

[19021]

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 hydrogen (H) as well as lithium (Li) in Pt electrode side of Au/LiCoO₂/Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}P₃O₁₂AlPO₄(LATP)/Pt (thickness: approximately 24 nm/65 nm/150 μm/16 nm) multilayers were dynamically investigated without and with applying various voltages of 1.0 and 1.5 V at the room temperature of 293 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 30 at% migrated from the LiCoO₂ cathode to the LATP (Li_xTi_y(PO₄)₃) anode when the acquired voltage was 1.5 V, while did not change with applying 1.0 V at all. In addition, it was also found that much amounts of H migrated from the bulk and the interface in the Au/LiCoO₂/LATP, occupied at the Pt/LATP interface and desorbed from the trapping sites by applying the voltages more than 1.0 V. The conductions of H⁺ (proton) as well as Li⁺ ions might occur under the charging.

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

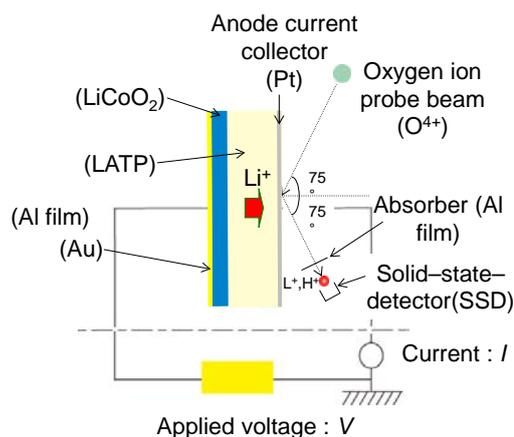


Figure 1. A schematic diagram of in-situ measurements on forward-scattered H⁺ and Li⁺ ions from 16 nm Pt/150 μm LATP/65 nm LiCoO₂/24 nm Au without and with applying various voltages using ERD with 9.0-MeV O²⁺ ion-probe beams.

[19021]

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 O^{2+} イオンビームをPt側に試料表面の法線に対して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 H^+ イオンおよび 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 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160°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、Pt/LATP中の構成元素の分析(主にPtおよびCo)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電極側に0、1.0および1.5 V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

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Pt電極側(Pt/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230 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LATP(550 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Pt表面(333~340 ch付近)およびLATP表面(308~333 ch付近)に存在することがわかる。これらのHは、LATP作製時に吸収されたH₂O、あるいはそのH₂OがPt表面上で解離し、Pt/LATP界面、LATPバルク内へ拡散して格子間に固溶したH、あるいは形成された水酸基(-OH)であると考えられる。

室温において、試料に0~1.5 V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Pt/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増加することがわかる。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。LATP中のLi濃度(x in $Li_xAl_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P_3O_{12}$)は、1.0 Vではほとんど変化しないが、さらに電圧を1.5 Vと増加するとわずかに増加し、平均して約 $x=1.68$ に達した。また、LATP中のLi濃度の勾配がPt/LATP界面から約100 nm程度の範囲まで広がっていることから、Pt/LATP界面近傍に形成された空間電荷層の厚みは約100 nm [ここに入力]

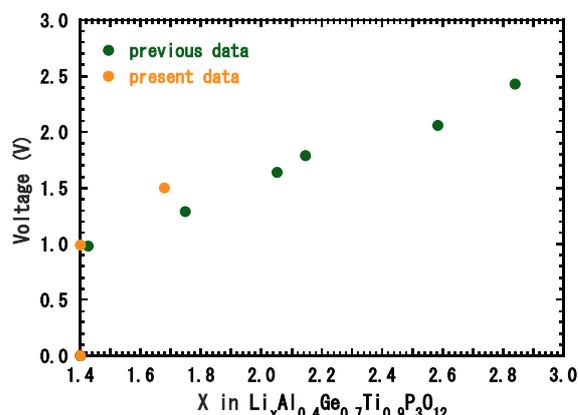


Figure 6. Correlation between Li contents, x , in $Li_xAl_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P_3O_{12}$ and applied voltages at temperatures.

