

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390036

研究課題名(和文)放射性トレーサー ^8Li によるコバルト酸リチウムのナノスケールでのリチウム拡散測定研究課題名(英文) In-situ nanoscale Li diffusion measurements in Li battery materials using a radiotracer of ^8Li

研究代表者

石山 博恒 (ISHIYAMA, HIRONOBU)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・協力研究員

研究者番号：50321534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：リチウム2次電池材料のリチウム拡散係数を、従来の放射性トレーサー ^8Li 法を改良し、その測定下限値を大幅に改善して直接測定する方法を新たに開拓することを目的とした。低速(~ 8 keV) ^8Li トレーサーを用いて、材料試料表面に対し小角度で ^8Li 崩壊時に放出されるアルファ線を検出し、その時間強度変化を測定することで拡散係数を導出する手法である。Li電池材料の固体電解質であるLVS0、正極材料であるLiCoO₂、LiMn₂O₄の測定を行いその拡散係数を非破壊、その場で測定した。Li電池材料中のナノスケールでのLi拡散を直接観察する新手法を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new in-situ nanoscale diffusion measurement method in solids for secondary lithium-ion batteries using a radioactive ^8Li tracer. We have found the detection limit of the lithium diffusion coefficient has been improved to the order of 10^{-22} cm² s by detecting alpha particles emitted at a small angle relative to a sample surface that is irradiated with a low-energy ^8Li of about 8 keV. The measurements of Li diffusion coefficients in LVS0, which is used as a solid electrolyte, LiCoO₂ and LiMn₂O₄, which are used as positive electrodes in Li Batteries, have successfully performed and the Li diffusion coefficients have been deduced. The new method has been established to be applicable for in-situ nanoscale diffusion measurement in materials of Li ion secondary batteries.

研究分野：原子核物理

キーワード：ナノマイクロ構造解析・評価・試験法 放射性トレーサー リチウム2次電池 拡散係数

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン2次電池においてリチウムイオンは電流の担い手であり、電池材料内部のその動的挙動(拡散現象)が電池特性改善の鍵を握っている。電気化学的手法により材料内のリチウム拡散係数は導出可能であるが、測定手法は間接的なものであり、手法の違いによる拡散係数はしばしば桁で異なる(H. Sato et al., J. Power Sources 68(1997)540, H. Xia et al., J. Power Sources 169(2006)1442)。放射性トレーサー法は、試料中の拡散係数を直接測定する方法であるが、トレーサーを試料に植え込み、その後試料をセクションングして放射線強度を測定するというもので測定にある程度の時間を要するため、リチウムに関しては適当な長さの寿命をもつ同位体がなく、これまで行われてこなかった。そこで、我々は短寿命のリチウム放射性同位体である⁸Li(半減期:0.83秒)のビームを使用し、トレーサーとして固体試料に打ち込んで拡散による⁸Liの動きをα崩壊の際放出されるα粒子の測定により導く新しい実験手法を確立した(S.C. Jeong et al, Solid State Ionics 180(2009)626)。これは従来のトレーサー法と異なり、非破壊で1秒程度の寿命をもつ放射性同位体に適用でき、超イオン伝導体のような拡散係数が比較的早い試料(～1秒当たり1μm程度の移動、10⁻⁹cm²/s程度までの拡散係数)に対して有効である。しかし、例えば、リチウム2次電池の電極材料はそれより遅い拡散係数のものが多いと考えられ、この方法より2-3桁程度感度(1秒当たり数十nm程度の移動、10⁻¹²cm²/s程度の拡散係数)を改善する必要がある。このために、低速⁸Liビームの使用と試料表面に対して小角度でのα粒子検出をすることで測定感度を改善し、より遅い拡散係数を測定可能な手法を考案した。10⁻¹²cm²/s程度まで拡散係数測定を出来るように新たな手法を考案した。数値シミュレーションを行った結果、10⁻¹²cm²/s程度まで検出下限値を改善できることが判明していた(H. Ishiyama et al., JJAP 47(2013)010205)。

