

## 解説

# 高リチウムイオン導電性材料の設計

中山将伸, 脇原将孝

(受取日: 2005年7月11日, 受理日: 2005年7月23日)

## Materials Design for High Lithium Ionic Conductor

Masanobu Nakayama and Masataka Wakihara

(Received July 11, 2005; Accepted July 23, 2005)

Factors affecting the ionic conductivity of lithium have been discussed in this paper. Firstly, limitations of the classical concept were shown, such as Born-Mayer equation for the prediction of the activation energy during ionic migration. These classical concepts roughly reproduce the experimental behavior, however the deviations from the prediction occasionally occur. Some of the reasons for such deviations are due to the assumptions that the crystal was composed of perfect ionic bonds, no local structural distortion around defect site, and defects are not interact one another. To understand these effects, recent experimental and computational works are reviewed.

### 1. はじめに

リチウムイオン電池は1991年に実用化されて以来, 携帯電話・ノートパソコン等の携帯機器電源として急速に市場を拡大し, 現在日本での総生産額は2757億円(2004年)にも及んでいる。<sup>1)</sup> 近年では特に優れた高エネルギー密度の蓄電能力から, 電気自動車や夜間電力貯蔵用の大型デバイスとしての利用や, 逆にスマートカードのようなメモリ素子回路に直接埋め込むようなマイクロバッテリー化が期待されている。現行のリチウムイオン電池は, 1個当たり3.6Vという高い平均電圧によりエネルギー密度を高めた電池であり, 正極にリチウム含有遷移金属複合酸化物, 負極に炭素材料, 電解液として有機電解液を使用している(Fig.1)<sup>2-4)</sup> しかしながら, 電池大型化を考えた際に可燃性の有機電解液を使用していることは安全性の観点から, 加えてマイクロチップ化には高張る液の使用という点で大きなデメリットとなる。そこで有機電解液に代わって, 基本的に不燃性・耐電圧・耐食性に優れ, また薄膜成型しやすいセラミ

ックス材料でその中をリチウムイオンが動くような無機固体電解質を用いた全固体電池がひとつの究極的な目標・コンセプトとして提案された。<sup>5-7)</sup> しかし, 液体に比べ固体内でのイオン拡散は非常に小さく, 室温でリチウムイオンが十分なイオン伝導を示さないのは想像に難くないであろう。その意味で, 「いかに固体内イオン伝導性の高い材料を設計するか?」「どのようなファクターがイオン伝導に影響するのか?」という研究が精力的に行われてきている。本稿では, 無機セラミックス型固体電解質中でのリチウムイオン伝導現象を中心に, その基本的なコンセプトから高イオン導電体を設計するための指針および最近の研究を概観する。

### 2. 固体内イオン拡散

典型的な結晶固体内におけるイオン拡散は, 見方を変えると空孔や格子間サイトのような欠陥サイトがホッピングして拡散するというモデルで説明される。一般に, 本稿が対象とするような室温付近では, 結晶内に発生する欠陥量は極めて希薄濃度(dilute extream condition)であり, ゆ

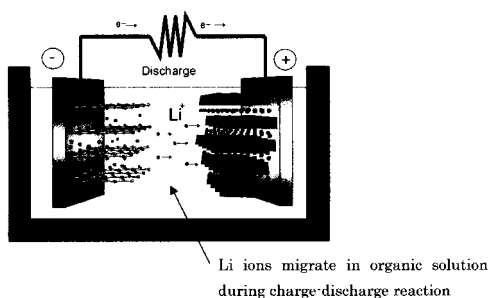


Fig.1 Organic solution is used as an electrolyte in currently available lithium ion Batteries.

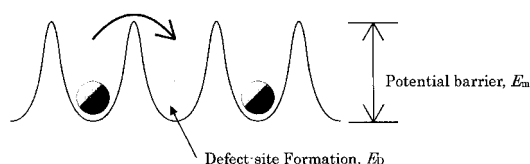


Fig.2 Activation energy for ionic conduction stems from the energy of defect-site formation and potential barrier.

えに欠陥同士はお互いに相互作用しあわないという状況が成立する。この希薄濃度条件において、イオンの拡散係数  $D$  は次式で表される。<sup>8)</sup>

$$D = Av^* \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 $A$  は比例定数、 $E_A$  は活性化エネルギー、 $v^*$  は振動の次元を持った値であり平衡状態と活性化状態におけるエントロピーの差として定義される。式から分かるように、拡散係数  $D$  は、活性化エネルギー、 $E_A$  の指数関数として表されており、材料設計上の重要なパラメーターとなる。活性化エネルギーには、更に大きく二つの要素から成り立っており、欠陥生成のエネルギー、 $E_D$  と、イオンがサイト間をホッピングする際のエネルギー障壁、 $E_m$  に由来する (Fig.2) た例えば陽イオンと陰イオンが対になって結晶格子サイトから抜けるようなショットキー欠陥の場合、活性化エネルギーは

$$E_A = E_D/2 + E_m \quad (2)$$

と表される。<sup>8)</sup> 式(2)で述べたように、高いイオン導電性材料設計のためには活性化エネルギー  $E_A$  を小さくする必要があるが、これは欠陥生成のエネルギー  $E_D$  と活性化過程のエネルギー障壁  $E_m$  をいかに小さくするかという問題になる。

欠陥生成のエネルギーは、真性欠陥 (intrinsic defect) によるイオン伝導を考える場合に特に重要である。例えば、

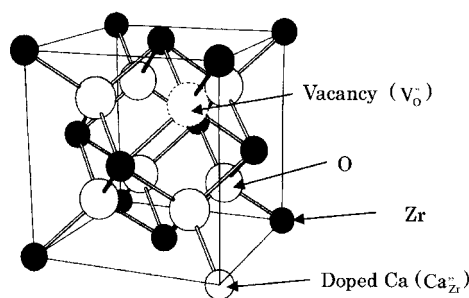


Fig.3 Introduction of a calcium ion into the ZrO<sub>2</sub> lattice.

