は、+3V 印加における Li の表面への偏析と -3V 印加における界面反応を除けば、-1V 印加の場合、Li 濃度がほとんど変化していないこと等を含め、Cu/LiPON/Cu における Li 濃度変化の結果と類似していることがわかる。すなわち、印加電圧が正の場合の電極近傍の Li 濃度の富化量と負の場合の劣化量の非対称性と Li 濃度変化の範囲が殆んど同じであることが分る。

図 7 の Li 濃度変化の深さ依存は、図 5 の種々の印加電圧における規格化 ERD スペクトルの横軸のエネルギーを金属電極との界面からの深さに変換し、纏めたものである。また、図 8 は、Au/LATP/Au キャパシタに対する Li 濃度変化の深さ依存である。

図 8 の Li 濃度変化の結果を、図 7 と比べると、まず、変化量が大きいのが明瞭に分る。また、+1V 印加による Li 濃度の富化割合が 0.1 程度であるのに対し、-1V 印加による Li 濃度の劣化割合は 0.15 程度で、富化割合より大きいことが分る。この富化と劣化の非対称性は、Cu/LiPON/Cu や Al/LiPON/Al と逆転

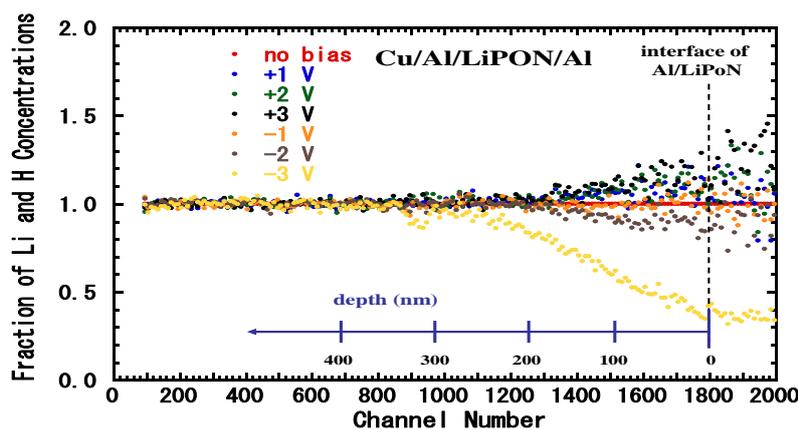


図 6 Al/LiPON/Al に対する -3V~+3V 印加下の規格化 ERD スペクトル。図中の点線は界面を表す。また界面から LiPON 内への深さが nm の単位で示されている。

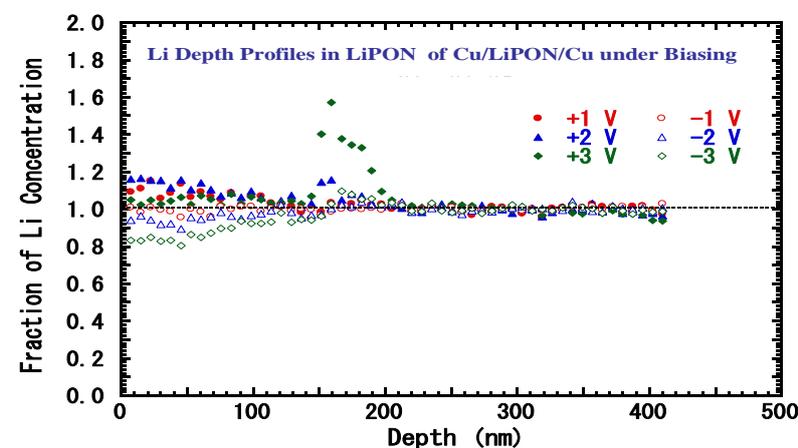


図 7 電圧印加による Cu/LiPON/Cu 内の Li 濃度変化の深さ依存

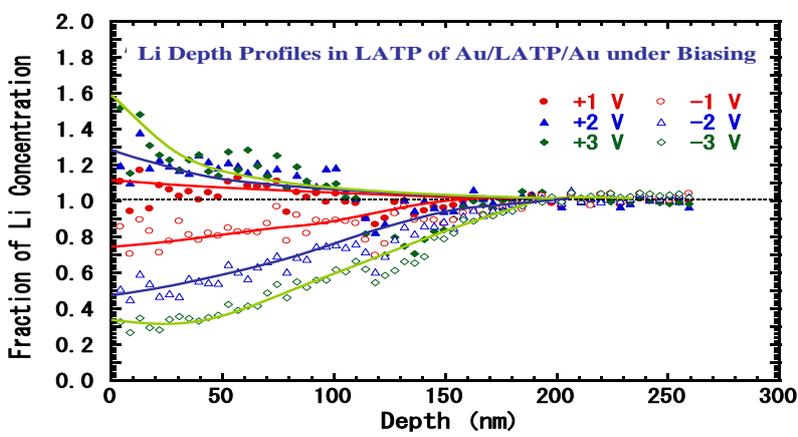


図 8 電圧印加による Au/LATP/Au 内の Li 濃度変化の深さ依存

していること、すなわち Cu/LiPON や Al/LiPON 界面における電子のフェルミ準位の差の符号が Au/LATP のそれと反転していることを示している。

3-3. 実験結果の考察

3-3-1. 電圧印加下の電解質内の Li 濃度分布

電圧印加下の電解質内の Li の移動は、S. Braun ら[12]により、第 1 原理に基づく空間電荷形成の数学的モデルを用いて、熱力学の第 2 法則に従い数値計算されている。本稿では、Li 移動を電位勾配下の Li イオンの単純な格子間拡散現象として取り扱う。図 9 に示すように、B site の Li 濃度 $n(x)$ の正味の変化量 $\Delta n(x)$ は、座標の原点を界面とし、電解質内へ進む 1 次元の距離を x 、電位勾配 $= \Delta E / \Delta x$ 、Li の移動の活性化エネルギーを E_m 、Li のジャンプ距離およびジャンプ周波数をそれぞれ d および ν 、ボルツマン定数および温度を k 、 T で表すと、A site・B site・C site 間の Li の移動により次式で表される。

$$\Delta n(x) = -n(x)\nu \exp(-E_m/kT) - n(x)\nu \exp\{-(E_m + \Delta\phi)/kT\} + n(x + \Delta x)\nu \exp\{E_m/kT\} + n(x - \Delta x)\nu \exp\{E_m/kT\} \quad \dots\dots (1).$$

