

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420762

研究課題名(和文)反跳粒子検出法を用いたリチウムイオン二次電池中のリチウム挙動のダイナミクス研究

研究課題名(英文) Study on dynamic measurement of lithium behaviour in lithium ion secondary battery using elastic recoil detection technique

研究代表者

土屋 文 (TSUCHIYA, BUN)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：90302215

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：全固体リチウムイオン二次電池(25 nmAu/35 nmLiCoO<sub>2</sub>/150 μmLTP/20 nmPt)試料に1～5 Aの各電流値において1分間の電流を流して充電した後、9 MeVのO<sup>4+</sup>イオンビームによる反跳粒子検出(ERD)法を用いて、Au/LiCoO<sub>2</sub>/LTP側に存在するHおよびLiの濃度分布の変化をその場で測定した。約0～8.40 mC/cm<sup>2</sup>の電流密度に対して、Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>中のLi濃度が約x=1.00～0.63まで減少することが判明した。また、試料内のH濃度がLi+イオン伝導に伴って徐々に増加し、Li+イオン伝導に大きな影響を与えることが判明した。

研究成果の概要(英文)：The migrations of lithium (Li) as well as hydrogen (H) in multi-layers thin films of Au/LiCoO<sub>2</sub> (thickness: approximately 25 nm/35 nm), deposited onto one face of Li<sub>1.4</sub>Ti<sub>2</sub>Si<sub>0.4</sub>P<sub>2.6</sub>O<sub>12</sub>-AlPO<sub>4</sub> (LTP) substrates using a pulsed laser deposition, were dynamically observed with electric charging in vacuum by combining elastic recoil detection (ERD) analysis with Rutherford backscattering spectrometry (RBS) with 9.0-MeV O<sup>4+</sup> ion-probe beams. The ERD spectra clearly revealed that Li concentration, x, in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> changed to 1.00～0.63 by charge densities of approximately 0～8.40 mC/cm<sup>2</sup>, which the acquired voltage was 0～6.23 V. The results show the migration of Li atoms from the LiCoO<sub>2</sub> thin film to the LTP has been observed using the present ion beam analysis. In addition, the H concentrations on Au and in the LiCoO<sub>2</sub> thin film also increased due to the electric charging and O<sup>4+</sup> ion irradiation. The presence of H significantly influences the Li<sup>+</sup> ion conduction for the Li<sup>+</sup> ion secondary battery.

研究分野：リチウムイオン二次電池材料

キーワード：リチウムコバルト酸化物 全固体リチウムイオン二次電池 リチウムイオン伝導 反跳粒子検出法 その場測定 水素吸収

## 1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン二次電池は、長時間の繰り返し充放電を可能とするため、携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器用小型電源として現代社会に普及している。一般に、リチウムイオン二次電池は、正極(リチウムコバルタイト; $\text{LiCoO}_2$ )、有機電解液の電解質( $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ )および負極(カーボン;C)から構成されている。最近、リチウムイオン伝導体である固体電解質被膜(LATP; $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ )を正極や負極の表面に被覆し、軽量化と安全性を目指した薄膜マイクロリチウムイオン二次電池の開発が進められている。約3.5Vの電圧を印加することで、正極の $\text{LiCoO}_2$ 層間を占有するリチウムイオンが固体電解質皮膜を透過し、負極のカーボン層間に帯電される。放電は、その負極に帯電されたリチウムイオンが逆方向に固体電解質被膜を透過し、エネルギー的に安定な $\text{LiCoO}_2$ へ移動する際に発生する。この充放電時において、 $\text{LiCoO}_2$ 層からカーボン層、あるいはカーボン層から $\text{LiCoO}_2$ 層へのリチウムイオンの輸率や移動速度、カーボンおよび $\text{LiCoO}_2$ 層間内の過渡的なリチウムイオン捕捉濃度の情報は、小型リチウムイオン二次電池の開発において極めて重要なデータとなる。しかしながら、材料中のリチウムを直接観測する手法がないため、リチウムイオン二次電池における電極-固体電解質間のリチウムイオン移動量およびそのイオン伝導におけるメカニズムについては明らかにされていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、リチウムを計測可能にするため、酸素イオンをプローブビームに用いたERD法を用いて、 $\text{LiCoO}_2$ を正電極および $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ を固体電解質被膜とした小型リチウムイオン二次電池の充電時における電極-固体電解質間のリチウムイオン移動量をその場で測定し、リチウムイオン伝導機構を解明するとともに、正極および固体電解質中の過渡的なリチウム貯蔵量の評価手法を確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

