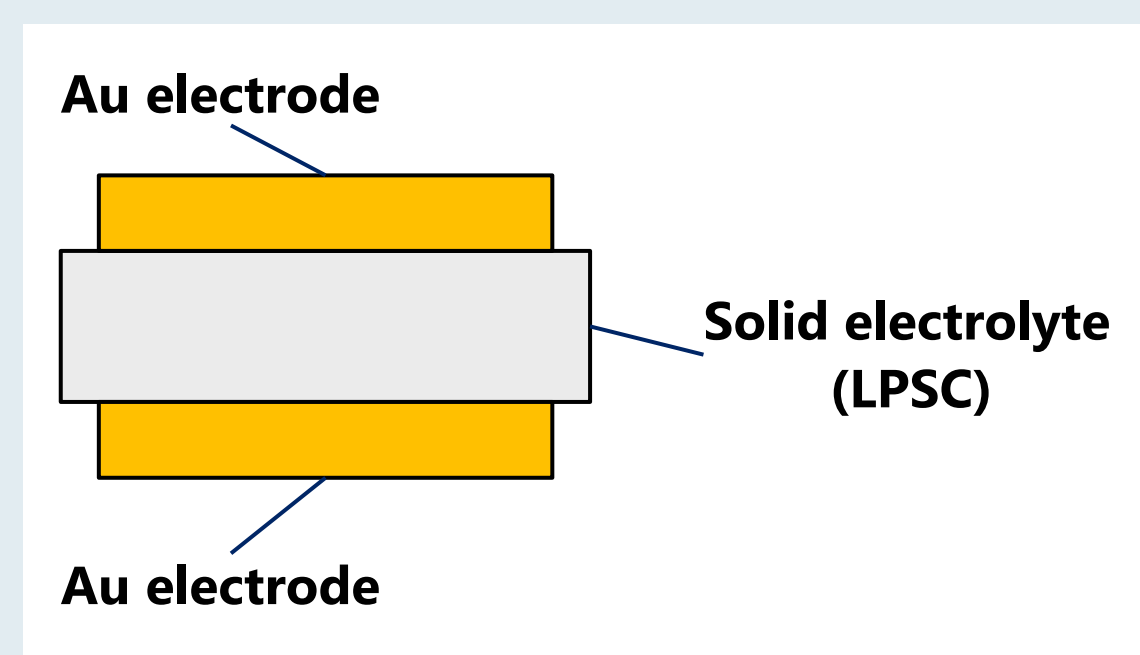


# イオンダイナミクス解析サービスのご提案

## Argyrodite型固体電解質Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (LPSC) の評価

### 1. 電気化学インピーダンス分光法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy: EIS) によるイオン伝導度評価

#### 1.1. ペレット化した粉末サンプルおよび金電極を用いた対称セルの作製とEIS測定

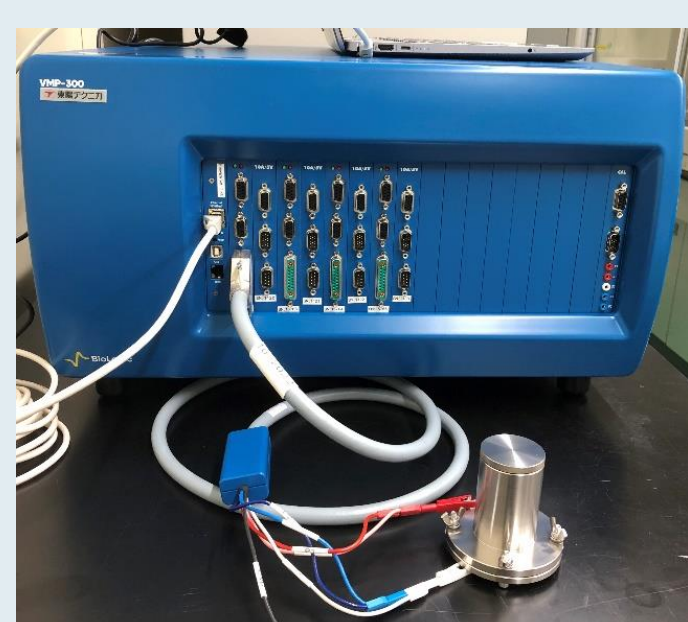


