

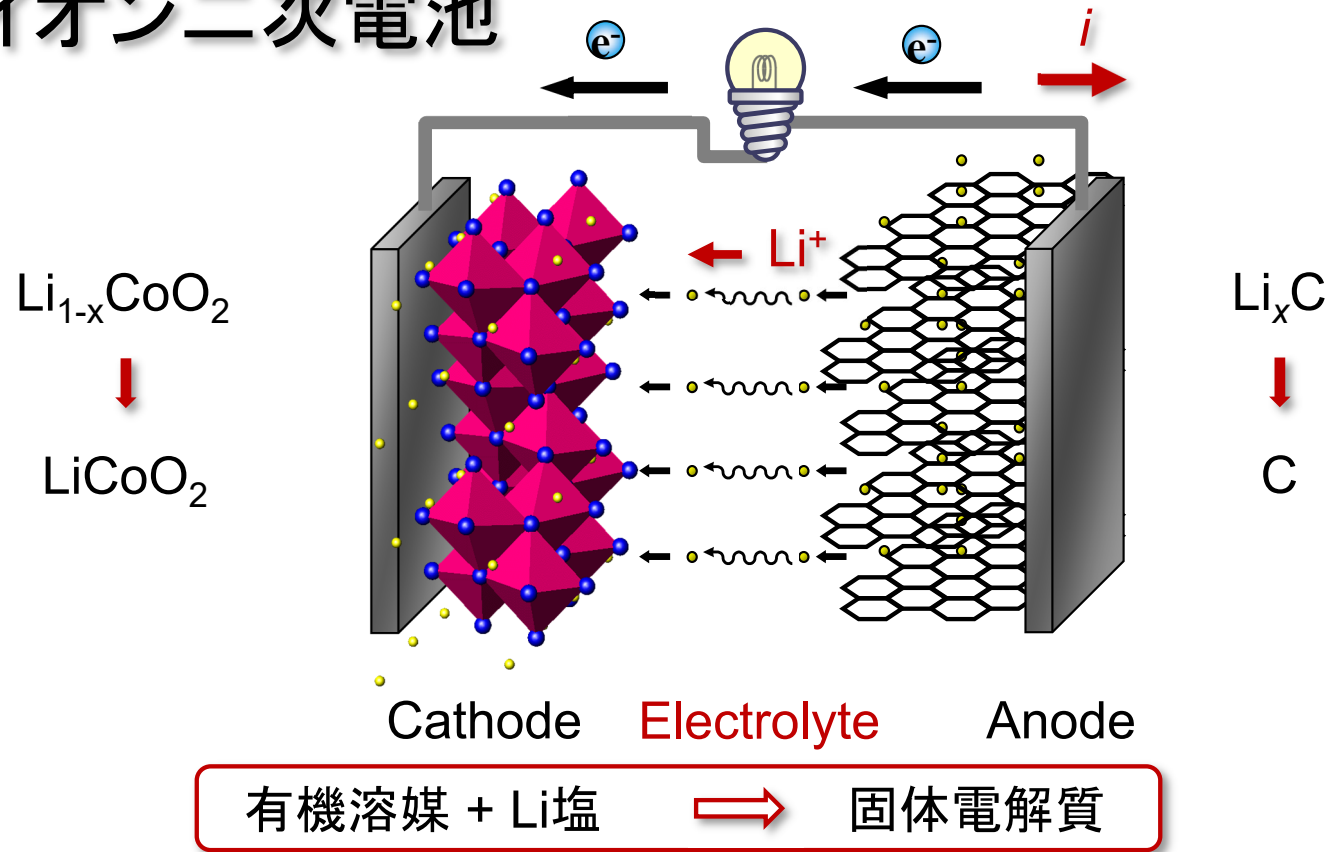
# パルスおよび定常冷中性子を用いた ラジオグラフィによる LAGP の拡散係数測定

Diffusion Coefficient Measurements of LAGP through Radiography  
Method using Pulsed and Steady-State Neutrons

京都大学大学院エネルギー科学研究科

○高井茂臣, 高木穂乃香, 藪塚武史, 八尾健

# ○ リチウムイオン二次電池



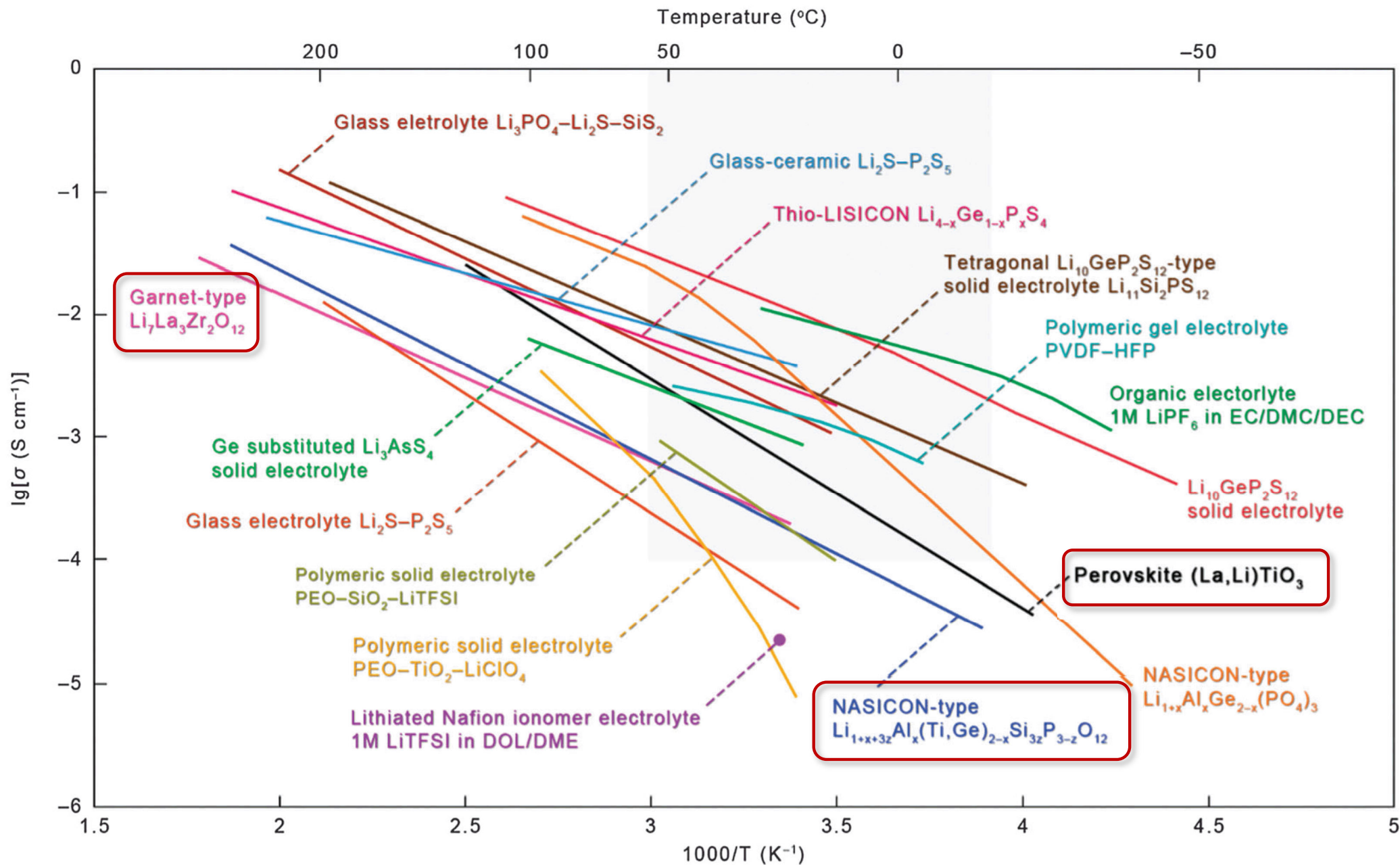
有機電解液:

- 可燃性 – 火災の原因
- 電位窓の制限 (作動電圧, エネルギー密度の制限)
- 漏液, 凍結

固体電解質:

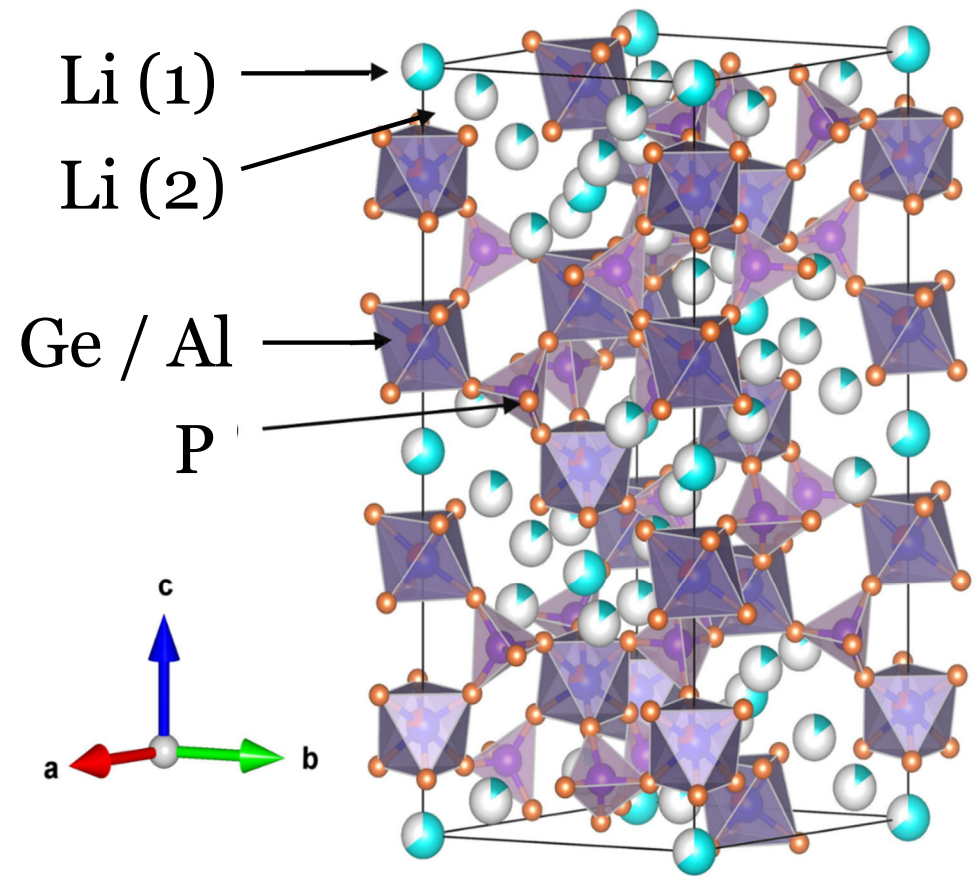
- ✓ 不燃性
- ✓ 溶媒による電位窓の制限がない
- ✓ コンパクトな設計
- ✗ 低いイオン伝導率
- ✗ 電極材料との低い接触性

# ○ リチウムイオン伝導性固体電解質



# ○ NASICON 型 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)

- ・酸化物系で比較的高いリチウムイオン伝導率 ( $\sigma \sim 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
- ・還元されやすいTiを含まないので、LATPよりも耐還元性が高い。
- ・LATPよりもやや低いイオン伝導率





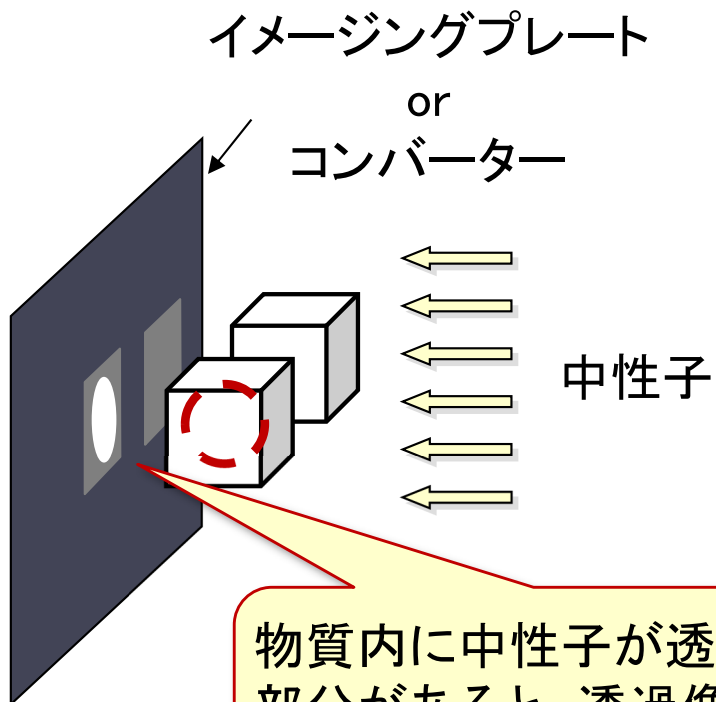
# 中性子ラジオグラフィによる トレーサー拡散係数測定

特徴:

