

# 絶縁体分散リチウムイオン伝導体 の開発とリチウム拡散

(京大エネルギー科学研究科) 植松 将慶  
高井 茂臣, 藪塚 武史, 八尾 健

## ○ 発表概要

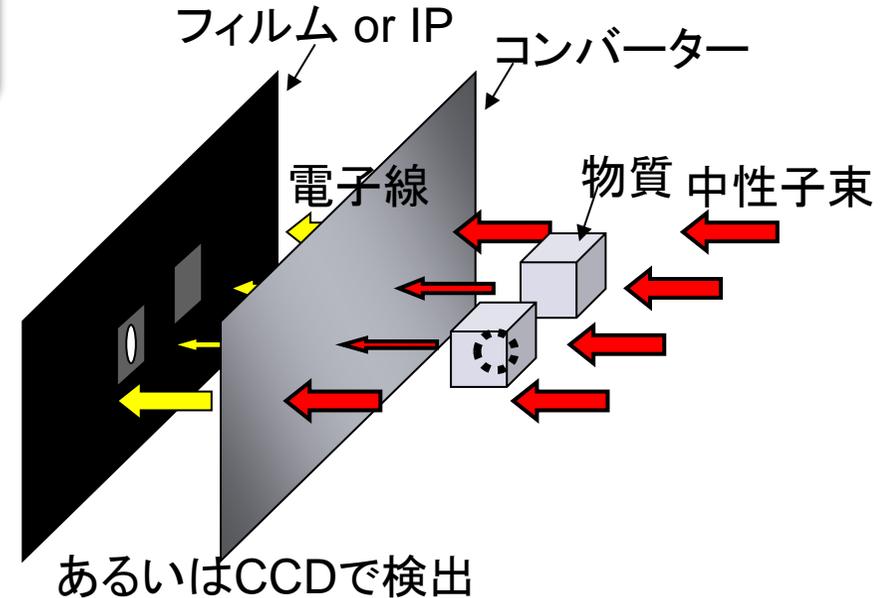
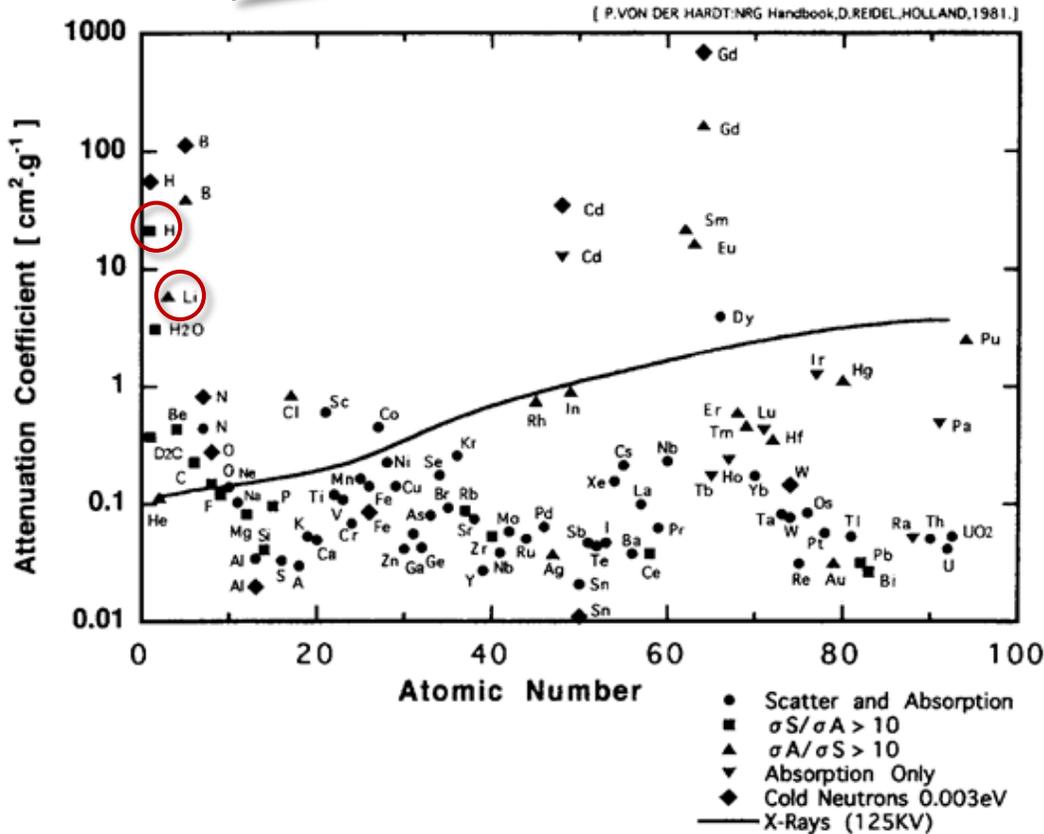
中性子ラジオグラフィーを用いたリチウム拡散係数の測定  
スピネル型およびペロブスカイト型固体電解質  
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>リチウム電池正極材料

NASICON型リチウムイオン伝導体LATPの絶縁体分散による  
イオン伝導率の向上  
LaPO<sub>4</sub>分散粒子の形成と絶縁体分散効果

LATPの拡散係数の推定とラジオグラフィー実験  
LATPのラジオグラフィー実験に向けて

# 中性子ラジオグラフィーによるHやLiの検出

中性子減衰係数は原子番号とは無関係。  
同位体によっても異なる。

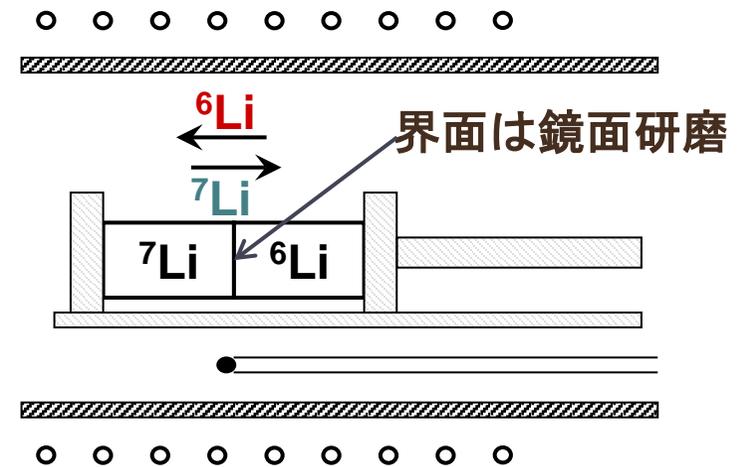
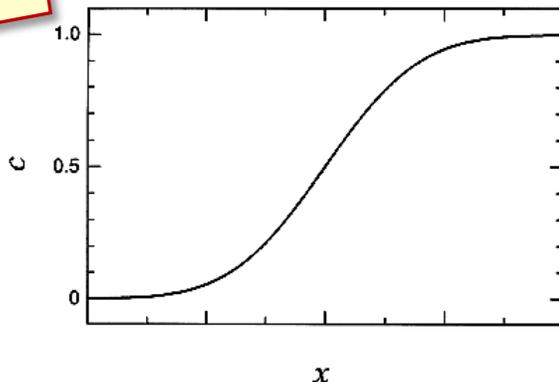
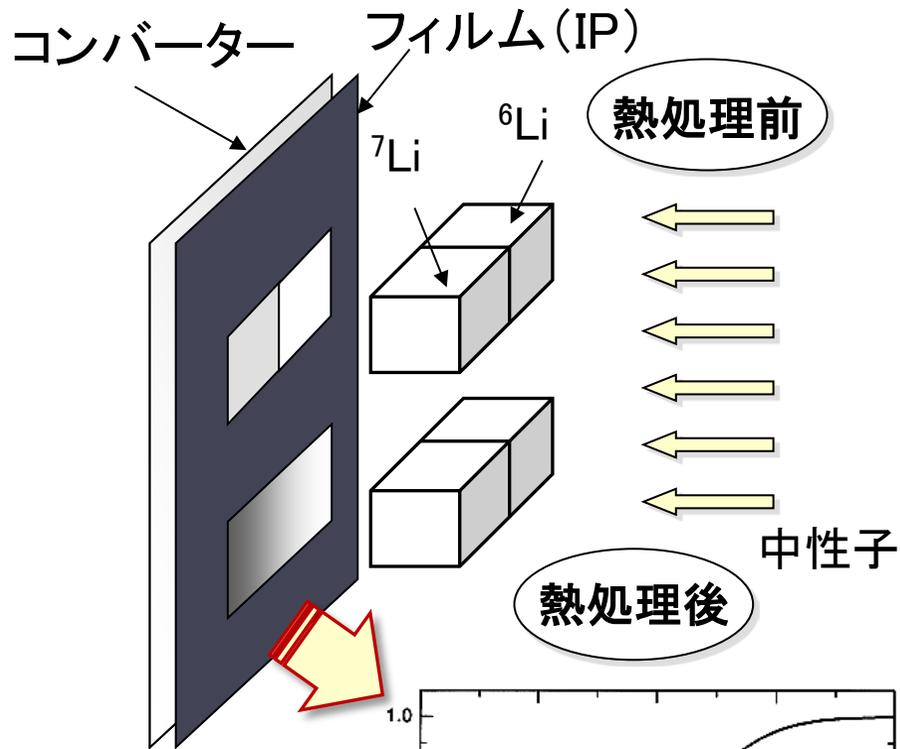