Symmetrical cell

- サンプル使用量: 0.1 g
- ペレット径: 10 mm φ
- 金電極厚み: 20 μm t
- ペレット成型圧力: 510 MPa

#### 目的

- 拘束圧力のイオン伝導度への影響を評価する
- 粒内抵抗と粒界抵抗を分離して評価する



測定装置: Bio-Logic VMP-300

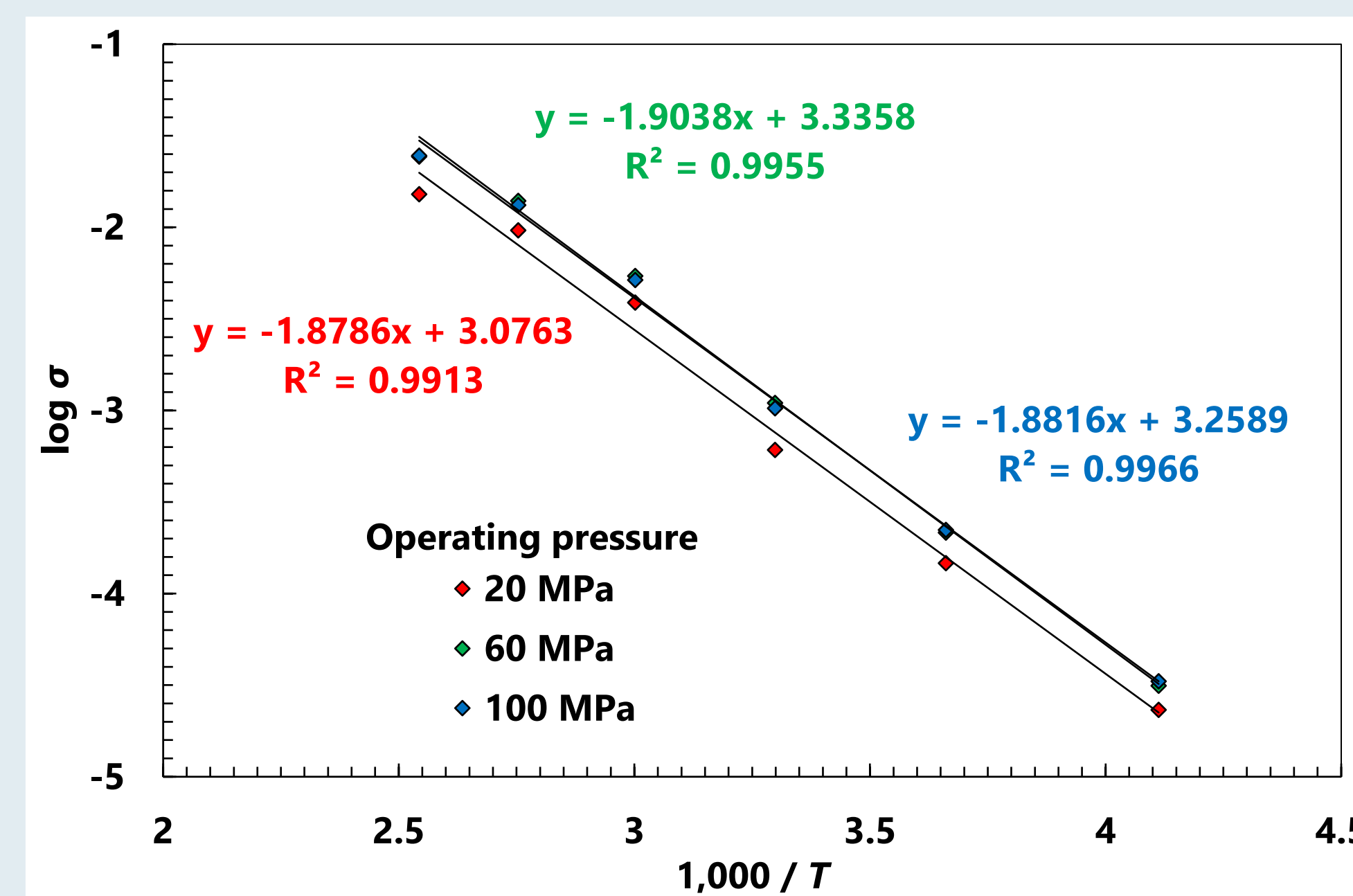
- EIS測定時の拘束圧力: 20, 60, 100 MPa
- 測定温度T: -30, 0, 30, 60, 90, 120°C
- 印加交流電圧振幅: 10 mV
- 掃引周波数範囲: 7 MHz-10 mHz