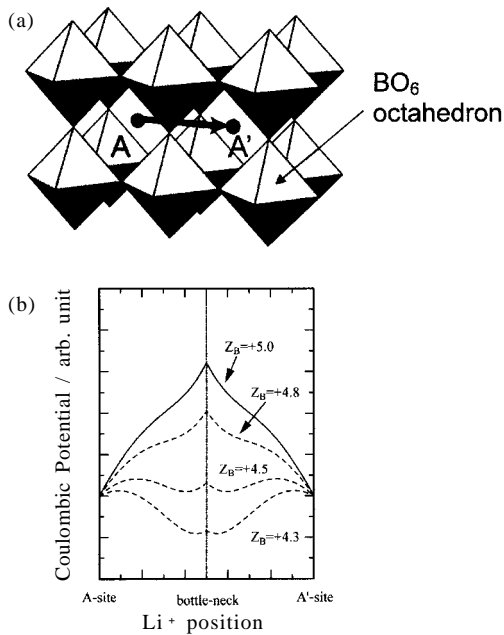
ショットキー型の欠陥が発生しそれが伝導種となる場合、その欠陥濃度は化合物により大きく異なるが、アルカリハライドの場合は、 $130$  で  $10 \cdot 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$  と言われており極めて小さい。<sup>9)</sup> そのため(1)式を参照すれば高いイオン伝導を期待するのは難しいことが容易に分かる。

現実にはこれまで提案されているような高いイオン導電体については、欠陥生成のエネルギーはほとんど問題になっていない。これは多くの実用的なイオン導電体は外因性欠陥 (extrinsic defect) を導入して欠陥量を増やすような材料設計がなされているためである。典型的な例として酸化物イオン導電体である  $\text{ZrO}_2$  を取り上げる。純粋な  $\text{ZrO}_2$  の場合、酸化物イオンが伝導するための欠陥サイト濃度は、例えばショットキー欠陥  $\text{null } V_{\text{Zr}} + 2V_{\text{O}}$  によって記述されるような真性欠陥による酸化物イオン伝導となり、高いイオン導電性は望めない。しかしながら、 $+4$  個の  $\text{Zr}$  サイトを  $+2$  個の  $\text{Ca}$  で置換すると、電荷中性を保つため、1 個の酸素の欠陥が生成する (Fig.3) このようにして発生した欠陥は、酸化物イオンに対してパーセント・オーダーの欠陥を含むため、先にアルカリハライドで示したような内因性欠陥の発生量を考えれば非常に高濃度の欠陥を結晶系内に導入することになる。そのため、高いイオン導電体の材料設計には、異原子価金属の結晶系内へのドーピングによる欠陥量制御の試みがしばしば行われている。

他方でイオン拡散の活性化過程におけるエネルギー障壁の見積もりや制御については未解明な部分も多く、近年リチウムイオン導電体を中心に多くの計算や実験的手法により研究が進められている。次節以降はその点を中心に簡単に紹介していく。

### 3. 古典的な相互作用からのアプローチ

多くの無機化学や固体化学の教科書<sup>8,9)</sup> に紹介されているように、イオン性固体の結合エネルギーの大きな部分はクーロン相互作用に由来する。例えば、 $\text{NaCl}$  の格子エンタルピーを計算すると、その大部分の寄与はクーロンエネルギーであるという結果が得られることが知られている。残り



**Fig.4** Variation of the calculated Coulombic potential energy with lithium migration; (a) the migration path assumed in computation, (b) the variation of the Coulombic potential versus lithium position.  $Z_B$  indicates the average cationic charge of Perovskite B-site.

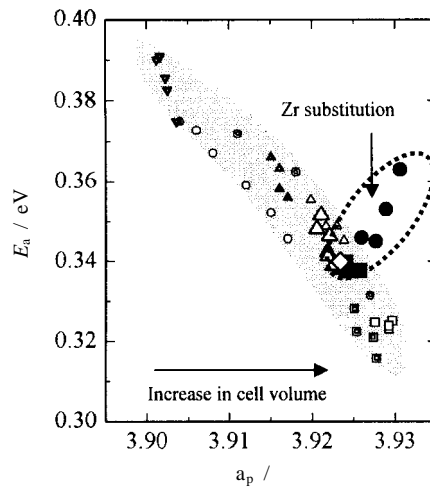
の部分は近接斥力と呼ばれる項で表され、これはイオン間の電子雲が重なることで生じる反発などを含む。このような相互作用を表すひとつの試みとして、Born-Mayer式などが提案されている。<sup>9)</sup> 例えば結晶MXの場合、

$$V = N_A M \frac{Z_M Z_X e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left( 1 - \frac{r^*}{r} \right) \quad (3)$$

式中、 $N_A$ はアボガドロ定数、 $M$ は結晶の幾何学的な構造に由来するマードルグ定数(静電相互作用)、 $Z_i$ はイオンの価数、 $r$ は結合距離、 $r^*$ は斥力に由来する定数である。

