

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月 30日現在

機関番号：82118  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22510118  
 研究課題名（和文） 放射性核種トレーサー<sup>8</sup>Liによるナノスケールでのリチウム拡散係数測定  
 研究課題名（英文） Measurements of nanoscale lithium diffusion coefficient using radioactive <sup>8</sup>Li tracer  
 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・研究機関講師  
 研究者番号：50321534

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<sup>8</sup>Li 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した。低速（～8 keV）<sup>8</sup>Li トレーサーを用いて、材料試料表面に対し小角度で<sup>8</sup>Li 崩壊時に放出される $\alpha$ 粒子を検出し、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。結果として、従来法の測定下限値を改善可能なことが判明し、他の方法で測定不可能な拡散係数範囲でリチウム拡散を測定する道を開くことが出来た。

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 <sup>8</sup>Li tracer. We have found the detection limit of the lithium diffusion coefficient can be improved to the order of  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s by detecting  $\alpha$  particles emitted at a small angle relative to a sample surface that is irradiated with a low-energy <sup>8</sup>Li of about 8 keV.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：原子核物理学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ計測

## 1. 研究開始当初の背景

近年、リチウムイオン 2 次電池は、携帯電話、ノートパソコンに搭載可能な充放電が可能な小型蓄電池として爆発的に普及した。高速充放電、大容量化、安全性の向上、出力特性、耐久性向上などの電池特性改善のための開発が全世界の研究機関、企業で行われている。リチウムイオンはリチウムイオン 2 次電池の電流の担い手でありその電池材料内部の動的挙動（拡散現象）が特性改善の鍵を握っている。これに対して、我々は放射性トレーサー<sup>8</sup>Li による、電池固体材料内のリチ

ウム拡散係数を非破壊的、その場観察可能で直接的に測定する方法を開拓した（S.C. Jeong, et al., JJAP 47(2008)6413.）。この方法は、 $10^{-9}$ - $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s までの拡散係数（1 秒当たり 1  $\mu$ m 程度の拡散）を測定可能であったが、リチウム電池の多くの電極材料は、さらに遅い拡散係数をもつと考えられており、その測定下限値の改善が求められていた。

## 2. 研究の目的

放射性トレーサー<sup>8</sup>Li によるリチウム電池固体材料中のリチウム拡散係数測定法を改

良し、 $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s (1 秒あたり数十 nm のナノスケールの拡散) までの拡散係数を測定可能とすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

トレーサーとして使用する <sup>8</sup>Li は半減期が 0.83 秒で  $\beta$ - $\alpha$  崩壊により 2 つの  $\alpha$  粒子を同時放出して崩壊する。従来の方法は、比較的高い(数 MeV)エネルギーの <sup>8</sup>Li 短寿命核ビームを放射性トレーサーとして使用し、リチウム電池材料に照射、10  $\mu$ m 程度の深さに <sup>8</sup>Li を植え込み、リチウムが試料表面周辺まで拡散したのちに <sup>8</sup>Li 崩壊時に放出される  $\alpha$  粒子を選択的に検出し、その時間強度変化を測定することでリチウム拡散係数を非破壊的、その場測定するという方法であった。この場合、植え込まれる Li は数  $\mu$ m 程度の幅を持つことになり、数十 nm の拡散を捕えることは難しい。これに対して、低エネルギー( $\sim 10$  keV)の <sup>8</sup>Li を用いて、材料試料中に数十 nm 程度に植え込めば、植え込み時の Li 深さ分布に対して 1 秒あたり数十 nm 程度の拡散に対しても大きな違いが生じる。さらに、研究開始当初、2 つの  $\alpha$  粒子を同時計測することで、Li の深さ方向位置情報を感度良くえることを構想した。しかしながら、測定のためには、自己支持型の薄膜試料(基板がないもの)が

