

## 短寿命核ビーム $^8\text{Li}$ を用いたリチウムイオン電池材料内における 拡散実験手法開拓

Development for measurement of diffusion coefficients in Li ion battery material using  $^8\text{Li}$  radioactive tracer

石山 博恒 <sup>1)</sup>	鄭 淳讚 <sup>1)</sup>	渡辺 裕 <sup>1)</sup>	平山 賀一 <sup>1)</sup>	今井 伸明 <sup>1)</sup>
Hironobu ISHIYAMA	Sunchan JEONG	Yutaka WATANABE	Yoshikazu HIRAYAMA	Nobuaki IMAI
宮武 宇也 <sup>1)</sup>	長 明彦 <sup>2)</sup>	乙川 義憲 <sup>2)</sup>	左高 正雄 <sup>2)</sup>	松田 誠 <sup>2)</sup>
Hiroari MIYATAKE	Akihiko OSA	Yoshinori OTOKAWA	Masao SATATA	Makoto MATSUDA
	牧井 宏之 <sup>2)</sup>	西尾 勝久 <sup>2)</sup>	中尾 愛子 <sup>3)</sup>	
	Hiroyuki MAKII	Katsuhisa NISHO	Aiko NAKAO	
	<sup>1)</sup> 高エネ機構	<sup>2)</sup> 原子力機構	<sup>3)</sup> 理化学研究所	

### (概要)

短寿命核ビーム  $^8\text{Li}$  を用いて、リチウムイオン 2 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。今回、はじめて低速(数 keV)  $^8\text{Li}$  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  $^8\text{Li}$  の崩壊時に放出される  $\alpha$  粒子を検出することで手法の測定下限値を改善できるかの検証実験を行った。実験中に試料表面の変化が観察され、確定した拡散係数導出には至らなかったが、 $10^{-9} - 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  位の拡散係数に対応すると考えられる  $\alpha$  粒子強度比を観察することができ、測定下限値を大幅に改善できることが明らかとなった。引き続き、手法の確立を目指して、リチウム 2 次電池材料試料の拡散係数測定を行う予定である。  
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 2 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  $^8\text{Li}$  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 ( $D = 10^{-9} - 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) を大幅(2-3 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  $^8\text{Li}$  を試料に照射することで数  $\mu\text{m}$  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  $\alpha$  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  $^8\text{Li}$  を試料に照射し、数十 nm 程度に精度よく植え込む。 $\alpha$  粒子検出器を試料表面に対して小角度に設置し、 $\alpha$  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  $\alpha$  粒子の時間強度変化を測定することで、数秒で数十 nm 程度の拡散に対応する  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  程度の拡散係数を測定するというものである(2)。

本課題では試料としてリチウムイオン 2 次電池の固体電解質の材料候補の 1 つである  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$  (LVSO) を用いた。LVSO 試料は、従来の  $^8\text{Li}$  トレーサー法で拡散係数測定を行っており、 $300^\circ\text{C}$  の試料温度でほぼ測定下限値(～ $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ )であった。従って、 $300^\circ\text{C}$  以下では本測定法でのみ測定可能な拡散係数範囲に相当することが予想できたため、この試料を用いて検証実験を行った。実験は、タンDEM加速器施設同位体分離装置(ISOL)で  $^8\text{Li}$  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。 $8 \text{ keV}$  の低速  $^8\text{Li}$  で試料を照



射、10度に設置したシリコン半導体検出器で $\alpha$ 粒子の時間強度変化を測定した。試料は常温から240°Cで温度変更を行い、各温度で測定を行った。

### 3. 結果及び考察

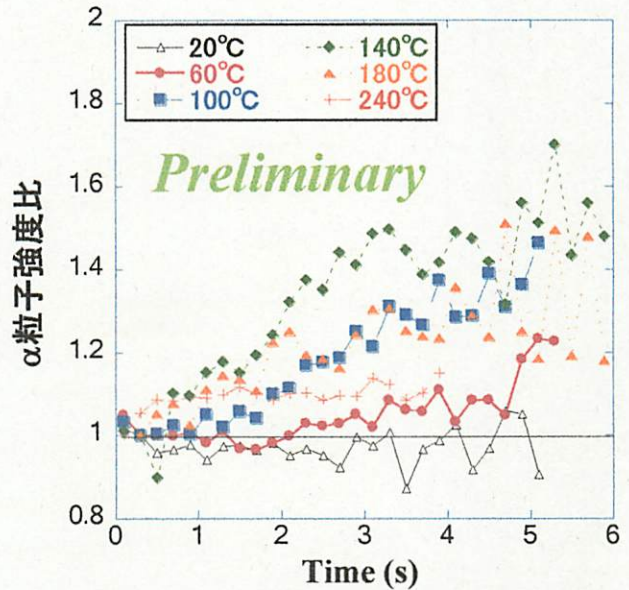
図に常温(20°C)から240°Cまでの試料温度での測定された $\alpha$ 粒子強度比の時間依存性の暫定的な結果を示す。試料中に30nm程度の深さに植え込まれる $^8\text{Li}$ は拡散により試料表面で反射し、時間共に試料の奥に移動していく。拡散した後、 $^8\text{Li}$ 崩壊時に放出される $\alpha$ 粒子はその試料深さに対応するエネルギー損失を試料中でうける。検出器角度を小角度に設定することで試料内での $\alpha$ 粒子の飛程が表面から深さの $1/\sin\theta$ 倍になるため、数十nm程度の深さ変化に対しても増幅されたエネルギー損失となり、測定可能なエネルギー変化となる。 $\alpha$ 粒子のエネルギー分布は、 $^8\text{Li}$ が試料表面から奥に拡散することに伴って、時間と共に徐々に低エネルギー側にシフトする。 $\alpha$ 粒子エネルギースペクトル上で低いエネルギー領域( $0.3 < E_{\alpha} < 1.2$  MeV)のみを選択し、 $\alpha$ 粒子強度の時間変化をみると、 $^8\text{Li}$ が拡散するに従って、その係数に依存して増加していくことになる(詳細は(2)を参照)。また、測定した $\alpha$ 粒子強度は拡散現象以外の $^8\text{Li}$ の時間強度変化(ビーム照射、寿命)を取り除くため、エネルギー損失に対してほぼ感度がない大角度に設置したモニター検出器の全 $\alpha$ 粒子強度で規格化し $\alpha$ 粒子強度比を求めた。

図のように、常温では、 $\alpha$ 粒子強度比の変化が観察されなかったが、60°Cで比較的遅い時間( $t > 3$ 秒)から強度比が増加していることが観察された。さらに温度を上昇していく(100, 140°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(180, 240°C)では早い時間に強度比の立ち上がりは終わり、一定値に近づいていく(試料内部で反射が複数回おこり深さ分布が一定値に近づくため)。測定後に試料表面に変化が観察され(測定最後にさらに高温にしたためと考えられる)試料表面粗さに不定性が残り、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 $10^{-9} - 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/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られる。従って、改良した手法では、従来の手法の拡散係数測定下限値を大幅に改善できることがほぼ明らかになった。

今後、引き続きLVSO試料の温度依存拡散係数測定を試料表面状態を観察しつつ行い、拡散係数の導出を行う。さらに測定条件(ビームエネルギー、検出器角度等)を変更し、拡散係数測定に最適な実験条件の探索をシミュレーションと比較しつつ行う予定である。さらに、未だ拡散係数が確定していないリチウムイオン2次電池の正極材料であるLiCoO<sub>2</sub>等複数のリチウムイオン2次電池材料試料を用いた拡散係数測定を行い本手法の確立を目指す。

### 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.



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