

[17019]

反跳粒子検出法を用いた酸化物セラミックス中の軽元素の動的挙動解析

Dynamic Behavior of Elements with Low Atomic Numbers in Oxide Ceramics

Using Elastic Recoil Detection Technique

土屋文^{#,A)}, 山本春也^{B)}, 高廣克己^{C)}

Bun Tsuchiya^{#,A)}, Shunya Yamamoto^{B)}, Katsumi Takahiro^{C)}

^{A)} Department of General Education, Faculty of Science and Technology, Meijo University

^{B)} Takasaki Advanced Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency

^{C)} Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

Abstract

The migrations of lithium (Li) as well as hydrogen (H) in Au electrode side of Au/LiCoO₂/Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}P₃O₁₂-AlPO₄(LATP)/Pt (thickness: approximately 19 nm/30 nm/150 μm/16 nm) multilayers were dynamically investigated with heating up to 423 K and applying various voltages at 323 K in vacuum using an ion beam surface analysis, combined elastic recoil detection (ERD) with Rutherford backscattering spectrometry (RBS) measurements with 9.0-MeV O²⁺ ions. The ERD spectra clearly revealed that the Li atoms of approximately 39 at% migrated from the LiCoO₂ cathode to the LATP (Li_xTi_y(PO₄)₃) anode when the acquired voltages were 1.00 V at 323 K, while did not change with applying 1.00 V at room temperature at all.

In addition, it was also found that much amounts of H occupied at the Au/LiCoO₂/LATP interface and did not desorbed from the trapping sites even if the annealing temperature was 423 K. However, they might hardly influence on the Li⁺ ion conduction.

Keyword: Dynamic measurements, Hydrogen, Lithium-cobalt oxides, Elastic recoil detection

1. はじめに

リチウム(Li)酸化物セラミックス材料は、核融合炉ブランケット内のトリチウム増殖の候補材料として挙げられている。これらのセラミックス材料に捕捉された水素同位体(H, D, T)および構成元素のリチウム(Li)等の軽元素の放射線照射効果による動的挙動を理解し、トリチウムリテンション量および材料の照射損傷による寿命を評価することは、プラズマ放電時におけるブランケット中のトリチウムのモニタリングやトリチウム増殖・回収技術の開発において極めて重要な研究課題の一つである^[1-3]。本研究では、高エネルギーのヘリウム(O²⁺)イオンビームを用いた軽元素分析(反跳粒子検出(ERD: Elastic Recoil Detection)法)により、加熱および電圧印加された Li 酸化物セラミックス材料中の H および Li の深さ濃度分布を測定し、材料中の H および Li の動的挙動について調べた。

2. 実験

これまでのパルスレーザー堆積法を用いて、直径約 25 mm、厚さ約 150 μm のリチウムイオン導電性 LATP 固体電解質(Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}P₃O₁₂-AlPO₄)の片面に直径約 10 mm、厚さ約 30 nm の LiCoO₂ を正極として約 23 Pa の酸素ガス雰囲気において蒸着(LiCoO₂/LATP)した^[4-6]。さらに、LiCoO₂/LATP の両面間に電位差を作り、Li⁺イオンを LiCoO₂ 正極から LATP 固体電解質側へ駆動させるため、マグネトロニオンスパッタリング蒸着装置を用いて、LiCoO₂

側に厚さ約 19 nm の金(Au)および LATP 側に厚さ約 16 nm のプラチナ(Pt)を電極としてそれぞれ蒸着し、Au/LiCoO₂/LATP/Pt の全固体リチウムイオン二次電池試料を作製した。この試料を約 1×10⁻⁵ Pa 以下の真空装置内に挿下し、室温(295 K)から約 423 K までの各温度において 10 min 間の等時加熱を行った。室温まで戻した後、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 ERD 法を用いて測定した^[7-9]。ERD 法の場合、量子科学技術研究開発機構に設置されたタンデム型加速器からの 9 MeV の O²⁺イオンビームを Au 側に試料表面の法線に対して 75°で入射し、O²⁺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(H⁺)および Li⁺イオンのエネルギーとその個数を表面障壁型半導体検出器(SSD)により測定した。入射 O²⁺イオンが SSD に直接入らないようにするため、6 μm のアルミニウム(Al)薄膜が SSD の前にアブソーバーとして設置された。また、ラザフォード後方散乱(RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry)法を用いて、入射方向に対して 170°後方に散乱された O²⁺イオンを SSD で検出することにより、Au/LiCoO₂/LATP/Pt 中の構成元素の分析(主に Au、Co および Pt)および入射 O²⁺イオン照射量を測定した。LATP の組成は、AlPO₄ 副結晶相は無く、また主結晶相は Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}P₃O₁₂ であると仮定して、RBS スペクトルの Ge および Ti ピークの高さ、各元素における O²⁺イオンの阻止能および弾性散乱断面積等を考慮して、Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P₃O₁₂ と評価した。さら

