

## 固体電解質中 Li 濃度分布の電圧印加下その場測定

杉山 一生

東京工業大学 物質理工学院 日本学術振興会特別研究員(PD) 博士(工学)

齋藤 正裕

(株)東レリサーチセンター 表面科学研究部 博士(工学)

一杉 太郎

東京工業大学 物質理工学院 教授 博士(工学)

(株)技術情報協会

全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発

### 第3節 固体電解質中 Li 濃度分布の電圧印加下その場測定

はじめに

全固体 Li 電池の動作原理解明や性能向上に向けて、電池中の Li イオン濃度の空間分布測定が極めて重要である。電極と電解質との界面近傍における Li イオン分布は、界面における電気化学反応の速度や反応機構に大きな影響を及ぼす。また、固体電解質内の Li 分布のモデルとして、これまで液体電解質のモデル<sup>1,2)</sup>を転用して議論されているが、固体電解質では固体の構造による拘束が加わることから、液体系と比べて一段複雑な現象となっていると考えられる。したがって、この複雑性に対応するモデルの提案にむけて、電池内部における定量的な Li 濃度分布測定が強く望まれるが、Li 濃度を定量的かつ直接的に測定することは難しく、これまで実験的報告はなかった。

実験的に Li 濃度分布を測定することが極めて難しい理由として、二つの要因が挙げられる。一つ目は、Li は原子番号が小さい軽元素であるという点にある。空間分解可能な組成分析手法としてよく用いられるエネルギー分散 X 線分光法 (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectrometry) など、電子遷移に伴い放出される電磁波を分光する手法は軽元素を苦手とする<sup>3)</sup>。二つ目の理由として、試料内部の組成分析を行う必要があるという点があげられる。走査電子顕微鏡法 (SEM : Scanning Electron Microscopy) や走査プローブ顕微鏡法 (SPM : Scanning Probe Microscopy) とその関連技術は断面や表面を解析する手法であり、透過型電子顕微鏡法 (TEM : Transmission Electron Microscopy) は薄片を解析する手法である。いずれも、試料内部の観察には断面研磨や薄片化が必要となるが、機械研磨、イオン研磨などの過程において、Li イオン電池用材料はダメージを受ける可能性が指摘されている<sup>4)</sup>。試料がダメージを受けると、正しい Li イオン分布を測定できない可能性があることから、非破壊で Li の空間分布を測定する手法の開発が不可欠である。

そこで本節では、固体電解質内部の Li の濃度分布を、

- ・完全非破壊かつ試料の研磨処理等不要
- ・電圧をその場印加できる

という条件を満たして実験的に測定ができる手法として、ラザフォード後方散乱法 (RBS : Rutherford Backscattering Spectroscopy)<sup>5,6)</sup> と核反応分析法 (NRA : Nuclear Reaction Analysis)、または、核反応検出法 (NRD : Nuclear Reaction Detection)<sup>7,8)</sup> を組み合わせた手法を紹介し、測定により得られた結果についてもあわせて述べる。

#### 1. ラザフォード後方散乱法、および、核反応分析法の概要

RBS は、高電圧で加速した荷電粒子を試料に照射し、後方散乱された粒子のエネルギー分光を行う手法である。NRA は、同様に加速した荷電粒子を用いるが、試料中で核反応が起きた結果として放出される  $\alpha$  線、 $\gamma$  線のエネルギー分光を行う手法である。したがって、照射する荷電粒子種が同一であれば、RBS と NRA は同時測定が可能である。RBS と NRA に共通する特徴として、深さ分解能があること、ある領域に存在する原子数の絶対的な定量が可能であること、一般的な試料においては非破壊であることを挙げることができる。RBS は比較的重い元素を、そして、NRA は軽元素を得意とする手法であることから、これらを組み合わせることによって、軽元素から比較的重い元素までを含む Li イオン電池材料中の全元素の深さ分解定量測定が可能となる。

RBS と NRA の測定装置の概要は図 1 に示す通りである。ガス等の原料供給源に対して放電するなどの方法により荷電粒子を生成し、McV オーダーの高電圧を印加した加速管で粒子を加速する。複数枚のスリットによりイオンビームの試料入射角範囲とビーム径を決定したうえで試料に入射する。一般的な装置では、試料ステージにはゴニオメータにより平行移動、および回転の自由度がある。検出器は試料のビーム照射領域に向かうように配置される。以上は全て真空チャンバー中に収められている。