このような古典的な観点からの結晶内結合エネルギーの推測は有用であると考えられ、実際Wuら<sup>10)</sup>はLiMO<sub>2</sub> ( $M = 3d$ 遷移金属)の結晶構造が、遷移金属種によってどのような構造になるかを上述の観点から説明している。また、著者らは電気化学的にLiを結晶内に挿入した化合物Li<sub>x</sub>La<sub>1/3</sub>NbO<sub>3</sub>におけるLiの挿入サイトをクーロン相互作用計算で求め、この結果が観測される電気化学挙動を定性的に説明できることを明らかにした。<sup>11,12)</sup>

上述の結果を踏まえて、古典的な表式をイオン拡散現象に適用することも可能であると考えられる。著者らは高いLiイオン導電性を示すことで知られるAサイト欠陥型ペロ



**Fig.5** Variation of the activation energy ( $E_a$ ) versus averaged lattice parameter in perovskite-type ionic conductor based on  $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)_3}\text{NbO}_3$ -system.

ブスカイト $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)_3}\text{NbO}_3$ なる系のイオン導電性をFig.4(a)に示した拡散経路で伝導するものと推定し、クーロン相互作用を制御することでイオン導電性を向上させることを図った。<sup>13)</sup> 拡散経路に沿ったクーロンエネルギーの変化を計算した結果をFig.4(b)に示す。この結果から明らかのように、リチウムイオンの感じる静電ポテンシャルはAサイトで最も安定で、Aサイト間の中点であるボトルネックと呼ばれる箇所でも最も不安定になる。すなわちこのエネルギー差がイオン伝導における活性化エネルギーのクーロン相互作用が寄与する部分となるわけである。更に、検証を行い、+5価のNbサイト(ペロブスカイトBサイト)の価数 $Z_B$ を低下させることで活性化エネルギーを小さくさせることができるという知見を得た(Fig.4(b))。実際、+4価のTiで構成される $\text{Li}_y\text{La}_{(2-y)_3}\text{TiO}_3$ は、+5価のNb系に比べ一桁以上高いイオン導電性を有することが知られており<sup>14,15)</sup>クーロン相互作用計算による材料設計は有用であると思われる。しかしながら、例えば $\text{Nb}^{5+}$ を低価数の $\text{Zr}^{4+}$ や $\text{Ti}^{4+}$ で部分置換した場合、活性化エネルギーの低減は見られずむしろ増加する傾向が見られた。<sup>13)</sup> また、古典的な表式では構成するイオンの価数のみならず、イオン間距離も重要な変数として組み込まれている。特にイオン間距離が小さくなると電子雲が重なり近接斥力項が急激に増大する。そのような観点から、特にボトルネックと呼ばれる最も狭い空間をイオンが拡散する時がエネルギー障壁の頂点になると直感的に考えられる。従って、格子サイズを大きくするというアイデアで一般的にはイオン導電性を向上させられる。(注:プロトン導電体のように小さいイオンが

伝導種の場合は、むしろ格子を大きくすると新たな安定化サイトを生むため一概にこの議論は成立しない。) Fig.5は、 $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)}\text{NbO}_3$ を基本とした種々の物質 ( $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)}\text{NbO}_3$  およびLaの一部をSr, Caで置換したもの、Nbの一部をZr, Ti, Taで置換したサンプル。詳細は文献<sup>13)</sup>を参照) について、格子サイズと活性化エネルギーの関係を示したものであるが、多くの物質でこの考え方が成立することが分かる。しかしながら、図中 で示したBサイトにZrを置換した物質については格子サイズが大きくなっても活性化エネルギーが増加するという現象を示す。このように、たとえばBorn-Mayer式のような古典的表式を用いてイオンの価数やイオン間距離の関数からエネルギー障壁を見積もることは、イオン導電性材料設計のよい指針となりうと思われるが、上述のように例外も存在することが分かる。

#### 4. 結合性の観点から

先述した古典的な観点では完全イオン結合性を仮定している。しかし定量的な議論においては共有結合の概念が重要であると思われる。たとえば著者らはリチウムイオン電池の動作電位の計算から、一般的な酸化物において完全イオン結合性モデルは定性的に電気化学挙動を説明できるものの、その相互作用を過大に見積もるため定量的な観点では問題があることを指摘している。<sup>12)</sup> 一つの例として、Paulingはイオン性と共有結合性の程度指標として電気陰性度 $\chi$ から求める式を提案している。<sup>16)</sup> 例えばA-B結合の場合、それぞれの元素の電気陰性度を $\chi_A, \chi_B$ とすれば、

$$\text{イオン性の程度 (\%)} = \left[ 1 - \exp \left\{ -\frac{1}{4} (\chi_A - \chi_B)^2 \right\} \right] \times 100 \quad (4)$$

この式によると、遷移金属-酸素間の結合の場合イオン性はおおよそ50~60%程度であり、共有結合の寄与がかなり大きいことが分かる。最近、Katsumataらは酸化物結晶の構造パラメーターやリチウムイオンの結晶内拡散を分子動力学法シミュレーションで再現する試みを報告しており、完全イオン性モデルよりも共有結合性を考慮した部分イオン性モデルの方が実際の結果を再現することを明らかにした。<sup>17-19)</sup> この分子動力学法では、古典モデルをベースとした式(3式)に対して、共有結合としての寄与をMorse型ポテンシャルで近似する手法で拡張した式を使用している。部分イオン性モデルは完全イオン性モデルに比べてより定量的な議論が可能であると考えられ、イオン導電性材料設計の観点で化学結合性の変化がどのように寄与するかという興味深い示唆を与えていると思われる。

