酸化サマリウム焼結添加剤を用いて構造チューニングした LATP 固体電解質の原子配列およびイオン伝導性の解明

～ 低価格の全固体リチウムイオン電池実現への期待 ～

本研究成果のストーリー

●Question

リチウムイオン導電性固体電解質 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) は、原材料や製造コストが安価であるため、低価格の全固体リチウムイオン電池の実現において有望な材料です。一方、蓄電池の高性能化において、既存の LATP 固体電解質は未だ十分なイオン伝導率に到達しておらず、本系のイオン伝導率を改善するための方法について模索していました。

●Findings

リチウムイオン伝導に最適な状態をつくるため、酸化サマリウム（Sm_2O_3）を焼結添加剤として使用することで、LATP 固体電解質の微細構造および原子配列（結晶構造）を調整（構造チューニング）し、イオン伝導率を 10 倍程度上昇させることに成功しました。特に、粒子間界面のイオン伝導率（粒界イオン伝導率）を大幅に改善することができました。また、中性子回折法と X 線回折法を併用し、本系の結晶構造について詳細に調べました。その結果、LATP 中の PO_4^{3-}イオンが Sm_2O_3 焼結添加剤と再結合し、$SmPO_4$ 相や $LiTiOPO_4$ 相を生成していることがわかりました。さらに、この反応により LATP が微細化し、LATP の結晶構造内の Li 含有量が変化することもわかりました。

●Meaning

本系の微細構造や結晶構造およびイオン伝導性の解明によって、リチウムイオン導電性固体電解質のイオン流れに関する理解をより深めることができると考えられます。さらに、本研究成果が、全固体リチウムイオン電池、特に固体電解質の材料開発に大きく貢献することも期待されます。

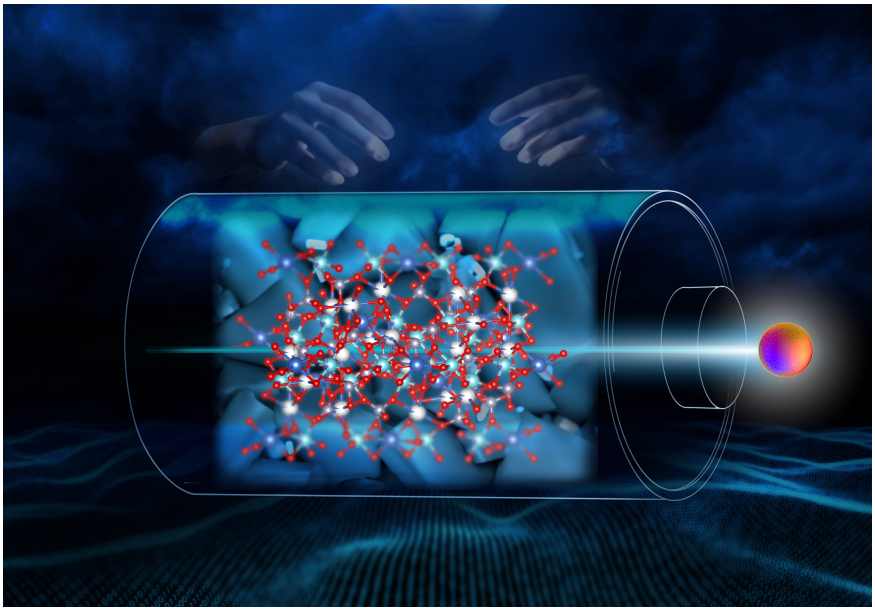


図１　リチウムイオン導電性固体電解質 LATP の構造チューニングのイメージ図

120文字サマリー

$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 固体電解質のリチウムイオン伝導率が 10 倍程度向上する新たな手法を見つけました。本系の原子レベルでのイオン伝導性解明により、今後の全固体電池の材料開発に大きく貢献することが期待されます。

