中性子ラジオグラフィーによる リチウムイオン伝導性酸化物の拡散係数測定

高井茂臣¹, 川端祐司², 江坂享男¹
(鳥取大学工学部¹, 京都大学原子炉実験所²)

Diffusion Coefficient Measurements in Lithium Ion Conductive Oxides by means of Neutron Radiography

Shigeomi Takai¹, Yuji Kawabata², Takao Esaka¹

Faculty of Engineering, Tottori University¹, Research Reactor Institute, Kyoto University²

ABSTRACT

Neutron radiography (NR) technique has been applied to the diffusion coefficient measurements of lithium ions in ion conductive solids using ^7Li / ^6Li stable isotopes as tracer. In this article, we present the procedure of diffusion coefficient measurement by means of NR method, and reviewed the results of three types of lithium ion conductors, i.e. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, LISICON solid solutions, and perovskite-type lithium ion conductors, including analyses of diffusion mechanisms.

KEYWORDS: Neutron Radiography, Diffusion, Oxide, Lithium Ion Conductor

1. はじめに

中性子ラジオグラフィー (NR) は中性子線の透過像から物質内部のマクロな構造や組成の分布等を調べる手法として発展してきた[1]. 中性子の減衰係数は電子との相互作用が主となるX線の場合とは異なり、水素やリチウムなどの軽元素でも比較的大きな値を示すことから、NR は材料中、とくに2次電池や燃料電池内部におけるこれらの元素分布の非破壊測定法として極めて有効であるといえる[2-4]. リチウムについて見ると、その中性子吸収断面積は同位体間でも大きく異なり、自然存在比 7.6 % 程度の ^6Li は 910 b であるが、大多数を占める ^7Li では 33 mb と 4 桁以上異なる[5]. したがって中性子を大きく減衰する他の元素が物質中になければ、透過強度からリチウムの同位体濃度分布を求めることが可能である. 我々は ^7Li からなるリチウムイオン伝導体中で ^6Li トレーサーが拡散する様子を NR により観測し、トレーサー拡散係数を求めてきた[6-9]. 本稿では NR を用いたリチウムの拡散係数測定の手法を概説し、これまでに行ってきたリチウムイオン伝導性酸化物の拡散係数測定の結果を紹介する.

2. 原理と実験手法

前述のように中性子減衰係数がリチウムの同位体間で大きく異なることから、同じ組成でも ^6Li を含む試料では中性子を吸収するためラジオグラフィー像は白いままであるが、 ^7Li からなる試料では中性子を透過しフィルムを感光する (Fig.1). 両者を貼り合わせて高温で熱処理するとリチウム同位体は相互に拡散するため、滑らかなグラデー

Fig.1 Schematic illustration of neutron radiography (NR) for diffusion coefficient measurements. Neutron flux is attenuated in the sample consisting of ^6Li to remain the NR image white, while that of ^7Li gives dark image even for the same composition and dimension of the samples. When a set of samples with different isotope ratio attached together have been annealed, NR image represents smooth gradation caused by ^6Li / ^7Li interdiffusion.

ションをもつ NR 像が得られる. この同位体濃度プロファイルを Fick の式の解でフィッティングすることにより拡散係数を得る. 拡散対を用いる方法の他に ^7Li からなる試料端面に ^6Li を塗布・アニールしても同様の実験が可能である. これまで試料のリチウムイオン伝導性酸化物は焼結体を使用してきた. 粒界拡散を無視できる単結晶の方が望ましいが、様々な同位体比をもつ標準試料を含めて数 mm 角の結晶をいくつも用意するのは困難であるため、なるべく高温で焼結して粒成長させ

Fig.2 NR image of the diffusion couples and standard samples of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$. $^{\text{N}}\text{Li} / ^{\text{7}}\text{Li}$ diffusion couples were annealed at 880°C for 1, 4, 9, 16 and 25 hours, respectively and standard sample altered the isotope ratio every 10 %. Numerical gray level is also given in the bottom.