[17019]

に、得られた RBS スペクトル中の各元素におけるピークの半値幅から、Au、LiCoO₂ および Pt 薄膜の厚さをそれぞれ約 19、30 および 16 nm と評価した。次に、試料を 323 K で加熱保持しながら Pt および Au 電極側をそれぞれ 0 V および正の 3.50 V までの各電圧を 15 min 以上印加した。得られた電流値が一定になり、定常状態に達したことを確認した後、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 ERD 法を用いて測定した^{4,6)}。

3. 結果および考察

パルスレーザー堆積法およびマグネトロンイオンスパッタリング蒸着装置を用いて作製した Au/LiCoO₂/LATP/Pt の全固体リチウムイオン二次電池試料の Au 電極側(Au/LiCoO₂/LATP)の ERD スペクトルを Fig. 1 に示す。ERD スペクトルの横軸はチャンネル数で、反跳された H⁺ および Li⁺ イオンのエネルギーを表し、試料表面からの深さの情報を与える(測定可能な範囲：表面から約 160 nm 程度の深さ)。縦軸はカウント数で、前方に反跳された H⁺ および Li⁺ イオンの個数であり、表面からの深さに対する H および Li の各元素の濃度分布を表す。ERD スペクトルでは、Li が LiCoO₂(340 ch 以上)および LATP(340 ch 以下)中に深さに対して一様に分布している以外に、H が Au 表面(330 ch 付近)、LiCoO₂(290~330 ch 付近) および LATP バルク(330 ch 以下)中に存在すること

がわかる。これらの H は、LiCoO₂ 正極、Au 電極作製時に吸収された H₂O、あるいはその H₂O が Au 表面上で解離し、Au/LiCoO₂ 界面、LiCoO₂ および LATP バルク内へ拡散して格子間に固溶した原子および形成された水酸基(-OH)であると考えられる。次に、約 1×10⁻⁵ Pa 以下の真空装置内に試料を挿下し、295、353 および 423 K の各温度において 10 min 間の等時加熱を行った後に得られた Au/LiCoO₂/LATP 側における ERD スペクトルを Fig.1 に示す。Fig. 1 から、LiCoO₂ および LATP 中の Li 濃度は、加熱温度の増加とともに減少することがわかる。この現象をより詳細に明らかにするために、295 K で得られた ERD スペクトルを基準として、各温度で加熱された後に得られたそれぞれの ERD スペクトルを規格化した結果を Fig. 2 に示す。約 30 nm の LiCoO₂ 中の Li 濃度(x in Li _{x} CoO₂)は、353 および 423 K と加熱温度の増加とともにどの深さに対してもほぼ一様に減少し、それぞれ約 $x=0.85$ および 0.40 に達することがわかる。また、LiCoO₂/LATP 界面近傍の LATP 中の Li 濃度も同様に LiCoO₂ 中の Li 濃度の減少と同じ割合で減少することもわかる。また、LATP 中の Li 濃度の勾配が LiCoO₂/LATP 界面から約 50 nm 程度の範囲まで広がっていることもわかる。しかしながら、Au/LiCoO₂ 界面、LiCoO₂ および LATP バルク内に存在する H は、423 K の加熱を行ってもほとんど動かないことがわかる。

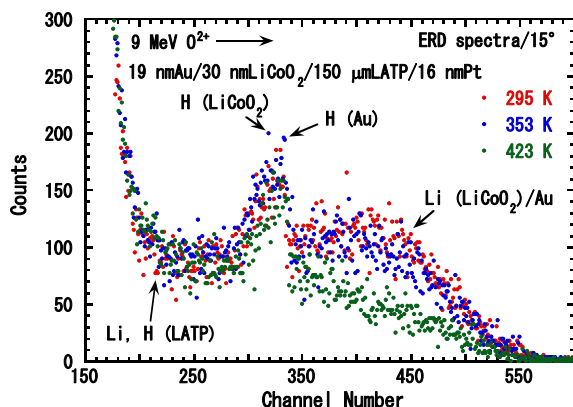


Figure 1. ERD spectra of recoiled H⁺ and Li⁺ ions from Au/LiCoO₂/LATP before and after heating up to 423 K in vacuum, obtained using 9.0-MeV O²⁺ ion-probe beams.

