

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04636

研究課題名（和文）超イオン伝導体における単結晶を用いたイオン相関の解明

研究課題名（英文）Elucidation of ionic correlation in superionic conductors using single crystals

研究代表者

矢島 健（YAJIMA, Takeshi）

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10597800

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では超イオン伝導体のイオン相関とイオン伝導の関係を詳細に解明すべく、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) 元素置換体の単結晶育成および  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) 単結晶のイオン伝導特性評価を行った。その結果、LATPはLGPSとはイオン相関の効果が真逆に働くことが明らかとなり、結晶構造内のLi原子の密度によってイオン相関のイオン伝導に対する効果が異なることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、近年着目されているイオン同士の相関がイオン伝導に与える影響が物質によって異なり、結晶構造中のLiイオン濃度が重要である可能性が示された。超イオン伝導体は全固体電池の固体電解質として用いられ、そのイオン伝導率向上が必要不可欠である。本研究の成果は、そのイオン伝導率向上に向けた新たな物質設計指針の確立につながるものである。

研究成果の概要（英文）：To better understand the relationship between ion correlation and ion conduction in superionic conductors, we tried to grow single crystals of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) with elemental substitution and measured the ionic conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) single crystals. The results indicated that the impact of ionic correlation in LATP is the opposite of that in LGPS, implying that the effect of ionic correlation on ion conduction may differ with the density of Li atoms in the crystal structure.

研究分野：固体化学

キーワード：超イオン伝導体 単結晶

## 1. 研究開始当初の背景

電解質に液体電解質を用いる現行のリチウムイオン電池に対し、電解質を固体材料で置き換えた全固体電池は、安全性やエネルギー密度に優れることから次世代電池と目されている。一方で、固体電解質のイオン伝導率の低さなど固体材料ならではの問題点も存在する。現在の電池に用いられる液体電解質のイオン伝導率は室温において  $10 \text{ mS/cm}$  程度であるが、一般に固体中のイオン伝導は液体中よりもはるかに遅くイオン伝導率は数桁低い。現在では、液体電解質に匹敵するイオン伝導率を示す固体電解質は  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS)<sup>[1]</sup> など数例に限られており、全固体電池の実用化に向けて、高速イオン伝導を示す固体電解質の開発が最重要課題と言える。

LGPS のように非常に高いイオン伝導率を示す物質は超イオン伝導体と呼ばれ、その高速イオン伝導の起源解明および次なる物質設計指針の確立が、上述の課題を解決するために必要とされる。この超イオン伝導体のイオン伝導機構はこれまで理論計算を中心に研究され、Li イオンが独立にホッピングする古典的な機構ではなく、複数の Li イオンが相互作用しながら同時に移動する特異な機構であることが示唆されてきた<sup>[2]</sup>。しかし、実験的にはこの非従来型伝導機構の解明には至らなかった。これは、従来の研究が多結晶試料を用いていたことに由来する。多結晶試料を用いた場合、様々な結晶方位の情報が平均化されること、粒界の影響、不純物の影響などから本質的なイオン伝導の情報はマスクされる。このような背景のもと、我々は単結晶試料を用いることで、イオン伝導の本質的な情報を取り出すことに取り組んできた。

我々はこれまでに超イオン伝導体 LGPS の大型純良単結晶の育成に初めて成功し、その単結晶試料を用いた精密結晶構造解析、一粒子ポテンシャル(OPP)解析、各結晶方位の電気化学インピーダンス分光法(EIS)測定などを行った<sup>[3,4]</sup>。これらの結果を総合し、LGPS において複数イオンが相関した集団移動が実際に生じていること、およびイオンが集団移動することにより、単イオンでの移動に比べて活性化障壁は上昇することを明らかにした。従来の理論研究では、Li イオンの集団移動は常に Li イオン伝導の活性化障壁を低下させると予測されていたが、我々の実験結果は理論計算の予測とは正反対の結果であった。

## 2. 研究の目的

我々の LGPS 単結晶を用いた研究からイオンの集団移動とイオン伝導の関係を解明するためには、理論的理解だけでは不十分であることが明白である。そのため、より多くの超イオン伝導体においてイオン相関とイオン伝導の関係を実験的に解明し、系統的な理解を構築することが不可欠である。超イオン伝導体におけるイオン相関の効果を統一的に理解するためには、組成や結晶構造の異なる超イオン伝導体においてイオン相関とイオン伝導の関係を調べることが重要である。そこで本研究では、LGPS の元素置換体や結晶構造の異なる超イオン伝導体において単結晶を用いた研究を行い、組成や結晶構造が Li イオンの集団移動とイオン伝導の关系到及ぼす影響を解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、目的を達成するために LGPS 単結晶の元素置換体の育成、および結晶構造の異なる超イオン伝導体  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) のイオン伝導特性評価を行った。LGPS 元素置換体の結晶育成は、LGPS と同様にフラックス法による育成を試みた。LATP 単結晶は、信州大学藤原准教授より提供いただいた。結晶の評価は単結晶 X 線回折実験によって行い、イオン伝導率測定は交流インピーダンス法によって行った。

