

2022年7月7日

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構

J-PARC センター

一般財団法人 総合科学研究機構

国立大学法人 茨城大学

国立大学法人 大阪大学

学校法人 国際基督教大学

正負のミュオンで捉えた全固体リチウム電池負極材料のリチウム移動現象

本研究成果のポイント

- 次世代電池として開発が進められている全固体電池の負極材料候補 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中のイオン拡散現象を J-PARC の大強度ビームを用いたミュオンスピン回転緩和 (μSR) 法により調べた。
- 正ミュオンと負ミュオンを使った二つの μSR 実験により、負極材料内のリチウムイオンの拡散を明確に捉えた。
- 今後、動作中の電池においてもリチウムイオンの拡散を調べていく予定。

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所の梅垣いづみ助教は、同、竹下聡史助教、幸田章宏准教授、総合科学研究機構 (CROSS) 中性子科学センターの大石一城副主任研究員、杉山純サイエンスコーディネータ、茨城大学の中野岳仁准教授、大阪大学放射線科学基盤機構の二宮和彦准教授、国際基督教大学の久保謙哉教授と共同で、全固体リチウム (Li) 電池^{*1}の負極材料として研究されているスピネル構造^{*2}の $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [図(1)]中の Li イオンの拡散運動を、大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設 (MLF) ^{*3}の世界最高強度の正と負の2種類のミュオンビームを使ったミュオンスピン回転緩和 (μSR) 法^{*4}により調べた。 μSR 法は、Li イオンの拡散運動に伴う内部磁場の微妙な変動を捉えることができ、正ミュオンを使った場合はスピネル格子内の酸素近傍にある空隙位置の内部磁場情報を、負ミュオンを使った場合は酸素位置の内部磁場情報が得られる。正負の2種類のミュオンで捉えた内部磁場の変動は一致し、これは負極材料中で Li イオン拡散が起きていることを明示した。拡散の活性化エネルギー^{*5}はかなり小さいことが分かり、これは負極材料として優れた物質であることを示している。正負2種類のミュオンを使ってリチウムの拡散を調べるこの手法により、今後さらに電池の研究を推進できると期待される。

この研究成果は、米国化学会 (ACS) が発行する「The Journal of Physical Chemistry C」に6月17日にオンライン出版された。

【背景】

リチウムイオン電池等では電池内部でイオンが電荷を運んでいる。従ってイオンの運動（拡散）を調べることは、電池反応の根源的理解や新規電池材料の開発に欠かせない。その指標であるイオンの拡散係数は電池の性能を決めるうえで重要視されており、従来は電気化学的な測定で求められてきた。しかし、材料固有の拡散係数は、材料の組成や電極サイズなどの測定条件に大きく依存するため、実際に使用するリチウムイオン電池の電極材料の拡散係数を電気化学測定では得ることはできない。材料固有の拡散係数を求められる手法として、核磁気共鳴法（NMR）、中性子準弾性散乱、メスバウアー法などがある。しかし NMR は電極材料としてよく使用されるマンガン・鉄・コバルト・ニッケル等の磁性元素を含む化合物中の拡散測定は不得手で、中性子準弾性散乱は室温近傍での電池材料中のリチウムイオン拡散より速い領域に感度があり、室温以下には適用できない。そしてメスバウアー法は測定可能な元素が限られ、適用範囲が狭いという問題がある。本研究で用いたミュオンスピン回転緩和（ μ SR）法はリチウムイオン電池のリチウムイオン拡散に適した時間スケールを有する方法である。また、 μ SR 法は磁性元素を含むあらゆる元素に対して適用することができ、リチウムイオンの拡散を捉えることができる。加えて、ミュオンの透過性を活かせば、電池の外側から照射して、電池作動下で非破壊測定が可能なため、強力なプローブとなりうる。しかし、リチウムはそもそも動きやすい元素であり、これまでの正ミュオンを用いた μ SR 実験ではリチウムイオンの拡散と思われる現象が見えていたものの、材料中でより質量の軽いミュオンが拡散しておりリチウムイオンの拡散を検出していないのではないか、という疑問があった。そこで、研究グループでは、酸素原子位置に捕獲され静止する性質を持つ負ミュオンを用いた、負ミュオンスピン回転緩和（ μ^- SR）法も併用して、拡散種がミュオンではなくリチウムイオンであることを特定することにした。