RBS と NRA の試料には、一般には数 mm であるイオンビーム径以上のサイズを確保できれば良い。このことは、イオンビーム径に対して大きさに余裕のある試料を用いれば、イオンビーム径の開口部があるセル中に試料を封入できるということを意味している。このため、試料が導電性を有するか、あらかじめ両面に導電性材料の成膜をしておかなければ

ればならないという制約はあるが、図2のように2枚の互いに絶縁された金属板を用意し、片方にイオンビーム用の開口部を設けて試料を挟み込むことにより、電圧を印加しながら、あるいは電気測定や電気化学測定を行いながらRBSとNRAの測定が可能となる。2枚の電極板からは、フィードスルーを介して真空外に電気的な配線を取り回し、測定装置に接続する。



図1 RBS, NRA 測定装置の概要  
電気化学測定装置のみ真空チャンパー外に設置する

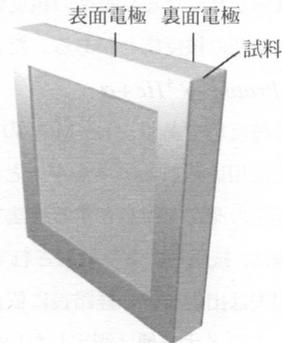


図2 イオンビーム径以上の開口部を設けた表面電極を用いれば、試料に電圧を印加しながらRBS, NRAの測定を行うことができる

### 1.1 ラザフォード後方散乱法

RBSは、高加速荷電粒子を試料に照射し、後方散乱された粒子のエネルギー分光を行う手法である。したがって、入射したイオンがある角度 $\theta$ に後方散乱される確率は、2体の原子核間の衝突における微分散乱断面積で表される。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{ZZ'e^2}{2E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\theta} \frac{\left( \sqrt{1 - (M/M')^2 \sin^2\theta} - \cos\theta \right)^2}{\sqrt{1 - (M/M')^2 \sin^2\theta}} \quad (1)$$

ここで、 $Z$ は入射イオンの原子番号、 $Z'$ は測定対象原子の原子番号、 $e$ は電荷素量、 $E$ は入射イオンのエネルギー、 $M$ は入射イオンの質量、 $M'$ は測定対象原子の質量である。微分散乱断面積は $Z'$ の2乗に比例していることから、式(1)は重い元素ほど散乱確率が高いことを示している。試料中のある深さにおいて角度 $\theta$ に散乱されるイオンの数は、(入射イオン数) × (その深さにおける測定対象原子数) × (微分散乱断面積) で表される。このため、ある深さにおいてある角度 $\theta$ に散乱されたイオンの数がわかれば、その深さにおける測定対象原子の数が絶対的に求まることになる。

試料に入射したイオンビームは、後方散乱されるまでに、また、後方散乱されてから試料を出るまでの間にもエネルギー損失を生じる。このエネルギー損失は、元素固有の阻止断面積とその元素の濃度の積を、全含有元素について足しあわせて得られる阻止能と経路長との積で計算される。このように、エネルギー損失が試料入射から出射までの経路長に依存することから、エネルギー分光を行うことで深さ方向の分解能を得ることができる。

元素の分析も、同様にエネルギー分光により行う。入射イオンが測定対象原子に衝突すると、2体間のエネルギー授受を生じる。そのエネルギーは測定対象原子の質量に依存することから、エネルギー分光により元素分析が可能となる。

「測定対象原子が存在する深さ」と「元素」の2つの要素をエネルギー分光により分析することから、場合によってはこれらの要素が分離できないことがある。複数元素を含む試料のスペクトルでは、元素ごとに決まったエネルギーに散乱強度が現れ、さらに、その元素は深さ方向の濃度分布に依存したエネルギー幅を持って強度を持つ。元素ごとのスペクトルは、測定対象原子の質量が大きく異なっていれば分離できるが、質量の近い複数種の元素を含む場合には、これらのスペクトルが重なってしまう。そのような場合、分離が難しい可能性がある。スペクトルが重なる条件は、イオンビームの加速電圧、ビームのイオン種、測定対象原子の質量等に依存することから、測定条件ごとに事前に計算をして確認をする必要がある。