## 4. 研究成果

LGPS は Ge と P がほぼ同一の結晶学的サイトを占めることから、元素置換は Ge/P サイト、S サイトに対して行った。Ge/P サイトへの元素置換は Ge と同族の Si にて行い、S サイトへの置換は O, Cl にて行った。いずれも既に多結晶における元素置換が報告されている元素である。まずは LGPS と同じ条件で結晶育成を試みたが、いずれの場合も単結晶は得られなかった。置換元素を加えて構成元素数を増やしたことによって、無置換の場合と比べて相図が複雑化したことが原因と考えられる。様々な育成条件を検討したが、Si, Cl の場合は単結晶を得るには至らなかった。一方、O 置換の場合は、育成条件を変更することによって小さな単結晶試料を得ることが出来るようになった。単結晶 X 線回折からは、無置換の場合と比べて格子定数の縮小が見られ、O 置換の成功が示唆されたが、結晶の質は大幅に低下していることが分かった。イオン相関を適切に評価するためには、純良な単結晶が必須であることから、元素置換体のイオン伝導率測定やイオン相関の評価には至らなかった。引き続き単結晶育成の条件最適化を行い、イオン相関とイオン伝導の関係解明に繋げていきたいと考えている。

上述の元素置換は、Li を取り巻く結晶骨格がイオン相関とイオン伝導に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。一方、LGPS とは結晶構造が異なる超イオン伝導体を対象物質とすることによって、結晶構造とイオン相関の関係を明らかにすることが出来る。リチウム超イオン伝導体では、理論計算によって  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) など LGPS とは結晶構造が異なる物質に

においてもイオン相関の存在が予言されている<sup>[2]</sup>。そこで LAMP を対象物質とし、単結晶を用いた研究からイオン相関とイオン伝導の関係の解明を目指した。

LAMP の結晶構造は対称性が高く、LGPS と同様にリチウムイオンの伝導経路が直線的かつ伝導経路同士はほぼ直交している。そのため 1 つのイオン伝導経路に沿った結晶方位でイオン伝導率を測定したとき、他のイオン伝導経路の影響は最小に抑えられ、測定した伝導経路のみのイオン伝導率を評価することが可能となる。図 1 に  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP) および LAMP の結晶構造を示す。LAMP は LTP の  $\text{Ti}^{4+}$  サイトを  $\text{Al}^{3+}$  で部分置換したものである。LTP と LAMP において Li を取り巻く結晶骨格は  $\text{PO}_4$  四面体、 $(\text{Ti},\text{Al})\text{O}_6$  八面体の頂点共有ネットワークで形成され、 $\text{Ti}^{4+}$  よりも低価数である  $\text{Al}^{3+}$  での置換によって、電荷補償の観点から Li 量は増加する。先行研究によると、 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  のイオン伝導率は、 $x=0$  では  $3.13 \times 10^{-6}$  S/cm である一方で、 $x=0.1$  では  $1.73 \times 10^{-3}$  S/cm と約 500 倍ものイオン伝導率の上昇が見られる。 $x=0.2$  以上では緩やかではあるが Li 濃度に応じて伝導率がさらに上昇する。これらの高イオン伝導率は、イオン相関による協奏的な伝導が起源であると理論的に予測されている。

