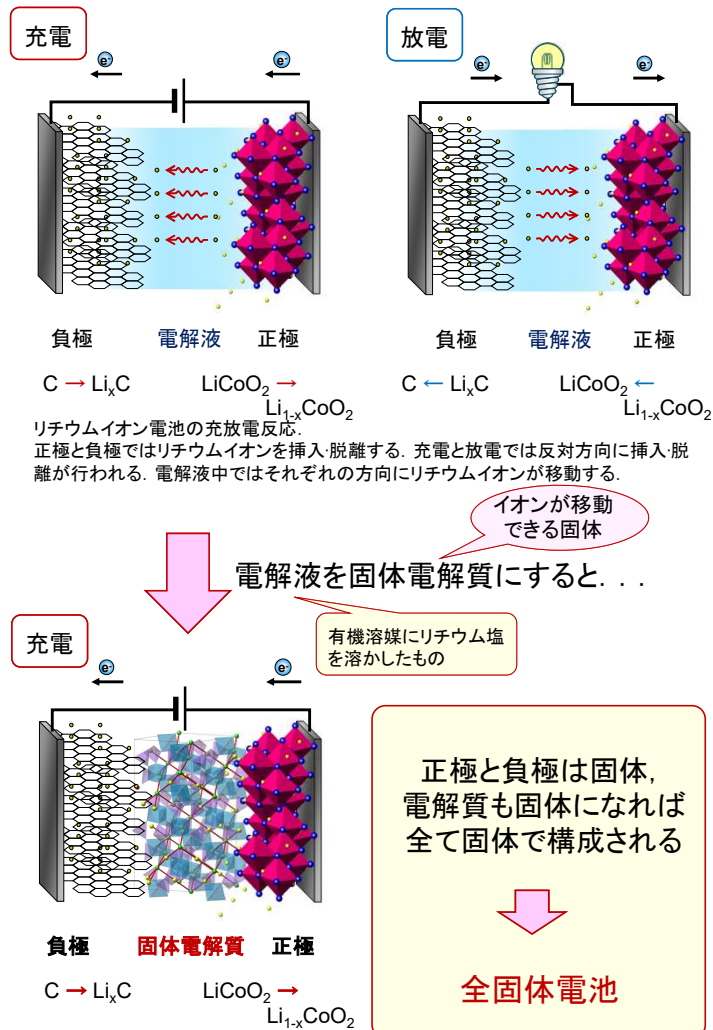


全固体電池と固体電解質ってなに？



全固体電池のメリットは？

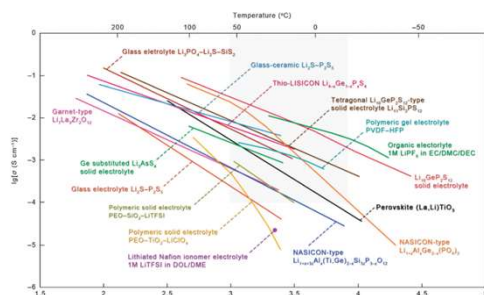
メリット

- ✓ 漏液の心配がない
- ✓ 有機溶媒の引火がない
- ✓ 低温で凍結しない
- ✓ 高温で蒸発しない
- ✓ (高いエネルギー密度を実現可能)

問題点

- × イオン伝導率が低い (固体では液体ほどリチウムイオンが動かない)
- × 電極電解質界面の接触 (液体のように自由な形状ではないので、界面の接触を保つのが難しい)

固体電解質にはどんな材料があるの？



さまざまな固体電解質の電気伝導率。Zhao et al., Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7968.