2. 研究の目的

本研究は、未だ確定していないリチウム2次電池の正極材料であるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)のリチウム自己拡散係数を、新しく考案した放射性核種トレーサー⁸Liによりナノメートルスケールでのリチウム拡散をその場(in-site)で直接測定することで、その拡散係数を直接測定することを目指した。これにより、汎用的にリチウム2次電池材料のナノスケールでのリチウム拡散を非破壊的かつその場で測定する手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

図1に新測定法の実験セットアップを示す。図のように、低速(～8keV)の⁸Liを用いることで、対象試料中数十nm深さに精度良く植え込む。さらに試料表面に対して小角度(θ=10°)に設置したSi検出器でα粒子を検出

する。検出器を小角度に設置することで、試料内でのα粒子の飛程が表面からの深さの1/sinθになるため、数十nm程度の深さ変化に対しても増幅されたエネルギー損失となり、検出器で測定可能なエネルギー変化が得られ、リチウム拡散の深さ方向に対する測定感度を改善する。

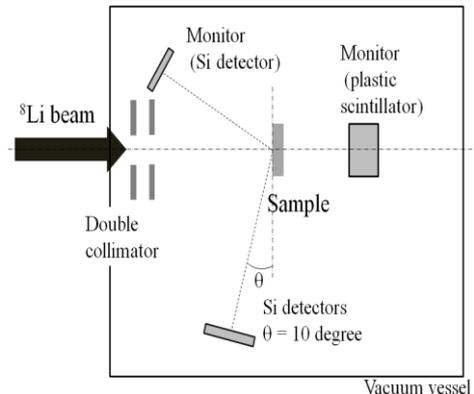


図1 Li 拡散係数測定法のセットアップ

新手法による拡散係数測定を JAEA 東海タンデム加速器施設にて行った。放射性トレーサー⁸Liは同施設の同位体分離器より8keVのエネルギーで供給した。⁸Liのビーム強度はおおよそ10⁵個毎秒であった。

4. 研究成果

新測定手法の確立のため、従来の⁸Li法で測定をおこなったリチウム電池の固体電解質として用いられた材料である0.6(Li₄SiO₄) - 0.4(Li₃VO₄) (LVSO)を最初に測定した。

(1) LVSOの拡散係数測定

測定に用いた試料は、全固体薄膜型リチウム2次電池固体電解質候補の1つであるアモルファスLVSO薄膜(厚さ400nm、表面粗さ41.7nm)である。バルクな結晶化LVSO試料は、250℃以上の試料温度で従来法により拡散係数測定を行っており、250℃では測定下限に近い値であった。従って、それ以下での試料温度で、新測定法で拡散係数が測定できるかを検証した。低速⁸Liビームは、1.6秒間

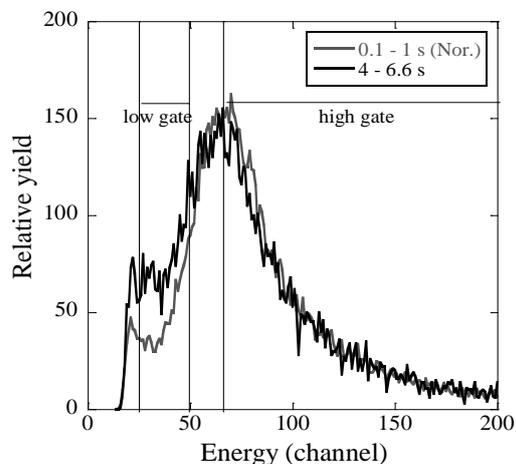


図2 LVSO試料130℃で測定したα粒子エネルギー分布の時間変化。

試料に照射 (beam on) し、その崩壊を待つために 4 秒間ビーム照射を止め (beam off)、Si 検出器で α 線を測定する。 α 線強度が十分な統計になるまでこのサイクルを数時間繰り返した。

図2にLVSO試料を130°C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。灰色線がビーム照射開始後0.1秒から1秒まで、黒線が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 ^8Li 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。この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ことにする。また、高エネルギー領域は、エネルギー分布がひろくかつエネルギー損失も小さいため拡散に対する感度はおちるが、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ことにする。

