

タンデム研究会(2009年1月7日)
祝-- 10万運転時間達成記念 --

短寿命⁸Liビームを用いた リチウムイオン伝導体中の拡散実験

須貝宏行
(JAEA先端基礎研究センター)

共同研究者

原子力機構：左高正雄、岡安悟、市川進一、
西尾勝久、光岡真一、仲野谷孝充、長明彦、
佐藤哲也、橋本尚志

高工不機構：鄭淳讚、片山一郎、川上宏金、渡辺裕、
石山博恒、今井伸明、平山賀一、宮武宇也

大阪府立大学：岩瀬彰宏

青森大：矢萩正人、橋本恭能

東京理科大：石川智子

研究グループ構成 (豊富な研究資源の利用→シナジー効果)

応用原子核G

JAEA&KEK

加速器開発・運転G

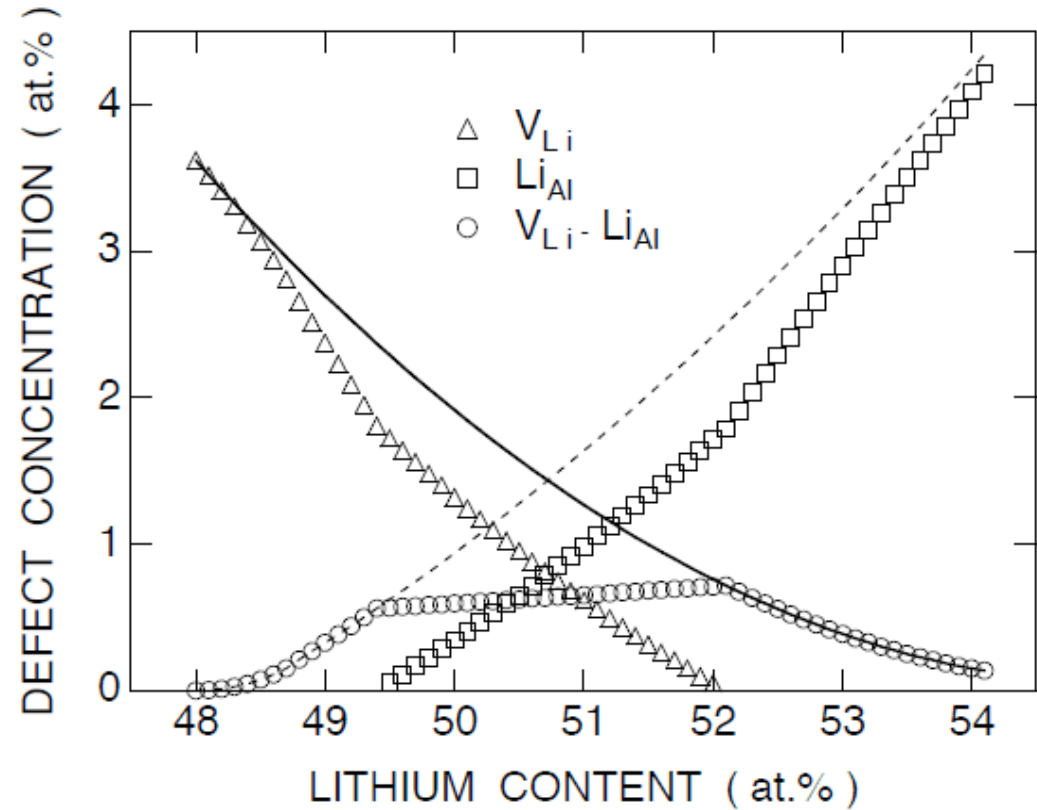
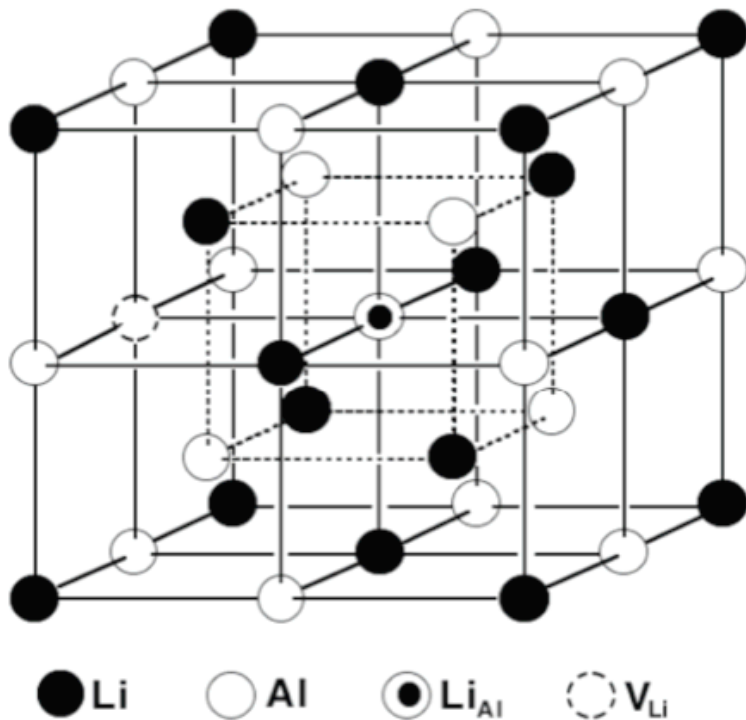
JAEA&KEK

物性・材料G

JAEA&青森大

Outline

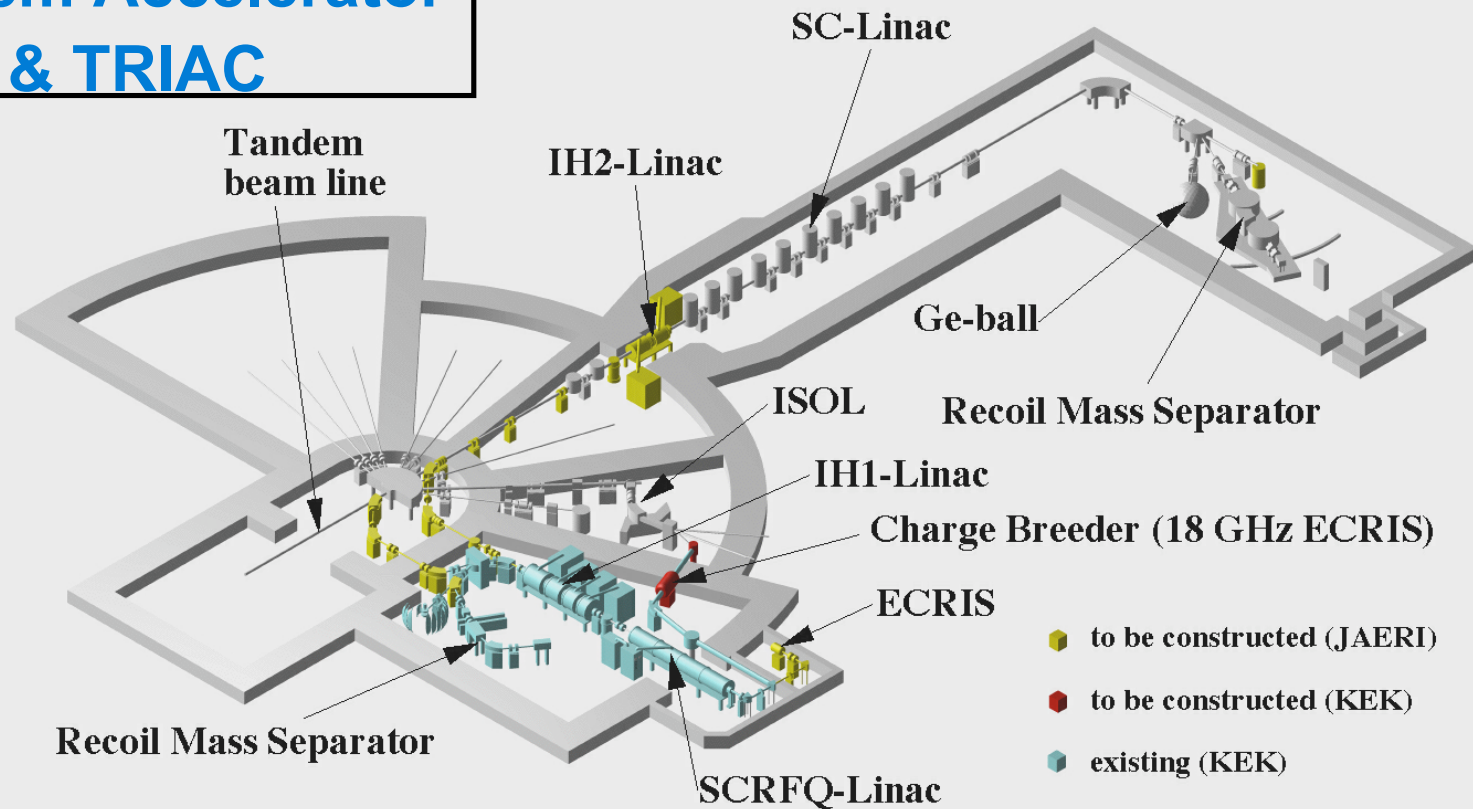
1. ^8Li を拡散トレーサーとする非破壊、
オンライン放射性トレーサー拡散実験手法の開発
(リチウムイオン伝導体 $\beta\text{-LiAl}$ に適用して、手法の妥当性を確認しつつ)
2. リチウムイオン伝導体 $\beta\text{-LiGa}$ 内 リチウム拡散研究への応用