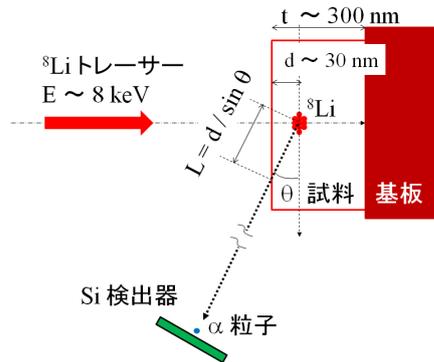


図 1: 改良した測定法の概念図。

必要であり、電池材料に対して汎用性が乏しかった。このため、1 つの  $\alpha$  粒子を、試料表面に対して小角度に設置したシリコン検出器で測定することで、Li の深さ位置に対する  $\alpha$  粒子の試料内飛程を長くし、深さ方向に対して  $\alpha$  粒子のエネルギー変化を大きくするという方法を着想した(図 1 参照)。この方法で、拡散係数の測定下限値を改良できるかを数値シミュレーションで検討した。さらに、その検証実験を行った。

### 4. 研究成果

以下数値シミュレーションによる結果を示す。

図 2 にリチウム電池正極材料の LiCoO<sub>2</sub> (基

板上厚さ 300 nm) に <sup>8</sup>Li を照射した場合の深さ位置分布の時間変化を示す。加速エネルギーを 8 keV とすると標的表面から約 30 nm の

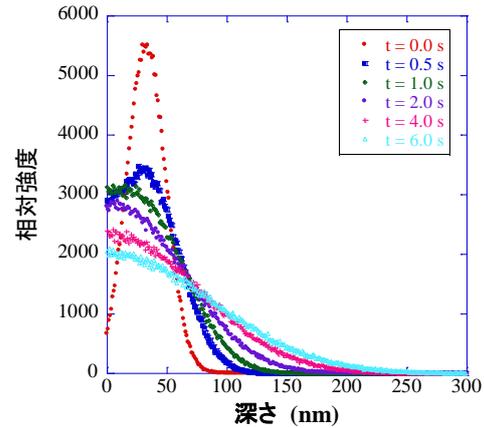


図 2: <sup>8</sup>Li の深さ位置分布の時間依存性 ( $D = 5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s)。

位置に図中赤丸の分布でドーピングされる ( $t = 0$  s)。この初期分布が時間経過と共にリチウム自己拡散により広がっていく。 $5 \times 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/秒の拡散係数を仮定した場合の 0.5-6 秒後の深さ位置分布を図 2 に示す。<sup>8</sup>Li は試料表面

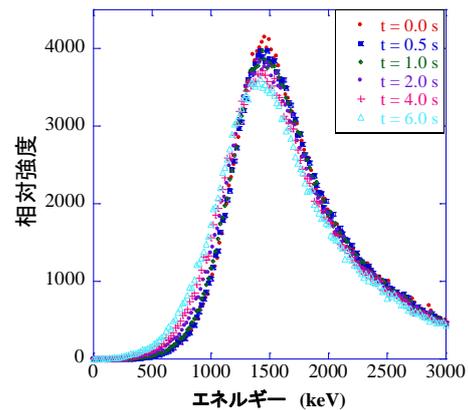


図 3:  $\alpha$  粒子エネルギーの時間依存性(検出角度 = 10 度)。

で反射し、時間共に試料の奥に移動していく。図 3 に、試料表面に対して、小角度 (10 度) に設置した検出器で測定される、<sup>8</sup>Li 崩壊時に放出される  $\alpha$  粒子のエネルギー分布の時間変化を示す。図 2 で図示される深さ分布にそれぞれの時間に対応している。検出器を小角度に設定することで、試料内での  $\alpha$  粒子の飛程が表面からの深さの  $1/\sin \theta$  倍になるため、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、測定可能なエネルギー変化となる。そのエネルギー分布は、<sup>8</sup>Li が試料表面から奥に拡散することに伴って、徐々に低エネルギー側にシフトする。ここで、このシフトに着目し、エネルギー分布上の低エネルギー領域のみを選択し、その  $\alpha$  粒子強度の時間変化をみることにする。<sup>8</sup>Li が拡散

するに従って、その時間強度変化は、拡散係数に依存して増大していくことになる。400 keV から 1.15 MeV までのエネルギー範囲での  $\alpha$  粒子時間強度変化を図 4 に示す。Li の拡散係数 (D) は、 $5 \times 10^{-10}$  から  $1 \times 10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  と拡散なし (D = 0) の場合のものを図示した。図中で左縦軸は  $\alpha$  粒子強度を、右縦軸は、拡散現象以外の  $^8\text{Li}$  の時間強度変化 (ビーム照射、寿命) を除くため、拡散なし (D = 0) の時の  $\alpha$

