

# 固体電解質のバルクと粒界拡散

## —NMRとSIMSによる解析—

Bulk and Grain Boundary Diffusion in Solid Electrolytes —NMR and SIMS Analysis—

**Key-words** : Solid electrolyte, Diffusion, Grain boundary, Pulsed-field gradient, Isotope exchange

桑田 直明・長谷川 源

Naoaki KUWATA and Gen HASEGAWA  
(National Institute for Materials Science (NIMS))

### 1. はじめに

高いリチウムイオン伝導性を持つ酸化物固体電解質は、硫化物固体電解質よりも酸素雰囲気での安定性と安全性に優れていることから、次世代電池材料として注目を集めている。酸化物固体電解質は一般に焼結した多結晶を用いる。このときに問題となるのが、結晶粒と結晶粒の界面で生じる粒界抵抗である。酸化物固体電解質としてよく知られているペロブスカイト型の  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  (LLTO)<sup>1)</sup> やガーネット型の  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO)<sup>2)</sup> では、粒界抵抗が大きいとされる。

一方、固体電解質の中には界面で欠陥が増大してイオン伝導度が上昇する、ナノイオニクス効果を示す材料もある<sup>3),4)</sup>。この場合、粒界がイオン伝導を促進することになる<sup>5)</sup>。粒界はイオン伝導の促進と阻害<sup>6),7)</sup>のどちらにも働く可能性がある。そのため、多結晶のイオン伝導(拡散)をバルクと粒界に区別することは重要な課題である。本稿では、リチウムイオンを選択的に計測できる手法としてパルス磁場勾配核磁気共鳴(PFG-NMR)<sup>8)</sup>と二次イオン質量分析(SIMS)<sup>9)</sup>を用いた、バルクと粒界拡散の新しい解析手法を紹介する。

### 2. 固体電解質の微細構造

固体電解質が液体電解質と異なる点は、複雑な微細構造を持つことである。固体電解質 LLTO の微細構造を図1に示す。多結晶であり、ランダム配向した結晶粒と粒界から構成される。結晶粒子の中には結晶方位が90°回転したドメインが存在する<sup>10)</sup>。結晶構造はペロブスカイト型の  $\text{ABO}_3$  であり、AサイトにLi, La, 空孔(□)が分布する。LLTO ( $x=0.097$ ) では、

$\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\square_{0.14}\text{TiO}_3$  となる。結晶構造には異方性が存在し、AサイトのLaの秩序化により、Laリッチ層とLaプア層を形成し、同時に  $\text{TiO}_6$  八面体のテイルトが起こる<sup>11)</sup>。Laリッチ層とLaプア層でのLa占有率はそれぞれ、0.96と0.23である<sup>12)</sup>。したがって、Laリッチ層を  $\text{Li}^+$  イオンが拡散することは難しく、二次元拡散が支配的であることが示唆される。これらの構造は、固体電解質のイオン伝導性に深く関係する。

### 3. PFG-NMRによるバルク拡散測定

NMRによるイオンダイナミクスの観測手法として、スペクトル線形、緩和時間測定、二次元交換NMRおよびPFG-NMRがある。このうち、PFG-NMRは最も時間・空間スケールが大きい測定法である。具体的には、図2に示すパルス系列を用いる。 $\pi/2$ パルスを一定間隔で照射すると、刺激エコーが検出される<sup>13)</sup>。最初と3回目の $\pi/2$ パルスの後に、磁場勾配パルスを照射する。このとき、核種( $^7\text{Li}$ )が静止していればスピンは再集結するが、拡散しているときには再集結しない。これを利用して核種の拡散係数を測定するのが、PFG-NMR法である。

均一媒体における拡散の場合、エコー強度の減衰はStejskal-Tannerの式<sup>14)</sup>で表される。

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left[-D_{\text{NMR}}\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right] \quad (1)$$

ここで、 $S/S_0$ はエコー強度の比、 $D_{\text{NMR}}$ は拡散係数、 $\gamma$ は磁気回転比、 $g$ と $\delta$ は磁場勾配パルスの強さと幅、 $\Delta$ は拡散時間である。PFG-NMR法は、リチウムイオンに濃度勾配も電位勾配もない状態であるため、自己