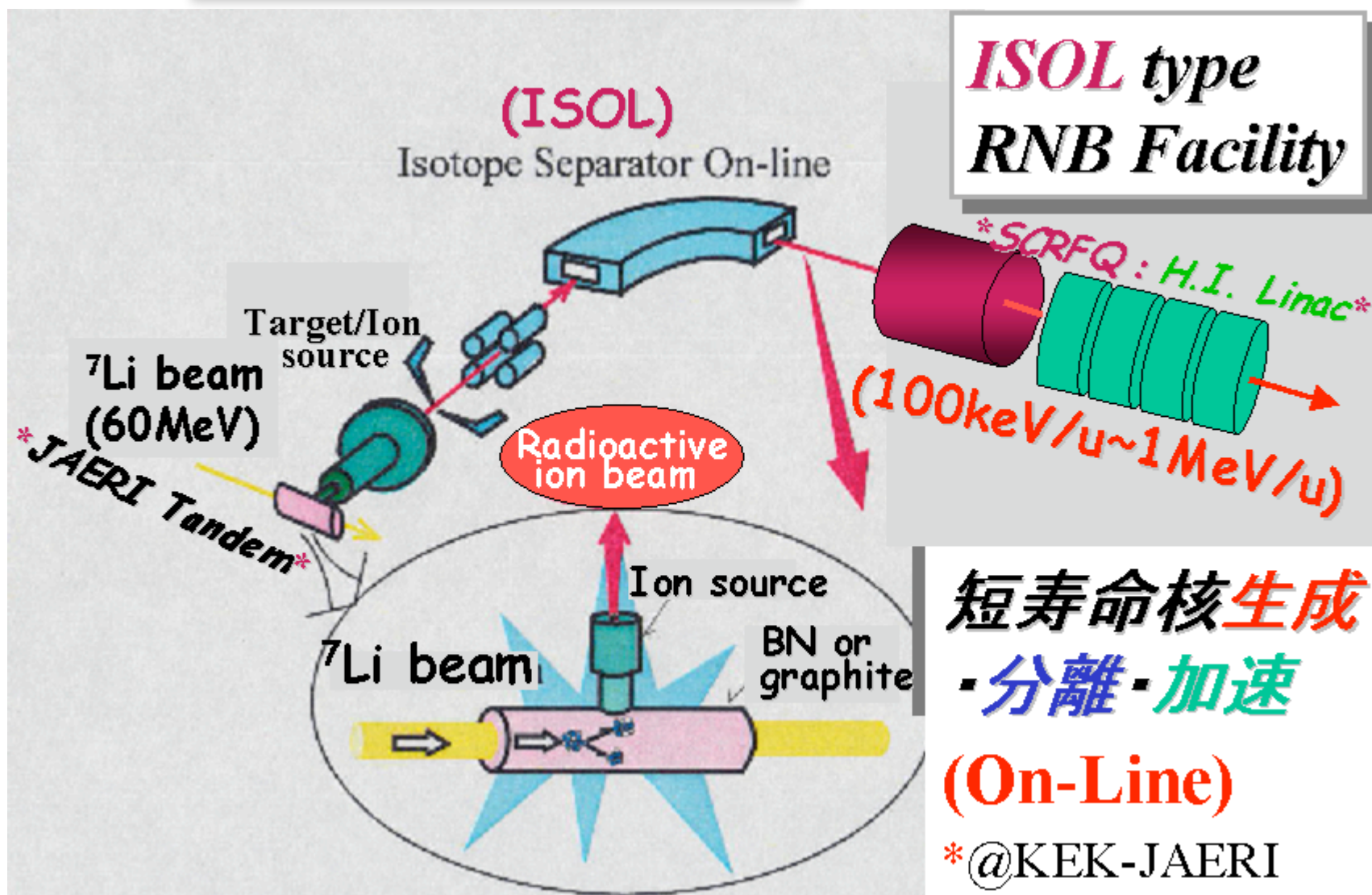
NaT1型金属間化合物LiM(M=Al, Ga, In等)の結晶構造^[1]と
LiAl中の室温(295K)での構造欠陥濃度^[3, 6] (不純物ではない)



