

[課題番号]15022

放射線照射下におけるリチウム酸化物セラミックス中の軽元素 Elements of Low Atomic Numbers in Lithium Oxide Ceramics under Irradiation

土屋文^{#,A)}, 山本春也^{B)}, 高廣克己^{C)}, 永田晋二^{D)}

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

^{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

^{D)} Institute for Materials Research, Tohoku University

Abstract

The migrations of lithium (Li) as well as hydrogen (H) in multi-layers thin films of Au/LiCoO₂ (thickness: approximately 25 nm/35 nm), deposited onto one face of Li_{1.4}Ti₂Si_{0.4}P_{2.6}O₁₂-AlPO₄ (LATP) substrates, were dynamically observed with electric charging in vacuum by combining elastic recoil detection (ERD) analysis with Rutherford backscattering spectrometry (RBS) with 9.0-MeV O⁴⁺ ion-probe beams. The ERD spectra clearly revealed that Li atoms of approximately 1.5 at% migrated from the LiCoO₂ surface to the LiCoO₂/LATP interface with H absorption by a charge of approximately 0.76 mC/cm², which the acquired voltage was 1.65 V. The presence of H significantly influences the Li⁺ ion conduction for the blanket materials.

Keyword: Dynamic measurement, 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^[1-4]。本研究では、高エネルギーの酸素(O⁴⁺)イオン照射しながら、同時に軽元素分析(反跳粒子検出(ERD)法)により、イオン照射下における材料中のHおよびLiの深さ濃度分布を測定し^[5]、放射線環境下におけるLi酸化物セラミックス中のHおよびLiの動的挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

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固体電解質(Li_{1.4}Ti₂Si_{0.4}P_{2.6}O₁₂-AlPO₄ (LATP))の片面に正電極として直径約 10 mm、厚さ約 35 nm のリチウム-コバルト酸化物(LiCoO₂)を約 23 Pa 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^[6-8]。さらに、試料に電流を導入するために、試料の LiCoO₂ 薄膜側に厚さ約 25 nm の金(Au)および LATP 側に厚さ約 20 nm のプラチナ(Pt)薄膜をそれぞれ蒸着して、多層薄膜試料(Au/LiCoO₂/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 5 A 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^[5]。ERD 法の場合、日本原子力研究開発機構高崎研究開発センターおよび京都大学附属量子理工学教育研究センターに設置されたタンデム型加速器からの 9 MeV の O⁴⁺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(H⁺)およびリチウムイオン(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 170°あるいは 165°後方に散乱された O⁴⁺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/LiCoO₂/LATP 間の構成元素(主に Au、Co)、Au および LiCoO₂ 薄膜の厚さを評価した。O⁴⁺イオンを入射する位置は常に同じにして、イオン照射効果における H および Li の動的挙動を観測した。

3. 結果

作製後の Au/LiCoO₂/LATP/Pt 試料の RBS および ERD スペクトルをそれぞれ図 1 および 2 に示す。RBS および ERD スペクトルの横軸は channel number で、それぞれ後方散乱した O⁴⁺イオンのエネルギー、反跳された Li⁺および H⁺イオンのエネルギーであり、試料の深さ方向の情報を与える(測定深さ: 約 100~150 nm 程度)。縦軸は counts で、それぞれ後方散乱した O⁴⁺イオンの個数、反跳された Li⁺および H⁺イオンの個数であり、LiCoO₂ および LATP の深さ方向に対する Au および Co 濃度、Li および H 濃度を表す。即