また、Li イオンの移動に伴う電流密度は

$$J = D \frac{dn(x)}{dx} = d^2 \nu \exp(-E_m/kT) \left\{ \frac{dn(x)}{dx} \frac{\Delta\phi}{kT} \right\} \quad \text{となる。}$$

従って、Li イオンに対する拡散方程式は、 $\frac{dn(x)}{dt} = D \left\{ \frac{dn(x)}{dx} \frac{d\phi}{dx} / kT + \frac{d^2 n(x)}{dx^2} \frac{\Delta\phi}{kT} \right\}$

で表され、Li の拡散は、電位勾配による拡散と濃度勾配による拡散の和となり、拡散方程式は、室温では $\Delta\phi/kT$ が 1 に比べ小さいことから、次式で表される。

$$\frac{dn(x)}{dt} = D \left\{ \frac{d\phi}{dx} \frac{1}{kT} \frac{dn(x)}{dx} F + \frac{d^2 n(x)}{dx^2} (1-F) \right\} \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 F は電解質における Li の輸率 (電場によるイオンの輸送割合) である。

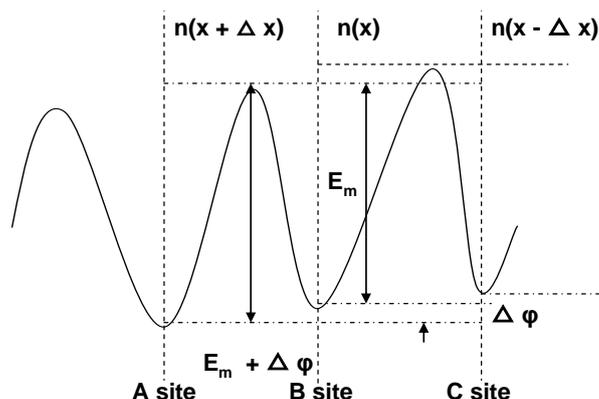


図 9 電位勾配下の Li イオンの輸送に対するポテンシャル障壁の概念図

定常状態における Li の比濃度は、金属電極電位が正の場合、式(3)で表され、

$$n(x) = 1 - n_0 \exp\left\{-\frac{d\phi}{dx} \frac{1-F}{kT} x\right\} \quad \dots\dots (3)$$

金属電極電位が負の場合、次式となる。

$$n(x) = n_0 \exp\left\{-\frac{d\phi}{dx} \frac{1-F}{kT} x\right\} + 1 \quad \dots\dots (4)$$

ここで、 n_0 は界面 ($x=0$) における Li の比濃度である。

電圧印加下の電解質内の Li 濃度は、式(3)および(4)から、電極電位が正の場合、その近傍で減少し、深さの増加と共に指数関数的に、内部組成に回復することが分る。負の場合の Li 濃度は、その逆になり、電極近傍で増加し、深さの増加と共に、指数関数的に内部組成へ減衰する。電圧印加による Li 濃度の変化減衰距離は、指数関数の減衰係数、つまりその逆数の減衰距離から評価できる。その減衰距離は局所的な電位勾配に反比例し、また、試料温度に比例している。更に、Li イオンの輸率に依存する。この Li 濃度分布は、減少(劣化)と増加(富化)とが対称的であり、概念的には図 10 のように描かれる。

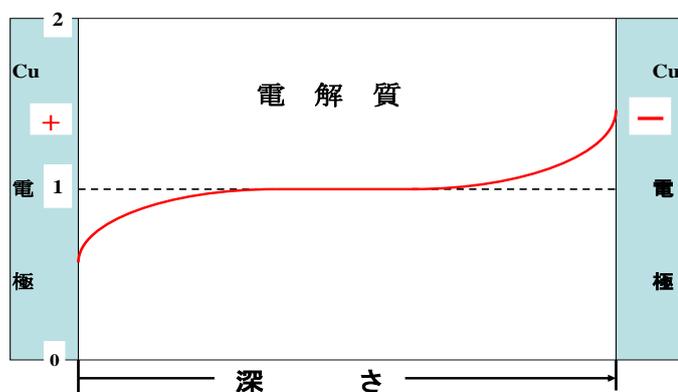


図 10 電位勾配下の拡散モデルに基づき計算された Li 濃度の深さ分布

3-3-2 電圧印加による Li 濃度分布変化の実験結果と計算結果の比較

3章で述べた ERD 分析による測定された電圧印加により電解質内で形成される Li 濃度分布の主な特長は、裏面電極に+電圧が印加された場合、①表面電極界面近傍で富化され、他方裏面電極近傍で劣化され、富化量と劣化量が同じでなく、非対称であること、②富化並びに劣化の範囲が界面から電解質内へ 200nm 程度まで広がっていることである。

他方、Li 濃度の計算結果は、電圧印加に対して対称分布を示し、実験結果①と異なることが分る。試料自体はサンドイッチ構造で対称であるが、試料の基板上における形成、実験における電圧印加電源の接続、イオンビーム入射による電荷の一方向注入等を考慮にいと、電子構造的には非対称である。この事実が実験結果に反映していると考えると、非対称が妥当であると判断される。

また、計算結果は、電圧印加による電極近傍の Li 濃度の増減の減衰距離が局所的な電位勾配に逆比例していること示している。この結果を用い、且 Li の輸率を仮定することにより局所的な電位勾配の評価が可能である。Li の輸率 $F=1/2$ であると仮定して、実験データに式(3)および(4)をフィットして得られた式(3)、(4)に含まれる減衰距離 L 、電位勾配 $d\phi/dx$ 、 n_0 および Li 濃度分布の積分から得られる電解質内の Li イオンの移動量 Q の値を表 I に示す。

表 I Cu/LiPON/Cu, Al/LiPON/Al, Au/LATP/Au キャパシタ内の Li 濃度分布の印加電圧(ϕ)依存のデータから求めた界面の Li の比濃度 n_0 、電位勾配 $d\phi/dx$ 、減衰距離 L , Li イオン量 Q の値