概要

全固体リチウムイオン電池（※1）の実用化を始めとした今後の蓄電池開発において、リチウムイオン導電性固体電解質は重要なキーマテリアルとなります。高エネルギー加速器研究機構（KEK）物質構造科学研究所 ソウ ホウシュウ CIQuS 博士研究員、同研究所 森一広 教授、京都大学大学院エネルギー科学研究科 高井茂臣 准教授らの共同研究グループは、リチウムイオン導電性固体電解質 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$（LATP)に対して、イオン伝導率（※2）が 10 倍程度上昇する新たな手法を見出し、本系のイオン伝導性を原子レベルで解明しました。

LATP 固体電解質は、原材料や製造コストが安価であるため、低価格の全固体リチウムイオン電池の実現において有望な材料です。一方、蓄電池の高性能化において、現状の LATP 固体電解質は未だ十分なイオン伝導率に到達しておらず、本系のイオン伝導率を改善するための方法について模索していました。

本研究では、希土類酸化物の１つである酸化サマリウム（Sm_2O_3）を焼結添加剤として LATP 固体電解質へ添加し、熱処理（1000℃）を施すことで、LATP の微細構造および原子配列（結晶構造）をチューニングした結果、未添加 LATP のイオン伝導率と比較して 10 倍程度上昇させることができました。また、電気化学インピーダンス分光法（※3）より、粒子間界面のイオン伝導率（粒界イオン伝導率）が大幅に改善していることを明らかにしました。さらに、中性子回折法（※４）と X 線回折法を併用し、本系の原子配列（結晶構造）を精密に決定しました。その結果、LATP 中の PO_4^{3-}イオンが Sm_2O_3 焼結添加剤と再結合し、$SmPO_4$ 相や $LiTiOPO_4$ 相を生成していることがわかりました。この反応は LATP の微細化を促進し、LATP の結晶構造内の Li

含有量が変化することもわかりました。

本研究成果は、2026 年 10 月 28 日（米国時間）に、米国化学会（ACS）発行のエネルギー材料科学の専門誌「ACS Applied Energy Materials」のオンライン版に掲載されました。

※1．リチウムイオン電池
プラスのリチウムイオン（Li^+）が正極と負極の間を移動して充放電する蓄電池。

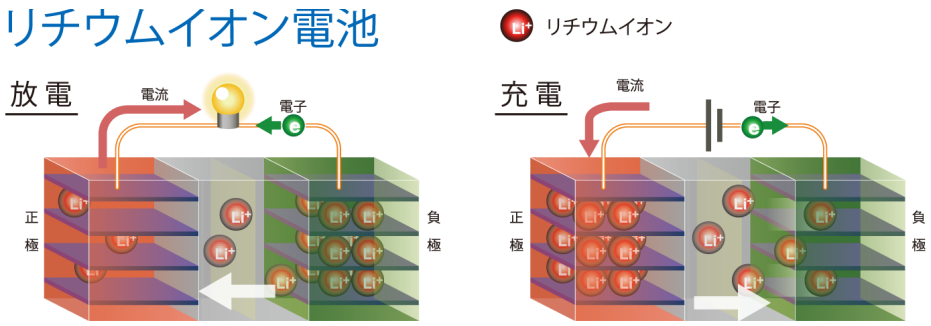


図 2　リチウムイオン電池の動作原理

※2．イオン伝導率
抵抗率の逆数で、物質中でのイオンの流れやすさを表す。単位は S/cm（S：ジーメンス）。

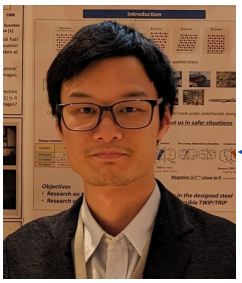
※3．電気化学インピーダンス分光法（EIS）
交流電位の周波数に依存して材料のインピーダンスを測定する電気化学測定手法。EIS は Electrochemical Impedance Spectroscopy の略。