しかし、古典的な分子動力学法の範疇ではポテンシャルの計算に際して経験的なパラメーターを用いなくてはなら

ないこと、また拡散経路にそってイオンが動くにつれ変化すると考えられる化学結合性の再現が可能なのか?という問題や検討事項もある。結合様式などの影響をすべて考慮した観点で、第一原理計算によるイオン導電機構の解明研究も最近活発に行われている。結合性がイオン導電性に寄与することを第一原理計算によって明らかにした例として、超イオン導電体である $\alpha\text{-AgI}$ についてとりあげる。 $\alpha\text{-AgI}$ は $130$  でほぼ $1 \text{ S cm}^{-1}$ という液体なみの高いイオン導電性<sup>20)</sup>を示すが、同じ価数で構成されるLiIのイオン導電性ははるかに低い。Aniya<sup>21)</sup>は $\alpha\text{-AgI}$ における結合が、イオン結合性(AgがIに対して六配位で結合する場合)でも共有結合性(AgがIに対して四配位で結合する場合)でもほとんど変化しないというモデルから、第一原理計算によって化学結合性とイオン拡散を結びつけた。また、Kowada<sup>22,23)</sup>は拡散経路に沿って変化する化学結合性を第一原理計算によって評価し、アルカリハライドに比べて銀ハライドは電子的な分極、共有結合性の寄与が大きいことを確認している。

一方で実験的に化学結合性の寄与を定量的に検討するのは一般的に困難であるが、例えば先述したPaulingのイオン結合性に関する式(4)などから、イオン導電性との対応関係を調べることは可能である。たとえば、先に示した $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)}\text{NbO}_3$ のイオン導電性(Fig.5)についてB-siteの $\text{Nb}^{5+}$ を $\text{Zr}^{4+}$ や $\text{Ti}^{4+}$ を置換するとイオン導電性が予測に反して減少する結果<sup>13)</sup>なども結合性の観点から定性的な理由付けが可能である。すなわち、(4)式から与えられるカチオン-酸素間結合のイオン性は $\text{Zr-O} > \text{Ti-O} > \text{Nb-O}$ の順序で大きく、この序列は測定されたりチウムイオン伝導の活性化エネルギーの序列と同様である(詳細は文献<sup>13)</sup>)。この現象論的な解釈から直ちにイオン性が高いほど活性化障壁が大きくなるという結論を引き出すことは出来ないが、ホスト構造の化学結合性とイオン導電性の関係について興味深い示唆を与えるものと思われる。

以上のように、イオンの拡散において結合様式の違いは重要であると考えられている。一概には言えないが、一般にはホスト格子の共有結合性を大きくすることで高イオン導電性材料の設計が可能になると考えられる。

#### 5. 局所構造の観点から

イオン導電性固体を構成するカチオンの部分置換は上述したように外因性欠陥を導入できる。また、この手法はイオン価数や格子サイズを制御する簡便な方法であるため、イオン導電性制御によく使われる手法である。しかしながら、先に例示したよう(Fig.5)に古典論表式などで得られる推測から逸脱する傾向がしばしば見られる。この理由として、導入した外因性欠陥の取り扱いを周期的な結晶格子

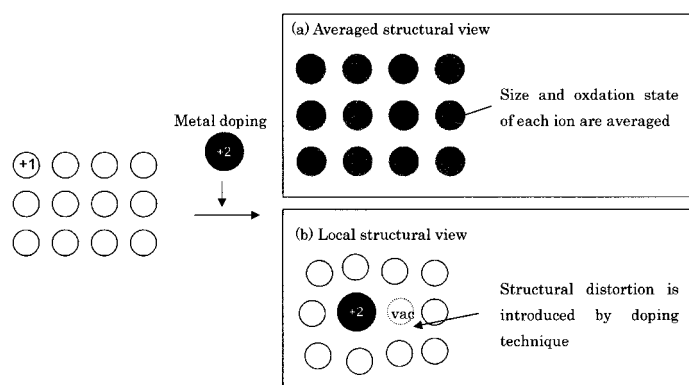
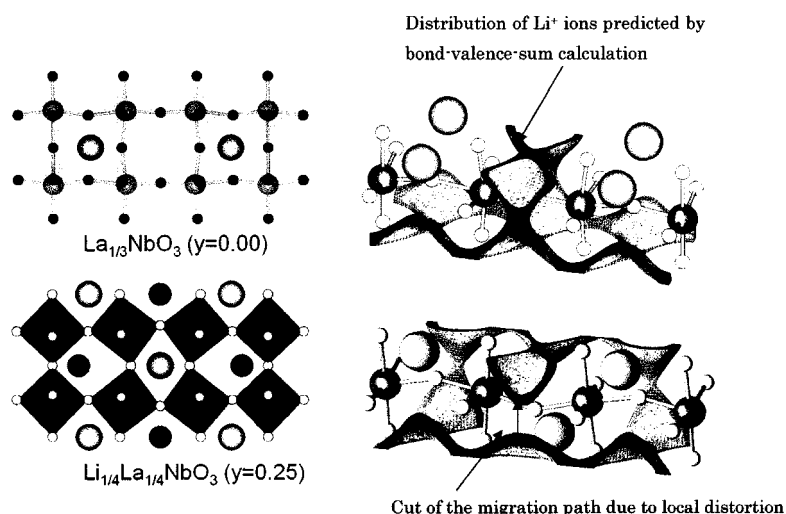


Fig.6 Comparison of (a) averaged and (b) local structural view for the doping of metals with different size and oxidation state.

