


局所的イオンダイナミクスに基づく高イオン伝導体の創出

	研究代表者	東京工業大学・物質理工学院・教授 平山 雅章 (ひらやま まさあき)	研究者番号: 30531165
	研究課題情報	課題番号: 24H00042 キーワード: 超イオン伝導体、固体イオニクス、エネルギー変換・貯蔵、放射光・中性子・ミュオン	研究期間: 2024年度~2028年度

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

固体内を高速にイオンが動きまわるイオン伝導体は、蓄電池、燃料電池など電気化学デバイスの性能を決定づける基幹材料である。これまでイオン伝導体はイオン種や平均的な結晶構造を基に探索されてきた。最近、局所的な原子配列がイオン拡散障壁を低下させ、高伝導性発現の鍵となることを見いだした。本研究では、実測に基づき局所的な構造とイオン伝導とを結びつけ、体系化を狙う。具体的には、元素を微量置換した固体電解質、活物質を合成し、放射光・中性子構造解析から微細構造、ミュオンスピン回転緩和 (μ^+ SR)・中性子準弾性散乱(QENS)などから拡散係数とキャリア密度を調べ、局所的イオンダイナミクスを明らかにする。材料開発を平均情報から局所的イオンダイナミクス制御に展開し、物質探索領域を拡張することで、新しい高イオン伝導体を創出することを目的とする。

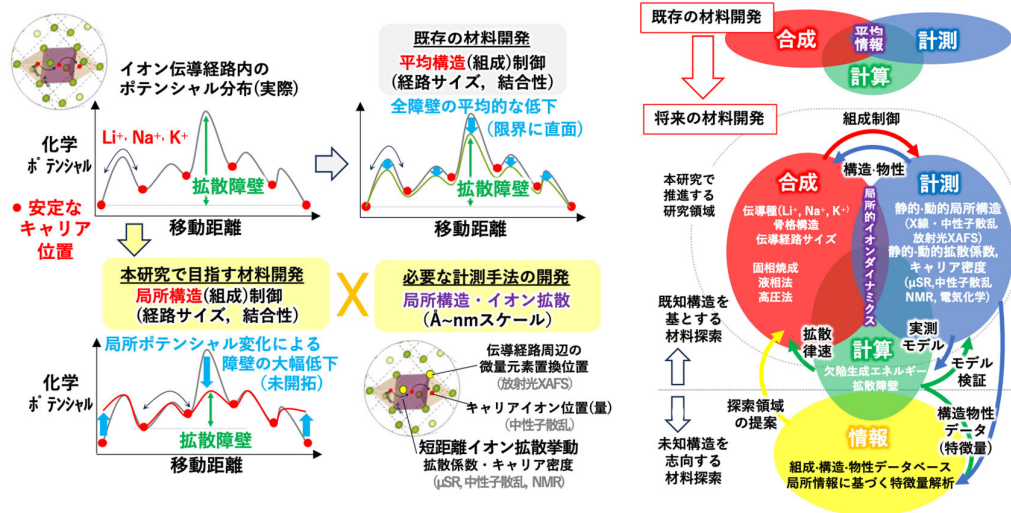


図1 本研究の概要。Åスケール局所構造を新たな探索空間に設定し、微量元素置換による合成および量子ビーム解析による実測を駆使した新たなイオニクス材料開発を切り拓き、高イオン伝導体を創出する。

●固体イオニクス材料はどのように作られてきたか、イオンダイナミクス研究が必要な理由

固体イオニクス材料は、イオン導電性を示す平均構造の既知要件 (可動イオン濃度、導電経路のサイズ等) を基に、合成実験の繰り返しで探索されてきた。計算・情報科学の活用も盛んになってきたが、物質探索領域は依然として平均構造を主としている。最近見いだされた最高のリチウムイオン伝導性を有する固体電解質 $\text{Li}_{0.54}\text{[Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}\text{]}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.6}\text{Br}_{0.3}\text{O}_{0.6}$ では、局所的に拡散障壁の高いリチウム位置周りの S^{2-} が他アニオンに置換されることで、低拡散障壁の導電経路が連続的に形成されることが示唆された。これまで未開拓な局所構造と導電性の相関理解に基づき、イオンダイナミクス学理を深化させることが次世代材料開発の鍵となる。