## 1.2 核反応分析法

NRA は、高加速のイオンビームを試料に入射した際に、入射イオンと測定対象原子が核反応を起こすことで放射される  $\alpha$  線、および  $\gamma$  線のエネルギー分光を行う手法である。核反応に必要なエネルギーは極めて大きく、軽元素の核反応に要するエネルギーはイオンビームの加速電圧として用いられる MeV 前後のオーダーである。特定のエネルギーにおいて反応確率が高くなる共鳴型の核反応と、あるエネルギー以上であれば、反応確率がエネルギーとともに緩やかに変化する非共鳴型の核反応とがある。たとえば  ${}^7\text{Li}$  の代表的な核反応である



は非共鳴型の核反応であり、1.5 MeV の入射エネルギーに対して 1 mb/sr (120°) の微分核反応断面積を持つ。このように、測定に用いられるエネルギーと軽元素の核反応に必要なエネルギーとが近いことから、NRA は RBS では測定できない軽元素の測定を得意とする手法であるといえることができる。

$\alpha$  線と  $\gamma$  線は、核反応により放射されて試料から出射するまで、RBS における議論と同様にエネルギー損失を生じる。エネルギー損失は出射までの経路長に依存することから、エネルギー分光により深さ方向の分析を行うことができる。

イオンビームのイオン種は測定したい核反応に合わせる必要がある。たとえば、式 (2) の核反応を対象とする場合には、プロトン、即ち  $\text{H}^+$  のビームを使用する。放出される  $\alpha$  線のエネルギー分光を行うと同時に後方散乱した  $\text{H}^+$  のエネルギー分光を行うことにより、NRA と RBS の同時測定が可能となる。

核反応に合わせたイオン種を選択する必要があるため、複数の軽元素を含む場合には、同時に分析を行うことが難しい。ただし、単一のイオン種で測定できる特定の軽元素の組み合わせである場合は同時分析が可能である。また、RBS と NRA の測定はほぼ非破壊であることから、複数回の測定を組み合わせることにより複数の軽元素を含む試料についての定量分析も可能である。

## 2. RBS と NRA による実際の測定

RBS と NRA を相補的に組み合わせ、電圧を印加しながら Li イオン電池用固体電解質中の Li 濃度分布を測定した。ただし、通常の Li イオン電池構造に対して測定を行うと、電極と固体電解質との接触により形成される Li 濃度分布と、電圧変化によって生じる Li 濃度分布とを分離して測定することができない。そこで、固体電解質の両側にブロッキング電極 (Li と反応しない電極) を成膜し、電圧を印加しながら RBS と NRA の測定を行うことにより、電圧変化によって生じる Li 濃度分布を決定した。

### 2.1 実験条件

市販されている固体電解質である、LAGP ( $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ , (株) 豊島製作所製) をモデル固体電解質として使用した。固体電解質のサイズは 10 mm × 10 mm × 0.5 mm である。この両面に、DC マグネトロンスパッタ法を用いて Ni 電極を 200 nm の厚みで成膜した。成膜条件は、背圧 <  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa, スパッタ雰囲気 Ar 1 Pa, 基板温度は室温、電源出力は 20 W である。

両面に Ni 電極を成膜したうえで、電気化学インピーダンス測定を行った結果を図 3 に示している。高周波数領域に現れている円弧の抵抗成分は ~ 200  $\Omega$  であり、LAGP の代表的な値と一致することから、LAGP と電極との間で良好な電氣的接触が取れていることがわかる。また、LAGP のバルク成分に相当する円弧以外の円弧が測定されていないことから、電極の成膜によって、電極と固体電解質との界面近傍に特異な相が形成されているようなこともない。

このような試料について、電圧印加下におけるその場 RBS, NRA 測定と電気化学測定を行った。RBS, NRA の測定には National Electrostatics Corporation 製 Pelletron 3SDH を使用した。ガスソースは He +  $\text{H}_2$  混合ガス、イオンビーム種は  $\text{H}^+$ 、入射エネルギーは 1500 keV である。測定チャンバーの環境は真空度 <  $1 \times 10^{-6}$  Pa であるが、試料を設置している測定セル内は大気圧の状態で行った。電気化学測定には、Biologic 社製 SP-150 を使用した。印加電圧は ± 5 V であり、電圧印加時の掃引速度は 5 mV/sec とした。電気化学インピーダンス測定は、測定周波数を 1 Hz ~ 1 MHz とし、10 mV の振幅で測定を行った。

