

[18018]

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 24 nm/65 nm/150 μm/16 nm) multilayers were dynamically investigated with 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 37 at% migrated from the LiCoO₂ cathode to the LATP (Li_xTi_y(PO₄)₃) anode when the acquired voltages were 1.50 V at room temperature, while did not change with applying 1.00 V at all.

In addition, it was also found that much amounts of H occupied at the Au/LiCoO₂/LATP interface and desorbed from the trapping sites by applying the voltage. The presence of H might influence on the Li⁺ ion conduction.

Keyword: Dynamic measurements, Lithium, 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、高エネルギーの酸素(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、室温において電圧印加された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

Fig. 1 に示すように、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 65 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、マグネトロンイオンスパッタリング蒸着装置を用いて、LiCoO₂側に厚さ約 24 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。室温における試料中の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]。Fig. 1 に示すように、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

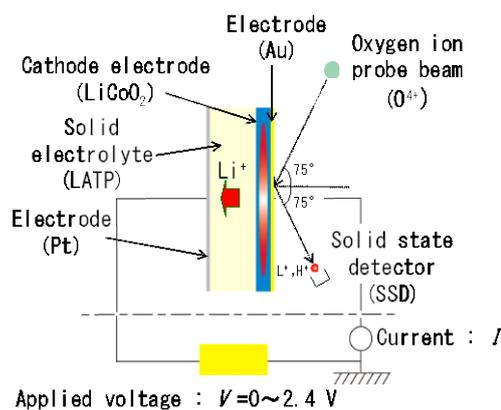


Figure 1. Schematic diagram of forward-scattered H⁺ and Li⁺ ions from 24 nm Au/65 nm LiCoO₂/150 μm LATP/16 nm Pt, fabricated using pulsed laser deposition (PLD) and magnetron ion-sputtering devices, without and with applying various voltages, obtained using 9.0-MeV O²⁺ ion-probe beams.

[18018]

の法線に対して 75° で入射し、 O^{2+} 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 O^{2+} イオンが SSD に直接入らないようにするため、 $6\mu m$ 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 O^{2+} 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 O^{2+} イオン照射量を測定した。次に、室温において、Pt および Au 電極側をそれぞれ $0V$ および正の $1.50V$ 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 の濃度分布を ERD 法を用いて測定した。

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 RBS および ERD スペクトルをそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。RBS および ERD スペクトルの横軸はチャンネル数で、後方に散乱された O^+ イオン、前方に反跳された 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(ERD スペクトルの場合の測定可能な範囲 : 表面から約 160 nm 程度の深さ)。縦軸はカウント数で、後方に散乱された O^+ イオン、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。

室温において、試料に $0\sim 1.50V$ までの各電圧を印加して約 15 min 以上保持した後に得られた Au/LiCoO₂/LATP 側における ERD スペクトルを Fig. 4 に示す。Fig. 4 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. 5 に示す。LiCoO₂ 中の Li 濃度は、 $1.00V$ ではほとんど変化しないが、さらに電圧を $1.50V$ と増加すると、LiCoO₂ 中の深さに対してほぼ一様に減少し、約 $x=0.63$ 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し、LATP 中の Li 濃度の勾配が LiCoO₂/LATP 界面から約 120 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 120 nm 程度であると判明された。この値は、LiCoO₂ の厚さ、即ち LiCoO₂

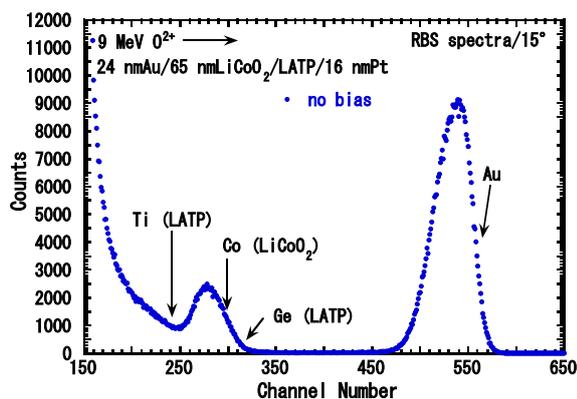


Figure 2. Typical RBS spectrum of back-scattered O^{2+} ions from the Au electrode side of Au/LiCoO₂/LATP/Pt with no bias, obtained using $9.0\text{-MeV } O^{2+}$ ion-probe beams.

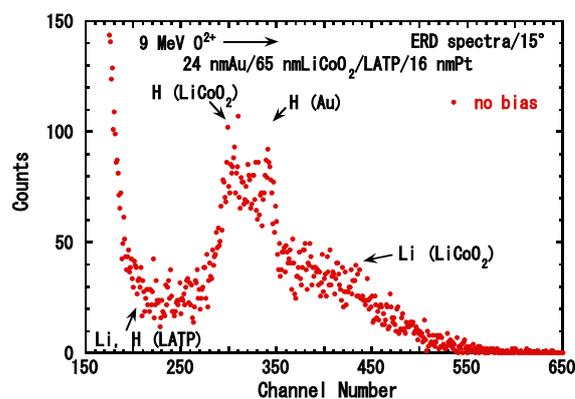


Figure 3. Typical ERD spectrum of recoiled H^+ and Li^+ ions from the Au electrode side of Au/LiCoO₂/LATP/Pt with no bias, obtained using $9.0\text{-MeV } O^{2+}$ ion-probe beams.