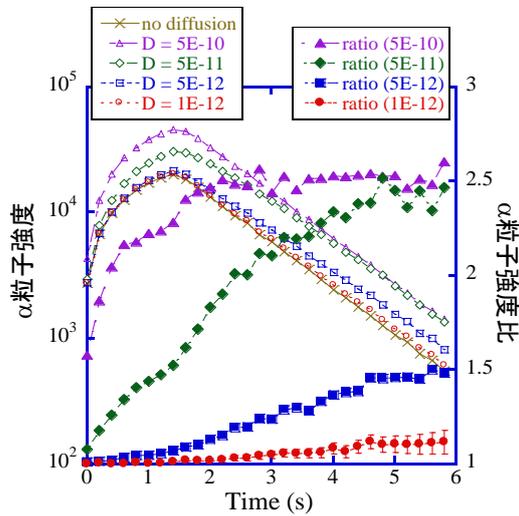


図 4: 0.4 - 1.15 MeV のエネルギーの  $\alpha$  粒子強度ならびに強度比の時間依存性 (本文参照)。

粒子強度で規格化した  $\alpha$  粒子強度比を示している。検出器の立体角は  $2 \times 10^{-4}$  とし、 $^8\text{Li}$  強度は  $10^7$  個毎秒とした。また、 $^8\text{Li}$  照射時間 (on) は 1.5 秒であり、4.5 秒はその崩壊を待たため照射 (off) を行わない。on/off を含めた全測定時間は 1 時間としている。さらに、試料表面の粗さ (17.5 nm ( $\sigma$ )) も条件に入っている。D =  $1 \times 10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  のデータ点は上記条件下での統計誤差を示しており、その強度比は拡散なし (強度比で「1」に対応) に比べて、統計誤差 ( $2\sigma$ ) を超えて大きくなっており、拡散係数を導出可能である。図に示されているようにそれぞれの拡散係数に応じて  $\alpha$  粒子強度比の時間変化が認められ、この範囲 (D =  $10^{-10}$  -  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) でリチウム拡散係数を測定可能なことが判明した。

さらに検証実験を 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  $^8\text{Li}$  は同施設同位体分離器より 8 keV のエネルギーで供給した。測定に用いた試料は、従来の測定法で拡散係数測定を行った、リチウム 2 次電池固体電解質候補の 1 つである  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  (LVS0) である。従来法では、LVS0 試料は、 $300^\circ\text{C}$  の試料温度でほぼ測定下限値 ( $\sim 10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ ) であった。従って、改良した測定法により  $300^\circ\text{C}$  以下でさらに遅い拡散挙動を示すと予想できたため、この試料を用いて検証実験を行った。図 5 に常温 ( $20^\circ\text{C}$ ) か

ら  $240^\circ\text{C}$  まで試料温度での測定された  $\alpha$  粒子強度比を示す。常温では、 $\alpha$  粒子強度比の変化が観察されなかったが、 $60^\circ\text{C}$  で比較的遅い時間 ( $t > 3$  秒) から強度比が増加した。さらに温度を上昇していく ( $100, 140^\circ\text{C}$ ) とより早い時間から強度比が立ち上がりはじめその値も大きくなっていく。より高温 ( $240^\circ\text{C}$ ) では早い時間に強度比の立ち上がりは終わり一定値になった。これは、試料が基板上に成膜した約 400nm の薄膜試料であるため、試料内部で  $^8\text{Li}$  の反射が複数回おこり、Li 深さ分が一樣になり、 $\alpha$  粒子強度比が一定値に近づいたものと推察された。測定後、試料温度を長時間高温にしたこと ( $300^\circ\text{C}$  6 時間) に起因すると考えられる試料表面変化が観察され、確定した拡散係数の導出に至っていないが、数値シミュレーションの結果と対比すると  $10^{-9}$  -  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  台の拡散係数による  $\alpha$  粒子強度比変化が測定されたと考えている。従って、新測定法では従来法の検出下限を大幅に超え