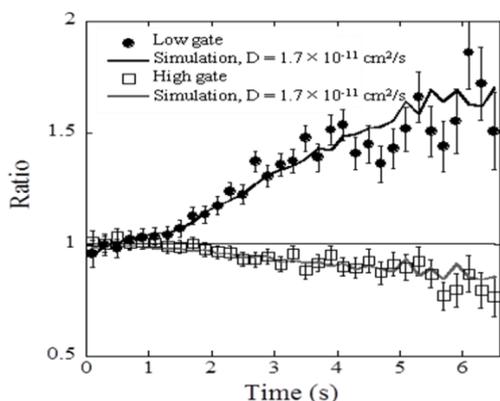


図3 LVSO 試料 100°Cで測定した α 線強度の時間変化。

図2で図示した位置でゲートした、時間依存 α 線強度を図3に示す。●が図2上の低いエネルギー領域でゲート (low gate) した α 線強度で、□は高いエネルギー領域でゲート (high gate) したものである。拡散現象以外のLiの時間変化 (ビーム照射、半減期) 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°Cで $1.7 \pm 0.43 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$ 、100°Cで $9.2 \pm 0.23 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ の拡散係数と導出出来た。

図4に測定したLVSO試料の拡散係数の温度依存性を示す。試料温度100°Cで測定したアモルファスLVSO薄膜のリチウム拡散係数の値は、バルクな結晶化LVSO試料 (従来法により測定) のアレニウスプロットによる外装値

より約20倍の小さい。この差は、バルク試料と薄膜試料で測定されたイオン伝導度間の差 (J. Kawamura et al., Solid State Ionics 75 (2004) 273) とほぼ等しく、従来の ^8Li 法による拡散係数測定と整合していることが判明した。本結果により、ナノメートルスケールでのLi拡散を放射性トレーサー ^8Li 法で測定可能なことを実験的に検証することができた。

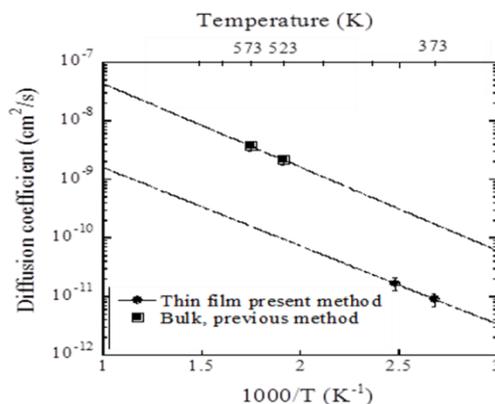


図4 従来法と新手法により測定されたLVSO試料の拡散係数の比較。横軸は温度の逆数。

(2) LiCoO₂ の拡散係数測定

引き続き Li 電池の代表的な正極材料であるLiCoO₂(LCO)薄膜試料を用いて Li 拡散係数測定を行った。図5に試料温度 280°Cでの α 線強度時間変化を示す。図のように、 α 線強度の時間変化は観測されず、同温度での Li 拡散係数は上限値として $3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ を得た。

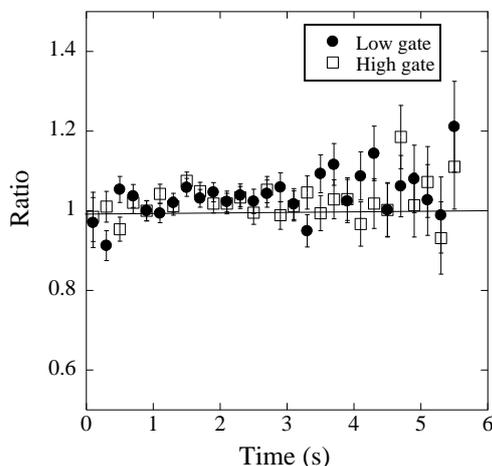


図5 LCO 試料 280°Cでの α 粒子時間強度依存性。

これは LCO の Li 拡散係数が間接法により導出された化学拡散係数より数桁遅いことを示唆している。しかしながら、本手法は深さ方向の Li 拡散のみに感度があり、本測定で用いた LCO 試料は層方向が必ずしも、深さ方向ではないため、層間での Li 拡散係数はわからない。今後の課題として、層方向が深さ方向をむく薄膜試料を用意して測定を行う必要がある。