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。

## Neutron Radiography (NRG)

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。



物質内に中性子が透過しにくい部分があると、透過像からその分布や濃度が得られる。

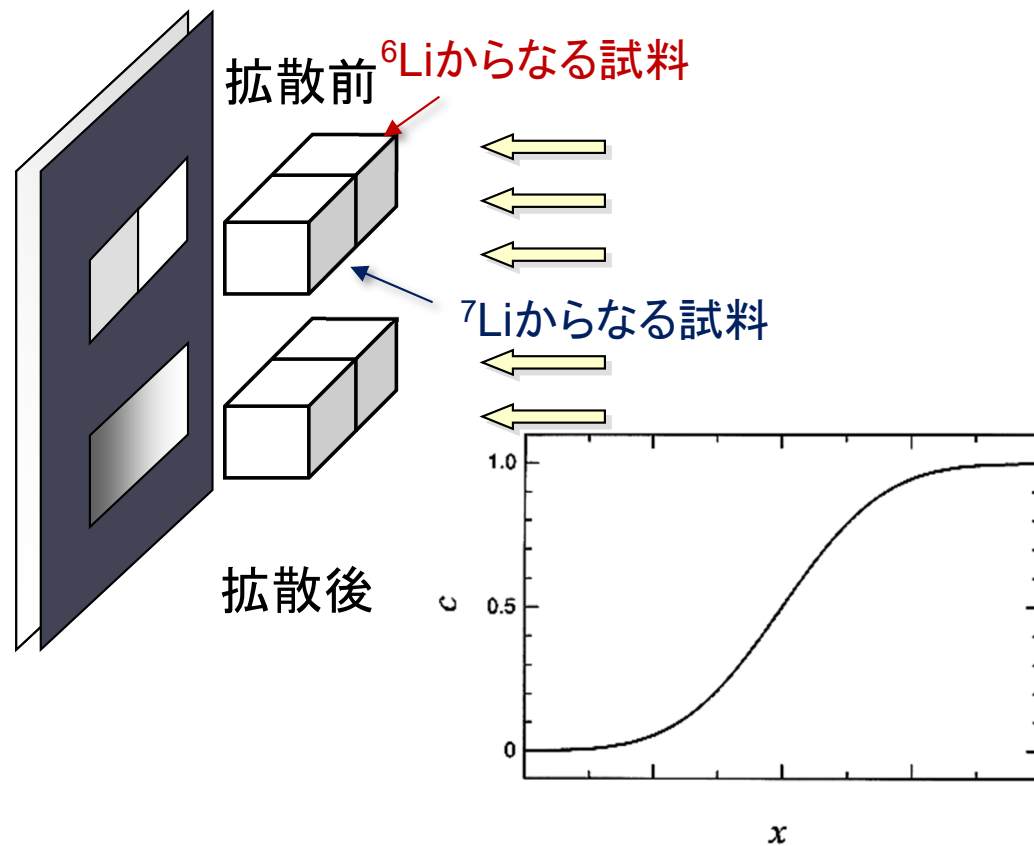
中性子の減衰係数

${}^6\text{Li} \gg {}^7\text{Li}$

$\sigma_a$

940 b    0.0454 b

2200 ms<sup>-1</sup>の中性子の吸収断面積



## ○ 実験

${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$



1次焼成:  $900^\circ\text{C}$ , 6 h

2次焼成:  $800^\circ\text{C}$ , 10 h

研磨(厚さを揃える)

${}^6\text{LiNO}_3$ 溶液塗布面は鏡面研磨



中性子ラジオグラフィ実験

J-PARC BL-22 ( $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ )

原研 JRR-3, CNRS (室温  $\sim 200^\circ\text{C}$ )

・拡散試料...  ${}^7\text{Li}$

・標準試料...  ${}^7\text{Li} \sim \text{NLi}$

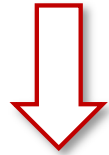


パルス中性子

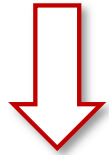
定常冷中性子

# ○ 拡散実験 (J-PARC)

ペレットの端面に  
飽和 ${}^6\text{LiNO}_3$ 溶液を塗布

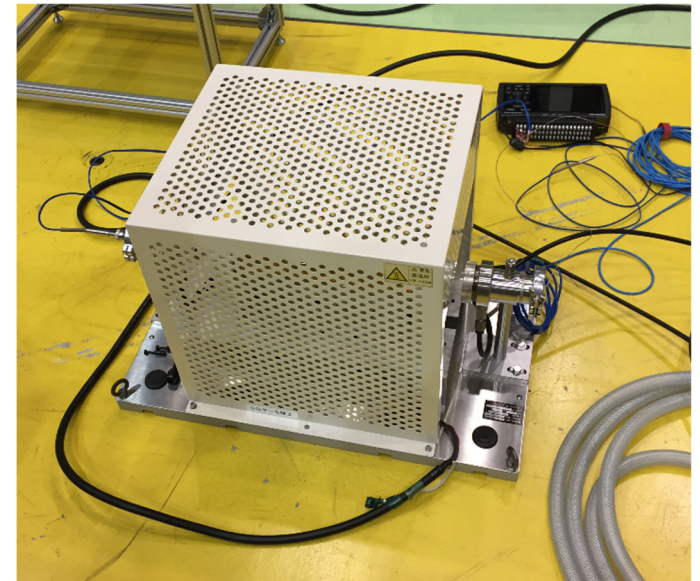
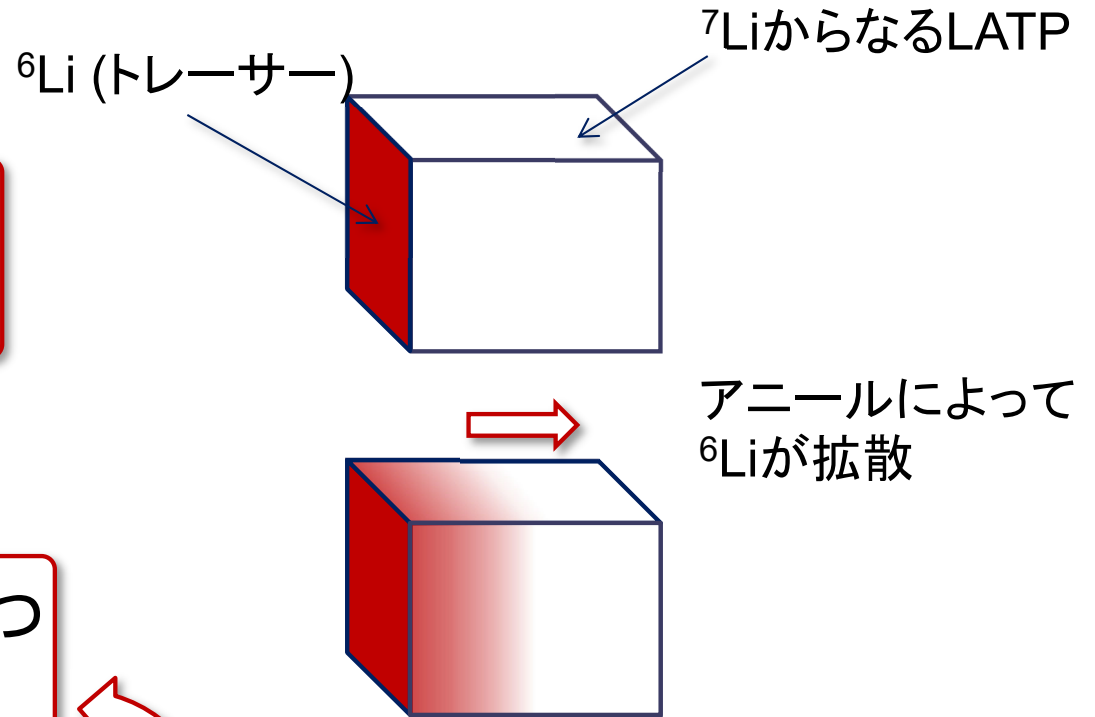


300~500°Cで20~30分ずつ  
アニール

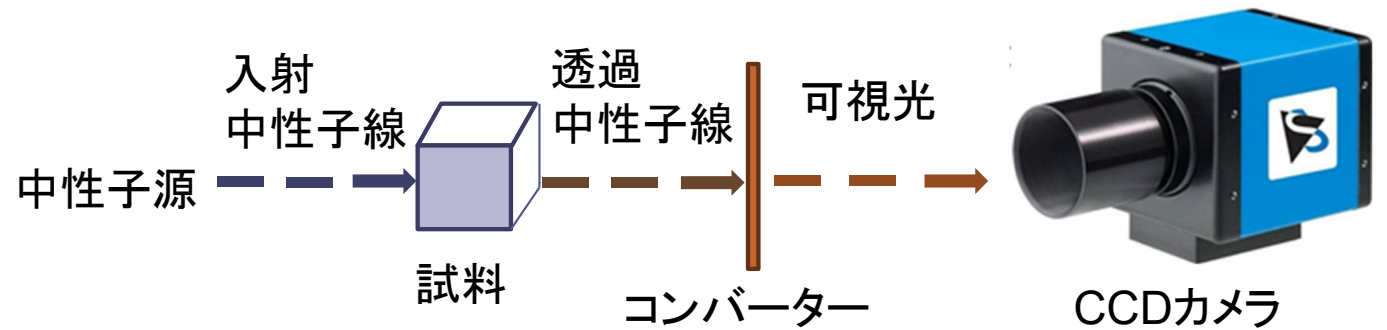
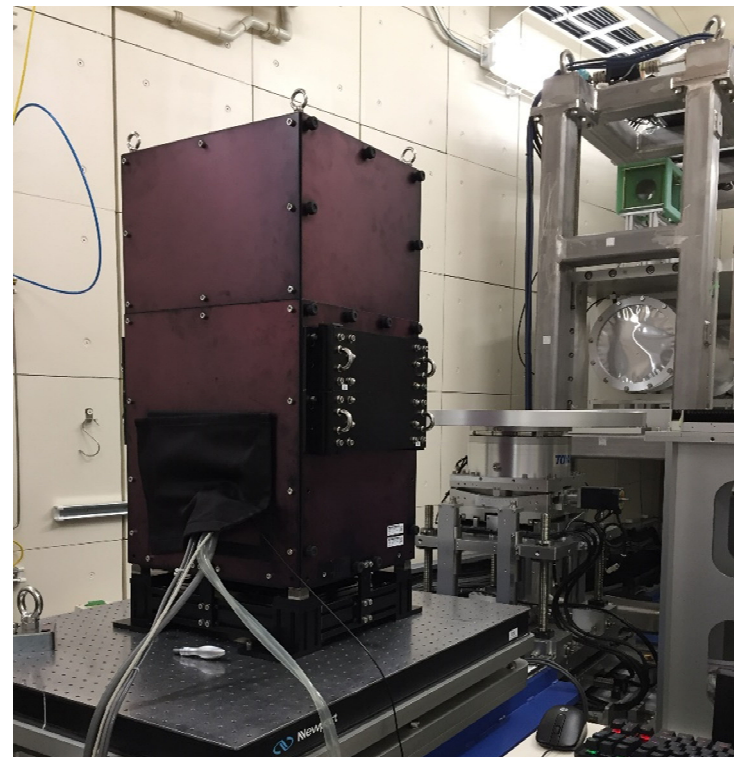