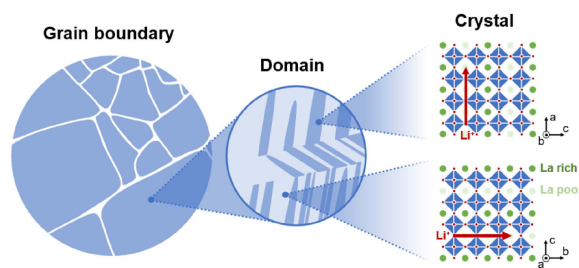


図1 固体電解質 LLTO の微細構造の模式図。

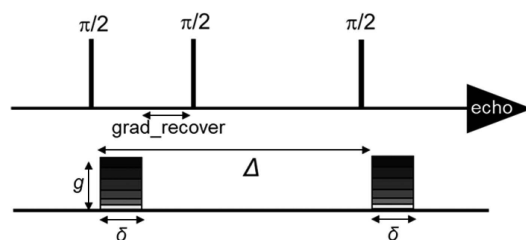


図2 刺激エコーパルス系列による拡散測定。

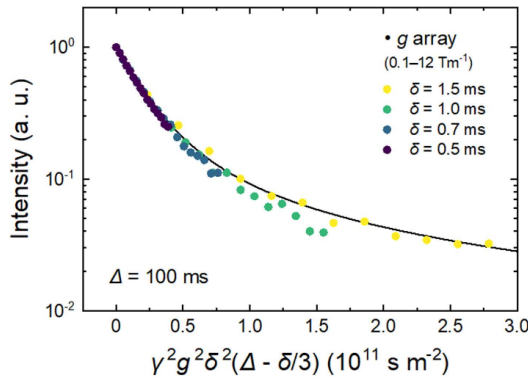


図3 PFG-NMRによるLLTO多結晶の測定例.  $g$ を変数として測定したエコー減衰プロット. 温度は393 K. Reprinted with permission from 8. Copyright 2023 American Chemical Society.

拡散係数を測定することになる.

現在のところ, この手法で測定可能な  $D_{\text{NMR}}$  の下限は,  $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  程度である. 固体電解質の拡散係数は高温で  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  に達する. 拡散時間  $\Delta$  は通常 0.1 s 程度である. 拡散距離は  $\sqrt{2D_{\text{NMR}}\Delta}$  で概算され, 0.4~14  $\mu\text{m}$  となる. LLTO の場合, ドメインサイズは 0.01~0.5  $\mu\text{m}$ , 結晶粒のサイズは 10~100  $\mu\text{m}$  である<sup>8)</sup>. したがって,  $D_{\text{NMR}}$  は  $\text{Li}^+$  イオンがドメイン境界を通過し, 粒界は越えないスケールのバルク拡散係数に相当する. なお, 拡散距離が粒径を超える場合はバルク拡散に加えて, 粒界や壁の効果も含める必要がある.

図3にエコー強度の減衰プロットを示す. 式(1)に従う均一拡散系は, このプロットで直線を示し, 傾きから  $D_{\text{NMR}}$  を決定できる. しかし, LLTO の場合は二次元拡散を反映して曲線的な減衰を示す. 二次元拡散結晶がランダム配向した場合, 拡散面が磁場勾配に対して平行な結晶粒は減衰が速く, 垂直な結晶粒は減衰が遅い. 式で表すと,

$$\frac{S}{S_0} = \exp(-bD_x) \int_0^1 \exp[-b(D_z - D_x)u^2] du \quad (2)$$

となる<sup>15)</sup>. ここで,  $b$  は  $b = \gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$ ,  $D_x$  と  $D_z$  はそれぞれ結晶の  $xy$  方向と  $z$  方向の拡散係数である. 図3の実線は(2)式による解析結果であり, 実験結果をよく説明する.  $D_x$  と  $D_z$  はそれぞれ  $6.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と  $3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  となり, LLTO の面内拡散が20倍大きいことが示された.