Cu/LiPON/Cu					Al/LiPON/Al					Au/LATP/Au				
ϕ	n_0	$d\phi/dx$ (V/cm)	L (nm)	Q (e/cm^2)	ϕ	n_0	$d\phi/dx$ (V/cm)	L (nm)	Q (e/cm^2)	ϕ	n_0	$d\phi/dx$ (V/cm)	L (nm)	Q (e/cm^2)
-1V	0	--	--	--	-1V	0	--	--	--	-1V	0.26	~2000	~124	3.4×10^{15}
-2V	0.09	164	159	3.6×10^{15}	-2V	0.10	3500	159	7.6×10^{15}	-2V	0.55	~2000	~124	7.5×10^{15}
-3V	0.23	1500	170	9.8×10^{15}	-3V	0.60	5000	170	48×10^{15}	-3V	0.67	3500	70	9.6×10^{15}
+1V	0.12	135	200	6.0×10^{15}	+1V	0.05	135	~200	6.4×10^{15}	+1V	0.14	~2000	~124	1.0×10^{15}
+2V	0.14	1020	246	9.2×10^{15}	+2V	0.15	1020	~200	13×10^{15}	+2V	0.31	~2000	~124	2.5×10^{15}
+3V	0.04	98	254	2.5×10^{14}	+3V	0.25	1500	254	19×10^{15}	+3V	0.45	2400	104	3.4×10^{15}

表 I から電圧印加による電解質内の電位勾配は 1cm 当たり数千ボルトであり、また、Li 濃度の変化範囲は金属電極界面から 200~300nm であることが分る。電解質内の Li イオンの移動量 Q を印加電圧の関数として図 11 に示す。図 11 から、電圧印加による電解質内の Li イオンの移動量は、キャパシタにより差異があるものの、印加電圧の増加に伴い増加していることが分かる。

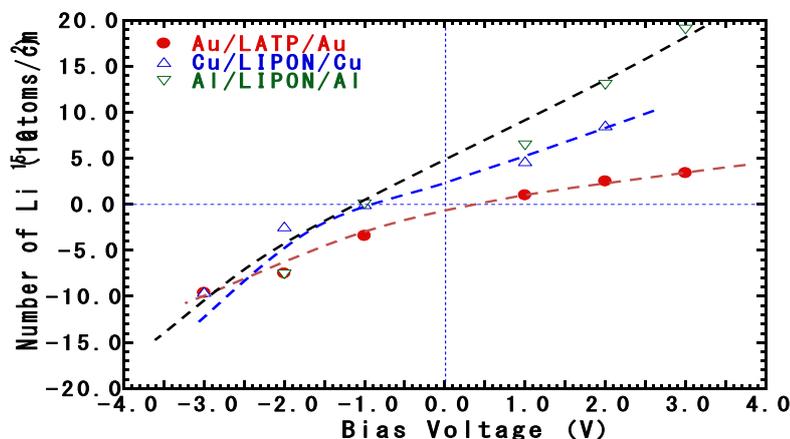


図 11 電圧印加によりキャパシタの電解質、LiPON、LATP 内の Li イオンの移動量の電圧依存

通常、強誘電体を挟んだキャパシタに電圧が印加されると、供給された電子電流がキャパシタ内の誘電体に空間電荷として蓄積される。Li イオン伝導体である電解質を挟んだキャパシタでは、Li イオンが移動することにより空間電荷が形成される。この場合、電解質内の Li イオンの移動量である空間電荷量 Q は

$$Q = CV + Q_0 \quad \dots\dots (5)$$

で表される。ここで、 Q_0 は電圧ゼロにおける残留電荷である。また、キャパシタの静電容量 C は、 $A \cdot \epsilon_0 \epsilon^* \cdot \alpha/d$ で表される。ここで、 A および d はキャパシタの形状で決まる電極の面積と電極間隔であり、 ϵ_0 、 ϵ^* は、真空における誘電率($=8.854 \times 10^{-12}$ Farad/meter)と電解質の比誘電率であり、 α はファインマンの補正係数 ($=11/8$)である[13]。

図 11 の縦軸の Li イオンの移動量を電圧印加により供給された電荷量と見なし、式(5)を適用すると、印加電圧ゼロの開放状態における空間電荷量が評価される。この空間電荷は Cu/LiPON/Cu と Al/LiPON/Al の場合、正であるが、他方 Au/LATP/Au の場合、負であるのが分かる。この結果は、図 6, 7, 8 における規格化 ERD スペクトルにおいて、界面近傍の Li 濃度変化が現われない印加電圧の極性とよく対応し、金属/電解質の接触界面のフェルミ準位の差の符号で説明される。真空とフェルミ準位との差を示す Al, Cu, Au の仕事関数はそれぞれ、4.1 eV、4.7 eV、5.1 eV である。Cu と Al のフェルミ準位は、LiPON のフェルミ準位より高いことにより、界面では Cu と Al から LiPON へ電子移動が生じ、この負電荷の緩和のため、界面近傍の LiPON 内の Li 濃度が富化されると考えられる。他方、Au のフェルミ準位は LATP のそれより低いと予測される。

また、式(5)を適用すると、図 11 の曲線の印加電圧が正の直線部分の勾配からキャパシタの静電容量を見積ることができる。Cu/LiPON/Cu、Al/LiPON/Al、Au/LATP/Au の静電容量は、それぞれ 6×10^{-4} Farad、 8×10^{-4} Farad、 2×10^{-4} Farad であると概算される。これらの値を用いると、キャパシタの形状・寸法値から、LiPON と LATP と比誘電率が 1.5×10^6 、 1×10^5 と概算される。これらの比誘電率の値は、通常の強誘電体の値に比べ、極めて大きいことが分る。しかし、これらの値は、Li 伝導性ガラス・セラミックス LiPON や LATP に対する数値計算における採用値が 4.84×10^5 であること[12]から、妥当であると判断される。

4. Au/LiCoO₂/LATP/Pt リチウム電池における実験結果

4-1. 試料

実験に用いた試料は Au/LiCoO₂/LATP/Pt (LATP=Li_{3.1}Al_{0.83}Ti_{1.17}Ge_{1.27}P_{1.73}O₁₂) 模擬 Li イオン電池で、名大でマグネトロンスパッタ法により作製された[10]。その構造とそれぞれの要素の膜厚は、図 12 に示されているが、Au および LiCoO₂ の膜厚は実験において RBS 法により決定された。また、電解質 LATP の組成は、Ohara 社提供の組成 Li_{1+X+Y}Al_YTi_{2-Y}Ge_XP_{3-X}O₁₂ をベースに RBS 法により組成要素 X, Y が決定された。

