

短寿命核ビーム⁸Liによるリチウム二次電池材料内におけるナノスケールでの拡散実験手法開拓

Development for measurement of diffusion coefficients in Li ion battery material using ⁸Li radioactive tracer

石山 博恒¹⁾ 鄭 淳讚¹⁾ 渡辺 裕¹⁾ 平山 賀一¹⁾ 今井 伸明¹⁾
 Hironobu ISHIYAMA Sunchan JEONG Yutaka WATANABE Yoshikazu HIRAYAMA Nobuaki IMAI
 宮武 宇也¹⁾ 長 明彦²⁾ 乙川 義憲²⁾ 佐藤 哲也²⁾ 松田 誠²⁾
 Hiroari MIYATAKE Akihiko OSA Yoshinori OTOKAWA Tetsuya SATO Makoto MATSUDA
 牧井 宏之²⁾ 西尾 勝久²⁾ 中尾 愛子³⁾ 向井 もも⁴⁾ 木村 創大⁴⁾
 Hiroyuki MAKII Katsuhisa NISHO Aiko NAKAO Momo MUKAI Sota KIMURA
 Yung Hee KIM⁵⁾

Yung Hee KIM

¹⁾ 高エネ機構 ²⁾ 原子力機構 ³⁾ 理化学研究所 ⁴⁾ 筑波大学 ⁵⁾ ソウル国際大学

(概要)

短寿命核ビーム⁸Liを用いて、リチウムイオン二次電池材料内のリチウム拡散係数測定する手法の開拓研究を行っている。低速(~ 8 keV) ⁸Liビームを使用し、材料試料表面に対して小角度(~10度)に設置した検出器で⁸Liの崩壊時に放出されるα粒子を検出することで測定手法の検出下限値を改善できるかの検証実験を行った。測定試料としては、従来の測定法では200°C以下で検出下限値であった全固体薄膜型リチウム二次電池固体電解質候補の1つであるアモルファスLi₂O-V₂O₅-SiO₂(LVSO)薄膜を使用した。結果として、100°Cでα粒子の時間強度変化を観測し、 9.2×10^{-12} cm²/sの拡散係数と導出出来た。これにより、新しい測定手法では、測定下限値を大幅(約2桁)改善できることが明らかとなり、従来は困難であったリチウム電池の電極材料の拡散係数測定の道を拓くことが出来た。

キーワード：短寿命核ビーム、放射性トレーサー、自己拡散係数、リチウムイオン二次電池

1. 目的

本研究は、日本原子力研究機構(JAEA)と高エネルギー加速器研究機構(KEK)により開拓された放射性核種トレーサー⁸Liによる拡散係数測定手法を改良することで、現在の測定下限値(D = 10⁻⁹-10⁻¹⁰ cm²/s)を大幅(約2桁)に改善するための新手法開拓を行うことを目的とする。本手法開拓により、今までは困難であったリチウム電池の正極、負極材料のオンライン、非破壊的拡散係数測定手法を確立する。

2. 方法

従来の測定手法は、比較的高エネルギー(~数MeV)の⁸Liを試料に照射することで数μm程度の深さに植え込み、拡散によりリチウムがビーム軸方向に移動した後、崩壊により放出されるα粒子の時間強度変化を測定することで拡散係数を測定するというものであった(1)。新測定手法においては、低エネルギーの⁸Liを試料に照射し、数十nm程度に精度よく植え込む。α粒子検出器を試料表面に対して小角度に設置し、α粒子エネルギー情報の照射軸方向の深さ感度を高め、従来の手法と同様に拡散後に放出されるα粒子の時間強度変化を測定することで、数秒で数十nm程度のナノスケールでの拡散に対応する10⁻¹² cm²/s程度の拡散係数を測定するというものである(2)。本研究では試料としてリチウムイオン二次電池の固体電解質の

材料候補の1つである $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (LVSO)(3)を用いた。LVSO試料は、従来の ^8Li トレーサー法で拡散係数測定を行ったが、 200°C 以下の試料温度では測定下限値であったため、本検証実験に使用した。昨年度の実験では、試料温度を上げすぎ試料表面粗さが変化してしまい拡散係数導出に至らなかったが、本年度は事前にオフラインで試験を行い、試料表面に変化が現れない温度領域で実験を行った。実験は、タンデム加速器施設同位体分離装置(ISOL)で ^8Li トレーサー供給を行い、同第2照射室内に設置した実験装置を用いて行った。8 keVの低速 ^8Li で試料を照射、10 度に設置したシリコン半導体検出器で α 粒子の時間強度変化を測定した。試料は 100 、 130°C と温度変更を行い、各温度で測定を行った。

3. 結果及び考察

図1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、Liの試料内への拡散に伴い、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。さらに図1で図示する位置でゲートした、時間依存 α 線強度を図2に示す。黒点が図1上の低いエネルギー領域でゲート(low gate)した α 線強度で、灰色点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2中の実線)で、 100°C で $9.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ の拡散係数が測定できたと考えている。本実験の結果、従来法より2桁程度測定下限値を改善することができ、ナノスケールでのリチウム拡散測定の目処がついた。今後、リチウム二次電池の電極材料の拡散係数測定を進める予定である。

4. 引用(参照)文献等

- (1) S. C. Jeong, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 4576.
- (2) H. Ishiyama, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 52 (2013) 010205.
- (3) J. Kawamura, et al., Solid State Ionics 175 (2004) 273.

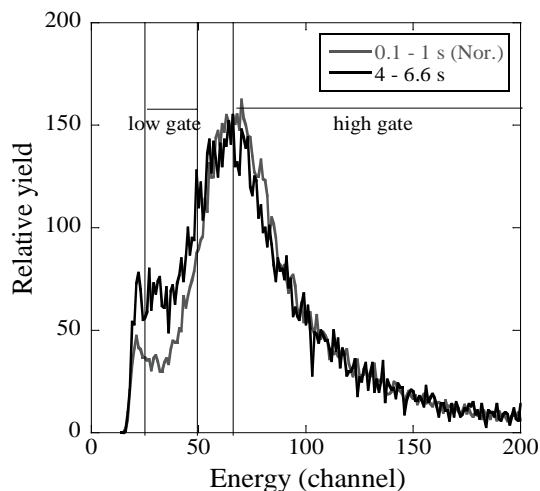


図 1: 130°C で加熱した LVSO 試料より測定された α 粒子のエネルギー分布。黒線が照射から0.1-1秒、灰色線が4-6.6秒間に測定されたもの。

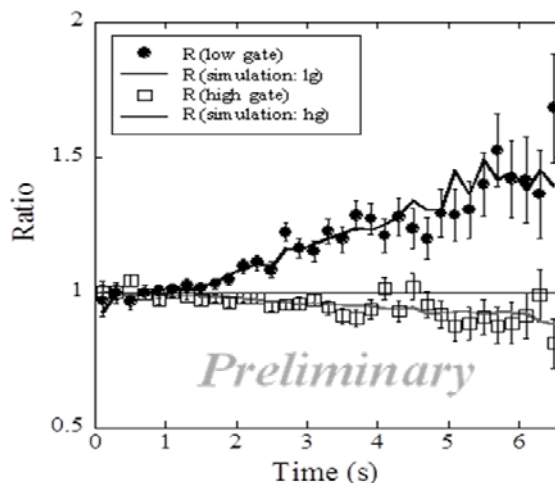


図 2: 図 1 で図示したエネルギーのみを選択した α 粒子強度の時間依存性。 100°C に LVSO 試料を加熱した時のもの。