

コンプトン散乱によるリチウムイオン伝導体の伝導パス解析 Conduction Path Analysis for Lithium Ion Conductors by Compton Scattering

宇都野 太^a, 星 正太^a, 辻 成希^b, 鈴木 宏輔^c
Futoshi Utsuno^a, Shota Hoshi^a, Naruki Tsuji^b, Kosuke Suzuki^c

^a 出光興産 (株), ^b (公財)高輝度光科学研究センター, ^c 群馬大学
^a Idemitsu Kosan Co. Ltd., ^b JASRI, ^c Gunma University

電気自動車の普及によりリチウムイオン二次電池の需要が急激に伸びており、資源のリサイクル化が注目されている。リサイクル技術の一つにリチウムイオン伝導体を用いたリチウム分離技術がある。リチウム分離前後のイオン伝導体の非破壊でのコンプトン散乱イメージング実験を行った。コンプトン散乱スペクトルの形状から算出される S パラメータ解析で、リチウム分離後のイオン伝導体中のリチウム濃度分布が形成されることが明らかになった。

キーワード： リチウムイオン伝導体、コンプトン散乱、リチウム伝導パス

背景と研究目的：

電気自動車の普及により、リチウムイオン二次電池の需要が急激に伸びている。電解液を利用した液系電池に加え、次世代電池の有力候補として、硫化物固体電解質を用いた硫化物系全固体リチウムイオン二次電池がある。筆者らは、イオン伝導体である硫化物固体電解質の事業化を進めている。近年のリチウムイオン二次電池の急激な需要増加に伴い、リチウムを含む原料の価格変動も安定供給に向けた課題の一つである。そのため廃電池のリサイクルによる資源化の開発が進められている。原料の水酸化リチウムの効率的な資源化方法として、イオン伝導体をリチウム分離膜として用いたリチウムのみを選択的に分離回収する技術がある[1]。イオン伝導体によるリチウム分離技術の最大回収率となる使用条件把握のためには、実験条件と対応したイオン伝導体膜中の伝導パスの解明が必須である。コンプトン散乱は非破壊で、サンプル中のリチウム分布を観測できる手法[2]であり、リチウムイオンの伝導パス可視化に最も有力なツールである。リチウム回収速度が異なる条件でのイオン伝導体サンプルのコンプトン散乱でリチウムイオンの分布を調べ、回収速度向上をする条件把握やイオン伝導体改良指針を得ることが究極の目的である。

実験：

測定に用いたサンプルは $50 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の板状チタン酸リチウムランタン (LLTO) のセラミックス焼結体のリチウムイオン伝導体である。リチウムイオン分離膜として用いる前のサンプルをリファレンスとし、リチウムイオン分離条件を変えたサンプルを用い、面内および膜厚方向を測定した。図 1 の配置となるように、90 度コンプトン散乱装置でコリメータと Ge-半導体検出器を使用した。115.56 keV の直線偏光 X 線を利用し、観測領域サイズは、横 0.5 mm、奥行 1 mm、縦 0.02 mm である。 $50 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}^3$ の板状イオン伝導体サンプルを試料台にセットし、室温・大気の測定環境下において、入射 X 線に対してサンプルを上下に走査し、各位置でのエネルギースペクトルを計測した。このスペクトルのコンプトン散乱のみの計測値を用い、コンプトン散乱のラインシェイプを数値化することにより、イオン伝導体を構成する元素からすると簡易的にリチウム量を観測可能な S パラメータ解析法でリチウムイオンの分布を求めた。

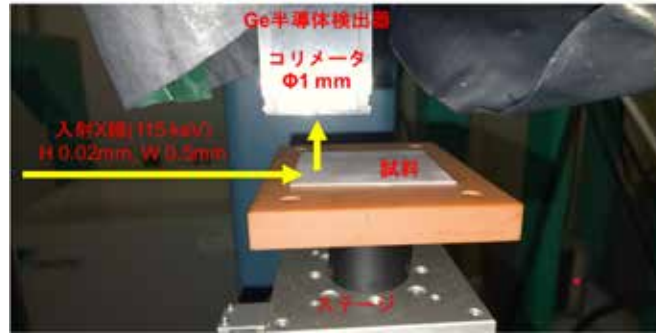


図1 測定装置の概要

結果および考察：

イオン伝導体中のリチウム濃度の差を確認するため、使用していないリファレンス (1-1)、本サンプルの使用部 (2-1)、未使用部 (2-1') の表面から膜厚方向に 0.06 mm の部分の測定データから S パラメータ解析法によるリチウム濃度の分布を図 2 に示す。ここで未使用部 (2-1') とは、イオン伝導体サンプルでリチウム分離として使用していない部分である。1-1 と 2-1' のリチウム濃度はほぼ同じであることから、イオン伝導体のリチウム濃度を示した結果であり、サンプル間で同じリチウム濃度であることがわかる。一方、使用部である 2-1 の S パラメータがそれらよりも大きくなっていることから、リチウムイオン濃度が高くなっていると推定され、これは使用部ではリチウム濃度が異なっていることが示唆される結果である。