中性子ビーム照射  
透過像撮影

繰り返す

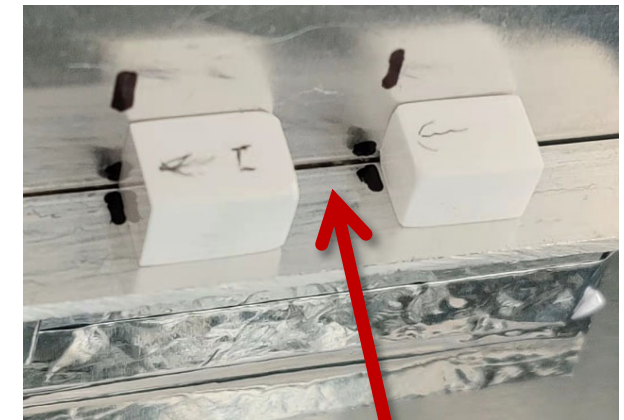
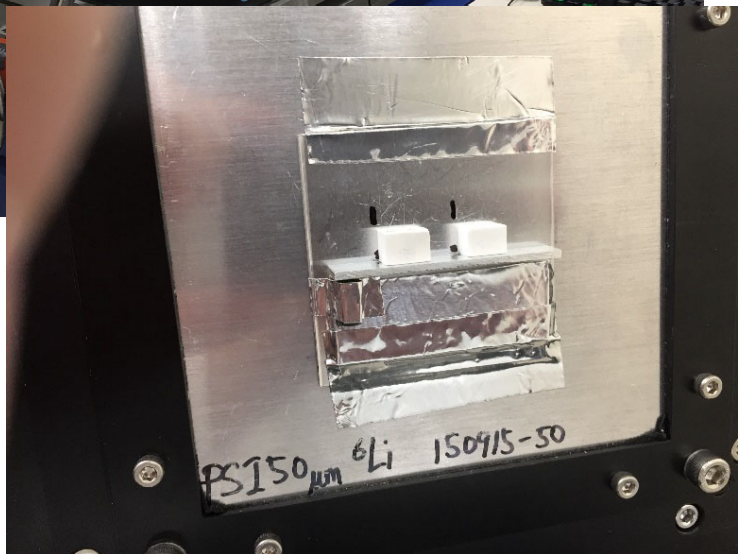


# ○ 中性子ラジオグラフィ実験 (J-PARC)



## ラジオグラフィ実験条件

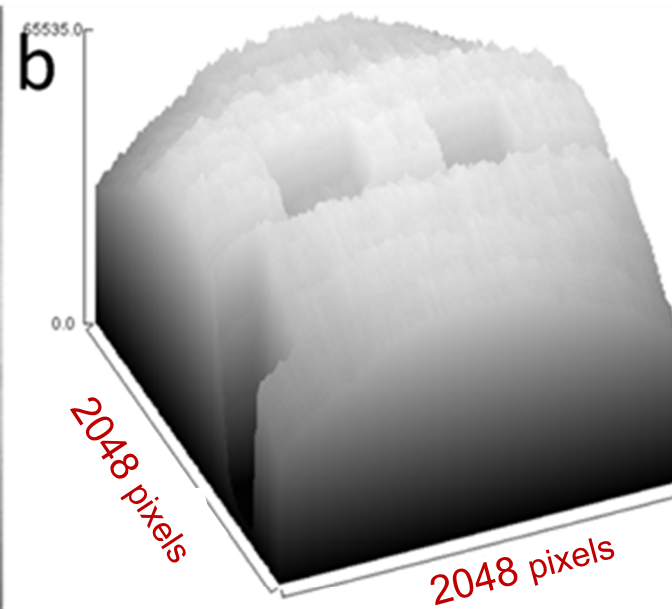
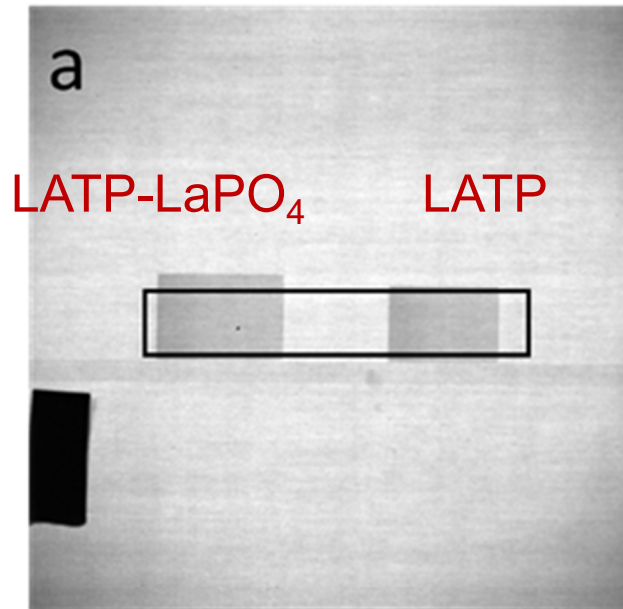
- J-PARC BL-22 RADEN
- ビームパワー : 800 kW
- コリメーター : Open3  
( $\phi 26.4$  mm)



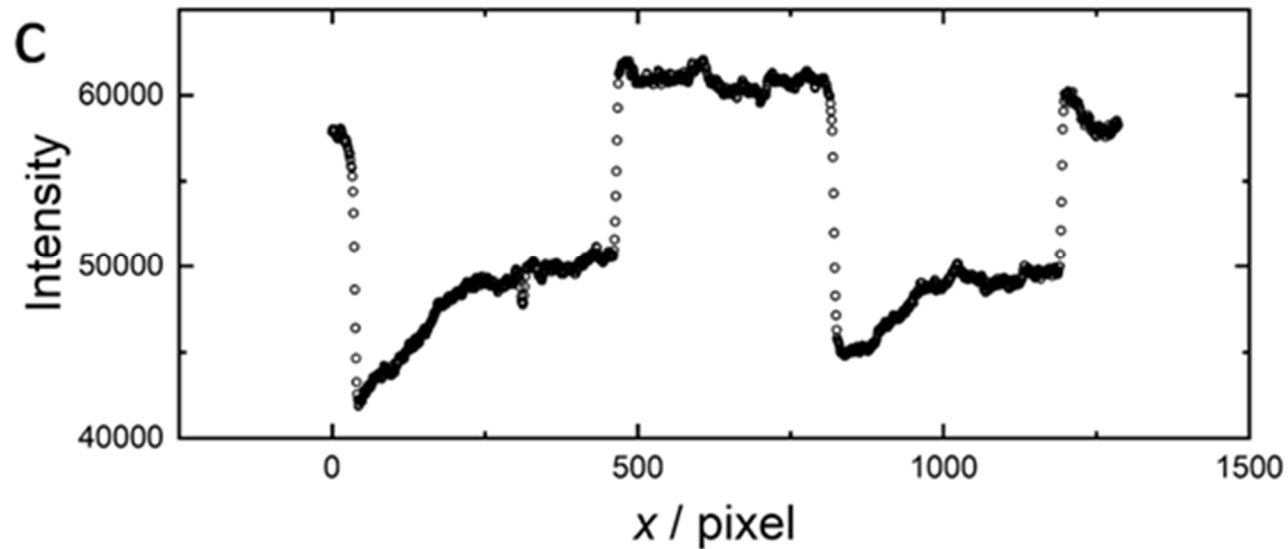
Neutron beam

# ○ 透過強度データの解析 (300°C, 120 min)

ラジオグラフィー像  
の生データ



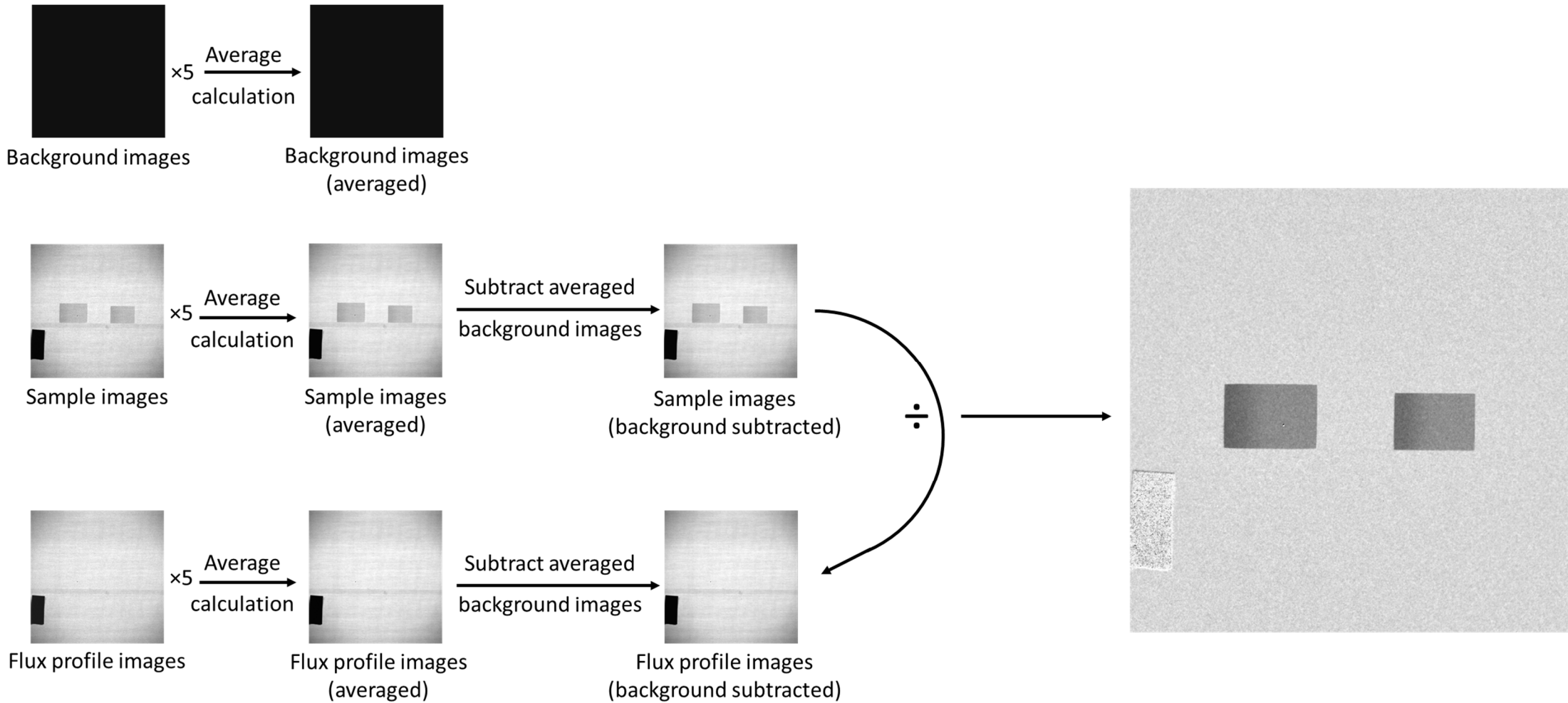
表面プロット



横方向への  
プロファイル

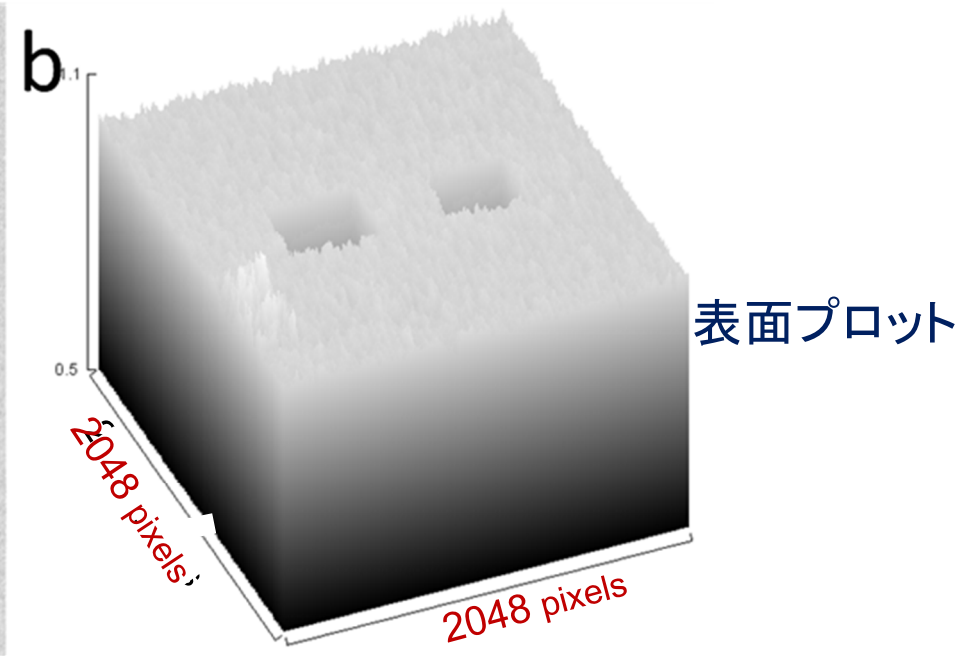
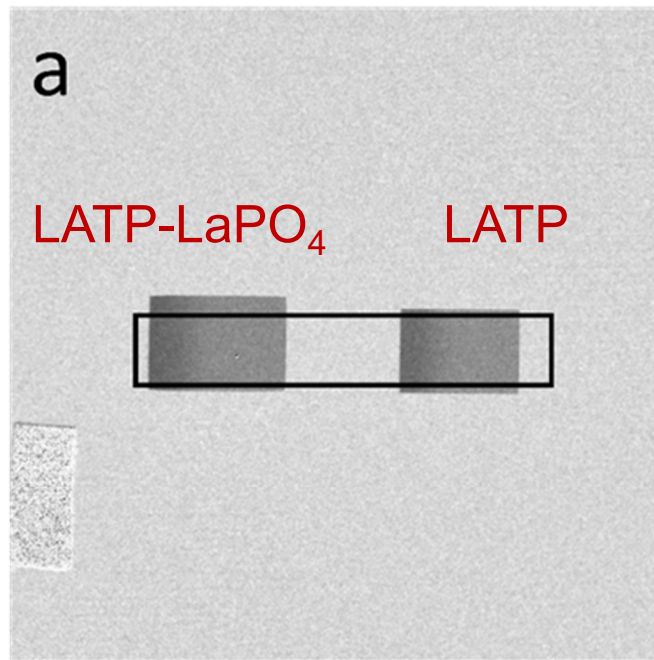


