

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04708

研究課題名(和文) 単一粒界のイオン導電率計測による伝導機構の解明

研究課題名(英文) Ionic Conduction Analysis across Single Grain Boundary

研究代表者

山田 博俊 (YAMADA, Hirotoshi)

長崎大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10359961

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、リチウムイオン伝導体の単一粒界におけるイオン導電率を測定する手法の確立と、イオン導電機構の解明を目指した。

まず固体電解質の単一粒界のイオン導電率を測定するための装置を整備し、直径10～50 μmの電極を所望の位置に形成できるようになった。一方で、固相焼結法により作製された数10～500 μm程度の粗大粒子で構成されるガーネット型リチウムイオン伝導体の緻密焼結体を得、これに対して、マイクロスコープによる観察下で、単一粒界におけるイオン伝導性の計測、温度依存性の解析に成功した。今後さらなる精度向上やデータの蓄積により、個々の粒界構造と伝導性との相関解明が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体電解質は、二次電池や燃料電池などの電気化学デバイスに応用されている。デバイスに用いられる固体電解質は焼結体であり、イオン伝導性は、粒内と粒界の両方の伝導性に影響を受ける。粒内におけるイオン伝導性に関しては、高イオン伝導性を示す結晶構造の探求や伝導機構の解明がなされてきた。一方、粒界におけるイオン伝導性は、個々の試料や試料の焼結方法に強く依存することから、系統的な研究がなされていなかった。本研究は、単一の粒界におけるイオン伝導性を初めて測定することに成功した。精度の向上とデータの蓄積により粒界のイオン伝導性の理解を深めることを可能にするとともに、電気化学デバイスの特性向上に資する。

研究成果の概要(英文)：This work was conducted to establish a method to measure ion conductivity across single grain boundaries of lithium ion conductor(s) and to reveal ion conduction mechanism on grain boundaries with the method.

First, a measurement system for impedance across a single grain boundary was prepared, with which electrodes with a diameter of 10-50 μm were placed on demand. Meanwhile, sintered solid electrolyte pellets were obtained with large grains of 10-500 μm in a diameter. For these pellets, impedance across single grain boundaries was successfully recorded under microscope observation. It is anticipated that relationship between grain boundary structure and ion conduction for each grain boundary would be clarified by further improvement of measurement accuracy and accumulation of impedance data.

研究分野：固体電気化学

キーワード：粒界 イオン伝導体 単一粒界

1. 研究開始当初の背景

固体電解質は、二次電池、燃料電池や化学センサなど、種々の電気化学デバイスに応用されている。固体電解質は多くの場合、多結晶の焼結体であるため、イオン伝導性は、粒内（バルク）と粒界の両方の伝導性に影響を受ける。粒内におけるイオン伝導性は、古くから研究の対象となり、高イオン伝導性を示す結晶構造の探求や伝導機構の解明がなされてきた。一方、粒界におけるイオン伝導性は、イオン伝導体（イオン伝導種、結晶構造）や試料の焼結方法に強く依存することから、系統的な研究がなされていない。酸化物イオン伝導体は、歴史的にも古く、固体酸化物型燃料電池への応用されていることから、粒界に関する研究も見られる。これに対して、リチウムイオン伝導体は、近年、全固体電池への応用が期待され、研究が活発化しているものの、粒界抵抗の機構や粒界の微細構造に着目した研究はわずかである。

多結晶焼結体の粒界におけるイオン伝導性がバルクと異なる原因として、次の要因が考えられる：(1)物理的要因（空隙）、(2)結晶周期構造の不連続性（構造）、(3)化学的要因（組成）。(1)の空隙については自明であるとして、(2)の構造については、伝導イオン種のサイトエネルギーが変わる（サイトのサイズが異なる場合や、アニオンのダングリングボンドなどのトラップサイトの形成）ことや、イオン伝導の活性化エネルギーが変わる（ボトルネックの大きさが変わる）ことが挙げられる。(3)の組成については、組成の不均一性や不純物の偏析による伝導イオン種のサイトエネルギーやキャリア濃度の変調が挙げられる。一般には、(2)の構造変調が粒界抵抗の主要因と考えられているが、例えば、硫化物系リチウムイオン伝導体や α -ヨウ化銀など、非常に高いイオン伝導性を示す物質では、多結晶体であるにもかかわらず、粒界抵抗の影響は小さい。