[17019]

上記で得られた結果から、試料中の Li 濃度が加熱により変化しないように、加熱温度を 323 K と決定した。323 K の温度で加熱保持された試料に 0~3.50 V までの各電圧を印加して約 15 min 以上保持した後、得られた Au/LiCoO₂/LATP 側における ERD スペクトルを Fig. 3 に示す。Fig. 3 から、LiCoO₂ および LATP 中の Li 濃度は、印加電圧の増加とともに減少することがわかる。この現象をより詳細に明らかにするために、電圧を印加する前に得られた ERD スペクトルを基準として、各電圧で印加した後に得られたそれぞれの ERD スペクトルを規格化した結果を Fig. 4 に示す。LiCoO₂ 中の Li 濃度は、1.00 V ではどの深さに対してほぼ一様に約 $x=0.61$ まで減少し、さらに電圧を 2.20 および 3.50 V と増加するとともに減少し、そ

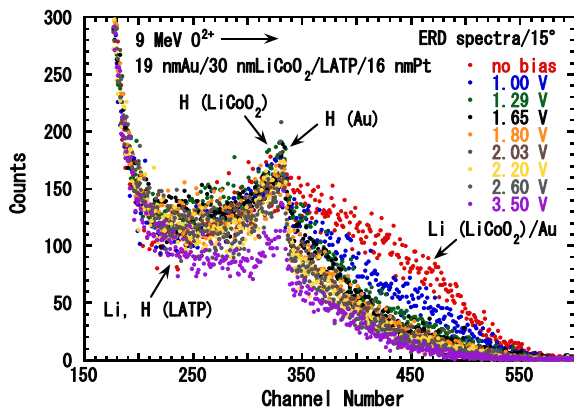


Figure 3. ERD spectra of recoiled H⁺ and Li⁺ ions from Au/LiCoO₂/LATP at 323 K before and after applying various voltages up to 3.50 V, obtained using 9.0-MeV O²⁺ ion-probe beams.

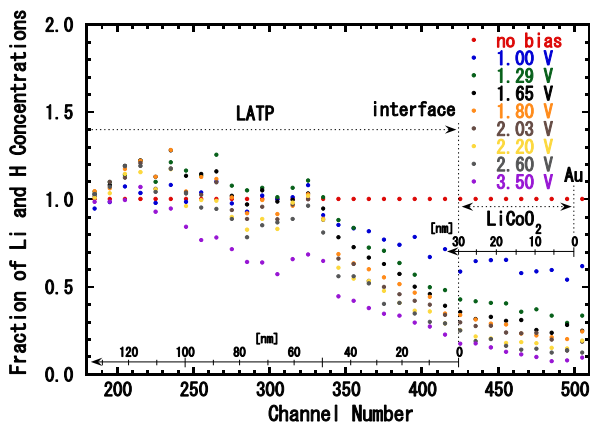


Figure 4. Dependence of H and Li distributions in Au/LiCoO₂/LATP at 323 K on the voltages, normalized to the ERD spectrum for the sample with no bias in Fig. 3.

れぞれ約 $x=0.19$ および 0.13 に達することがわかる。また、加熱した時と同様に、LiCoO₂/LATP 界面近傍の LATP 中の Li 濃度も同様に LiCoO₂ 中の Li 濃度の減少と同じ割合で減少し、LATP 中の Li 濃度の勾配が LiCoO₂/LATP 界面から約 50 nm 程度の範囲まで広がっていることから、LiCoO₂/LATP 界面近傍に形成された空間電荷層の厚みは約 50 nm 程度であると判明された。この値は、LiCoO₂ の厚さ、即ち LiCoO₂ からの Li⁺イオン移動量に大きく依存すると考えられる。また、Au/LiCoO₂ 界面、LiCoO₂ および LATP バルク内に占有する H は電圧を印加してもほとんど動かないことがわかる。Fig. 4 から求めた、323 K における印加電圧に対する LiCoO₂ 中の Li 濃度変化を Fig. 5 に示す。295 K における Li 濃度変化と比較すると、1.00 V に印加された LiCoO₂ 中の Li 濃度は、室温において変化しなかったことに対して、323 K において約 $x=0.61$ まで変化することがわかる。これは、Li⁺イオンの電圧印加による LiCoO₂ 正極から LATP 固体電解質側への移動が温度の増加により促進されたことを示している。また、H が Au/LiCoO₂ 界面、LiCoO₂ および LATP バルク内に占有されていても、Li⁺イオン伝導特性が向上されたことから、Li⁺イオンは H が占有しない場所を伝導することが考えられる。