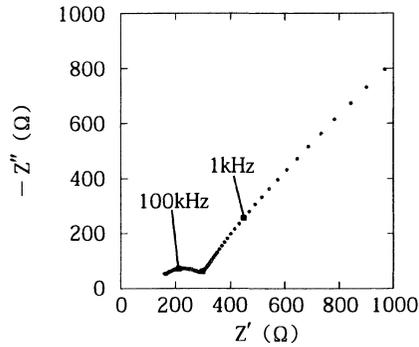


図3 電圧印加前, 0Vの状態にて測定した交流インピーダンスのNyquistプロット  
黒四角点は10<sup>4</sup>Hzにおける測定点を示している

## 2.2 0Vにおける測定結果

図4に, 0Vにおいて測定したRBS, NRAのスペクトルを示している。元素ごとに分離可能な形でピークが現れていることが分かる。このようなスペクトルに対して, 面積法などの方法により各元素の原子空間密度分布を概算し, その空間密度分布を元にスペクトルのシミュレーションを行って, 実験的に得られたスペクトルにフィッティングしていく。NRA領域のLiについて, 結果として得られたスペクトルのシミュレーションと, 実験的に得られたスペクトルとを図5に比較している。

すべての元素についてフィッティングを行い, 得られた原子の空間密度分布から組成の深さ方向分布を求めた結果を図6に示している。LAGPの構成元素であるLi, Al, Ge, P, Oのいずれについても深さ方向に均一な分布が得られている。最表面付近にあるNiは電極として成膜したものである。LAGPが電極近傍からバルク領域までの広い範囲にわたって均一な組成であることは, 電極の成膜によるLAGPの組成の変化はないということを示しており, 電圧によって形成されるLiイオン分布を測定するために適した試料が作製できていることを示している。前項で述べた電気化学インピーダンス測定と, 電圧印加前のRBS, NRA測定から目的に合致した試料であると判断出来たことから, 続いて電圧を印加しながらRBS, NRAの測定を行った。

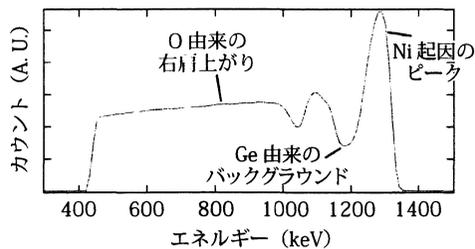


図4 0VにおけるRBS測定の結果  
図中に示したように, 各元素の特徴が表れたスペクトルとなっている

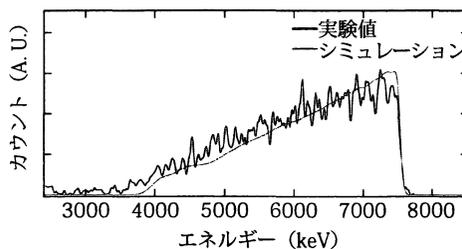


図5 0VにおけるNRAの測定結果  
実験的なノイズのあるものが実験値, 比較的なめらかなものが計算値である

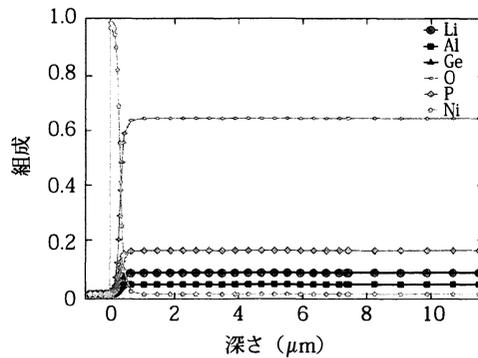


図6 0Vにおける全元素の組成深さ分布  
均一な試料であることが確認できる

### 2.3 電圧印加下における測定結果

+5 V, -5 Vを印加した状態で電圧を固定し, RBS, NRAの測定を行った。その結果を, 0 Vにおける結果と比較して図7に示している。ここでは, 0 Vの状態におけるバルク領域のLi量を1として組成を規格化している。まず, 5 Vにおける測定結果に着目すると, 電圧を印加したことでNi電極とLAGPとの界面では, 0 Vにおけるバルク領域の組成と比べて40%もLi組成が低下していることがわかる。さらに, Li濃度がバルクと比べて低い領域は電極近傍から深さ方向に8 μm程度と極めて広い範囲に及んでいる。

一方で, -5 V印加時の測定結果に着目すると, まずNi電極の表面にLi組成のピークがあり, その後, Ni電極とLAGPとの界面付近に2つ目のピークが現れている。2つ目のピークは, Ni電極とLAGPとの界面近傍にLiが集積したことによるもので, 0 Vにおけるバルク領域の組成と比べて100%程度Li組成が高くなっており, また, Li濃度がバルクと比べて高い領域は電極近傍から3 μmにも及んでいる。Ni電極表面に現れている鋭いピークは, Liが負電圧の印加によって集積し, Ni電極を突き破ったことによって生じたものだと考えることができる。このような現象は, “Li plating” などとして広く知られているものである<sup>9)</sup>。