酸化物系の固体電解質のイオン伝導率は硫化物系に比べて1-2桁高い。充放電反応においては、酸化物系の方が安定。

電池に望まれる性能とは

- ✓ 長時間利用できる (充放電容量が大きい)

電極材料の選択

- ✓ 高電圧を出せる (出力を大きくできる)

電極材料が主役

- ✓ 急速充電ができる, 大電流を取り出せる

電極反応のスピード

電解質内のリチウムの拡散速度

- ✓ 何度も充放電ができる

電極材料が主役

- ✓ 高温下や寒冷地で利用できる

固体電解質は有望

- ✓ 安価に利用できる

電極材料, 電解質, パッケージングの総和

固体中のリチウムイオンの拡散速度は どうやって調べるの？

まずはこれ！

化学拡散

交流電気伝導率測定

電極での電場応答を測定

分極測定

ブロッキング電極を用いて測定

化学分析 (Tubandt法)

リチウムのない材料にリチウムを入れる

NMR (核磁気共鳴)

リチウムのジャンプを検出

^8Li の α 崩壊を利用 (半減期0.83秒)

加速器で ^8Li をつくり, 試料に打ち込む

トレーサー拡散

SIMS (質量分析)

^6Li と ^7Li を質量分析器で区別

中性子ラジオグラフィ

^6Li と ^7Li の分布を中性子の透過像で観測

トレーサーの2次元分布が直接わかる

硫化物系

LGPS型, アルジャルダイト型, ガラスセラミック

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 系

$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 系

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系

酸化物系

ガーネット型, NASICON型, ペロブスカイト型

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 系

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 系

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

中性子の透過像で物質の中身を見る

X線の透過像は

レントゲン



フリー素材: pixabay.com

骨の部分はX線を透過しないので白く見える

中性子の透過像は

中性子ラジオグラフィ

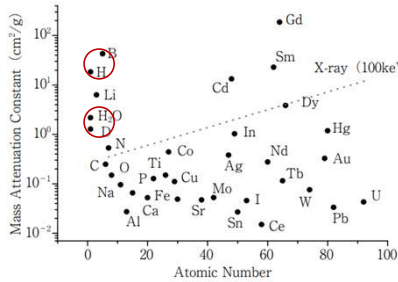


原研 中性子イメージンググループより

水分のある部分が透過しにくいので見える。(ネガ/ポジ逆)

X線は電子と相互作用するので、電子の多い(重い)元素ほどX線を止める。(例: 鉛など)

中性子は原子核と相互作用するので、原子番号とは無関係、同位体によっても異なる。



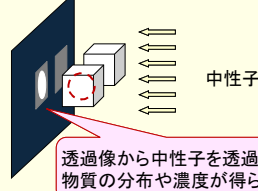
中性子とX線の質量減衰係数

山形豊, 精密工学会誌, 79, 805 (2013).

水素, ホウ素, リチウムなどの軽い元素でも中性子をよく止める

水素 H と重水素 D でも減衰係数は異なる。

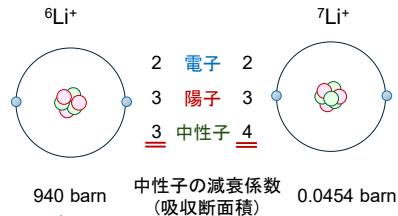
中性子ラジオグラフィ



透過像から中性子を透過しにくい物質の分布や濃度が得られる。

リチウムイオンのトレーサー拡散

安定同位体⁶Liおよび⁷Liを用いた

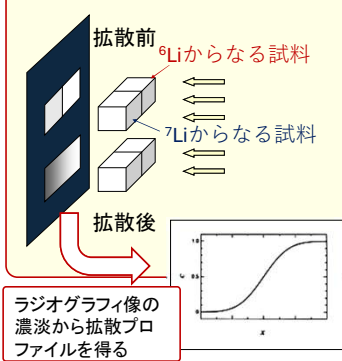


ほとんど吸収!

ほとんど透過!

片側から⁶Liトレーサーを拡散させても同様に拡散係数を求めることができる

$$c = \frac{M}{\sqrt{\pi D^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right)$$



Fickの式の解と比較して, 拡散係数を得る

$$c(x, t) = \frac{c'}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^* t}}\right) \right]$$

中性子実験はどこで行うの?