## 応用例:

構造材料の欠陥, 植物の水分の分布,  
エンジンの燃料の分布,  
燃料電池の水の分布, リチウム電池のLi,  
水素吸蔵合金中のHの分布

# 中性子ラジオグラフィーによる同位体拡散測定

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



それぞれ ${}^6\text{Li}$ および ${}^7\text{Li}$ からなる固体電解質で拡散対を形成し、張り合わせて高温で保持

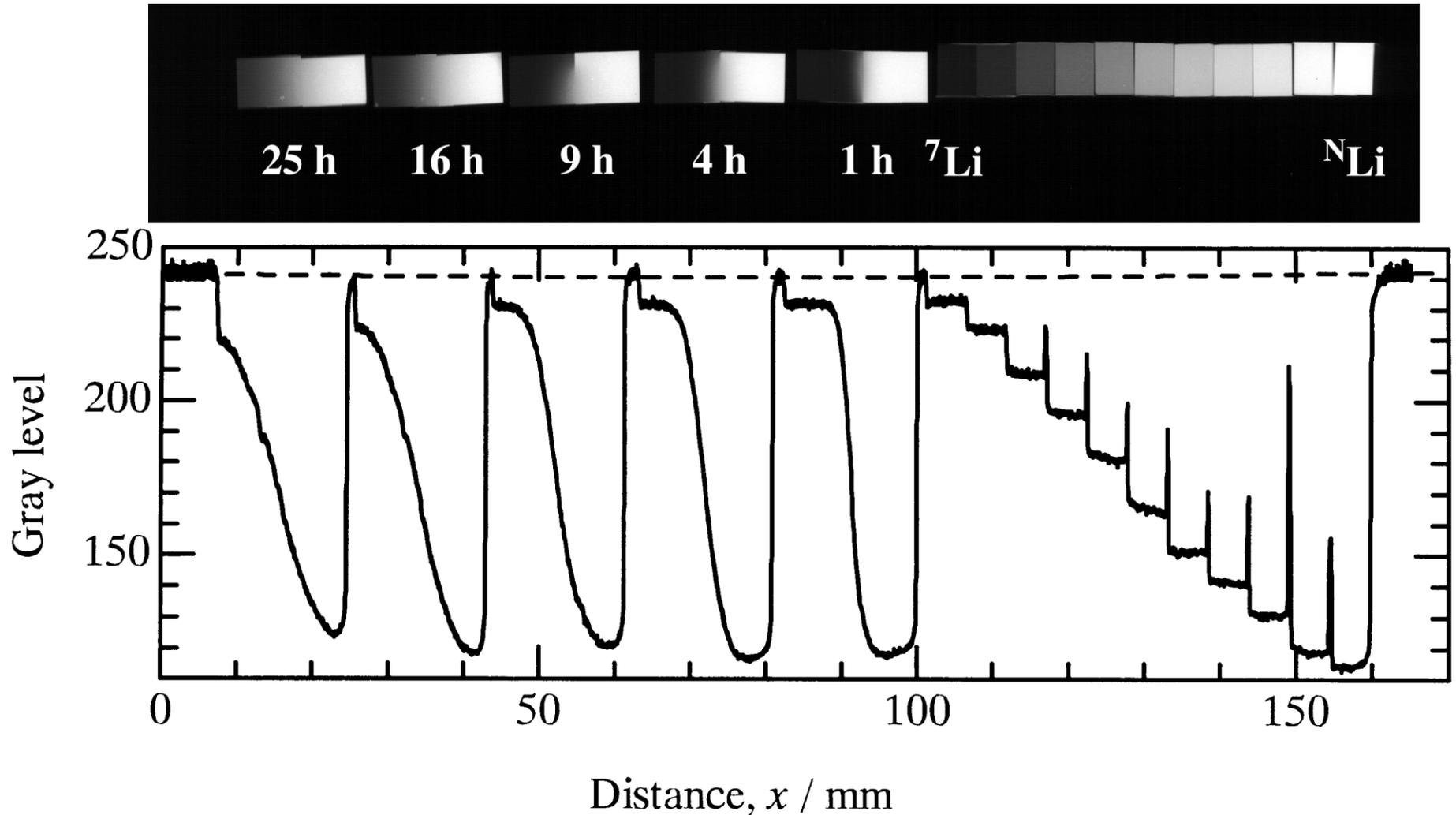
標準試料と比較

➡ フィルムの黒化度を同位体濃度に変換

濃度プロファイルをFickの式の解でフィッティング

➡ 拡散係数の導出

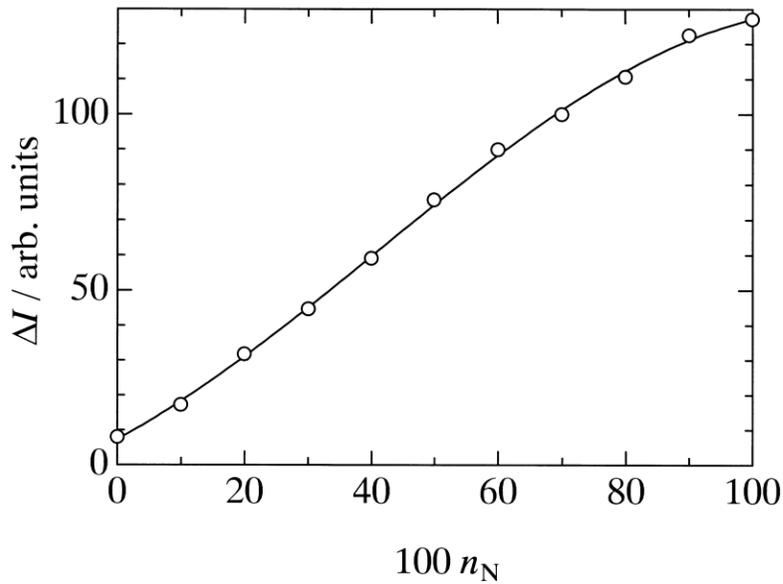
○  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  拡散対のNR像



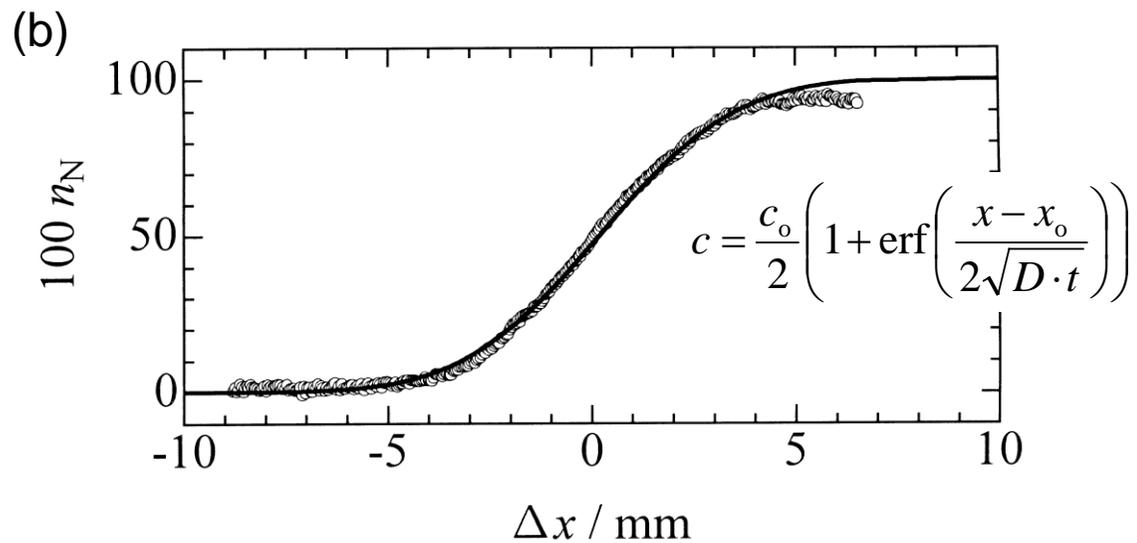
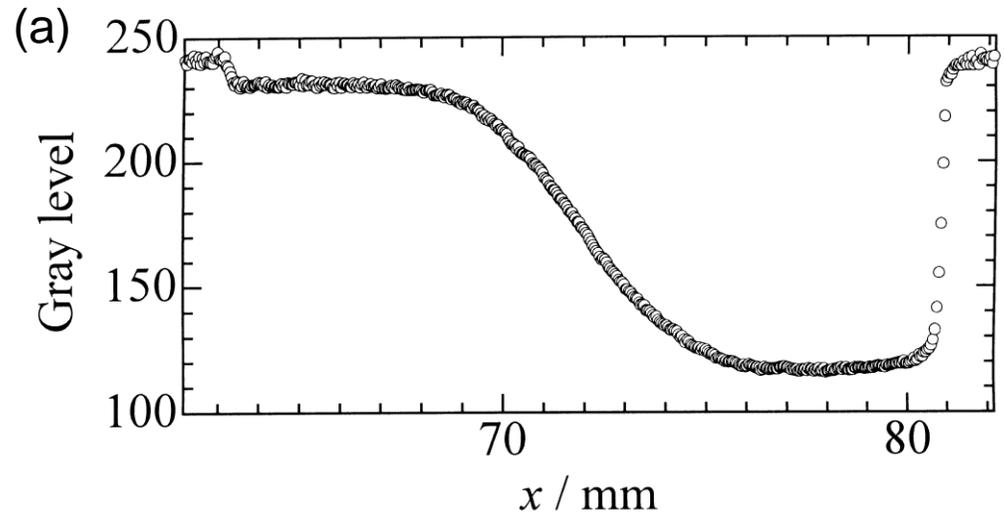
拡散温度: 880°C, 拡散時間: 1, 4, 9, 16, 25時間.

# ○ $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 拡散対のNR像の解析

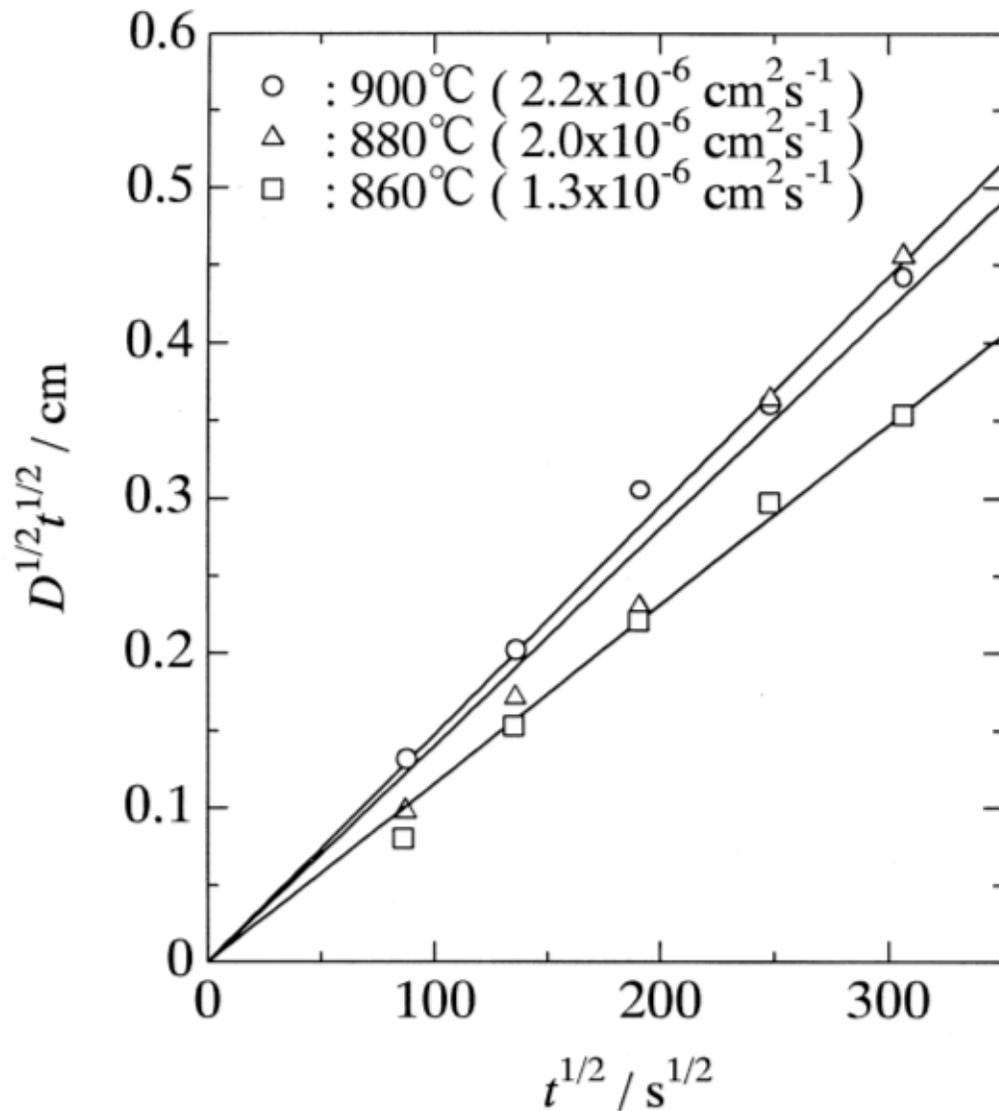
880°C for 4 h



標準試料から得られた黒化度の  
同位体濃度依存性



# ○ $D^{1/2}t^{1/2} - t^{1/2}$ プロット



傾きが  $\sqrt{D^*}$

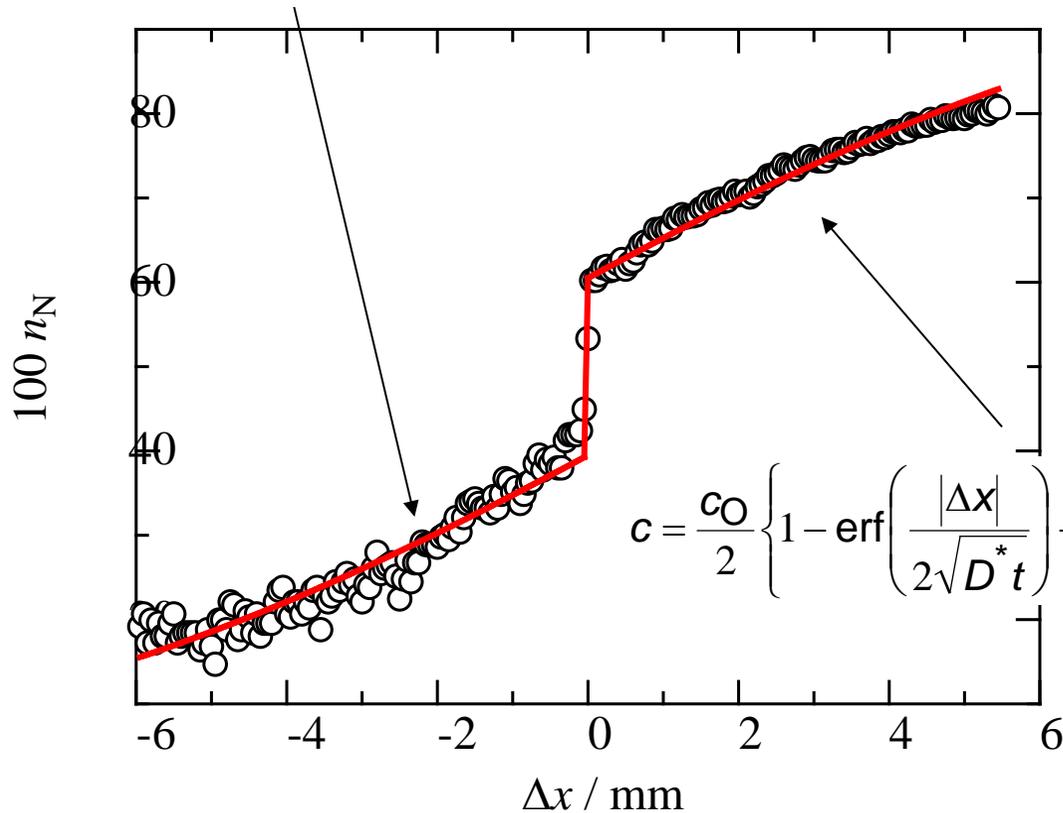
⇒  $D^*$ を導出

1点ずつ別々の拡散対

S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 165.