※4．中性子回折法
中性子による回折現象を利用し、原子配列を観察する実験手法。特に、軽元素（水素、リチウム、フッ素、酸素、等）に敏感であることが大きな利点である。

研究グループ

KEK 物質構造科学研究所 中性子科学研究系 ソウ ホウシュウ CIQuS 博士研究員
KEK 物質構造科学研究所 中性子科学研究系 森一広 教授
（総合研究大学院大学 先端学術院 物質構造科学コース 教授、茨城大学大学院 理工学研究科 量子線科学専攻 教授 <KEK－茨城大学 クロスアポイントメント>）
KEK 物質構造科学研究所 中性子科学研究系 北原 銀河 特別助教
KEK 物質構造科学研究所 中性子科学研究系 ソン スンヨプ 特任助教
KEK 物質構造科学研究所 中性子科学研究系 南波 薫 研究支援員
総合研究大学院大学 先端学術院 物質構造科学コース　河村 巧 大学院生
京都大学大学院 エネルギー科学研究科 高井茂臣 准教授

研究者からひとこと



KEK 物質構造科学研究所 の ソウ ホウシュウ CIQuS 博士研究員

中性子は、物質の内部深くにあるリチウムなどの軽元素の振る舞いを観察でき、蓄電池研究に有用です。蓄電池材料と中性子科学の両分野の接点に立つ研究者として、こうした中性子の特性が材料研究のどのような課題の解決に役立つのかを探索し、両分野の発展に貢献したいです。

なぜこの研究を始めたのですか

LATP は低価格の全固体リチウムイオン電池の実現において有望な固体電解質材料です。しかしながら、粒子間界面では Li イオンの動きが遅いため、イオン伝導率が制限されることが問題でした。これまでの研究から、焼結添加剤が LATP 固体電解質のイオン伝導率の向上に有効であることは知られていました。しかしながら、焼結添加剤がイオン伝導率向上に及ぼす詳細なメカニズムについては不明でした。今回、私たちは Sm_2O_3 焼結添加剤に着目し、本添加剤が LATP のリチウムイオン伝導に対してどのような影響を与えるかを明らかにするため、Sm_2O_3 焼結添加剤を使用した LATP 固体電解質のイオン伝導率を計測し、本系の微細構造および結晶構造についても詳細に調べました。

ひらめいたところはどこですか

中性子回折は軽元素に対して高い感度を示すため、LATP バルク内の Li イオンの位置や占有率を精密に決定することができます。この利点を活かすことで、Sm_2O_3 焼結添加剤が LATP 固体電解質の原子配列に直接的もしくは間接的に影響していることを実証できると考えました。また、Sm_2O_3 焼結添加剤による微細構造の改質は、高い機能性（すなわち、高いイオン伝導率）を与えるため、将来の研究開発において LATP 固体電解質の特性コントロールや構造チューニングが容易になると期待しました。

努力したところはどこですか

Sm_2O_3 焼結添加剤の選定に加えて、イオン伝導率を大幅に改善するための合成条件を見つけることに時間を要しました。また、大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設（J-PARC MLF）（※5）の特殊環境中性子回折装置 SPICA（スピカ）（※6）は、世界トップクラスの装置分解能と広い検出領域をもつ中性子回折装置であり、本装置を利用して複数の相が混在する本系の精密な結晶構造解析に取り組みました。さらに、得られた LATP の構造情報に基づいて本系のイオン伝導性の解明を試みました。

何がわかったのですか

図 3 より、未添加 LATP のイオン伝導率（20℃）と比較して、Sm_2O_3 焼結添加剤を添加した LATP のイオン伝導率の方が高いことがわかります。特に、Sm_2O_3 焼結添加剤を 9 wt%（重量パーセント）添加した LATP のイオン伝導率が 10 倍程度上昇しています。また、本系をマイナス 20℃