一方, イオン伝導度  $\sigma$  は可動イオンの数密度  $n$ , 電荷  $q$ , および移動度  $\mu$  の積で表される.

$$\sigma = nq^2\mu \quad (3)$$

移動度は Einstein の関係式 ( $\mu = D_\sigma/k_B T$ ) により拡散係数と関係する. すべての  $\text{Li}^+$  イオンが動くとするれば,

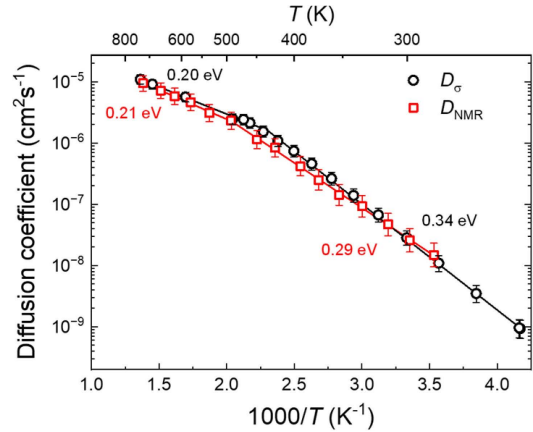


図4 LLTOのバルク拡散係数のアレニウスプロット. Reprinted with permission from 8. Copyright 2023 American Chemical Society.

(3)式から拡散係数  $D_\sigma$  を計算できる. この  $D_\sigma$  は電位勾配下におけるイオンの移動度から求めたもので, 伝導度拡散係数, または電荷拡散係数と呼ばれる.

図4に拡散係数  $D_{\text{NMR}}$  と  $D_\sigma$  の温度依存性を示す.  $D_\sigma$  はイオン伝導度のバルク成分から計算した. 両者は 298 K から 723 K の広い温度範囲で, よく一致することが確かめられた.  $D_{\text{NMR}}$  と  $D_\sigma$  はどちらも 450 K で非アレニウス挙動を示す. このことから, イオン伝導度の非アレニウス性の要因はキャリア数の変化ではなく, 移動度(拡散係数)の変化であることが分かる. このような拡散係数の非アレニウス挙動は, 最新の第一原理分子動力学計算でも確認されている<sup>16)</sup>.

#### 4. SIMSによる粒界拡散測定

SIMSは同位体のリチウム ( ${}^6\text{Li}$  と  ${}^7\text{Li}$ ) を区別することができるため, 同位体をトレーサーとした拡散係数測定が可能である<sup>17)~20)</sup>. SIMSの特徴は, 空間分解能が高いことであり, これを利用してバルクと粒界拡散を調べることができる<sup>9)</sup>. 通常, 天然存在比 ( ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li} = 92.5 : 7.5$ ) の試料と, 市販の  ${}^6\text{Li}$  同位体 ( ${}^7\text{Li} : {}^6\text{Li} = 5 : 95$ ) をイオン交換することで, 試料中の  ${}^6\text{Li}$  相対比 ( ${}^6\text{Li}/({}^6\text{Li}+{}^7\text{Li})$ ) を変化させる.

天然存在比の LLTO と  ${}^6\text{LiNO}_3$  水溶液を接触させてイオン交換した後, SIMS で  ${}^6\text{Li}$  相対比を観察した結果を図5(a)に示す. この図から  ${}^6\text{Li}$  が拡散している様子が確認できる. また,  ${}^6\text{Li}$  相対比は不連続に変化している. SIMS 測定後の試料を熱エッチングして粒界を強調した顕微鏡像を図5(b)に示す. LLTO の結晶粒と粒界, ポイド, 白い第二相(ルチル型  $\text{TiO}_2$ ) が確認できる. SIMS の結果と比較すると, 粒界で  ${}^6\text{Li}$  相対比が大きく変化していることが分かる. 仮に粒界

で拡散が促進されている場合、粒界に沿って<sup>6</sup>Li濃度が高くなるべきであるが、そうではなく、粒界が拡散を阻害していることがわかる。なお、最近開発された走査インピーダンス顕微鏡 (SIM) でも、LLTOの粒界における抵抗増大が観測されている<sup>21)</sup>。

図5(a)の黒線部分の<sup>6</sup>Li相対比を距離に対してプロットしたものを図6に示す。粒界で<sup>6</sup>Li相対比が大きく変化している。ここから粒界の拡散係数を決めることができる。粒界において、バルク側と粒界側の<sup>6</sup>Li流束は連続である。流束をフィックの第1法則で表すと、以下の式が成り立つ。

$$-D_{\text{bulk}}^* \frac{dC}{dy} \Big|_{\text{gb}} = -D_{\text{gb}}^* \frac{\Delta C_{\text{gb}}}{\delta_{\text{gb}}} \quad (4)$$