4. まとめ

パルスレーザー堆積およびマグネトロニオンスパッタリング法を用いて、厚さ約 30 nm の LiCoO₂ を正極、LATP をリチウムイオン導電性固体電解質、Au および Pt をそれぞれ正および負電極とした Au/LiCoO₂/LATP/Pt の全固体リチウムイオン二次電池試料を作製した。この試料を真空内で室温から 423 K まで加熱した後、9 MeV の O²⁺イオンプローブビームによる ERD 法を用いて、Au/LiCoO₂/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。LiCoO₂ 中の Li 濃度(x in Li _{x} CoO₂)は 353 および 423 K においてどの深さに対してもほぼ一様に減少し、それぞれ約 $x=0.85$ および 0.40 に達することが判明された。それに対して、試料中に吸収された H は、423 K までほとんど放出されないことがわかった。この結果を基に、Li が移動しない 323 K の温度で試料を加熱し、2.20 V までの各電圧において約 15 分間以上保持した後に ERD 法を用いて、Au/LiCoO₂/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。LiCoO₂ 中の Li 濃度は、室温において 1.00 V までは変化しなかったことに対して、323 K ではどの深さに対してほぼ一様に約 $x=0.61$ まで減少し、さらに電圧を 2.20 および 3.50 V と増加するとともに減少し、それぞれ約 $x=0.19$ および 0.13 に達することがわかった。これらの結果は、Li⁺イオンの電圧印加による LiCoO₂ 正極から LATP 固体電解質側への移動を示しており、Li⁺イオンの移動速度が温度に大きく寄与することが判明された。また、Li⁺イオンは H が占有しない場所を伝導することが考えられる。また、LiCoO₂/LATP 界面近傍に形成された空間電荷層の厚み(Li 濃度勾配)は約 50 nm

[17019]

程度であると評価され、 LiCoO_2 正極の厚さに依存すると考えられる。

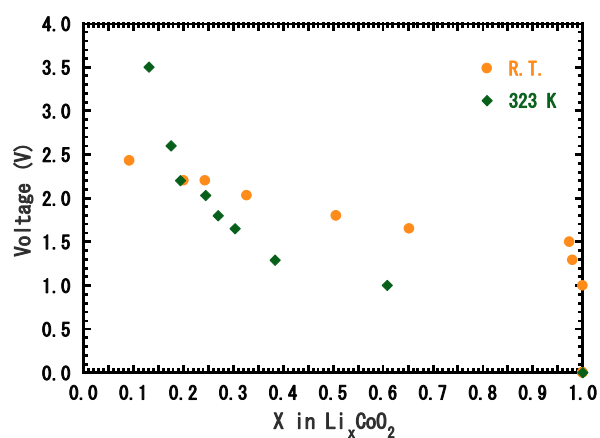


Figure 5. Correlation between Li contents, x , in Li_xCoO_2 and applied voltages at temperatures at 295 and 323 K.

参考文献

- [1] B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga and K. Morita, Physics Procedia, 66 (2015) 287.
- [2] S.C. Nagpure, R.G. Downing, B. Bhushan, S.S. Babu, and L. Cao, Electrochimica Acta 56 (2011) 4735.
- [3] K. Tzoganakou, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, U. Kreissig, E. Wieser, H. Habazaki, and K. Shimizu, Corros. Sci. 40 (2000) 1083.
- [4] Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe, and Z. Ogumi, J. Power Sources 94 (2001) 175.
- [5] J. Fu, J. Am. Ceram. Soc. 80 (1997) 1901.
- [6] H. Xia, L. Lu, and G. Ceder, J. Power Sources 159 (2006) 1422.
- [7] B. Tsuchiya, S. Nagata and K. Morita: Solid State Ionics 192 (2011) 30.
- [8] B. Tsuchiya, K. Morita and S. Nagata: Surf. and Interf. Analysis 44 (2012) 717.
- [9] B. Tsuchiya, K. Morita, Y. Iriyama, T. Majima, and H. Tsuchida: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 315 (2013) 341.