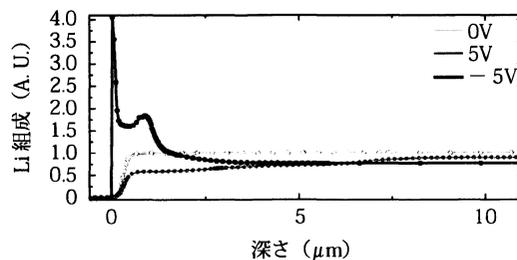


図7 0V, 5V, -5VにおけるLi組成の深さ方向分布  
Li組成は0Vにおけるバルク領域の値で規格化している

### 2.4 電圧印加がLi組成分布に及ぼす影響

ここまでの結果をまとめると, 図8のようになる。即ち, 0 Vの状態ではLiの組成は奥行き方向に均一であり, 電極と固体電解質とは良好な電気的コンタクトを有していた。+5 Vを印加すると, 最大40%のLi濃度変調が8 μmにわたって生じた。-5 Vを印加すると, 最大100%のLi濃度変調が3 μmにわたって生じ, Ni電極表面にはLiが析出した。Li濃度の変調幅がμmオーダーという広域に渡っていることは, 固体電解質の大きな特徴であると考えられる。液体電解質ではnmのオーダーであったLi濃度の変調幅が, 固体電解質ではμmオーダーに及ぶことは, 全固体電池における電解質/電極界面の設計指針が, 液体系電池におけるそれとは全く異なることを示唆している。

また、正極側と負極側で分布に大きな違いがあることも、固体電解質の特徴である。これは、固体電解質においてLi組成が化学量論組成から変動することについて、Li増加側の許容量とLi減少側の許容量とに差があるために生じたものであると考えられる。このような分布の違いは、正極側と負極側においても界面設計に異なる指針が必要となることを示している。

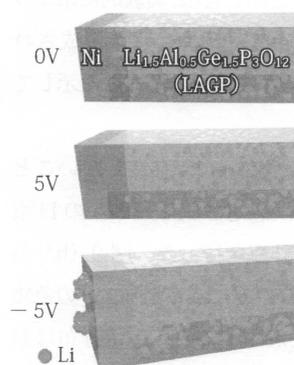


図8 電圧印加によるLiイオン分布の変化を表した模式図

### 3. 有限要素法による解析

RBS, NRAにより電圧印加下における固体電解質中Li濃度を、深さ分解能をもって精度よく分析することができたが、これらの結果はLiの価数に関する情報を与えない。そこで、数値的に電位分布を計算することで、Li濃度分布と電荷分布が一致することを確認した。具体的には、実験的に得られたLi濃度分布を元に、全てのLiが1価を持っていると仮定したうえで試料中の電位分布を求め、得られた電位分布が妥当なものであれば、計測されたLi濃度分布がLiイオン濃度分布に相当すると言える。

電荷を空間的に配置したうえで電位分布を求めるには、一次元のポアソン方程式

$$\Delta\phi(x) = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (3)$$

を解けばよい。ここで、 $x$ は試料中の深さ、 $\phi(x)$ は深さ $x$ におけるポテンシャル、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\epsilon_r$ は比誘電率、 $\rho(x)$ は深さ $x$ における電荷密度である。これを数値的に解く手法はいくつか知られているが、 $\mu\text{m}$ オーダーの広い範囲における電位分布を求めるには、有限要素法が便利である。有限要素法による電場解析に関する解説は数多く出版されている<sup>10,11)</sup>ことから、ここでは手法の詳細は省略し、得られた結果について述べる。

#### 3.1 電圧印加下の固体電解質中電位分布

ポアソン方程式において、比誘電率は実験的に未知である。これまで、LAGPの比誘電率についての報告がないことから、この値は実験的に決定する必要がある。イオン伝導体において、有限要素法に用いる比誘電率を決定する際には次の点に注意しなければならない。電圧によって駆動されるイオン移動は、その結果を固定電荷の分布としてすでにポアソン方程式に取り込んでいることから、ここで求める比誘電率は、イオンの移動による成分を取り除いたものでなければならない。図3の電気化学インピーダンス測定の結果から、500 kHz程度の周波数以上ではイオン移動が電場に追随していないことが分かる。そこで、本研究では共振法を用い、800 kHzにおける比誘電率を測定した。その結果、LAGPのイオン移動による効果を除いた比誘電率は12.50と求まった。

