

機関番号：13901

領域設定期間：令和元年度～令和5年度

領域番号：6107

研究領域名（和文）蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの科学

研究領域名（英文）Science on Interfacial Ion Dynamics for Solid State Ionics Devices

領域代表者

入山 恭寿（IRIYAMA Yasutoshi）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30335195

交付決定（予定）額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,127,800,000円

研究の概要

本領域では、イオンが電荷キャリアに含まれる材料（＝蓄電固体材料）のヘテロ・ホモ接合界面で発現する特異なイオンダイナミクスの機構を解明し、イオンを自在に超高速輸送・高濃度蓄積し得る界面構築のための指導原理を確立する。目的達成に向けて、①モデル界面構築、②高度計測、③計算・データ科学、④機能開拓の4つの研究項目のもと、化学・物理・情報・材料の異分野にわたる研究を融合し、新たな固体界面科学の学理を構築する。この学理は、全固体電池などの蓄電固体デバイスの飛躍的高性能化という社会的インパクトを与えるだけでなく、既存の概念に捉われない新世代イオンデバイスの創成と更なる創造的学問体系への発展に繋がる。

研究分野：エネルギー関連化学

キーワード：

蓄電固体デバイス：全固体電池や全固体キャパシタ等の蓄電固体材料を用いるデバイス。

界面イオンダイナミクス：固体内でイオンが動く材料の界面近傍で特異的に発現するイオン移動。

1. 研究開始当初の背景

学術的背景においては、固体イオニクスの研究領域で1995-2004年の10年間で蓄電固体材料の材料開発とバルク内でのイオンダイナミクスの基礎学理が構築され、2004-2008年の5年間で界面イオン伝導の研究（ナノイオニクス）へ進展した。ナノイオニクスが終了して10年たつが、低温ナノイオニクスの応用先の一つとされた全固体電池の分野では、低温ナノイオニクスで指摘された電荷緩和では説明がつかない界面現象がいくつも見出されてきた（*Angew. Chem. Int. Ed.* (2010), *Nanoscale* (2017)等）。一方、この10年で複合材料開発は著しく進展し、加えて、薄膜工学、高度計測科学、計算・データ科学はめざましく向上し、特異機能を備える界面のモデルを構築し、平衡・定常状態での活量・濃度・歪み等の物性分布を計測し、機能と物性分布を結びつける多階層理論計算もできる段階となった。しかし、現状では実験・計測・計算で扱われる手法・材料・プロセスなどが全く異なるため、統一的な解釈が確立されるまでに相当の時間がかかることが予想される。そこで、近年進展してきた最先端・新興学域との強固な融合・連携を実現することで、蓄電固体界面科学の学理構築を目的に本領域を立ち上げた。

社会的背景においては、総合イノベーション戦略や未来投資戦略2018などで次世代電池の開発が期待されている。また、地球温暖化問題を背景に電気自動車（EV）の保有台数が2011年頃から急速にのび、次世代EVの電源として高性能蓄電池への期待が高まっている。これらの筆頭候補として全固体電池が注目され、性能向上に直結する界面の機能発現と低抵抗界面接合の早期実現がクローズアップされ、学理の早期構築への機運も高まっていた。全固体電池は、これまでは日本の研究者が圧倒的に世界をリードしてきた。1990年代には国内企業で全固体リチウム二次電池の原型がすでに誕生していたし、その高性能化へのブレークスルーを固体イオニクスを標榜する日本の複数の研究者（Ohta and Takada et al., *Adv. Mater.* (2006), Kamaya and Kanno et al., *Nat. Mater.* (2011))や本領域の研究者（Hayashi et al., *Adv. Mater.* (2005))等が発見してきた。一方、全固体電池の実用化にむけた世界的な研究開発ブームが到来し、国家プロジェクトの支援を受けて他国からの論文発表が急増しており、我が国が国際的優位性を保ってきた研究分野が脅かされる状況となりつつある。

2. 研究の目的

固体と固体が接合すると、その界面近傍で固体本来（バルク）の性質とは異なる全く新しい機能が生じる。電子とホールが電荷キャリアとして存在する半導体では、p型とn型の半導体が接合すると、フェルミ準位 (E_F) が一定となるよう、界面で電荷が僅かに移動してバンド屈曲した空間電荷層が形成される。この界面でのキャリア変調は、スイッチングや非線形抵抗、光電変換、界面容量として電子デバイスに広く応用されている。

これに対し、固体内において電子・ホール以外にイオン (M^+) が電荷キャリアに含まれる材料 (=蓄電固体材料) のヘテロ・ホモ接合界面 (例えば電極—固体電解質界面) で起こるイオン移動は図1に示すように電氣的・力学的・化学的・電気化学的因子の影響を受け、特異なイオンダイナミクスが発現する。本研究の目的は、この特異なイオンダイナミクスの機構を解明し、イオンを自在に高速輸送・高濃度蓄積し得る界面構築のための指導原理を確立することである。

