[22037]

NRG を用いた LATP 系固体電解質のトレーサー拡散測定

Tracer Diffusion Measurements of LATP-Related Solid Electrolytes by Means of NRG

高井茂臣 #A)，高木穂乃香 A)，薮塚武史 A)，八尾健 B)，栗田圭輔 C)，飯倉寛 C)

Shigeomi Takai #A), Honoka Takagi A), Takeshi Yabutsuka A), Takeshi Yao B), Keisuke Kurita C), Hiroshi Iikura C)
A) Graduate School of Energy Science, Kyoto University, B) Kyoto University, C) Japan Atomic Energy Agency

Abstract
Tracer diffusion coefficient measurements of LAGP at 200°C are carried out by means of neutron radiography (NRG) using a large difference in neutron absorption between ^{6}Li and ^{7}Li. The standard samples with different isotope ratios provided good agreement with Beer-Lambert relations and the isotope profiles were obtained from the radiography images. The fitted diffusion coefficient is consistent with the extrapolation of high-temperature measurements above 300°C.

Keyword: diffusion coefficient, LAGP, neutron radiography, all-solid-state battery

1. はじめに

全固体電池は漏液や凍結の心配が無く，高いエネルギー密度が期待できることから大きな関心が寄せられている．固体電解質に要求される性能は，より高いイオン伝導率と電極電解質界面での良好な接合性で，前者についてはリチウムの拡散係数がパラメータとなる．リチウムのトレーサー拡散係数は測定法が限られ，^{6}Li と ^{7}Li の中性子減衰係数を利用した中性子ラジオグラフィー (NRG) 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]．近年は安全性の高い酸化物系に研究の焦点が移っているが，イオン伝導率が低いことから，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 ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$)や LAGP ($Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$)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り，トレーサー拡散係数の導出は有用である [2]．

また近年我々は LATP や LAGP 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]．このため，拡散係数測定により確かにリチウムイオンの移動度の向上が見られるかどうかにも興味がもたれた．300℃以上の拡散係数については，J-PARC のパルス中性子を用いて測定を行っているため，本研究ではより低温側の測定を目的とする．

2. 実験

LAGP 拡散試料は固相反応法で合成した．$^{7}Li_2CO_3$，γ-Al_2O_3，GeO_2および$(NH_4)H_2PO_4$を混合し，900℃で 6 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，800℃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整えた．試料端面に $^{6}LiNO_3$ 飽和溶液を塗布し，200℃で 5 時間および 10 時間アニールして ^{6}Li を拡散させた．

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)のホルダ上に同位体濃度の異なる標準試料とともに拡散試料を 1 列に設置し，ガイドホール前を一定速度でスキャンすることにより，横方向で 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. 結果と考察

Fig. 1 に中性子ラジオグラフィー像と IP で得られた中性子透過強度プロファイルを示す．右側がリチウムの ^{6}Li/^{7}Li 同位体濃度を自然存在比 ^{N}Li から ^{7}Li まで 20%ごとに変化させた標準試料の像で，左側が 200℃で 5 時間および 10 時間拡散させた試料のものである．^{6}Li の濃度の高いサンプルほど像は白く，拡散試料では ^{6}Li トレーサーが左側から拡散する挙動が観測できる．中性子透過強度は下の図のように ^{6}Li の濃度が高いほど低い値を示す．標準試料の透過強度の対数を同位体濃度に対してプロットすると，Lambert-Beer 則に従い，Fig. 2 のような直線関係が得られた．これを用いて拡散試料のラジオグラフィー像を透過強度から同位体濃度に変換した．

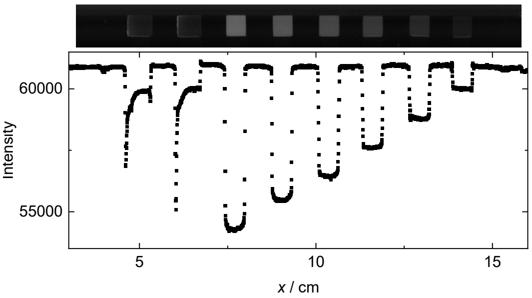

Fig. 1　Neutron radiography images of diffusion and standard samples of ^{7}LAGP.

200℃で 10 時間拡散させた試料の同位体濃度プロファイルを Fig. 3 に示す．300℃以下になると粒界拡

散の寄与が顕著になり，界面付近で大きな立ち上がりが見られた．そこで粒界拡散を含めた Fick の式の解を用いたところ，よくフィットできた．Fig. 3 にはバルクの寄与を分けて示した．

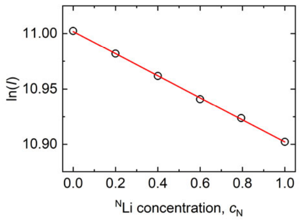

Fig. 2 Isotope concentration dependence of transmitted intensities in logarithmic scale.

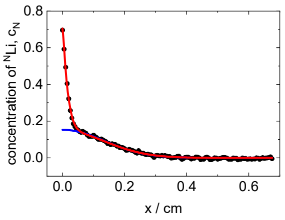

Fig. 3 Measured and fitted isotope diffusion profiles for LAGP annealed at 200°C for 10 h. The blue line indicates the bulk contribution.

フィッティングによって得られた拡散係数を Fig. 4 に示す．300℃以上で J-PARC で得られた拡散係数のアレニウスプロットを外挿した値に近い結果が得られ，十分低温でも粒界の効果を考慮することにより拡散係数を測定できることがわかった．今後はさらに低温の拡散係数の測定を狙う．

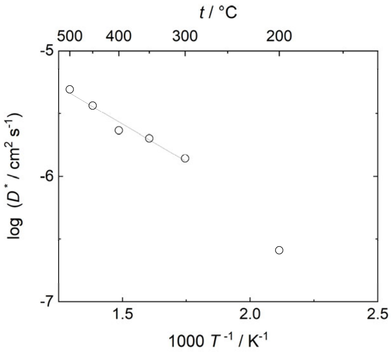

Fig. 4 Arrhenius plots of measured diffusion coefficient for LAGP. Measurements have been performed in J-PARC above 200ºC, and in JRR-3 at 200ºC.

4. まとめ

中性子ラジオグラフィーを用いて，全固体電池用電解質 LAGP のトレーサー拡散係数を測定した．中性子透過強度と同位体濃度は Lambert-Beer 則をよく表した．200℃における拡散プロファイルは粒界拡散の項を含めてフィッティングを行い，高温での測定結果を外挿した値に近い結果が得られた．

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 $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ by Means of Neutron Radiography”, *Solid State Ionics*, 123, 165-172 (1999). 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