

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



梅垣いづみ*¹
Umegaki Izumi



大石 一城*²
Ohishi Kazuki



杉山 純*²
Sugiyama Jun

1 リチウム (Li) イオン電池

近年、私たちの身の回りでは多くのLiイオン電池が用いられている。利用範囲はスマートフォンやノートパソコンはもちろん、家電や自動車、航空機にまで及ぶ。充電することで繰り返し使用できる電池なので、放電したら廃棄する一次電池に対して、二次電池と呼ばれる。Liイオン電池は、**図1**に模式的に示すように正極と負極が電解液に浸されて向かい合っている。正極にはLiを含む酸化物が用いられることが多く、負極には黒鉛が用いられることが多い。充電の過程では、正極中のLiイオンが酸化物から脱離し、電解液の中を移動、負極の黒鉛の層間に挿入される。

2019年にノーベル賞を受賞した¹⁾、John Goodenough博士等が見出した層状構造のコバルト酸リチウム (LiCoO₂) を正極材料²⁾ に用いると、正極ではLiCoO₂ からいくつかのLiが脱離して、Liの一部が抜けたLi_{1-x}CoO₂ になる。負極では、Liイオンが電極付近で電子をもらい受けて、黒鉛に入り、満充電状態ではC₆Liになる。Liが脱離する際に正極付近で発生する電子は、外部回路を通して、負極へ移動する。結果として、充電時は電流が負極から正極へ流れる (**図1**)。電池を使用する時 (つまり放電時) は逆の反応が起こる。すなわち、黒鉛中のLiが脱離して、正極付近で電子を受け取り、Li_{1-x}CoO₂ のCoO₂ の面間に挿入される。

したがって、Liが正負極で挿入・脱離がスムー

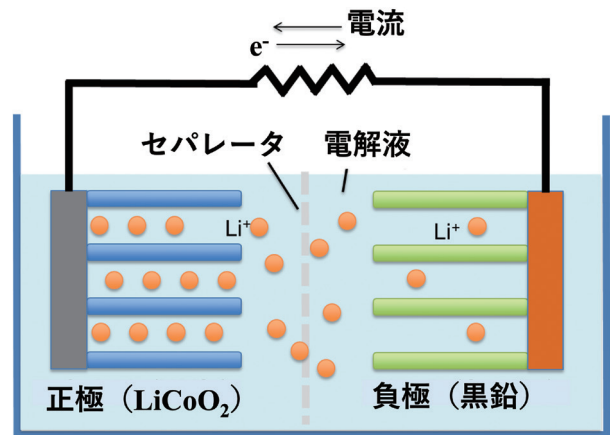


図1 Liイオン電池の概念図

正極をコバルト酸リチウム (LiCoO₂)、負極を黒鉛とした時。図は充電時 (外部回路では電流が負極から正極に流れる)

ズに行われることが、Liイオン電池を繰り返し充放電するためには重要である。正・負極材料中でLiがスムーズに動けば、充放電時間が短縮される。また、ハイブリッド自動車や電気自動車では、ブレーキを踏む減速時にモーターの運動エネルギーを電気エネルギーに変換して使うことができる。この時、変換されたエネルギーを即座に充電できなければ、それはエネルギー損失となる。このようにLiがスムーズに動くことはエネルギー損失を減らすことともつながっている。

2 Liイオンの拡散と分析手法

前節で充電 (又は放電) の現象を電極にLiが挿入・

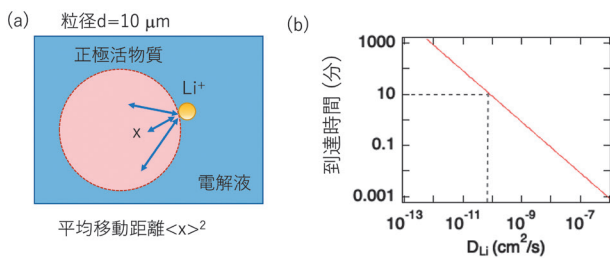


図2 (a)正極活物質（正極材料）の表面からLiイオンが挿入されて、中心に到達するまでの拡散，と(b)到達時間と自己拡散係数 (D_{Li}) の相関関係

粒径 $10\ \mu\text{m}$ の正極材料で 10 分以内に充電するには、 D_{Li} は約 10^{-10} [$\text{cm}^2/\text{秒}$] 以上である必要がある。 D_{Li} と電池の充電性能は密接に関係している