EIS測定による抵抗値からイオン伝導度への換算

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S}$$

σ: イオン伝導度 [S/cm]  
R: 抵抗 [Ω]  
L: ペレット厚み [cm]  
S: ペレット表面積 [cm<sup>2</sup>]

#### 1.2. 解析結果1: 拘束圧力による各温度におけるイオン伝導度への影響



Operating pressure	Activation energy
20 MPa	36.0 kJ/mol
60 MPa	36.5 kJ/mol
100 MPa	36.0 kJ/mol

- 60 MPaと100 MPaの結果がほぼ同一なのに  
対して、20 MPaにおけるイオン伝導度は若干  
小さかった  
→ 拘束圧力による影響が見られた
- ペレット成型圧力以外の要素が影響する

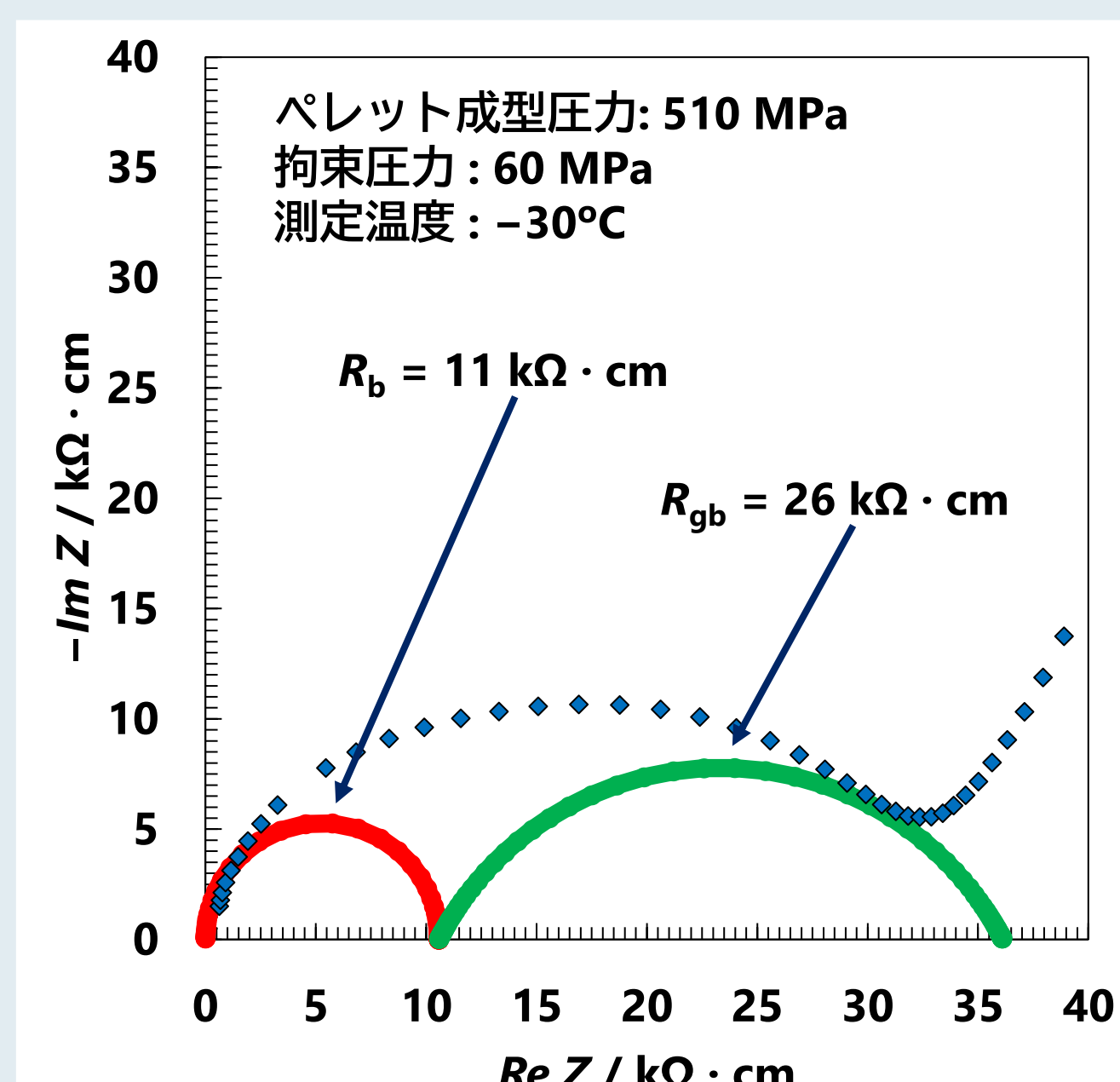
#### 1.3. 解析結果2: 粒内抵抗と粒界抵抗の分離

- 緩和時間分布 (Distribution of Relaxation Time: DRT) 解析による抵抗成分の分離  
→ Nyquist plotにおいて失われる周波数の情報に着目した手法
- 二つの解析ツール (Scribner, LLC ZView® および (株) 東陽テクニカ Z-Assist) を併用

Nyquist plot上の円弧に対するフィッティング  
→ RとConstant Phase element (CPE) の並列回路

$$Z = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot \tau)^p}$$
$$Z = \frac{R}{1 + R \cdot T_{CPE} \cdot (j \cdot \omega)^p}$$
$$Z = \frac{R}{1 + (j \cdot \omega \cdot R \cdot C)^p}$$

Z: インピーダンス [Ω]  
j: 虚数単位  
ω: 角周波数 [rad/s]  
τ: 緩和時間 (= 時定数 = RC) [s]  
p: CPE指数 (0 ≤ p ≤ 1)  
T<sub>CPE</sub>: CPE定数  
C: キャパシタンス [F]



- Z-AssistにおけるDRTスペクトルより緩和時間τを算出
- 抵抗R, CPE指数pを推定
- Z-Assistの結果をZViewにエクスポート
- ZView上のフィッティングにより各パラメーターを精密化