ここで、 $D_{\text{bulk}}^*$ はバルク拡散係数、 $D_{\text{gb}}^*$ は粒界拡散係数、 $\delta_{\text{gb}}$ は粒界の厚さ、 $dC/dy|_{\text{gb}}$ はバルク側粒界近傍の<sup>6</sup>Li相対比の傾き、 $\Delta C_{\text{gb}}$ は粒界での<sup>6</sup>Li相対比の変化である。

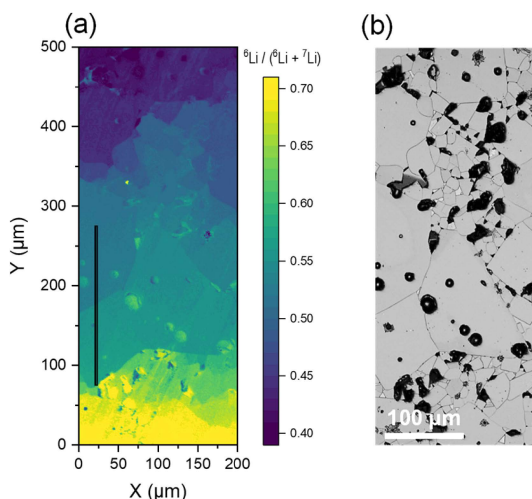


図5 (a)SIMSによるLLTOの<sup>6</sup>Li相対比イメージング。(b)同じ場所でのレーザー顕微鏡像。Reproduced from Reference 9 with permission from the Royal Society of Chemistry.

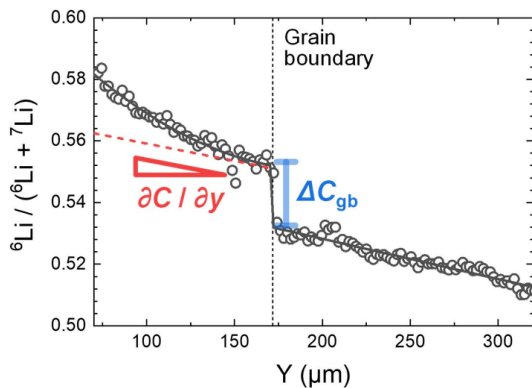


図6 粒界前後の<sup>6</sup>Li相対比ラインプロファイル。SIMSイメージング内の黒線部分。Reproduced from Reference 9 with permission from the Royal Society of Chemistry.

$D_{\text{bulk}}^*$ としてPFG-NMRの拡散係数、 $2.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (298 K)を用いると、(4)式より $D_{\text{gb}}^*/\delta_{\text{gb}}$ は $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ となる。ここで粒界の厚さ $\delta_{\text{gb}}$ が分かれば、 $D_{\text{gb}}^*$ を計算できる。仮に $\delta_{\text{gb}}$ を典型的な値の $0.5 \text{ nm}$ <sup>22)</sup>とすると、 $D_{\text{gb}}^*$ は $7.6 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ となる。したがって、粒界の拡散はバルクよりも5桁低いことが明らかになった。

走査透過電子顕微鏡 (STEM) による粒界の直接観察の文献<sup>23), 24)</sup>によると、LLTOの粒界の厚さは $0.77 \sim 1.2 \text{ nm}$ とされる。この場合でも、 $D_{\text{gb}}^*$ は $D_{\text{bulk}}^*$ よりも桁違いに小さいことは変わらない。電子エネルギー損失分光 (EELS) によると、粒界にはいくつかの種類があり、乱れた粒界ではTiの還元、O, La, Liの欠損が観測される。粒界ではペロブスカイト構造が維持できず、むしろTi-O二元化合物に近い<sup>23)</sup>。このような構造は必然的にLi拡散を遅くするだろう。一方、整合性の良い粒界 ( $\Sigma 5$  粒界) では、粒界における構造の乱れが少なく、Li拡散も維持される<sup>24)</sup>。

電子線後方散乱回折 (EBSD) でLLTOの粒界を調べると、整合性の良い粒界は少なく、ほとんどがランダム粒界で構成されていることが分かる<sup>9), 25)</sup>。そのため、LLTOのほとんどの粒界では拡散係数が小さく、全体として粒界抵抗が大きくなると考えられる。