# ○ 透過中性子強度データの解析

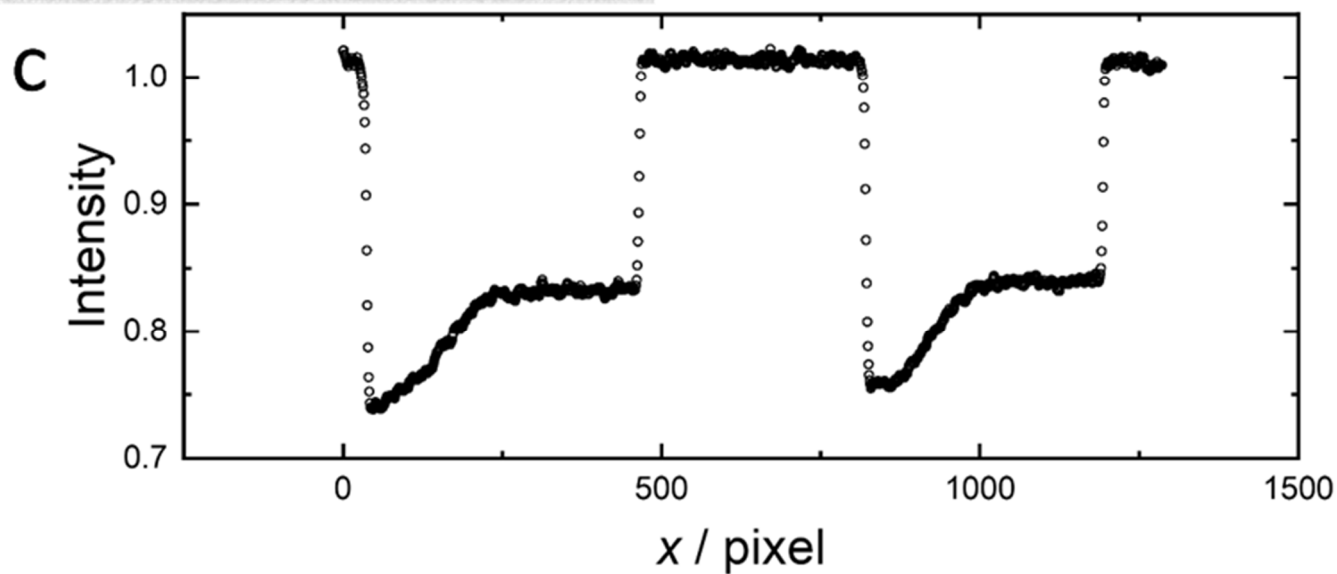


# ○ 透過中性子強度データの解析

補正済み  
ラジオグラフィー像

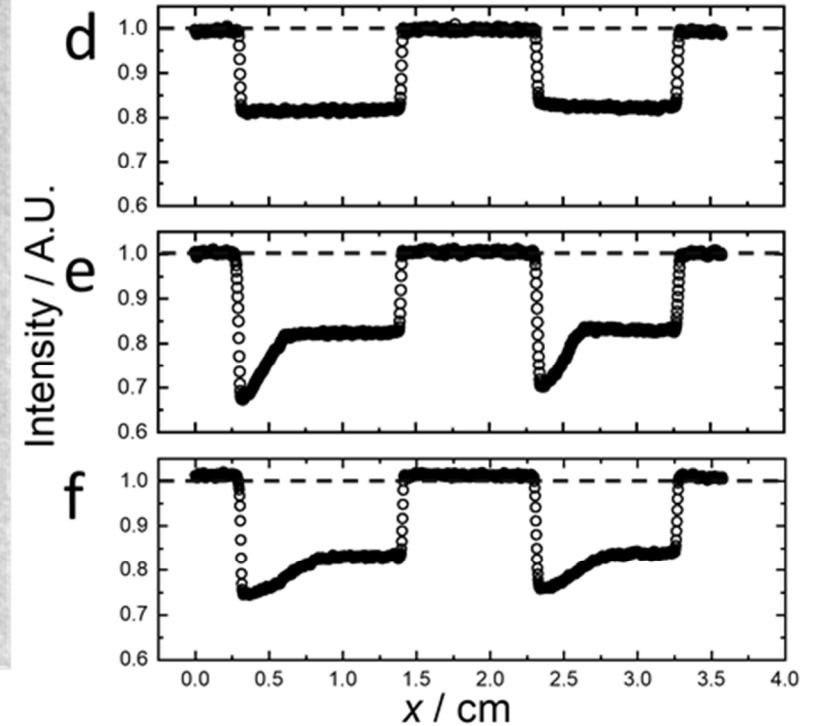
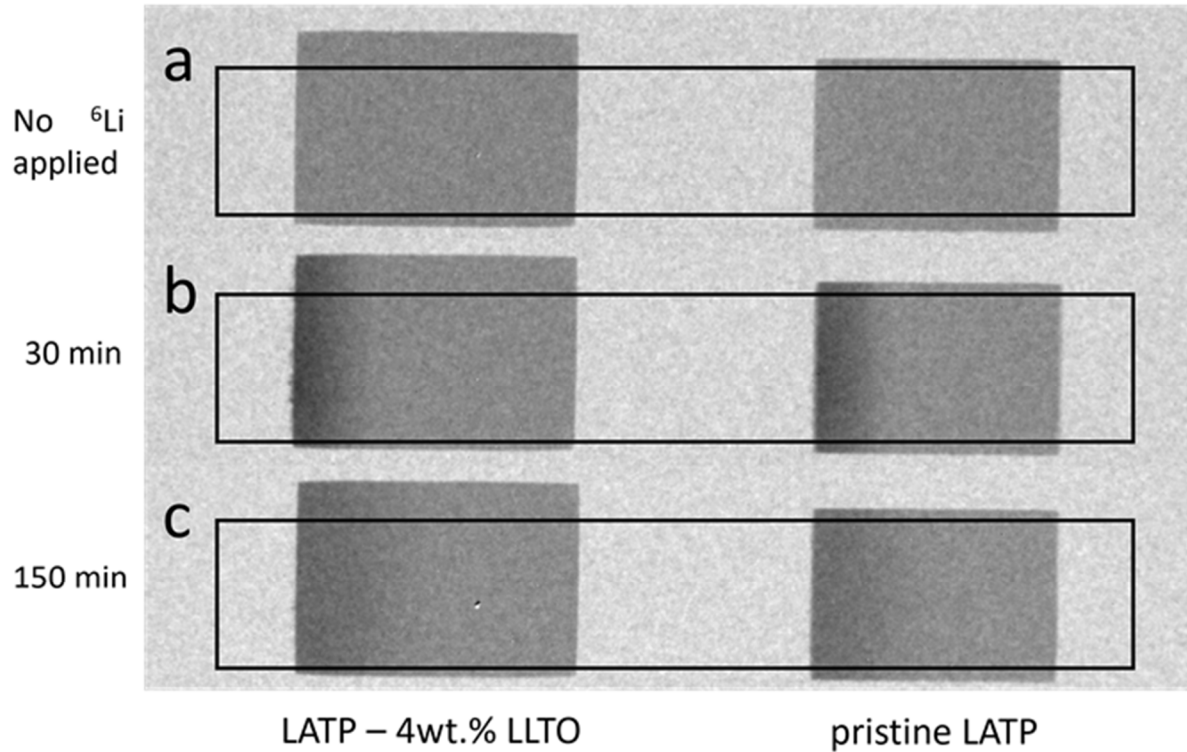


表面プロット



横方向への  
プロファイル

# ○ 300°Cで拡散させた試料の透過強度プロファイル



Isotopes	$\sigma_{act}$ (barn)
<sup>6</sup> Li	936
<sup>7</sup> Li	$45.4 \times 10^{-3}$
Ti	<8.3
La	9.6
P	~3

中性子を吸収する主な核種は <sup>6</sup>Li



透過強度プロファイルは<sup>6</sup>Liの分布によるもの

## ○ 透過強度と拡散プロファイル

位置  $x$  における  ${}^6\text{Li}$  の濃度  $c$   
(Fick の第2法則)

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

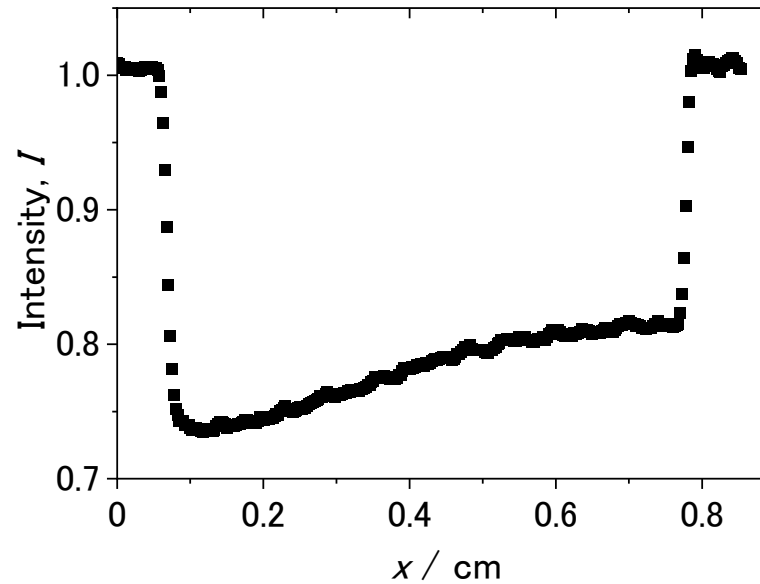
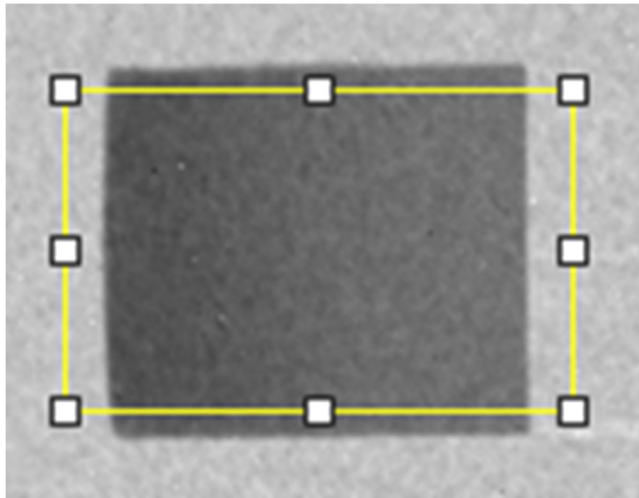
濃度  $c$  と透過光の強度  $I$  の関係  
(Lambert-Beer's law)

$$\epsilon l c = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

位置  $x$  における中性子の強度比

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

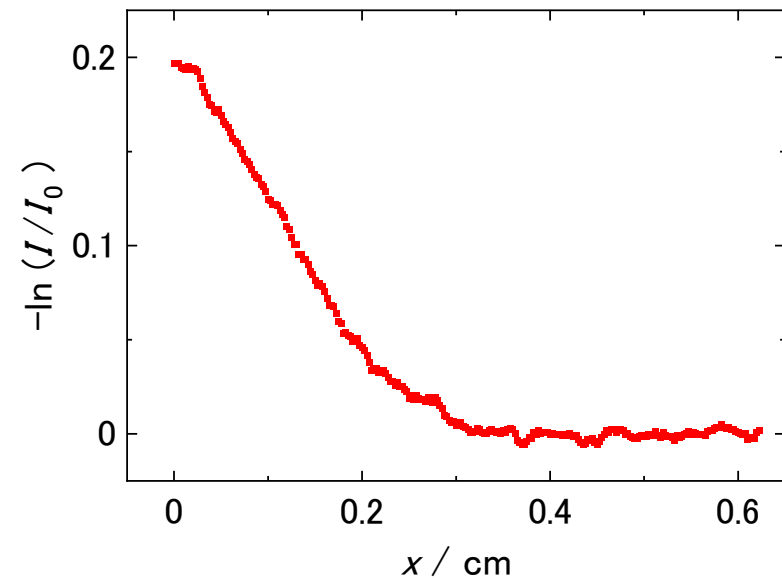
# ○ 拡散係数の導出 (LAGP, 500°C, 20分)