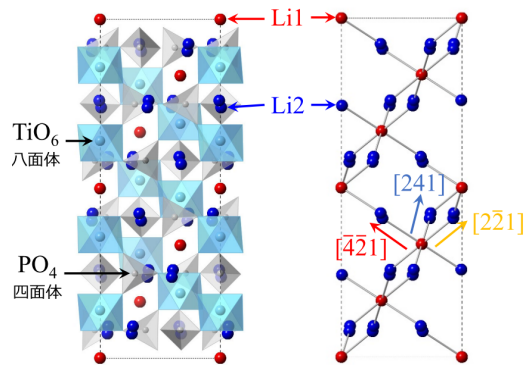


図 1. LAMP の結晶構造。

本研究では、この協奏的拡散の存在とイオン伝導への影響を実験的に解明すべく、LAMP 単結晶試料のイオン伝導率測定を行った。測定に用いた試料の組成を明らかにすべく単結晶 XRD による結晶構造解析を行ったところ、組成が  $\text{Li}_{1.13}\text{Al}_{0.13}\text{Ti}_{1.87}(\text{PO}_4)_3$  ( $x=0.13$ ) であることがわかった。これらの単結晶試料のうち概ね 1mm 角程度の大きさの試料を、単結晶 X 線回折(XRD)装置を用いてシングルドメインであることを確認した後、結晶学的に Li イオン伝導経路であることが予想される結晶方位[241]を特定した。その方位に沿って結晶を研磨し、直方体に成型、電極を塗布し Au 線を配線した後、25°C から 65°C の温度で EIS 測定を行った。図 2 に LAMP 単結晶の[241]方位、25°C から 65°C における EIS の温度依存性を示す。一般的に単結晶であっても、複数のドメインを含む場合は、多結晶体のように高周波域で見られる本質的な抵抗成分由来の半円弧に加えて、低周波域で粒界抵抗由来の半円弧が見られる。しかし本研究で得られた結果は、高周波域での半円弧のみが観測されている。このことは、測定に用いた単結晶が単ドメインであることを意味し、LAMP の[241]方位における本質的なイオン伝導率を評価できていることを示している。

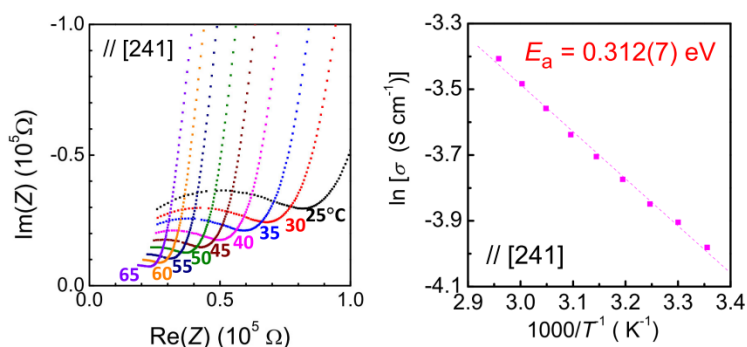


図 2. LAMP 単結晶の EIS 測定結果およびアレニウスプロット。

この試料の 25°C におけるイオン伝導率は  $1.1 \times 10^{-4}$  S/cm と見積もられた。先行研究では、 $x=0.1$  のイオン伝導率が  $1.73 \times 10^{-3}$  S/cm と報告されており、本研究の実験値よりも 1 桁高い<sup>[5]</sup>。なお、この先行研究では一般的な EIS 測定とは異なる方法で測定を行っているため、当該組成のイオン伝導率が過大に見積もられてしまった可能性がある。 $x=0.1$  の本質的なイオン伝導率が、本研究の  $x=0.13$  で得られた  $1.1 \times 10^{-4}$  S/cm と同程度であれば、LAMP におけるイオン伝導率の  $x$  依存性はこれまでの理解よりも緩やかなものとなる。これは LAMP と同じ結晶構造を有する  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  多結晶体におけるイオン伝導率ともよく整合する<sup>[6]</sup>。 $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  のイオン伝導率は、 $x=0$  ではイオン伝導率が  $3 \times 10^{-7}$  S/cm、 $x=0.07$  のとき  $8 \times 10^{-6}$  S/cm、 $x=0.14$  のとき  $4 \times 10^{-5}$  S/cm であり、 $x$  の増加に伴うイオン伝導率上昇は緩やかである。本研究では、 $x=0.13$  の単結晶試料について伝導方位のイオン伝導率を評価したが、組成依存性の詳細を明らかにすべく、異なる組成の単結晶試料についてもイオン伝導率の評価を行うことが必要である。

図 2 に各温度における[241] 方位のイオン伝導率のアレニウスプロットを示す。平均二乗法による直線近似から活性化障壁を見積もったところ 0.312(7) eV であった。LAMP の理論予測では、 $x=0.30$  における単イオン移動の活性化障壁は 0.49 eV であり、本研究の実験値 0.31 eV とは大きな乖離が見られる<sup>[2]</sup>。この乖離はリチウムイオンが単イオン移動ではなく集団移動をしているこ

とを示唆しており、集団移動によって活性化障壁が低下していることを意味する。なお、LATP の集団移動の理論予測も行われており、その場合の活性化障壁は 0.27 eV と見積もられている。これは本研究の実験結果と概ね一致しており、この理論予測も LATP においてリチウムイオンの集団移動が生じていることを支持する。