まで冷却することで、バルクイオン伝導（図 4(a)）と粒界イオン伝導（図 4(b)）を分離することができます。解析の結果、粒界イオン伝導が大幅に改善されていることを明らかにしました。

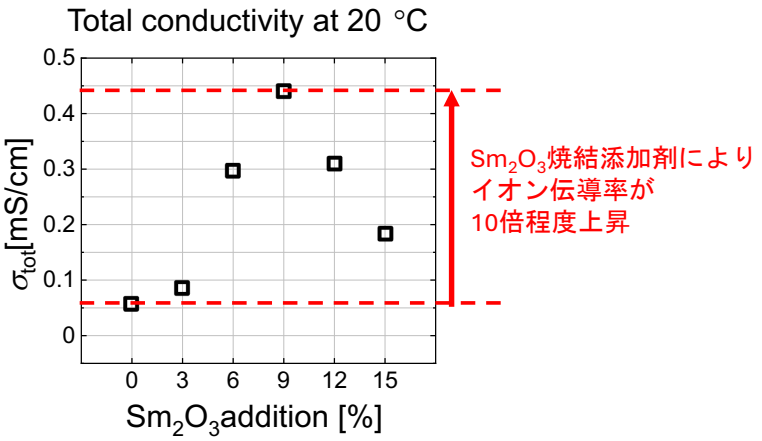


図 3　Sm_2O_3 焼結添加剤の量とイオン伝導率（20℃）との関係。

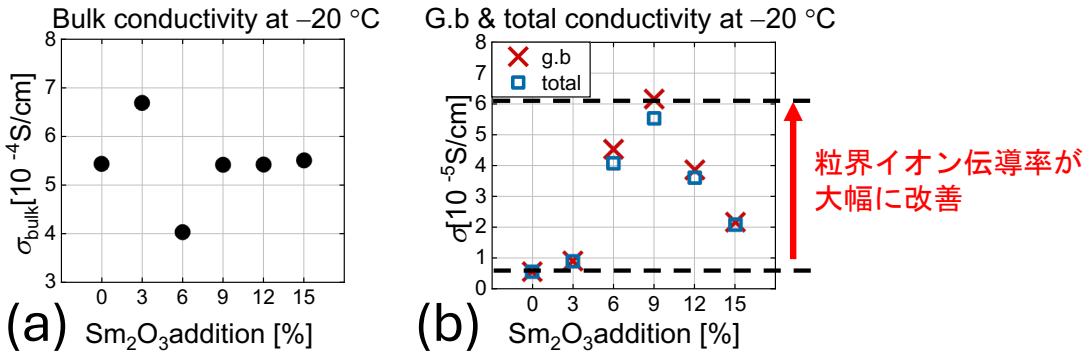


図 4　Sm_2O_3 焼結添加剤の量とバルクイオン伝導率（マイナス 20℃）との関係。(a) バルクイオン伝導率、(b) 粒界（g.b.）イオン伝導率。

次に、走査電子顕微鏡（※7）を用いて LATP 固体電解質の微細構造を撮影しました。Sm_2O_3 焼結添加剤を添加する前（図 5(a)）と比較し、添加後（図 5(b)）では、LATP の粒子サイズが減少している様子が分かります。これは、高温焼成中（1000℃）、Sm_2O_3 焼結体と LATP との反応により新たな相が生成したことで LATP の粒子サイズが制限され、よりコンパクトな微細構造を形成すると同時に、高い粒界イオン伝導率をもつ界面の形成も促していると考えられます。