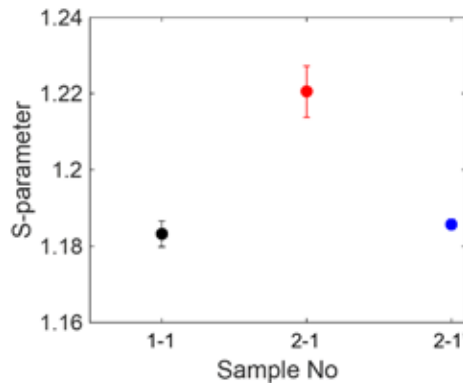


図2 S パラメータ解析法によるサンプル中のリチウム濃度

次に、使用部 (2-1) と未使用部 (2-1') の膜厚方向の深さに対する S パラメータをプロットが図 3 である。図 3 の横軸は、試料表面を 0 mm とし、膜厚方向の深さを正としている。結果、本サンプルでの表面のリチウム濃度が高く、膜厚方向でリチウム濃度が高い傾向が見られた。図 4 はサンプル中の様々な位置における深さ方向のリチウム濃度分布であり、図 3 と同様の傾向が確認されている。これらの結果から、リチウム分離実験後のイオン伝導体の内部にはリチウム濃度分布ができていたことがわかった。

ただし、イオン伝導体内部では通常の場合、未使用部 (2-1') の深さ方向のリチウム濃度には変化がないと仮定することができるため、膜厚変化に対するリチウム濃度の分布に算出には解析方法の検討が必要と考える。現在、解析結果とイオン伝導体の空孔や組織構造のような内部構造との関連性を調べ、詳細解析を進めている。

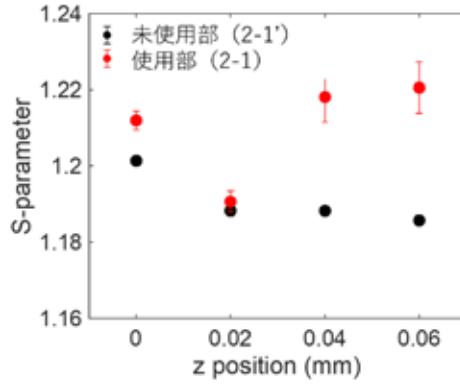


図 3 S パラメータ解析法によるサンプル中のリチウム濃度分布

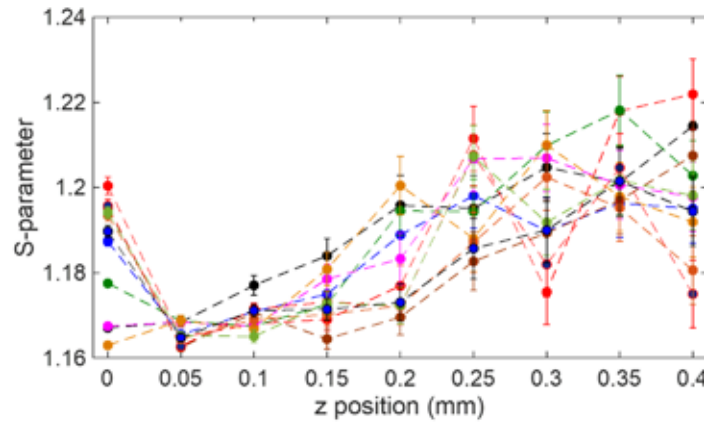


図 4 S パラメータ解析法によるサンプル中のリチウム濃度分布

今後の課題：

イオン伝導体サンプルのリチウム濃度分布を見積もる解析方法を検討する。イオン伝導体の内部構造とのリチウムイオン分布の相関も調査する。エネルギースペクトルを図 5 に示す。95 keV 付近のコンプトン散乱 X 線強度に対し、35 keV 付近にある La の蛍光 X 線も観測できているため、蛍光 X 線を利用した解析も実施する。

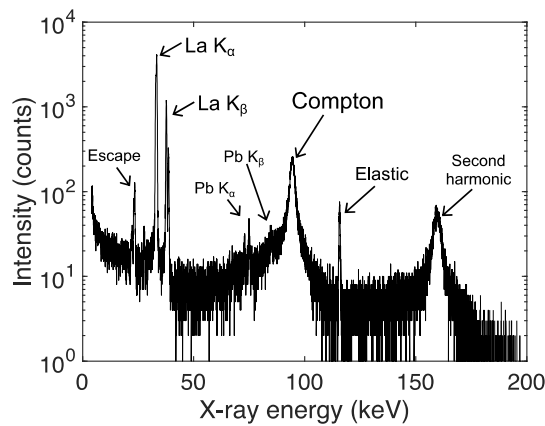


図 5 イオン伝導体サンプルのコンプトン散乱プロファイルの一例

参考文献：

- [1] T. Hoshino, Desalination **359**, 59–63 (2015).
- [2] K. Suzuki et al., J. Synchrotron Rad. **24**, 1006–1011 (2017).