JAEA-Tokai Tandem Accelerator & TRIAC

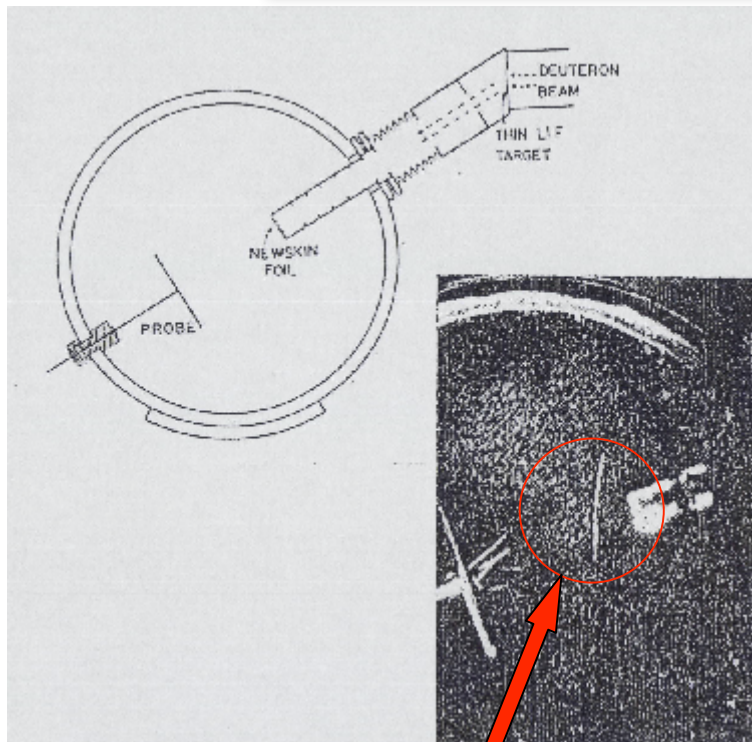


^8Li トレーサービーム生成



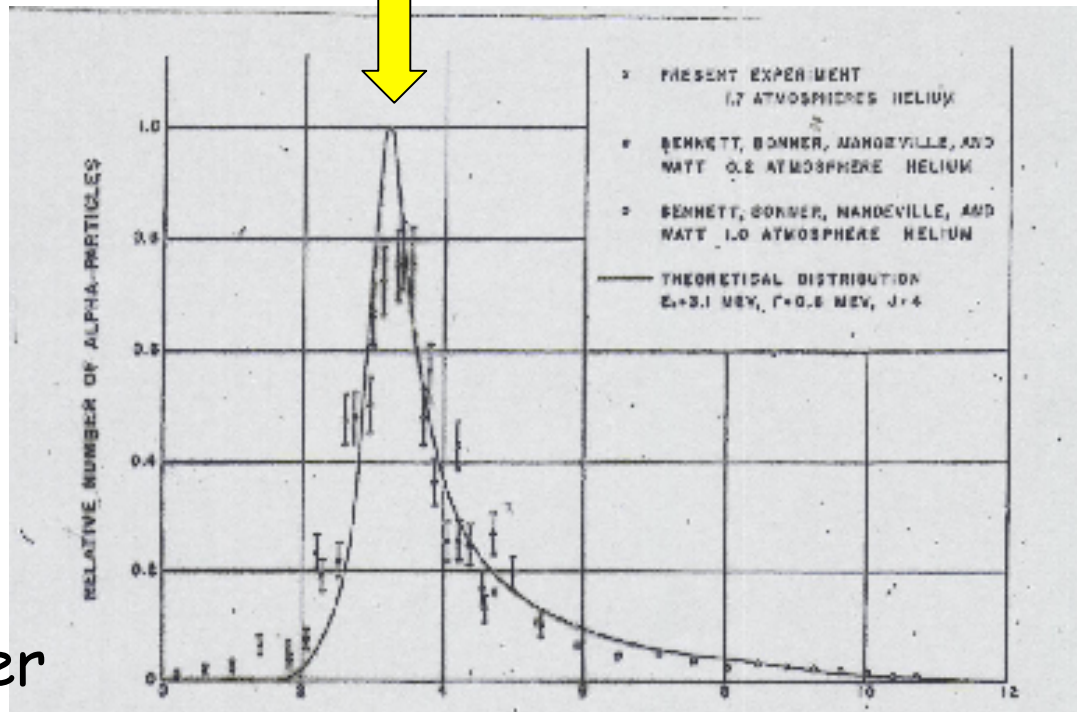
**^8Li を拡散トレーサーとする
非破壊、オンライン放射性トレーサー拡散実験手法**

拡散トレーサー : β 遅延 α 崩壊 ${}^8\text{Li}$ ($T_{1/2}=0.84\text{s}$)



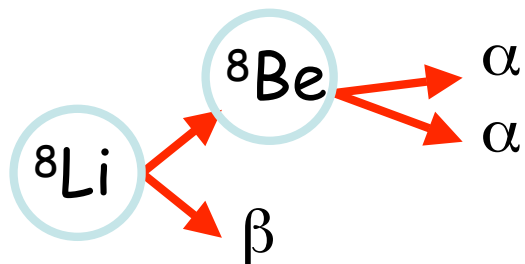
α track in bubble chamber

3.2 MeV \Rightarrow 1.6 MeV



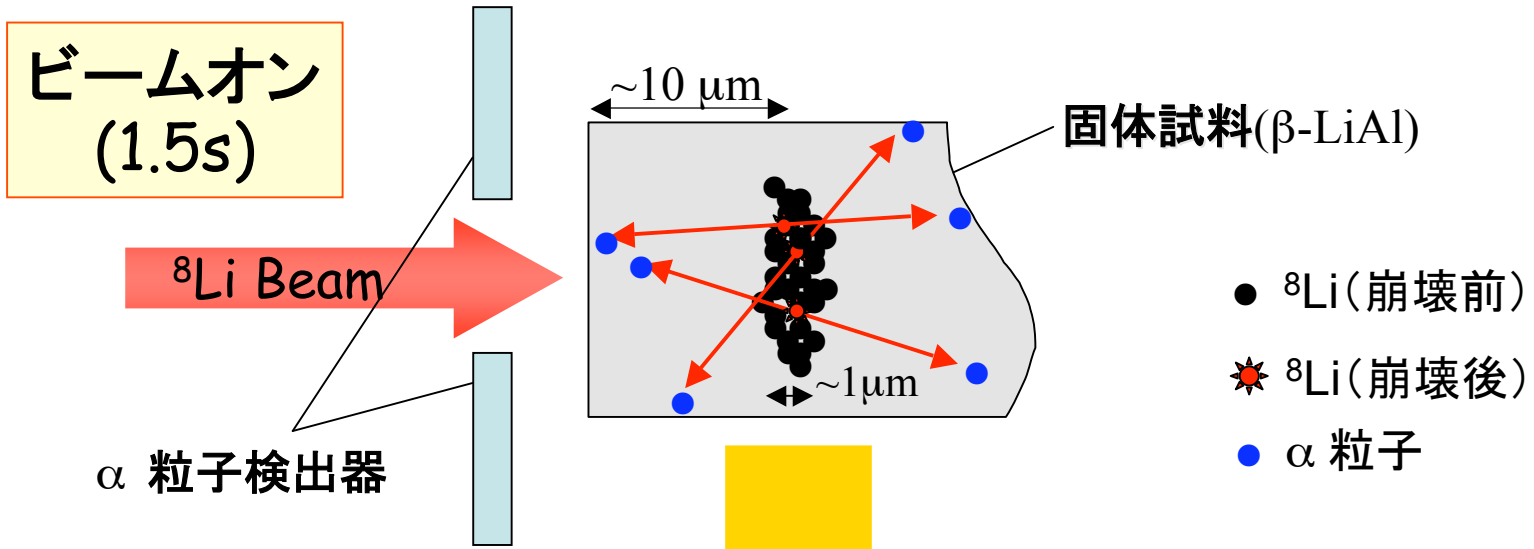
T.W. Bonner et al. Phys. Rev. 73 (1948) 885

α 粒子 エネルギースペクトル
(同時に放出する2個の総エネルギー)

