

放射性トレーサー ^8Li 法によるリチウム2次電池電極材料の拡散係数直接測定Direct measurements for lithium diffusion coefficients in electrode material of Li secondary battery using radioactive ^8Li tracer石山 博恒¹⁾ 鄭 淳讚^{1,4)} 渡辺 裕¹⁾ 平山 賀一¹⁾ 今井 伸明^{1,5)}

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⁾ 向井 もも³⁾ 木村 創大³⁾ Hyosoon Jung¹⁾

Hiroyuki MAKII Katsuhisa NISHO Momo MUKAI Sota KIMURA Hyosoon Jung

¹⁾高エネ機構 ²⁾原子力機構 ³⁾筑波大学 ⁴⁾韓国基礎科学研究院 ⁵⁾東大 CNS

(概要)

放射性トレーサー ^8Li 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を直接測定する手法の開拓研究を行っている。低速(~ 8 keV) ^8Li ビームを試料に照射、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 粒子の時間強度変化を検出、試料内のLiの深さ変化を測定し拡散係数を測定する。本年度は、リチウム2次電池の代表的正極材料であるスピネル型リチウム化合物 LiMn_2O_4 の拡散係数直接測定を試みた。試料温度350度でリチウム拡散による α 線の時間強度変化を観測した。

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2次電池

1. 目的

我々は、日本原子力研究開発機構(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($\sim 10^{-9}$ - 10^{-10} cm^2/s)を大幅(2-3桁)に改善し、 10^{-12} cm^2/s 台の拡散係数(数十 nm/s の拡散に対応)測定を可能とするための新手法の開拓をこれまで行ってきた。昨年度のタンデム加速器施設での実験によりナノスケールでのリチウム拡散測定の目処がついた(1)。本課題は、未だ確定していない、リチウム2次電池電極材料のリチウム自己拡散係数を、放射性トレーサー ^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)で観測し、その拡散係数を直接測定する。本研究により、電極内部のリチウム拡散挙動を明らかにするとともに、本測定手法がリチウム電池電極材料に適用可能なことを示す。

2. 方法

従来の測定手法は、比較的高エネルギー(\sim 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(2)。本測定手法では、低エネルギーの ^8Li を試料に照射し、数十 nm 程度に精度良く植え込む。 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} cm^2/s 程度の拡散係数を測定する(1)。本課題では、試料としてリチウムイオン2次電池の代表的な正極材料であるスピネル型リチウム化合物 LiMn_2O_4 (LMO)を用いた。LMOは、単位重量当たりの比較的高エネルギー密度が高く、商用の電気自動車等のリチウム電池正極材料として使用されている。様々な手法で測定されたLMOの拡散係数報告値は最大7桁の相違がある(例えば(3-5))。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。

3. 結果及び考察

図1にLMO試料を350°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、Liの拡散に伴い、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。シミュレーションとの比較解析の結果、 2×10^{-12} cm²/sの拡散係数が得られた、しかしながら、実験後のLMO試料のX線回折による構造解析の結果、実験前には測定されなかったMn₂O₃の可能性のある弱いピークが観測された。実験時は、約1日程度試料温度を高温にしたため、一部LMOからMn₂O₃へ分解したと推測される。拡散係数への影響が不明なため、LMOの拡散係数の確定にはいたらなかったが、来年度、加熱時間を短縮し測定することでLMOの拡散係数の導出を目指す。

4. 引用(参照)文献等

- (1) H. Ishiyama, et al, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 110303.
- (2) S.C. Jeong, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 4576.
- (3) V.W.J. Verhoeven, et al., Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 4314.
- (4) M.D. Chung, et al., J. Electro. Soc. 158 (2011) A371.
- (5) K. Kamazawa, et al., Phys. Rev. B 83 (2011) 094401.

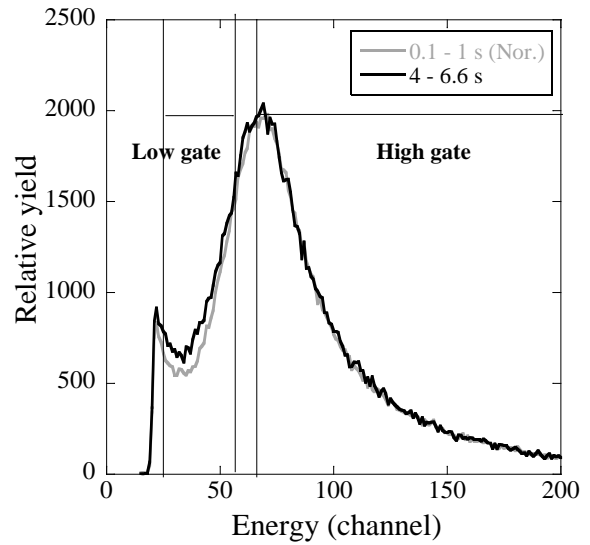


図1: 350°Cで加熱したLMO試料より測定された α 粒子のエネルギー分布。黒線が照射から0.1-1秒、灰色線が4-6.6秒間に測定されたもの。

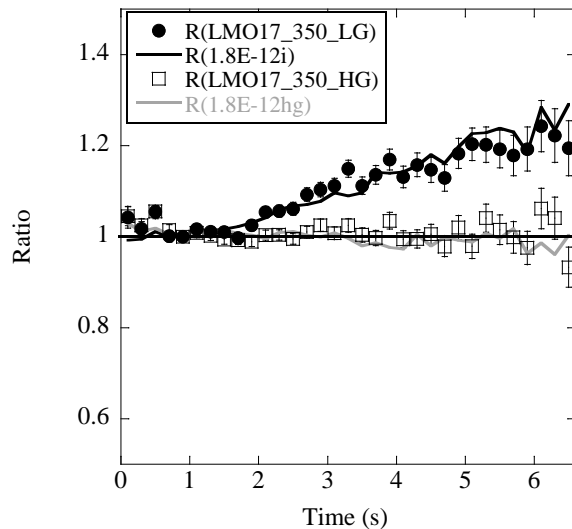


図2: 図1で図示したエネルギーのみを選択した α 粒子強度の時間依存性。