## 5. バルクと粒界の拡散モデル

2種類の拡散成分を持つ系のモデルを図7に示す。イオンはさまざまな大きさの粒と粒界を超えて拡散する (図7(a))。これを単純化するために、Brick-Layerモデル<sup>26)</sup>や、Maxwell-Garnettモデル<sup>27)</sup>が用いられる。Brick-Layerモデルでは図7(b)に示すように、バルク拡散と、拡散方向に平行および垂直な粒界拡散成分を考える。LLTOの場合、 $D_{\text{gb}}^*$ は $D_{\text{bulk}}^*$ よりもはるかに小さいので、バルクと並行な $D_{\text{gb}}^*$ は無視してよい。すると、図7(c)のような直列モデルで近似できる。直列モデルでは、拡散の初期では階段状の拡散プロファイルが見られ、長距離拡散させると単一の有効拡散係数 $D_{\text{eff}}^*$ で近似される。このとき $D_{\text{eff}}^*$ は、

$$\frac{l_{\text{bulk}} + \delta_{\text{gb}}}{D_{\text{eff}}^*} = \frac{l_{\text{bulk}}}{D_{\text{bulk}}^*} + \frac{\delta_{\text{gb}}}{D_{\text{gb}}^*} \quad (5)$$

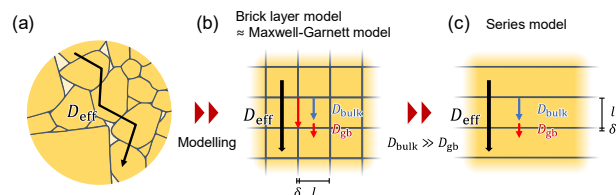


図7 (a)-(c)多結晶LLTOにおけるリチウム拡散のモデル。

と表される<sup>28)</sup>。ここで、 $l_{\text{bulk}}$  はバルクの粒径である。SEM 観察からバルクの粒径  $l_{\text{bulk}}$  は  $16 \pm 11 \mu\text{m}$  であるため、式(4)で用いた  $D_{\text{bulk}}^*$  と  $D_{\text{gb}}^*/\delta_{\text{gb}}$  の値を用いれば、 $D_{\text{eff}}^* = 2.3 \pm 1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  が得られる。一方、 $D_{\text{eff}}^*$  は SIMS の長距離測定により実験的に決めることができ、 $3.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  である。両者はよく一致し、直列モデルが妥当であることが確かめられた。

## 6. おわりに

本稿では、固体電解質のバルクと粒界拡散を解析する新しい手法について紹介した。PFG-NMR の時間スケールはバルク拡散に対応し、LLTO の異方性拡散が確認された。バルク拡散係数はイオン伝導度と良く一致する。SIMS による同位体拡散測定の時間スケールは、バルクと粒界を含む拡散に対応する。粒界では拡散係数がバルクよりも5桁低くなることが示された。最近では第一原理もしくは機械学習分子動力学シミュレーションが進展し、高温のバルクだけでなく低温や粒界でのダイナミクスも計算可能となってきた<sup>16), 29), 30)</sup>。実験で得られる拡散係数は計算と直接比較できる物理量である。拡散測定は固体電池開発と計算科学の橋渡しをする技術として、今後も重要となるだろう。

**謝辞** 本研究は、JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301) の支援を受けて行われました。また、本研究は、科研費「蓄電固体界面科学」(19H05814)、基盤研究(B)(21H02033)および「イオン渋滞学」(24H02205)の支援を受けました。NIMS 蓄電池基盤プラットフォームおよび、NMR ステーションにて計測の支援を受けました。

