

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

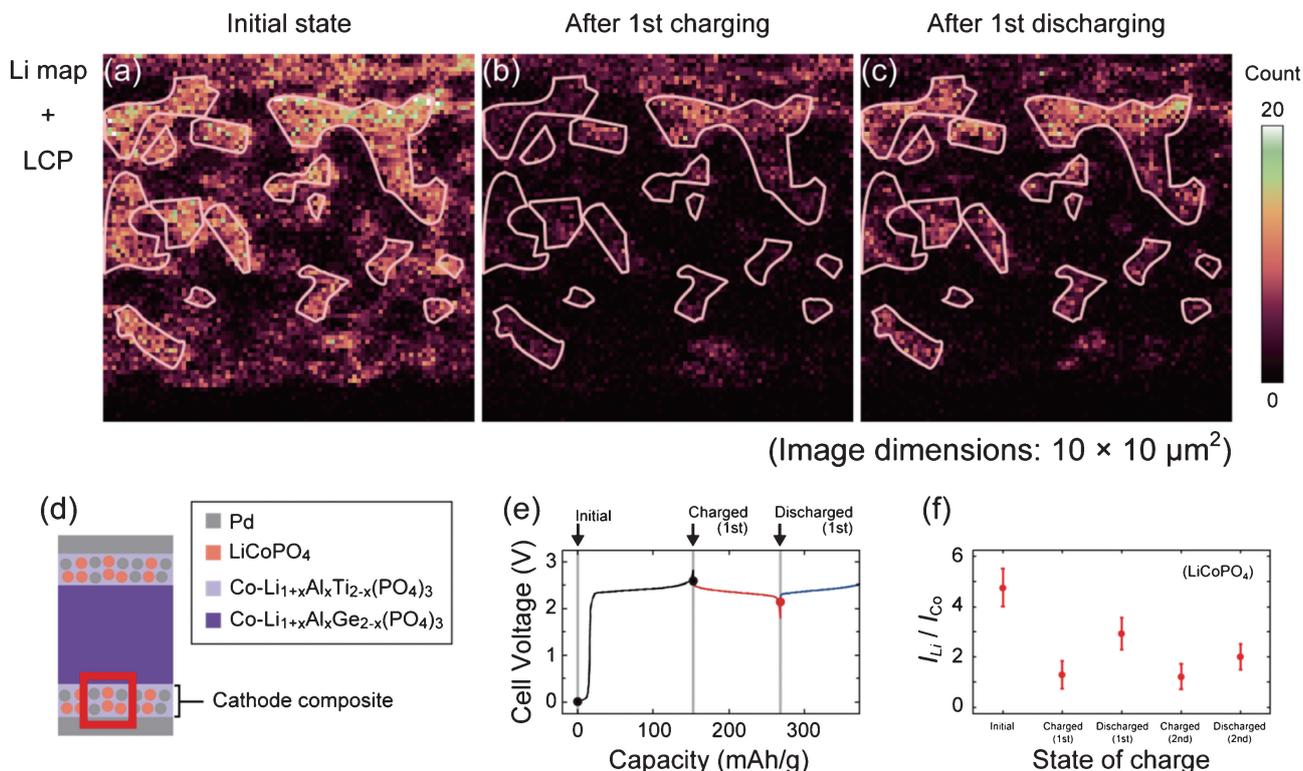


Fig. 1 全固体電池の複合正極部で測定した Li マッピングの変化。(a)–(c) 初期状態, 初回充電後, 初回放電後に測定した Li マッピング。線で囲まれた領域は LiCoPO₄ 粒子を示す。(d) 測定した全固体電池の模式図。赤枠は測定視野を示す。(e) 電池の充放電曲線。(f) LiCoPO₄ 中の Li 強度の充電状態に対する変化。(オンラインカラー)

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⁽¹⁾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⁽²⁾ (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 (LiCoPO₄) 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]