パルスレーザー堆積法を用いて、直径約25mm、厚さ約150 $\mu\text{m}$ のリチウムイオン導電性固体電解質( $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.4}\text{P}_{2.6}\text{O}_{12}$ - $\text{AlPO}_4$ (LATP))の片面に正電極として直径約10mm、厚さ約35nmのリチウム-コバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )を約23Paの酸素ガス雰囲気において蒸着し、全固体リチウムイオン二次電池試料を作製した。さらに、試料に電流を導入するために、試料の $\text{LiCoO}_2$ 薄膜側に厚さ約25nmの金(Au)およびLATP側に厚さ約20nmのプラチナ(Pt)薄膜をそれぞれ蒸着して、多層薄膜試料(Au/ $\text{LiCoO}_2$ /LATP/Pt)を作製した。この試料を真空装置内に挿下し、AuおよびPt電極側をそれぞれ正および負極として、1、3および5Aの各電流値においてそれぞれ1分間の電流

を流した。電流導入停止後、約20分間放置して定常状態に保った後、試料中のHおよびLiの濃度分布について、イオンビーム分析法の一つである反跳粒子検出(ERD: elastic recoil detection)法を用いて測定した。ERD法の場合、京都大学附属量子理工学教育センターに設置されたタンデム型加速器からの9MeVの $\text{O}^{4+}$ イオンビームをAu側のみに試料表面の法線に対して75°で入射し、イオンとの弾性衝突により入射方向に対して30°前方に散乱された水素イオン( $\text{H}^+$ )およびリチウムイオン( $\text{Li}^+$ )のエネルギーとその数を表面障壁型半導体検出器(SSD)により測定した。同時に、入射方向に対して165°後方に散乱された $\text{O}^{4+}$ イオンを測定(ラザフォード後方散乱(RBS: Rutherford backscattering spectrometry)法)することにより、Au/ $\text{LiCoO}_2$ /LATP間の構成元素(主にAu、Co)、Auおよび $\text{LiCoO}_2$ 薄膜の厚さを評価した。

## 4. 研究成果

作製したAu/ $\text{LiCoO}_2$ /LATP/Ptの全固体リチウムイオン二次電池試料を $1 \times 10^{-7}$ Torr以下の真空装置内で、1~5Aの各電流値において1分間の電流を流した後、9MeVの $\text{O}^{4+}$ イオンプローブビームによるERD法を用いて、試料の片面(Au/ $\text{LiCoO}_2$ /LATP)中に存在するHおよびLiの濃度分布の変化をその場で測定した。約0~0.76~8.40mC/cm<sup>2</sup>の電流密度に対して、Au/ $\text{LiCoO}_2$ 界面側の $\text{LiCoO}_2$ 中のLi濃度(xin $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )が約x=1.00~0.85~0.63まで減少することが判明した。この時に生じた電圧は約0~1.65~6.23Vであった。これらの結果は、 $\text{Li}^+$ イオンが電流を流すことで $\text{LiCoO}_2$ 薄膜からLATP固体電解質側へ移動し、他面のPt電極近傍でLATPの構成元素との結合により $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ の負極を形成していることが予測される。従って、本研究で用いたERD法は、正極中の過渡的なリチウム貯蔵量を定量的に求めることができることが判明した。また、 $\text{LiCoO}_2$ /LATP界面付近のLATP中のLi濃度も同様に $\text{LiCoO}_2$ 薄膜中のLi濃度の減少に伴い減少することがわかった。このことから、正極だけでなく、LATP固体電解質中の過渡的なリチウム貯蔵量についても同時に計測可能であることが実証された。リチウムの深さ濃度分布の実験結果からは、 $\text{LiCoO}_2$ およびLATP中のLi濃度にはともに濃度勾配が生じることがわかった。LATP中の濃度勾配から、 $\text{LiCoO}_2$ /LATP界面に形成された空間電荷層の厚みは約25nm程度であると評価することができた。この空間電荷層の厚みは $\text{LiCoO}_2$ 薄膜の厚さに大きく依存することが考えられる。さらに、試料内のH濃度が徐々に増加することもわかった。これらは、作製時に試料表面およびバルク内に吸着および吸収した $\text{H}_2\text{O}$ およびH、あるいは真空内で試料表面に吸着した $\text{H}_2\text{O}$ 等が、電流導入による $\text{Li}^+$ イオンの伝導およびERD測定時の $\text{O}^{4+}$ イオンビームによる照射効果によって拡散、偏析および堆積した