3. 研究の方法

本領域の研究項目は、(1)蓄電固体界面のモデル構築 (A01)、(2)界面近傍の物性の高度計測 (A02)、(3)蓄電固体界面の計算・データ科学 (A03)、(4)界面機能開拓 (A04)、の4項目であり、A01-A04の各計画研究で実施する。この計画研究を補強・強化・発展するために前半3年では21の公募研究が参画している。総括班は計画研究・公募研究の連携推進、HP等を活用した成果公開やシンポジウム等の企画、連携戦略の立案や領域内の問題解決などを領域評価委員・オブザーバーの先生方からの意見を参考に進める。これら研究項目の有機的連携により学理構築を目指す。

蓄電固体界面の学理構築が難航しているのは、実験系で組みあわされる材料とその構築プロセスが多岐にわたり、情報が発散していることも要因の一つである。本領域はA01あるいはA04が提供する標準材料を多角的に計測し、この結果を理論と照らし合わせることで、実験・計測・理論が整合する研究を進める戦略である。本領域の計画研究では、室温近傍で作動し材料・計測の基礎構築が出来ているLiおよびNaに絞る。国際共同研究、更にはNEDO、JSTと実用化に向けて強化した連携研究、「富岳」との計算・データ科学における連携は本領域の研究を発展・強化・補強する役割であるとともに、構築されていく学理をテストする場ともなる。

界面近傍の物性変化の探求にはモデル界面が必要であり、A01が担当する。このモデル界面の物性変化を調べるためには、高度計測の統合による界面物性(イオン物性、電子物性、構造物性、力学物性)の計測が必要であり、A02が担当する。得られた計測結果をもとに界面イオンダイナミクスの機構を解明するためには理論構築が必要であり、A03が担当する。蓄電固体界面が備える特性を知り、それを材料とするには複合材料を開発する必要があり、A04が担当する。こうした連携で蓄電固体界面が機能発現する特性決定因子が抽出され、物性分布と特性決定因子との相関が明らかにされながら学理構築が進む。この際、鍵となる8つの界面基礎の横串連携を構築し、計画研究連携・横串連携の相乗効果を活用して蓄電固体界面科学の学理を深化していく。

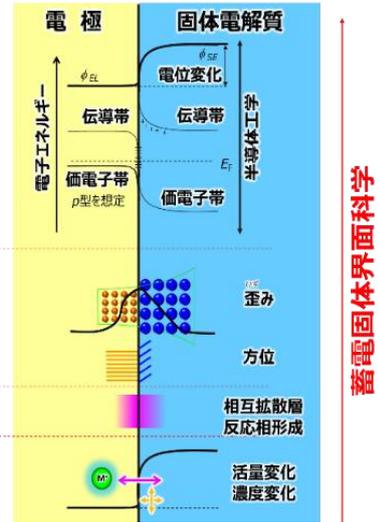


図1 蓄電固体界面でのイオンダイナミクスに影響を及ぼす因子

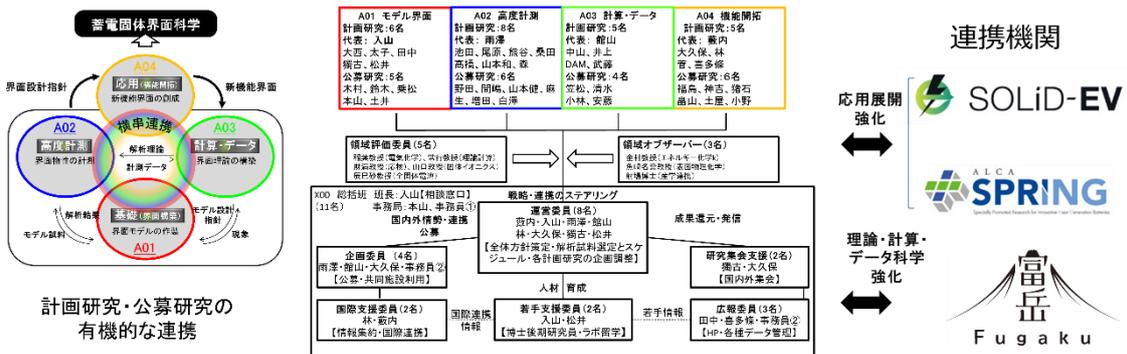


図2 領域研究の連携・強化の模式図

4. 研究の進展状況及び成果

4つの計画研究（モデル界面・高度計測・計算、データ科学・機能開拓）と21の公募研究の有機的な連携を総括班のサポートも活用して推進し、R3年度6月末までの段階で106件の学術論文を公表し、多くの重要な成果を上げてきた。代表的な成果として①界面の高抵抗化トリガーの解明（発表論文1）、②タイコグラフィーによる蓄電固体材料のnm可視化技術の開発（発表論文2）、③超低抵抗イオン輸送界面の構築（発表論文3,4）、④非晶質界面を利用する新規イオン伝導体開発（発表論文5）、⑤ナノ界面による高容量電極材料の開発（発表論文6）、⑥スピントロニクス新規蓄電固体デバイスの開発（発表論文7）などが挙げられる。