脱離する現象だと述べたが、もう少し微視的に考えてみる。正極材料の表面からLiイオンが挿入されて（この説明だと放電）、中心に達するまでの移動、つまり拡散にかかる時間が、充放電時間 t [秒] となる（図2(a)）。Liイオンの拡散の指標となるのが自己拡散係数 (D_{Li} [$\text{cm}^2/\text{秒}$]) であり、拡散現象による平均移動距離は、 $\langle x \rangle^2 = 2D_{Li}t$ と表される。日本の「急速充電スタンド」は一般的に1回30分まで、と定められていることが多い。30分で100%（満）充電されることはまずなく、通常、6~12時間ほどかかるのが現状である。

ここでは仮に、10分で急速充電することを考えてみる。粒径 $10\ \mu\text{m}$ の正極材料を使用するとして計算すると、 D_{Li} はおよそ 1×10^{-10} [$\text{cm}^2/\text{秒}$] よりも速くなくてはならない（図2(b)）。このように、材料中のLiイオンの自己拡散係数は、充放電時間と結びついている。

材料固有の拡散係数を求める手法には、核磁気共鳴法 (NMR)、中性子準弾性散乱、メスbauer法等がある。NMRは電極材料としてよく使用される

Mn・Fe・Co・Ni等の磁性元素を含む化合物中の拡散測定は不得手である。中性子準弾性散乱は室温近傍での電池材料中のLiイオン拡散より速い領域に感度がある。メスbauer法で測定可能な元素はFe等に限られ、適用範囲が狭いという問題がある。

本研究では、ミュオンスピン回転緩和 (μSR : ミューエスアール) 法という手法を用いて、Liイオン拡散を調べた。 μSR は $10^{-13} \sim 10^{-8}$ [$\text{cm}^2/\text{秒}$] の時間スケールを有し、その時間スケールがLiイオン電池のLiイオン拡散に適している測定方法である。 μSR 法は磁性元素を含むあらゆる物質に対して適用可能で、Liイオンの拡散を捉えることができる。加えて、ミュオンの高い透過性を活かせば、電池の外側からミュオンを照射して、動作中の電池内をそのまま測定することもできる。実際、動作中電池内の μSR 測定 (オペランド測定) も実現した³⁾。

3 ミュオンスピン回転緩和 (μSR) 法

μSR 法は、試料にスピンの向き揃ったミュオン素粒子を照射して、そのスピンの向きがどう回転するか、時間と共にどのようにスピンの向きがバラけていくかを調べることにより、試料中の磁場を高感度で検出できる。それは、回転するコマがだんだん倒れていく様子によく例えられる。ミュオンのスピンは磁場中では磁場を中心に首振り運動 (歳差運動) することが知られている（図3(a)）。この歳差運動の角振動数の大きさは磁場の大きさに比例する。その比例定数は磁気回転比 γ と呼ばれ、ミュオンの磁気回転比は $135.53\ \text{MHz/T}$ ($=\gamma/2\pi$) と大きい。Tは磁場の単位テスラで、 $1\text{T} = 10000\ \text{G}$ (ガウス)。同じ

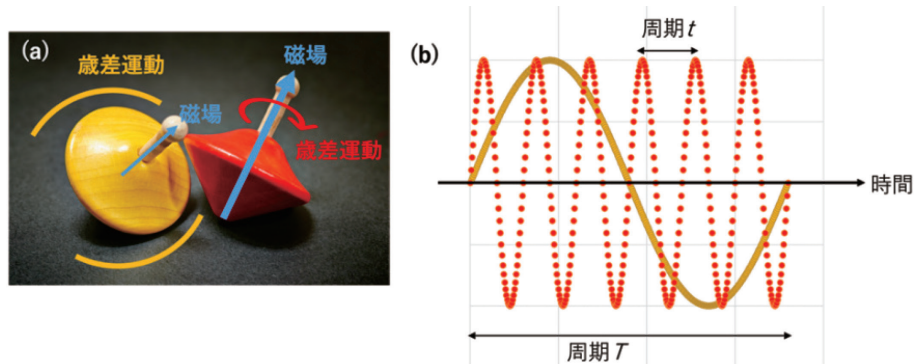


図3 (a)コマの歳差運動と磁場周りのスピンの歳差運動，(b)高い周波数（短い周期 t ）と低い周波数（長い周期 T ）の回転

大きな磁場を“感じる”時、 γ が大きいと大きな角振動数が得られる。つまり、例えば、0~10 μs の時間範囲で観測する時、 γ が大きいほど振動数が多い。逆に γ が小さければ振動数が少なくなり、極端に言えば振動として観測されない。したがって、ミュオンは磁気回転比 γ が比較的大きいので、小さな磁場にも敏感なのである (図3(b))。