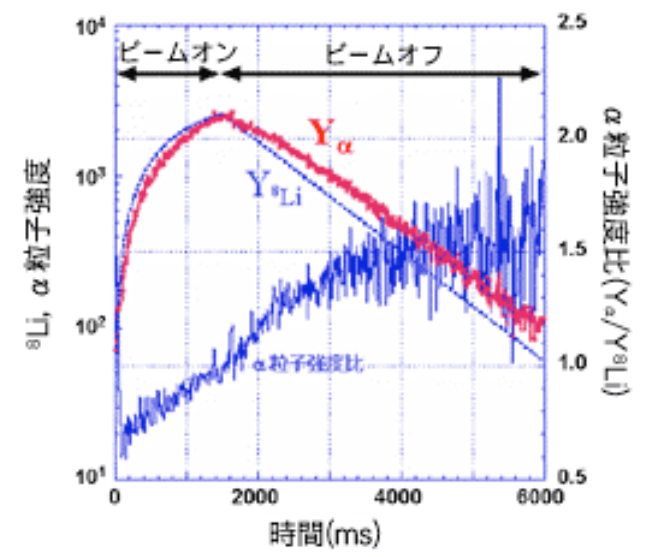
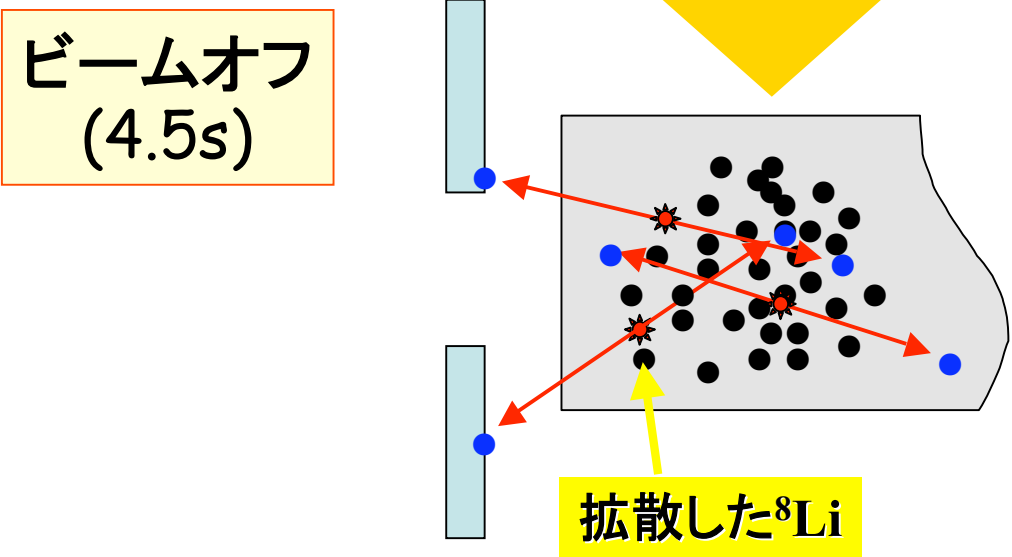


Half-life: 0.84 sec.

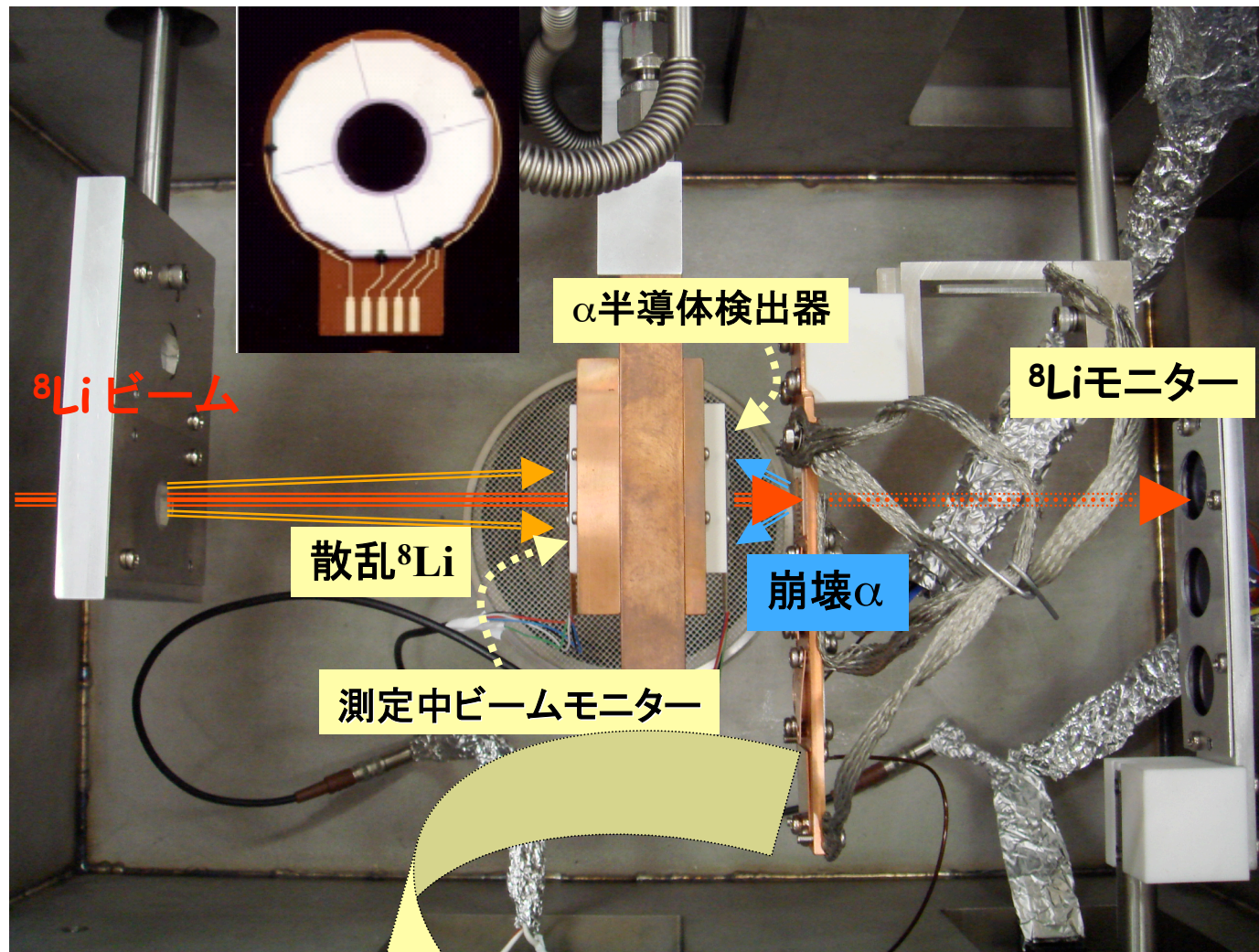
固体中 α 粒子のエネルギー損失に着目。
飛程(数 μm 程度)の違いを利用。



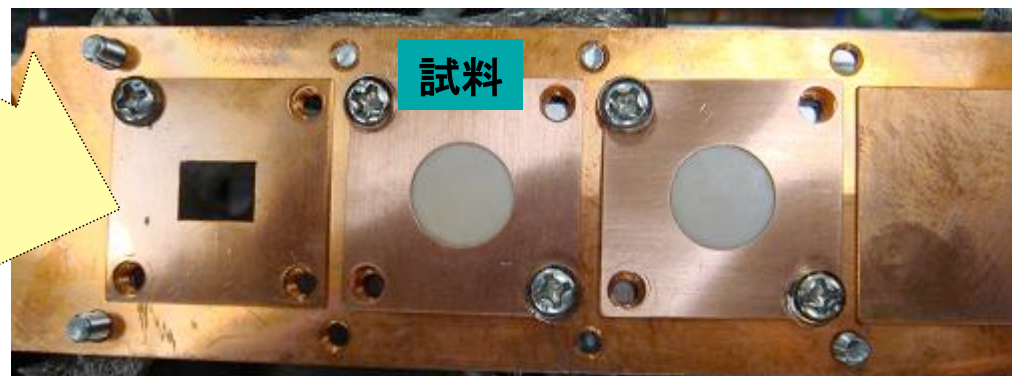
数秒後
(打ち込まれた ^8Li 拡散) α 粒子強度の時間変化
→ 拡散の様子が伺える。