# ○ LISICON拡散対の同位体プロファイル

$$c = \frac{c_O}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{\Delta x}{2\sqrt{D^* t}} \right) + \exp \left( \frac{2ht(\Delta x + 2ht)}{D^* t} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{\Delta x + 4ht}{2\sqrt{D^* t}} \right) \right\}$$



$$c = \frac{c_O}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{|\Delta x|}{2\sqrt{D^* t}} \right) - \exp \left( \frac{2ht(|\Delta x| + 2ht)}{D^* t} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{|\Delta x| + 4ht}{2\sqrt{D^* t}} \right) \right\}$$

# ○ ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体



$$0 \leq x \leq 0.166$$

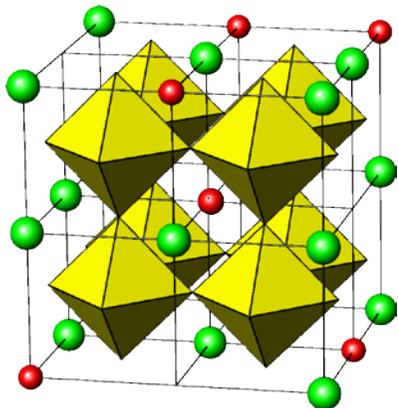
Liが無い

Aサイトが完全に占有

ペロブスカイト型構造 ( $\text{ABO}_3$ )

導電率は室温で  $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$

リチウムイオン伝導性酸化物では最高

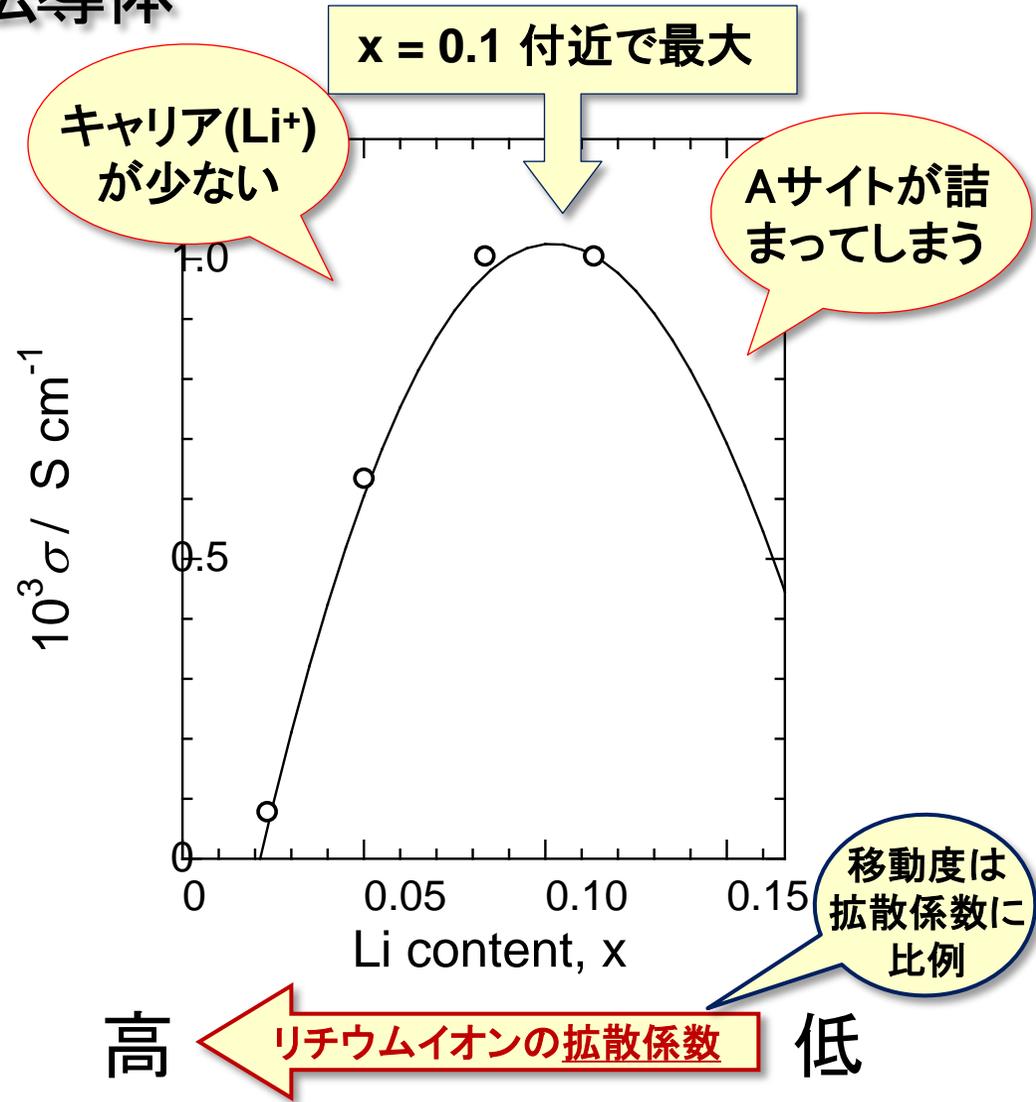


欠陥ペロブスカイト型構造

● : La

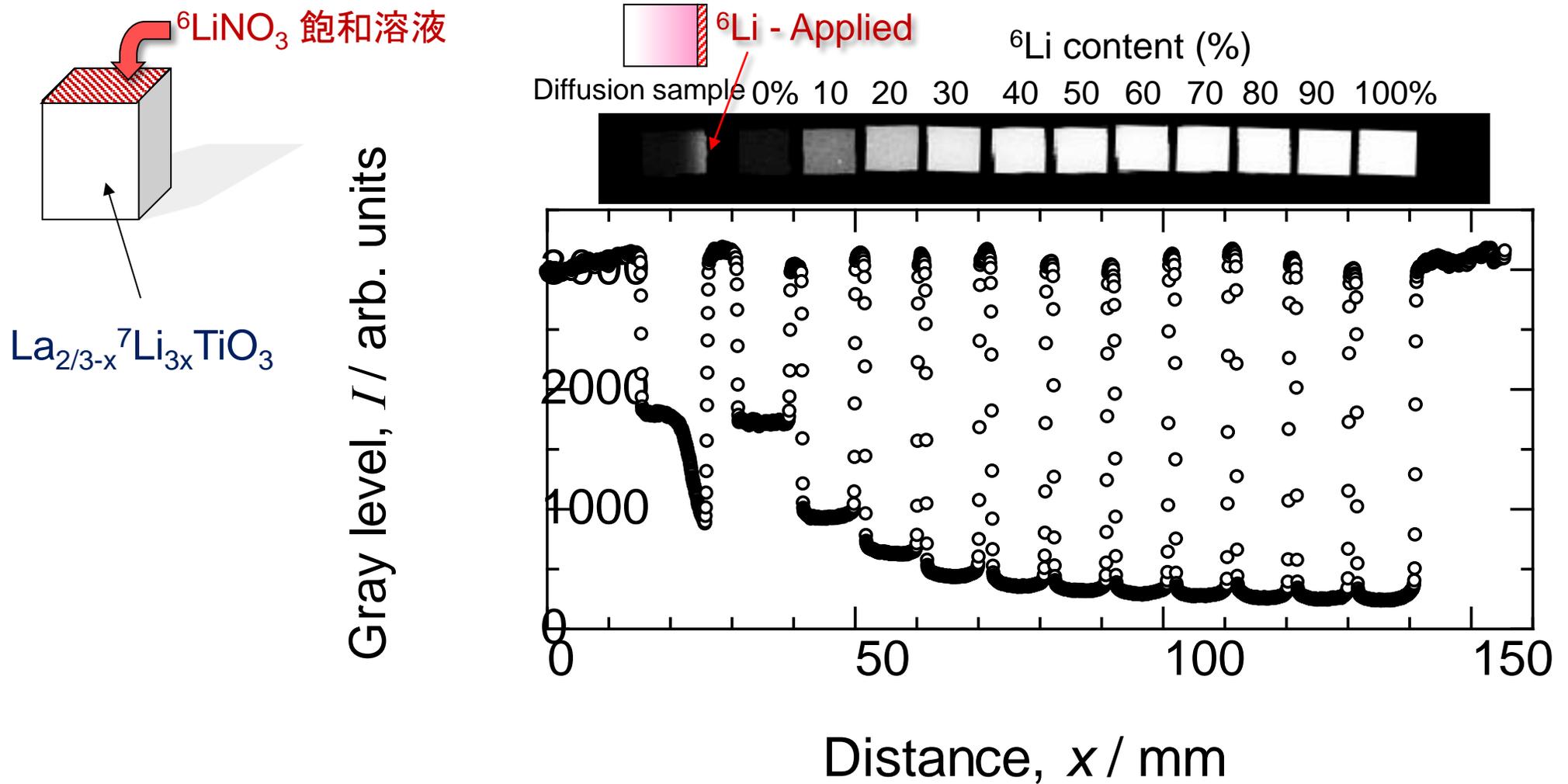
● : Li

LiイオンはAサイト中の空孔を介して移動



Electric conductivity of  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  at 300K.  
After Inaguma et al. (1994).

