

物質中の中性子減衰係数は、原子番号ばかりでなく同位体によっても大きく異なる。我々のグループでは<sup>6</sup>Liと<sup>7</sup>Liの中性子吸収係数の大きな差を利用して、リチウムイオン伝導体やリチウムイオン電池電極材料中の拡散係数を測定してきた。今回の報告では、これまで京大炉やJRR-3Mの定常中性子を用いて行った結果について述べ、現在、J-PARCで測定しているNASICON型リチウムイオン伝導体LATPの測定を紹介する。

## NRG for Diffusion Measurements

### 中性子ラジオグラフィ

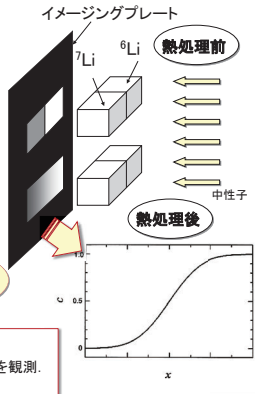
中性子の透過像から物質内部のマクロな構造を調べる手法。

中性子の減衰係数  ${}^6\text{Li} \gg {}^7\text{Li}$   
安定同位体

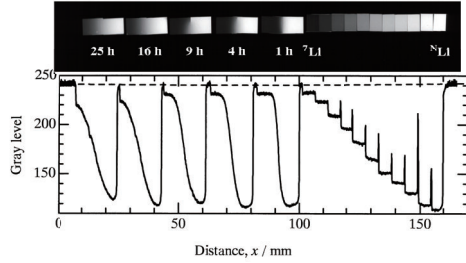
リチウムイオン伝導体の輸率測定  
電解質中の電場の分布の測定  
に使われてきた。

リチウムの同位体拡散測定へ

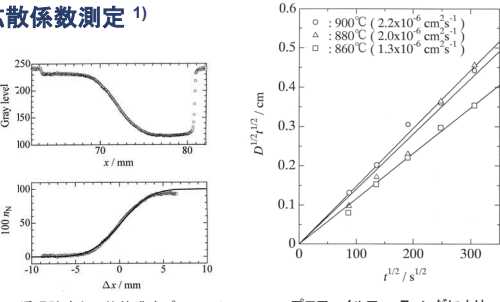
系元素のLiの分布測定法は限られる。NMRとは異なり、同位体濃度プロファイルを観測。SIMSに比べて、マクロな拡散を観測。



### ○ Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>リチウムイオン電池負極材料の拡散係数測定<sup>1)</sup>



Li<sub>4/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>O<sub>4</sub>拡散試料と標準試料のラジオグラフィ像および透過強度。拡散温度: 880°C, 拡散時間: 1, 4, 9, 16, 25時間。

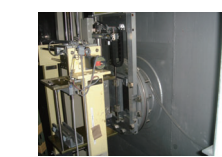
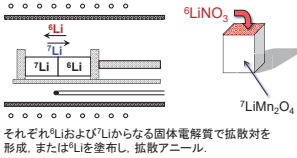


透過強度と同位体濃度プロファイル。880°C, 4時間。

プロファイルフィッティングにより得られた(Dt)<sup>1/2</sup> - t<sup>1/2</sup>プロット。

## Experimental (using Reactors)

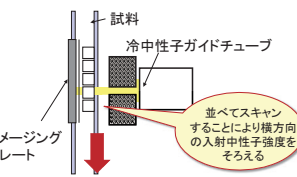
<sup>6</sup>Liおよび<sup>7</sup>Liで構成されたサンプルで拡散対を作成し、拡散アニール



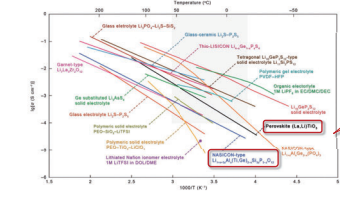
冷中性子孔前で試料を一例に並べ、一定速度でスキャン

同時に測定した標準試料から校正曲線をつくり、透過強度から同位体濃度に交換

同位体濃度プロファイルから拡散係数を導出



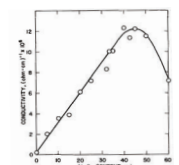
## Diffusion of LATP Composite



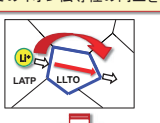
各種リチウムイオン伝導体のイオン伝導率<sup>4)</sup>

酸化物系では更なるイオン伝導率の向上が望まれる

### ○ 絶縁体分散による空間電荷層を用いたリチウムイオン伝導率の向上<sup>6)</sup>



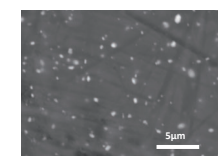
LATPにLLTOを分散し、絶縁体分散効果と粒内でのイオン伝導性の向上を狙う



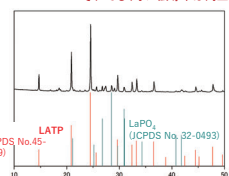
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を分散したリチウムイオン伝導率の向上<sup>5)</sup>