4MeV
10kcps
150mHz
(6.7秒)
Duty:25%

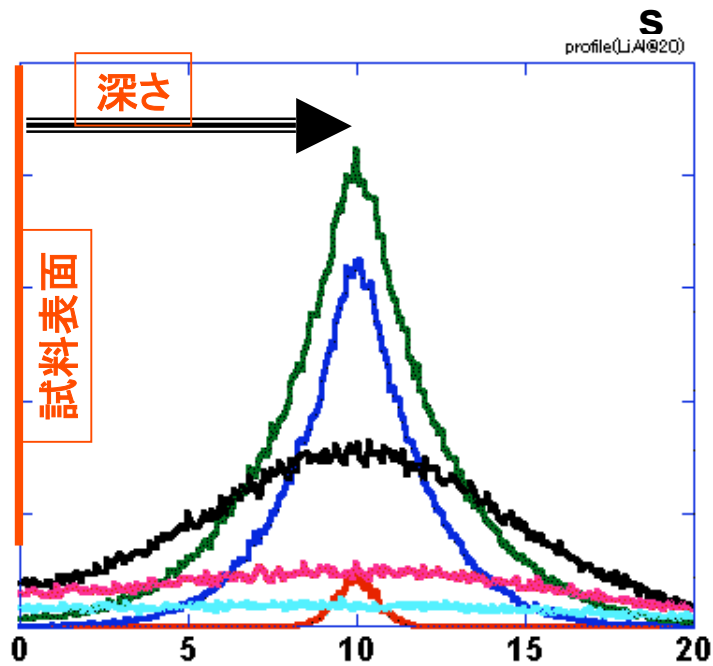


拡散実験セットアップ

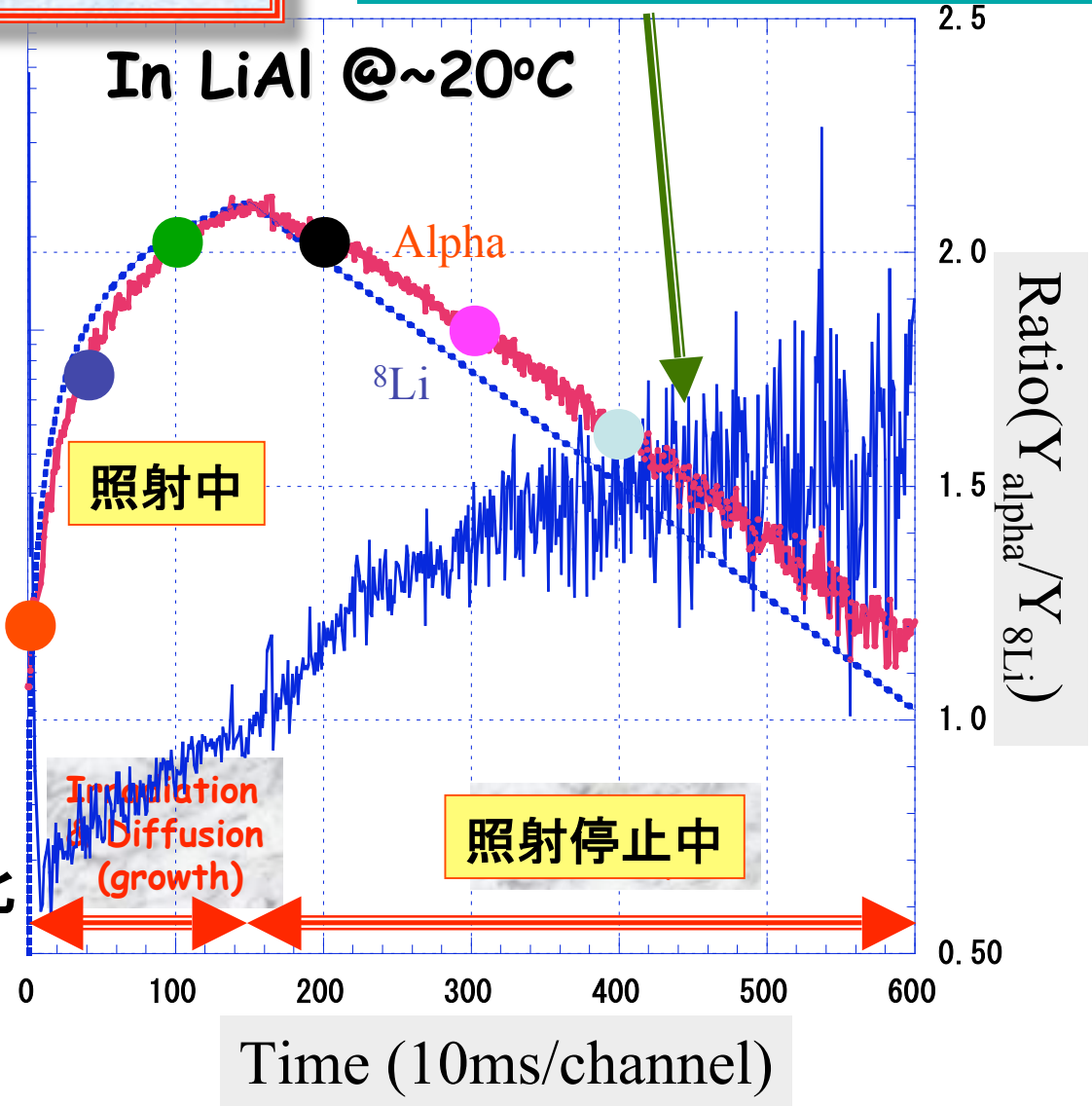


崩壊 α 粒子強度の時間
スペクトル($E_{\alpha} > 400\text{keV}$)

拡散している ^8Li :
Corrected for trivial time-dependence
(growth and decay of the radioactivity)

