# パルス中性子ラジオグラフィによる LAGPのトレーサー拡散係数測定

〇高木穂乃香<sup>1</sup>, Fangzhou Song<sup>1</sup>, 高井茂臣<sup>1</sup>, 薮塚武史<sup>1</sup>, 八尾 健<sup>2</sup>, 林田洋寿<sup>3</sup>, 甲斐哲也<sup>4</sup>, 篠原武尚<sup>4</sup>

(1京大院・エネ科,2京都大,3総合科学研究機構,4日本原子力研究開発機構)

### リチウムイオン二次電池



可燃性の有機電解液は 発火や漏洩の危険性





# リチウムイオン伝導性固体電解質



Zhao et al., Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7968.

### 酸化物系固体電解質

	硫化物系	酸化物系
イオン伝導率 (at 25°C)	~10 <sup>-2</sup> S cm <sup>-1 [1]</sup>	~10 <sup>-3</sup> S cm <sup>-1 [2]</sup>
空気中での 安定性	不安定 (H <sub>2</sub> S発生)	安定

LAGP (Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)
 …NASICON型酸化物系リチウムイオン伝導体
 ✓ 空気中で安定
 ✓ 耐還元性が高い



[1] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nat. Energy*, 2016, 1, 16030. [2] J. Kim, J. Kim, M. Avdeev, H. Yun, S.J. Kim, *J. Mater. Chem. A*, 2018, 6, 22478.

### 中性子ラジオグラフィ(Neutron Radiography)

中性子ラジオグラフィ:

中性子の透過像から物質内部の構造や組成分布を明らかにする手法



#### 中性子の吸収断面積, $\sigma$

- ・原子番号と無関係
- ・同位体によって異なる





[3] K. Shibata, et al., *J. Nucl. Sci. Technol.* 48(1), 1-30 (2011).

### 中性子ラジオグラフィによる拡散係数測定の原理





### 先行研究:LATPのトレーサー拡散係数測定

#### 300°Cで拡散させた試料の透過強度プロファイル



#### <u>拡散係数のアレニウスプロット</u>







研磨した試料

### 実験操作②: 中性子ラジオグラフィ実験

### ラジオグラフィ実験条件: J-PARC BL-22 RADEN ・ビームパワー:800 kW ・コリメーター:Open3 (φ26.4 mm)





### 透過中性子強度データの解析



### 透過像・透過強度プロファイル



元素	吸収断面積, σ / b <sup>[3]</sup>
<sup>6</sup> Li	941
<sup>7</sup> Li	4.54×10 <sup>-2</sup>
AI	0.229
Ge	< 15
Р	0.166
0	1.90×10 <sup>-4</sup>

中性子を吸収する主な核種は <sup>6</sup>Li







Diffusion profiles of <sup>6</sup>Li in LAGP annealed at 300 °C for 60 min.

0.6

### 300°Cにおける解析結果



Diffusion profiles of <sup>6</sup>Li in LAGP annealed at 300 °C for 30 - 180 min.

 $D^{*}t$ -t plots for LAGP annealed at 300 °C.

▶ 拡散プロファイルはFickの式でよくフィットできた
▶ D<sup>t</sup>t - tプロットの傾きから300 °Cにおけるトレーサー拡散係数が得られた

### 350 °C~500 °Cの解析結果



Diffusion profiles of <sup>6</sup>Li in LAGP annealed at (a)350 °C, (b)400 °C, (c)450 °C, (d)500 °C for 20 - 150 min.

# 拡散係数のアレニウスプロット



 $D^*t$ -t plots for LAGP annealed at 300 to 500 °C.

Arrhenius plots of the tracer diffusion coefficients of lithium ions in LAGP.

![](_page_15_Picture_0.jpeg)

### ●中性子ラジオグラフィによるLAGPの拡散係数測定

- 同位体トレーサーを用いてリチウムの拡散挙動を可視化できた。
- 拡散プロファイルからトレーサー拡散係数D\*を得た。
- ・得られたD<sup>i</sup>は、アレニウスプロット上で直線に載り、活性化エネルギーが得られた。