[ここに入力]

[18018]

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/LiCoO_2 界面の H 濃度は、1.00 V 印加で増加するに対して、 LiCoO_2 および LAMP バルク内に占有する H 濃度は減少した。これは、Au 上に吸着した、 LiCoO_2 および LAMP バルク内に占有する H は、電圧印加により Au 表面側へ移動することを示す。さらに電圧を 1.50 V まで印加すると、 Au/LiCoO_2 界面の H 濃度はさらに減少することがわかる。従って、 Au/LiCoO_2 界面、 LiCoO_2 および LAMP バルク内に占有する H は非常に動き易く、電圧印加により真空側へ放出することが考えられる。Fig. 5 から求めた、印加電圧に対する LiCoO_2 中の Li 濃度変化を Fig. 6 に示す。その LiCoO_2 中の Li 濃度における印加電圧依存性は、以前測定した Li 濃度変化と比較すると、

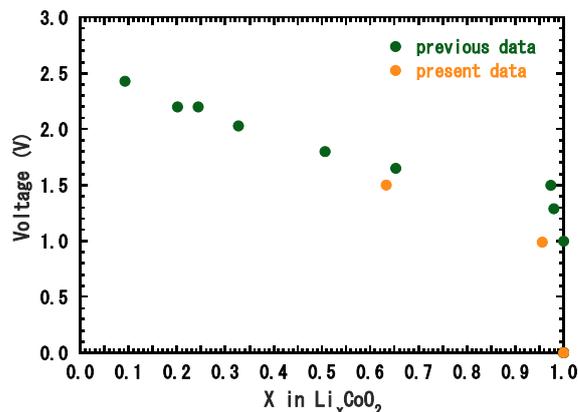


Figure 6. Correlation between Li contents, x , in Li_xCoO_2 and applied voltages at temperatures.

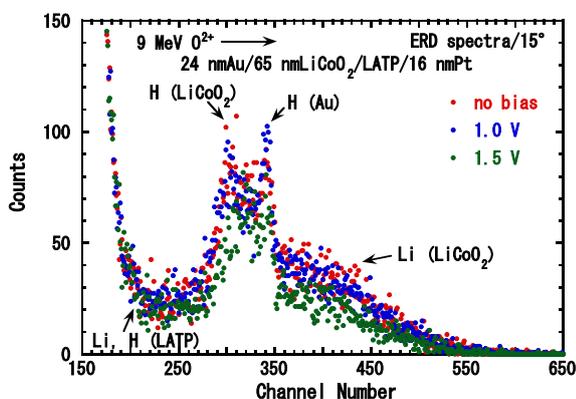


Figure 4. ERD spectra of recoiled H^+ and Li^+ ions from $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LAMP}$ at room temperature before and after applying various voltages up to 1.50 V, obtained using 9.0-MeV O^{2+} ion-probe beams.

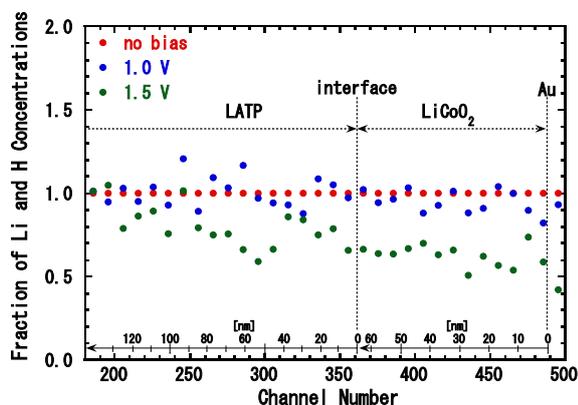


Figure 5. Dependence of H and Li distributions in $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LAMP}$ on the voltages, normalized to the ERD spectrum for the sample with no bias in Fig.4.

ほぼ似た傾向を示すことがわかる。従って、 Li^+ イオンの電圧印加による LiCoO_2 正極から LAMP 固体電解質側への移動が観測されたが、H が Li^+ イオンの伝導を妨げてい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ンイオンスパッタリング法を用いて、厚さ約 65 nm の LiCoO_2 を正極、LAMP 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 $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LAMP}/\text{Pt}$ の全固体リチウムイオン二次電池試料を作製した。9 MeV の O^{2+} イオンプローブビームによる ERD 法を用いて、 $\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LAMP}$ 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。室温において 1.50 V までの各電圧において約 15 分以上保持された LiCoO_2 中の Li 濃度 (x in Li_xCoO_2) は、1.00 V までは変化しなかったことに対して、1.50 V ではどの深さに対してほぼ一様に約 $x=0.63$ まで減少することがわかった。また、H が Au/LiCoO_2 界面、 LiCoO_2 および LAMP バルク内に占有しており、電圧印加により真空側へ移動することが判明された。H の存在は Li^+ イオンの伝導を妨げている可能性があると考えられる。

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

[ここに入力]

[18018]

(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.

[ここに入力]