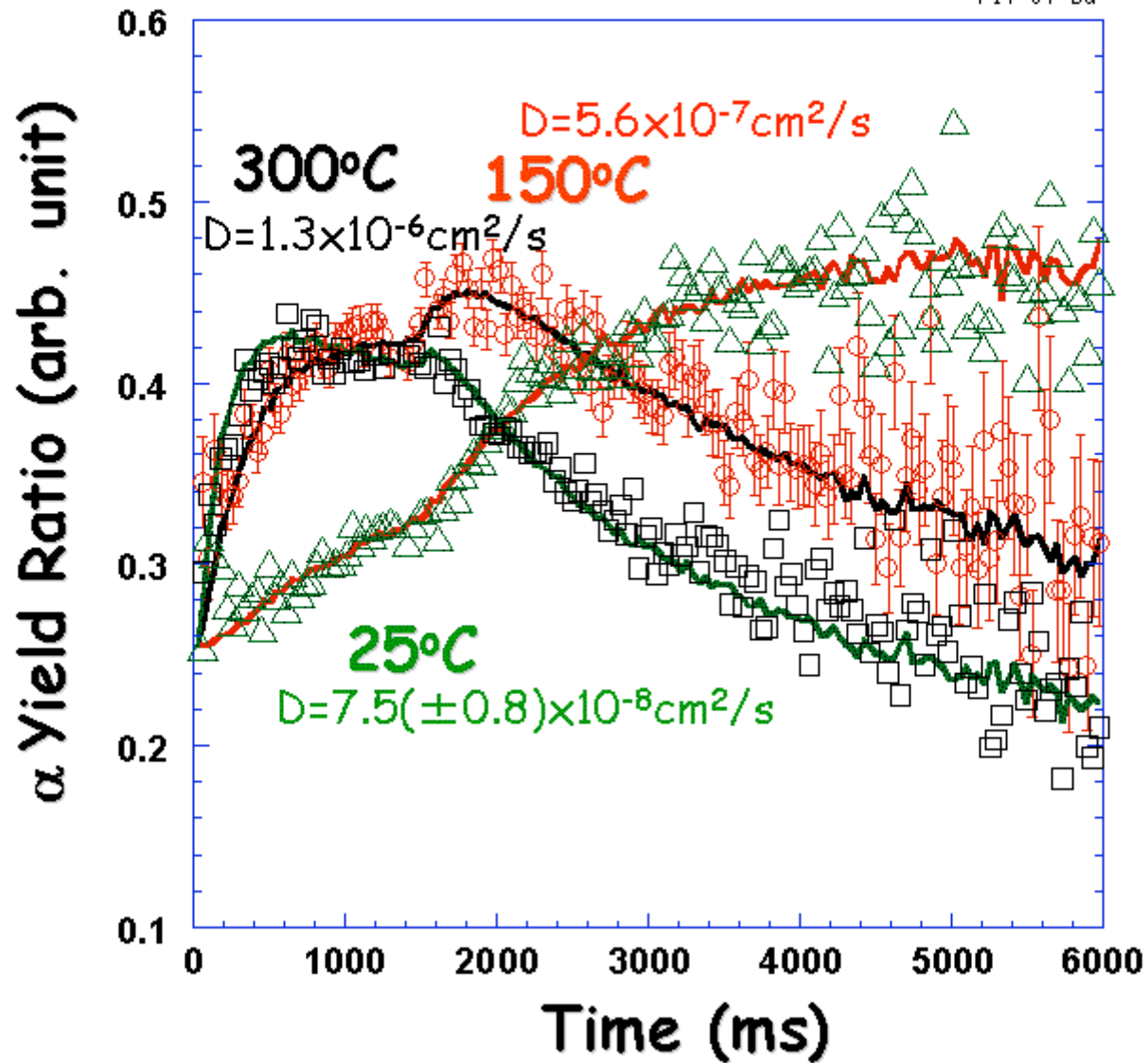


測定中、予想される
 ^8Li の濃度分布の時間変化
(SRIM計算)



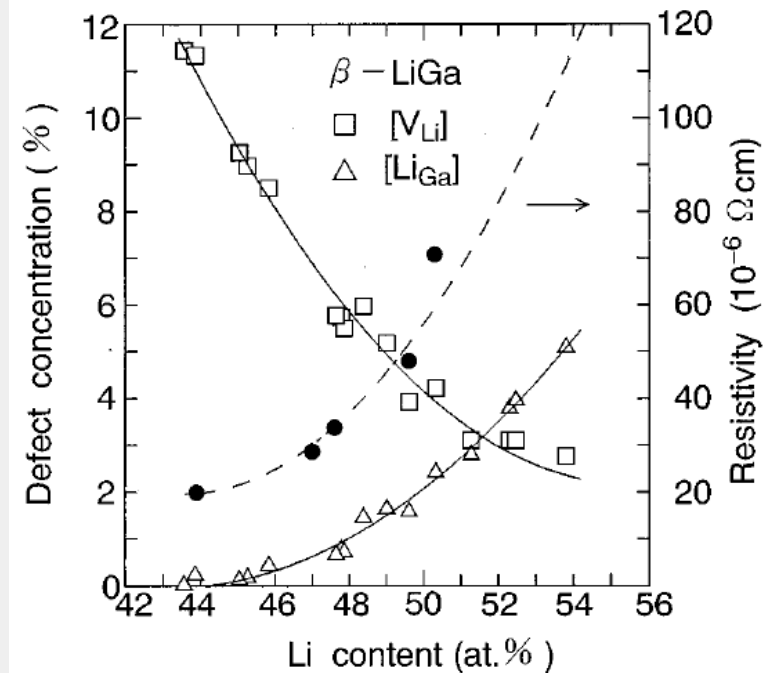
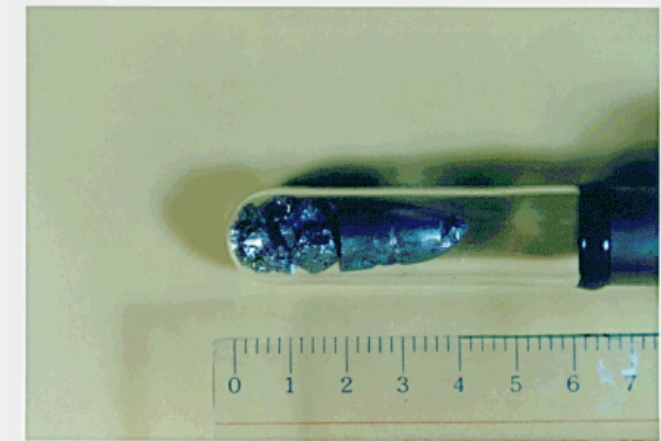
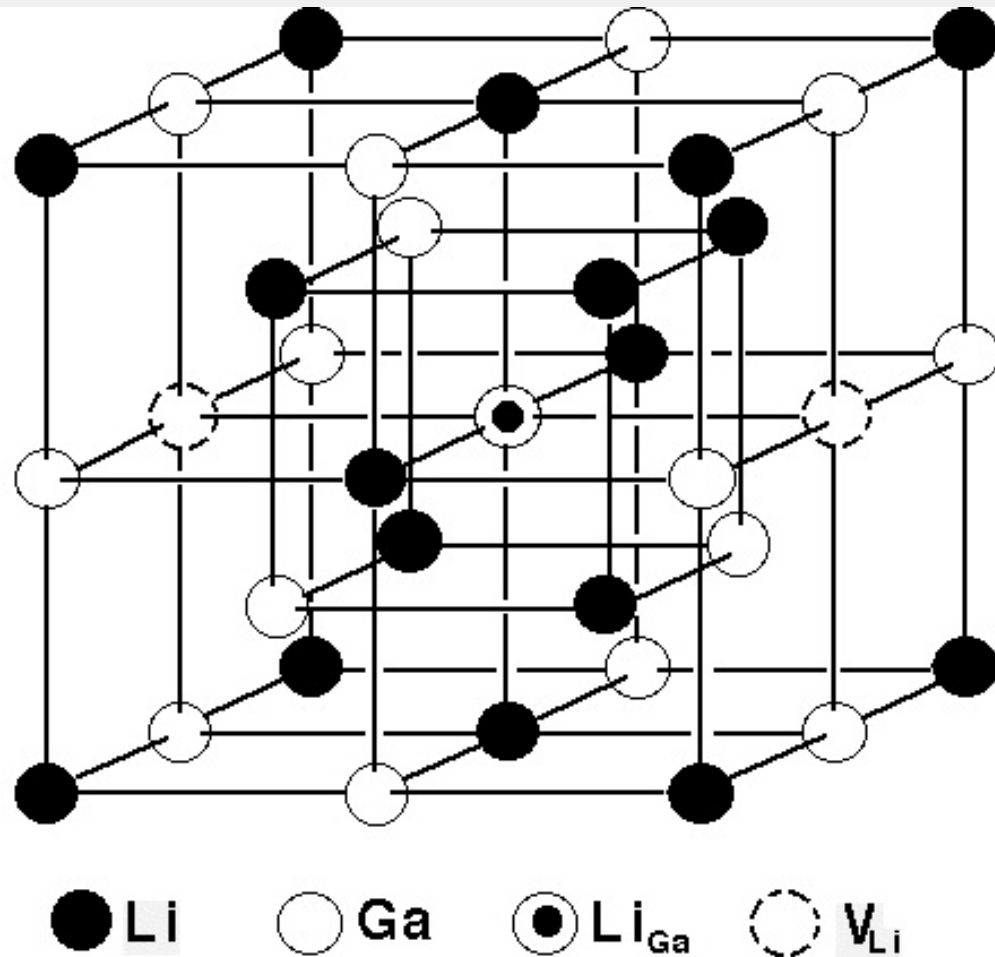
β -LiAl