補正したラジオグラフィ像と強度  
プロフィール

y軸を  $-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$  に変換し、  
次式でフィッティング

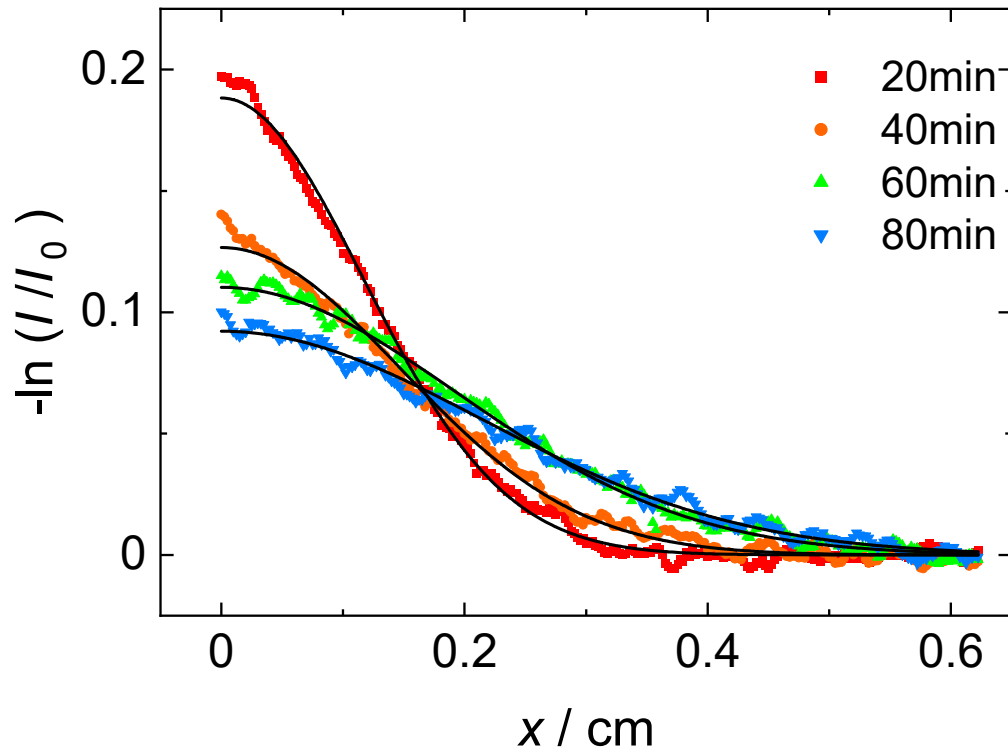
$$-\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{M\varepsilon l}{\sqrt{4\pi D^* t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D^* t}\right)$$



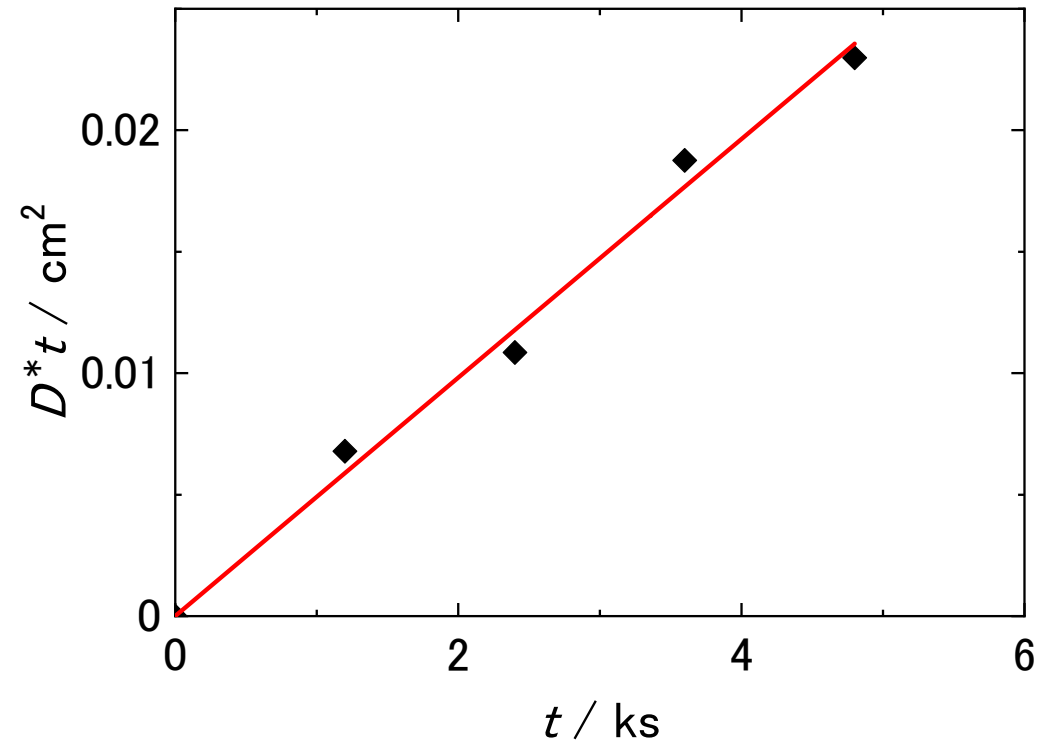


# ○ 拡散係数の導出 (LAGP, 500°C)

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

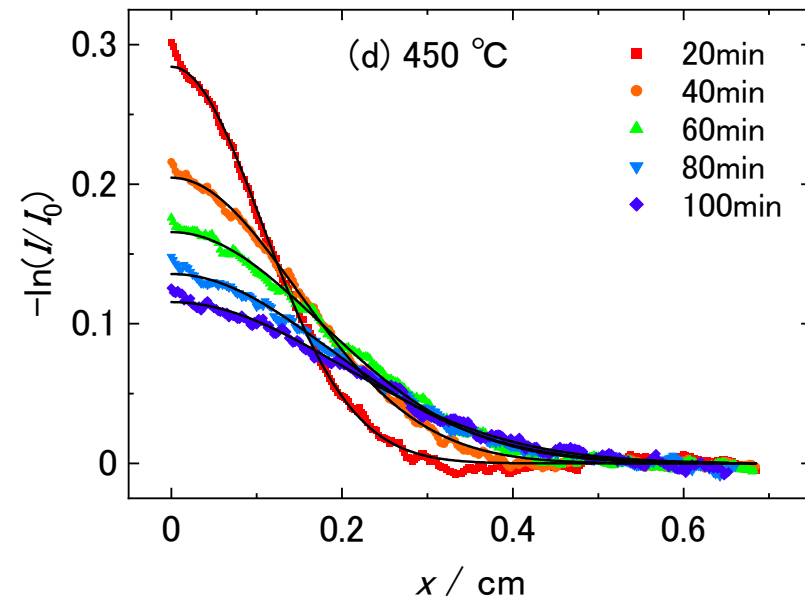
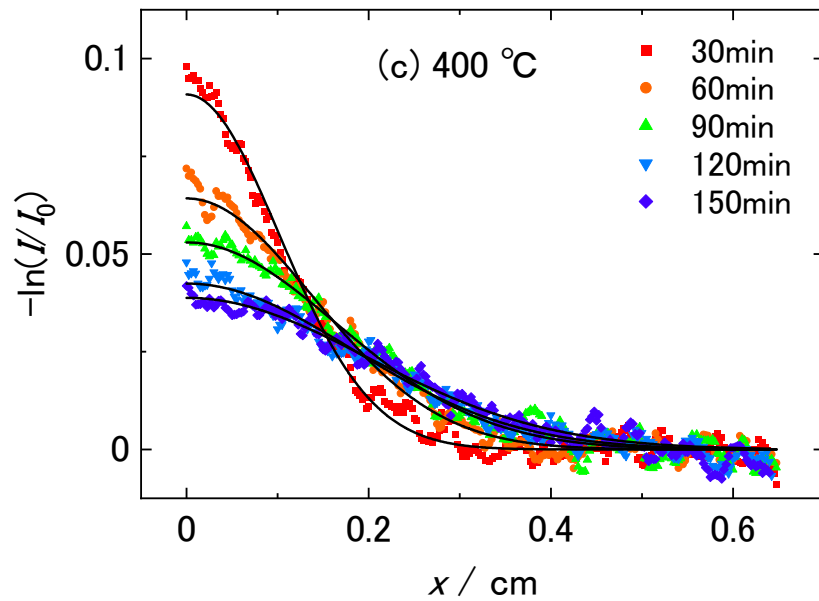
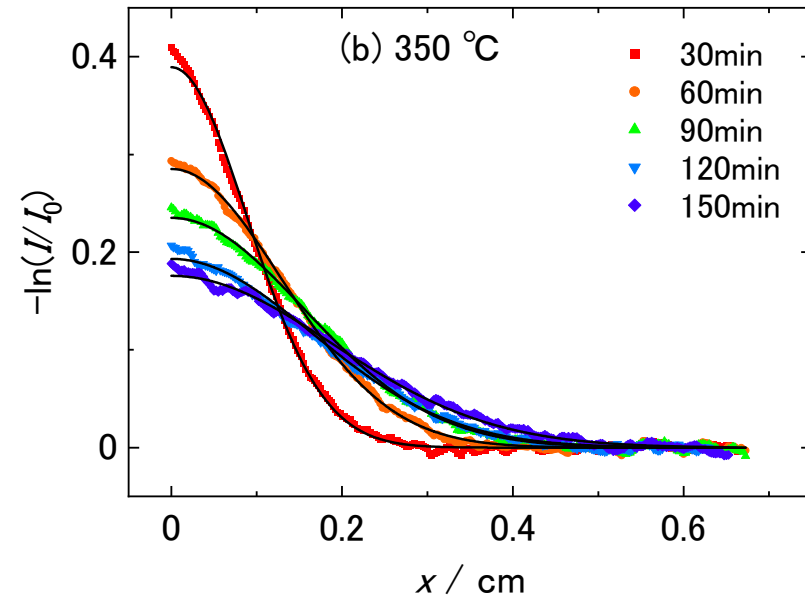
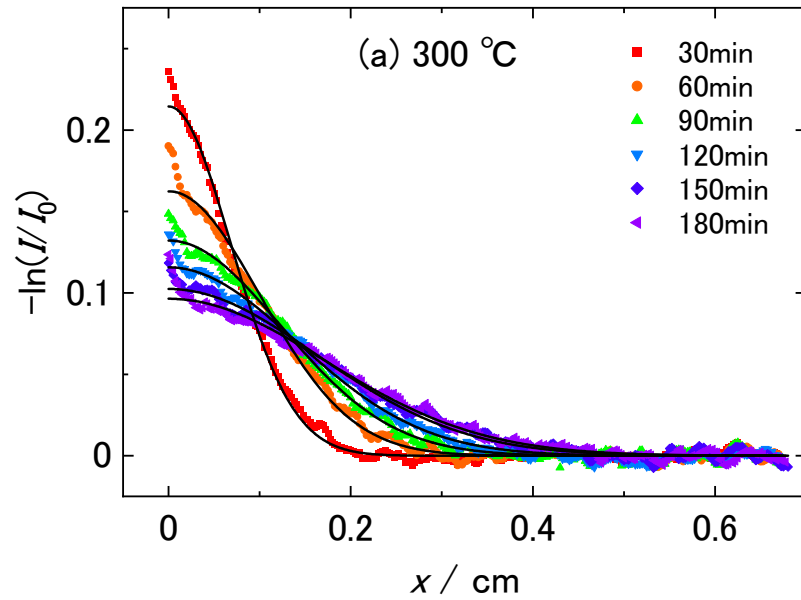


$-\ln(I/I_0)$  profiles of LAGP obtained for various diffusion times.