以上のように、モデル材料を用いた蓄電固体界面科学の学理構築（①、②、③）、蓄電固体界面を用いる高速イオン輸送・高濃度イオン蓄積材料創製（④、⑤）、新規蓄電固体デバイスの開発（⑥）など、卓越した成果群が計画研究と公募研究の連携により次々と生み出されている

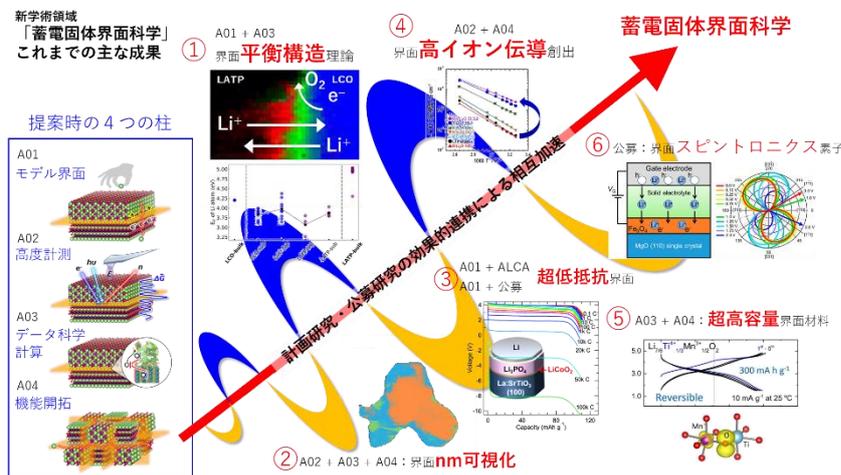


図3 本領域でこれまでに得られた代表的な成果の概要図。

5. 今後の研究計画

はじめの3年で平衡状態（電流が流れない状態）における蓄電固体界面の描像・機能発現の起源を明らかにし、それをもとに複合材料の機能先鋭化を進め、学理構築の土台を形成する。その後の2年で定常状態（一定の電流が流れる状態）における蓄電固体界面の描像を明らかにするとともに、先鋭化・新規開拓された機能材料を活用して全固体電池・固体キャパシタなどの蓄電固体デバイスを作製し、構築した学理が新規蓄電固体デバイスの創成や、連携先のNEDOのSOLID-EVやJSTのALCA-SPRINGが進める実用的な全固体電池の開発とその高性能化に向けた研究にも有用に働く事例を示す。

領域の設定期間においては平衡・定常状態の描像を明らかにすることを目標とするが、更にその先には、平衡状態から定常状態に至るまでの“非定常状態”の描像解明に向けた“革新的・創造的な学術研究の発展”が期待される。これらの学理は、高性能な全固体電池をすみやかに開発することに有用であり、脱炭素社会の加速にも貢献する。

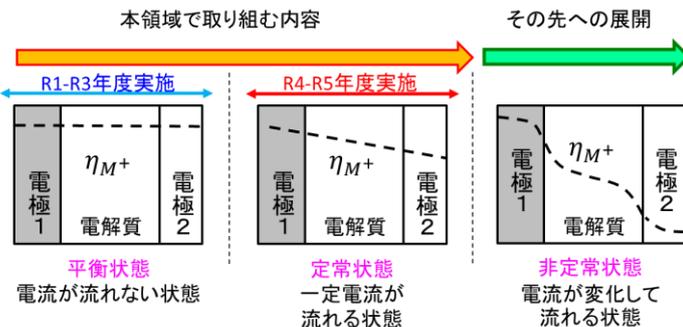


図4 今後の研究計画の概要図。

6. 主な発表論文等（受賞等を含む）

1. H.-K. Tian, S. Muto, Y. Iriyama, Y. Tateyama et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 54752 (2020). (A03+A01)
2. H. Uematsu, H.-C. Dam, M. Okubo, Y. Takahashi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* (2021) in press. (A02+A03+A04)
3. K. Kawashima, T. Ohnishi et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 11803 (2020). (A01+ALCA)
4. M. Motoyama, W. Norimatsu, Y. Iriyama et al., *ACS Appl. Energy Mater.* (2021) accepted (A01+公募)
5. Y. Fujita, A. Hayashi et al., *Electrochemistry* 21-00049 (2021) in press. (A04)
6. Y. Kobayashi, M. Nakayama, *N. Yabuuchi et al., *Materials Today* **37**, 43 (2020). (A03+A04)
7. W. Namiki, *T. Tsuchiya et al., *ACS Nano* **14**, 16065 (2020). (公募)
8. 受賞：林 晃敏 (A04：日本化学会第38回学術賞)
9. 受賞：中山将伸 (A03：日本セラミックス協会学術賞)