## ToF-SIMS 内その場充放電による全固体電池中のリチウム分布計測

物質·材料研究機構 増田秀樹 石田暢之 藤田大介 太陽誘電株式会社 小形曜一郎 伊藤大悟



Fig. 1 全固体電池の複合正極部で測定した Li マッピングの変化. (a)-(c) 初期状態,初回充電後,初回放電後に測定した Li マッ ピング.線で囲まれた領域は LiCoPO4 粒子を示す. (d)測定した全固体電池の模式図.赤枠は測定視野を示す. (e) 電池 の充放電曲線. (f) LiCoPO4 中の Li 強度の充電状態に対する変化. (オンラインカラー)

次世代蓄電池として期待されている全固体 Li イオン二次 電池には,電極-電解質界面で発生する高いイオン伝導抵抗 に起因する低出力密度という課題がある.この原因を理解 し,電池を高性能化するためには,電池反応によって移動す る Li イオンの分布を可視化する必要がある.本研究では, Li イオンを高い感度で検出できる飛行時間型二次イオン質 量分析(ToF-SIMS)を用いて,バルクサイズの酸化物全固 体電池の複合正極部の Li イオン分布の変化を計測した(Fig. 1(a)-(c)). Fig. 1(d)に示すような全固体電池を,Ar イオ ン垂直研磨により断面化<sup>(1)</sup>した試料を準備した.

断面化した電池を ToF-SIMS 内で充放電した<sup>(2)</sup> (Fig. 1 (e)). 各充放電過程の前後に,この複合正極領域(Fig. 1(d) 中の赤枠)にて ToF-SIMS 測定を行った. Fig. 1(a)-(c)は それぞれ,同一の視野で測定した初期状態,初回充電後,お よび初回放電後の Liマッピングである.図中の白線は,元 素マッピングから判断した正極活物質(LiCoPO<sub>4</sub>)粒子の輪郭 を示している.活物質粒子の輪郭内では,電池の充電・放電 に合わせてLiのカウントが減少・増加している.つぎに, 各充電状態で測定したToF-SIMSスペクトル・マッピング から,正極活物質粒子上で測定したスペクトルを抽出し,Li ピーク強度をCoのそれで除して規格化した.Fig.1(f)は, 活物質におけるLi強度の充電状態に対する変化を示してい る.Li強度は繰り返し増減の挙動を示し,電池の充放電に 対応したLiイオン分布の変化を計測することが可能になっ た.

## 文 献

- (1) H. Masuda, et al.: Nanoscale, 9(2017), 893-898.
- (2) H. Masuda, *et al.*: J. Power Sources, **400**(2018), 527–532.
  (2018年8月27日受理)[doi:10.2320/materia.57.600]

Li Distribution Measurement on All-solid-state Lithium Ion Battery Using *In Situ* Battery Operation Combined with ToF-SIMS; Hideki Masuda, Nobuyuki Ishida, Daigo Ito, Yoichiro Ogata and Daisuke Fujita Keywords: *ToF-SIMS*, *ASS LIB*, *CP* 

Sample preparation: CP(Jeol), ToF-SIMS: PHI TRIFT V(ULVAC PHI)