の中で平均化しているという仮定に由来していると考えられることも出来る。例えば、+1価のカチオンサイトに+2価の異種カチオンを導入しその結果カチオンサイトに空孔が発生することを考えた場合、一番単純化されたモデルとしてイオン価数、単位格子構造がすべてのサイトで平均化されたようなFig.6(a)のようなモデルが考えられる。このモデルは、単純でありながら非常に有用で前節のような古典論表式などの計算式に当てはめて簡単にイオン導電性の予測ができる。加えて研究室実験レベルで結晶構造を同定する際に普通X線回折法が用いられるが、そこから得られる一次情報はまさにFig.6(a)で示すような平均化された結晶構造モデルであるため、実験結果と比較する意味においても有用なモデルとなる。しかしながら、より実際の結晶構造では、導入された欠陥サイトに局所構造歪みが現れると容易に想像できる (Fig.6(b))。このような描像で結晶構造がイオン伝導に与える効果を考えた場合、例えば古典論表式(3)式)においても新たに欠陥カチオン廻りの静電場効果、構造の局所歪み効果を検討しなければならない。前者の効果は、Fig.6(b)のような例の場合を考えると、相対的に負の価数をもつ空孔サイトは相対的に正の価数の大きい欠陥サイト付近に凝集する可能性がある。このようなイオン導電種である空孔サイトのクラスタリングによって、平均構造から予測されるイオン導電率よりも低下すると考えられる。また後者の効果の例として、格子全体のサイズを大きくしようとして大きなカチオン種を格子内に導入しても、実際にはFig.6(b)のように導入した欠陥カチオンの廻りで格子が大きくなるだけで、むしろそのために生じる歪がイオン伝導に深刻な影響を及ぼす場合がある。

このような、局所構造による効果を定量的に見積もる研究は実は古くから行われている。計算的手法としては、ShimojoらがY-doped ZrO<sub>2</sub>における酸化物イオン伝導に

ついて、分子動力学シミュレーションを行い、ドーピングしたイットリウム廻りに酸素空孔が凝縮するという結果を示している。<sup>24)</sup> これは、ジルコニウムに比べ大きなイットリウムを導入した結果、幾何学的に歪んだ結晶構造を緩和させようとする効果が働いたためであると考えられ、イオンの拡散能を低下させることを明らかにした。一方、実験的な手法の例として、近年著者らはX線吸収スペクトルを用いて先に紹介したLi<sub>y</sub>La<sub>(1-y)/3</sub>NbO<sub>3</sub>のイオン導電性と局所的な歪み構造について系統的に評価しつつある。具体的には、スペクトルについて広域X線吸収微細構造 (EXAFS) 解析を行い、得られる特定イオン種廻りの動径構造関数から、欠陥導入による局所歪みの効果を調べている。<sup>25,26)</sup> その結果からは、イオン置換による平均構造変化よりも、明らかに局所構造の変化が測定されるイオン導電率のトレンドに一対一対応していることを見出している。一つの試みとして上述した局所構造変化がどの程度平均構造から逸脱するのか、またイオン導電性にどのような影響を与えるのかを直感的に理解するために、ペロブスカイト型構造を有するLi<sub>y</sub>La<sub>(1-y)/3</sub>NbO<sub>3</sub>の結晶構造を第一原理計算で構造緩和を行い「大まかな」再現を手元にある市販の計算機で行ってみた。<sup>27)</sup> ここで、「大まかな」という曖昧な言葉を使用したのは、計算精度が不十分であるということではない。欠陥構造を含む場合、考えられるサイトのイオン種、欠陥種と空孔の配列は無数に考えられるが、現実的に全ての組み合わせを考慮した計算を行うのは難しい。そこで、考えられる2,3通りの組み合わせで結晶構造緩和させている。Fig.7(a)と(b)は、それぞれリチウム濃度yが小さい場合と大きい場合を示しているが、この場合欠陥種かつ導電種でもあるリチウムを導入することでNbO<sub>6</sub>八面体が回転するような傾向が見られた。この結果は、系は異なるが著者らの以前のEXAFS解析によって示唆された報告と一致して



**Fig.7** Optimized crystal structure of (a)  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  and (b)  $\text{Li}_{1/4}\text{La}_{1/4}\text{NbO}_3$  by first-principles computation. Expected migration path for Li ions were visualized by calculating the bond-valence sum values for (c)  $\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  and (d)  $\text{Li}_{1/4}\text{La}_{1/4}\text{NbO}_3$ . (Figures are drawn with VENUS developed by R. A. Dilanian and F. Izumi.)