共焼成したところ、実際にはLATPにLaPO<sub>4</sub>絶縁体粒子が分散

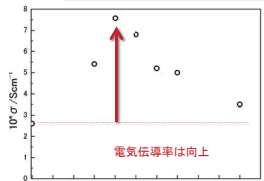
それでもイオン伝導率は向上



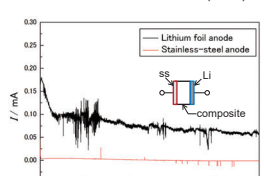
LATP-LLTOコンポジットのSEM写真(反射電子像)



LATP-LLTOコンポジットのXRDパターン。

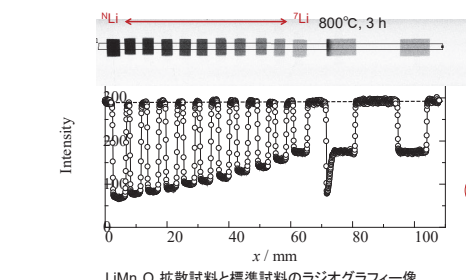


LATPコンポジットの導電率 (25°C)

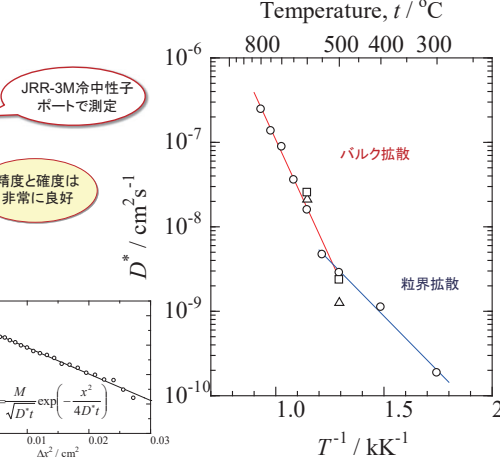


LATPコンポジットの直流通電

### ○ LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>リチウムイオン電池正極材料の拡散係数測定<sup>3)</sup>



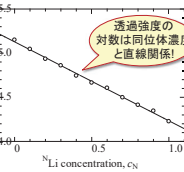
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>拡散試料と標準試料のラジオグラフィ像。



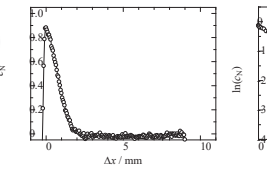
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の拡散係数のアレニウスプロット。

JRR-3M冷中性子ポートで測定

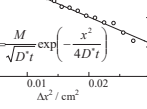
精度と確度は非常に良好



標準試料の透過強度。



拡散試料の同位体プロファイル。

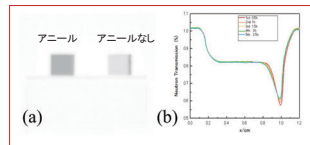


ln c - x<sup>2</sup> プロット。

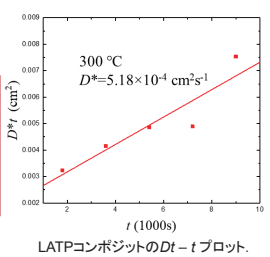
### ○ J-PARCで行った拡散係数測定実験

LATPとコンポジットの拡散係数を測定し、絶縁体分散の効果を明らかにする。

BL-22 (RADEN)でNRG測定  
Blank測定でビームポート内の中性子束のばらつきを除去  
Lambert-Beer則で濃度を測定



LATPコンポジットの(a)NR像と(b)中性子透過プロファイル。



LATPコンポジットのDt-tプロット。

## References

[1] S. Takai, M. Kamata, S. Fujino, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 123, 165-172 (1999).  
[2] S. Takai, T. Mandai, Y. Kawabata, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 176, 2227-2233 (2005).  
[3] S. Takai, K. Yoshioka, H. Ikura, M. Matsubayashi, T. Yao, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 256, 93-96 (2014).  
[4] Y. Zhao, Y. Ding, Y. Li, L. Peng, H.R. Byon, J.B. Goodenough, G. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, 22, 7968-7996 (2015).  
[5] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1289-1292 (1973).  
[6] H. Onishi, S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao, *Electrochem.*, 84, 967-970 (2016).

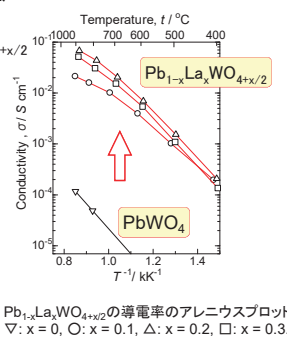
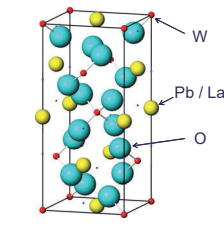
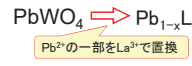
Thank you for your attention.

