

Norbyギャップ内の高イオン伝導体の創製



研究代表者	東京工業大学・理学院・教授	
	八島 正知 (やしま まさと)	研究者番号：00239740
研究課題情報	課題番号：24H00041	研究期間：2024年度～2028年度
	キーワード：プロトン伝導体、酸化物イオン伝導体、新物質探索、結晶構造解析、中性子散乱	

なぜこの研究を行おうと思ったのか (研究の背景・目的)

●研究の全体像

NaClのようなイオン結晶は固体であり、陽イオンNa⁺と陰イオンCl⁻から構成されている。Na⁺を含む化合物の中には固体であるにもかかわらず、Na⁺が固体内を高速で移動できるものがある。エネルギー・環境問題や情報分野の課題を解決するためには、高い性能の燃料電池、電池、センサー、触媒などを開発する必要がある。そのためにはH⁺やO²⁻等のイオンが高速で移動することによって電気が伝導する材料、特に電気抵抗が低い(=イオン伝導度が高い)固体材料、すなわち高イオン伝導体が必要である。しかし、工業的に重要な200～500℃の中温で高いイオン伝導度と高い安定性を示す固体の材料が存在しない。横軸に温度(の逆数)、縦軸にイオン伝導度の対数をとったとき、イオン伝導体が存在しない領域(いわゆるNorbyギャップ)が存在することをノルウェーの科学者ノルビー(Norby)教授が指摘した(図1a)。高分子などの有機材料の多くは中温で不安定である上多くの貴金属触媒も必要とする。また、多くの金属材料ではイオンが安定に存在できない。それ以外の材料であるセラミック材料の多くは中温で安定であり、新材料探索の観点からも未開拓分野である。本研究の目的は、①中温のNorbyギャップ内で高いイオン伝導度を示す新しいセラミック材料を探索して発見するための学理を構築することである。そして実際に②新しい高イオン伝導体を発見することである。また、③発見した新材料においてなぜイオンが高速で移動できるのかを原子レベルで調べることである。長年セラミックイオン伝導体が研究されてきたが、その殆どは既知の材料の改良に過ぎなかった。本研究課題では、結晶構造(結晶の原子配列)に基づいて新セラミックイオン伝導体をデザインする(図1b)。具体的に次の4つの方法およびそれらを組み合わせた手法を適用する。(1)原子間距離と経験パラメータを使って簡便に計算したイオンが移動する際のエネルギー障壁を、数百～数千のイオン伝導性が未知の既知物質についてスクリーニングを行う。(2)イオンが移動するためには、本来イオンがいるはずの場所にイオンがない空孔を、異種陽イオンを添加することで作る必要があるが、本課題では元々空孔が存在する物質を使って材料を開発する。(3)通常陰イオンの種類は酸化物イオンO²⁻など一種類しか含まない化合物を利用するが、本課題では複数種類の陰イオンを含む新材料も開発する。また、(4)未知の新物質も探索する。実際に試料を合成し、X線回折などによりどのような原子配列の材料ができたかを調べる。そしてイオン伝導度と安定性を調べる。特性が良い材料については中性子散乱や分光法などの実験的手法および第一原理計算などの計算的手法で静的および動的構造を調べ、なぜイオンが高速で移動できるのかを解明する。

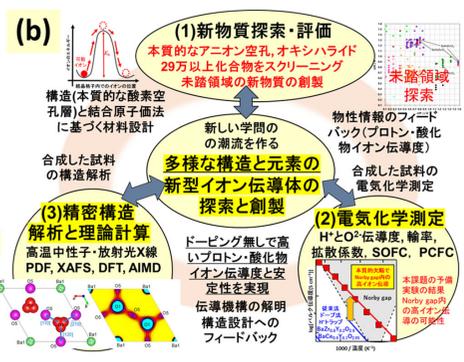
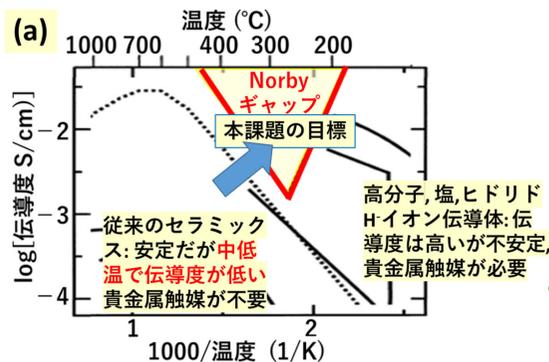


図1 (a) Norbyギャップと従来のイオン伝導体の問題点、および本課題の目標。(b) 本研究課題の全体構想。新しい材料デザイン法により、(1) 新物質を探索して評価する。(2) 電気化学測定を行い、イオン伝導性を評価する。(3) 発見した材料の中で特性の良いものについて、精密構造解析と理論計算により、イオンが高速移動するメカニズムを解明する。