4-2. 模擬 Li イオン電池の充電特性とイオンビーム分析

模擬 Li イオン電池への充電は、Pt 対して Au 電極に、予め一定電位に設定した直流電源から、ステップ的に電圧を印加することにより行われた。充電後、

Au 電極を接地し、Pt 電極を開放の状態です一定時間緩和され、イオンビーム分析を行った。設定電位の増加による充電とイオンビーム分析を繰り返し行い、充電中の LiCoO_2 内の Li 組成と印加電圧の関係を求めた。

イオンビーム分析は、Au 電極面に O イオンを入射して、充電により LiCoO_2 中の Li の減少を観測する場合と Pt 電極面に O イオンを入射して、Pt/LATP 界面の Li が増加を観測する場合の 2 ケースが実施された。

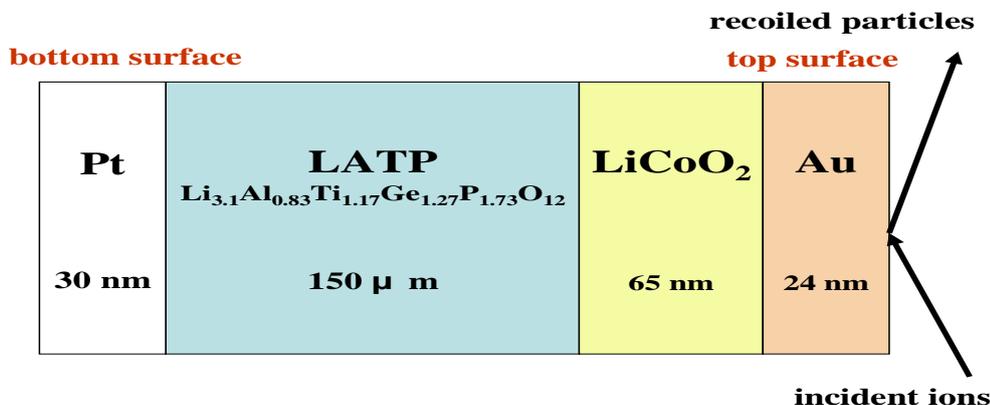


図 12 模擬 Li イオン電池の構造

4-3 模擬 Li イオン電池の充電による Li 移動に関する実験結果

4-3-1 Au 電極面からイオンビーム分析結果

模擬 Li イオン電池 Au/ LiCoO_2 /LATP/Pt からの RBS と ERD スペクトル一例を図 13 に、種々の充電電圧に対して測定された ERD スペクトルを図 14 に示す[14]。

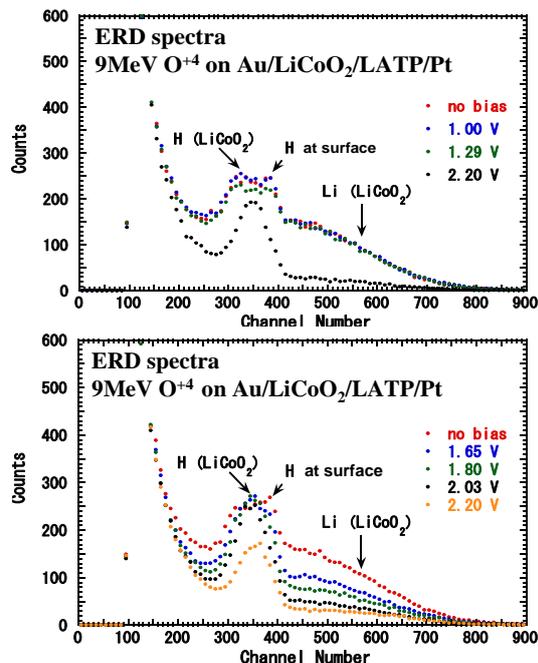
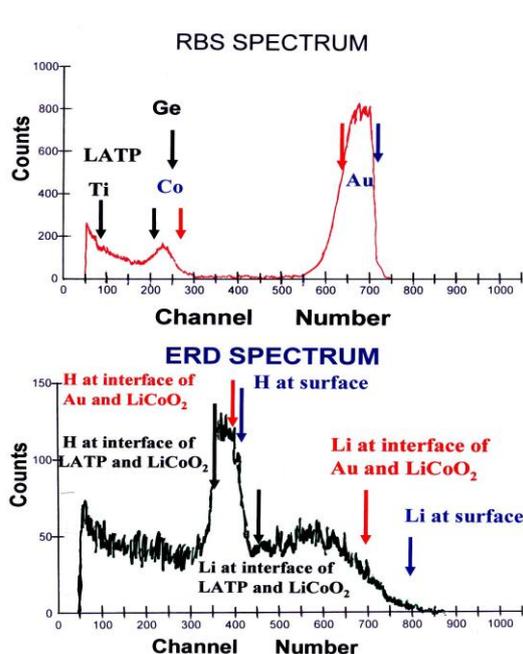


図 13 9MeV O^{+4} イオンの Au/ LiCoO_2 /LATP/Pt からの RBS(上)と ERD(下)スペクトルの一例。加電圧において測定された ERD スペクトル。

図 13 の RBS には、Au 表面、Au/LiCoO₂ 界面、LiCoO₂/LATP 界面の Au、Co、Ge、Ti から散乱された O イオンのエネルギーが、ERD には、同様に反跳 Li および不純物 H のエネルギー位置が示されている。また、図 14 の上図は試料①の no bias、1.0 V、1.29 V、2.20 V におけるスペクトル。下図は試料②の no bias、1.65 V、1.80 V、2.02 V、2.20 V におけるスペクトル。各スペクトルは、同時に測定された RBS スペクトルの Au ピーク収率で規格化された。