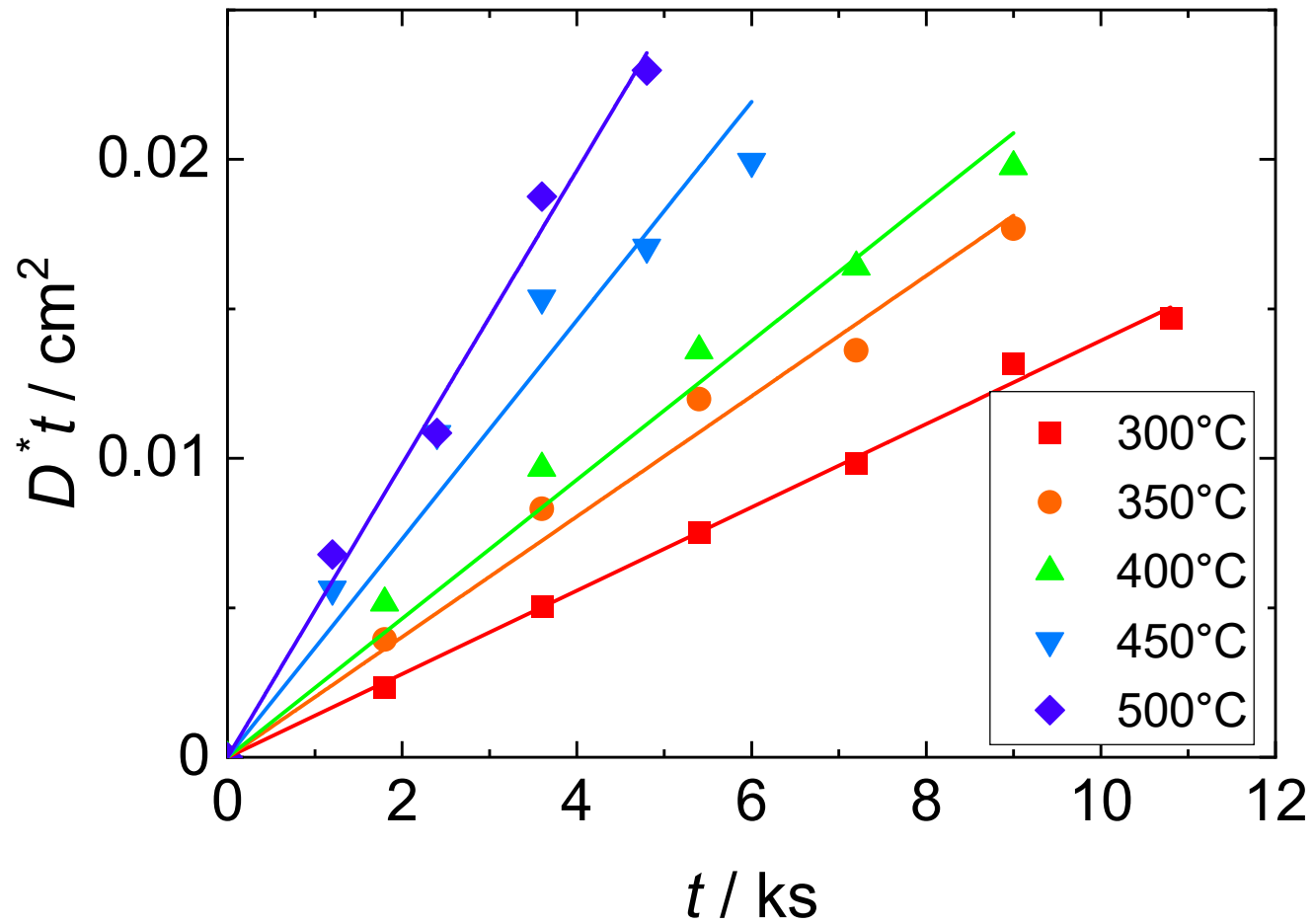


Fitted  $D^*t$  versus diffusion time plot.

# ○ LAGPの拡散プロファイル

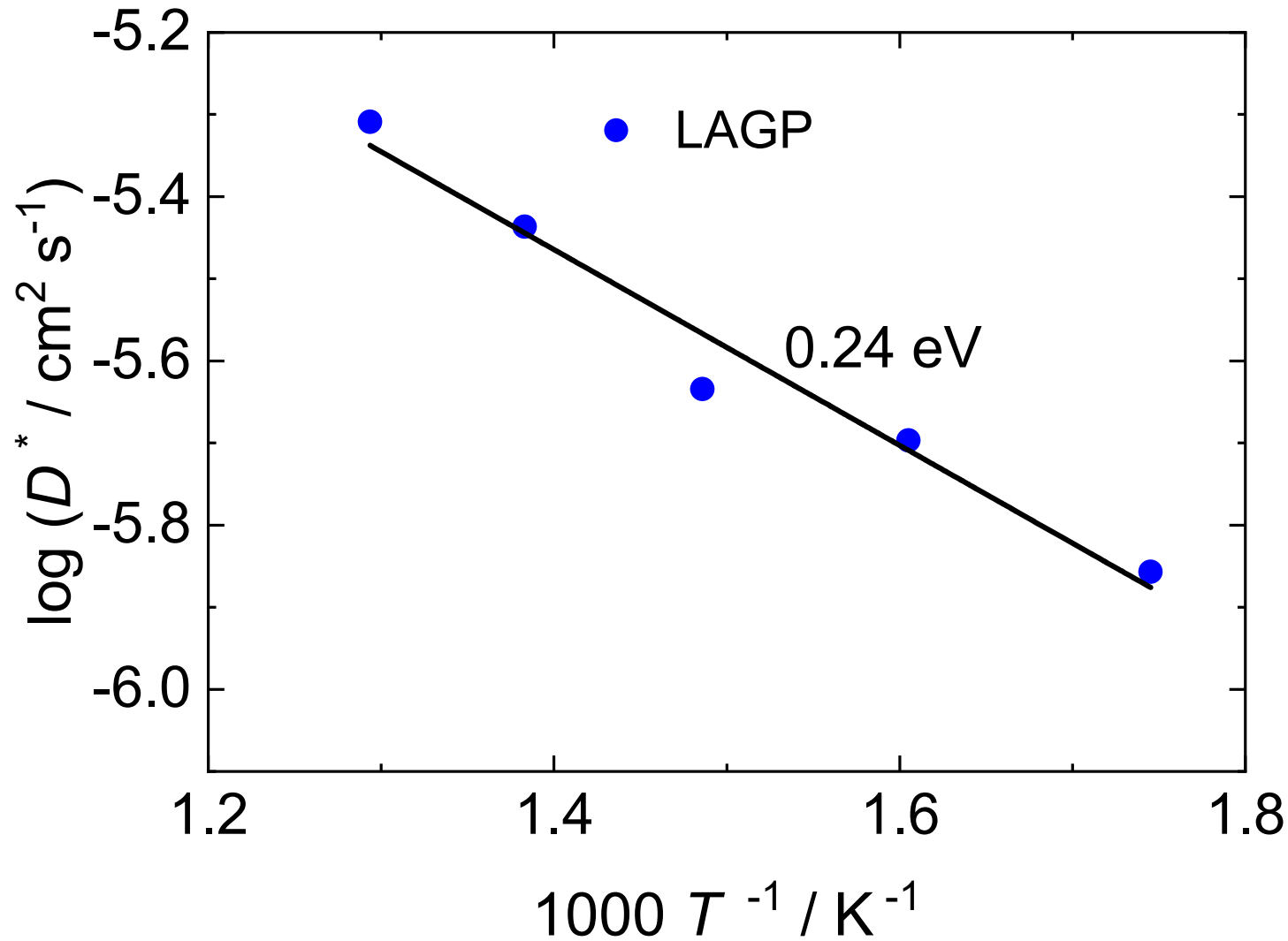


# ○ 拡散係数の導出 (LAGP)



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

# LAGPのトレーサー拡散係数のアレニウスプロット



## ○ LAGPの室温拡散係数測定

${}^7\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を  
出発原料として固相反応法により合成



研磨(厚さを揃える)

${}^6\text{LiNO}_3$ 溶液塗布面は鏡面研磨



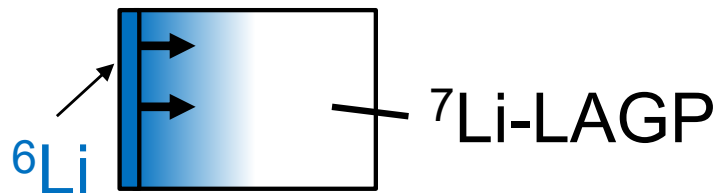
${}^6\text{LiNO}_3$ 溶液を塗布、熱処理  
( $200^\circ\text{C}$ , 10 h)



