

# 放射性トレーサー<sup>8</sup>Li 法によるリチウム電池固体材料内のリチウム拡散直接測定

SATテクノロジー・ショーケース2015

## ■ はじめに

充放電可能なリチウムイオン2次電池は、携帯電話、小型パソコンに搭載可能な電池として全世界に普及した。次世代の電気自動車や航空機搭載可能な大容量で安全かつ軽量なリチウムイオン2次電池の開発が喫緊の課題であり、特に電気自動車開発においてはリチウム電池の急速充電がその普及の鍵である。一方で、リチウム電池材料中のリチウム拡散は、電池の充放電特性を定め、特に電極材料内にリチウム拡散が、電池の充放電レートを律速する過程の1つの大きな因子となっている。その評価法として、電気化学的にリチウム拡散係数を導出する間接的な手法がしばしば用いられる。しかし電気化学的手法で導出される値はばらつきが大きく、手法間で数桁の違いが生じ、電池開発、材料設計に必要な値を供していない。電気化学的手法以外の様々な手法(例えば、固体核磁気共鳴(NMR)法、ミュオンスピン回転( $\mu$ +SR)法、中性子非弾性散乱(QENS)法等)で、リチウム電池電極材料の拡散係数測定が試みられているが、電気化学的手法と同様に、手法間で数桁(典型的な正極材料であるLiCoO<sub>2</sub>では6桁、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では8桁)の違いがある。拡散係数の標準値を与える手法としては放射性トレーサー法があるが、数時間以上の寿命をもつ放射性同位体がトレーサーとして必要であり、これまで用いられてこなかった。これに対して我々は、短寿命(半減期:0.84秒)のリチウム放射性同位体<sup>8</sup>Liを放射性トレーサーとして用いる拡散係数測定手法をあらたに開発した。本発表で、その測定手法の概要とリチウム拡散係数測定の結果を報告する。

## ■ 活動内容

放射性トレーサー法は、放射性同位体(トレーサー)を測定試料に植え込み温度変更を行ってトレーサーを試料内で拡散させた後、試料を深さ方向に層状に切り取り、各層ごとの放射線強度を測定、トレーサーの深さ分布を導出して拡散係数を求めるというもので、測定に少なくとも数時間程度を要するため、寿命が秒以下の放射性同位体しかないリチウムの自己拡散係数測定は行われてこなかった。本手法ではβ崩壊時にα粒子を放出する放射性同位体<sup>8</sup>Liをトレーサーとして使用する。試料中のトレーサー拡散距離に応じてα粒子のエネルギーに変化が生じる。このエネルギーの時間変化を追跡することでリチウム拡散係数を非破壊かつその場(in-situ)で直接測定できる。拡散係数(D)の範囲に応じて異なる実験セットアップにより測定を行

う(図参照)。

### 1. マイクロメートルスケール(D = 10<sup>-6</sup> - 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s)の拡散係数測定法

放射性トレーサー<sup>8</sup>Liを生成後再加速し、数 MeVのエネルギーで照射(1.6秒)/非照射(5秒)を繰り返して試料中に打ち込む。植え込み距離はα粒子の試料内飛程程度にする。崩壊時に放出されるα粒子は、拡散がない場合、検出器で測定できないが、拡散が生じている場合、その拡散係数に応じて試料表面にトレーサーが近づくと徐々に検出数を増やすことになる。測定したα粒子の時間強度変化から拡散係数を導出できる。

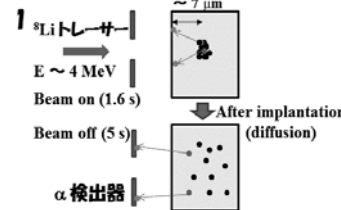
### 2. ナノメートルスケール(D = 10<sup>-10</sup> - 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>/s)の拡散係数測定手法

放射性トレーサー<sup>8</sup>Liを低エネルギー(数 keV)で同様に試料に植え込む。低エネルギー化により、<sup>8</sup>Liの初期深さ分布幅は数10 nm程度となり、数10 nm/秒程度の拡散(D ~ 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>/sに対応)に対しても大きな深さ変化を生じる。またα粒子検出器は、試料表面に対して浅い角度に設定し、数10 nmの飛程変化に対しても検出可能なエネルギー変化を持たせる。α粒子の低エネルギー部の時間強度変化を測定することで拡散係数を導出できる。

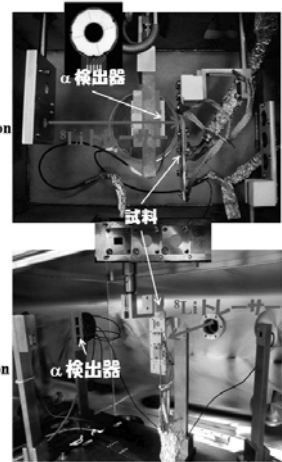
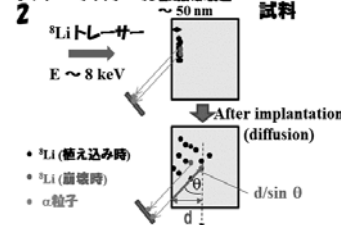
## ■ 関連情報等(特許関係、施設)