一般に、粒界におけるイオン伝導性の評価は、焼結体ペレットに対する交流インピーダンス測定によって行われる。得られる値は、全粒界の平均値であり、個々の粒界におけるイオン伝導機構は不明である。また、交流インピーダンスを解析する際には、粒内と粒界の直列回路を用いて解析されるが、“粒界相”の厚さについてもはっきりとした描像はない。

そこで粒界がイオン伝導性に及ぼす影響を理解するには、単一の粒界における局所構造とイオン伝導性との相関を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、リチウムイオン伝導体の単一粒界の構造とイオン伝導性の相関を調べることを目的とする。Fig. 1 に固体電解質の粒界抵抗分析に関する従来の手法と本研究における取り組みの概略図を示す。従来は粒界抵抗は全粒界の平均として得られていたが、本研究では単一粒界のイオン伝導性を測定し、構造との相関を調べる。さらに統計処理を施し、従来法で得られる結果との比較を行う。

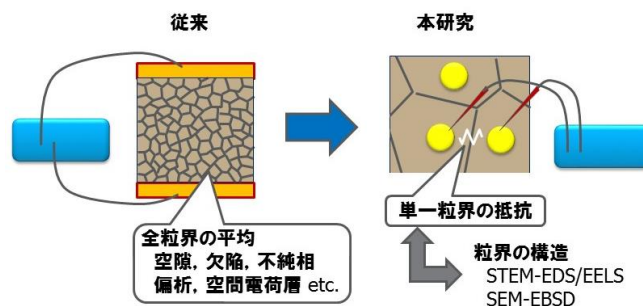


Fig. 1. 固体電解質の粒界抵抗分析の従来法と本研究における取組。

さらに、得られた知見をもとに、粒界における伝導性に優れた材料やプロセスの設計・開発を目指す。本研究は次の3項目からなる。(i)固体電解質焼結体の作製と粒界構造の精査、(ii)焼結体の粒界構造とイオン導電率評価、(iii)単一粒界のイオン導電性評価。

3. 研究の方法

【単一粒界インピーダンス計測システムの構築】

上記の目標を達成するため、まず、単一粒界のイオン導電性を評価するためのシステムを設計、整備した (Fig. 2)。イオン導電性は、交流インピーダンス測定により評価した。電極サイズが小

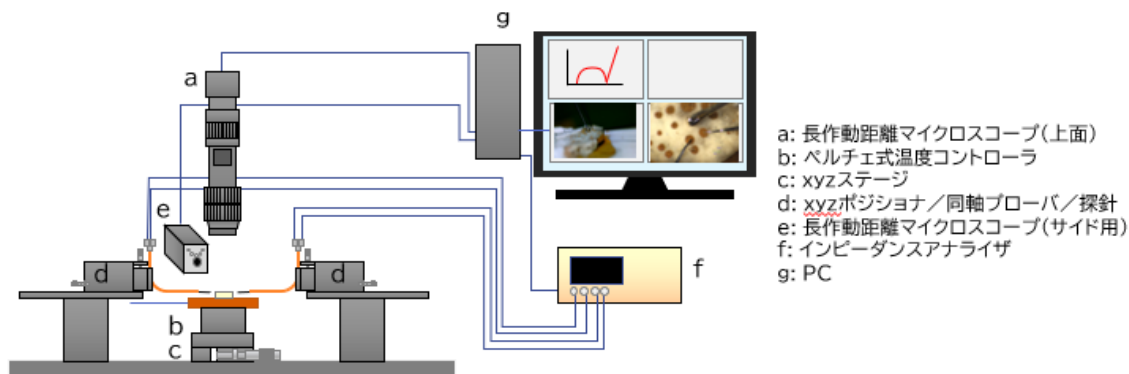


Fig. 2. 単一粒界インピーダンス計測システムの概略図。

さく、高インピーダンスとなることから、四端子対法の配置により、精度を高めた。インピーダンスアナライザ (Fig. 2(f)) は、日置電機製 IM3536 を用いた。試料表面に作製した金電極にコンタクトをとるため、タンゲステン製探針 (先端径 $1\ \mu\text{m}$) を用い、xyz ポジショナにより位置を制御した (Fig. 2(d))。探針および電極の位置は上および横からマイクロスコップ (Fig. 2(a): 松電舎製 FZR350PC2, Fig. 2(e)Vitiny UM12) にて観察した。試料の温度はペルチェ式温度コントローラにて制御した (Fig. 2(b))。