## 文 献

- 1) Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara, *Solid State Commun.*, **86**, 689–693 (1993).
- 2) W. E. Tenhaeff, E. Rangasamy, Y. Wang, A. P. Sokolov, J. Wolfstine, J. Sakamoto and N. J. Dudney, *ChemElectroChem*, **1**, 375–378 (2014).
- 3) J. Maier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3011–3022 (2009).
- 4) I. Garbayo, F. Baiutti, A. Morata and A. Tarancón, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 101–114 (2019).
- 5) R. A. De Souza, J. A. Kilner and J. F. Walker, *Mater. Lett.*, **43**, 43–52 (2000).
- 6) K. Watanabe, I. Sakaguchi, S. Hishita, N. Ohashi and H. Haneda, *Appl. Phys. Express*, **4**, 055801 (2011).
- 7) J. S. Park, Y.-B. Kim, J. An and F. B. Prinz, *Solid State Commun.*, **152**, 2169–2171 (2012).
- 8) G. Hasegawa, N. Kuwata, K. Hashi, Y. Tanaka and K. Takada, *Chem. Mater.*, **35**, 3815–3824 (2023).
- 9) G. Hasegawa, N. Kuwata, T. Ohnishi and K. Takada, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 731–738 (2024).
- 10) S. Kobayashi, D. Yokoe, Y. Fujiwara, K. Kawahara, Y. Ikuhara and A. Kuwabara, *Nano Lett.*, **22**, 5516–5522 (2022).
- 11) Y. Inaguma. In: K. Kanamura, editor. Next Generation

Batteries: Realization of High Energy Density Rechargeable Batteries. Singapore: Springer Singapore; 2021. pp. 187–199.

- 12) T. Zinkevich, B. Schwarz, P. Braun, A. Weber, H. Ehrenberg and S. Indris, *Solid State Ionics*, **357**, 115486 (2020).
- 13) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2523–2526 (1970).
- 14) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288–292 (1965).
- 15) P. T. Callaghan, K. W. Jolley and J. Lelievre, *Biophys. J.*, **28**, 133–141 (1979).
- 16) J. Qi, S. Banerjee, Y. Zuo, C. Chen, Z. Zhu, M. L. Holekevi Chandrappa, X. Li and S. P. Ong, *Mater. Today Phys.*, **21**, 100463 (2021).
- 17) N. Kuwata, X. Lu, T. Miyazaki, Y. Iwai, T. Tanabe and J. Kawamura, *Solid State Ionics*, **294**, 59–66 (2016).
- 18) N. Kuwata, M. Nakane, T. Miyazaki, K. Mitsuishi and J. Kawamura, *Solid State Ionics*, **320**, 266–271 (2018).
- 19) N. Kuwata, G. Hasegawa, D. Maeda, N. Ishigaki, T. Miyazaki and J. Kawamura, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 22981–22992 (2020).
- 20) G. Hasegawa, N. Kuwata, Y. Tanaka, T. Miyazaki, N. Ishigaki, K. Takada and J. Kawamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 2438–2448 (2021).
- 21) N. Ishida, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 17627–17634 (2022).
- 22) H. Mehrer. “Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes”, Ed. by Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2007).
- 23) C. Ma, K. Chen, C. Liang, C.-W. Nan, R. Ishikawa, K. More and M. Chi, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1638 (2014).
- 24) S. Sasano, R. Ishikawa, G. Sánchez-Santolino, H. Ohta, N. Shibata and Y. Ikuhara, *Nano Lett.*, **21**, 6282–6288 (2021).
- 25) S. Sasano, R. Ishikawa, K. Kawahara, T. Kimura, Y. H. Ikuhara, N. Shibata and Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, (2020).
- 26) I. V. Belova and G. E. Murch, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 873–878 (2003).
- 27) J. R. Kalnin, E. A. Kotomin and J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 449–456 (2002).
- 28) J. Crank. “The mathematics of diffusion”, Ed. by Oxford University Press, (1979).
- 29) W. Li, Y. Ando, E. Minamitani and S. Watanabe, *J. Chem. Phys.*, **147**, 214106 (2017).
- 30) B. Gao, R. Jalem, H.-K. Tian and Y. Tateyama, *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2102151 (2022).

## 筆者紹介

桑田 直明 (くわた なおあき)

2000年北海道大学大学院化学専攻博士後期課程修了。博士(理学)。2019年、物質・材料研究機構 主幹研究員。2021年北海道大学大学院総合化学院客員教授を兼務。2024年より物質・材料研究機構 グループリーダー。

[連絡先] 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1 物質・材料研究機構 (NIMS)  
E-mail: KUWATA.Naoaki@nims.go.jp



長谷川 源 (はせがわ げん)

2021年東北大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了。博士(理学)。同年4月より物質・材料研究機構 NIMS ポスドク研究員。

[連絡先] 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1 物質・材料研究機構 (NIMS)  
E-mail: HASEGAWA.Gen@nims.go.jp