本手法は論文で公開している(後述)。また<sup>8</sup>Liトレーサーは、JAEA東海タンデム加速器施設より供給されている。

### マイクロメートルスケール拡散測定



### ナノメートルスケール拡散測定



■キーワード: (1)リチウム拡散  
(2)リチウムイオン2次電池  
(3)放射性トレーサー

代表発表者 石山 博恒 (いしやま ひろのぶ)  
所 属 高エネルギー加速器研究機構  
素粒子原子核研究所  
問合せ先 〒305-0801 つくば市大穂 1-1  
TEL: 029-879-6053 FAX: 029-864-2580  
hironobu.ishiyama@kek.jp

### ■ナノメートルスケール拡散測定法によるリチウム拡散

ナノメートルスケール拡散測定法は近年開発した新しい手法である。以下にその測定の実例を示す。

放射性トレーサー<sup>8</sup>Liは8 keVのエネルギー、10<sup>5</sup> 個毎秒程度の強度で供給した。測定に用いた試料は、全固体薄膜型リチウム二次電池固体電解質の一つであるアモルファス0.4(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)-0.5(Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>) (LVSO)薄膜(厚さ400 nm)である。バルクな結晶化LVSO試料は、250℃以上の試料温度でマイクロメータ測定法により拡散係数測定を行って、250℃では測定下限に近い値であった。それ以下での試料温度で、新測定法でナノメートルスケールの拡散が測定できるかを検証した。

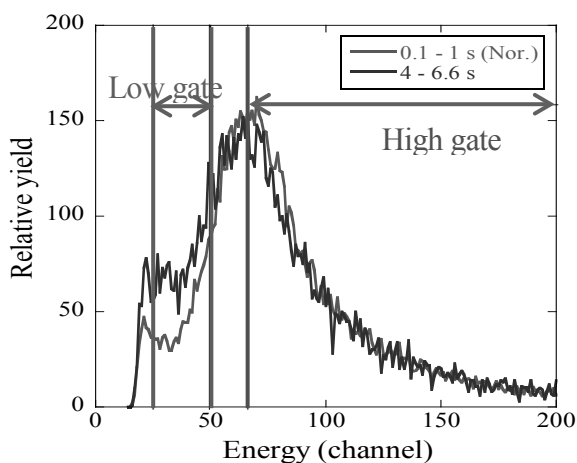


図 2: LVSO 試料 130℃でのα粒子エネルギー分布の時間変化。

図2にLVSO試料を130℃に加熱した時に測定したα粒子のエネルギー分布を示す。赤線がビーム照射開始後0.1秒から1秒まで、青線が4から6.6秒後までのエネルギー分布である。図のように、時間と共にα粒子のエネルギー分布が低い側にシフトしていることが分かる。これは、時間と共に<sup>8</sup>Liが試料表面から奥に向けて拡散し、結果としてα粒子の試料内飛程が増大、α粒子のエネルギー損失が増加するためにエネルギーが低下していることを示している。エネルギー分布の時間変化を定量化するために、低エネルギー領域で検出されるα粒子強度に着目する。図2で図示する低エネルギー領域(low gate)のみを選択し、その時間強度変化をみる。また、高エネルギー領域も、確認のため同様にゲート(high

gate)してα線時間強度変化を追う。図3にゲートした、時間依存α線強度を示す。拡散現象以外のLiの時間変化を除くため、α線強度は、エネルギー分布に時間依存性が観測されなかった、常温でのPt試料からのα線強度で規格化している。図3のように、低エネルギー領域でのα線強度が時間と共に徐々に増大(高エネルギー領域では減少)しているのが分かる。数値シミュレーションとの比較(図中の実線)により、130℃で $1.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、

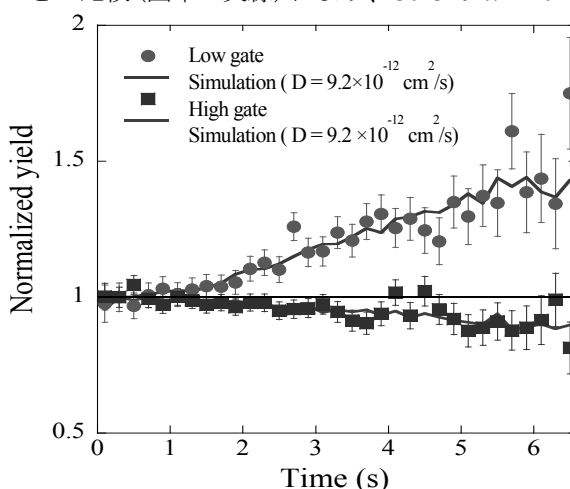


図 3: LVSO 試料の時間依存α粒子強度。

100℃で $9.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  の拡散係数と導出でき、ナノメートルスケールの拡散に対して本測定手法が有効なことが明らかとなっている。

### ■ おわりに

現在、典型的な正極材料であるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の拡散係数測定を進めている。また、本測定法の特性を活かしたin-situでの電圧印加下での拡散挙動、固体材料間界面での拡散挙動追跡への展開等が期待できる。電池開発研究を行っている各研究機関、企業の方と本測定法の活用と今後の展開についてご議論いただければ幸いです。

### ■ 本測定法に関する主な発表論文

- S. C. Jeong, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 4576.
- S. C. Jeong, et al., *Solid State Ionics* **180** (2009) 626.
- H. Ishiyama, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** (2013) 010205
- H. Ishiyama, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 110303.