短寿命核トレーサー8Liによるリチウム拡散係数測定の現状 Direct Measurement of Lithium Diffusion Coefficients Using Radioactive Tracer of ⁸Li

KEK¹、JAEA²、東北大多元研³、理研⁴、ソウル国立大⁵、筑波大⁶ 石山博、鄭 淳讃¹、渡辺 裕¹、平山賀一¹、今井伸明¹、小柳津充弘¹、宮武宇也¹、 西尾勝久²、牧井宏之²、長 明彦²、乙川義憲²、松田 誠²、佐藤哲也²、桑田直明³、 河村純一³、上野秀樹⁴、Yung Hee Kim⁵、木村創大⁶、向井もも⁶ H. Ishiyama¹, S.C. Jeong¹, Y.X. Watanabe¹, Y. Hirayama¹, N. Imai¹, M. Oyaizu¹, H. Miyatake¹, K. Nishio², H. Makii², A. Osa², Y. Otokawa², M. Matsuda², T.K. Sato², N. Kuwata³, J. Kawamura³, H. Ueno⁴, Y.H. Kim⁵, S. Kimura⁶ and M. Mukai⁶ ¹Institute of Particle and Nuclear Studies, High Energy Accelerator Research Organization (KEK) ²Japan Atomic Energy Agency (JAEA) ³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University ⁴RIKEN Nishina Center for Accelerator-Based Science

⁵Soul National University

⁶ University of Tsukuba

<u>1. はじめに</u>

リチウムイオン2次電池においてリチウムイオンは電流の担い手であり、電池材料内部のその動 的挙動(拡散現象)が電池特性改善の鍵を握っている。電気化学的手法により材料内のリチウム拡 散係数は導出可能であるが、測定手法は間接的なものであり、手法の違いによる拡散係数のばらつ きが目立つ[1-2]。放射性トレーサー法は、試料中の拡散係数を直接測定する方法であるが、トレー サーを試料に植え込み、その後試料をセクショニングして放射線強度を測定するというもので測定 にある程度の時間を要するため、リチウムに関しては適当な長さの寿命をもつ同位体がなく、これ まで行われてこなかった。そこで、我々は短寿命のリチウム放射性同位体である⁸Li(半減期:0.83 秒)のビームを使用し、トレーサーとして固体試料に打ち込んで拡散による⁸Liの動きをβ崩壊の際 放出されるα粒子の測定により導く新しい実験手法を確立した[3-5]。これは従来のトレーサー法と 異なり、非破壊で1秒程度の寿命をもつ放射性同位体に適用でき、超イオン伝導体のような拡散係 数が比較的早い試料(~1秒当たり1 μm程度の移動、10⁻⁹cm²/s程度までの拡散係数)に対して有効 である。しかし、例えば、リチウム2次電池の電極材料はそれより遅い拡散係数のものが多いと考 えられ、この方法より2-3桁程度感度(1秒当たり数十nm程度の移動、~10⁻¹² cm²/s 程度の拡散係数) を改善する必要がある。このため、低速[®]Liビームの使用と試料表面に対して小角度でのα粒子検出 をすることで測定感度を改善し、より遅い拡散係数を測定可能な手法を考案した。数値シミュレー ションを行った結果、10⁻¹² cm²/s 程度まで検出下限値を改善できることが判明した[6,7]。今回は、 ナノスケールのリチウム拡散を観察可能に改良した新たな放射性トレーサー[®]Li法による拡散係数 直接測定の現状について報告する。

2. 放射性トレーサー[®]Liによるナノスケールでのリチウム拡散測定法

図1に新測定法の実験セットアップを示す。図のように、低速(~8 keV)の⁸Liを用いることで、 対象試料中数十nm深さに精度良く植え込む。さらに試料表面に対して小角度($\theta = 10^{\circ}$)に設置し

たSi検出器でα粒子を検出する。検出器を小角度に 設置することで、試料内でのα粒子の飛程が表面か らの深さの1/sin θ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、検出器で測定可能なエネルギー変化が得られ、 リチウム拡散の深さ方向に対する測定感度を改善 する。