粒界の影響を低減した。得られた焼結体試料はマイクロカッターで角柱状に切断し、 $9\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド液を用いて標準試料も含めて厚さを精密に揃えた。また拡散対を使用するときには拡散界面での物質移動が大きな問題となるため、拡散面については研磨剤を次第に細かくしてゆき最終的に $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド研磨剤で鏡面仕上げを行った。冷中性子を用いること、および γ 線除去用のPb板のみを介して試料と中性子用イメージングプレート(IP)を密着することにより、分解能の高い像を得た。

NR実験は標準試料と拡散試料をIP上に一列に並べ、京大原子炉実験所CN-3冷中性子ガイドチューブの前をIPごと一定速度で走査することにより行った。これによりガイドチューブ内の中性子束のばらつきにかかわらず、走査方向については入射中性子束が一定となるようにした。

3. リチウムイオン伝導体の拡散係数の測定

リチウムイオン伝導体はリチウム固体電池やガスセンサーの電解質材料として用いられる。これらの物質ではイオン伝導率とその性能を大きく支配するため、拡散係数の測定は基礎物性の測定という観点ばかりでなくセンサや電池の設計といった応用面からも重要となる。リチウムイオンの拡散係数はNMRや電気化学的方法でも測定されているが、前者はリチウムイオンのジャンプに関するミクロな情報を得ているだけであり、後者は電極での電荷の出入りしか検出しておらず、ともに実際のリチウムイオンの分布を測定して拡散係数を求めているのではない。とくにリチウムイオン輸率が1ではない場合や、拡散機構が明らかではない場合は拡散係数の見積もりは不確かになる。このため、同位体を用いて実際にリチウムイオンの分布状態を求め、そこから拡散係数を求める中性子ラジオグラフィ法は非常に強力な手段と言える。以下これまでにやってきた $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ [6], LISICON [8]および $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ [9]の結果につい

Fig.3 Isotope profile of the $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ diffusion couple annealed at 880°C for 4 hours. The solid line was obtained by fitting assuming the solution of Fick's equation.

てそれぞれ紹介する。

3.1. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ はスピネル型構造を示し、比較的高温でリチウムのイオン輸率がほぼ1のイオン伝導体である。Fig.2(a)に 880°C で1, 4, 9, 16および25時間アニールした拡散対試料および右側に同位体濃度校正用の標準試料のNR像を示す。これを数値化する(黒化度に直す)と(b)のグラフのようになる。標準試料では $^{\text{6}}\text{Li}$ (実際には $^{\text{6}}\text{Li} / ^{\text{7}}\text{Li}$ が自然存在比のもの;ここでは $^{\text{N}}\text{Li}$ とする)の濃度が高くなるほど低い値を示し、また拡散対試料では、拡散アニールの時間が長くなるほど界面での黒化度の変化は緩やかになっている。標準試料の黒化度の同位体濃度依存性から 880°C で4時間アニールした試料のNR像の黒化度を $^{\text{N}}\text{Li}$ の濃度に変換すると、Fig.3のプロットが得られる。これは半無限固体を張り合わせたときのFickの式の解、

$$c = (c_0 / 2) \left(1 + \text{erf} \left((x - x_0) / 2\sqrt{D^*t} \right) \right) \quad (1)$$

で表すことができ、界面の位置 x_0 と $(D^*t)^{1/2}$ をパラメータとしてフィッティングすると、実線のように測定データとよく一致する。様々な拡散温度・拡散時間のデータに対してフィッティングを行ってそれぞれ $(D^*t)^{1/2}$ を求め、実際の拡散時間の平方根に対してプロットするとFig.4のようになり、

Fig.4 $(D^*t)^{1/2} - t^{1/2}$ plots of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ annealed at 900° (●), 880° (▲), and 860°C (■). [7]

Fig.5 NR image of the standard and diffusion samples of LISICON. Diffusion samples were annealed at 300°C for 2 h, 500°C for 4 h, and 600°C for 2 h, respectively after smeared $^6\text{LiNO}_3$ saturated solution.