FIT-01-BG



リチウムイオン伝導体 β -LiGa内リチウム拡散研究への応用

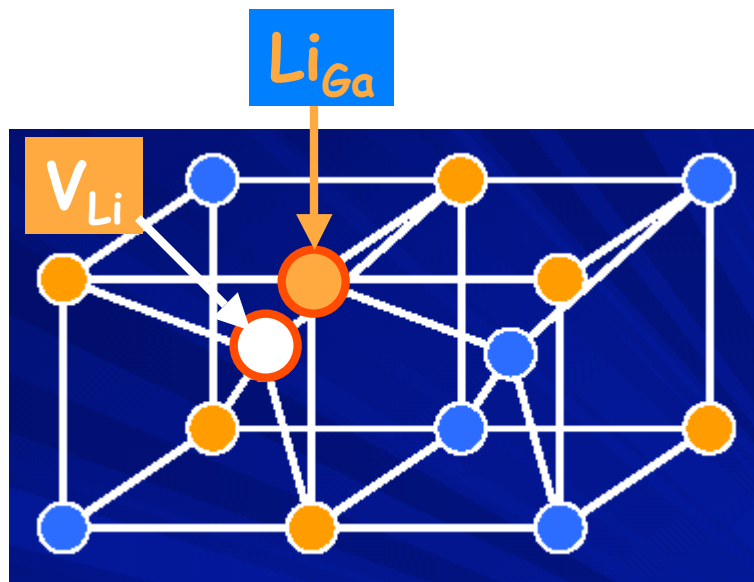
Crystal Structure of NaTl type (**composed of each diamond sublattice**) containing defects in β -LiGa.^[7]



Li 金属間化合物 (LiAl, LiGa, LiIn)

化学量論的なLi組成比 (50at. %Li)を中心に幅広い安定なβ相を持つ。
(44~55 atomic % of Li)

常温で良好なLiイオン伝導性を持つ:リチウム電池の電極材料の可能性。
→ 欠陥型イオン導電体。(欠陥型イオン拡散機構)



● Li ● Ga

NaTl型 結晶構造
(1/4 of unit cell)

欠陥構造

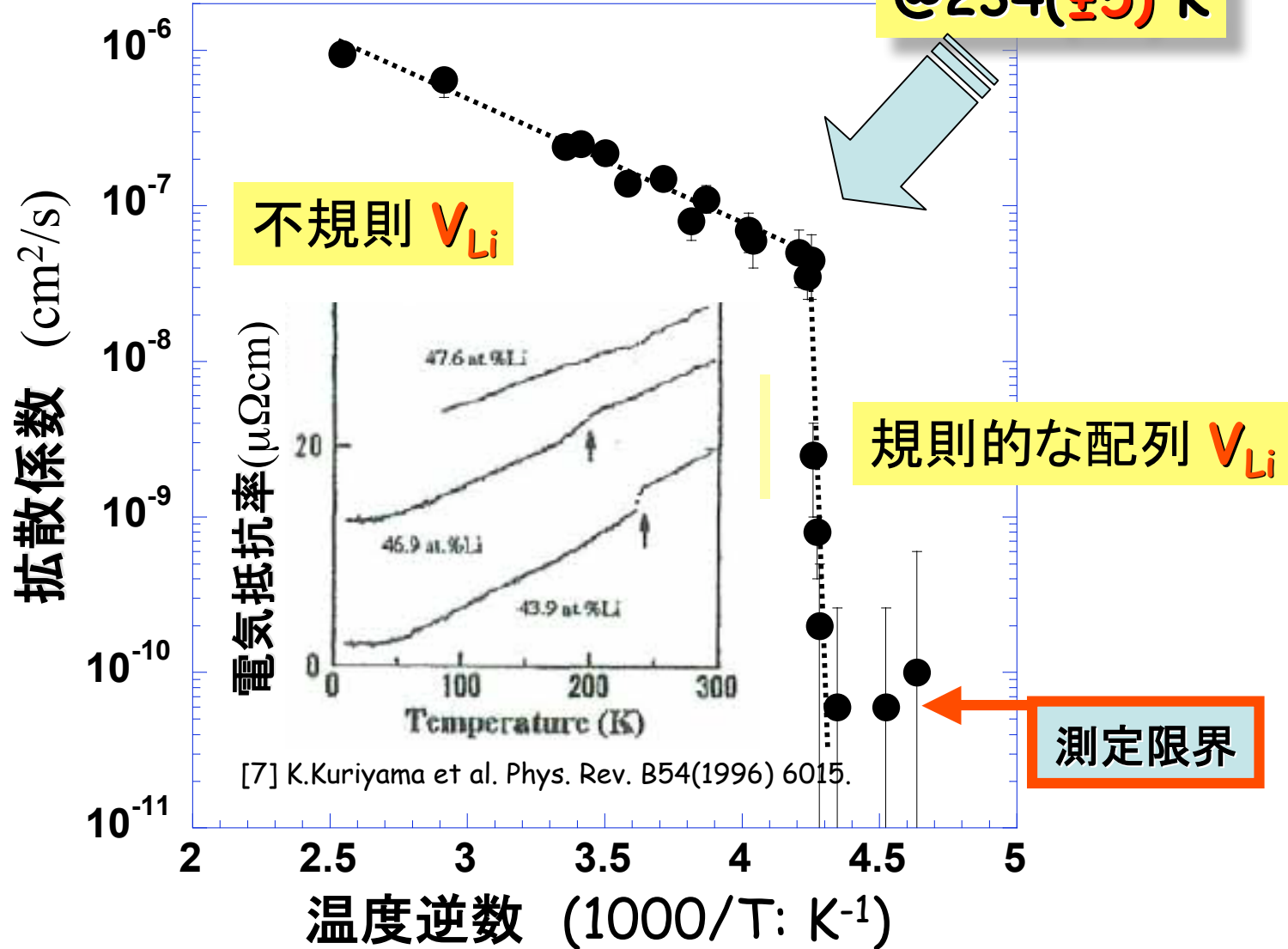
Li 原子空孔: V_{Li}
Li anti-site 欠陥: Li_{Ga}
複合欠陥: $V_{Li}-Li_{Ga}$

Li	V_{Li}	Li_{Ga}
44%	11.3%	0.2%
51%	3.5%	2.6%
55%	~2%	~6%

[7] K.Kuriyama et al. Phys. Rev. B54(1996) 6015.