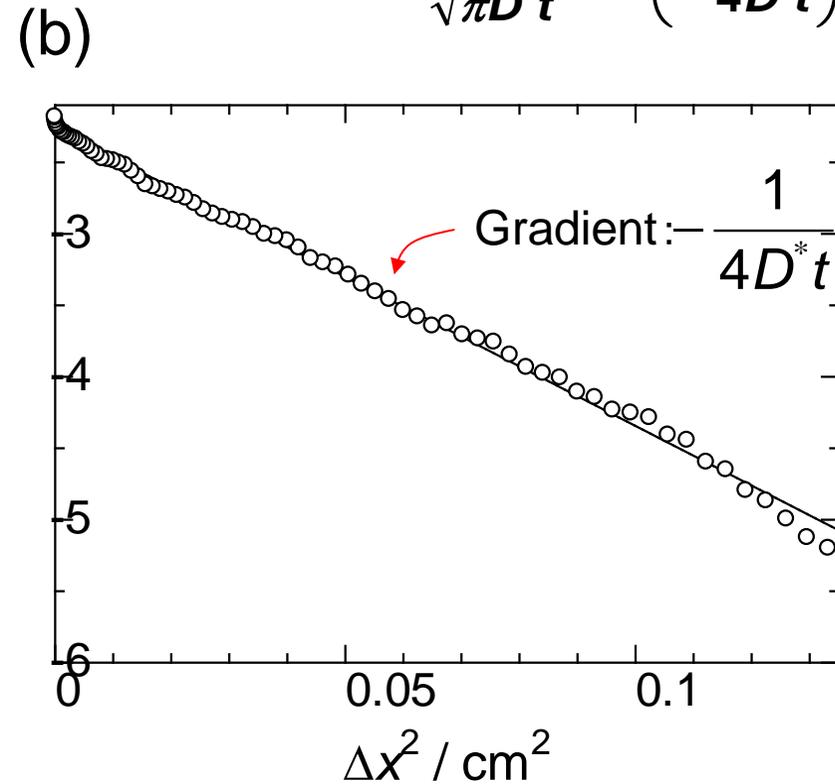
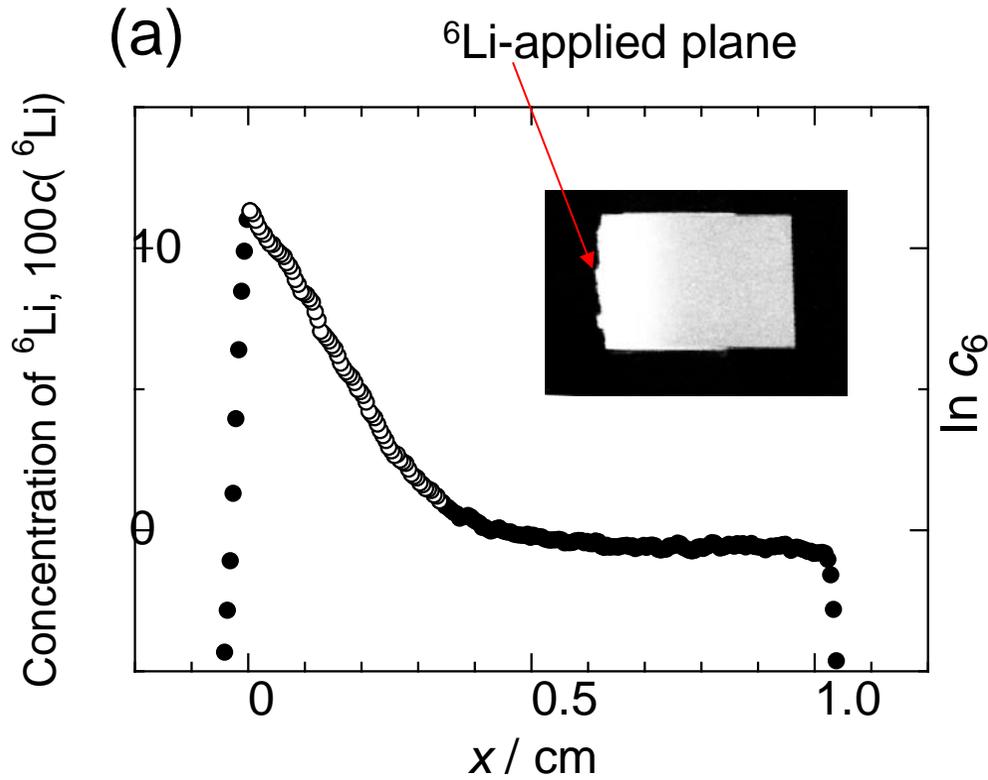
# ○ 中性子ラジオグラフィー像と透過強度



NR image and numerical gray level for standard samples and diffusion sample of  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.117$ ) annealed at  $350^\circ\text{C}$  for 3.0 h. The  ${}^N\text{Li}$  ratios to the total lithium content ( ${}^N\text{Li} / ({}^N\text{Li} + {}^7\text{Li})$ ) were indicated above the NR image.

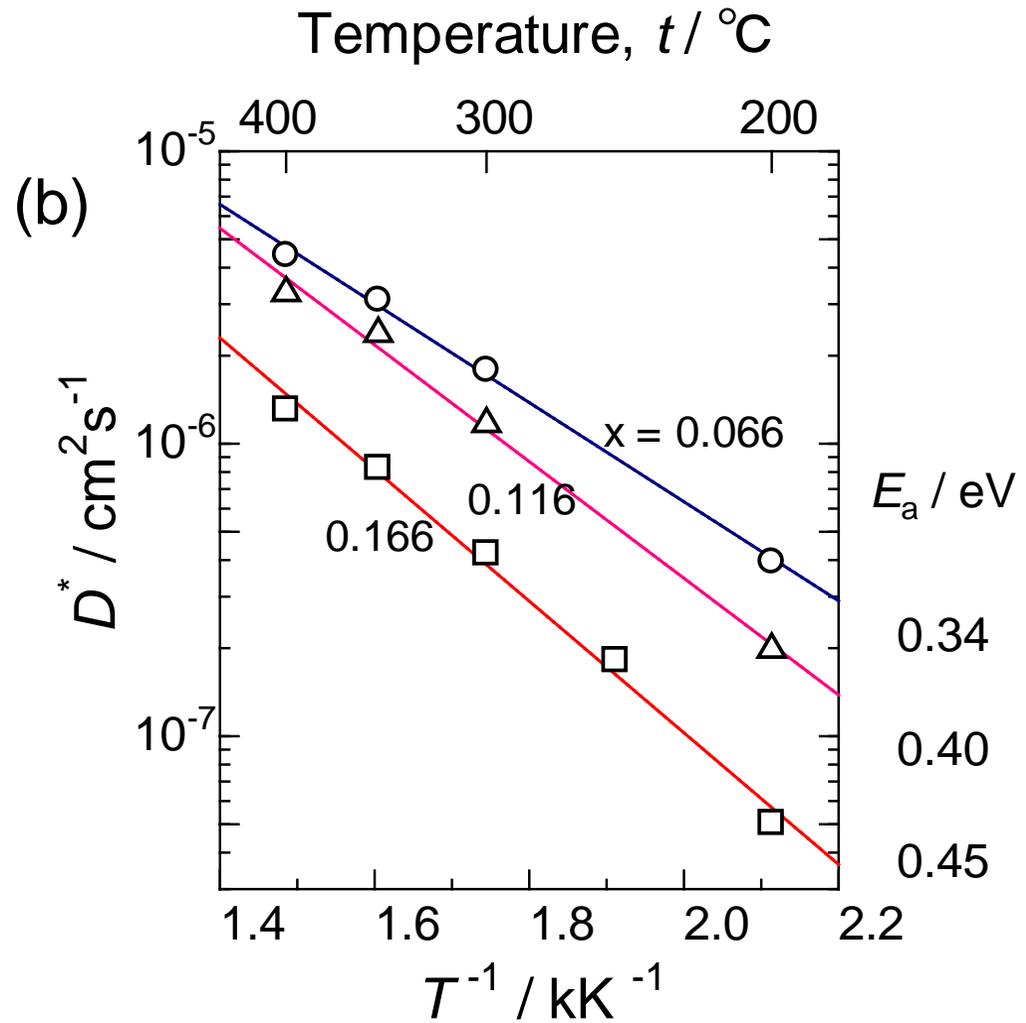
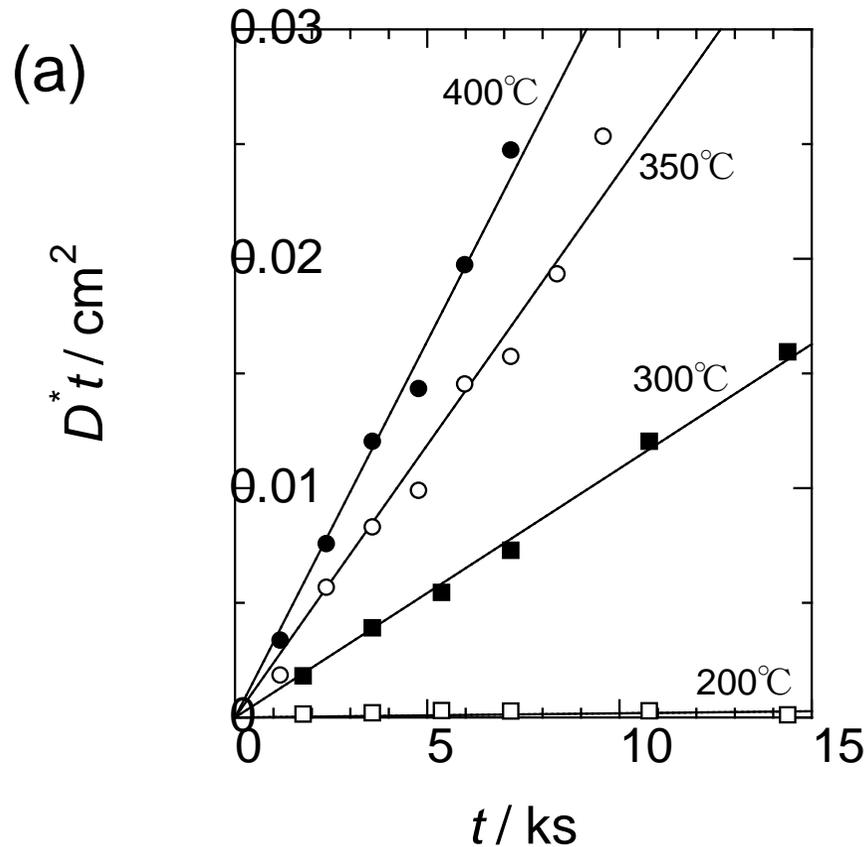
# ○ 同位体濃度プロファイル

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



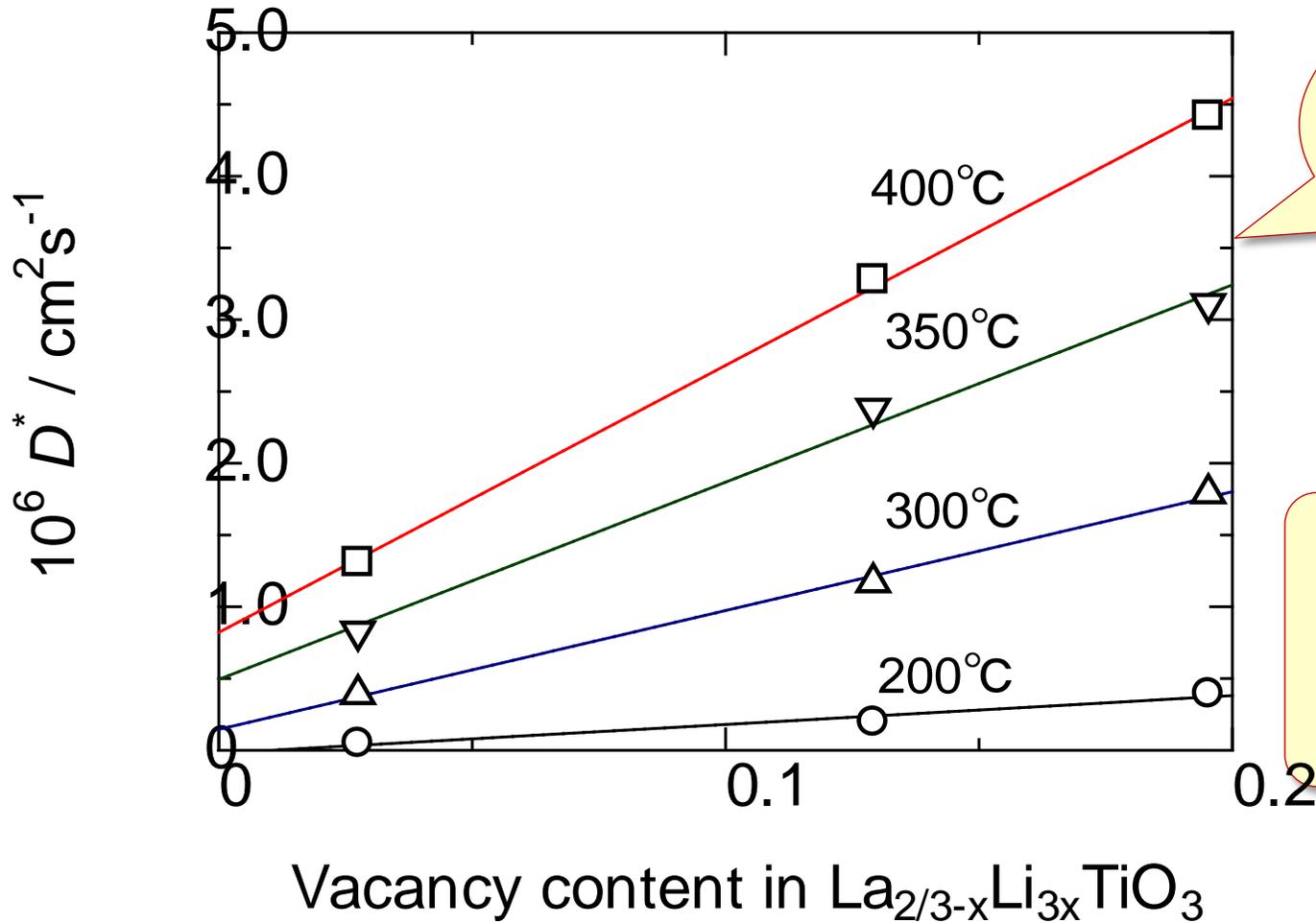
(a)  ${}^6\text{Li}$  concentration profile of  ${}^6\text{LiNO}_3$ -smeared  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.117$ ) diffusion sample annealed at  $300^\circ\text{C}$  for 3 h. The corresponding NR image is put in the inset.  
 (b)  $\ln c({}^6\text{Li}) - \Delta x^2$  plots.