と考えられる。RBS スペクトルからは、Au 電極中の Au<sup>+</sup>イオンが電流導入とともに LiCoO<sub>2</sub> 薄膜へ徐々に拡散することもわかった。LiCoO<sub>2</sub> 正極に接する電極は、LiCoO<sub>2</sub> と固溶しなく、さらに電流導入による効果でイオン移動しない材質を使用する必要があることが示唆された。ERD 法で得られた実験データを基に、移動した Li<sup>+</sup>イオンによる電流値を計算した結果、Li<sup>+</sup>イオン移動による初期の電流値は約 0.76 mC/cm<sup>2</sup> の導入電流値の約 3 倍高い値であった。その値は導入電流値の増加とともに徐々に減少し、約 8.40 mC/cm<sup>2</sup> の導入電流値においてはほぼ一致することがわかった。初期において Li<sup>+</sup>イオン移動量が導入電流値より高いことは、LiCoO<sub>2</sub>/LATP 試料中に占有する H が、Li<sup>+</sup>イオン伝導を妨げている可能性があることが示唆された。従って、より高性能な全固体リチウムイオン二次電池を開発するためには、低湿度の雰囲気で作製する必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計5件)

B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga and K. Morita, "The Effect of Platinum-coatings on Vapor and Hydrogen Absorption Characteristics of Lithium Zirconate", Physics Procedia, 査読あり, 66, 287-291, 2015.

B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima and H. Tsuchida, "Dynamic Measurements of Hydrogen and Lithium Distributions in Lithium-cobalt-oxide Films with Annealing and Charging Using Elastic Recoil Detection Techniques", Physics Procedia, 査読あり, 66, 292-297, 2015.

B. Tsuchiya, N. Matsunami, S. Bandow and S. Nagata, "Thermal Release of Hydrogen Retained in Multilayer Graphene Films Prepared by Mist-chemical Vapor Deposition", Diamond and Related Materials, 査読あり, 65, 1-4, 2015.

B. Tsuchiya, K. Morita, S. Nagata, T. Kato, Y. Iriyama, H. Tsuchida and T. Majima, "Dynamic Measurements of Li Depth Profiles in a Li-ion Battery System under Changing Condition by Means of ERD and RBS Techniques", Surf. Interface Anal., 査読あり, 46, 1187-1191, 2014.

B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima and H. Tsuchida, "ERD Measurement of Depth Profiles of H and Li in Pt-coated LiCoO<sub>2</sub> Thin Films", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., 査読あり, B315, 341-344, 2013.

##### [学会発表](計6件)

土屋文、森田健治、加藤健久、入山恭寿、佐々木善孝、間嶋拓也、土田秀次、"LiCoO<sub>2</sub> 正極/LATP 固体電解質界面におけるリチウムイオン伝導挙動"、日本金属学会 春の大会 (東京理科大学 2016年3月23-25日) 講演番号 80

土屋文、加藤健久、入山恭寿、佐々木善孝、森田健治、"LiCoO<sub>2</sub> 薄膜/LATP 固体電解質界面の H および Li 挙動"、第 25 回日本 MRS 年次大会 (神奈川県民ホール 2015年12月8-10日) 講演番号 B1-01-014

土屋文、加藤健久、入山恭寿、佐々木善孝、森田健治、"反跳粒子検出法を用いた LiCoO<sub>2</sub>/LATP 界面の Li<sup>+</sup>イオン移動解析"、第 41 回固体イオニクス討論会 (北海道大学 2015年11月25-27日) 講演番号 1A01

土屋文、森田健治、加藤健久、入山恭寿、佐々木善孝、間嶋拓也、土田秀次、"リチウム - コバルト酸化物中のリチウム挙動に対する水素の影響"、日本金属学会 秋の大会 (九州大学 2015年9月16-18日) 講演番号 332

土屋文、森田健治、加藤健久、入山恭寿、佐々木善孝、間嶋拓也、土田秀次、"反跳粒子検出法を用いた LiCoO<sub>2</sub> 薄膜中の Li 挙動解析"、日本金属学会 秋の大会 (名古屋大学 2014年9月24-26日) 講演番号 144

B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima and H. Tsuchida, "Dynamic Measurements of Hydrogen and Lithium Distributions in Lithium-cobalt-oxide Films with Annealing and Charging Using Elastic Recoil Detection Techniques", 23<sup>rd</sup> Int. Conf. on the Application of Accelerators in Research and Industry (CAARI 2014), San Antonio, USA, May 25-30, 2014.

##### [図書](計0件)

##### [産業財産権]

出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

土屋文 (TSUCHIYA BUN)  
名城大学・理工学部・准教授  
研究者番号：90302215

(2)研究分担者

森田健治 (MORITA KENJI)  
名古屋産業科学研究所・研究員  
研究者番号：10023144

(3)連携研究者

( )

研究者番号：