透過像撮影



透過像再撮影

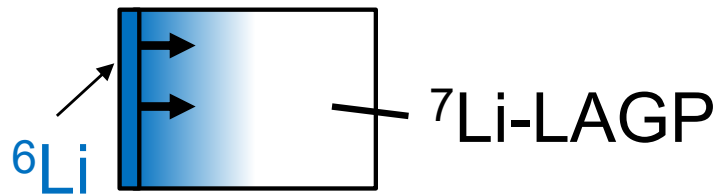


所定温度で長時間保持



## ○ LAGPの室温拡散係数測定

$^6\text{LiNO}_3$ 溶液を塗布、熱処理 (200°C, 10 h) → 透過像撮影 → 透過像再撮影



所定温度で長時間保持

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

200°Cで10時間の拡散分は、所定の拡散温度の $D^*$ で $t_0$ だけ拡散したものに相当

フィッティングにより得られた $D^*t$ の差を拡散時間で割る

# ○ 室温保持前のラジオグラフィ像

$^6\text{Li}$ 拡散試料

同位体濃度校正用標準試料

200°C

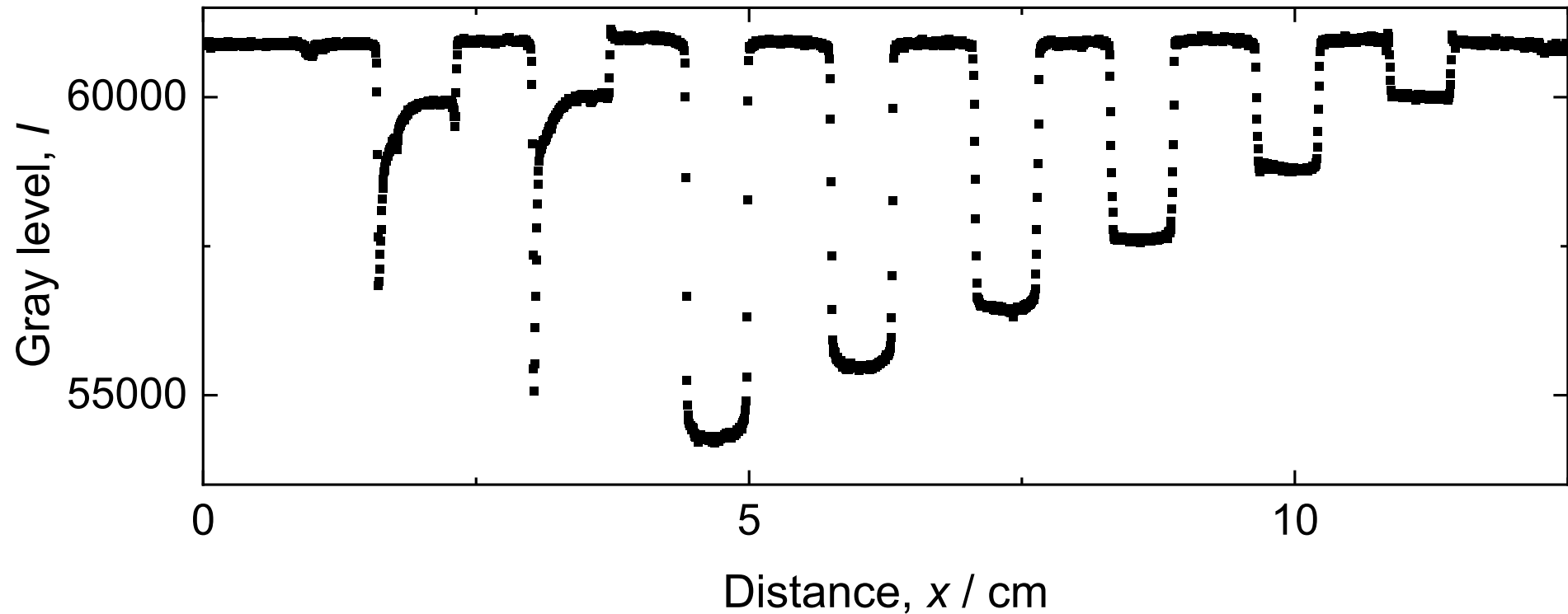
5 h

10 h

$^6\text{Li}$



$^7\text{Li}$



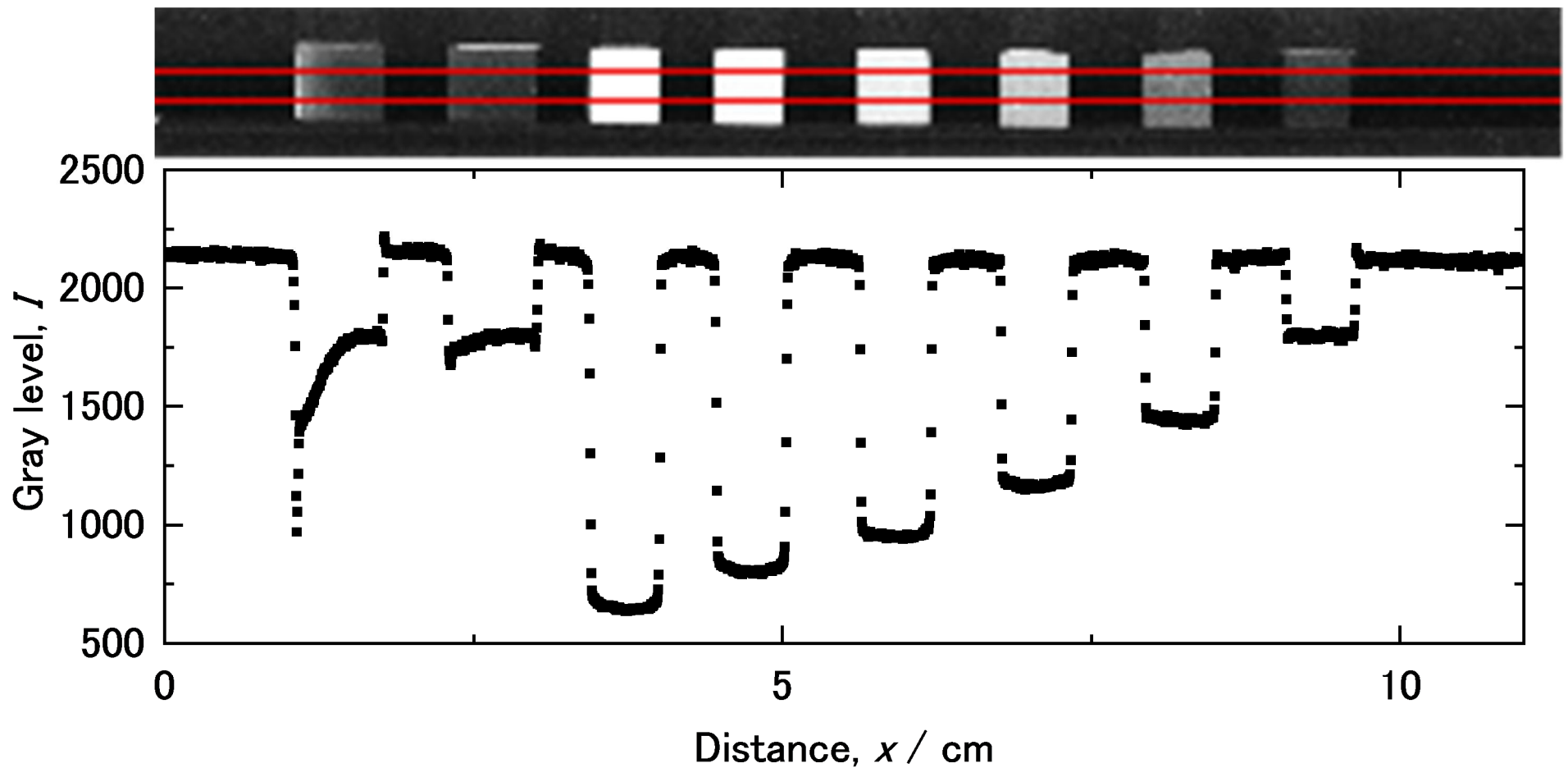
# ○ 室温保持後のラジオグラフィ像

$^6\text{Li}$ 拡散試料

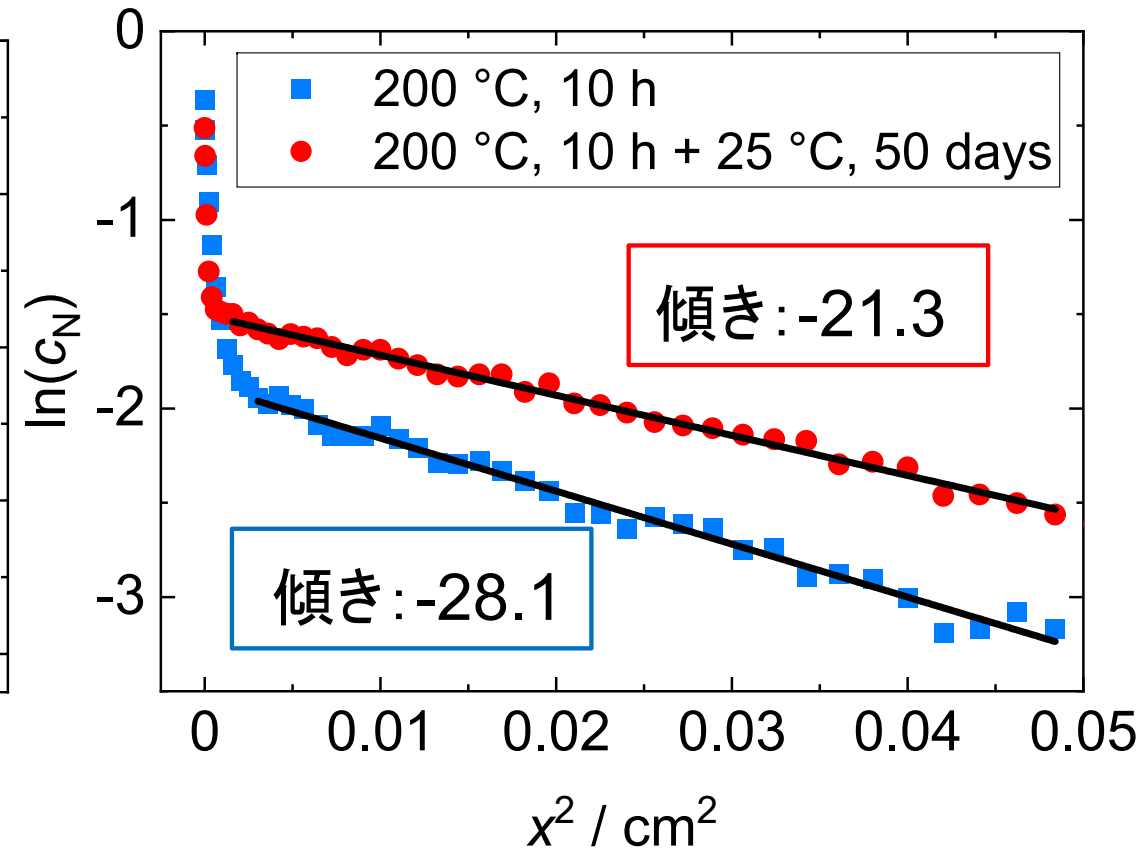
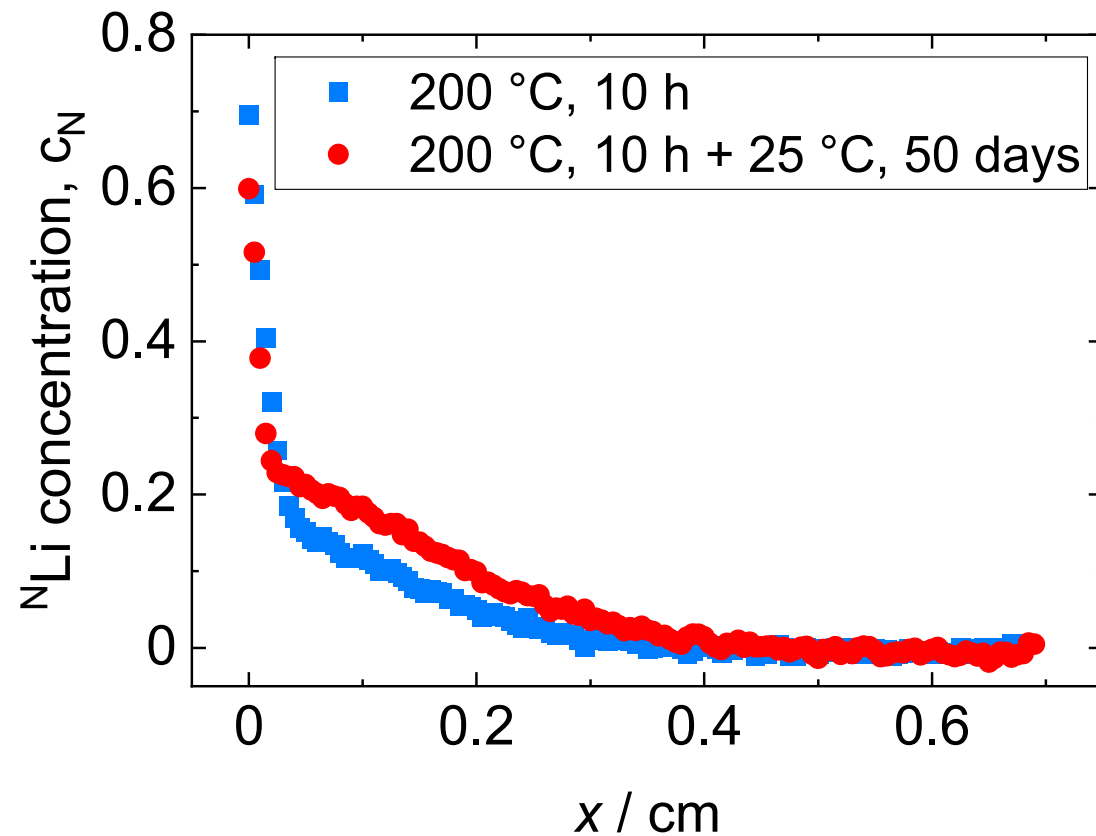
同位体濃度校正用標準試料