傾きは $D^{1/2}$ に相当する。少しばらついてはいるものの、それでも拡散温度が高温になるに従って傾きは大きくなり、拡散係数が増大してゆく様子がわかる。拡散対を用いる方法は高温実験に限定され測定温度領域は狭いものの、アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは電気伝導率から求めた値とほぼ一致しており、高い確度を有しているといえる。

3.2. LISICON

次に 300 °C 程度でも高いリチウムイオン伝導性を示す酸化物として知られている LISICON の拡散係数測定の結果について示す。 Li_4GeO_4 と Zn_2GeO_4 の混晶系の中でも γ_{II} -リン酸リチウム型構造を示す物質は高いリチウムイオン伝導性を示し、とくに $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ ($x = 0.75$) の組成のものはリチウムイオン伝導性が最も高く LISICON と呼ばれている。これらについては多くの研究が行われているが、拡散係数の測定はほとんど行われていない。そこで NR 実験により拡散係数を測定するとともに、より低 Li 組成のもの ($x = 0.5$; ZRA (zinc rich analogue)) と比較して、とくに拡散機構の相違について調べてみることにした。300°C 付近では前述のような拡散対を用いた方法では界面での Li の移動が物質内での拡散に追いつかないため、 ^7Li からなる角柱状試料の端面に $^6\text{LiNO}_3$ の飽和水溶液を塗布し、所定の温度でアニールした。また NR 実験終了後、同じ試料を繰り返しアニールして長時間の拡散実験に供した。

実験で得られた NR 像の一例を Fig.5 (a) に示す。左側は同位体濃度を 10 % ごとに变化させた標準試料の像で、右側の 3 個の拡散試料はいずれも左側面に $^6\text{LiNO}_3$ 溶液を塗布し、表記の温度・時間だけアニールしたものである。またこれを黒化度になおすと、(b) のようになる。表面薄層からのトレーサー拡散の同位体濃度プロファイルは

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

であるから、濃度の対数を表面からの距離の 2 乗に対してプロットすると傾きは $-1/4D^* t$ となる。

Fig.6 Logarithmic plots of the isotope concentration against square of the distance from the diffusion surface.

Fig.7 $D^* t - t$ plots of LISICON diffusion samples annealed at 300°C (○), 400°C (△) and 500°C (□). [7]

Fig.6 に 300°C で 2 時間アニールした LISICON 拡散試料の $\ln c - x^2$ プロットを示す。白でプロットした領域はよく直線に載り、この領域での傾きから $D^* t$ を求めた。Fig.7 に LISICON について各温度でそれぞれ 30 分おきに合計 2~4 時間熱処理を行って得られた $D^* t$ を拡散時間 t に対してプロットした。この傾きから求めた拡散係数のアレニウスプロットを Fig.8 に示す。500°C の ZRA のデータを無視すると活性化エネルギーは LISICON (○) と ZRA (△) で類似した値を示した。

また、電気伝導率から Nernst-Einstein の関係 $D_\sigma = k_B T \sigma / (n Z^2 e^2)$ を用いて導出した拡散係数も黒いシンボルで示した。ここで n および Z は可動イオンの密度および電荷であり、 e は電気素量である。 n については酸素 4 面体中の Li は動かないものとし、格子間サイトの Li イオンのみを用いた。トレーサー拡散係数と電気伝導率から求めた拡散係数の比 (D^*/D_σ) は Haven 比 (H_R) と呼ばれ、上記の Nernst-Einstein の定義式では相関係数 f がその大部分を担っているものと考えられる [10]。Fig.9 に LISICON と ZRA の H_R を示したが、両者は近い値であった。基本的に相関係数はイオンの導電経路によって決まるので、Fig.9 から LISICON と ZRA で拡散パスは大きな違いがないものと考えられた。LISICON にのみ存在する Li の占有サ

Fig.8 Arrhenius plots of diffusion coefficients of LISICON and ZRA. Open symbols: tracer diffusion coefficients obtained from NR method, closed symbols: calculated ones from conductivity assuming Nernst-Einstein's relation. ○, ●: LISICON, and △, ▲: ZRA. [8]

Fig.9 Haven ratio of LISICON (○) and ZRA (△). [8]

イトも報告されているものの[11], 拡散係数の活性化エネルギーがほぼ一致することも含めて, ZRA に比べて LISICON が高いリチウムイオン伝導性を示すことは新たな導電パスの形成に起因するものではなく, 易動度の向上によるものと予想できた.