有限要素法の境界条件として、一方の電極を5Vに、他方を0Vに固定した。実験的には同じ電極に±5Vを印加しているが、数値解析においては5Vの電極側が実験における+5Vを印加した際の結果に、計算における0Vの電極側が実験における-5Vを印加した際の結果に対応することになる。

図9の黒線で示したように電荷を配置し、実験的に求めた比誘電率を用いて計算した電位分布を、図9にグレーの線で示している。図9(a)の、実験的に求まったLi濃度分布を用いた結果では、電位分布がLi濃度分布に対応する

形になっている。このことは、実験的に求めた Li 濃度分布が、5 V 印加により形成されるものとして妥当なものであることを示している。

他に妥当な Li 濃度分布が存在しないことを確認するため、想定される幾つかの Li 濃度分布について計算を行った。図 9 (b) のように、界面近傍のみに nm オーダーの急峻な Li 濃度分布を設定すると、電位分布は Li 濃度分布に対応しない。このことは、ここで設定したような Li 濃度分布が現実には存在し得ないことを示している。同様に、図 9(c) のように、界面近傍 nm オーダーの急峻な Li 濃度分布と、図 9 (a) の実験的な Li 濃度分布とを共存させると、図 9 (a) の電位分布からほとんど変化がない。このことは、界面近傍に急峻な Li 濃度分布を形成する積極的な理由が無いことを示しており、図 9 (a) の場合と比べてエネルギー的に不利だと考えられるこのような Li 濃度分布は形成され得ないことを示している。以上より、実験的に求めた Li 濃度分布が妥当なものであり、これが Li イオン分布に対応することが明らかになった。

### 3.2 Li 濃度分布の形成要因

以上述べてきた RBS, NRA 及び有限要素法による計算結果から、固体電解質に電圧を印加すると、 $\mu\text{m}$  オーダーの Li イオン分布が形成されるということが明らかになった。液系における議論と異なり、極めて広い Li イオン分布が形成された要因として以下を考えることができる。

従来、液系における電気二重層は、ボルツマン分布

$$\rho(x) = ezn_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (4)$$

を用いて議論されてきた。ここで、 $e$  は電気素量、 $z$  は対象イオンの価数、 $n_0$  は対象イオンのバルク領域における濃度、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は試料温度である。対象イオンを無限遠から  $x$  まで移動させるために必要な仕事  $W$  は

$$W = ez\phi(x) \quad (5)$$

で与えられる。これらを、式 (3) のポアソン方程式と連立して解いた結果が Gouy-Chapman の拡散二重層として知られてきた。

Gouy-Chapman のモデルがそもそも無視している効果を考えると、① Li イオンの拡散には周期的なポテンシャル障壁を考慮する必要があること、② 固体中のイオン濃度変化には限度があること、③ 電解質は構造を持った誘電体であり、誘電率が方位に依存すると考えられること、④ イオン間に相互作用が存在することなどの理由により、液系における理論と大きく異なる結果が得られたものと考えられる。

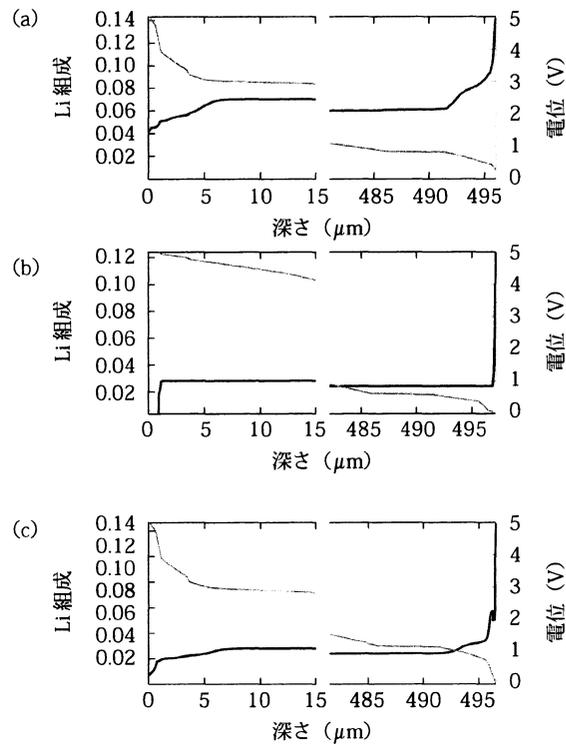


図9 (a) RBS, NRA による測定結果, (b) 界面近傍に急峻な分布, (c) (a) + (b) の Li イオン分布 (左軸) を仮定した場合の、電位分布 (右軸) を有限要素法により求めた結果

