

[2024105103]

中低温におけるガーネット型固体電解質のリチウムトレーサー拡散係数測定 Tracer Diffusion Coefficient Measurements of the Garnet-type Solid Electrolyte at Intermediate Temperatures

高井茂臣 #A), 江坂裕貴 A) 藪塚武史 A), 原山勲 B), 栗田圭輔 B), 飯倉寛 B)

Shigeomi Takai #A), Hiroki Ezaka A), Takeshi Yabutsuka A),
Isao Harayama B), Keisuke Kurita B), Hiroshi Iikura B)

A) Graduate School of Energy Science, Kyoto University, B) Japan Atomic Energy Agency

Abstract

The neutron radiography technique has been applied to measure the tracer diffusion coefficient of the garnet-type solid electrolyte LLZT. ^6Li tracer was diffused into the LLZT, consisting of ^7Li as the lithium component, and the diffusion profile was obtained from the neutron transmitted profiles. The deduced profile showed a smooth curve, indicating that the tracer diffusion coefficients are available even at room temperature for LLZT.

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

1. はじめに

全固体リチウム電池は、安全性とエネルギー密度の観点から精力的に研究がなされている。固体電解質のイオン伝導率はキャリアの数と移動度で決まり、トレーサー拡散係数は移動度に関連したパラメータとして重要である。リチウムイオンのトレーサー拡散係数は測定法が限られるが、 ^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は同位体プロフィールを与える強力な手法で、最近室温でも拡散測定が可能であることを明らかにしてきた[1]。

ガーネット型構造をもつリチウムイオン伝導体 LLZ ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) は、金属リチウム負極に対して安定で、最有力な酸化物系リチウムイオン伝導体である。また、LLZ の一部を Ta で置換すると(LLZT)、イオン伝導性が向上することが知られているが、式量当たりの Li の数が減少するにもかかわらず、イオン伝導率が上昇するため、拡散係数の上昇が予想される。そこで本研究では、中性子ラジオグラフィによる LLZT の拡散係数測定を試みた。

2. 実験

LLZT の組成は、 10^{-3} Scm^{-1} 程度の高いイオン伝導率が報告されている、 $\text{Li}_{6.45}\text{Al}_{0.14}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6+z}\text{Ta}_{0.4-z}\text{O}_{12}$ ($z = 0.275$) とした。出発物質の $^7\text{Li}_2\text{CO}_3$, La_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 および少量の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を混合し、 900°C 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、 1125°C で 20 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 $^6\text{LiNO}_3$ 飽和溶液を塗布し、 300°C でアニールして ^6Li を試料内に導入し、その後、室温で長時間保持し、拡散プロフィールを得た。

ラジオグラフィ実験は原研 JRR-3 の CNRF ガイドホールで行った。拡散試料を ^6Li コンバータ表面にセットし、透過中性子強度はコンバータを介して CCD カメラで記録した。得られたラジオグラフィデータは、試料なしで撮影したラジオグラフィ像と割り算を行い、各位置における中性子の減衰を見積もった。

3. 結果

Fig. 1 に 300°C で拡散させたのち、室温で 494 日保持した試料のラジオグラフィ像と強度プロフィールを示す。図の右側から ^6Li が拡散し、強度が低下する挙動が見られる。未拡散位置における中性子透過強度 I_0 との比をとり、 ^6Li の拡散プロフィールを求めると Fig. 2 の曲線が得られる。プロフィールは現在解析中で、様々な拡散温度、拡散時間に対して拡散係数を求めてゆく予定である

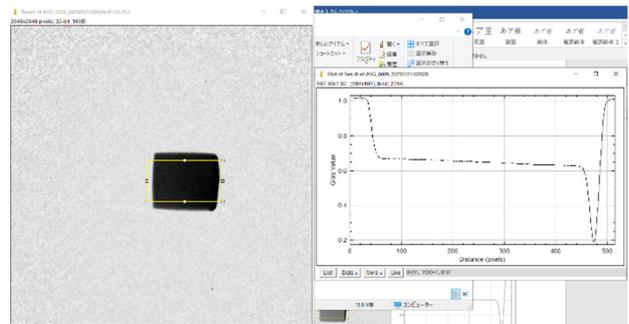


Figure 1 Neutron radiography image and transmitted intensity profiles of the diffusion sample of LLZT.

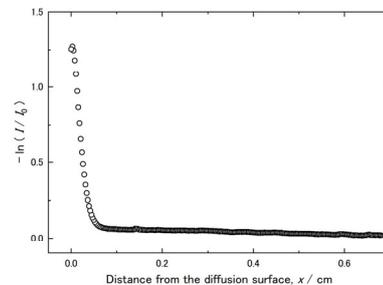


Figure 2 Diffusion profile of LLZT.

[1] H. Takagi et al., *Solid State Ionics*, **417** (2024) 116716.