(3) LiMn₂O₄ の拡散係数測定

同じく Li 電池の代表的な正極材料であるスピネル型 Li 化合物 LiMn_2O_4 薄膜試料を用いて拡散係数測定を行った。スピネル型化合物において Li 拡散は方向性をもたず全方位に拡散する。従って深さ方向の拡散係数が適用できる。図 6 に試料温度 350°C での α 線強度時間変化を示す。図のように、明白な α 線強度の時間変化は観測され、数値シミュレーションとの比較により導出された同温度での Li 拡散係数は $1.8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった。

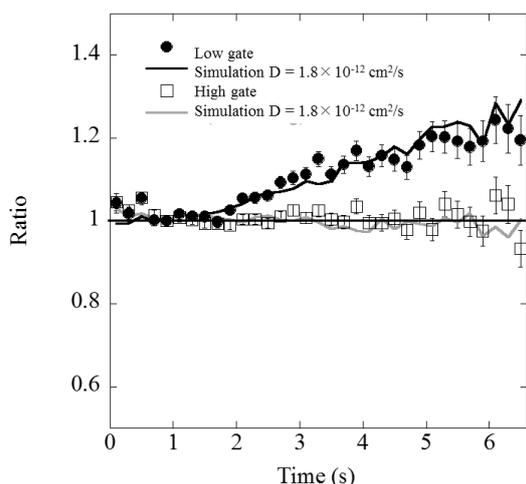


図 6 LM0 試料 350°C での α 線時間強度変化

しかしながら、測定のため高温で長時間試料を加熱したため、測定後の X 線回折構造解析の結果、LMO が分解してできたと考えられる Mn_2O_3 の小さなピークが観察された。よってこの拡散係数値は暫定的な値であり、さらに加熱時間を短くした測定が必要である。

本研究により、Li 電池の固体電解質や正極材料の Li 拡散係数を非破壊かつ直接的にナノスケールまで ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ まで) 測定可能な手法を確立することができた。上述のようにさまざまな電池材料に適用可能であることが実験的に検証できた。今後、正極材料の確定値を導出する測定を行うと共に、Li 電池の動作条件化 (薄膜電池で電圧を印加) での化学拡散係数の直接測定法確立を行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① ‘Direct measurement of nanoscale lithium diffusion in solid battery materials using radioactive tracer of ^8Li ’,
H. Ishiyama, S.C. Jeong (2 番目), Y. Hirayama (4 番目), A. Osa (9 番目), et al. (計 20 名), 査読有
Nuclear Instruments and Methods B 376 (2016) 379. Doi:10.1016/j.nimb.2015.12.036

- ② ‘In situ lithium diffusion measurement in solid ionic conductors using short-lived radiotracer beam of ^8Li ’,
H. Ishiyama, S.C. Jeong (2 番目), Y. Hirayama (4 番目), A. Osa (8 番目), 計 20 名、査読有
Nuclear Instruments and Methods B 354 (2015) 297. Doi:10.1016/j.nimb.2014.10.031
- ③ ‘Nanoscale diffusion tracing by radioactive ^8Li tracer’,
H. Ishiyama, S.C. Jeong (2 番目), Y. Hirayama (4 番目), A. Osa (10 番目), 計 21 名、査読有
Japanese Journal of Applied Physics 53 (2014) 110303. Doi:10.7567/JJAP.53.110303
- ④ ‘短寿命核トレーサー ^8Li によるリチウム拡散係数測定の実状’,
石山博恒、鄭淳讚(2 番目)、平山賀一(4 番目)、長明彦(10 番目)、計 19 名、査読無
KUR Report KURRI-KR 202 (2014) 16.
- ⑤ ‘In situ diffusion measurements in solids using short-lived radioactive tracers of ^8Li and ^{20}Na ’,
H. Ishiyama, S.C. Jeong (2 番目), Y. Hirayama (4 番目), A. Osa (10 番目), 計 16 名、査読有
Nuclear Instruments and Methods B 317 (2013) 789. Doi:10.1016/j.nimb.2013.07.054
- ⑥ ‘Measurement of Lithium Diffusion Coefficients in Battery Material Using Radioactive Tracer of ^8Li ’,
H. Ishiyama, S.C. Jeong (2 番目), Y. Hirayama (4 番目), A. Osa (9 番目), 計 19 名、査読無
KUR Report KURRI-KR 195 (2013) 31.