#### 4. その他の Li 分布計測手法

前項まで、RBS, NRA を用いた Li 分布計測手法と、有限要素法を用いたその妥当性検証について述べてきた。ここでは、上記以外の手法で固体電解質中の Li 分布や電位分布を計測する手法について概略を述べる。

軽元素に対応可能な組成分析手法で、位置分解能を持つ代表的な手法として二次イオン質量分析法 (SIMS : Secondary Ion Mass Spectroscopy)<sup>12)</sup> を挙げることができる。この手法は、試料表面にイオンビームを照射し、二次イオンの質量分析を行うことにより組成を分析する。検出器の原理によって TOF (Time of Flight), Dynamic などのタイプがあり、位置分解用途に限れば、それぞれ面分解能、高速な深さ方向分析に特徴がある。Li を含む軽元素についても高精度で組成分析を行えることから、Li イオン電池用材料にも応用が広がっているが、この手法は原理的に試料をスパッタしてしまうため、破壊分析であるという欠点がある。このため、電圧を掃引しながら同じ箇所を何度も測定したいという場合には適さない手法である。

RBS, NRA の深さ分解能は 100 nm 程度であった。このことから、これらの手法だけでは界面に nm オーダーの急峻な組成分布が形成されている可能性を排除できず、本研究では有限要素法による解析を組み合わせることでこの問題を回避した。しかしながら、nm の精度で深さ方向の Li 分布を測定できる手法があれば、RBS, NRA と相補的に用いることで nm から  $\mu\text{m}$  までの広いスケールにおいて実験的に組成分布を決定することができる。このようなニーズを満たす可能性を秘めているのが中性子反射率法<sup>13)</sup> である。基本的な原理は X 線反射率法に近いが、軽元素との相互作用が大きい中性子を用いることで、Li の組成にも敏感な手法である。組成の異なる膜の積層を仮定したシミュレーション結果を、中性子反射率の測定結果にフィッティングすることで組成を決定する手法であり、組成の直接的な測定手法ではないが、妥当なモデルを立てることができれば nm あるいはサブ nm の分解能で Li 組成を決定することができる。機器や試料ホルダー等の放射化に十分注意をすれば、*in-situ* で試料に電圧を印加することもできる。欠点は、現状では国内外の加速器施設か、海外の実験炉を使用しなければならない点である。

Li 分布の直接的な測定ではなく、デバイス動作に直結する電位分布を測定したいという要望もある。このような要望に応えることができる手法として、電子線ホログラフィー (EH : Electron beam Holography) をあげることができる<sup>14)</sup>。EH は透過型電子顕微鏡装置内で試料を透過していない電子線と試料を透過した電子線とを干渉させ、試料を透過する際の電子線の位相遅れを可視化する手法である。位相遅れの大きさは試料中の電場や磁場による影響を受けることから、このような電磁場の測定に用いられている。実際に、Li イオン電池中の電位分布計測に用いられた例もある<sup>15,16)</sup>。EH には数 10 nm 程度からサブ mm 程度のオーダーまで、広い長さスケールで測定が可能であるという特徴がある。一方で、測定を行うためには試料を 50 nm 以下程度にまで薄片化する必要があり、特に薄片化プロセス中にダメージを受けやすい Li イオン電池材料では熟練した技術が必要であること、EH に対応した透過型電子顕微鏡装置が必要であること、電子顕微鏡の対物レンズ磁場による影響を免れ得ないこと、生データからバックグラウンド処理を行う際に一定の任意性があることなどの欠点がある。