ここでいう磁場とは、外部から与える印加磁場のみならず、物質中の原子が持つ核磁場や電子磁場も意味する。物質内で高々十 G 程度の核磁場と、数十万 G にも及ぶ電子磁場では、ミュオンの歳差運動の角振動数が数桁も異なるので、両者は明瞭に区別することができる。

Li に起因するミュオンが感じる磁場は、電池材料中の Li が作る核磁場で、Li が動く時にはその核磁場が変化する。 ${}^7\text{Li}$ は核スピン $I = 2/3$ 、 ${}^6\text{Li}$ は $I = 1$ を有するので、Li を含む正極活物質中の核磁場はガウス分布するランダム磁場と見なせる。電池材料中のミュオン位置での核磁場分布幅は、典型的には数 G 程度である。

では、ミュオンの歳差運動をどう捉えるのか。ミュ

オンは平均寿命 2.2 μs で、陽電子とニュートリノに崩壊する。崩壊の際に、ミュオンのスピンの向きに陽電子を選択的に多く放出することが知られている。そこで、この陽電子 (崩壊陽電子と呼ぶ) の時空間分布を検出することで、試料中のミュオンスピンの向きの変化を知ることができる。実際には、ミュオンの寿命による指数緩和を打ち消すために、前後の検出器による崩壊陽電子の計測数の差を和で割って得られる「非対称性」の時間変化を扱う。より詳しく学びたい方のために教科書を挙げておく⁴⁾。

ランダム分布する核磁場に対して、ゼロ磁場中の μSR で得られる非対称性の時間スペクトルは、非対称性が時間と共に減少して最小値に到達した後、増加して初期値の 1/3 まで回復する。これはゼロ磁場中でのスピン緩和を予言した静的な「久保-鳥谷部」関数としてよく知られている。核磁場を形成する Li イオンが動き出すと、ミュオンの感じる内部磁場が徐々に均一化して、非対称性の時間変化は小さくなる。図4に典型的なミュオンスピン偏極度の時間変化のグラフを示す。縦軸はこのような内部磁場の変化を調べることで、Li イオンの拡散係数を導