図 13 の RBS (上)と ERD (下)のスペクトル中の青矢印は表面を、赤は Au と LiCoO₂ との界面、黒は LiCoO₂ と電解質との界面を示している。RBS スペクトルの青と赤のエネルギー差からこの試料の Au 膜厚が 24 nm と決定された。また赤と黒のエネルギー差から、LiCoO₂ の膜厚が 65 nm と決定された。他方、ERD スペクトルから、Li のスペクトルに、H のスペクトルが重なっているのがはっきり分かる。このスペクトルにおける青、赤、緑の矢印の位置は、Au と LiCoO₂ の膜厚に基づき評価された。

図 14 の ERD スペクトルの上図から、印加電圧が 1.0 V と 1.29 V の場合、Li のスペクトルが殆んど変化していないのが分る。他方、下図のスペクトルから、印加電圧の増加と共に、Li の収率が減少しているのがはっきり分かる。これらのスペクトルから、Li 濃度の深さ依存を定量化するため、各試料における ERD スペクトルの、no bias に対する比スペクトルが図 15 に示された。また、図 15 から求めた、LiCoO₂ 内の Li 組成の印加電圧依存が図 16 に示された。

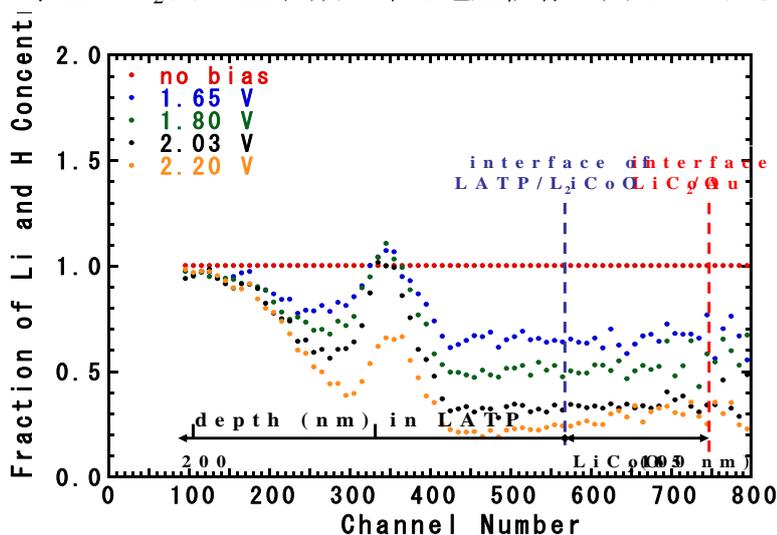


図 15 充電中の規格化 ERD スペクトルの印加電圧依存

図 15 における縦軸は、LATP および LiCoO₂ 内の no bias における Li 組成 (= 1.0) に対する Li の比組成を示している。また、図中の 767 チャンネルの点線は、Au/LiCoO₂ 界面を、657 チャンネルの点線は LATP/LiCoO₂ の界面の位置を表している。図 15 から、LiCoO₂ 内の Li 組成が平坦であり、充電により全膜中にわたり一様に減少することが分かる。また、Li 組成の減少がセパレータの LATP 内に

も及んでいる。その深さ分布は、図 8 の電圧印加下の Au/LATP/Au キャパシタに対するデータと類似し、200 nm に達していることが分る。

4-3-2 Pt 電極面からのイオンビーム分析結果

前述の Au/LiCoO₂/LATP/Pt 試料の Au 電極に正の電圧を印加する充電により正極 LiCoO₂ から電解質 LATP を通して Pt 電極側に輸送される Li の増加挙動が、Pt 電極側から ERD 法により調べられた。Au 電極側からの実験と同様の条件下で測定された RBS スペクトルを図 16 に、また、ERD スペクトルを図 17 に示す。

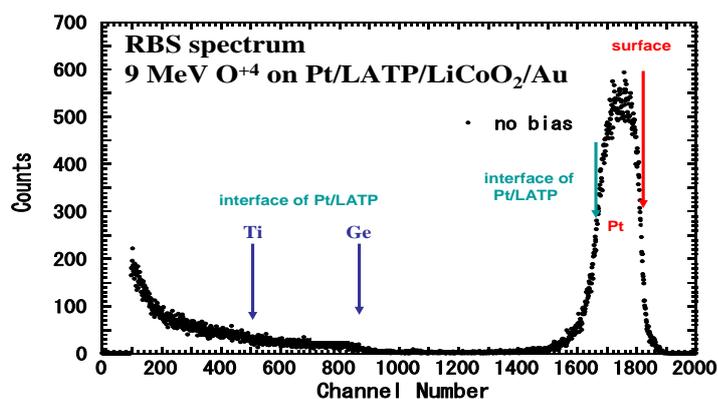


図 16 Pt 側から測定した Au/LiCoO₂/LATP/Pt の no bias における RBS スペクトル。

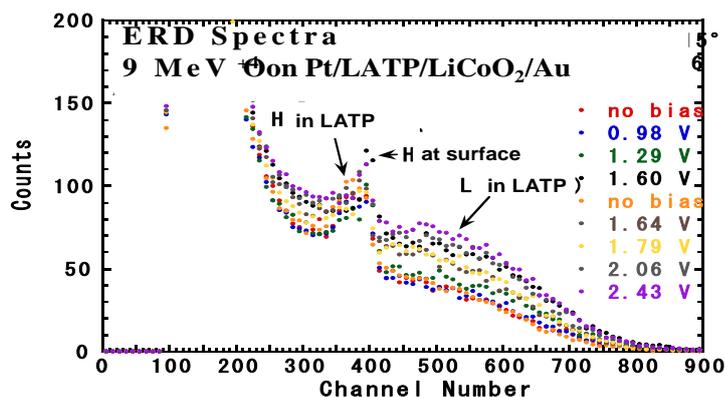


図 17 Pt 側から測定した Au/LiCoO₂/LATP/Pt の種々の印加電圧における ERD スペクトル。

図 16 の RBS スペクトルには、Pt 表面と Pt/LATP 界面の Au、Ge、Ti から散乱された O イオンのエネルギーが、赤と青の矢印で示されている。また、Pt ピークの幅から、Pt 電極膜の厚さが決定された。他方、図 17 の ERD スペクトルには、2 つの試料を用いて測定された no bias と印加電圧におけるスペクトルが示されている。図 16 から 230 チャネル以上の Li 反跳イールドが印加電圧の増加と共に増加しているのが分かる。

