

全固体電池関連物質中のリチウム深度分布測定

Lithium depth distribution analysis in all-solid-state battery-related materials

小林 峰

Takane KOBAYASHI

理化学研究所

(概要)

全固体（リチウムイオン二次）電池は、リチウムイオンが正極から負極に移動することによって充電がなされ、逆に移動して放電がなされる蓄電池である。この電池の優位性（より高いエネルギー密度、より速い充電時間、より安全な動作）を実現するためには、動作中にリチウムイオンが電池内でどのように移動および分布しているかを理解することが不可欠である。

一方、リチウムは、三番目に軽い元素であることから、定量的に分析する手法は限られている。

そのような中、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 熱中性子誘起核反応を用いた neutron depth profiling (NDP) は全固体電池中のリチウム深度分布を非破壊で、かつ定量的に分析できる手法である。

キーワード：全固体電池、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 熱中性子誘起核反応、Neutron Depth Profiling

1. 目的

本研究では、充放電下（電圧印加下）の全固体電池関連物質中のリチウム分布を operando で、かつ定量的に分析することによって、全固体電池関連物質中でどのようにリチウムイオンが分布しつつ、充放電がなされているかを知ること、および全固体電池中で最も重要なコンポーネントである固体電解質中でのリチウムイオンの移動機構を解明することである。

さらに、本プロジェクトの意義は NDP によって得た知見を次世代全固体電池の開発へフィードバックすることにある。

2. 方法

本方法では、 ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 熱中性子誘起核反応を活用して全固体電池関連物質中のリチウムイオン深さ方向分析を行う。この核反応では、 α 粒子（反応直後のエネルギー：2055keV）と ${}^3\text{H}$ 粒子（2727keV）が放出する。 ${}^6\text{Li}$ が材料中に存在する場合には、核反応後 α 粒子および ${}^3\text{H}$ 粒子は材料通過中に深さに応じたエネルギー損出が引き起こる。そのため、粒子のエネルギー分析を行うことによってリチウムイオンの深さ分析が可能となる。

3. 結果及び考察

充電中の ${}^6\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ta}$ 全固体電池内のリチウムイオンの動きを operando で捉える実験を行なった。その結果、1分間のため込み時間の計測では若干統計が悪いものの、5分間のため込み時間では十分な統計でリチウムイオンの動きをほぼリアルタイムで計測することに成功した。なお、どちらのため込み時間でも、リチウムイオンの動きを取りこぼしなく捉えられていると考えられる。この成果は世界に先駆けたものである。

このリチウムイオンの動きの解析より、用いた Li_3PO_4 固体電解質中でのリチウムイオンの移動機構が空孔移動機構であることが強く示唆された。

4. 引用(参照)文献等

Li, W., Ando Y., Minamitani E., Watanabe S., Study of Li atom diffusion in amorphous Li_3PO_4 with neural network potential. *J. Chem. Phys.* **147**, 214106 (2017).