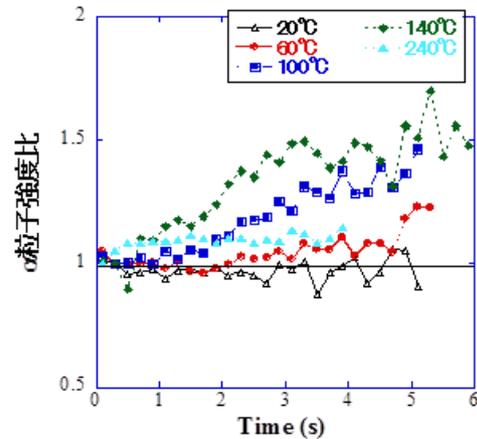


図 4 LVS0 試料で実際に測定された  $\alpha$  粒子強度比の温度依存性。

て測定できることが明らかとなった。本課題で開拓した新測定法により、近年開発された固体 NMR 法、中性子非弾性散乱法でも測定不可能な拡散係数範囲でリチウム 2 次電池固体材料中のリチウム拡散を測定する道を開くことが出来た。

今後は、新測定法により、未だにリチウム拡散係数が確定できていないリチウム 2 次電池正極材料である  $\text{LiCoO}_2$  の拡散係数測定を行いたい。また、他のリチウム 2 次電池電極材料の拡散係数測定を行う予定である。さらに、本測定法は、材料試料を 2 層化し拡散係数測定を行うことで、材料固体/固体界面のリチウム拡散挙動を直接観察出来る可能性がある。今後、界面の直接観察を目指し、測定法のさらなる開拓研究を行う予定である。

## 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 8 件)

- ① H. Ishiyama, S.C. Jeong, Y. X. Watanabe, Y. Hirayama, N. Imai, H. Miyatake, M. Oyaizu, I. Katayama, M. Sataka, A. Osa, Y. Otokawa, M. Matsuda, H. Makii, 「Toward Online Nanoscale Diffusion Measurements Using Radioactive  $^8\text{Li}$  Tracer」, Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 010205.
- [学会発表] (計 5 件)
- ① 石山 博恒、「放射性核種トレーサー $^8\text{Li}$ による電池材料中のナノスケールリチウム拡散測定～現状と将来～」, ワークショップ「J-PARC 核変換実験施設の多目的利用」, 2013/3/18, TKP 御茶ノ水カンファレンスセンター、東京都。
- ② H. Ishiyama, S.C. Jeong, Y. X. Watanabe, Y. Hirayama, N. Imai, H. Miyatake, M. Oyaizu, I. Katayama, M. Sataka, A. Osa, Y. Otokawa, M. Matsuda, H. Makii, 「In-situ diffusion measurements in solids using short lived radioactive tracers of  $^8\text{Li}$  and  $^{20}\text{Na}$ 」, XVI International Conference on Electromagnetic Isotope Separators and Techniques Related to their Application (EMIS 2012), 2012/12/2-7, Matsue, Japan.
- ③ S.C. Jeong, H. Ishiyama, N. Imai, Y. Hirayama, H. Miyatake, Y. X. Watanabe, I. Katayama, H. Kawakami, M. Sataka, S. Okayasu, S. Ichikawa, K. Nishio, S. Mitsuoka, T. Nakanoya, M. Yahagi, T. Hashimoto, 「Online Diffusion Experiments in Solids by implanting Radiotracer Beam of  $^8\text{Li}$ 」, Eights International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter (SHIM 2012), 2012/10/24-27, Kyoto Univ., Japan.
- ④ 石山 博恒、「放射性核種トレーサー $^8\text{Li}$ によるナノスケールでのリチウム拡散係数測定」, 第54回固体イオニクス研究会・第14回超イオン導電体物性研究会、2010/5/26, 徳島大学。

[その他]

ホームページ

<http://kekrrnb.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・研究機関講師  
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・教授  
研究者番号：00262105

平山 賀一 (HIRAYAMA YOSHIKAZU)  
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・助教  
研究者番号：30391733

須貝 宏行 (SUGAI HIROYUKI)  
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・研究副主幹  
研究者番号：80391291

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