

放射性トレーサー $^8\text{Li}$ 法によるリチウム2次電池正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  $^8\text{Li}$  tracer

石山 博恒<sup>1,4)</sup> 鄭 淳讚<sup>1,4)</sup> 渡辺 裕<sup>1)</sup> 平山 賀一<sup>1)</sup> 今井 伸明<sup>1,5)</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> 佐藤 哲也<sup>2)</sup> 松田 誠<sup>2)</sup>  
 Hiroari MIYATAKE Akihiko OSA Yoshinori OTOKAWA Tetsuya SATO Makoto MATSUDA  
 牧井 宏之<sup>2)</sup> 西尾 勝久<sup>2)</sup> 向井 もも<sup>3)</sup> 木村 創大<sup>3)</sup> 和田 道治<sup>1)</sup>  
 Hiroyuki MAKII Katsuhisa NISHO Momo MUKAI Sota KIMURA Michiharu WADA  
 ByoungHwl Kang<sup>4)</sup> JinHo Lee<sup>4)</sup> SungJong Park<sup>4)</sup> WonJoo Hwang<sup>4)</sup> 和田 道治  
 ByoungHwl KANG JinHo LEE SungJong PARK WonJoo HWANG

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

## (概要)

放射性トレーサー $^8\text{Li}$ 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を直接測定する手法の開拓研究を行っている。低速( $\sim 8$  keV)  $^8\text{Li}$ ビームを試料に照射、材料試料表面に対して小角度( $\sim 10$ 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。現在、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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の拡散係数直接測定を試みている。長時間の試料加熱に起因すると考えられる試料変質が起こっているため、さらに測定を継続する予定である。

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

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 $^8\text{Li}$ 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( $\sim 10^{-9}$ - $10^{-10}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ )を大幅(2-3桁)に改善し、 $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  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。これまで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, 2)。本課題は、未だ確定していない、リチウム2次電池正極材料のリチウム自己拡散係数を、放射性トレーサー $^8\text{Li}$ 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 $^8\text{Li}$ 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(3)。本測定手法では、低エネルギーの $^8\text{Li}$ を試料に照射し、数十 nm 程度に精度良く植え込む。 $\alpha$ 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 程度のナノスケールでの拡散に対応する  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  程度の拡散係数を測定する(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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (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 (4-6))。昨年度、LMO 試料の拡散係数測定を行い、結果として試料温度 350°C で Li 拡散による  $\alpha$  線時間強度変化を測定した。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  $Mn_2O_3$  の可能性がある弱いピークが観測された。実験時は、長時間、試料温度を高温にしたため、一部 LMO から  $Mn_2O_3$  へ分解したと推測される。今回は、より短時間の測定を目指した。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  $\alpha$  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時間依存  $\alpha$  線強度変化を示す。 $\alpha$  線強度は、Li 拡散による変化が顕著に現れる低エネルギー領域のみを選択している (1)。また、 $\alpha$  線強度 (Ratio) 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  $\alpha$  線強度で規格化している白四角が昨年度の同一温度での測定、黒丸が今回の結果である。図のように、前回の測定ほど大きな  $\alpha$  粒子強度変化は観測されなかった。今回の実験では、上述のように試料加熱時間を短縮する測定を目指したが、加速器の放電等のため十分な  $^8Li$  ビーム強度が得られず、測定時間が結果として前回より 2 倍程度長くなってしまった。測定後の、LMO 試料の XRD 構造解析の結果では、前回の測定後の解析結果と比較して、LMO 自体のピークがかなり弱くなっており結晶性がみだれていることを示唆している。結果として、Li 拡散係数がより遅くなり、顕著な  $\alpha$  線時間強度変化が観測されなかったと考えられる。加速器やビーム輸送系等に問題が発生しなければ、数時間での短時間測定のための十分な  $^8Li$  ビーム強度は得られることが過去の経験上分かっているため、LMO の Li 拡散係数の確定値を導出するために引き続き測定を続行する予定である。

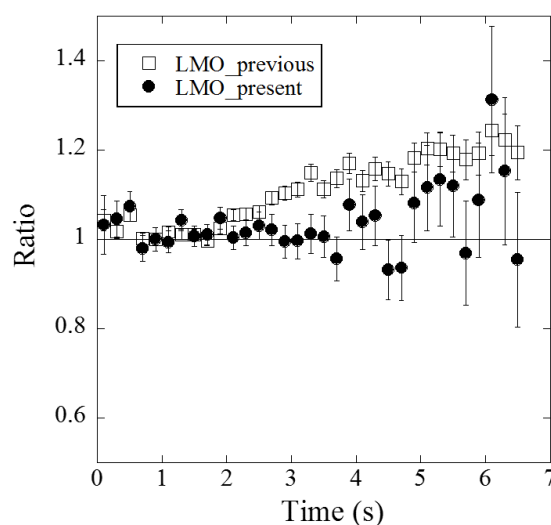


図 1: LMO 試料 350°C での  $\alpha$  粒子強度の時間依存性。白四角は昨年度、黒丸は今年度の結果。

### 4. 引用(参照)文献等

- (1) H. Ishiyama, et al, Jpn. J. Appl. Phys. 53 (2014) 110303.
- (2) H. Ishiyama, et al., Nucl. Instrum. Methods B 354 (2015) 297.
- (3) S.C. Jeong, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 4576.
- (4) V.W.J. Verhoeven, et al., Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 4314.
- (5) M.D. Chung, et al., J. Electro. Soc. 158 (2011) A371.
- (6) K. Kamazawa, et al., Phys. Rev. B 83 (2011) 094401.