いる。<sup>28)</sup> また導入したリチウムも、本来占有すると考えられていたペロブスカイト A サイト中心から逸脱した位置に存在する傾向が分かる。このように、直感的にも欠陥により導入された局所歪みは平均構造で予想される描像からしばしば大きく逸脱する傾向にある。特に、欠陥種のイオン価数やイオン半径が、正規のイオンのそれよりも異なる場合に顕著になると予想される。また、イオン導電性の予測という観点に於いても、生じた局所歪みはイオンの拡散経路を狭めると予想される。実際に、bond valence sumによりリチウムイオンの1価が安定であるような箇所を計算しマッピングしたところ、Fig.7(c)と(d)に示されるような位置にリチウムイオンが分布するという予測を得た。その結果、欠陥導入によってイオンの拡散経路が数箇所切断されていることが予想される。実際、 $\text{Li}_y\text{La}_{(1-y)/3}\text{NbO}_3$ 系の場合、欠陥種であるリチウムイオン量が増加するに従って、活性化エネルギーが増加しイオン導電度が減少する傾向が見られており、導入された欠陥によってかえって格子歪みが生じイオン拡散を妨げることがわかる。以上のように、局所構造の観点から得られる知見は、高イオン導電体材料の設計において特に部分置換法による欠陥生成を用いる場合に重要であることが分かる。更なる、詳細な基礎研究が求められる分野であると思われる。

#### 6. 活性化状態を捉える試み

高イオン導電性材料の設計指針を得るために、ここまでは主に基底状態の結晶構造や粒子間相互作用（静電相互作用）

からイオン導電性と関連付ける手法を中心に紹介してきた。しかし、拡散種が活性化状態にあるときの結晶構造や粒子間相互作用は、基底状態のそれに比べて大きく変化していると推測され、またイオン導電性に多大な影響を与えることは直感的に容易に想像できる。

実験的な観点からは、上述した活性化状態に励起したイオンや結晶格子の詳細を知ることは難しい。最近、Yashimaら<sup>29)</sup>は比較的イオン伝導の活発な高温での中性子回折測定を、ペロブスカイト型構造を有するイオン導電体 ( $\text{Li,Li})\text{TiO}_3$  で行い、マキシマムエントロピー法<sup>30)</sup>を用いてリチウムイオンの分布を示した。得られた結果は活性化状態を含む拡散経路上のリチウムイオンの分布を捉えており、拡散経路の抽出とその可視化に成功している。拡散経路の情報は、高イオン導電体の設計の根幹ともなる情報であるだけに、今後の研究展開が注目される。

一方、理論計算による手法で活性化状態を調べる試みは、実験的手法に比べて古くから様々な方法で試みがなされてきた。例として最も単純な手法は、先に述べたようなホスト格子がイオン拡散中に変化しないという仮定をおこない、可動イオンを拡散経路に沿って動かし、逐一エネルギー変化の計算（例えば第一原理計算）を行うというものである。しかし最近ではこの仮定はあまりにも単純であるとされている。そこで、最近では拡散過程で断熱近似が成り立つと考え可動イオンを拡散する過程でホスト構造を最適化（構造緩和）する手法が検討されるようになった。通常では、可動イオンも構造緩和に巻き込まれて安定位置に引き戻さ

れてしまうが、可動イオンの位置に拘束条件を含めることで一粒子拡散に伴う活性化エネルギーおよび拡散経路の予測ができる。このような観点で、最近Kishidaら<sup>31)</sup>はハロゲン化リチウム (LiX; X = F, Cl, Br, I) などについて系統的に結晶内リチウムイオン拡散のシミュレーションを第一原理計算で行っている。その結果、同じ岩塩型構造においても拡散経路と活性鞍点はハロゲン種により変化することを見出している。このような結果は、実際のイオン拡散は活性化状態の構造変化も含めて考えることの重要性を意味しており、高イオン導電体の材料設計において必須の概念であることを示唆していると考えられる。この種の計算で最も精度が高いのは第一原理計算であると考えられるが、上述した断熱近似による拡散のシミュレーションは計算コストが非常に大きいため報文はこれまでかなり限られていた。しかし、近年の理論および計算機性能の発展に伴い、この種の手法も汎用的になり高イオン導電体設計の重要な位置を占めると期待される。

以上のように、今後ますます第一原理計算を活用して拡散現象の機構解明や材料設計への応用が進められていくと思われる。第一原理計算によるシミュレーションは、比較的精度の高い計算結果を得ることが出来るが、一方でその大きな計算コストによって多くの制約条件も課せられ適用範囲が限られている。その中の一つに、最初に述べた欠陥濃度が希薄であるという仮定も含まれる。これはイオン導電に重要な位置を占める欠陥が希薄濃度であればお互いに相互作用しないという仮定であり、第一原理計算以外でも暗に仮定しているケースが多い。しかし、実際の高イオン導電体の場合には希薄濃度近似が成立しない程度に欠陥量は多くこの仮定自体が成立しない。この問題は、平衡状態の場合においても、統計力学の基礎概念である分子分配関数を解かなければならないという問題に結びつくが、事実上無限となる導電種と欠陥の結晶内配列を考えなければならず難しい。更に活性化状態に於いても有限温度では、必ずしも最安定な拡散パスばかりではなく、多少不安定でもパスが大量に確保されているルートを使うケースも考えられ非常に複雑となる。Van der Venら<sup>32)</sup>は、電極材料としてしられるLiCoO<sub>2</sub>のリチウム拡散について、幾つかのリチウム/空孔配列の組み合わせを抽出し第一原理計算により基底状態と活性状態のエネルギーを求め(文献[32]では活性状態のエネルギー見積もりを格子が変化しないと仮定して算出している)、その結果からポテンシャルパラメータを抽出し活性化状態も含めた形でモンテカルロ計算を行い、希薄濃度近似を超えた拡散現象の取り扱いを行っている。その結果、Liの拡散現象は二つ欠陥サイトが関与した(すなわち希薄濃度近似を超えたメカニズム)が、拡散現象を理解する上で重要であることを見出している。