# ○ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ の拡散係数



(a)  $D^*t$  plots against the actual annealing time for  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$  ( $x = 0.117$ ) diffusion samples. (b) Arrhenius plots of the diffusion coefficient of  $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ .

# ○ 拡散係数のAサイト空孔濃度依存性

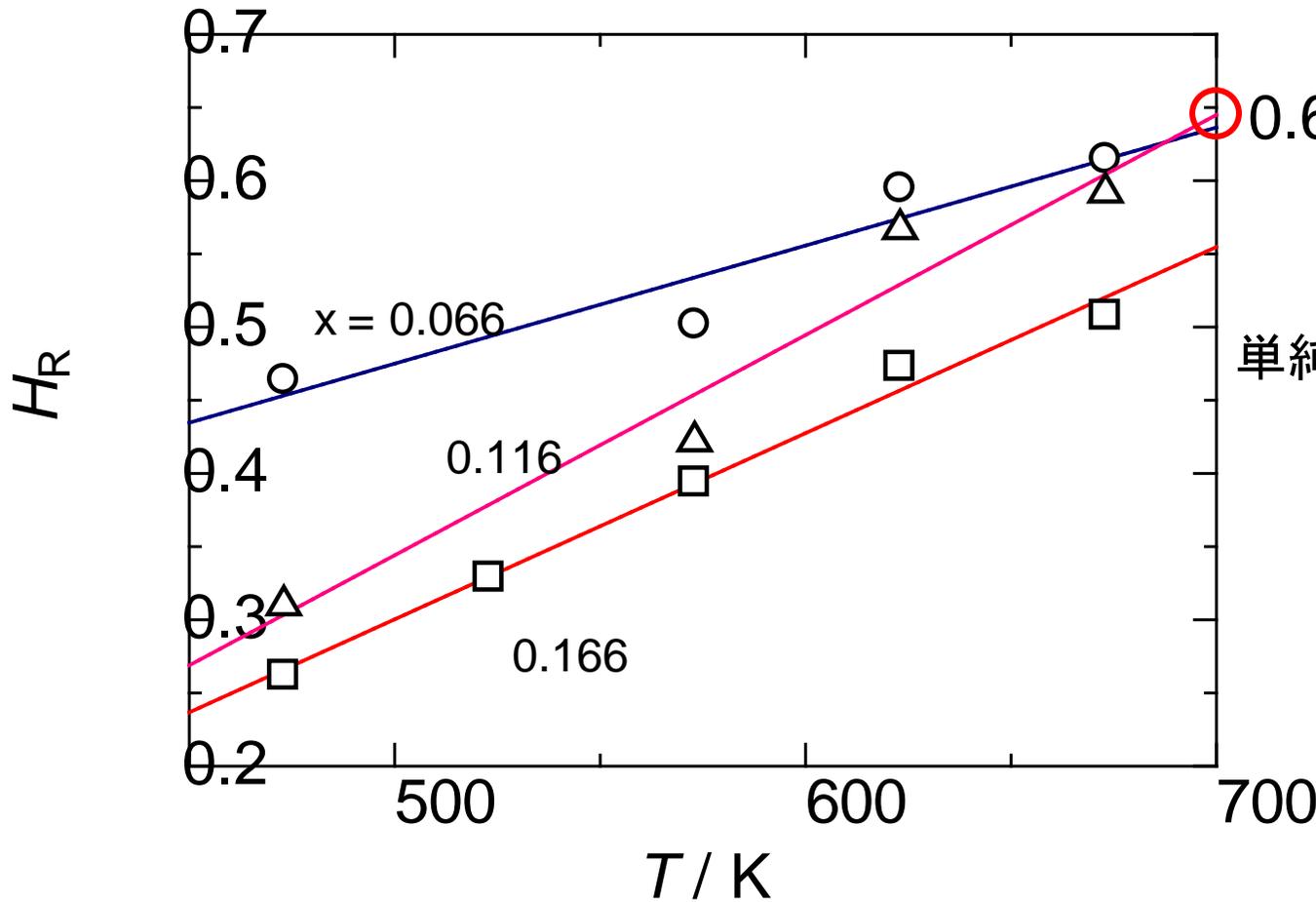


拡散係数が  
Aサイト空孔濃度に  
ほぼ比例

隣のサイトが空いて  
いるときにリチウム  
イオンが移動する

# ○ $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ の Haven 比

Nernst-Einstein の関係



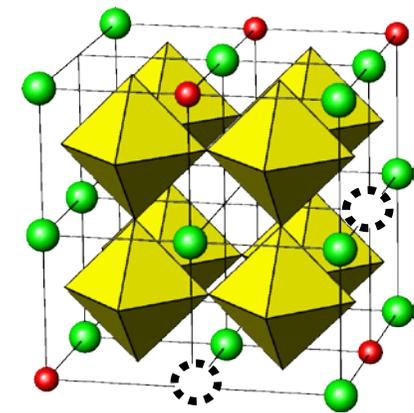
$$D_\sigma = \frac{k_B \cdot T}{n \cdot (Z \cdot e)^2} \sigma$$

