[2023105107]

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),江坂裕貴 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)}, Hiroki Ezaka ^{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 coefficients of LAGP have been carried out through the neutron radiography (NRG) technique in the temperature range between room temperature and 300oC. With a large difference in neutron attenuation between 6Lia and 7Li, 6Li tracer was diffused to one side of the diffusion sample consisting of 6Li, and neutron-transmitted images were collected with an imaging plate (IP). The obtained diffusion coefficients are smoothly connected to the high-temperature data collected at J-PARC. The Arrhenius plot of diffusion coefficient exhibits a little curved line in terms of the entire temperature range.

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

1. はじめに

リチウムイオン電池は現在電気自動車用電池とし て広く研究開発がなされており、安全性とエネルギ 一密度の観点から、全固体電池の開発は世界的に関 心が寄せられている.全固体電池の電解質にはリチ ウムイオン伝導体が用いられるが、酸化物系のイオ ン伝導体は空気中の安定性には優れるものの、電極/ 電解質界面での接触性とイオン伝導率に問題が残さ れている.後者のイオン伝導率はキャリアの数と移 動度で決まり、拡散係数は移動度を表す基本的パラ メータとして重要である.しかしリチウムのトレー サー拡散係数は測定法が限られるため、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 (NRG)は同位体プロファイルを与える強力な手法 となる[1].

代表的な酸化物系のリチウムイオン伝導体として は、ガーネット型、NASICON型、ペロブスカイト型 が知られており、NASICON型構造のリチウムイオン 伝導体にはLATP ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$)やLAGP ($Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$)がある.これらはガーネット型 ほど湿度の影響を受けず、ペロブスカイト型に比べ 耐還元性に優れるという特徴を持つ.

本研究では NASICON 型構造を持つ LAGP のトレーサー拡散係数測定を行った. 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 300℃以下室温に至る 温度領域での拡散係数測定を行った.

2. 実験

角柱状の ⁷LAGP 拡散試料は固相反応法で合成した. ⁷Li₂CO₃, γ-Al₂O₃, GeO₂ および(NH₄)H₂PO₄ 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.これを耐 水研磨紙で研磨することにより試料のサイズを揃え た. 試料の端面に ⁶LiNO₃ 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 ⁶Li を拡散さ せ、⁶Li の分布を試料内につけ,後述の手法でいった ん同位体濃度プロファイルを得た.その後,所定の 温度および所定の時間保持することにより,トレー サーを拡散させ,再度測定した同位体濃度プロファ イルと比較した.また拡散試料の他に LAGP の Li の 同位体比を ⁷Li から ^NLi (自然同位体比)まで変化さ せた同位体濃度校正用の標準試料も同様の方法で合 成した.

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が一定になるようにした.得 られたラジオグラフィー像の強度はイメージリーダ ーで数値化した [2].

3. 結果と考察

Fig. 1 に中性子ラジオグラフィー像(a)と IP で得られた中性子透過強度プロファイル(b)を示す.右側がリチウム同位体濃度校正用の標準試料のデータで,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. ℃iの濃度の高いサンプルほど像は白く,拡散試料では ℃i 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(b)のように ℃i 00 時間アニール後の同位体濃度プロファイルと,これをさらに室温で50 日および312 日保持したときのプロファイルを示す.明らかに拡散は進行しており,このプロファイル変化から拡散係数を導出した.

[2023105107]



Fig. 1 Neutron radiography images and normalized intensities of diffusion samples of ⁷LAGP accompanied by the standard samples for the isotope concentration calibration.



Fig. 2 Isotope concentration profiles of diffusion samples after annealing at 200°C for 10 h, additionally placed at 25°C for 50 days and 312 days.

25℃で保持する前後のプロファイルの変化から 25℃における拡散係数を求めた. 同様にして 100℃ から 200℃の温度領域でも拡散実験を行い,室温か ら 200℃における拡散係数を得た. J-PARC ですでに 求めている 300℃-500℃における拡散係数のデータ をあわせて, Fig. 3 にアレニウスプロットを示す. (J-PARC での LATP の測定については[3]を参照)



Fig. 2 Arrhenius plot of tracer diffusion coefficient for LAGP measured by NRG.

J-PARC の実験で得られた 300℃のデータとつなげるこ とができ,ばらつきはあるもののわずかに上に凸となる曲 線になった.200℃以下のデータのみから活性化エネルギ ーを求めると0.36 eV となり,電機伝導率から求めた活性 化エネルギーと整合性を示した.今後電気伝導率のデータ と比較し,より詳細な拡散の議論を行う予定である.

4. まとめ

中性子ラジオグラフィーにより 6Li をトレーサーとして LAGP の拡散係数をもとめた.今回は初めて室温まで測定 範囲を拡張し,他の物性パラメータと比較できるデータを 入手できた.

参考文献

- 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}O₄ by Means of Neutron Radiography", *Solid State Ionics*, 123, 165-172 (1999). https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00095-8
- [2] S. Takai, K. Yoshioka, H. Iikura, M. Matsubayashi, T. Yao, T. Esaka, "Tracer Diffusion Coefficients of Lithium ion in LiMn₂O₄ Measured by Neutron Radiography", *Solid State Ionics*, Vol. 256, pp. 93-96, 2014. <u>https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.013</u>
- [3] F. Song, H. Chen, H. Hayashida, T. Kai, T. Shinohara, T. Yabutsuka, T. Yao, S. Takai, "Tracer diffusion coefficients measurements on LaPO₄-dispersed LATP by means of neutron radiography", *Solid State Ionics*, 377, 115873 (2022). https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.115873