●マルチプローブによる精密構造解析

水素の陽イオンであるプロトンH⁺が伝導するプロトン伝導体におけるプロトン伝導機構の研究例を通して、マルチプローブによる精密構造解析を説明する。構造解析では通常X線回折を用いるが、プロトンは電子を持っていないのでX線回折で調べるのは困難である。そこで本研究では積極的に中性子回折を使う。たとえば話をすると、昼に天体観測をするのがX線、夜に天体観測をするのが中性子であると言える。プロトンの位置の候補はたくさんあるので、図2aのように候補となる数百の構造モデルを丹念に調べる。

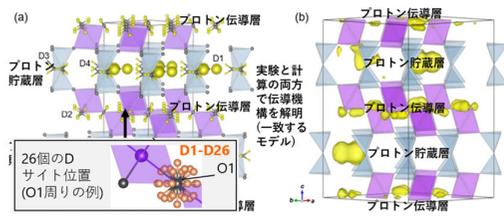


図2 原子レベルで解明したプロトン伝導機構の研究例 (a)中性子回折で精密化した結晶構造と(b)第一原理分子動力学計算で調べた構造とプロトンの分布。黄色い部分がプロトンの分布を示す(Commun. Mater. (2023))。

さらに、理論的な裏付けのために、量子化学に基づいた理論計算(第一原理分子動力学計算)も行う(図2b)。図2の例からは、層状セラミックプロトン伝導性材料において、プロトン貯蔵層とプロトン伝導層の両方が存在することがわかった。プロトン貯蔵層には局在したプロトンが存在し、それは酸素イオンによって捕捉されている。一方、プロトン伝導層ではプロトンは大きく分布して移動している。

この研究によって何をどこまで明らかにしようとしているのか

本課題で「Norby gap内の高いイオン伝導度をどのように実現するか?」という新学理を構築する。そのために新物質および新材料を探索し、実際に試料を合成する。具体的には数百の組成の試料を固相反応法などによって作製する。目標は非常に高く、中温で10 mS/cmの伝導度を超える新材料の発見を目指す。独自の4つの材料デザイン法により材料を探索する。例えば、従来のアクセプタードoping、すなわちZr⁴⁺のような高い価数陽イオンを低い価数の陽イオン例えばY³⁺で置換すると、実質的な電荷が負になるのでプロトンが捕捉されて伝導しにくくなってしまいが、本研究では逆にSc³⁺のような低い価数の陽イオンを高い価数の陽イオン(ドーパント)例えばMo⁶⁺で置換すると、実質的な電荷(有効電荷)が正になるのでプロトンが捕捉されにくい。本課題では高価数の陽イオンを添加したプロトン伝導体を数十種類探索して高いプロトン伝導を示す新材料を発見することを目指す。また、酸素空孔を大量に持っている物質のイオン伝導性を調べ、新イオン伝導体の発見につなげることを目指す。さらに、従来の酸素空孔を利用した酸素イオン伝導ではなく、酸素イオンの玉突きにより高速移動する新しい酸素イオン伝導体も探索して、新しい材料の発見を目指す。発見した特性の良い材料については、X線回折だけではなく、中性子回折などマルチプローブにより、構造を精密に解析する。特に高温での実験的な精密構造解析(静的平均構造)に加えて、量子化学に基づいた理論計算(第一原理分子動力学計算)によって動的局所構造も調べる(図3)。このことにより、玉突きによるイオン伝導機構(準格子間機構)の新学理を開拓できると期待される。また、イオンの拡散係数を、直接実験的に二次イオン質量分析(SIMS)により調べ(図4)、イオン伝導度測定の結果から見積もった値、第一原理分子動力学計算から求めた値と比較して考察する(図5)。海外に学生や若手研究者を派遣して国際的に活躍する人材を育成する。

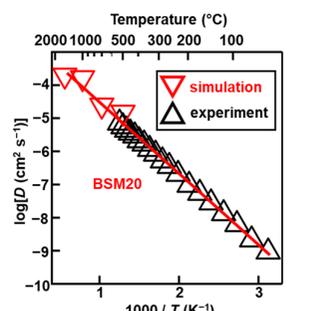
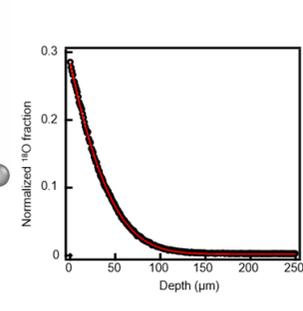
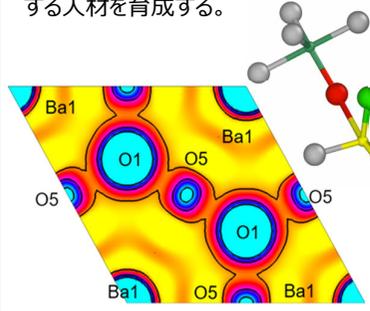


図3 中性子回折により可視化した酸素イオンの伝導経路(下のイオン分布図)と第一原理分子動力学計算により見出した二量体(右上)(Chem. Mater. 2023).

図4 SIMSによる酸素イオン拡散係数の測定(第一原理分子動力学計算により見出した二量体(右上)(Chem. Mater. 2023)).

図5 電気伝導度測定から見積もったプロトンの実験的拡散係数(△)と第一原理分子動力学シミュレーションにより調べたプロトンの拡散係数(▽)(Nat. Commun. 2023)