【固体電解質焼結体】

上述の計測システムでは、探針の制御についての位置精度は約 $10\ \mu\text{m}$ が限界であったため、 $50\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子からなる焼結体を用いる必要があった。研究協力者より、ガーネット型 $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ-Al と表記) の提供を受け、測定に用いた。焼結体は直径約 $7\ \text{mm}$ 、厚さ約 $1.3\ \text{mm}$ であった。

LLZ-Al 焼結体の粒界の評価は、断面および研磨面の FE-SEM-EDS 分析 (JEOL JSM-7500FAM) により行った。結晶相は XRD (Rigaku MiniFlex-600) により評価した。

単一粒界の計測に先立ち、焼結体全体での導電率測定を行った。焼結体の両面にスパッタリングにより金の薄膜 (約 $300\ \text{nm}$) を作製し、四端子対法による交流インピーダンス法 (Agilent 製 4294A, 周波数 $100\ \text{MHz} \sim 40\ \text{Hz}$) により、Ar 気流中で $110 \sim -20^\circ\text{C}$ の温度範囲でイオン導電率を測定した。

単一粒界測定用に用いた微小金電極は以下の手順で作製した。まず、金粉末をエチルセルロースの α -テルピネオール溶液に分散させてインクを調整した。得られたインクをマイクロシリンジによって、LLZ-Al ペレット状に滴下した (Fig. 3)。滴下は、Fig. 2 のマイクロスコップ下で行い、LLZ-Al の粒内に電極が形成されるようにした。次に、微小金電極を空气中で 700°C にてアニールし、焼成した。



Fig. 3. LLZ-Al 焼結体上への金電極作製

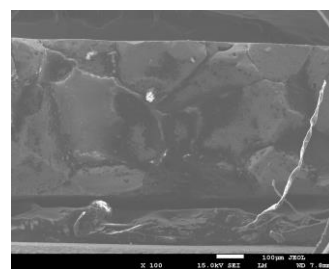


Fig. 4. LLZ-Al 焼結体の断面 SEM 像。

4. 研究成果

Fig. 4 に計測に用いた LLZ-Al 焼結体の SEM 像を示す。Fig. 4 から、 $100 \sim 500\ \mu\text{m}$ 程度の粗大粒子で構成されており、接合していることがわかる。Fig. 5 に粒界部分の反射電子像を拡大すると、Fig. 5(a)のように緻密に接合している粒界や、Fig. 5(a)の三相界面や Fig. 5(b)のように、異相と思われる粒界の 2 種類が確認された。粒界に存在する異相は、La と Al が主成分であることがわかった。XRD では La-Al を含む不純相は確認されず、非晶質であると考えられる。

Fig. 6 は焼結体全体のイオン導電率測定の結果を示す。Nyquist plot を解析すると、3 つの分極成分 (円弧) で構成されていた。各分極成分 R1, R2, R3 に対する活性化エネルギーは、それぞれ $0.32 \pm 0.02\ \text{eV}$, $0.40 \sim 0.60\ \text{eV}$, $0.35 \sim 0.72\ \text{eV}$ であった。また、特性容量は、それぞれ $10^{-11}\ \text{F cm}^{-1}$, $10^{-8}\ \text{F cm}^{-1}$, $10^{-7}\ \text{S cm}^{-1}$ であった。容量の値から、R1 は LLZ-Al のバルク抵抗、R2, R3 は 2 種類