【研究内容と成果】

KEK 梅垣助教らの研究グループは、全固体リチウム電池の負極材料候補である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中のリチウムイオン拡散を調べるために、正ミュオンによる μ^+ SR 測定を J-PARC MLF にある S1 実験エリアで、負ミュオンによる μ^- SR 測定を D1 実験エリアで行った。それぞれ温度 100-400K の範囲でデータの取得を行ったところ、 μ^- SR において観測された内部磁場の揺らぎ速度 (ν) は 200 K 以上で温度上昇とともに増大する様子が捉えられた。そしてその熱活性化エネルギーを 0.08(5)eV と決定した。この結果は μ^+ SR 測定で得られた値と一致した。すなわち正ミュオンを用いた μ SR 法で得られた内部磁場の揺らぎは Li 拡散に起因することを証明した。リチウムイオンの自己拡散係数^{*6}は室温において $8(2) \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ と求められた[図(2)]。これは従来の報告値と矛盾しないが、温度依存性が小さいことが明らかとなり、負極材料として非常に優れている材料であることを示した。

この実験により正負の 2 種類のミュオンを併用する統合的な μ SR により、リチウムイオン電池材料内でのリチウムイオンの拡散現象が理解された。これにより μ SR 法は電池材料の性能理解や評価に有用であることが再確認された。

<論文名>

「Negative muon spin rotation and relaxation study on battery anode material (電池負極材料の負ミュオンスピン回転緩和法による研究)」

雑誌名 「The Journal of Physical Chemistry C」 6月号 (オンライン版 6月 17日)

【本研究の意義、今後への期待】

この研究成果は、J-PARCの大強度正負ミュオンビームを用いたミュオンスピン回転緩和法によって、全固体リチウム電池に用いられる負極中のリチウムイオン拡散を捉えたものである。従来多く研究がなされてきた正ミュオンを用いたミュオンスピン緩和回転 (μ SR) 法の結果と、別の方法である負ミュオンを用いた μ^- SR の結果が一致することを確認したことで、 μ SR によって捉えた動的挙動が、試料内部に打ち込んだ正ミュオンによるものではなく、リチウムイオンの拡散に由来することを確認した。これは μ^- SR において、ミュオンは原子核位置に捕獲、停止しているため、 μ SR 法で見られた拡散現象はミュオンによるものではなく、他のイオン拡散、今回の場合はリチウムイオンの拡散であることが保証されるためである。本物質における正ミュオン μ SR におけるミュオン拡散の影響はほぼないことが確かめられた。多くの電池材料は本物質 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と同様に酸化物であるため、同様に多くの電池材料中のリチウムイオン拡散を μ SR により調べることが可能であると予想される。今後、電池材料そのものだけでなく、電池動作環境下の μ SR によるオペランド測定に発展し、さらなる高効率電池に向けた研究や新しい材料開発に貢献できるものと期待される。