J-PARC



日本原子力開発機構 JRR-3



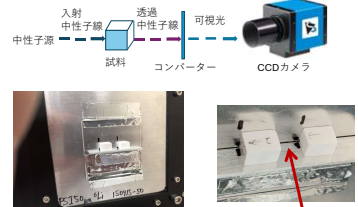
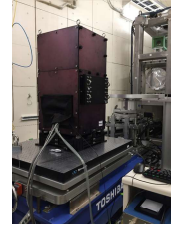
加速器を使ったパルス中性子

原子炉から出る定常中性子

いずれも茨城県東海村に設置

他にも京大炉(熊取)などいくつか存在。

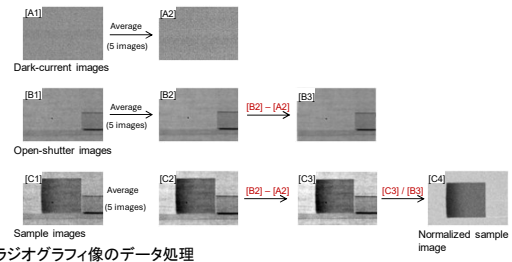
中性子ラジオグラフィによる拡散測定の実験



J-PARC BL22のビームホールと試料周りの写真。原研JRR-3 CNRFでも基本的に同様の構成



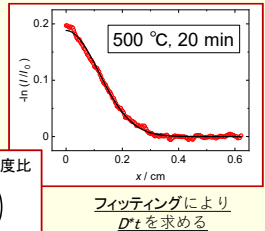
JRR-3 CNRFは冷中性子が使えらるので, 高コントラストの撮像が可能



• Fickの式の解
 $c = \frac{M}{\sqrt{\pi D^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right)$
• Lambert-Beerの法則
 $\epsilon l c = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$

界面からの位置xにおける中性子の強度比

$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{M \epsilon l}{\sqrt{\pi D^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right)$$



フィッティングにより D*t を求める

室温の拡散係数は測定できるの?

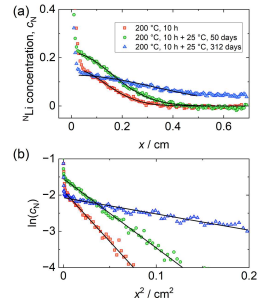
Fickの第2法則の解

$$c = \frac{M}{\sqrt{4\pi D^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right)$$

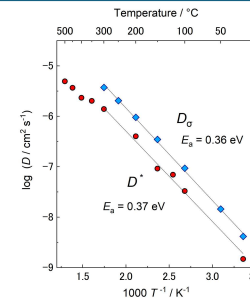
拡散プロファイルは, 最初の塗布量に依存するMが一定なら, D*tのみの関数。

200°Cで時間 t だけ拡散させたプロファイルは, 25°Cで (D₂₀₀ / D₂₅)t だけ拡散させたプロファイルに相当。

差をとれば, 25°Cで拡散させた D*t の値が得られる。



動きやすさ(拡散係数)を測ってほしい?



同じサンプルを用いて測定した電気伝導率のデータを, Nernst-Einsteinの式を用いて, 導電率拡散係数に変換。

$$D_\sigma = \frac{\sigma}{n(Ze)^2} k_B T$$

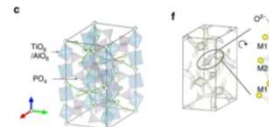
活性化エネルギーはほぼ一致。

トレーサー拡散係数D*と導電率拡散係数D_σの比: Haven比H_R。

孤立した空孔拡散の場合は, 相関因子fに相当。

$$H_R = \frac{D^*}{D_\sigma} = 0.40$$

近年は ab initio molecular dynamics (AIMD) で複雑な解析ができるようになってきた。



AIMDで concerted migration model をベースとしてHaven比を導出

$$H_R = 1 / 2.1 = 0.48$$

実験値の 0.40 にかなり近い

X. He et al. Nat. Commun. 8 (2017) 15893.

足を運んでいただきありがとうございました。

さらなる情報はこちらまで。

高井茂臣 <stakai@energy.kyoto-u.ac.jp>