

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 ^6Li と ^7Li 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ー

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。

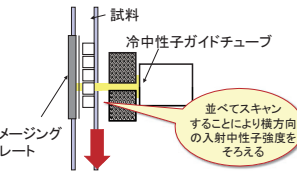
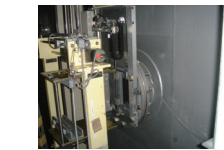
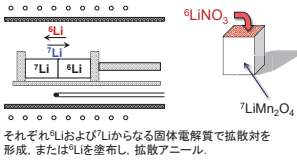
Experimental (using Reactors)

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

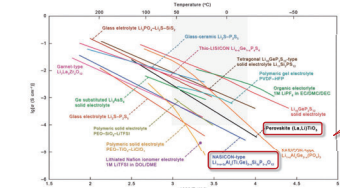
冷中性子孔前で試料を
一列に並べ、一定速度
でスキャン

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

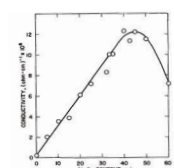


Diffusion of LATP Composite



各種リチウムイオン伝導体のイオン伝導率。4)

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 6)



Al_2O_3 を分散したリチウムイオン伝導率の向上 5)

共焼成したところ、実際にはLATPに LaPO_4 の組成依存性。

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コンポジットの直流通電

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

共焼成したところ、実際にはLATPに LaPO_4 の組成依存性。

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。

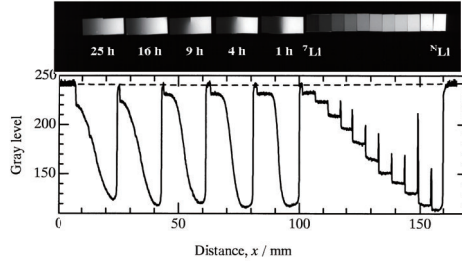
LATPコンポジットの直流通電

LATPコンポジットの直流通電

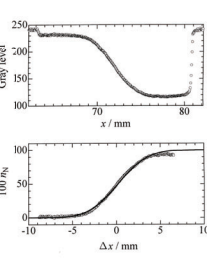
LATPコンポジットの直流通電

LATPコンポジットの直流通電

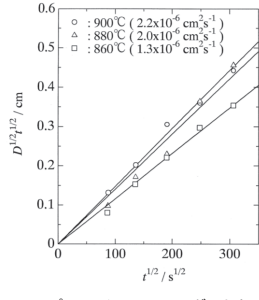
○ $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ リチウムイオン電池負極材料の拡散係数測定 1)



$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 拡散試料と標準試料のラジオグラフィー像および透過強度。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 $(Dt)^{1/2} - t^{1/2}$ プロット。

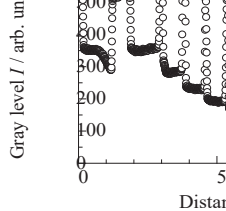
○ ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体の拡散と欠陥構造 2)

$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$

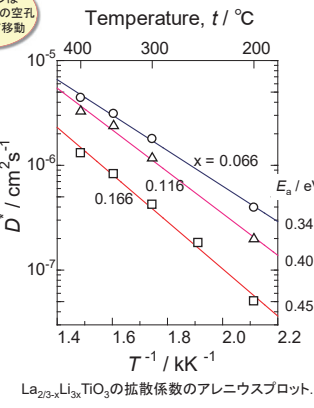
Aサイト
空孔濃度
拡散係数

LiイオンはAサイト中の空孔を介して移動

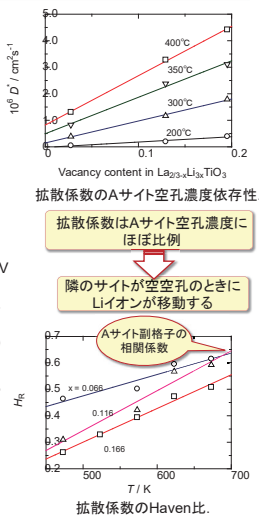
拡散試料 0% 10% 20% 30% 40% 50% 60% 70% 80% 90% 100%



$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 拡散試料と標準試料のラジオグラフィー像。



$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ の拡散係数のアレニウスプロット。



Vacancy content in $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$

拡散係数のAサイト空孔濃度依存性。

拡散係数はAサイト空孔濃度にほぼ比例

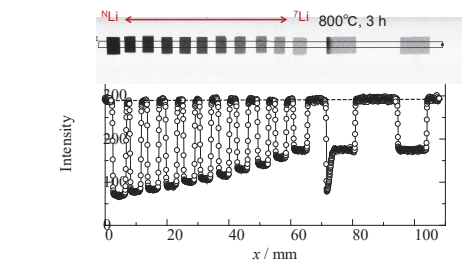
隣のサイトが空孔のときにLiイオンが移動する

Aサイト副格子の相関係数

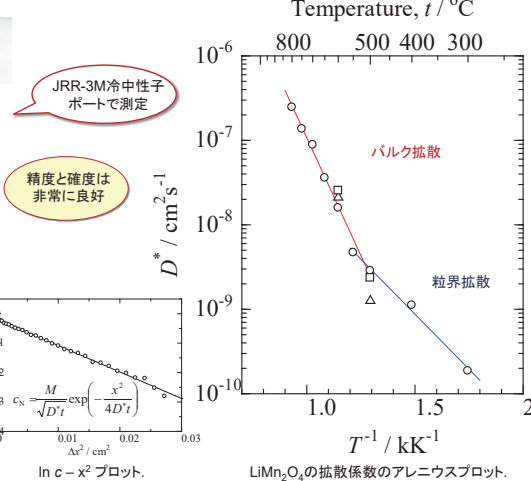
$x = 0.066$

拡散係数のHaven比。

○ LiMn_2O_4 リチウムイオン電池正極材料の拡散係数測定 3)



LiMn_2O_4 拡散試料と標準試料のラジオグラフィー像。



LiMn_2O_4 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

精度と精度は非常に良好

透過強度の対数は同位体濃度と直線関係!

標準試料の透過強度。

拡散試料の同位体プロファイル。

$\ln c - x^2$ プロット。

LATP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コンポジットの拡散係数を測定し、絶縁体分散の効果を明らかにする。

LATP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。

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>