LATP では、リチウムイオンの集団移動によって活性化障壁が低下することが明らかとなったが、これは LGPS で見られた集団移動による活性化障壁の上昇とは正反対の結果である。これらの結果は、イオン伝導体には集団移動により活性化障壁が低下する物質と上昇する物質が存在することを意味する。LATP と LGPS の明確な違いの一つとして単位体積あたりの Li 原子数が挙げられる。格子体積  $1000 \text{ \AA}^3$  あたりの Li 原子数は、LATP では 7.37 個、LGPS では 21.2 個であり、単位体積あたりの Li 原子数は約 3 倍もの差がある。今回の結果をこの Li 原子数の観点から考えると、Li 原子の密度が低い LATP ではイオンの集団移動は活性化障壁を低下させ、一方で Li 密度の高い LGPS では、Li 原子の渋滞が生じて集団移動では活性化障壁が上昇するという描像が得られる。このとき、後者では Li 密度を低下させることで渋滞が軽減し、イオン伝導率の向上が期待される。実際に LGPS では元素置換により Li 量の低下がイオン伝導率を向上させると報告されており、この描像とよく一致する<sup>[7]</sup>。一方で、LATP のように Li 密度の低い物質では、Li 密度の上昇により集団移動を強めればイオン伝導率の向上が期待されるが、こちらも同様に既報の LATP のイオン伝導率の  $x$  依存性とよく一致する。

本研究の LATP 単結晶を用いたイオン伝導特性評価から、超イオン伝導体におけるイオン相関とイオン伝導の関係について、新たな描像が得られた。これは Li 原子の密度を軸とした描像であり、今後 Li 原子の密度という観点で物質を分類し、イオン相関について評価していくことが重要となる。ただし、当然ながら Li 原子の密度という単一の軸だけでイオン相関とイオン伝導の関係について完全に説明できたとは言えない。元素置換などによって Li 原子の密度を変化させた場合には、必ず結晶構造の変化など Li 原子を取り巻く環境の変化が伴う。これらも含めて総合的に議論することが今後重要であり、そのためには様々な組成の単結晶を用いた精密な結晶構造解析、それに基づく一粒子ポテンシャル解析、最大エントロピー法による伝導経路の評価、理論計算などを総合的に組み合わせて本質に迫っていくことが重要である。

参考文献 (J. Hayashi, T. Okamoto and K. Sakai, 2015. J. Appl. Phys., 58(3): 328-344.)

- [1] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto and A. Mitsui, 2011. Nat. Mater., 10(9): 682-686.
- [2] X. He, Y. Zhu, and Y. Mo, 2017. Nat. Commun., 8(1): 15893.
- [3] T. Yajima, Y. Hinuma, S. Hori, R. Iwasaki, R. Kanno, T. Ohhara, A. Nakao, K. Munakata and Z. Hiroi, 2021. J. Mater. Chem. A, 9(18): 11278-11284.
- [4] R. Iwasaki, S. Hori, R. Kanno, T. Yajima, D. Hirai, Y. Kato, and Z. Hiroi, 2019. Chem. Mater., 31(10): 3694-3699.
- [5] D. Rettenwander, A. Welzl, S. Pristat, F. Tietz, S. Taibl, G. J. Redhammer and J. Fleig, 2016. J. Mater. Chem. A, 4(4): 1506-1513.
- [6] B. E. Francisco, C. R. Stoldt and J. C. M'Peko, 2015. J. Phys. Chem. C, 119(29): 16432-16442.
- [7] Y. Li, S. Song, H. Kim, K. Nomoto, H. Kim, X. Sun, S. Hori, K. Suzuki, N. Matsui, M. Hirayama, T. Mizoguchi, T. Saito, T. Kamiyama and R. Kanno, 2023. Science, 381(6653): 50-53.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 矢島 健, 堀 智, 日沼 洋陽, 岩崎 類, 大原 高志, 中尾 朗子, 宗像 孝司, 菅野 了次, 廣井 善二
2. 発表標題 超イオン伝導体Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub> の結晶構造解析と相関イオン伝導
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takeshi Yajima, Yoyo Hinuma, Satoshi Hori, Rui Iwasaki, Ryoji Kanno, Takashi Ohhara, Akiko Nakao, Koji Munakata, Zenji Hiroi
2. 発表標題 Correlated Lithium-Ion Migration in Solid Electrolyte Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub>
3. 学会等名 ICMAT2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 島 颯一, 矢島 健, 石垣 範和, 入山 恭寿
2. 発表標題 固体電解質LiTa <sub>2</sub> P <sub>08</sub> のイオン伝導特性に対する遷移金属元素置換効果
3. 学会等名 第25回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 矢島 健
2. 発表標題 フラックス法による固体電解質単結晶の育成とイオン伝導機構の解明
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Soichi Shima, Takeshi Yajima, Yasutoshi Iriyama
2. 発表標題 Transition-metal Substitution Effects on Ionic Conduction Properties of Solid Electrolyte LiTa <sub>2</sub> P <sub>08</sub>
3. 学会等名 PRiME2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------