同様に電位分布を測定する手法として、ケルビンプローブ顕微鏡 (KPM : Kelvin Probe Microscopy) もよく知られた手法である<sup>17)</sup>。KPM は原子間力顕微鏡の関連技術であり、導電性のプローブと試料との間に働く静電気が 0 となるようプローブに電圧を印加し、その電圧値を平面マッピングする手法である。測定される電圧は仕事関数に相当することから、仕事関数をマッピングする手法であるとも換言できる。同一材料における仕事関数はポテンシャルに依存して変化することから、単一材料中でマッピングを行えば、内部の電位分布を測定することができる。仕事関数という直接的なデータを得ることができるという利点に加えて、20 nm 程度の分解能を得ることができ、また、装置の仕様によっては 50  $\mu\text{m}$  程度の広範囲でのマッピングを行うこともできる。欠点として、試料表面の分布を測定する手法であることから、Li イオン電池材料の内部における電位分布を測定するには断面研磨が必要であること、表面敏感な手法であるため、断面研磨によるダメージが入った場合はそのダメージを反映してしまうおそれがあること、表面にラフネスがある場合、KPM 像にもラフネスの影響が現れてしまうこと (高さ像とのクロストーク) などをあげることができる。

以上述べてきたように、各種手法には長短、得手不得手がある。Li イオン電池材料中の Li イオン分布や電位分布を測定するためには、それぞれの手法の特性をよく理解し、最適な手法を用いるか、あるいはいくつかの手法を組み合わせ

せて短所を補うなどの工夫が必要である。

おわりに

本節では、RBS, NRA を用いた Li イオン電池用固体電解質の内部における Li イオン分布測定の方法を紹介し、結果について述べた。さらに、結果を解釈するために有限要素法による解析の結果を示し、RBS, NRA と同様に Li イオン分布や電位分布を測定できる手法を紹介した。

RBS, NRA による Li イオン分布の測定結果は、電圧の印加により固体電解質中には数  $\mu\text{m}$  に及ぶ Li イオン分布が形成されていることを示している。この結果は、従来の液体系の電気二重層に関する議論をそのまま適用しても説明ができないものであるが、有限要素法による解析はこの結果が妥当なものであることを示している。こうした事実は、全固体電池において電極と電解質との界面設計を行う際の指針は、液体系におけるそれとは全く異なるということを示唆しており、本節のような実験事実に基づく Li イオン分布の定式化が求められる。

こうした Li イオン分布の定式化という要請に対して、様々な固体電解質や実際の電池系において、本節で紹介したような手法による Li イオン分布、電位測定を行い、固体電解質中での Li イオンダイナミクスに関する情報を蓄積していくことが重要な課題である。

## 文 献

- 1) D. C. Grahame, *Chem. Rev.* **41**, 441-501 (1947)
- 2) D. Henderson, *Prog. Surf. Sci.* **13**, 197-224 (1983)
- 3) M. Watanabe, *Microscopy* **62**, 217-241 (2013)
- 4) N. Taguchi, T. Akita, H. Sakaebe, K. Tatsumi, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A2293-A2298 (2013)
- 5) S. Rubin, *Nucl. Instr. Methods* **5**, 177-183 (1959)
- 6) C. Jeynes, N. P. Barradas, P. K. Marriott, G. Boudreault, M. Jenkin, E. Wendler, R. P. Webb, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R97-R126 (2003)
- 7) G. Amsel, J. P. Nadai, E. D'Artemare, D. David, E. Girard, J. Moulin, *Nucl. Instr. Methods* **92**, 481-498 (1971)
- 8) 藤本文範, 小牧研一郎, 「イオンビームによる物質分析・物質改質」, 内田老鶴圃, 2000 年
- 9) F. Sagane, R. Shimokawa, H. Sano, H. Sakaebe, Y. Iriyama, *J. Power Sources* **225**, 245-250 (2013)
- 10) 菊池文雄, 「有限要素法概説」, サイエンス社, 1999 年
- 11) 中田高義, 高橋則雄, 「電気工学の有限要素法」, 森北出版, 1986 年
- 12) D.ブリッグス, M. P. シーア, 「表面分析: SIMS - 二次イオン質量分析法の基礎と応用 -」, アグネ承風社, 2003 年
- 13) X. L. Zhou, S. H. Chen, *Phys. Rep.* **257**, 223-348 (1995)
- 14) A. Tonomura, *Prog. Optics* **23**, 183-220 (1986)
- 15) K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, C. A. J. Fisher, K. Nonaka, Y. Sugita, Z. Ogumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4414-4417 (2010)
- 16) K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, K. Nonaka, K. Miyahara, Y. Sugita, Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.* **20**, 113-116 (2010)
- 17) 重川秀実, 吉村雅満, 坂田亮, 河津璋, 「走査プローブ顕微鏡と局所分光」, 裳華房, 2005 年