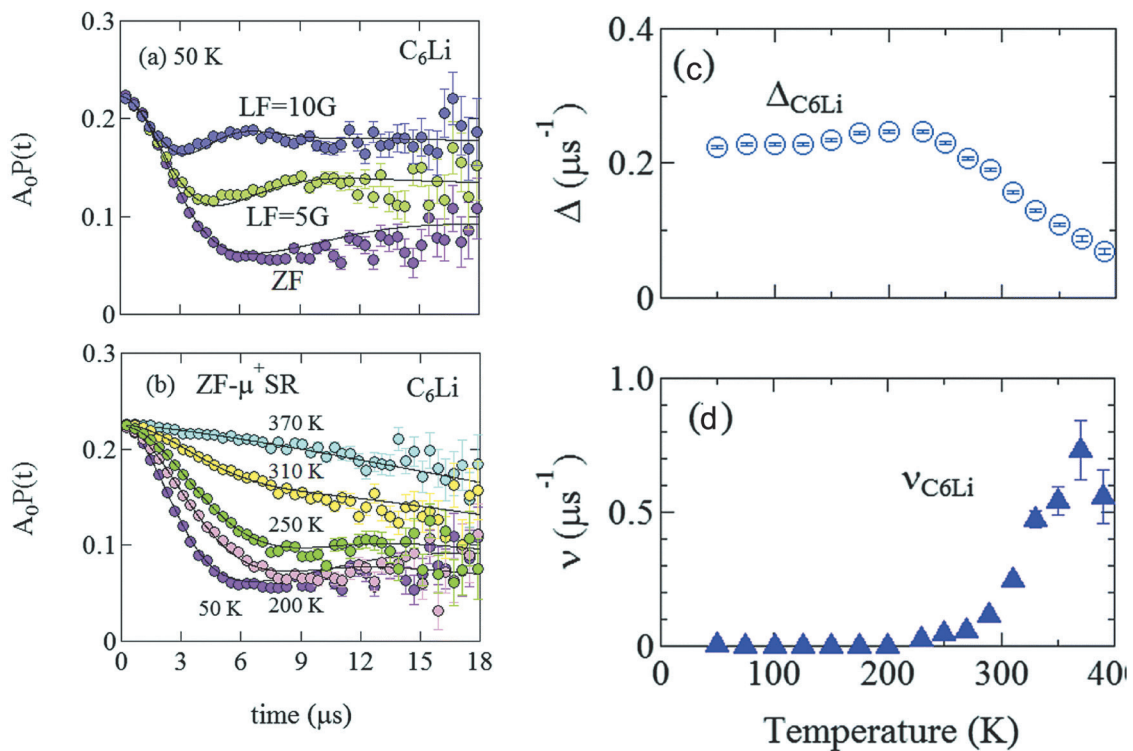


図4 久保-鳥谷部関数を示す μSR スペクトルの一例

C_6Li の (a) 50 K でのゼロ磁場、縦磁場 5G, 10G の μSR スペクトル。時間 $t=0$ の時の偏極度 $P(0)=1$ とし、非対称性は A_0 に等しい。(b) ゼロ磁場下の μSR スペクトルの温度変化。(c) 磁場分布幅 Δ と (d) 磁場揺動速度 ν の温度変化。250 K 以上の温度域で Li の拡散が観測された。Copyright 2017 Phys. Chem. Chem. Phys

出すことができる。

4 全固体 Li イオン電池の負極材料候補 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の $\mu^+\text{SR}$ と $\mu^-\text{SR}$

一般に μSR というと、正ミュオン (μ^+) を用いる測定なのだが、負電荷を有し電子に崩壊する負ミュオン (μ^-) を用いて同じように、同じ原理で Li 核磁場を調べることができる。ただし、 μ^+ と μ^- ではミュオンの『状況』が異なる (表 1)。 μ^+ は物質中で静電ポテンシャルが最も低い位置に停止して、その位置での磁場を感じてスピンの歳差回転する。 μ^- は物質中で原子核に捕獲されて、その位置での磁場を感じてスピンの歳差回転する。すなわち、 μ^- は温度によらず原子位置で静止しているが、 μ^+ は特に高温では静止しているとは限らない。実際、静電ポテンシャルの井戸が浅い金属中では、 μ^+ が拡散することはよく知られている⁴⁾。

これまでの電池材料の $\mu^+\text{SR}$ 実験では Li イオンの拡散と思われる現象が観測されていたものの、Li より 1/63 も質量の軽い μ^+ が拡散するかもしれないとの懸念があった。そこで、 $\mu^-\text{SR}$ 法も併用して、拡散種が Li であることを確かめることにした。正負ミュオンによる $\mu^+\text{SR}$ 法の実験と解析については、論文 5) を参照されたい。

Li イオン電池よりも安全で、超急速充電と高エネルギー密度化が可能、作動温度範囲が広い等のメリットのある全固体電池の開発が進められている。その負極材料候補である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (図 5(a)) 中の Li イオン拡散を調べた。 $\mu^+\text{SR}$ 測定と $\mu^-\text{SR}$ 測定を J-PARC MLF ミュオン実験施設 (MUSE) で各行った。それぞれ温度 100~400 K の範囲でデータを取得したところ、 $\mu^+\text{SR}$ により分布幅十 G 程度の核磁場の揺らぎが温度上昇に伴い増すことを意味する、磁場揺動速度 ν の上昇が捉えられた。これは Li イオンの拡散により Li の持つ核磁場の揺らぎに由来すると考えられる。ミュオンが静止している $\mu^-\text{SR}$ においても、内部磁場の ν は 200 K 以上で温度上昇と共に増大する様子が捉えられた。すなわち $\mu^-\text{SR}$ でも、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 中の Li イオン拡散の検出に成功した。図 5(b) のグラフの傾きは熱活性化エネルギーの大きさを示す。 $\mu^-\text{SR}$ で求めた ν の熱活性化エネルギーは $\mu^+\text{SR}$ 測定で得られた値と同程度であり、 $\mu^+\text{SR}$ と

