

[21026]

NRG を用いた LATP 系固体電解質のトレーサー拡散測定

Tracer Diffusion Coefficient Measurements on LATP-based Solid Electrolytes through NRG

高井茂臣^{#A)}, 八尾健^{B)}, 藪塚武史^{A)}, 宋方舟^{A)}

Shigeomi Takai^{#A)}, Takeshi Yao^{B)}, Takeshi Yabutsuka^{A)}, Fangzhou Song^{A)}

^{A)} Graduate School of Energy Science, Kyoto University, ^{B)} Kyoto University

Abstract

Lithium tracer diffusion behavior was investigated on LATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) through the Neutron Radiography (NRG) technique. By using a large difference in neutron attenuation factors between ^6Li and ^7Li isotopes, the tracer diffusion profile was measured for diffusion-annealed samples. In the present study, we started to obtain the radiography image at the cold-neutron guide hole in JRR-3 reactor using a neutron-imaging plate (IP). The obtained conditions of NRG measurement would apply to future NRG experiments for tracer diffusion of lithium ions.

Keyword: NRG, solid electrolyte, lithium-ion battery, tracer diffusion, LATP

1. はじめに

現在全固体電池に関する研究は、固体電解質のイオン伝導率の向上と界面の性能向上に焦点が集まっており、前者ではリチウムの拡散係数が決定的要素となる。リチウムのトレーサー拡散係数は測定法に限られ、 ^6Li と ^7Li の中性子減衰係数を利用した中性子ラジオグラフィーは同位体プロファイルを与える強力な手法で、材料設計上極めて重要な情報を与える[1,2]。固体電解質は、イオン伝導率の高い硫化物系と安全性の高い酸化物系のリチウムイオン伝導体に分けられ、後者ではリチウム伝導率のさらなる向上が切望されている。NASICON 形酸化物系イオン電導体 LATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$)は酸化物系としては高いリチウムイオン伝導率を示し、有望なリチウムイオン伝導体の一つである。本研究ではこの物質におけるトレーサー拡散係数の決定を目的とする。

また近年我々は LATP に絶縁体の LaPO_4 粒子を分散させることにより、粒子近傍に形成した空間電荷層でのリチウムイオン伝導によって、母体に比べて 3 倍程度の導電率を示すことを見いだした[3]。本研究では同位体プロファイルを観測から、この機構について調べることも目的とする。本年度は 2011 年に休止する以前の装置の動作確認と条件出しのため、空間電荷層の議論は次年度以降の実験とした。

2. 実験

LATP 拡散試料は固相反応法で合成した。 $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 および $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ を混合し、 700°C で 2 時間仮焼した。その後ボールミルで粉砕し、ブロック状に成形後 200 MPa で静水圧プレスを行い、 1000°C で 10 時間焼成して得た。これをさらに耐水研磨紙で角柱のサイズを調整した。試料端面に $^6\text{LiNO}_3$ 飽和溶液を塗布し、 300°C で 4 時間アニールすることにより ^6Li をトレーサーとする拡散実験を行った。

ラジオグラフィー実験は原研 JRR-3 の CNS ガイドホールで行った。中性子用イメージングプレート (IP) のホルダ上に試料を設置し、ガイドホール前を一定速度でスキャンすることにより、スキャン方向で

IP に記録される照射中性子束の強度がそろうようにした。得られたラジオグラフィー像はイメージリーダーで数値化した。

3. 結果

Fig. 1 (a) に得られたラジオグラフィー像を示す。像の右側から ^6Li を拡散させており、 ^6Li の濃度の高い部分では白くグラデーションがついていることがわかる。これを数値化したものが Fig. 1 (b) であり、拡散プロファイルが観測できる。今後はノイズをなるべく除去するとともに、同位体濃度校正用試料と同時に測定することにより、定量的な測定を行うことを目指す。

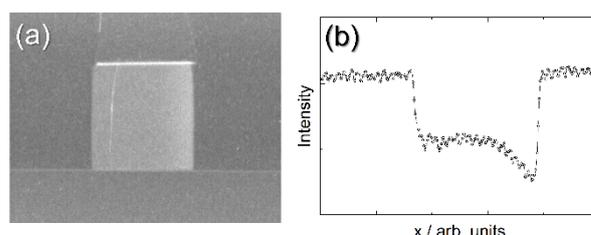


Fig. 1 (a) Neutron radiography image of the LATP diffusion sample

参考文献

- [1] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka, "Diffusion Coefficient Measurement of Lithium Ion in Sintered $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by Means of Neutron Radiography", *Solid State Ionics*, 123, 165-172 (1999). [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00095-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00095-8)
- [2] F. Song, H. Chen, H. Hayashida, T. Kai, T. Shinohara, T. Yabutsuka, T. Yao, S. Takai, "Tracer diffusion coefficients measurements on LaPO_4 -dispersed LATP by means of neutron radiography", *Solid State Ionics*, 377, 115873 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115873>
- [3] H. Onishi, S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao, "Synthesis and Electrochemical Properties of LATP-LLTO Lithium Ion Conductive Composites", *Electrochemistry*, 84, 967-970 (2016). <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.84.967>