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

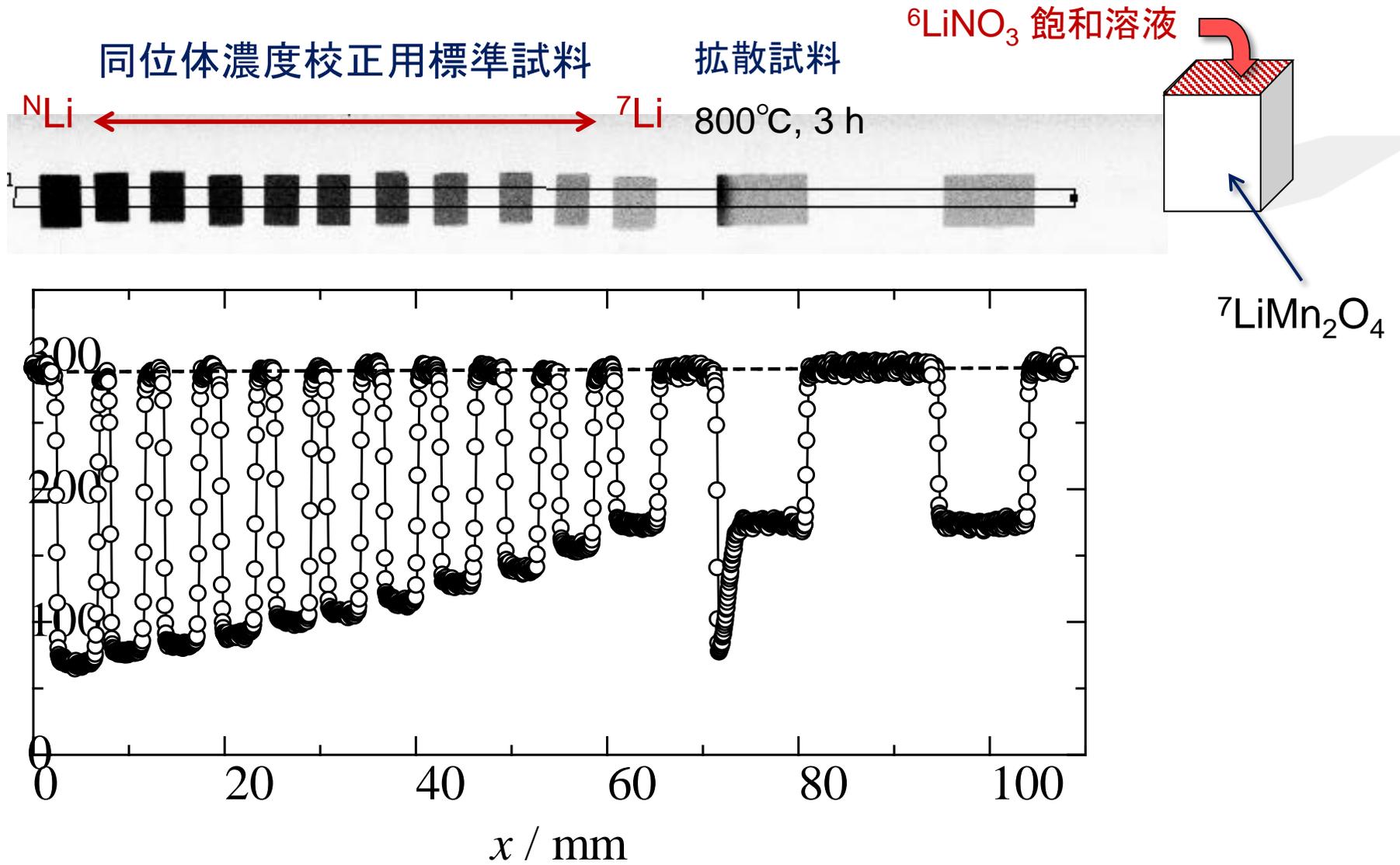
トレーサー  
拡散係数

化学拡散係数

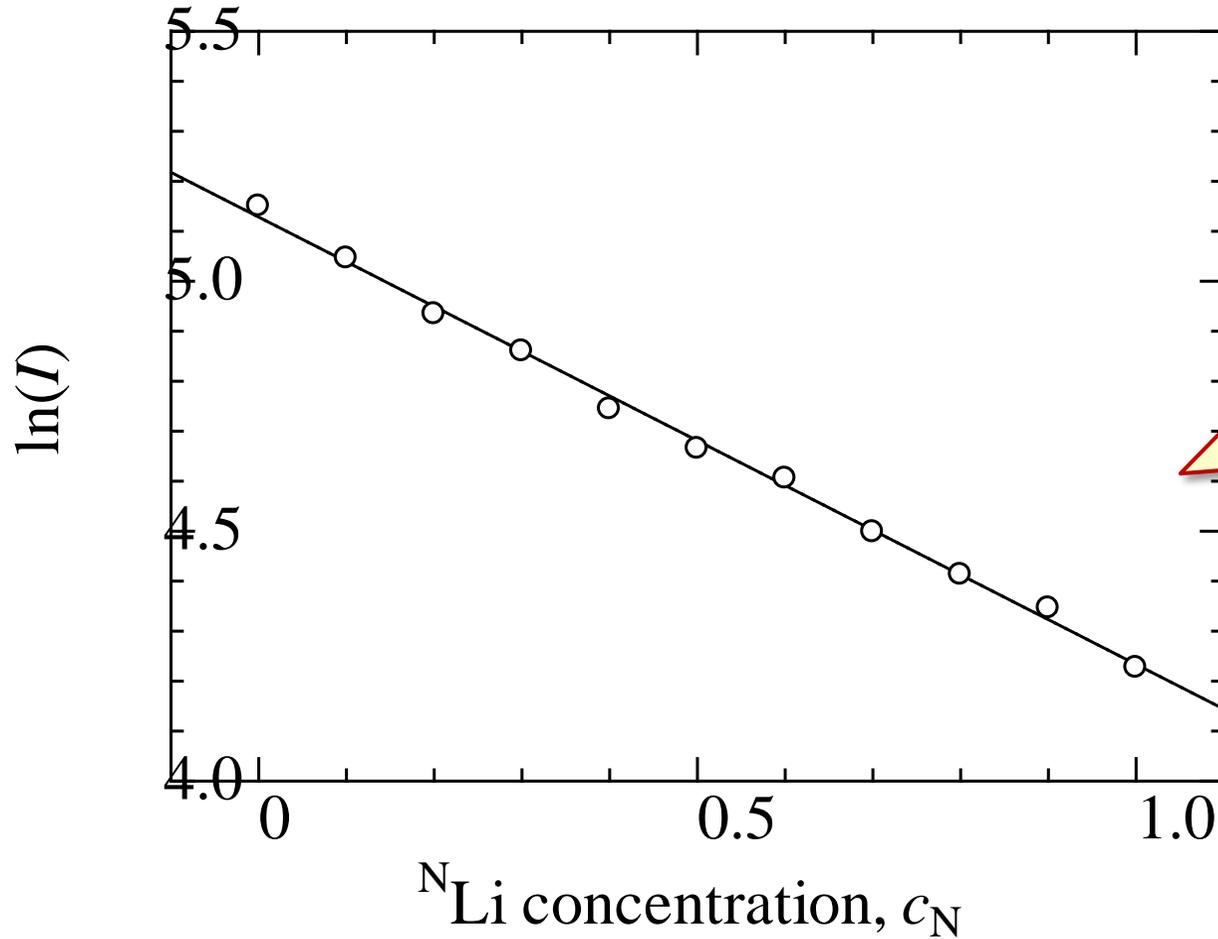
単純立方格子の  
計算値



# ○ 中性子ラジオグラフィー像と透過強度 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )



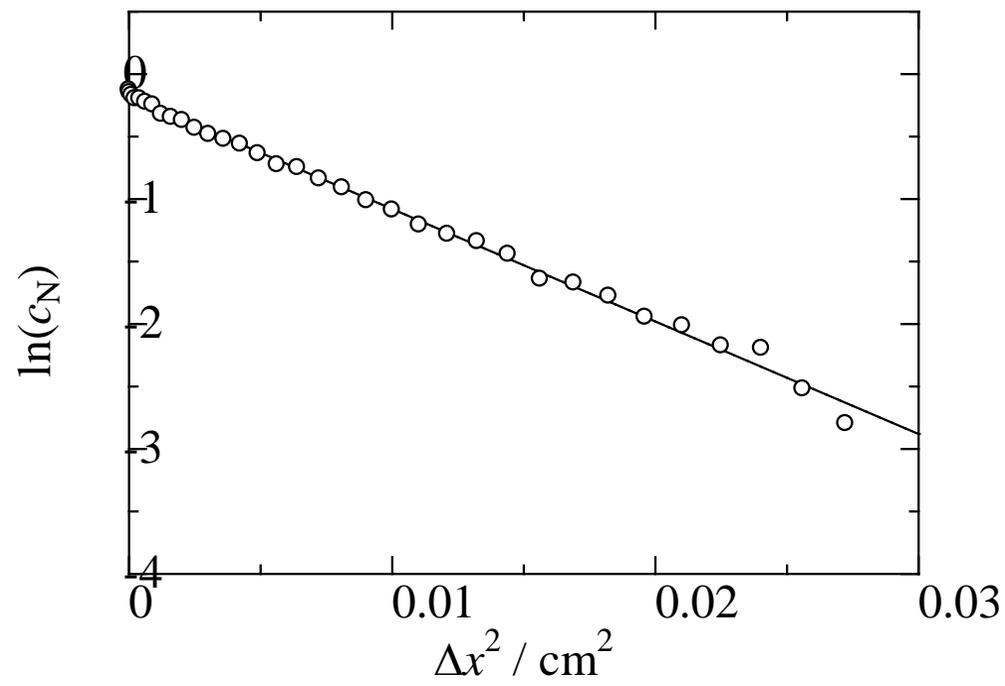
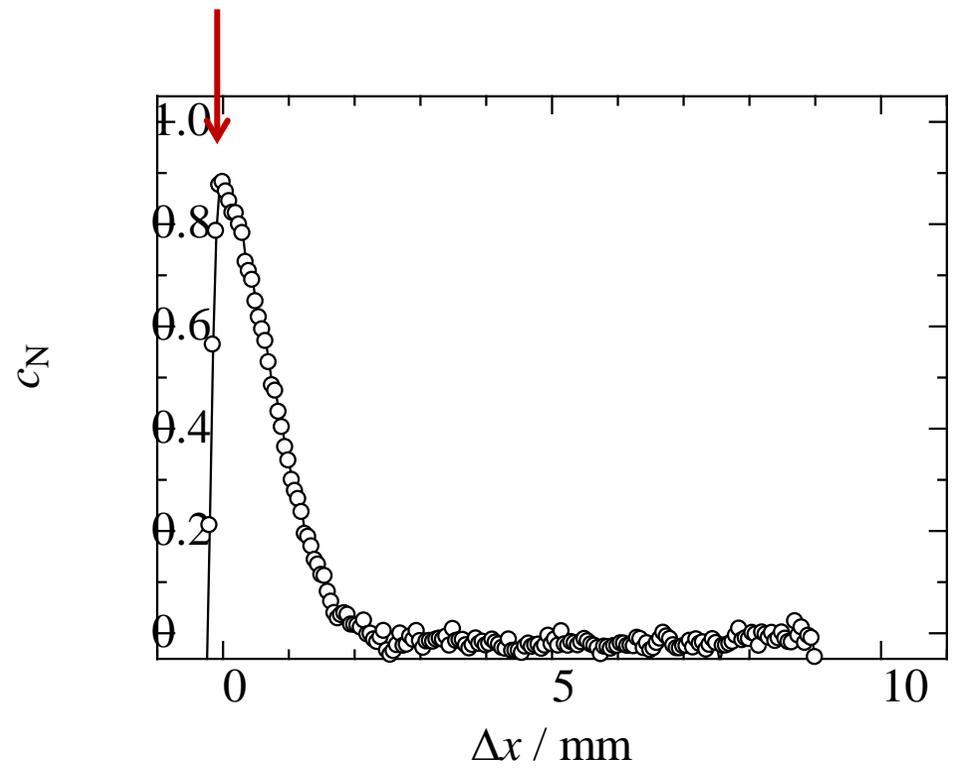
## ○ 同位体濃度校正曲線



透過強度の対数は  
同位体濃度と  
直線関係!

# ○ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の拡散プロファイル (800°C, 3 h)

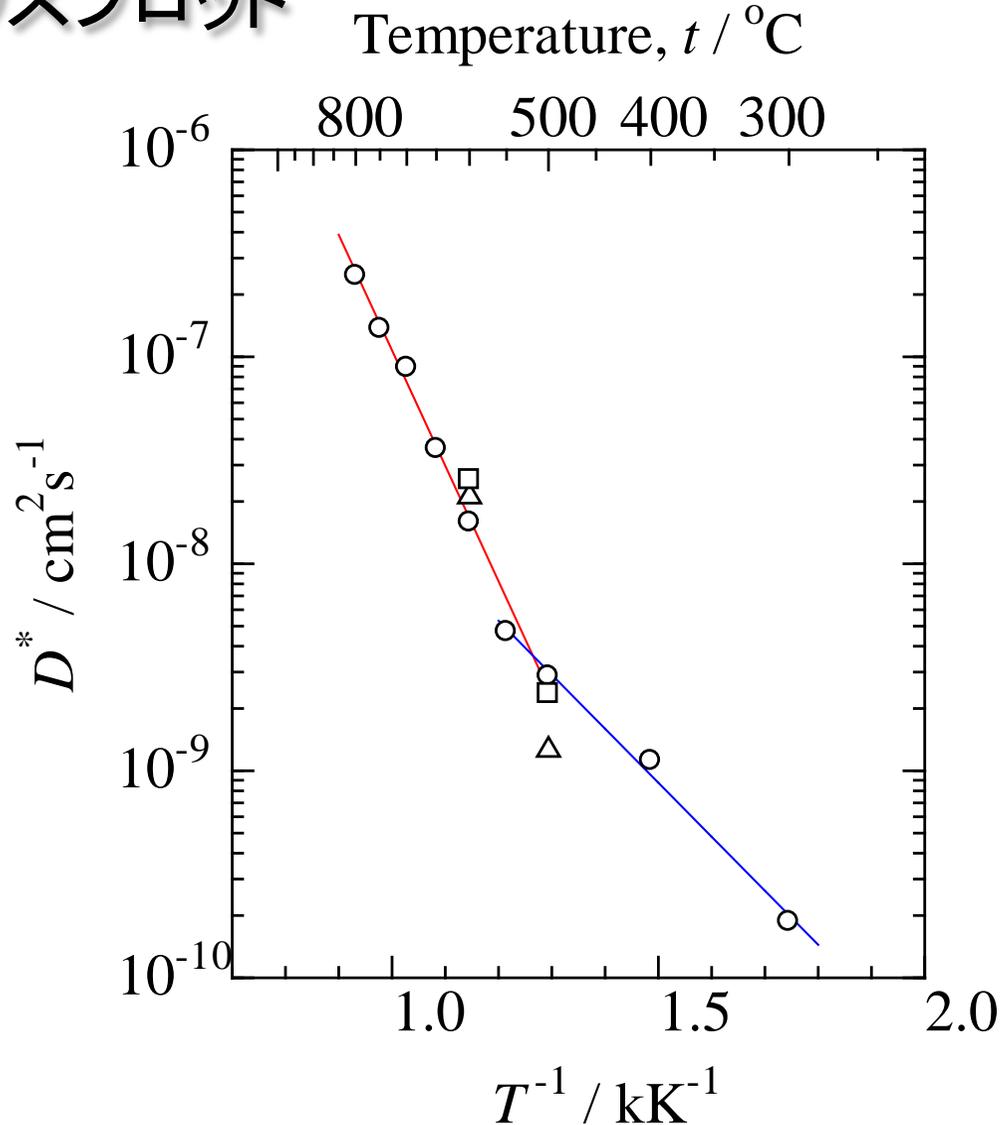
$^6\text{Li}$ 塗布面



Fickの式の解

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

○  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のトレーサー拡散係数の  
アレニウスプロット



バルク拡散

粒界拡散

S. Takai, K. Yoshioka, H. Iikura,  
M. Matsubayashi, T. Yao, T. Esaka,  
Solid State Ionics, 256, pp. 93-96,  
2014.

## ○ 発表概要

中性子ラジオグラフィーを用いたリチウム拡散係数の測定  
スピネル型およびペロブスカイト型固体電解質  
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>リチウム電池正極材料

NASICON型リチウムイオン伝導体LATPの絶縁体分散による  
イオン伝導率の向上  
LaPO<sub>4</sub>分散粒子の形成と絶縁体分散効果

LATPの拡散係数の推定とラジオグラフィー実験  
LATPのラジオグラフィー実験に向けて

# ○ 無機固体電解質

(ex. リチウムイオン伝導性無機固体材料 [1])

## 硫化物系

- イオン伝導性
- 低い粒界抵抗
- ×大気安定性

## 酸化物系

- 大気安定性
- ×粒界抵抗の低減が難しい

Composition	Conductivity at 25 °C / Scm <sup>-1</sup>
$\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.77}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$1.2 \times 10^{-2}$
$57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$	$2.0 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	$7.0 \times 10^{-4}$
$\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{2.94}$	$1.4 \times 10^{-3}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$3.0 \times 10^{-4}$



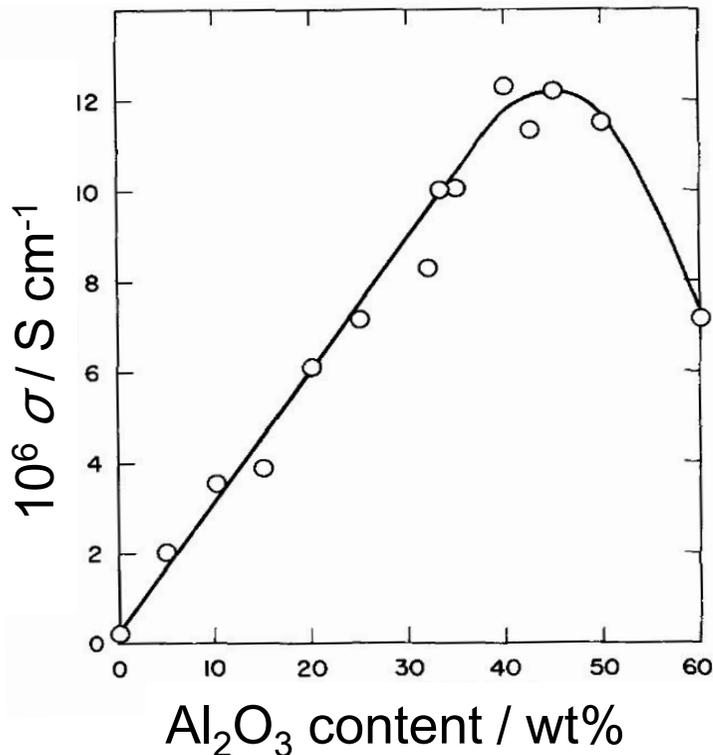
酸化物系固体電解質の導電率を向上を目指す。

[1] R. Kanno *et al.*, *Nature Materials* 10, 682–686 (2011).  
M. Tatsumisago *et al.*, *Solid State Ionics* 78, 269-273 (1995).  
H. Aono *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 4, 1023-1027 (1990).  
M. Itoh *et al.*, *Solid State Ionics* 1, 203-207 (1994).  
M. Murugan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 7778 –7781 (2007).