Li 濃度の増加の深さ依存の詳細を見るため、no bias におけるスペクトルで規格化された各印加電圧における ERD スペクトルを図 18 に示す[15]。図 18 には、Pt/LATP 界面からの LATP 内への深さが目盛られている。図 18 から、印加電圧

の増加と共に、Pt 電極側の Li 濃度が徐々に増加し、同時にその増加が Pt/LATP 界面から LATP 内部に広がり、200 nm の深さに達しているのが分る。

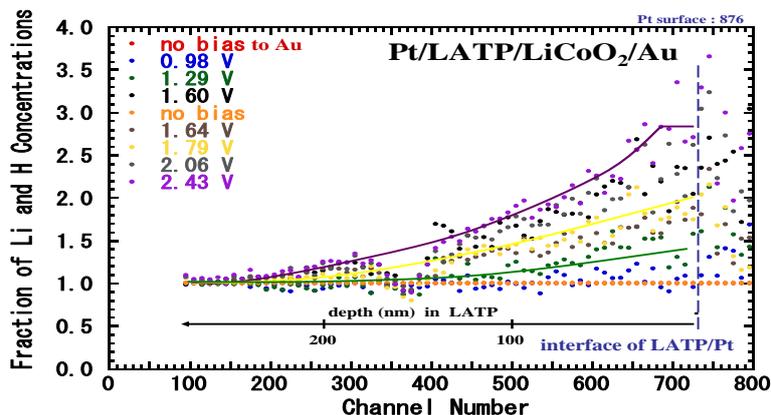


図 18 no bias におけるスペクトルで規格化された各印加電圧におけるスペクトル

4-4 実験結果の考察

ここでは 4-3-1 および 4-3-2 で述べた実験結果を纏めて考察する。4-3-1 で示した図 16 の充電中 LiCoO_2 内の Li 組成と充電電圧の関係は、図 19 のように表わされる。この組成と充電電圧の関係は、これまでに得られている電気化学的特性ともよく対応している[16]。この結果の充電過程初期に注目すると、印加電圧が 1.3 V まで LiCoO_2 内の Li 組成が変化せず、Li が電圧印加にも課かわず移動していないように見える。しかし、この現象は 3-3-2 で述べたフェルミ準位の差により、Au 電極/ LiCoO_2 正極の接合界面に生じた負の空間電荷を緩和するため富化された界面の Li 濃度が移動したと考えると説明でき、また、その空間ポテンシャルが 1.3 V であることを示すと考えられる。他方、

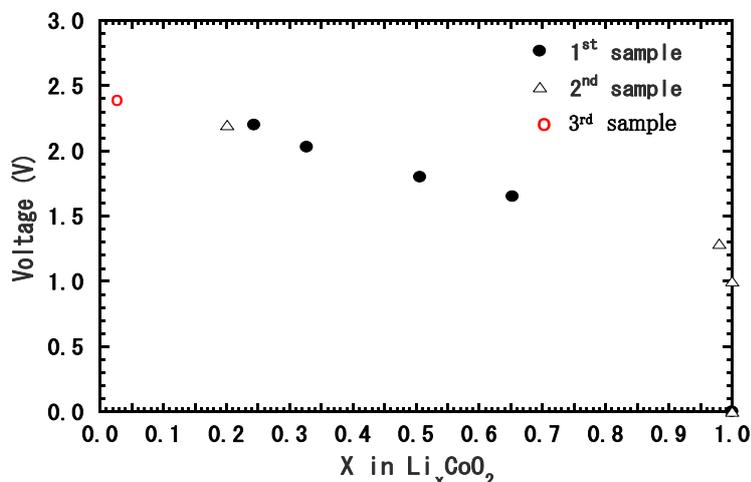


図 19 充電中の LiCoO_2 内の Li 組成の電圧依存

これに関連して、図 18 を詳細に考察すると、0.98V における比スペクトルから、Pt 電極近傍の Li 濃度が電圧印加により増加していることが分かる。また、1.29V の電圧印加では、更に増加するのが分かる。この結果は、Au 電極側の正極 LiCoO_2

内の Li 濃度の減少が観測されなかったときも Li が移動していたことの証拠と見なすことができる。従って、これらの印加電圧による Li 濃度の増加は、Au 電極近傍の no bias 時に富化されていた Li の移動によると結論づけることができる。

また、図 18 から、充電時に Pt 電極近傍の Li 濃度の富化度(係数)が、ERD スペクトルの高さに対する統計誤差を考慮すると、no bias における値の約 3 倍で飽和しているように見える。このことは、Li 濃度の増加により Pt 近傍に新たな固相の成長が予測される。ERD スペクトルの標準的な組成解析に基づくと、Li の富化係数は、固体リチウム(Li) の場合 15、 Li_2O の場合 6.9、 Li_3PO_4 の場合 3 と見積もられる。 Li_3PO_4 の析出の可能性の確認には、より多量の Li の移動量が必要になり、より厚い LiCoO_2 の試料を用いた実験が求められる。

これまでに述べた、反射型反跳粒子検出法により、Au 電極側からと Pt 電極側から測定した Li 濃度の電圧印加による変化を纏めた全体図は下記のようなになる。図 20 の実験データの概略図と no bias における界面の予測図から、前述の充電初期の Li 濃度変化の様子がよく理解できる。充電後の界面の予測図はそれぞれの接触界面のフェルミ準位の差から予測された。次に述べる透過型反跳粒子検出法を用いると、一回の測定で試料全体にわたる Li 濃度変化の測定が可能となる。