25°C, 50 days

$^{\text{N}}\text{Li}$  ← →  $^7\text{Li}$



# ○ 室温保持前後の同位体プロファイル

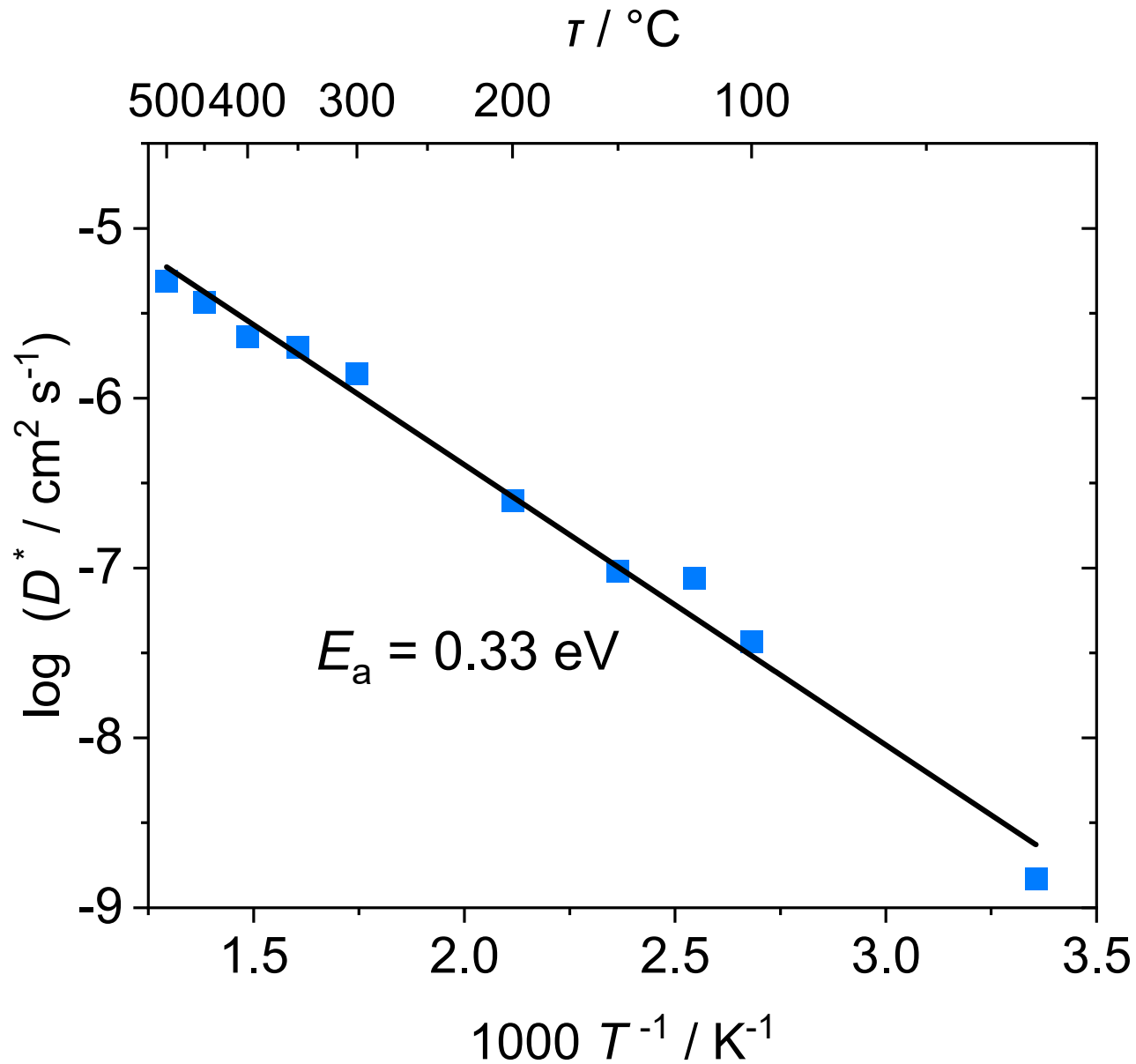


室温保持前後の  $Dt$  の値の差から

$$D^* (\text{r.t.}) = 6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

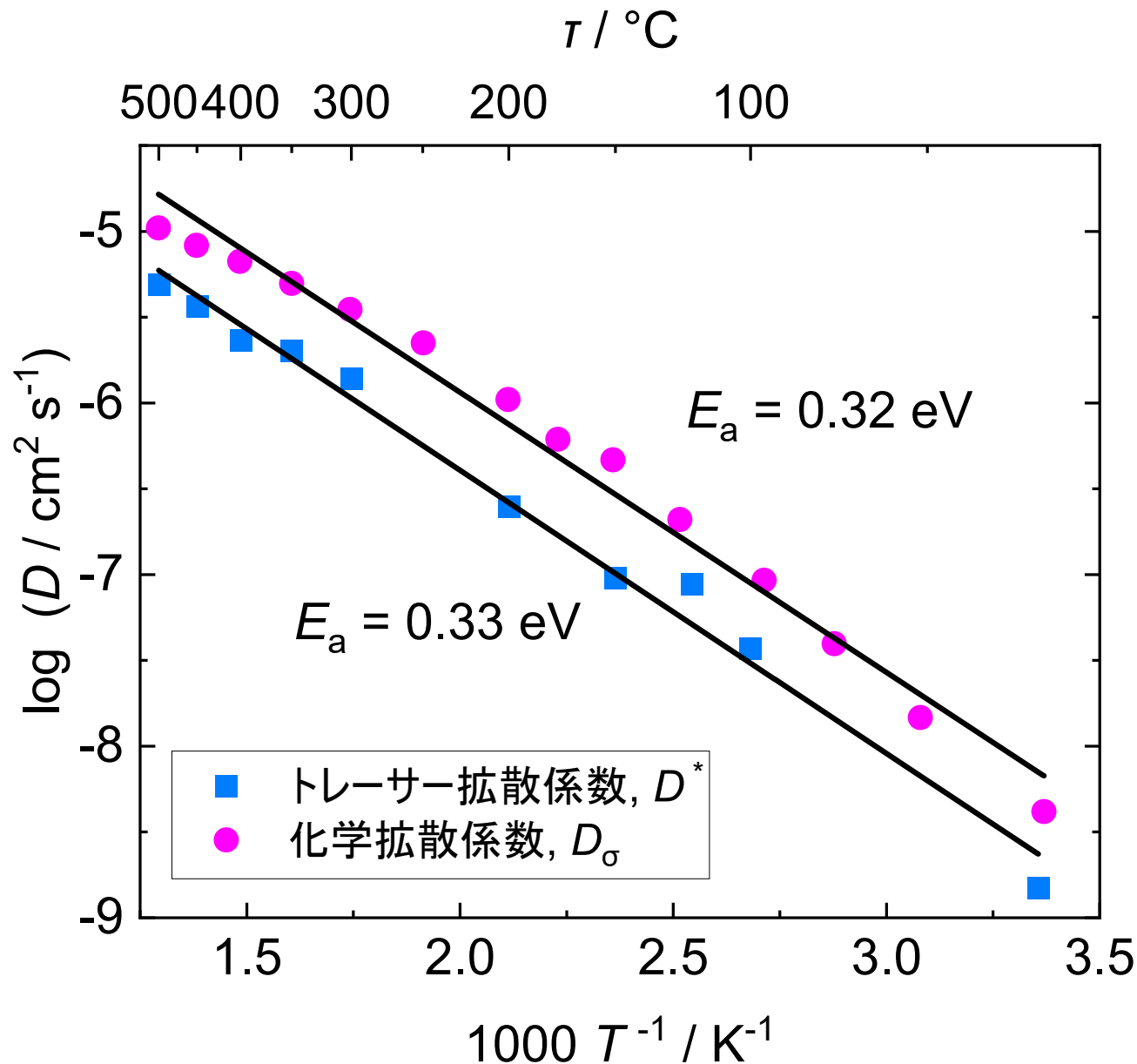
$$\left( \frac{c^2}{D^* t} \right)$$

# ○ トレーサー拡散係数のアレニウスプロット





# LAGPの拡散係数のアレニウスプロット



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

トレーサー拡散係数( $D^*$ )と  
 電気伝導率から求めた化学  
 拡散係数( $D_\sigma$ )の比較

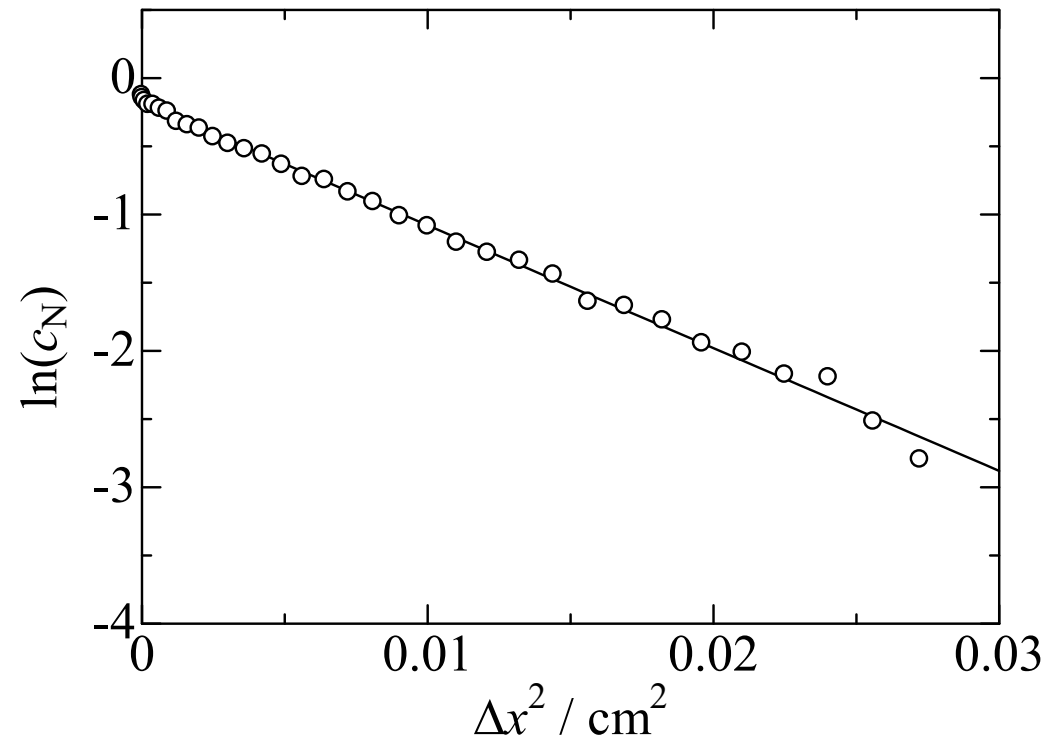
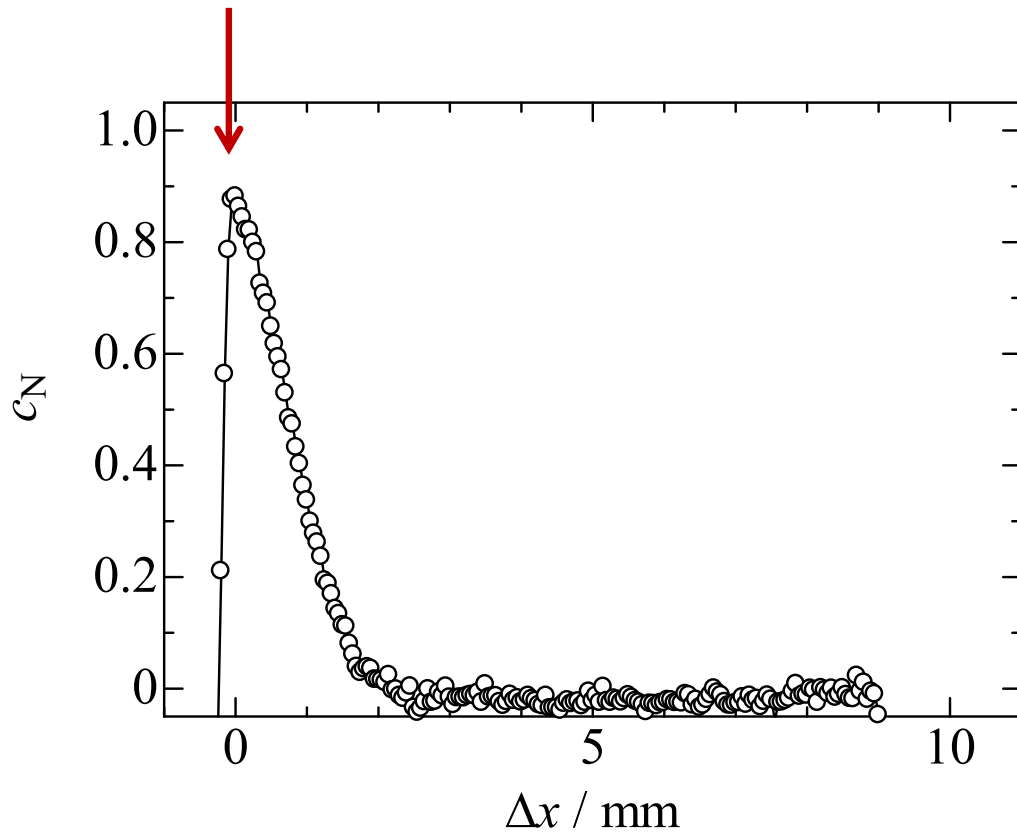
$$H_R = 0.33 \text{ (at } 25^\circ\text{C)}$$

## ○ まとめ

- ✓ パルス中性子および定常冷中性子を用いた中性子ラジオグラフィにより, 室温から500°Cに至る温度領域でLAGPのトレーサー拡散係数  $D^*$  が得られた.
- ✓ 高温と低温の2種類の手法で得られたトレーサー拡散係数は整合性を示した.
- ✓ 全領域で求めた活性化エネルギーは0.33 eVであり, 電気伝導率から求めた拡散係数の活性化エネルギーと一致した. また, Haven比は0.33であった.

# ○ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 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温度依存性