●固体内のイオン移動を計測する手段

局所的イオンダイナミクスの理解には、実測で局所構造およびイオン拡散を計測することが欠かせない。電池材料は充放電反応時に構造が変化するため、時間スケールでの計測も重要となる。本研究では、放射光解析から微量元素置換位置周りの結晶構造・電子構造変化を、中性子準弾性散乱、ミュオンスピン回転緩和、核磁気共鳴(NMR)から物質固有の拡散係数、キャリア密度を実測することで、材料形態の影響を排除したイオン拡散における真の律速過程を明らかにする。イオン拡散機構解明と材料創出という共通目標のもと、合成研究者と高度計測研究者が丸くなって推し進める。

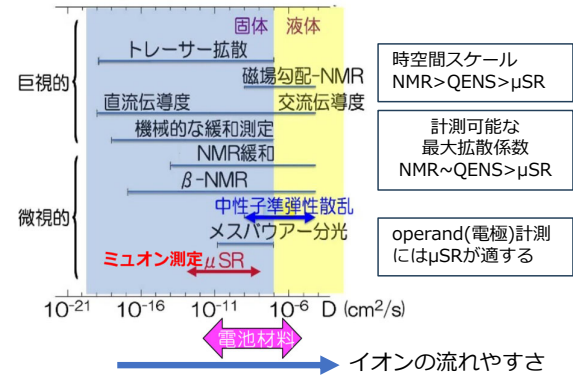


図2 各手法で計測可能なイオン拡散の時空間スケール

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

●超イオン伝導体の創出

微量元素置換による伝導経路内のエネルギー障壁の軽減を基本戦略とし、局所的な構造を探索することで最高の高イオン伝導物質を見いだす。実績のあるリチウム固体電解質では、既存の充電速度の概念を変えるほど短時間で充電が可能な二次電池の創製を目指す。ナトリウム系にも展開し、超イオン伝導性を導く。微量元素置換による材料開発を、電極活物質(リチウム、ナトリウム、カリウム)に展開し、電子・イオン伝導ともに優れた材料の創出を目指す。

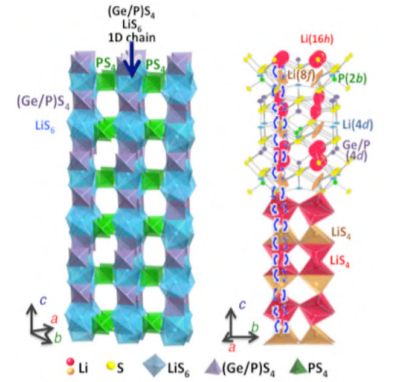


図3 本研究で主に対象とする高イオン伝導体 (LGPS電解質) の結晶構造 (Science, 381, 50-53, 2023)

●イオンダイナミクス学理の深化

微量元素置換位置周りの結晶構造・電子構造と、物質固有の拡散係数・キャリア密度と相関づけることで、超イオン伝導体におけるイオン拡散の律速過程を明らかにする。可動イオン種、局所・平均構造、伝導率による律速過程の違いを、独自の材料探索のノウハウに組み込むことで、物質設計により直結したイオンダイナミクスの学理を構築する。得られる成果は、計算・情報科学の発展にも重要となり、将来的にはAIによる最高のイオン伝導体創出に繋げていくことを見据えている。

●イオン伝導体探索研究の高速化

局所的イオンダイナミクスに基づく材料探索の律速となる局所計測を高速化するため、量子ビーム計測の実施体制を構築する。特に実験時間に制約がある μ^+ SR 実験について、J-PARCの既設 μ^+ SR チャンネルに分光器を新設し、年間30試料程度のオペランド μ^+ SR 測定を可能とする。放射光、QENS 実験は既設装置を活用し、専用セルを複数導入する。いずれも本研究期間終了後に継続利用できるように人材育成を含めて整備することで、合成研究者と計測物理研究者の連動による物質研究の発展性を確保する。

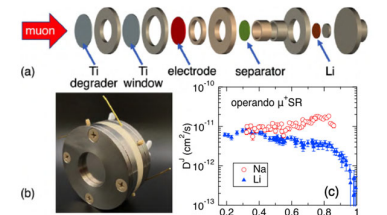


図4 充放電反応時におけるオペランド μ^+ SR 測定用セルの (a) 構成と (b) 外観。 (c) Li_xCoO_2 と Na_xCoO_2 中の Li と Na の自己拡散係数の変化 (ACS Appl. Energy Mater., 5, 12538-12544, 2022)