SPICA を用いた中性子回折実験や X 線回折実験により、図 6 (a)および(b)に示すような結晶の原子面間距離のピークについてのパターン（データ）を得ることができます。本研究では、さまざまな Sm_2O_3 添加量に対する LATP の中性子回折データおよび X 線回折データを測定しました。これらのデータを用いてリートベルト解析（※8）を行うことで、図 6 (c)に示すような LATP の結晶構造を得ることができました。本解析より、LATP 中の PO_4^{3-} イオンが Sm_2O_3 焼結添加剤と再結合し、$SmPO_4$ 相や $LiTiOPO_4$ 相を生成していることを見つけました。また、図 6 (d)より、LATP 中の Li サイトの占有率が Sm_2O_3 添加量に伴って増加する、すなわち Li 濃度が増加することも分かりました。これは LATP のバルク内での Li イオンの動きが活発になることを示唆しており、EIS 測定で得られた活性化エネルギーが低下する結果とも一致しています。

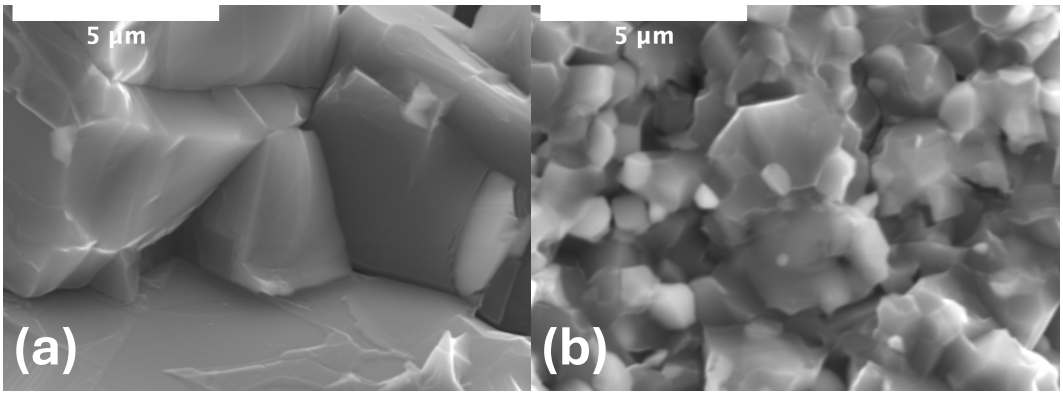


図 5　走査電子顕微鏡によって撮影した LATP 固体電解質の写真。(a) Sm_2O_3 焼結添加剤を添加する前と、(b) Sm_2O_3 焼結添加剤を 9wt%添加したときの様子。写真内左上の白線は、5µm（マイクロメートル）の長さを表している。