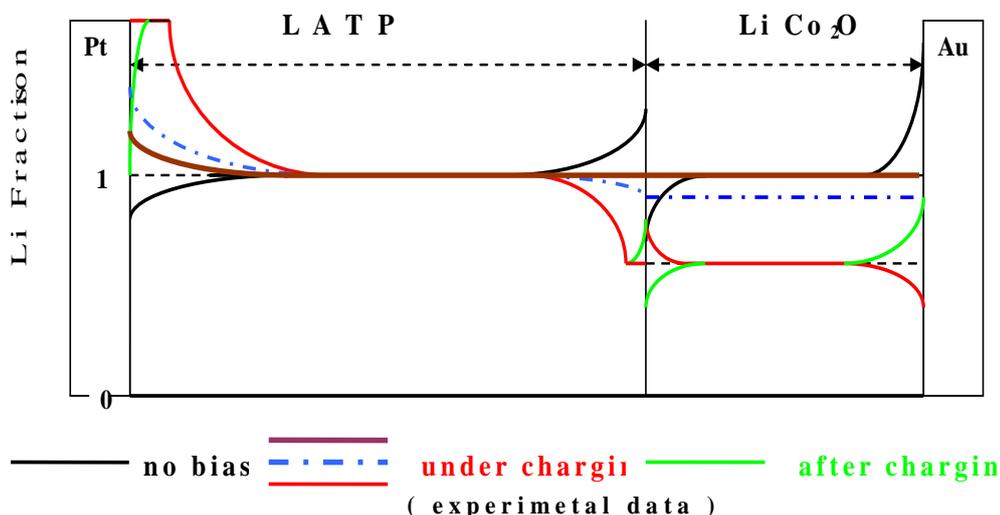


図 20 Au/ LiCoO_2 /LATP/Pt 試料の Au 電極側と Pt 電極側から測定された Li 濃度の深さ分布の印加電圧依存の全体概略図。図中の紫、青、赤は実験データを表し、赤、黒および緑の界面の富化、劣化は予測を表す。

5. 透過型反跳粒子検出法による試料内の全リチウム濃度分布の分析

本章では、反射型反跳粒子検出法における入射 O イオンビームの遮断に使用される $6\mu\text{m}$ の Al 膜の一部を基板に採用して、試料を自己支持薄膜積層 Li イオン電池とすることにより、試料全体の Li 濃度分布変化が透過型反跳粒子検出法により測定できることを実証すると共に、予備的実験データを述べる。実験に用いた試料は、図 21 に示すように、反射型で入射 O イオンビームを遮断するため

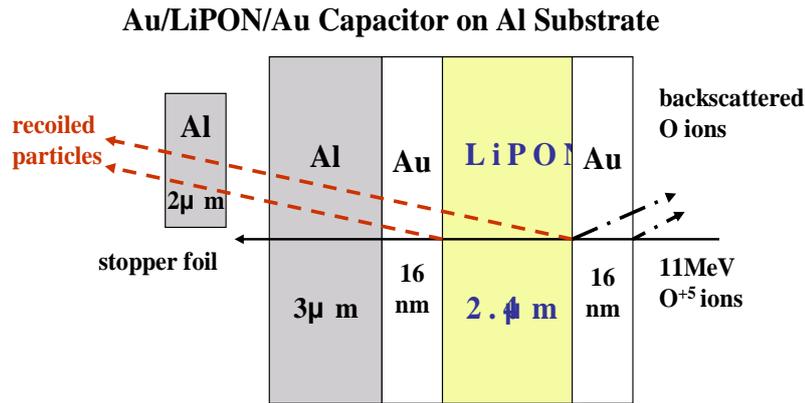


図 21 透過型 ERD 法と薄膜積層試料の概念図

にストッパーに使われた Al(3 μ m)膜基板上に作製された自己支持 Au/LiPON/Au 薄膜積層キャパシタである。Au と LiPON の膜厚は 9 MeV O^{+4} イオンと 1.7 MeV H^{+} イオンの RBS 測定により 16 nm, 2.4 μ m と決定された。この試料の no bias と +3V 印加における 11MeV O^{+5} イオンの透過 ERD スペクトルを図 22 に示す。

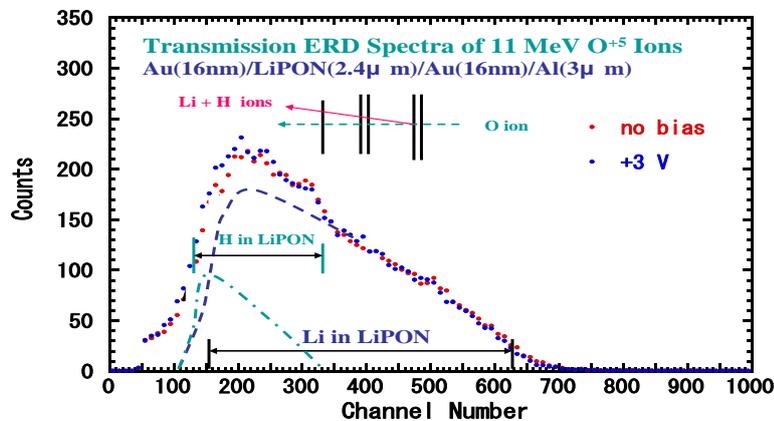


図 22 Au/LiPON/Au/Al 自己支持薄膜キャパシタからの 11MeV O^{+5} イオンの透過 ERD スペクトル。図中の点線と一点鎖線は、LiPON 中の Li と不純物 H の分解スペクトルを表している。