の粒界に対応することが示唆された。

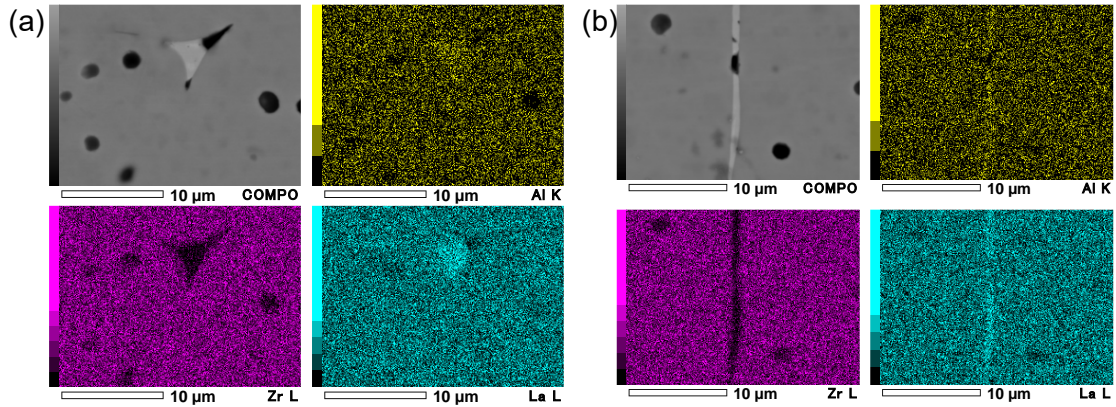


Fig. 5. LLZ-Al 焼結体粒界の SEM 像(反射電子)および EDS マッピング

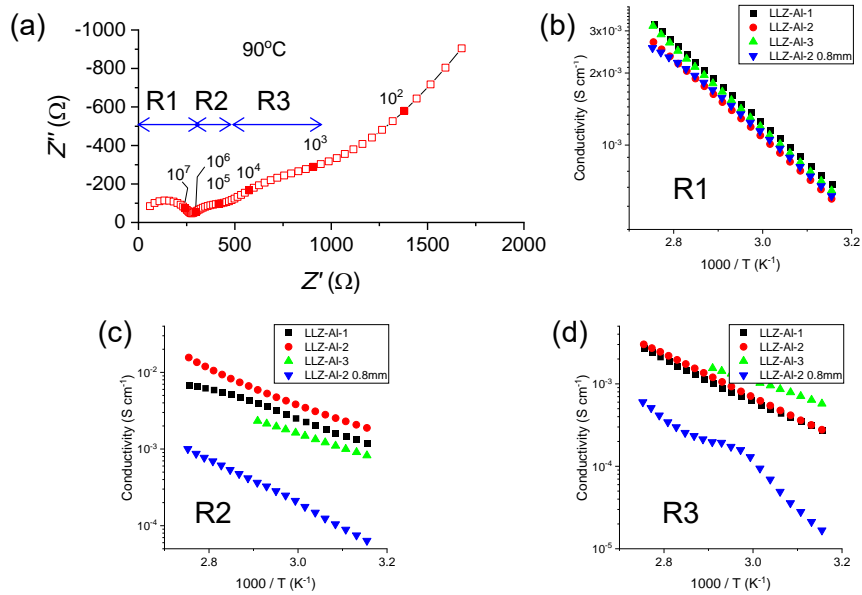


Fig. 6. LLZ-Al 焼結体全体での導電率測定。(a) Nyquist plot。3 つの抵抗成分の Arrhenius plot, (b) R1, (c) R2, (d) R3。

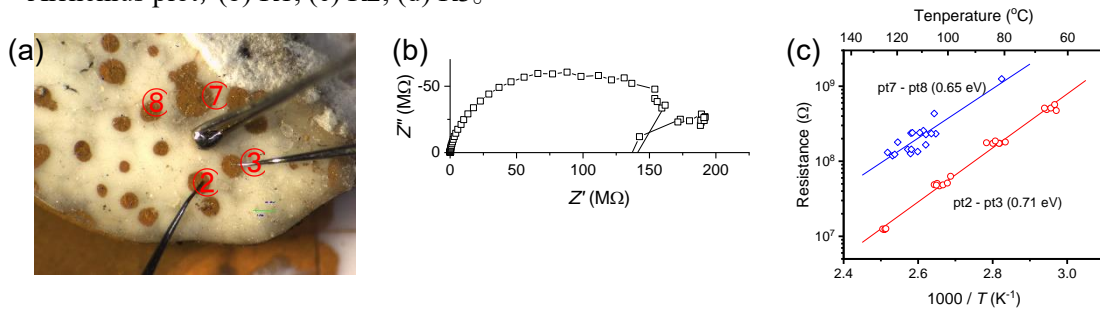


Fig. 7. LLZ-Al 焼結体の単一粒界の導電率測定。(a) 測定の様子, (b) Nyquist plot@86°C, (c) Arrhenius plot。