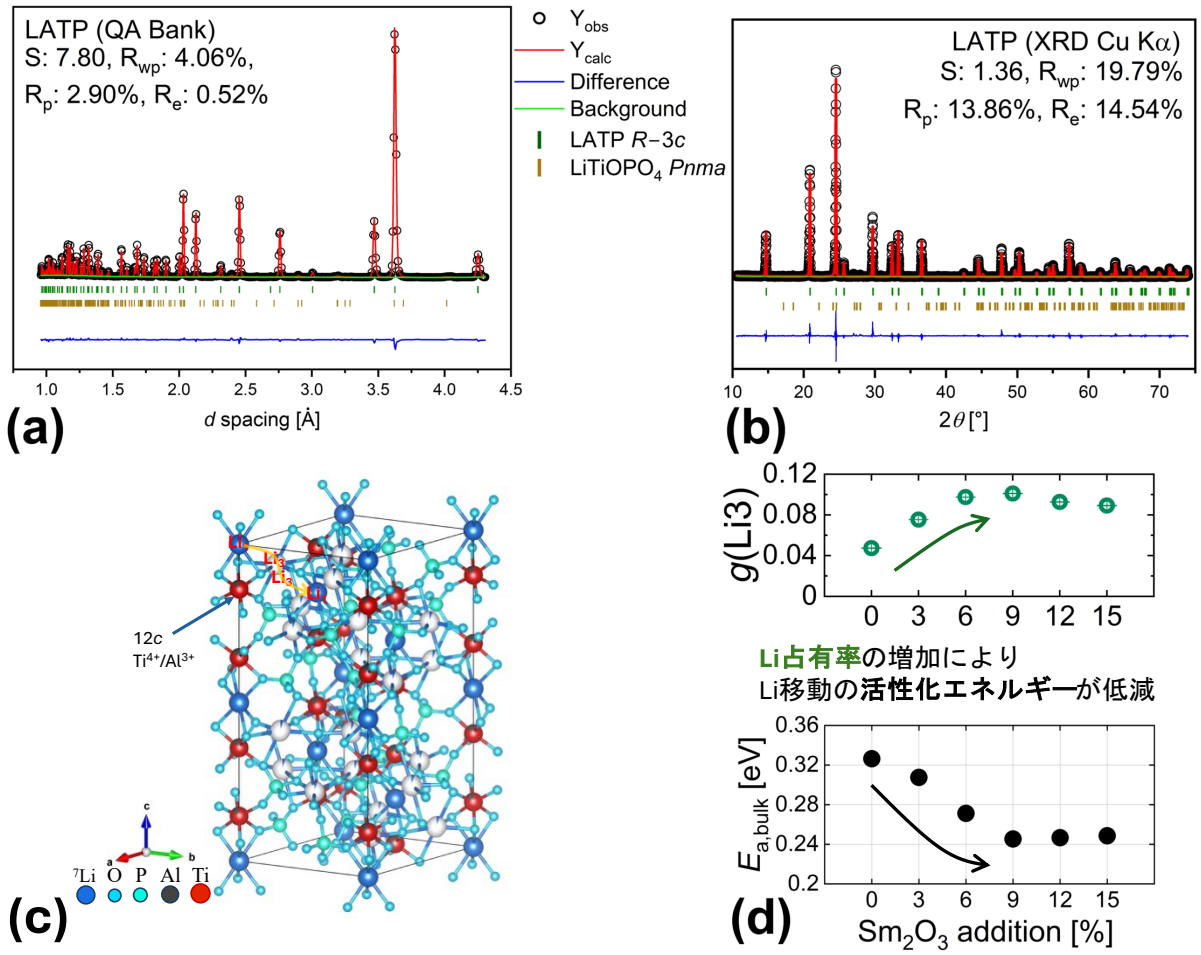


図 6(a)(b) 中性子・X 線回折を用いた LATP 固体電解質のリートベルト解析の結果。(c) リートベルト解析より得られた LATP の結晶構造と Li イオン伝導経路の一部（黄色矢印）。(d) LATP の Li サイトの占有率（上図）とバルク内 Li イオン伝導に関する活性化エネルギー（下図）との関係。上図の縦軸に記載されている Li3 は、格子間 Li サイトに対応している。

※5．大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設（J-PARC MLF）
高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が茨城県東海村で共同運営している大型研究施設で、素粒子物理学、原子核物理学、物性物理学、化学、材料科学、生物学などの学術的な研究から産業分野への応用研究まで、広範囲の分野での世界最先端の研究が行われている。J-PARC 内の物質・生命科学実験施設では、世界最高強度のミュオン及び中性子ビームを用いた研究が行われており、世界中から研究者が集まる。（https://mlfinfo.jp/ja/）

※6．特殊環境中性子回折装置 SPICA（スピカ）
国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）の下、J-PARC MLF のビームライン（BL09）に建設された蓄電池研究用中性子回折装置。例えば、高分解能・高強度を活かしたリアルタイム観測により、充放電中の蓄電池の反応を構造変化より明らかにすることが可能。（参考文献：M. Yonemura, K. Mori, T. Kamiyama, T. Fukunaga, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, Y. Onodera, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, Development of SPICA, new dedicated neutron powder diffractometer for battery studies. *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, 502, 012053; S. Taminato, M. Yonemura, S. Shiotani, T. Kamiyama, S. Torii, M. Nagao, Y. Ishikawa, K. Mori, T. Fukunaga, Y. Onodera, T. Naka, M. Morishima, Y. Ukyo, D. S. Adipranoto, H. Arai, Y. Uchimotro, Z. Ogumi, K. Suzuki, M. Hirayama, and R. Kanno, Real-time observations of lithium battery reactions – operando neutron diffraction analysis during practical operation. *Sci. Rep.* **2016**, 6, 28843）