[課題番号]15022

ち、RBS スペクトル中の Au および Co ピークの半値全幅(FWHM : full width at half maximum)より、Au および LiCoO₂ 薄膜の厚さをそれぞれ 25 および 35 nm と評価した。8.40 mC/cm²まで電流を導入すると、Au ピークが減少し、ピークテイルの強度が増加することがわかる。これは、イオン照射により生成された Au⁺イオンが電流導入とともに LiCoO₂ 薄膜へ徐々に拡散していることを示している。また、ERD スペクトルから、Li 以外に H が LiCoO₂ 薄膜および LATP 中に深さに対して一様に存在することがわかる。この H 濃度は、LiCoO₂ 薄膜作製および Au 蒸着時に吸収された H₂O、あるいは H₂O が Au 薄膜上で解離して吸収された H を表すと考えられる。また、8.40 mC/cm²まで電流を導入すると、LiCoO₂ 薄膜中の Li 濃度は、電流の増加とともに減少することがわかる。この現象を明らかにするために、電流導入前に得られた ERD スペクトルを基準として、各電流導入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図 3 に示す。約 35 nm の LiCoO₂ 薄膜中の Li 濃度は、導入電流の増加とともに減少することがはっきりとわかる。また、LiCoO₂/LATP 界面付近の LATP 中の Li 濃度も同様に LiCoO₂ 薄膜中の Li 濃度の減少に伴い減少することがわかる。LATP 中の Li 濃度の勾配は約 25 nm 程度であることから、LiCoO₂/LATP 界面に形成された空間電荷層の厚みは約 25 nm 程度であると考えられる。この値は、LiCoO₂ 薄膜の厚さに大きく依存すると考えられる。さらに、Au 電極表面および LiCoO₂ 薄膜中の H 濃度が導入電流の増加とともに徐々に増加することもわかる。真空からの H₂O の吸収あるいは LATP からの H の偏析が、O⁴⁺イオンビームによる照射効果や Li⁺イオン伝導によって促進されたと考えられる。次に、図 3 から、導入電流に対する LiCoO₂ 薄膜中の Li 濃度(x : Li_xCoO₂)変化と発生した電圧(V)との関係を図 4 に示す。約 0.76 mC/cm²の導入電流値において、x は約 0.85 まで減少し、V が約 1.65 V まで増加することがわかる。さらに、x および V は電流の増加とともに増加する傾向を示しており、Li⁺イオンが LiCoO₂ 薄膜から LATP 固体電解質へ移動し、Pt 電極近傍で LATP の構成元素との結合により Li_xTi_y(PO₄)₃ の負極を形成していることが予測される。このときに移動した Li⁺イオンによる電流値および導入電流値との比較を図 5 に示す。Li⁺イオン移動による初期の電流値は約 0.76 mC/cm²の導入電流値の約 3 倍高いことがわかる。その Li⁺イオン移動による電流値は導入電流値の増加とともに減少し、約 8.40 mC/cm²の導入電流値においてはほぼ一致することがわかる。電流導入の初期において移動した Li⁺イオンの一部は Pt 電極近傍で Li_xTi_y(PO₄)₃ の負極形成に使用されたと考えられる。また、LiCoO₂ 薄膜中に捕獲された 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。

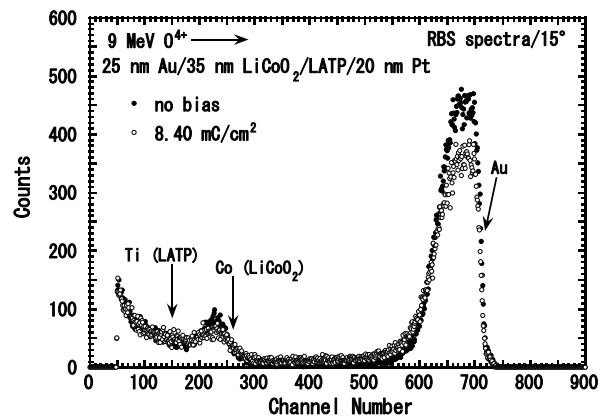


Figure 1. Typical RBS spectra of back-scattered O⁴⁺ ions from 25 nm Au/35 nm LiCoO₂/LATP/20 nm Pt (●) without and (○) with charging at 8.40 mC/cm², obtained by using 9.0-MeV O⁴⁺ ion-probe beams.

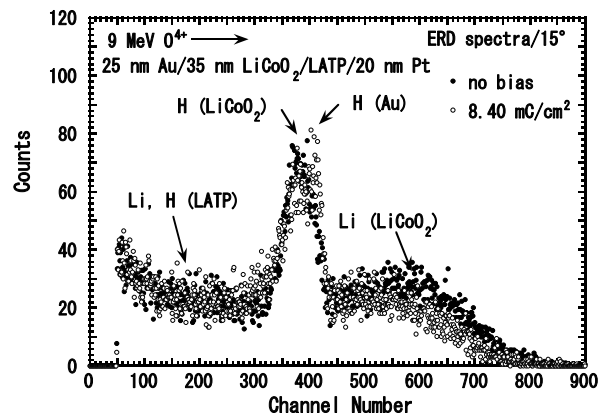


Figure 2. Typical ERD spectra of recoiled H⁺ and Li⁺ ions from 25 nm Au/35 nm LiCoO₂/LATP/20 nm Pt (●) without and (○) with charging at 8.40 mC/cm², obtained by using 9.0-MeV O⁴⁺ ion-probe beams.