## ○ 絶縁体分散効果

固体電解質中に絶縁体粒子を分散させることで  
イオン伝導率が1桁程度上昇する。[2]

(ex. LiI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiBr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)



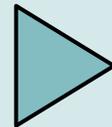
Conductivity of the LiI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolyte  
as a function of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content at 25°C[2]

他にも

LiI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiBr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など

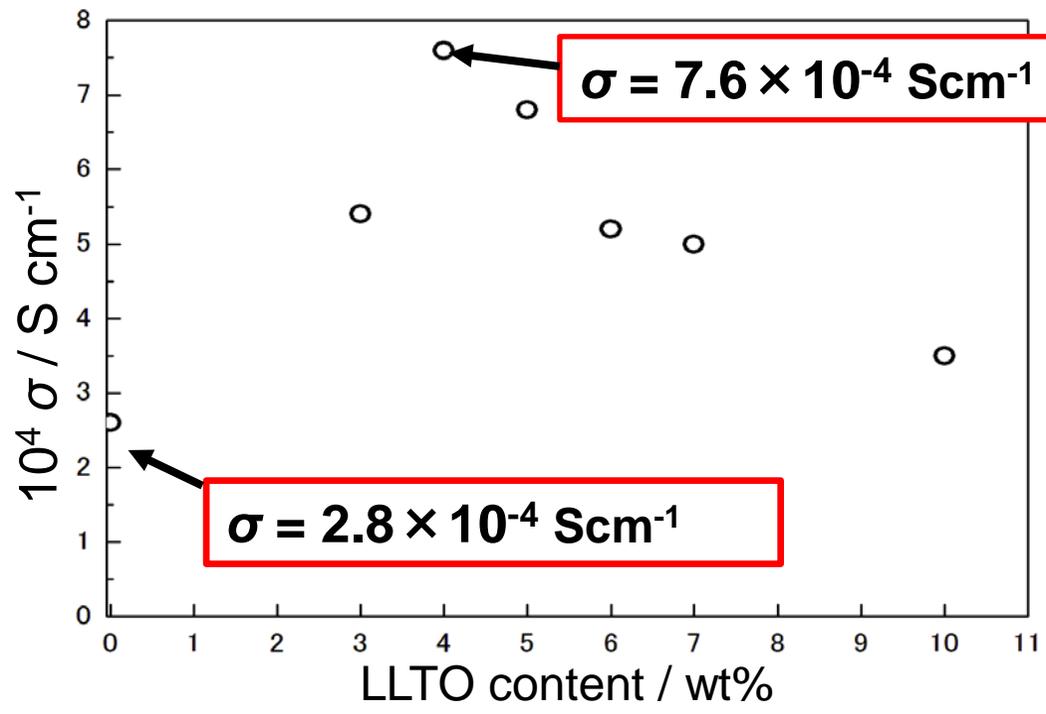
ハロゲン化物の系がよく知られているが、  
酸化物系での報告は未だ少ない

当研究室では、

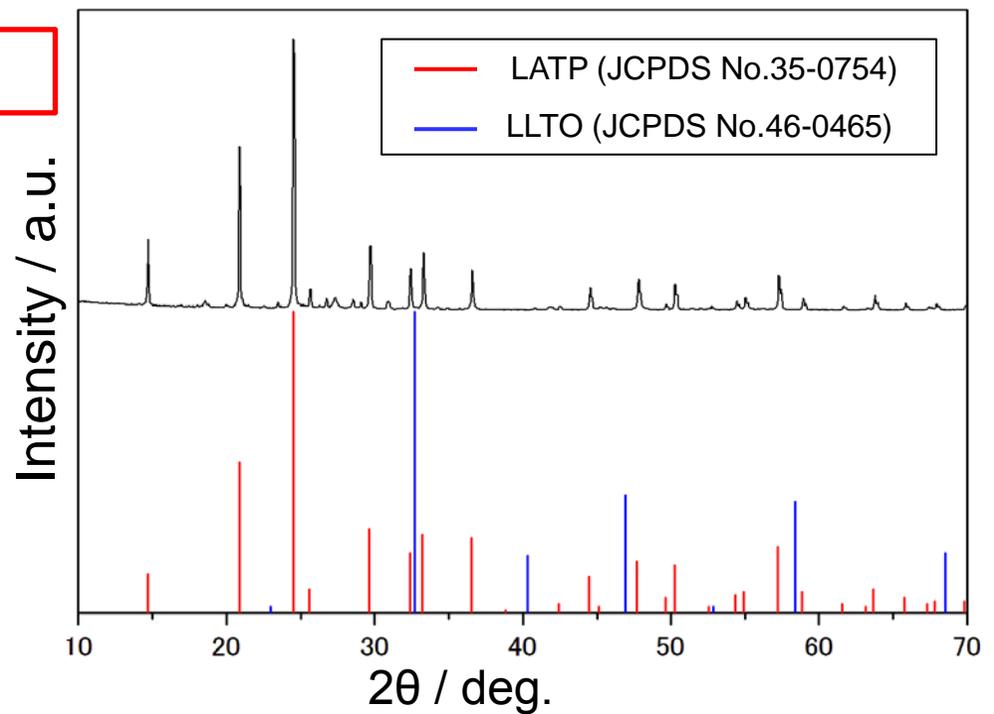


LATP-LLTO系でこの効果を  
利用した導電率向上に試みた。

# ○ LATP – LLTOコンポジット(先行研究)



LLTO添加量に対するLATPの導電率 [6]



LATP-10 wt.%LLTOのXRDパターン

- LLTOは分解し、LaPO<sub>4</sub>不純物が生成
- LaPO<sub>4</sub>の分散効果による導電率向上

[6] H. Onishi et al., *Electrochemistry*. 84(12), 967–970 (2016).

## ○ 研究目的

(先行研究)

LATP-LLTOの導電率向上  $\rightarrow$   $\text{LaPO}_4$ の分散効果によるものと結論づけた

[ LLTO( =  $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ ) の分解  
 $\rightarrow$  生じたLi, TiによってLATP( =  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ )の組成がズれる？  
 $\text{TiO}_2$ など他の結晶が形成する可能性。 ]

本研究では、この導電率向上が、

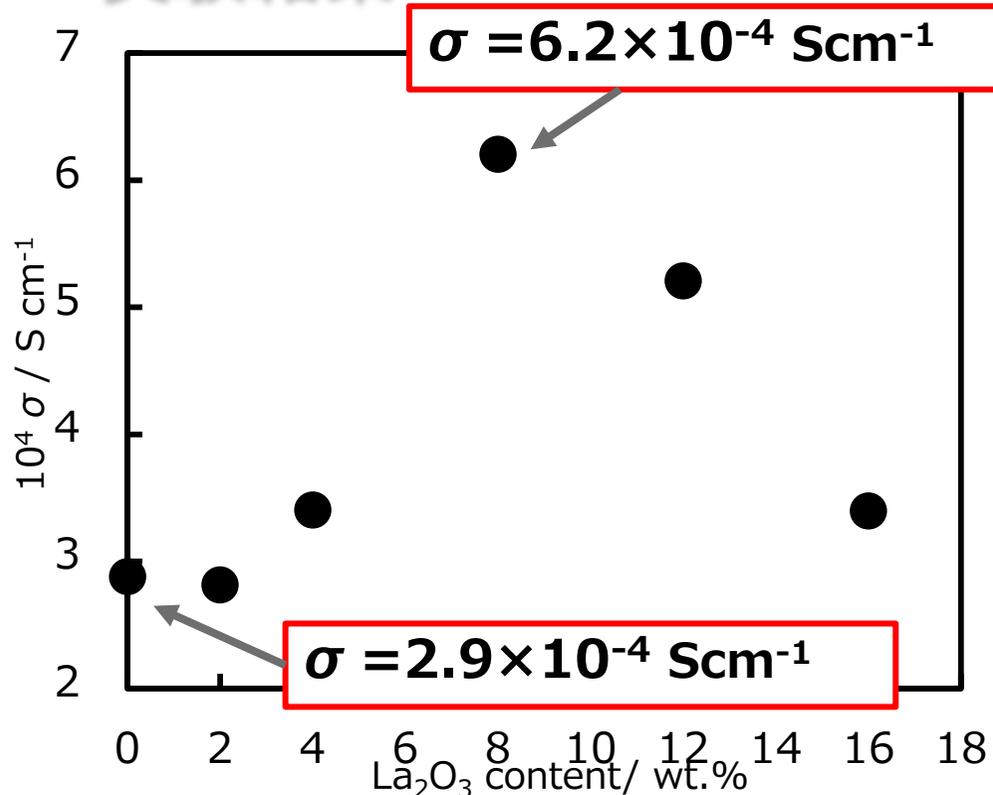
- LLTO分解によるものではないこと
- $\text{LaPO}_4$ の分散性に依存していること

を示したい。

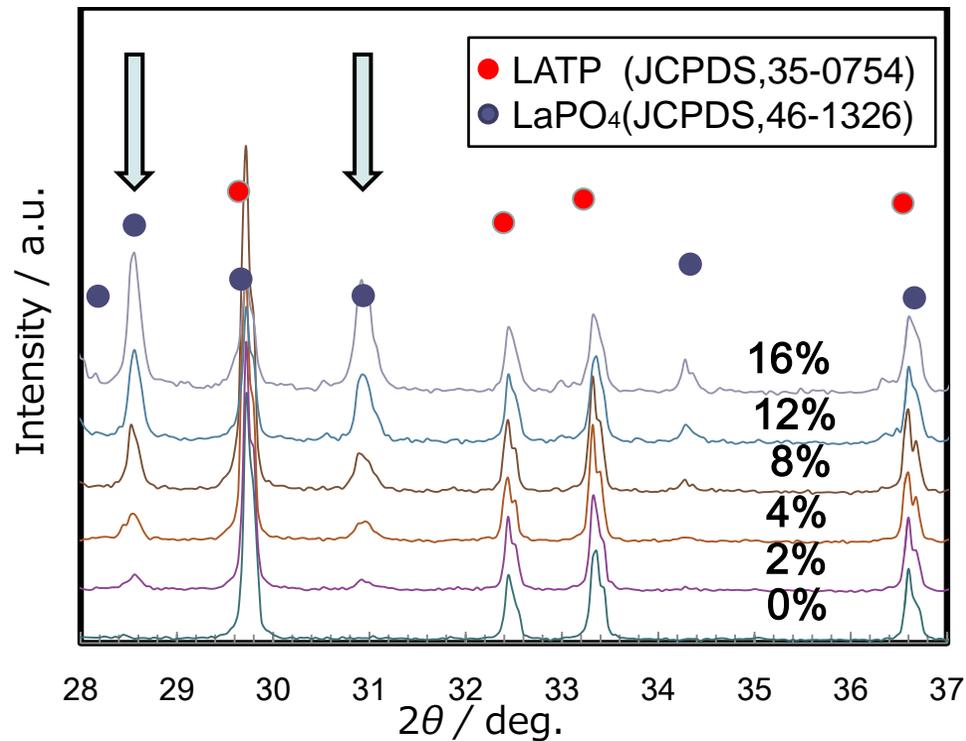


La供給源として $\text{La}_2\text{O}_3$ をLATP中に分散させ、  
生成させた $\text{LaPO}_4$ 粒子による、導電率向上を目指す。