## 7. 高イオン導電性物質の設計例

上述してきたように、イオン導電性材料の設計においては、Born-Mayer式に代表される古典力学的かつ時間・空間的に平均化された結晶構造のイメージから、時には量子力学・統計力学や局所構造変化のイメージを取り込んだ発展したモデルまで様々なアプローチで検討していく必要がある。特に実際の高イオン導電性材料の特性は比較的な単純な古典力学的なアプローチでは現象を説明できないケースが多々みられるため、高イオン導電性を志向した材料設計は困難である。しかし、このような材料設計上の難しさにも関わらず、基礎的な固体内イオン拡散の観点を網羅しながらユニークなアイデアを加えて、新規なりチウムイオン導電体も提案されている。特に近年は、単にイオン導電性のチャンピオンデータを模索するのにとどまらず、実用的な全固体型リチウムイオン電池の固体電解質材料としての特性、すなわちリチウム金属に対する安定性を有した材料・大きな電位窓をもった材料などの探索が進められているのが特徴である。

例えばKannoら<sup>33-35)</sup>のグループは、イオン導電体の設計指針として 異原子価イオンの固溶を行い格子欠陥を導入する、イオン半径の異なる原子を固溶させイオン拡散経路を拡張するという酸化物で適用されてきた従来法に加え、分極率の大きな硫黄を加えイオン移動を促進するというコンセプトでチオリシコン(Thio-LISICON)と呼ばれる新なりチウムイオン導電体を設計した。この物質は斜方晶に属する母構造Li<sub>4</sub>GeS<sub>4</sub>のGe<sup>4+</sup>にP<sup>5+</sup>を置換することでリチウムサイトに空孔を導入しており、その結果、室温で $2.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ という非常に高いイオン導電性物質になることを見出している。著者らの知る限りで、無機系リチウムイオン導電体としては室温において最高のイオン導電率を誇る。また、この材料はリチウム金属との接触による還元分解もほとんど進行しないことが報告されており、今後の実用材料としての展開も注目される。

大気中下での安定性という観点から、酸化物は依然として魅力的なりチウムイオン導電体である。Thangaduraiら<sup>36-38)</sup>は最近、ガーネット構造を有するLi-La-Ta-O系酸化物が室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 程度と酸化物としては比較的高いイオン導電率を有しかつ、リチウム金属と全く反応しないという材料を提案しており実用面の観点からも興味深い。この物質中のLaに対して、イオン半径が大きく異原子価のBa<sup>2+</sup>を導入することで、イオン拡散経路を広げLi欠陥を系内に導入しイオン導電率を向上することができる。上述した高イオン導電性材料の設計指針の有効性を示す一例でもある。

これまで主に結晶性固体のイオン拡散について述べてき

たが、同じくセラミックス系のイオン導電体であるガラス材料についても精力的な取り組みが進められている。Tatsumisagoら<sup>39-42)</sup>はオキシスルフィド系硫化物ガラスについて系統的な研究を行い、高いイオン導電性とリチウム金属に対し10 V程度という非常に大きな電位窓を持つことを確認している。これらの材料は、おなじような組成でも溶融超急冷法やメカニカルミリング法による合成法によって導電性が異なることが明らかとなり、更に熱処理により結晶化させたガラスセラミックスのイオン導電率は上述したthio-LISICONに匹敵することが知られる。以上からも、高イオン導電性材料の設計には微細な分子レベルの構造制御が重要な鍵を握ることが示唆される。今後の更なるイオン導電機構解明に向けた基礎研究の進展が注目される分野である。また、実際に上述したオキシスルフィド系硫化物ガラスを母体としたイオン導電体(固体電解質)と正極・負極を接合し全固体型リチウムイオン電池が作成され、安定なサイクル特性を示すことが実証されている。本格的な全固体型リチウムイオン電池としての実用研究も進行しつつある。

#### 8. むすび

イオン導電体の研究の歴史は意外に古く、現在でも重要な酸化物イオン導電体であるジルコニアが、Nernst<sup>43)</sup>によって1897年に抵抗発熱体(ネルンストグローワー)として報告され、1921年には超イオン導電体として知られる $\alpha$ -AgIがTubandtら<sup>20)</sup>によって発見されている。ほぼ一世紀を経た現代でも、イオン導電体はリチウム二次電池や燃料電池などの先端デバイスのキー・マテリアルとして活発に研究開発が進行している。しかしデバイスに要求される高いイオン導電性を有する材料は非常に限られており、その探索は困難である。その意味で近年の優れたイオン導電体の発見は、まさに綿密な材料設計に裏打ちされてはじめてなされた成果と言えよう。イオン導電体の材料設計は、今回紹介したように、古典的な剛体球モデルにはじまり量子力学や統計力学などを網羅した深く幅広い領域をカバーすることが必要となる。固体内でのイオンの運動メカニズムは、一見、量子力学的な取り扱いの必要な小さな電子の運動に比べて簡単に見えるが、考慮すべき事項は多い。今後の地道な基礎研究の努力により、統一的な理解への方法が見出されることが期待される。