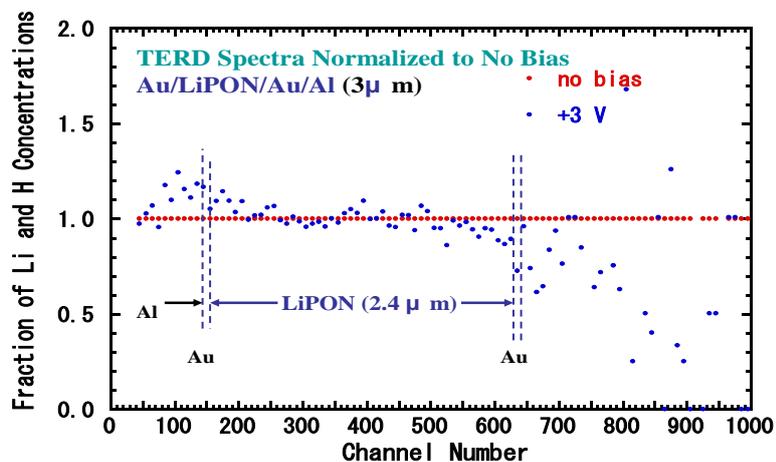


図 23 no bias に対して規格化された Au/LiPON/Au/Al キャパシタからの透過型 ERD スペクトル。

図には不純物 H からの寄与を分離した Li の分布が示されている。H は試料作製時に LiPON 内に一様に混入したと考えられ、その分布は Li 分布と相似するとして分解された。この図から、試料の全 Li 濃度分布が測定できているのが明瞭に分る。電圧印加による Li 濃度分布の詳細を視るため、no bias に対する規格化スペクトルを図 23 に示す。この結果から、電圧印加による電極近傍の Li 濃度の劣化と富化が、反射型 ERD 法で、表・裏面から測定された図 7 の Cu/LiPON/Cu に対する規格化 ERD スペクトルと極めて類似していることが明瞭にわかる。また、Li 濃度の劣化と富化が電極近傍に限られ、中央部では変化がないことをも示している。これらのことから、透過型 ERD 法を用いると、一回の測定により試料内の全 Li 濃度分布の測定が可能であることが確認された。今後、更にこの透過型反跳粒子検出法は、充・放電の自己支持薄膜積層 Li イオン電池へ適用され、Li 濃度分布変化の繰り返し測定による Li 挙動の把握に貢献すると期待される。

6. まとめ

重イオン加速器から発生される $9\text{MeV}\text{O}^{+4}$ イオンビームによる従来の反射型反跳粒子検出法を用いて、Li 濃度分布のその場・測定し、電圧印加による金属・Li イオン電解質・金属キャパシタと薄膜積層固体 Li イオン電池内の Li の移動過程を調べた実験結果が紹介された。この重イオンビーム分析は、Li 濃度分布の変化の測定を通して、固体 Li イオン電池の電気化学的手法では得られない新しい金属電極・正極・電解質・負極・金属電極界面近傍の Li 濃度分布や Li イオン移動の理解に重要な接触界面の電子構造の情報を提供することが示された。

また、透過型反跳粒子検出法を用いて、自己支持薄膜積層キャパシタ内全体の Li 濃度分布のその場・測定が可能であることが実証された。この透過型検出法は、固体 Li イオン電池の充・放電中の全 Li 濃度分布変化の測定に適用され、電池の研究開発に大きく貢献すると期待される。

謝辞

本研究は H25～27 年度研費・基盤研究(C)(一般)(25420762)および H27 年度(独法)物質・材料研究機構ナノ材料科学環境拠点(GREEN)の補助により実施された。本研究の遂行において、名古屋大学大学院工学研究科入山恭寿教授に貴重なご討論を頂いたことに感謝の意を表します。また、本研究の実施において、試料の作製と電気化学的測定にご支援とご協力を頂きました名古屋大学大学院工学研究科大学院博士課程院生加藤健久氏と学部生片山優介氏に感謝の意を表します。更に、本研究は京都大学大学院工学研究科附属量子エネルギー理工学教育研究センターおよび東北大学金属材料研究所新素材開発研究センターのタンドム加速器の共同利用により実施された。当該共同利用の機会を与えて頂いたセンター長の京都大学伊藤秋男教授、実験実施においてご協力頂いた土田秀次准教授、並びに間嶋拓也助教に、ご支援を頂いた佐々木善孝技官に感謝の意

を表します。また、実験実施にご協力頂いた東北大学金属材料研究所永田晋二准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] M. Itoh, Y. Inaguma, W.-H. Jung, L. Chen and T. Nakamura: *Solid State Ionics* **70** (1994) 203.
- [2] R. Kanno and M. Maruyama: *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A742.
- [3] F. Mizno, A. Hayashi, K. Tadanaga and M. Tatsumisago: *Adv. Mater.* **17** (2005) 918.
- [4] H.C.M. Knoop, M.E. Donders, M.C.M. van de P.H. Notten and W.M.M. Kessels: *J. Vac. Sci. Technol.* **A30**(1) (2012) 10801-10.
- [5] K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, F. Fujita, C.A.J. Fisher, K. Nakasaki, Y. Sugita and Z. Ogumi: *Angew. Chem.* **49** (2010) 4414; *Electrochem. Communications* **20** (2012) 113-116.
- [6] J.F.M. Oudenhoven, L. Labohm, M. Mulder, R.A.H. Niesen, F.M. Mulder and P.H.L. Notten: *Adv. Mater.* **23** (2011) 4101-4106.
- [7] B. Tsuchiya, K. Morita, S. Nagata, T. Kato, Y. Iriyama, H. Tsuchida and T. Majima: *Surface and Interface Analysis* **46** (2014) 1187-1191
- [8] 森田健治：ラザフォード後方散乱分析法（RBS）、イオンビームによる物質分析・物質改質（藤本文範、小牧研一郎 共編）1-26
- [9] 小牧研一郎：反跳粒子検出法（ERD）、イオンビームによる物質分析・物質改質（藤本文範、小牧研一郎 共編）27-36.
- [10] Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe and Z. Ogumi: *J. Power Sources* **94** (2001) 175.
- [11] 森田健治、土屋文、加藤健久、入山恭寿、土田秀次、間嶋拓也：日本学術振興会第141委員会159回研究会(成蹊大学、2015. 2.20-21) p.36-43；K. Morita, B. Tsuchiya, T. Kato, Y. Katayama, Y. Iriyama, H. Tsuchida and T. Majima: *Proc. 10th Int. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC-15)* Oct. 25-30, 2015, Kunibiki-Messe, Matsue, Shimane, 27P-6.
- [12] S. Braun, C. Yada and A. Latz: *J. Phys. Chemistry C* **119** (2015) 22281-22288.
- [13] R. P. Feynman : *The Feynman Lectures on Physics* ; 宮島龍興訳:ファインマン物理学Ⅲp78.
- [14] 森田健治、土屋文、加藤健久、片山優介、入山恭寿、土田秀次、間嶋拓也：日本学術振興会第141委員会161回研究会(成蹊大学、2015. 9.9-10) p.37-41.
- [15] K. Morita, B. Tsuchiya, T. Kato, Y. Katayama, Y. Iriyama, H. Tsuchida and T. Majima: *Proc. 10th Int. Symp. on Atomic Level Characterization for New Materials and Devices (ALC-15)* Oct. 25-30, 2015, Kunibiki-Messe, Matsue, Shimane, 27P-7.
- [16] R. Yazami: “*Lithium Ion Rechargeable Batteries*” ed. by K. Ozawa, Wiley-VCH, (2009) 67-103.