3.3. ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体

$\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3+x}\text{TiO}_3$ はペロブスカイト型構造を示すリチウムイオン伝導体で, 室温付近でも $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の高いイオン伝導率を示すことから数多くの研究がなされている. この系では A サイトに La, Li および空孔が分布し, x の値は Li の入っていない 0 から A サイトが完全に埋まってしまう 0.166 まで変化し, イオン伝導率は $x = 0.1$ 付近で極大値を示す. Li イオンは隣の A サイトが空孔のときのみ移動できるという基本的なモデルに従えば中間組成で高いイオン伝導率を示すのは, 低 Li 組成では可動 Li イオンの数が少なく, また高 Li 領域では A サイトが詰まってしまい Li イオンが移動しにくくなるためであると理解されている. この

Fig.10 Arrhenius plots of diffusion coefficients of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3+x}\text{TiO}_3$. ○: $x = 0.066$, △: $x = 0.116$ and □: $x = 0.166$. The corresponding closed symbols denote the diffusion coefficients obtained by Nernst-Einstein's relation. [9]

Fig.11 Diffusion coefficients plotted against the vacancy concentration in A-site of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3+x}\text{TiO}_3$. [9]

モデルに従えば, x の値が低いほどリチウムの拡散係数は大きくなるはずである. そこで前項の LISICON と同様の手法でこの系の拡散係数を測定した.

NR の測定手順は繰り返しになるので省略し, 結果のアレニウスプロットを Fig.10 に示す. トレーサー拡散係数は白いプロットのように x の値が増加するに従って低下する傾向を示し, A サイトが詰まるに従って Li イオンは動きにくくなるという仮定と整合性を示した. ICP による組成分析から求めた A サイトの空孔濃度に対して拡散係数をプロットすると (Fig.11), 高温では切片の値は大きいものの, 200°C 程度になると拡散係数は A サイト空孔濃度にほぼ比例する傾向を示した. 隣接する A サイトが空孔である確率は直接 A サイトの空孔濃度に相当するので, 長距離の拡散に伴うパーコレーション等を無視すれば, この結果は妥当なものといえる. また高温での切片の増大は熱平衡による空孔生成のために, 室温で化学分析により求めた以上の空孔を含んでいることによるのかもしれない. Fig.10 には電気伝導率から求めた拡散係数も黒いプロットで示しており, これら 2 種類の拡散係数から Haven 比を求めたのが Fig.12

Fig.12 Measured Haven ratio of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$.
○: $x = 0.066$, △: $x = 0.116$, □: $x = 0.166$.

である。このペロブスカイト型構造を立方晶で近似すると A サイト副格子は単純立方格子となり、そのときの理想的な Haven 比は 0.65 となる。Fig.12 を見ると、可動イオンの運動に対してイオン間の相互作用が相対的に小さくなる高温ほどこの値に近づく傾向を示している。低 Li 組成の試料ではさらに高温になると 0.65 を超えようとしているが、これは任意の空孔の周囲にほとんど空孔が存在しない条件での理想的な値が 0.65 で、これに比べて極めて空孔濃度が高い組成では格子間拡散機構（理想的には $f=1$ ）の特徴を帯びてくるためであると考えられる。したがって $x=0.166$ のように空孔が少ない組成の試料で最終的に 0.65 に収束するものと考えられる。

実際には La が A サイト副格子中の導電パス中に介在物として存在すること、立方晶ではなく少し歪んだ正方晶や斜方晶であること、またこれに伴い空孔や La の分布が均一ではないこと、さらには Li の局在化する位置が A サイトの中心ではないという報告もあることから、上記の議論は厳密には成り立たないかもしれないが、基本的なモデルから大きくずれているわけではないものと考えられる。さらに精密な実験を行うことができれば、今回単純化した因子も含めて導電機構を議論できるものと考えられた。