程度であると考えられる。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、Pt/LATP界面のH濃度は、1.0 Vの電圧印加で増加するが、1.5 Vの電圧印加では減少した。これは、Au/LiCoO₂およびLATPバルク内に占有するHが、電圧印加によりPt表面側へ移動することを示す。さらに電圧を1.5 Vまで印加すると、Pt表面のH同士が結合してH₂を形成して放出されると考えられる。Fig. 5から求めた、印加電圧に対するLATP中のLi濃度変化をFig. 6に示す。そのLiCoO₂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、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LiCoO₂正極からLATP固体電解質側への移動

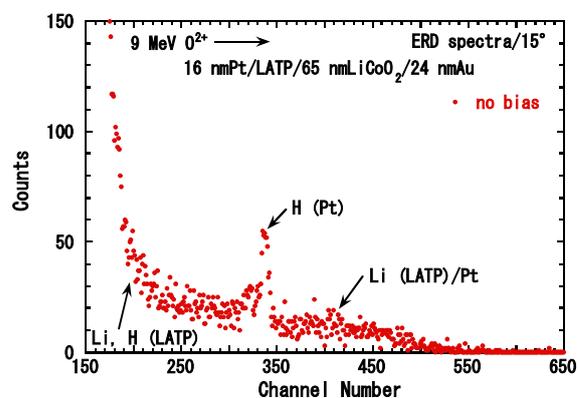


Figure 3. Typical ERD spectrum of recoiled H^+ and Li^+ ions from the Pt electrode side of Au/LiCoO₂/LATP/Pt with no bias, obtained using 9.0-MeV O^{2+} ion-probe beams.

[19021]

だけでなく、 H^+ イオン(プロトン)伝導も観測されたと考えられる。

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、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/ $LiCoO_2$ /LATP/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、Pt/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。LATP 中の Li 濃度(x in $Li_xAl_{0.4}Ge_{0.7}Ti_{0.9}P_3O_{12}$)は、室温で 1.0 V までの電圧印加においてほとんど変化しないが、1.5 V の電圧印加において約 15 分間保持す

ると Pt 側から約 100 nm 付近において約 1.3 倍高くなり、約 $x=1.68$ まで増加した。また、H が Pt/LATP 界面内に占有しており、電圧印加によりバルク内から Pt 側へ移動して放出することが判明された。 Li^+ イオンだけでなく H^+ イオン(プロトン)も同時に動くことが考えられる。

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 (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.

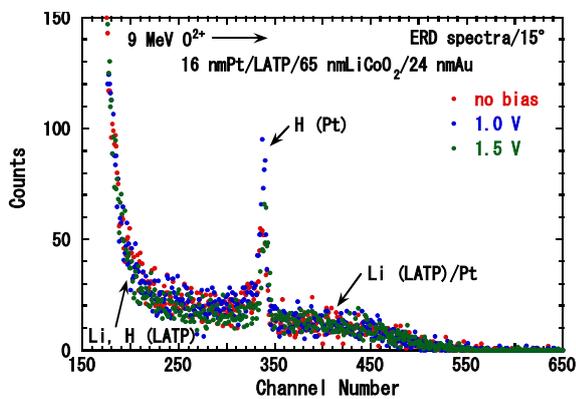


Figure 4. ERD spectra of recoiled H^+ and Li^+ ions from Pt/LATP at room temperature before and after applying various voltages up to 1.5 V, obtained using 9.0-MeV O^{2+} ion-probe beams.

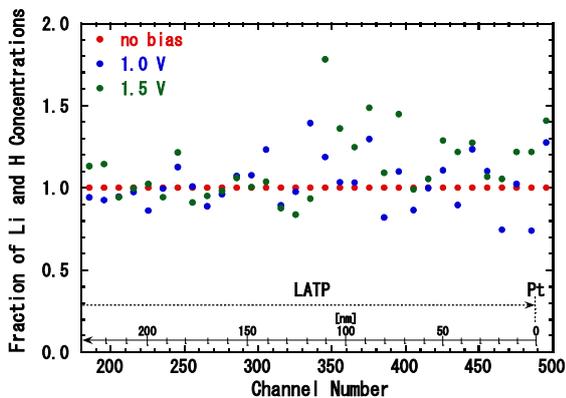


Figure 5. Dependence of H and Li distributions in Pt/LATP on the voltages, normalized to the ERD spectrum for the sample with no bias in Fig.4.

[ここに入力]