粒内抵抗 $R_b$ と粒界抵抗 $R_{gb}$ を分離できた  
→ 見た目では判別が難しい抵抗成分の分離  
→ 固体電解質の特性評価に貢献する

#### 1.4. 今後の取り組み: イオン伝導度評価における精度のさらなる向上

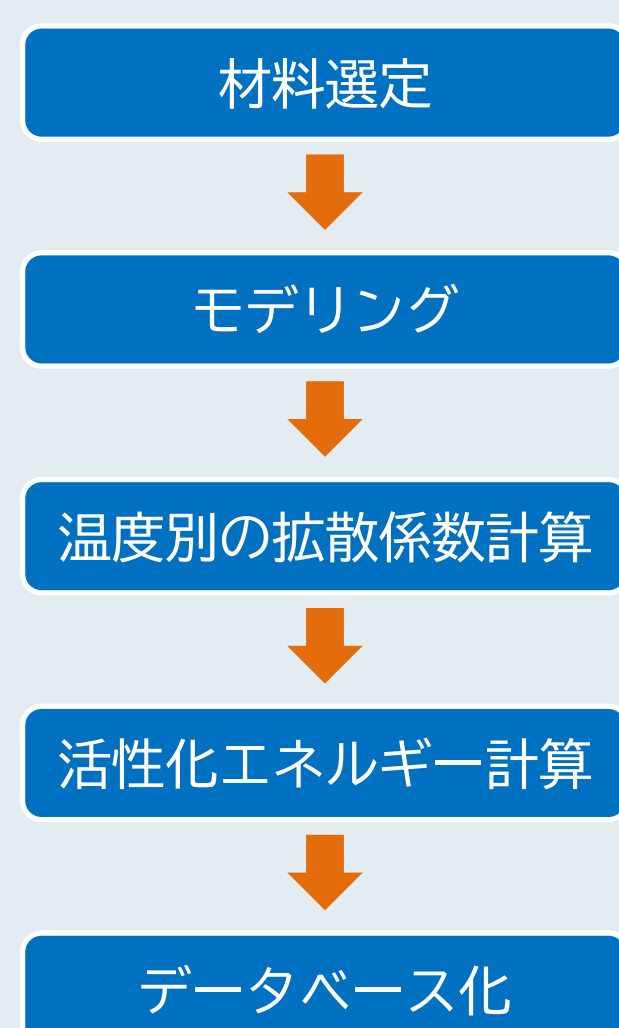


(株) 東陽テクニカ 高周波インピーダンス測定システムの導入

- 最大100 MHzの高周波数領域のEIS測定
- 配線などの測定ノイズによる影響を極力除去  
→ EIS測定のさらなる高精度化を目指す

## 2. シミュレーションによるイオンダイナミクス解析

### 2.1. 固体電解質におけるLiイオン拡散係数のシミュレーション



Liイオン拡散係数  
シミュレーション

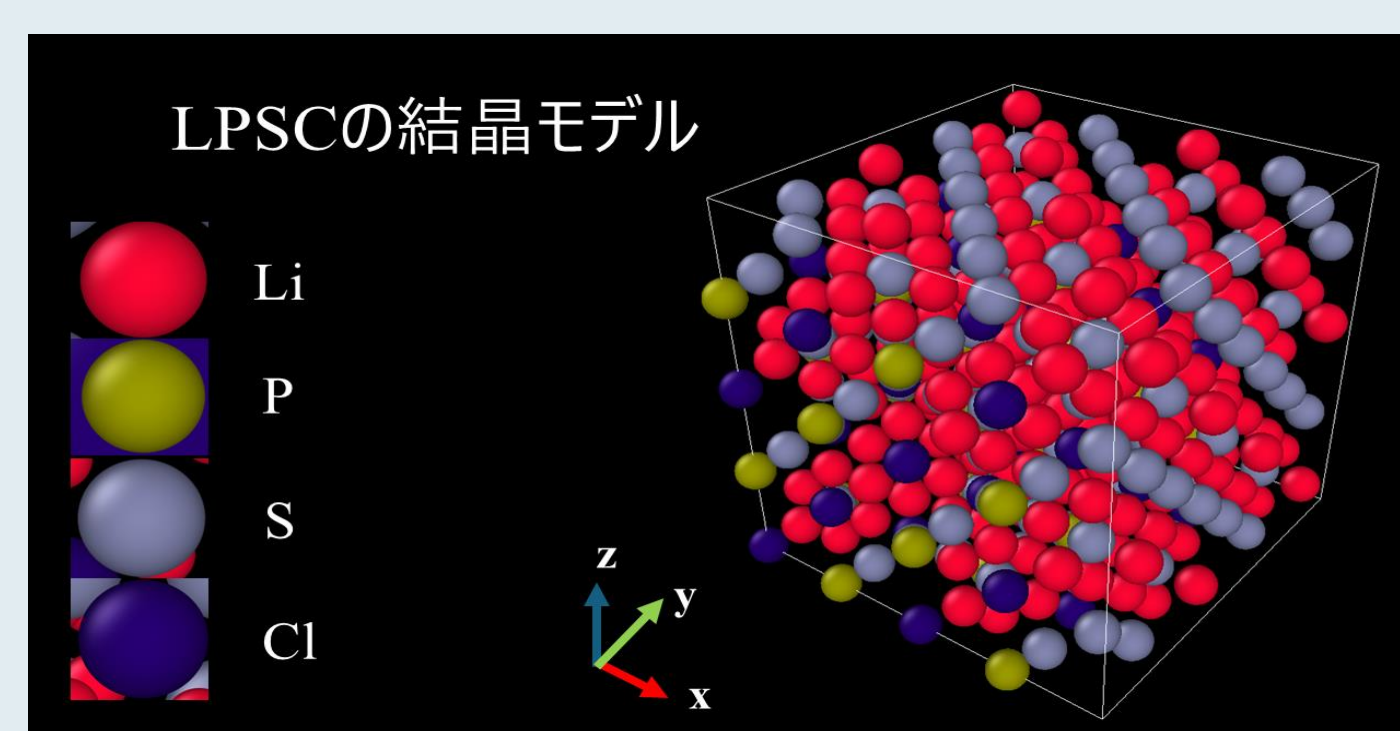
	Materials	Diffusion coefficient (m <sup>2</sup> /s)	Ea (kJ/mol)
1	LiF	1.40E-08	3.65
2	Li <sub>2</sub> S	3.29E-09	4.88
3	Li <sub>2</sub> O	4.88E-09	3.79
4	LiCl	8.15E-13	6.62
5	LPSC	3.56E-08	3.36
6	LPSF	1.20E-08	3.38
7	LPSBr	2.77E-08	3.01
8	LPSI	6.22E-08	3.14
9	LGPS	2.59E-06	1.54
10	Li <sub>6</sub> PS <sub>4</sub>	5.14E-07	1.93
11	Li <sub>10</sub> P <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	5.84E-07	1.98
12	LiZrS <sub>2</sub>	4.04E-07	2.52
13	Li <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	1.00E-06	3.02