Fig. 7 に単一粒界の導電率測定結果を示す。Fig. 7(a)に示すように、2つの電極にプローブを、ペレットに熱電対をそれぞれ当てて測定を行った。Nyquist plot には、一つの円弧のみが見られた。2対の隣接する点について、測定を行った結果を Arrhenius plot に示す (Fig. 7(c))。1対の点 (pt2-pt3) は 0.71 eV の大きな活性化エネルギーを示したのに対し、もう一对の点 (pt7-pt8) は 0.65 eV の若干小さな活性化エネルギーを示した。これらは、焼結体全体に対する測定で見られた2種類の粒界 R2 または R3 に対応すると考えられる。

本研究では、上述のように単一粒界のイオン伝導性を評価することに成功した。微細構造との関係を理解するには、活性化エネルギーの分布を調べるなど、統計的な解析や、導電率測定を行った個々の粒界に対して、断面観察を行うことが必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Palakkathodi Kammampata, H. Yamada, T. Ito, R. Paul, V. Thangadurai	4. 巻 8
2. 論文標題 The activation entropy for ionic conduction and critical current density for Li charge transfer in novel garnet-type Li _{6.5} La _{2.9} A _{0.1} Zr _{1.4} Ta _{0.6} O ₁₂ (A = Ca, Sr, Ba) solid electrolytes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. A	6. 最初と最後の頁 2581-2590
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ta12193e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 S. Palakkathodi Kammampata, R. Hongahally Basappa, T. Ito, H. Yamada, V. Thangadurai	4. 巻 2
2. 論文標題 Microstructural and Electrochemical Properties of Alkaline Earth Metal-Doped Li Garnet-Type Solid Electrolytes Prepared by Solid-State Sintering and Spark Plasma Sintering Methods	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 1765-1773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b01899	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 4件／うち国際学会 7件）

1. 発表者名 H. Yamada, T. Nakamura, E. Magome, T. Ito
2. 発表標題 Unusual Temperature Dependent Li-ion Conductivity and Influence of Air Exposure on NASICON-type Solid Electrolyte
3. 学会等名 2019 Materials Research Society Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Yamada, T. Nakamura
2. 発表標題 Ion-Conduction Mechanisms of Li ₃ B ₀₃ -LiN ₀₃ Composites
3. 学会等名 ,22nd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Yamada
2. 発表標題 Low Charge Transfer Resistance and High Critical Current Density with NO Interfacial Layer between Li and Garnet-Type Solid Electrolytes
3. 学会等名 2nd World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Yamada
2. 発表標題 Low-Temperature Sintering Process of Garnet-type Solid Electrolytes
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Yamada, R. Hongahally Basappa, T. Ito
2. 発表標題 Modification of Grain-Boundary to Suppress Lithium Growth through Garnet-Type Solid Electrolyte
3. 学会等名 ,2018 Materials Research Society Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yamada, R. Hongahally Basappa, T. Ito
2. 発表標題 Garnet-type Lithium Ion Conductor Densified by Spark Plasma Sintering
3. 学会等名 101st Canadian Chemistry Conference and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田 博俊, 中村 太希, 馬込 栄輔
2. 発表標題 NASICON型リチウムイオン伝導体の低温における特異なイオン伝導挙動
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Yamada
2. 発表標題 All-Solid-State Batteries: Hopes and Challenges, ~Focusing on Garnet-type Electrolytes
3. 学会等名 International Meeting on Energy Storage Devices 2018 (IMESD-18) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 R. Hongahally Basappa, H. Yamada	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 373
3. 書名 Solid Electrolytes for Advanced Applications	

1. 著者名 H. Yamada	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 373
3. 書名 Solid Electrolytes for Advanced Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

長崎大学大学院工学研究科化学・物質工学コース 応用物理化学研究室B
<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/bukka/B/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	田中 諭 (TANAKA Satoshi)	長岡技術科学大学・大学院 物質材料工学専攻・准教授 (13102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------