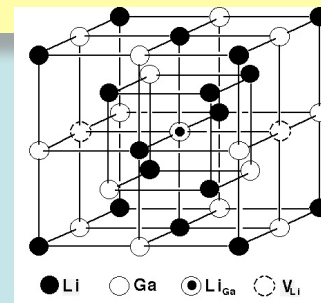
リチウム原子空孔 (V_{Li}) の規則 - 不規則変態

β -LiGa (44 at.%Li): 最もLi欠乏試料

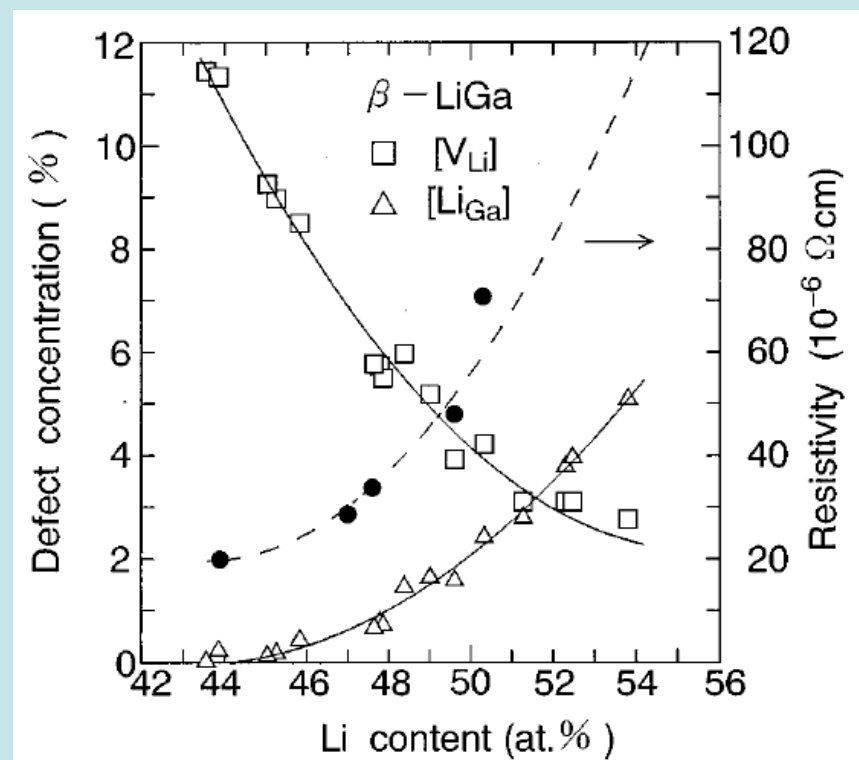
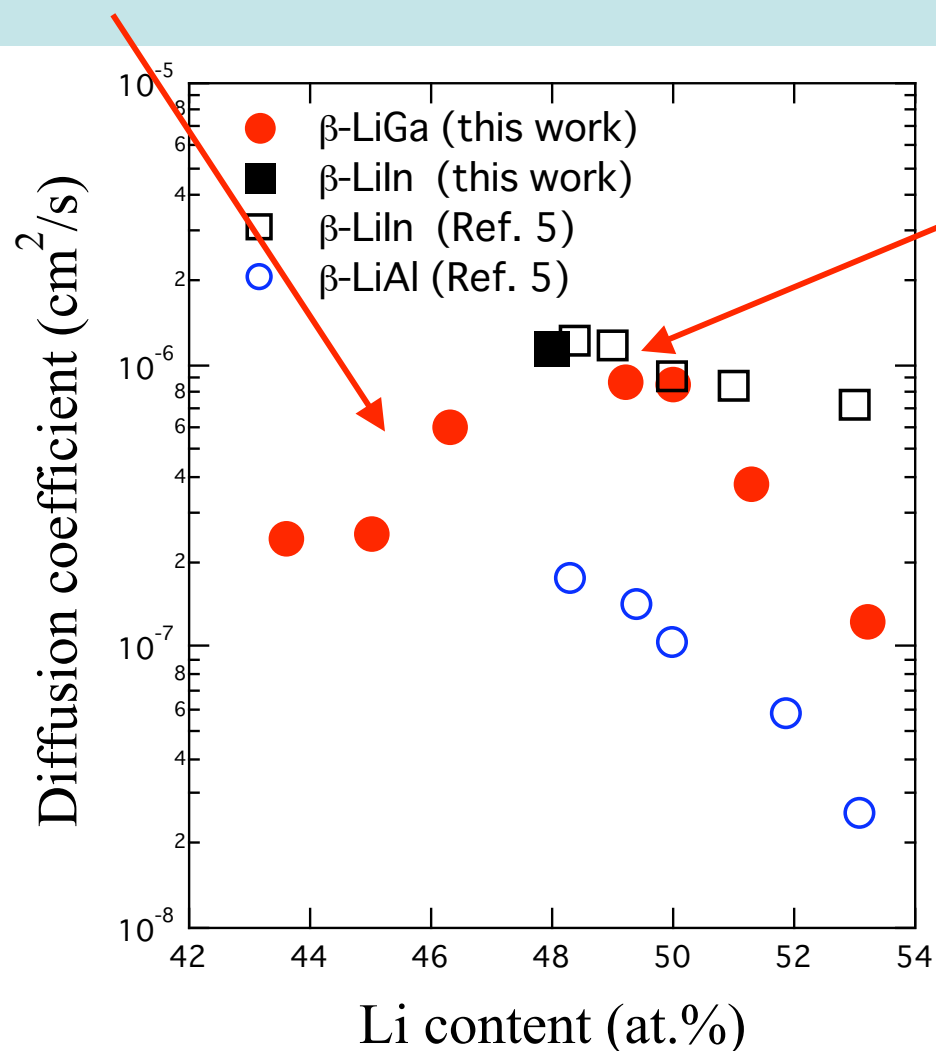


Li-content dependence of the diffusion coefficients for β -LiGa (this work) at room temperature (295 K), β -LiIn (a closed square, this work; open squares, Ref. 5) and β -LiAl (Ref. 5).

β -LiGa結晶単位胞内に、1個以上のLi原子空孔があると、Liの拡散を阻害する。



β -LiGa結晶の単位胞内に、Li原子空孔が1個程度の場合が、最もLiの拡散が早い。



本研究に関わる主な文献 --歴史的背景を含めて--

- [1] E.Zintl and G.Brauer, Z.Phys. Chem. Abt. B 20, 245 (1933).
- [2] H.E. Schone and W.D. Knight, Acta Metall. 11, 179 (1963).
- [3] K.Kishio and J.O. Britain, J. Phys. Chem. Solids 40, 933 (1979).
- [4] M.Yahagi, J. Cryst. Growth, 49, 396 (1980).
- [5] J.C. Tarczoz, W.P. Halperin, S.C. Chen, and J.O. Brittain, Mater. Sci. Eng. A 101, 99 (1988).
- [6] H.Sugai, M.Tanase, M.Yahagi, T.Ashida, H.Hamanaka, K.Kuriyama and K.Iwamura, Phys. Rev. B 52, 4050 (1995); 須貝宏行, 放射線化学 69, 55 (2000).
- [7] K.Kuriyama, H.Hamanaka, S.Kaido and M.Yahagi, Phys. Rev. B 54, 6015 (1996).
- [8] S.C. Jeong, TRIAC-collaboration, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 4576 (2003).
- [9] H.Sugai, Solid State Ionics, 177, 3507 (2007).
- [10] H.Sugai, TRIAC-collaboration, Defect Diffus. Forum, 273-276, 237 (2008).
OpenAccessPaper(<http://www.scientific.net/3-908451-51-5/10.html>).
- [11] S.C. Jeong, TRIAC-collaboration, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 6413 (2008).
- [12] S.C. Jeong, TRIAC-collaboration, Solid State Ionics, in press (2008).
- [13] Information on <http://triac.kek.jp/>

まとめ

短寿命核 ^8Li を拡散トレーサーとする非破壊、オンライン放射性トレーサー拡散実験手法を開発した。本手法をリチウムイオン伝導体 $\beta\text{-LiGa}$ 内のリチウム拡散研究に適用し、Li原子空孔複合体によって、Liの拡散が抑制されるなどの現象を見出し、本手法の有効性を実証した。

今後の展開 (豊富な研究資源の利用→シナジー効果)

1. 新たな非破壊・オンライン放射性トレーサー拡散実験手法開発 (マイクロメートルからナノメートルへ、マイクロ電池性能評価への応用の期待)
2. 多様なリチウムイオン伝導体のリチウム拡散研究への応用(新現象探索、電池材料開発への貢献)
外部機関との連携(すでに、青森大、NIMS、鳥取大、東北大)