このアイデアに基づいて、新手法による拡散係数 測定を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⁸Liは同施設の同位体分離器より 8 keVのエネルギーで供給した。⁸Liのビーム強度は おおよそ105 個毎秒であった。測定に用いた試料は、 全固体薄膜型リチウム2次電池固体電解質候補の1つ であるアモルファスLi₄SiO₄-Li₃VO₄ (LVSO) 薄膜 [8] (厚さ400 nm、表面粗さ41.7 nm)である。バルクな結 晶化LVSO試料は、250℃以上の試料温度で従来法 により拡散係数測定を行っており、250℃では測定 下限に近い値であった。従って、それ以下での試料 温度で、新測定法で拡散係数が測定できるかを検証 した。低速⁸Liビームは、1.6秒間試料に照射(beam on)し、その崩壊を待つために5秒間ビーム照射を止 め(beam off)、Si検出器でα線を測定する。α線強度 が十分な統計になるまでこのサイクルを数時間繰 り返した。

図2にLVSO試料を130℃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、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 いることがわかる。これは、時間と共に⁸Liが試料表 面から奥に向けて拡散し、結果としてα粒子の試料内 飛程が増大、α粒子のエネルギー損失が増加するため にエネルギーが低下していることを示している。この



Fig. 1. Schematic layout of the experimental setup for the measurement of nanoscale lithium diffusion.





エネルギー分布の時間変化を定量化するために、低エ ネルギー領域で検出されるα粒子強度に着目する。図2 で図示する低エネルギー領域(low gate)のイベントのみ を選択し、その時間強度変化をみることにする。高エ ネルギー領域は、α粒子の初期エネルギー分布がひろく かつエネルギー損失も小さいために、拡散に対する感 度はおちるが、確認のため同様にゲート(high gate)して α線時間強度変化を追うことにする。図2で図示した位 置でゲートした、時間依存α線強度を図3に示す。●が 図2上の低いエネルギー領域でゲート(low gate)したα 線強度で、□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3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(図中の実 線)により、130℃で1.7±0.43×10⁻¹¹cm²/s、100℃で9.2 ±0.23×10⁻¹²cm²/s の拡散係数と導出出来た。

図4に測定したLVSO試料の拡散係数の温度依存性 を示す。試料温度100℃で測定したアモルファスLVSO 薄膜のリチウム拡散係数の値は、バルクな結晶化 LVSO試料(従来法により測定)のアレニウスプロッ トによる外装値より約20倍の小さい。この差は、バル ク試料と薄膜試料で測定されたイオン伝導度間の差 [9]とほぼ等しかった。

<u>3. まとめ</u>

放射性トレーサー⁸Liを用いたリチウム拡散測定法の測定下限値を改善するため、低速(~10 keV)の

1.5 0.5





Fig. 4. Arrhenius plots of Li diffusion coefficients in the bulk crystalline LVSO measured by the previous method (\blacksquare) and in the amorphous LVSO thin film by the present method (\bigcirc).

⁸Liビームと試料に対して小角度($\theta \sim 10^{\circ}$) での α 粒子検出による手法を新たに考案し、その手法開 拓を行っている。LVSO試料を用いた検証実験の結果、 10^{-12} cm²/s台の拡散係数が測定できたと考え られ、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。現在、LiMn₂O₄などのリチウム2次電池電極材料の拡散係数測定を開始している。

<u>4. 謝辞</u>

本研究は、JSPS科研費25390036、ならびに高エネルギー加速器研究機構物質構造研究所の研究助 成を受けたものです。また、タンデム加速器での検証実験にあたっては、日本原子力研究開発機構 の施設共用制度を利用いたしました。

参考文献

- [1] H. Sato et al.: J. Power Sources 68, 540, 1997.
- [2] Hui Xia, et al. : J. Power Sources 169, 1422, 2006.
- [3] S.C. Jeong, et al.: Solid State Ionics 180, 626, 2009.
- [4] S.C. Jeong, et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 47, 6413, 2008.
- [5] H. Sugai, et al. : Defect and Diffusion Forum 273-276, 667, 2008.
- [6] H. Ishiyama, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 52, 010205, 2013.
- [7] H. Ishiyama, et al.: Nucl. Instrum. Meth. B **317**, 789, 2013.
- [8] N. Kuwata, et al.: Solid State Ionics 177, 2827, 2006.
- [9] J. Kawamura, et al.: Solid State Ionics 175, 273, 2004.