

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成29年度採択分  
平成31年3月18日現在

## 超イオン導電体の創出

Creation of superionic conductors

課題番号：17H06145

菅野 了次 (KANNO, RYOJI)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授



### 研究の概要

超イオン導電体の探索とその探索における系統的な合成、評価、計算化学手法の導入を行った。リチウム、ヒドリド、ナトリウムなどが拡散する多様な新物質を見だし、構造解析と理論計算からイオン導電率向上の具体的な指針を得た。これらの手法をナノ界面領域へと展開することで、未開拓なナノイオニクス材料の発見が期待できる。

研究分野：固体イオニクス、無機固体化学

キーワード：超イオン導電体、電気化学デバイス、中性子、放射光

### 1. 研究開始当初の背景

固体中をイオンが高速で拡散するイオン導電体は電池への応用が期待されているが、物質開拓は遅れている。イオン導電体さえ存在すれば実現できるエネルギーデバイスも多い。リチウムやナトリウム系では大容量・高出力電池が可能になり、酸素やプロトン系は燃料電池の高効率作動を可能にする。ヒドリドのような未開拓の材料では、全く新たなサイエンスとともに新規なデバイスの可能性が広がる。

本研究では、未来の電気化学エネルギー変換・貯蔵デバイスの開発の鍵を握る超イオン導電体において、最高のリチウムおよびヒドリド伝導を示す新物質を創り出す。

1. 開拓する物質系：(i)バルク材料：広範な組成領域で探索を行い、新物質発見をめざす。(ii)ナノ界面材料：電気化学ナノ界面で超イオン伝導を示す物質を開拓する。

2. 目標：新物質探索を成功に導くために、(i)元素置換による物質探索、(ii)相関係図に基づく系統合成、(iii)計算化学の手法を用い、効率的に多元系の物質探索を行なう。

### 2. 研究の目的

研究代表者等らが確立したイオン導電体研究に立脚し、以下の3点を期間内で達成する。この課題遂行により、超イオン導電体の物質開発の独自の研究の世界を展開し、完成する。

・バルク物質探索のノウハウ確立：リチウム

系では研究代表者の研究歴において10年ごとに新物質群を見出し、イオン導電率を $10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ から $0.025 \text{ Scm}^{-1}$ へと上昇させた。さらに高いイオン伝導物質の発見をめざし、 $0.1 \text{ Scm}^{-1}$ を達成したい。ヒドリド系では我々が見出した導電体を展開して、ヒドリド化学を確立する。

・ナノ界面を利用する新規な伝導機構の物質探索：我々の電気化学反応場の構築の研究成果は、異常な高速イオン拡散を明らかにした。高速イオン拡散を界面で実現する系統的な開拓を行なう。

・系統的な合成手法の導入：研究代表者の物質探索のノウハウを基に、物質合成を系統的に行う。古典的な物質合成から計算科学による物質開拓への流れの中で、これまでの研究ではほぼ空白地帯である系統的な合成法を導入し、新物質発見に繋げる。

### 3. 研究の方法

バルク超イオン導電体開発：リチウム系、ヒドリド系で物質探索を行う。通常合成に加え極端条件下の合成（高圧力下）で、相関係図作成と物質探索を行う。

ナノ領域超イオン伝導の開発：真空下での単結晶膜合成（PLD法）によりヘテロ界面を作成し、空間電荷層の制御を行い、イオン拡散に適したヘテロ界面を構築する。

系統的合成手法の構築：物質合成化学主導の計算科学手法導入により、系統的合成を実施する。

評価、デバイス構築、探索指針確立：物性評

価、デバイス特性の基礎評価を行う。

#### 4. これまでの成果

##### リチウム系

・ $\text{Li}_5\text{AlSi}_4\text{-Li}_4\text{Si}_4$  連結線において、Al/Si 比が 0.1 付近でアルジロダイト型相が得られた。リンを含まない初めてのアルジロダイトのリチウム導電体の発見である。アルジロダイト相は準安定相であり、熔融急冷法が合成の鍵であった。この高温相は室温で  $2.5 \times 10^{-4}$  S/cm の高いイオン導電率を示した。結晶構造解析の結果、新たなリチウム占有位置が見いだされ、構造中のリチウム分布が広がり、不規則化することが、高イオン導電特性発現に寄与することが分かった。(論文 2)。

・リチウムイオン導電率が最も高い  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.72}\text{Cl}_{0.3}$  を基に、酸素と硫黄の部分置換を行い  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.72}\text{Cl}_{0.3}\text{O}_z$  ( $\text{LSiPSClO}_z$ ) を合成した。Z=0.6 において、イオン導電率は 8.2 mS/cm を示し、無置換材料の導電率 7.8 mS/cm をわずかに上回った。多元系構築による導電率向上は、高エントロピー合金や複合アニオンに倣った発想で多元系探索を続けることが、最高のイオン導電体を得る一つの指針となることを示している。