#### 謝辞

本稿作成にあたり、第一原理計算法についてご助言を頂いた岸田逸平先生(大阪市立大学工学部)に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) (社)電池工業会ホームページ: <http://www.baj.or.jp/>
- 2) B. Scrosati, *Nature* **573**, 557 (1995); B. Scrosati, *Electrochimica Acta* **45**, 2461 (2000).
- 3) M. Wakihara and O. Yamamoto, Eds., "Lithium Ion Batteries", Kodansha-Wiley, Tokyo (1998).
- 4) T. Osaka and M. Datta, Eds., "Energy Storage Systems for Electronics", Gordon and Breach Science Publishers, Singapore (2000).
- 5) 工藤徹一, 笹木和雄, 固体アイオニクス, 講談社サイエンスフィック (1986).
- 6) 電気化学協会編, 先端電気化学, 丸善 (1994).
- 7) T. Minami, M. Tatsumisago, M. Wakihara, C. Iwakura, S. Kohjiya, and I. Tanaka, eds. "Solid State Ionics for Batteries", Springer-Verlag, Tokyo (2005).
- 8) For example, A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons, New York (1984); Chap.13.
- 9) For example, D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, "Inorganic Chemistry", 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press, New York (1994); Chap.18.
- 10) E. J. Wu, P. D. Tapesch, and G. Ceder, *Philosophical Magazine B* **77**, 1039 (1998).
- 11) M. Nakayama, K. Imaki, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *J. Phys. Chem. B* **106**, 6437 (2002).
- 12) M. Nakayama, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, in "Recent Research Developments in Solid State Ionics", Transworld Research Network, **2**, 367 (2005).
- 13) M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *J. Mater. Chem.* **12**, 1500 (2002).
- 14) Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, and T. Nakamura, *Solid State Commun.* **86**, 689 (1993).
- 15) A. G. Belous, G. N. Novinskaya, and S. V. Polyanetskaya, *Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mater* **23**, 1330 (1987).
- 16) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, New York (1960).
- 17) T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, and K. Kawamura, *Solid State Ionics* **108**, 175 (1998).
- 18) T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, and K. Kawamura, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **107**, 615 (1999).
- 19) T. Katsumata, Y. Inaguma, M. Itoh, and K. Kawamura, *Chem. Mater.* **14**, 3930 (2002).
- 20) C. Tubandt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **115**, 105 (1921).
- 21) M. Aniya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 4474 (1992).
- 22) Y. Kowada, H. Adachi, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 497 (1998).



- 23) Y. Kowada, Y. Yamada, M. Tatsumisago, T. Minami, and H. Adachi, *Solid State Ionics* **136-137**, 393 (2000).
- 24) F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayashi, and H. Okazaki, *J. Phys. Soc. Japan* **61**, 2848 (1992).
- 25) M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2977 (2002).
- 26) M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, and M. Wakihara, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4227 (2004).
- 27) M. Nakayama, unpublished
- 28) M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, Y. Terada, T. Miyanaga, and I. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **107**, 10715 (2003).
- 29) M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma, and Y. Morii, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3491 (2005).
- 30) M. Sakata and M. Sato, *Acta Cryst. A* **46**, 263 (1990).
- 31) I. Kishida, Osaka City Univ., (private communication).
- 32) A. Van der Ven, G. Ceder, M. Asta, and P. D. Tapesch., *Phys. Rev. B* **64**, 184307 (2001).
- 33) R. Kanno and M. Murayama, *J. Electrochem. Soc.* **148**, A742 (2001).
- 34) M. Murayama, R. Kanno, M. Irie, S. Ito, T. Hata, N. Sonoyama, and Y. Kawamoto, *J. Solid State Chem.* **168**, 140 (2002).
- 35) M. Murayama, N. Sonoyama, A. Yamada, and R. Kanno, *Solid State Ionics* **170**, 173 (2004).
- 36) V. Thangadurai and W. Weppner, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 107 (2005).
- 37) V. Thangadurai, S. Adams, and W. Weppner, *Chem. Mater.* **16**, 2998 (2004).
- 38) V. Thangadurai, H. Kaack, and W. Weppner, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 437 (2003).
- 39) H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1352 (1999).
- 40) A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 477 (2001).
- 41) F. Mizuno, S. Hama, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, *Chem. Lett.* **31**, 1244 (2002).

- 42) A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.* **5**, 701 (2003).
- 43) W. Nernst, *Z. Electrochem.* **6**, 41 (1899).

## 要 旨

高リチウムイオン導電体材料を設計するために、イオン導電性に影響を及ぼす結晶構造のパラメーターや化学結合性などのファクターについて議論する。静電場や近接反発力といった古典的な相互作用を考慮したモデルは有用であるが、適用には限界があることを示した。これは古典的なモデルが完全イオン結合から構成されていること、結晶の平均構造を仮定していることなどが理由として挙げられる。本稿では、これらの効果を実験および計算科学的な手法でアプローチした最近の文献を紹介する。

中山将伸 Masanobu Nakayama  
 東京工業大学大学院理工学研究科, Dept.  
 of Applied Chemistry, Tokyo Institute  
 of Technology, TEL 03-5734-3037, FAX  
 03-5734-2146, e-mail: masanobu@o.cc.  
 titech.ac.jp  
 研究テーマ：無機固体イオニクス  
 趣味：旅行

脇原将孝 Masataka Wakihara  
 東京工業大学大学院理工学研究科, Dept.  
 of Applied Chemistry, Tokyo Institute  
 of Technology, TEL 03-5734-3037, FAX  
 03-5734-2146, e-mail: mwakihar@o.cc.  
 titech.ac.jp  
 研究テーマ：無機固体化学  
 趣味：歴史小説読書