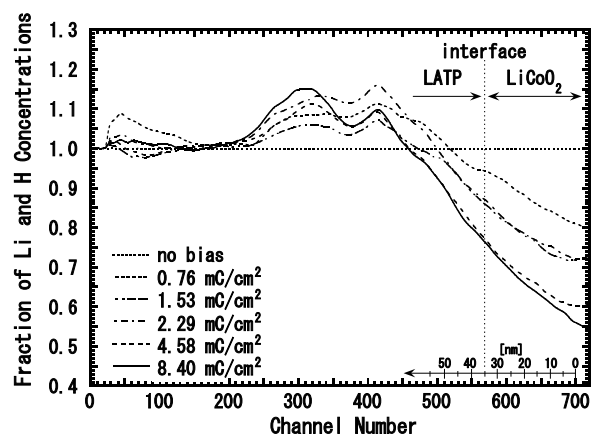


Figure 3. Electric charge dependence of Li and H distributions in Au/LiCoO₂/LATP, normalized to the ERD spectrum for the uncharged-sample in Figure 2.

[課題番号]15022

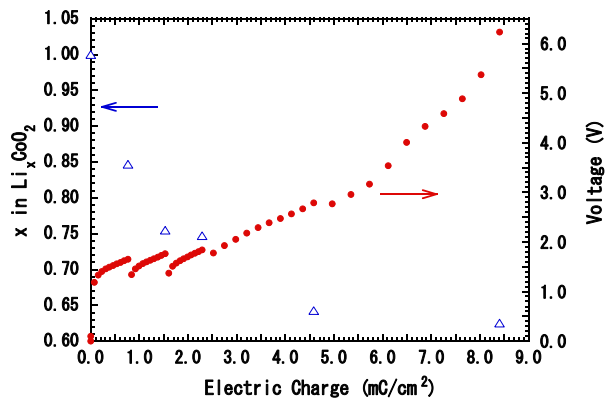


Figure 4. Changes of Li concentration in LiCoO_2 and voltage for various electric charges at room temperature.

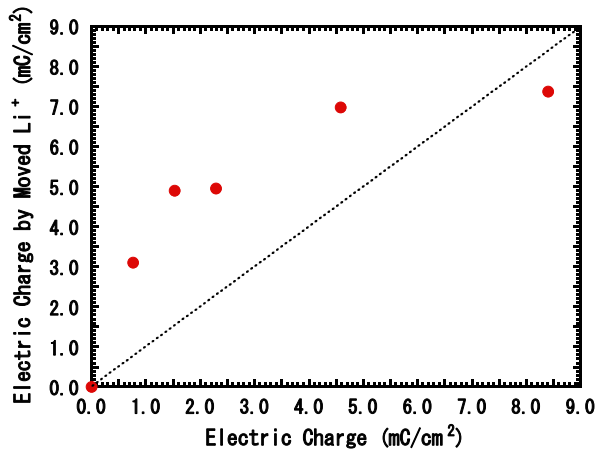


Figure 5. The comparison for electric charges due to moved Li^+ ions and applied currents.

4. まとめ

パルスレーザー堆積法を用いて、厚さ約 35 nm の LiCoO_2 薄膜を LATP のリチウムイオン導電性固体電解質の片面に正電極として蒸着した後、厚さ約 25 nm の Au および厚さ約 20 nm の Pt をその試料の各面にそれぞれ電極として蒸着した $\text{Au/LiCoO}_2/\text{LATP}/\text{Pt}$ 試料を作成した。この試料を真空装置内で、1~5 A の各電流値において 1 分間の電流を流した後、9 MeV の O^{4+} イオン照射下において、ERD 法を用いて、試料の片面($\text{Au/LiCoO}_2/\text{LATP}$)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 $0.76 \sim 8.40 \text{ mC/cm}^2$ の電流密度に対して、 Au/LiCoO_2 界面側の LiCoO_2 中の Li 濃度(x in Li_xCoO_2)が約 $x=0.63 \sim 0.85$ まで減少することが判明した。この時に生じた電圧は約 1.65~6.23 V であった。これらの結果は、 Li^+ イオンが電流を流すことで LiCoO_2 薄膜から LATP 固体電解質側へ移動したことを示す。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。これは、真空からの H_2O の吸収あるいはバルク内からの H の

偏析が、 O^{4+} イオンビームによる照射効果や Li^+ イオン伝導によって促進されたと考えられる。さらに、移動した Li^+ イオン量は、導入した電流量よりも高くなることから、作製時およびイオン照射により吸収された、 $\text{LiCoO}_2/\text{LATP}$ 試料内を占有する H は、 Li^+ イオン伝導に大きな影響を与えることが考えられる。

参考文献

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