14	Li <sub>2</sub> GeF <sub>6</sub>	2.96E-05	3.31
15	LSiPS	2.43E-06	1.21
16	LSnPS	2.88E-06	1.63
17	LPbPS	2.36E-06	1.75
18	Li <sub>4</sub> GeS <sub>4</sub>	3.34E-06	2.91
19	Li <sub>4</sub> SiS <sub>4</sub>	4.05E-06	2.64
20	Li <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	9.82E-07	2.34
21	Li <sub>5</sub> SiS <sub>3</sub>	7.73E-06	2.71
22	LiGaS <sub>2</sub>	4.22E-07	3.34
23	LiAlS <sub>2</sub>	4.04E-07	2.50

- Buckingham Potentialを用いて力場パラメータを作成 (第一原理計算)
- nptで安定させた後にnvtで拡散係数をシミュレーション (分子動力学計算)
- Liイオン以外のイオンに関しては位置を固定する条件

様々な固体電解質のLiイオンの拡散係数と活性化エネルギーを計算  
→ 材料を合成しなくともモデリングによるシミュレーションが可能  
→ 材料のスクリーニングとして活用することで開発コストの低減が可能

### 2.2. LPSCのPFG-NMR T<sub>1</sub>緩和時間測定結果に対するシミュレーションによる検証

- パルス磁場勾配核磁気共鳴 (PFG-NMR) による  
固体電解質中のLiイオンのT<sub>1</sub>緩和時間測定
- T<sub>1</sub>緩和時間に極小値が表れる傾向  
→ シミュレーションによる実測値の検証



T<sub>1</sub>緩和時間シミュレーション

シミュレーションにおいてもT<sub>1</sub>緩和時間が  
温度に対して極小値を取ることを確認  
→ シミュレーションによる実験結果の裏付け