表 1 $\mu^+\text{SR}$ と $\mu^-\text{SR}$ の比較⁷⁾

	$\mu^+\text{SR}$	$\mu^-\text{SR}$
μ の挙動	軽い陽子	重い電子 →(Z-1) 不純物
位置	格子間	格子
スピン偏極	100%	<15%
非対称性	0.24	<0.04 →高統計測定が必要
μ の寿命	2.2 μs	<2.2 μs , 捕獲核に依存
μ は安定?	高温で拡散	不動
局所歪み?	有り	有り
試料を放射化?	無し	有り
1条件の測定時間	1時間	20-40時間
試料量	0.1 - 0.2 g	10 - 20 g

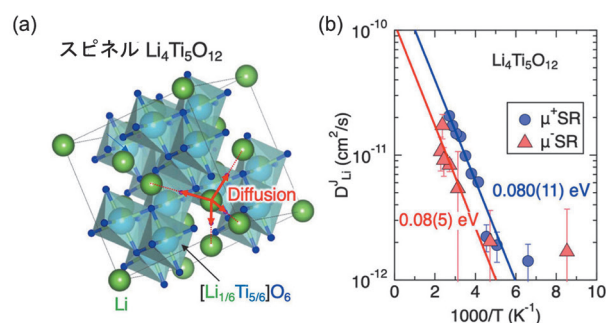


図 5 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の (a) 結晶構造と (b) 正負のミュオンの μSR で測定した自己拡散係数の温度依存性

$\mu^-\text{SR}$ でいずれも Li イオンの拡散に由来する内部磁場の揺らぎを捉えることができた。2つの結果の微妙な差異は、 $\mu^-\text{SR}$ 測定において酸素に捕獲された μ^- が、 $d-p$ 混成を通して Ti の d 電子の揺らぎをより強く感じるためかもしれない。

また、Li イオンの自己拡散係数 D_{Li} は室温において $(8 \pm 2) \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ と求められた (図 5(b))。これは従来の報告値と矛盾しない。更にこの物質の活性化エネルギーが小さいことが明らかとなり、Li が本物質中で拡散するために乗り越えるエネルギーが低く、負極材料として非常に優れていることを示した。

5 まとめ

正負の2種類のミュオンを併用する統合的な μSR ($\mu^+\text{SR}$ と $\mu^-\text{SR}$) により、Li イオン電池材料内での Li イオンの拡散現象を捉えることができた。 μSR 法によるミュオン拡散検出について課題はあるものの、電池材料の性能理解や評価に有用であることを確かめることができた。

更に多くの電池材料中の Li イオン拡散を μSR 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、更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。

謝辞

本研究において、実験はJ-PARC MLF ミュオン実験施設 (MUSE) の実験エリア D1 と S1 で実施しました (実験課題番号: 2020MI21, 2020A0078, 2020B0322)。J-PARC MLF MUSE の運営に携わるすべてのスタッフからは多大な支援を受けましたことに感謝します。本研究を竹下聡史研究機関講師、西村昇一郎特別助教、幸田章宏准教授 (KEK)、中野岳仁准教授 (茨城大学)、二宮和彦准教授 (大阪大学)、久保謙哉教授 (国際基督教大学)、と共に実施しました。本原稿は、論文 6) をもとに加筆修正したものです。本研究は科研費「基盤研究 (B):18-21 年度」(JP18H01863)、「挑戦的研究 (萌芽):20-22 年度」

(JP20K21149) による成果です。

参考文献

- 1) <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>
- 2) Mizushima, K., *Materials Research Bulletin*, **15**(6), 783-789 (1980)
- 3) K. Ohishi, et al., *ACS Appl. Energy Mater*, **5**, 10, 12538-12544 (2022)
- 4) 門野良典, 基本法則から読み解く物理学最前線 ミュオンスピン回転法—謎の粒子ミュオンが拓く物質科学 (2016)
- 5) 杉山純, *CROSS T&T*, No.67, 43-46 (2021)
- 6) I. Umegaki, et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**, 25, 10506-10514 (2022)
- 7) 杉山純, 他, 負ミュオンスピン緩和で見る Li 含有層状酸化物のダイナミクス, 日本物理学会 2022 年秋季大会

(*¹ 高エネルギー加速器研究機構, *² (一財) 総合科学研究機構 中性子科学センター)