S. Takai <stakai@energy.kyoto-u.ac.jp>

X線は電子との相互作用が大きく、X線回折では重い原子の情報しか得られないが、中性子は原子核と相互作用するため、水素や酸素、リチウムなど軽い元素の構造中の情報を得るのに有用である。高温で稼働する固体酸化物燃料電池は、酸素イオンや水素イオンの電解質中での移動がその性能を左右する。今回は我々の研究室で行った、酸化物イオン伝導体の欠陥構造と中性子回折実験を紹介する。

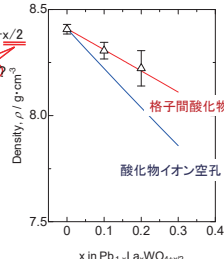
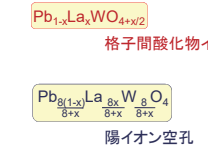
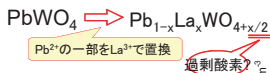
## PbWO<sub>4</sub>-based Oxide Ion Conductor

PbWO<sub>4</sub>系酸化物イオン伝導体



本当に格子間酸化物イオンは存在するか？

Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>WO<sub>4+x/2</sub>の真密度



Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>WO<sub>4+x/2</sub>の粉末密度測定結果.

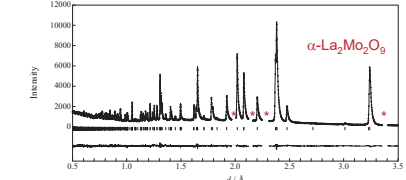
格子間酸化物イオンは結晶中のどこに存在するか？

単位格子中にPbWO<sub>4</sub>は4単位存在  
 x = 0.2では、単位格子中に0.4個  
 しかし、結晶内では等価位置にも同様に存在するので、これを考慮するとサイトの存在確率はさらに下がる。  
 たとえば一般位置では、サイト占有率は、  
 0.4 / 16 = 0.025  
**2.5%のサイト占有率を求めなければならない！**

しかもタングステンや鉛など重い原子が多い中で、2.5%の存在確率の結晶内位置を求めるのはX線で困難。

⇒ 中性子回折

## Room Temperature Experiments



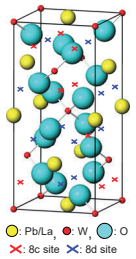
Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (x = 0.2)の室温で測定した中性子回折パターン.

解析によって得られたPb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (x = 0.2)の構造パラメータ(室温).

Atom	Site	g	x	y	z	B <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
Pb / La	4b	1	0	0	0.5	0.841
W	4a	1	0	0	0	0.618
O	16f	1.0016(24)	0.76549(13)	0.13985(11)	0.08144(7)	1.353

a = 5.44514 (5), c = 12.04816(13), R<sub>w</sub> = 3.56%, S = 1.072.

○ 格子間酸化物位置 (8c, 8d サイト)



空間群 I4<sub>1</sub>/a の格子サイトと予想される占有率

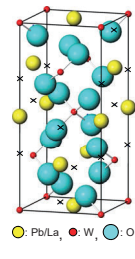
Wyckoff Letter	Coordinates	Occupation
16f	x y z	0.025 ○
8e	0 0 z	0.050 ○
8d	0 1/4 5/8	0.050 ○
8c	0 1/4 1/8	0.050 ○
4b	0 0 1/2	0.100 ● Pb
4a	0 0 0	0.100 ● W

8cサイトや8dサイトに格子間酸化物イオンを置くと、占有率は負になる。

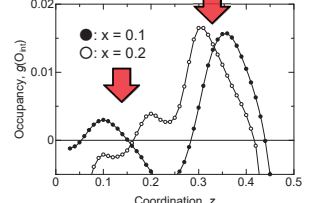
⇒ 格子間酸化物イオンは8eサイトを16fサイト

ホタル石型構造の体心位置

○ 格子間酸化物位置 (8e サイト)

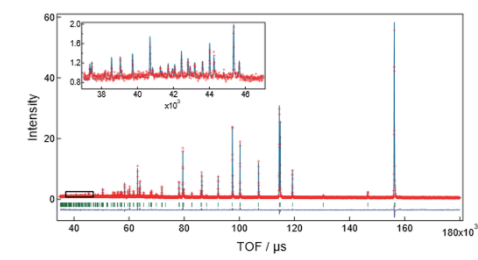


格子間酸化物イオンを8eサイト(00z)に置き、Rietveld解析によって占有率を比較

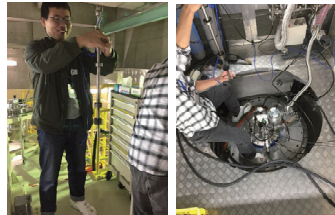


(0 0 z)に格子間酸化物イオンを仮定したときの占有率

## High Temperature Experiments



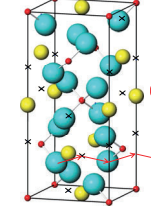
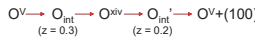
800°Cで測定したPb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>WO<sub>4</sub> (x = 0.2)のTOF中性子回折パターン.



J-PARCのHRPD回折計と高温実験用にトップローディングするサンプル.

○ イオン伝導パス

原子間距離および非等方性温度因子の向きから推定.



赤い矢印のようにイオン伝導