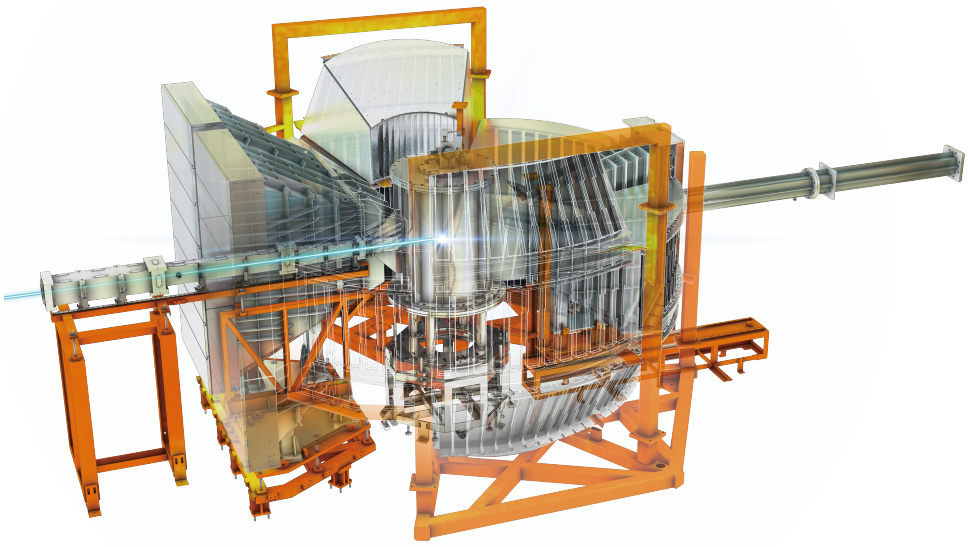


図 7　特殊環境中性子回折装置 SPICA（スピカ）

※7．走査型電子顕微鏡（SEM）
電子線を試料に照射し、試料表面を観察する装置。SEM は Scanning Electron Microscope の略。

※8．リートベルト解析
回折パターン全体を対象として、非線形最小二乗法により格子定数や構造パラメーターを精密化する方法。具体的には、最初に結晶構造モデルを仮定し回折ピークのパターンを計算した後、実測したデータと比較することで、仮定した結晶構造モデルを修正する。

それで世界はどう変わりますか

本研究で得られた知見より、焼結添加剤を上手に利用することで、酸化物固体電解質の構造チューニングや特性コントロールが容易になると期待しています。また、本研究の成果が、酸化物固体電解質のさらなるイオン伝導率の向上に貢献し、低価格の全固体リチウムイオン電池が実現できると考えています。

謝辞

本研究は、JSPS 科研費（JP24H02205「学術変革領域研究(A)：イオン渋滞現象の解明に向けた高度計測技術の統合利用」、JP23K26413「基盤研究(B)：中性子・ミュオン協奏オペランド測定による全固体蓄電池内のイオン拡散挙動の解明」）の助成の成果によるものです。中性子回折実験は、大強度陽子加速器施設 物質・生命科学実験施設 [BL09]（課題番号：KEK 物質構造科学研究所 S1 型実験課題 2024S10）にて実施しました。

論文情報

Enhancing $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ Ionic Conductivity via Microstructural and Average Structural Tuning Induced by Sm_2O_3 Sintering Additives
Fangzhou Song, Shigeomi Takai, Kaoru Namba, Seungyub Song, Takumi Kawamura, Ginga Kitahara, and Kazuhiro Mori,
ACS Applied Energy Materials (2026).
DOI: https://doi.org/10.1021/acsaem.6c02610