【参考図】

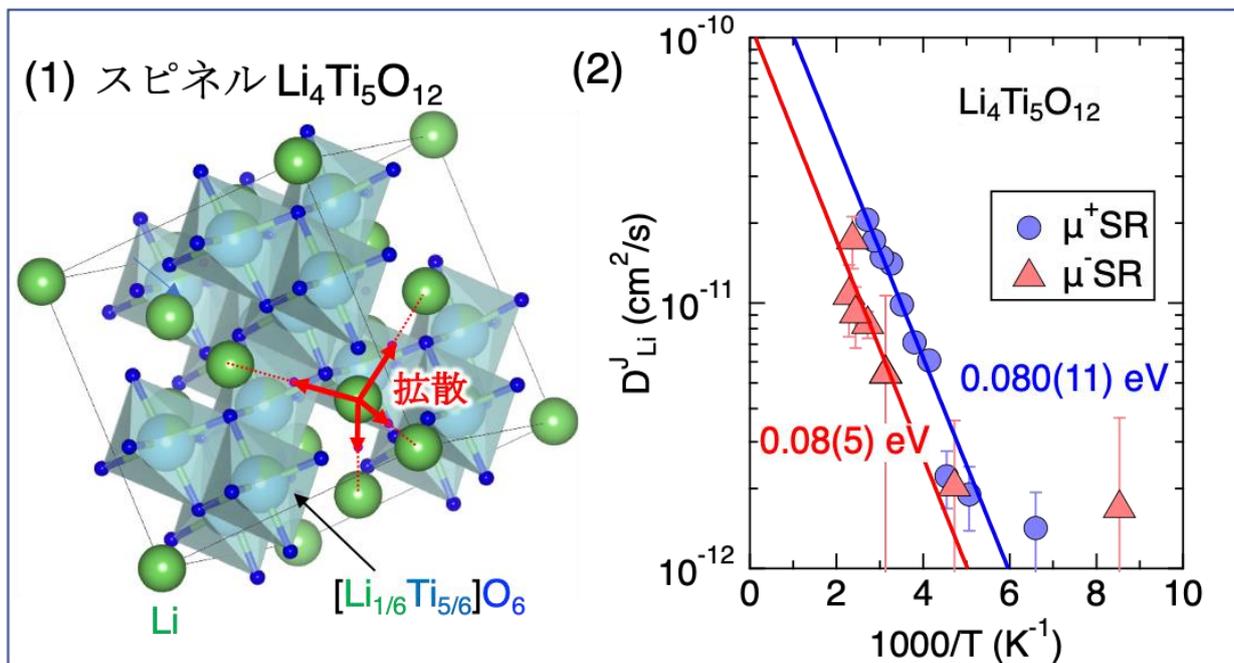


図 (1) 全固体リチウム電池の負極材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶構造。リチウムは結晶中の空きサイト間を拡散する。(2) 正負ミュオンで求めたそれぞれのリチウムイオンの自己拡散係数 D^J_{Li} と絶対温度の逆数 $1000/T$ との関係。

【用語解説】

※1 全固体リチウム (Li) 電池

家庭で使われているアルカリ乾電池にも、携帯やパソコンに使われているリチウムイオン電池にも正極、負極と電解質があります。電解質には正極や負極で発生したイオンが溶け出しています。現在普及しているリチウムイオン電池の電解質は有機溶液で、セパレータによって正極と負極が絶縁されています。様々な要因によりこのセパレータが機能なくなると、ショートして過熱や火災が引き起こされることがあります。またこれらの問題を防ぐために電池を頑丈にしなければいけないといった制約もあります。電解質が固体になれば固体電解質自体がセパレータになるのでより安全に丈夫になり、自由な形状の電池を作ることができると期待されています。

※2 スピネル構造

立方晶系に属する典型的な結晶構造の1つで尖晶石型構造ともいう。尖晶石の化学組成は $MgAl_2O_4$ で、2価の金属元素を X、3価の金属元素を Y とすると、 XY_2O_4 で表わされる酸化物にみられます。

※3 大強度陽子加速器施設 (J-PARC) 物質・生命科学実験施設 (MLF) :

高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が茨城県東海村で共同運営している大型研究施設で、素粒子物理学・原子核物理学・物性物理学・化学・材料科学・生物学などの学術的な研究から産業分野への応用研究まで、広範囲の分野での世界最先端の研究が行われています。J-PARC 内の物質・生命科学実験施設では、世界最高強度のミュオン及び中性子ビームを用いた研究が行われており、世界中から研究者が集まっています。

※4 ミュオンスピン緩和回転法 (μ SR)

加速器からビームとして取り出されたミュオンは小さな磁石で磁石の向きがビーム方向にほぼそろっています。試料に注入されたミュオンは、まわりの磁場を感じ、スピンの向きが変化します。ミュオンは、崩壊する瞬間に向いていたスピンの方向に陽電子または電子を放出します。これを検出器で捉えることで、ミュオンスピンの変化を調べ、物質内部の微小な核磁場の揺らぎや磁気的状態を調べる方法をミュオンスピン回転緩和法と呼びます。

※5 活性化エネルギー

物質の基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーです。ここではリチウムイオンが空いているサイトに拡散（移動）するのに必要なエネルギー。

※6 自己拡散係数

分子やイオンが熱運動によって移動する速さを表す量です。