# ○ 実験結果



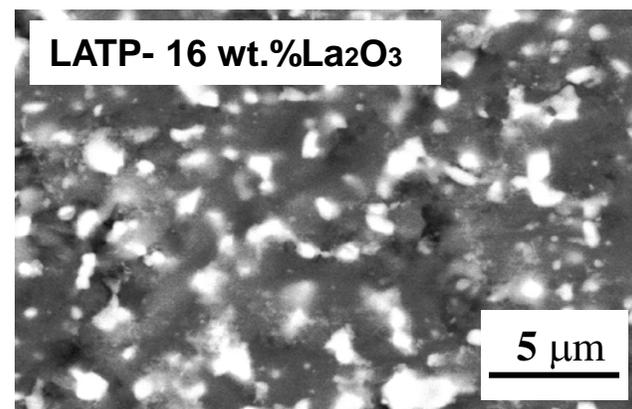
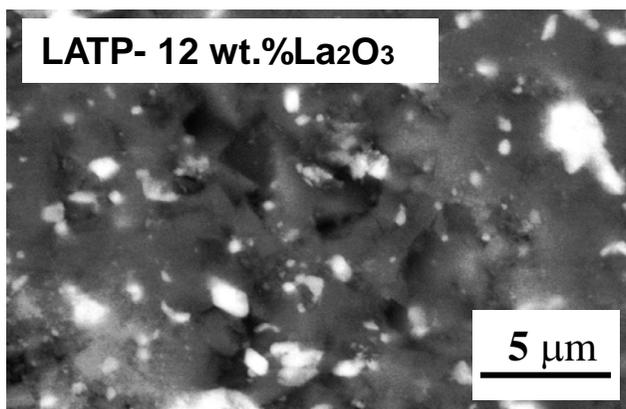
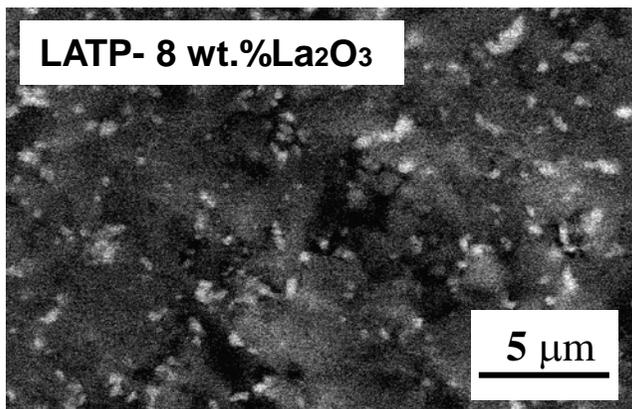
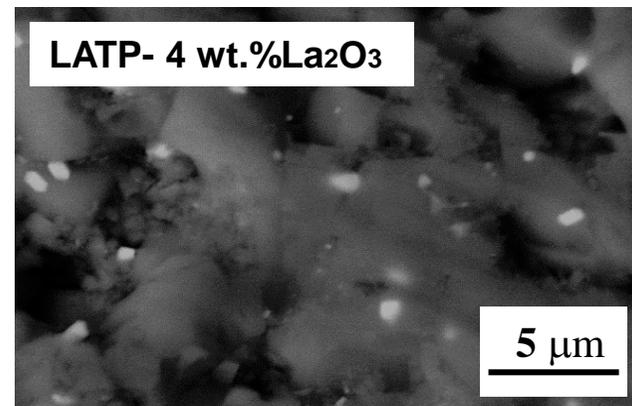
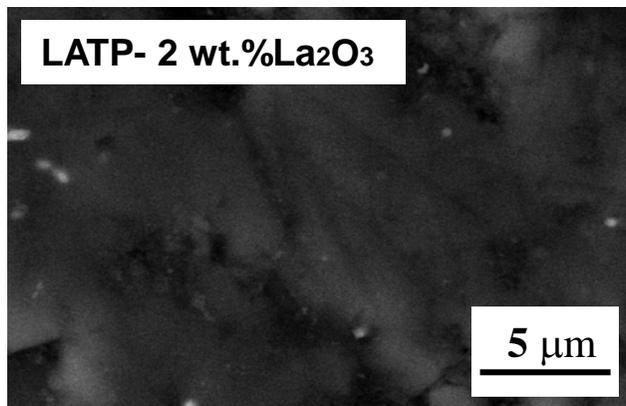
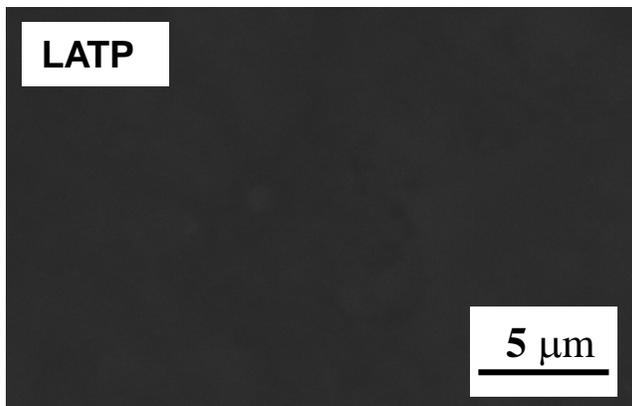
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量による導電率の変化(at 25°C)



La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加量ごとのXRDパターン

- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加によって、最大で約**2.2倍の導電率向上**がみられた。
- LATPとLaPO<sub>4</sub>の二相のみからなる、目的複合材料が得られた

## ○ 実験結果

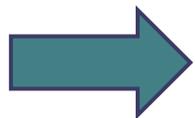


LATP-xwt.%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反射電子像

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量が8wt.%以上の領域では、LaPO<sub>4</sub>の顕著な凝集がみられた。

## ○ まとめ

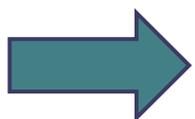
- ◎ LATP中に $\text{La}_2\text{O}_3$ 微粒子を分散させた後、焼成処理を行うことで、LATP- $\text{LaPO}_4$ コンポジットを合成した。
- ◎  $\text{La}_2\text{O}_3$ の添加量が8wt.%までは、添加量増加に従って導電率の向上がみられたが、それ以上添加すると導電率は低下した。



**LATP-LLTO、LATP- $\text{La}_2\text{O}_3$ 系の導電率向上は、 $\text{LaPO}_4$ の分散効果によるものと確かめられた。**

**絶縁体分散効果は酸化物系でも顕著にみられることが示唆された。**

- ◎  $\text{La}_2\text{O}_3$ の添加量が12wt.%以上のとき、顕著なLaの凝集がみられた。



**$\text{LaPO}_4$ の分散性と、コンポジットの導電率に相関があることが示唆された。**

## ○ 発表概要

中性子ラジオグラフィーを用いたリチウム拡散係数の測定  
スピネル型およびペロブスカイト型固体電解質  
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>リチウム電池正極材料

NASICON型リチウムイオン伝導体LATPの絶縁体分散による  
イオン伝導率の向上  
LaPO<sub>4</sub>分散粒子の形成と絶縁体分散効果

LATPの拡散係数の推定とラジオグラフィー実験  
LATPのラジオグラフィー実験に向けて

# ○ Nernst-Einsteinの式から求めた拡散係数

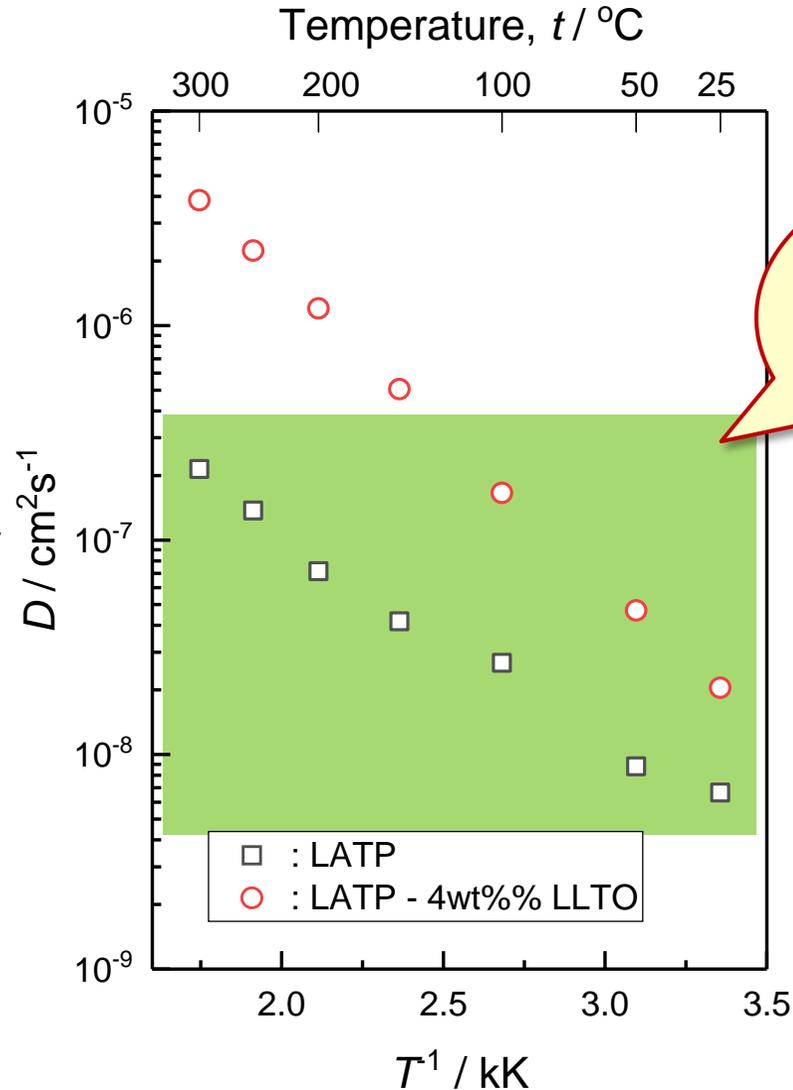
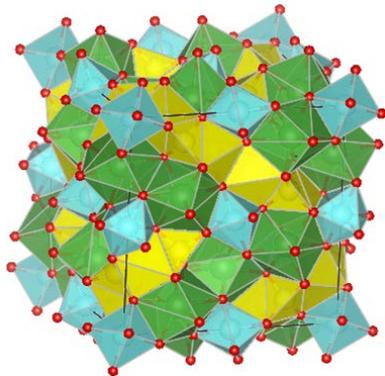
LATPの拡散実験の条件を見積もる

$$D_{\sigma} = \frac{k_B \cdot T}{n \cdot (Z \cdot e)^2} \sigma$$

可動イオンの濃度:

単位胞の体積中のリチウムイオン

$$a = 8.5014 \text{ \AA}, c = 20.8086 \text{ \AA}, Z = 6$$



## ○ 標準サンプル無しで拡散測定

原子炉の定常中性子ではないので、ビーム孔前でのスキャンはしない。

Lambert-Beerの式とFickの解より

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

したがって、

$$\ln\left[\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)\right] = -\frac{x^2}{4D^* \cdot t} + k$$

$I_0$ :  ${}^7\text{Li}$ のみからなるサンプルの透過強度  
 $I$ : 拡散試料の各位置における透過強度

パルス中性子では時間によって  
僅かな中性子束のばらつき

中性子束のビーム孔内での  
ばらつきが少ないと期待



拡散試料と ${}^7\text{Li}$ のみからなる  
標準試料を一緒に測定  
( $I_0/I$ を測定)

### 課題

同位体濃度と透過強度の対数  
のリニアリティー

最適な中性子エネルギー領域