4. まとめと今後の展望

本稿ではこれまでに我々の研究グループで行ってきた、NR を用いた拡散係数測定について述べてきた。同位体濃度分布から拡散係数を求める本手法は、電子伝導や他のイオン伝導あるいは電極反応の見積もりにかかわらず確かに Li の拡散のみを観測しており、得られたデータは高い確度を有していると言える。また電気伝導率から求めたデータも相補的に用いることにより、Haven 比の議論のようにマクロな同位体分布からミクロな拡散機構を論じることができる点は特筆すべきである。もちろん拡散係数の絶対値のみから拡散機構を予想することはできないが、精度の高い拡散係数測定の結果は詳細な構造解析等から導かれた拡散機構のモデルを判断する際に満たすべき絶対的な条件を与える。

これまでの実験は標準試料を含めて多くの試料を用意し、試料厚さを揃えるために角柱状に加工する必要があったため、多結晶（焼結体）試料を用いて行ってきた。透過中性子に対して検出器の感度のリニアリティが確保できれば、Fig.6 の解析で傾きしか使わないことから標準試料を省略できるので、数 mm 角の単結晶試料のみを用いて拡散実験ができるのではないと思われる。単結晶では粒界拡散を無視でき、結晶方位依存性も調べることができる。また最近短寿命核 ^8Li を用いた拡散係数測定も考案されており[12]、NR では測定しにくい中性子減衰係数の大きな元素を含む材料やバルク試料が作れない場合には有効と思われる。しかし安定同位体を使用する NR は測定の空間分解能に合わせて拡散時間スケールを任意に設定できる点で依然として大きなメリットをもつものと考えられる。

最後になるが、これまでの実験は主として京大原子炉で行ってきたが、06 年度から中性子ビームが休止しており、国内での実験は主に原研で行うことになる。また京大原子炉でのビーム再開時でも、低出力運転となることが予定されているので、これに合わせて検出方法や実験手法も変わってくるのではないと思われる。使用できる中性子源や in situ 測定など目的によって実験方法や周辺機器等も異なってくるが、NR は水素やリチウムイオン等の固体内の拡散に関する情報を与える有力な手法として確立してゆくものと期待される。

参考文献

- [1] たとえば、小林久夫 他、非破壊検査, 53(2) (2004) 「中性子ラジオグラフィを用いた非破壊検査(NRT)技術」特集号。
- [2] M. Kamata, T. Esaka, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, J. Power Sources, 68 (1997) 459.
- [3] M. Lanz, E. Lehmann, R. Imhof, I. Exnar, P. Novak, 101 (2001) 177.
- [4] R.J. Bellows, M.Y. Lin, M. Arif, A.K. Thompson, D. Jacobson, J. Electrochem. Soc., 146 (1999) 1099.
- [5] V.F. Sears, in: E. Prince (Ed.), International Tables for Crystallography, vol. C Kluwer Academic Publishing, Dordrecht, pp. 440-450, 1999.
- [6] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, T. Esaka, Solid State Ionics, 123 (1999) 165.
- [7] S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda and T. Esaka, Neutron Radiography (6), Proceedings of the 6th World Conference on Neutron Radiography, pp. 479-484, (2001).
- [8] S. Takai, K. Kurihara, K. Yoneda, S. Fujine, Y. Kawabata, T. Esaka, Solid State Ionics, 171 (2004) 107.
- [9] S. Takai, T. Mandai, Y. Kawabata and T. Esaka, Solid State Ionics, 176 (2005) 2227.
- [10] P.G. Shewmon, Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, 1963.

- [11] I. Abrahams, P.G. Bruce, A.R. West, W.I.F. David, J. Solid State Chem., 75 (1988) 390.
- [12] S.C. Jeong, I. Katayama, H. Kawakami, Y. Watanabe, H. Ishiyama, H. Miyatake, M. Sataka, S. Okayasu, H. Sugai, S. Ichikawa, K. Nishio, T. Nakanoya, N. Ishikawa, Y. Chimi, T. Hashimoto, M. Yahagi, K. Takada, B.C. Kim, M. Watanabe, A. Iwase, T. Hashimoto, T. Ishikawa, Nucl. Inst. Met. Phys. Res. B 230 (2005) 596.