##### ヒドリド系

・ $\text{Ln}_2\text{LiHO}_3$  組成 (Ln=La, Pr, Nd, Sm) を高压法で合成した。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型の単相は、La, Pr, Nd まで合成することができた。 $\text{Nd}_2\text{LiHO}_3$  が  $280^\circ\text{C}$  において最も高いイオン導電率 ( $2.2 \times 10^{-5}$  S/cm) を示し、ペロブスカイト層内のアニオン配列とイオン導電特性に強い相関があることが分かった。結晶構造解析と理論計算によって、酸素空孔を介したヒドリドイオン拡散によって長距離のイオン拡散が可能となることが明らかになった (論文 4)。

・ヒドリドイオン導電体  $\text{Ba}_2\text{ScHO}_3$  を合成し、カチオン種の価数とアニオン配列との関連性を明らかにした。 $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造のペロブスカイト層内を H- が優先的に占有する Li 系の酸水素化物とは異なり、H- が岩塩層内を選択的に占有した  $[\text{Ba}_2\text{HO}]^+$  層と  $[\text{ScO}_2]^-$  層が積層した構造をとる。カチオン種を選択によって酸水素化物中の H/O 配列が制御できることを示しており、H- 導電性酸水素化物の物質探索において重要な設計指針となる (論文 1)。

#### 5. 今後の計画

リチウム、ヒドリド系をはじめ、多様なイオンが拡散する導電体を数多く見だし、その構造との相関解析ができています。体系的な材料探索における合成手法の確立、理論計算の活用、などが課題となる。見いだされた物質は、イオン導電体としての性能だけでなく、

全固体型二次電池や燃料電池といったデバイス内での性能評価を行い、実用上の可能性についても検証を進める。さらに、これらバルク材料の開発と解析で得られ始めた知見や手法を、ナノ界面におけるイオン伝導性材料の構築と物性、構造の評価を進めることで、研究目的に掲げた三つの目標を達成したい。

#### 6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) 特に重要な論文 5 件

1. "Ba<sub>2</sub>ScHO<sub>3</sub>: H<sup>-</sup> Conductive Layered Oxyhydride with H<sup>-</sup> Site Selectivity" F. Takeiri, A. Watanabe, A. Kuwabara, H. Nawaz, N. I. P. Ayu, M. Yonemura, R. Kanno, \*G. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, in press (2019) [査読有り]
2. "Superionic lithium conductor with a cubic argyrodite-type structure in the Li-Al-Si-S system", W. Huang, K. Yoshino, S. Hori, K. Suzuki, M. Yonemura, M. Hirayama, \*R. Kanno, *J. Solid State Chem.*, **270**, 487-492 (2018) [査読有り]
3. "Ambient pressure synthesis of La<sub>2</sub>LiHO<sub>3</sub> as a solid electrolyte for a hydrogen electrochemical cell", N. Matsui, \*G. Kobayashi, K. Suzuki, A. Watanabe, A. Kubota, Y. Iwasaki, M. Yonemura, M. Hirayama, \*R. Kanno, *J. Am. Ceram. Soc.*, 00, 1-8 (2018) [査読有り]
4. "Synthesis, crystal structure, and ionic conductivity of hydride ion-conducting Ln<sub>2</sub>LiHO<sub>3</sub> (Ln = La, Pr, Nd) oxyhydrides", Y. Iwasaki, N. Matsui, K. Suzuki, Y. Hinuma, M. Yonemura, G. Kobayashi, M. Hirayama, I. Tanaka, \*R. Kanno, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 23457-23463 (2018) [査読有り]
5. "Sodium superionic conduction in tetragonal Na<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>", S. Takeuchi, K. Suzuki, M. Hirayama, \*R. Kanno, *J. Solid State Chem.*, **265**, 353-358 (2018) [査読有り]

#### 受賞

1. 田川記念固体化学奨励賞, 小林玄器, 2019/3/29
2. 電気化学会論文賞, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次, 2019/3/28
3. 第7回石田賞, 小林玄器, 2018/11/12
4. 第39回本多記念研究奨励賞, 小林玄器, 2018/5/29
5. 山崎貞一賞, 菅野了次, 2018/9/11

#### 7. ホームページ等

<http://www.kanno.chem.titech.ac.jp/>

[https://www.ims.ac.jp/organization/kobayashi\\_g/index.html](https://www.ims.ac.jp/organization/kobayashi_g/index.html)