[学会発表] (計 9 件)

- ① Direct measurement of nanoscale lithium diffusion in solid battery materials using radioactive tracer of ^8Li ’,
H. Ishiyama, S.C. Jeong (2 番目), Y. Hirayama (4 番目), A. Osa (9 番目), et al. (計 20 名),
International Conference on Electromagnetic Isotope Separators and Related Topics (EMIS2015), 2015/5/11-15, Grand Rapids (USA)
- ② ‘放射性トレーサー ^8Li 法によるリチウム電池固体材料のリチウム拡散直接測定’
石山博恒
SAT テクノロジー・ショーケース 2015 (SAT2015), 2015/1/21, つくば国際会議場、茨城県つくば市
- ③ ‘放射性トレーサー ^8Li 法によるリチウム拡散係数測定の実状’,
石山博恒、他、
平成 26 年度 KUR 専門研究会[短寿命 RI を用いた核分光と核物性研究], 2014/12/17-18, 京都大学、京都市
- ④ ‘放射性トレーサー ^8Li によるリチウム電

- 池固体材料中の拡散係数測定法開拓’、
石山博恒、他、
 第 17 回超イオン導電体物性研究会、
 2014/7/18-19、日本大学、千葉県千葉市
- ⑤ ‘In situ lithium diffusion measurements in solid ionic conductors using short-lived radio tracer of ^8Li ’,
H. Ishiyama, S.C. Jeong (2 番目), Y. Hirayama (4 番目), A. Osa (8 番目), 計 20 名
 The International Conference on Atomic Collisions in Solids (ICACS26), 2014/7/13-18, Debrecned, (Hungary)
- ⑥ ‘Nanoscale lithium diffusion measurements using low-energy radioactive beam of ^8Li ’,
H. Ishiyama, et al.,
 2nd Conference on Advance in Radioactive Isotope Science (ARIS2014), 2014/6/2-6, University of Tokyo, Tokyo
- ⑦ ‘短寿命核トレーサー ^8Li による電池材料中のリチウム拡散係数測定’、
石山博恒、
 平成 25 年度 KUR 専門研究会「不安定核の理工学と物性応用研究 III」、
 2013/12/19-20、京都大学、京都市
- ⑧ ‘放射性トレーサー ^8Li によるリチウム電池固体材料中の拡散係数測定法開拓’、
石山博恒、他、
 第 16 回超イオン導電体/第 63 回固体イオニクス研究会、2013/7/11-12、茨城県日立市
- ⑨ ‘放射性トレーサー ^8Li によるリチウム拡散係数測定法開拓’、
石山博恒、他、
 「タンデム領域の重イオン科学」研究会、
 2013/7/2-3, JAEA、茨城県東海村

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 出願年月日：
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
 発明者：
 権利者：
 種類：
 番号：
 取得年月日：
 国内外の別：

〔その他〕
 ホームページ等
 KEK 短寿命核グループホームページ
<http://kekbnb.kek.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石山 博恒 (ISHIYAMA Hironobu)
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・協力研究員
 研究者番号：50321534

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

鄭 淳讚 (JEONG Sunchan)
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・協力研究員
 研究者番号：00262105

平山 賀一 (HIRAYAMA Yoshikaza)
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・素粒子原子核研究所・研究機関講師
 研究者番号：30391733

長 明彦 (OSA Akihiko)
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所・研究主幹
 研究者番号：80343929

左高 正雄 (SATAKA Masao)
 独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所・研究主幹
 研究者番号：70354826