

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14749

研究課題名（和文）固体電気化学に基づく層状化合物の層間を反応場とした層形成技術の創製

研究課題名（英文）Development of layer formation technology based on electrochemistry using the interlayer of layered compounds as a reaction field

研究代表者

岩崎 秀（Iwasaki, Suguru）

東京理科大学・工学部工業化学科・助教

研究者番号：30888136

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：異方的イオン拡散制御（ADC）法に基づき、(i) 高圧下でのADC法（HPDC法）による二次元層状化合物へのAgイオンおよびCuイオンの導入、(ii) HPDC法における高圧印加の意義の解明、(iii) 高圧を用いずともADC法で効率的にイオン拡散を実現するための新たな手法の開発に成功した。本研究により確立された技術は、層間を反応場とした層形成の基盤技術となると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現代社会における便利な生活には、機能性材料が不可欠である。本研究は、機能性材料の探索空間を拡張するために貢献するものであり、今後、本研究で開発された技術を活用して、これまででは合成することができないような材料が発見されると期待される。

研究成果の概要（英文）：Based on the anisotropic ion diffusion control (ADC) method, we have succeeded in (i) introducing Ag and Cu ions into two-dimensional layered compounds by the ADC method under high pressure (HPDC method), (ii) clarifying the significance of applying high pressure in the HPDC method, and (iii) developing a new method to achieve efficient ion diffusion by the ADC method without high pressure. The technique established in this study is expected to be a fundamental technology for layer formation using the interlayer as a reaction field.

研究分野：材料化学

キーワード：異方的イオン拡散制御 固体間拡散 イオン伝導体 イオン導入

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

「格子中に2種類以上のアニオンを含む複合アニオン化合物」と「結晶構造が2次元な層状化合物」の性質を併せ持つ複合アニオン層状化合物は、高温超伝導体・透明半導体・熱電材料といった様々な機能が発現することから注目を集めている。これらは2種類の異なる層からなり、各層の組み合わせに応じて電子状態が劇的に変化する。この電子状態の変化が複合アニオン層状化合物の多様な機能を生み出す。したがって、目的とする機能を効果的に発現させるためには、各層の組み合わせを制御できる技術が必要である。

2. 研究の目的

固体間の異方的なイオン拡散の制御に基づく無機材料合成手法である異方的イオン拡散制御 (Anisotropic ion Diffusion Control, ADC) 法によるイオン導入手法を開発することを目的とした。

本研究で開発された技術は、1種類の層からなる既存化合物を出発点として、層間に新たな層を形成することで2種類の層からなる化合物を合成するための基盤技術となると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、ADC法および高圧下ADC (High-pressure diffusion control, HPDC) 法を用いて、以下のような研究を実施した。

- (1) HPDC法に基づくAgイオンおよびCuイオンの二次元層状化合物MoTe₂への導入
- (2) HPDC法における高圧印加の影響の解明
- (3) ADC法に基づく高圧を必要としないイオン導入の効率化

4. 研究成果

(1) HPDC法に基づくAgイオンおよびCuイオンの二次元層状化合物MoTe₂への導入

MoTe₂の多形構造の一つ2H-MoTe₂は半導体であり、縮退半導体化により高熱電性能を示すと期待されている。本研究では、図1のようにAg/AgI/MoTe₂の積層構造を作製することでAgイオンの導入を実施した。また、Cuイオンの導入時にはCu/CuI/MoTe₂の積層構造を作製した。イオン導入前後の電気伝導率(ρ)の温度(T)依存性は図2のとおりである。室温における ρ は、処理前において $\sim 10^4 \Omega \text{ cm}$ であったのに対し、処理後ではAgイオン・Cuイオンともに $\sim 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ と5桁に及ぶ ρ の減少に成功した。これらの結果は、イオン供給機構を適切に選択することで多様なイオン種を導入することが可能であることを示している。本手法を用いることで新たな材料が発見されていることから、異方的イオン拡散に基づく材料開発は新規材料合成の新たな戦略となる。

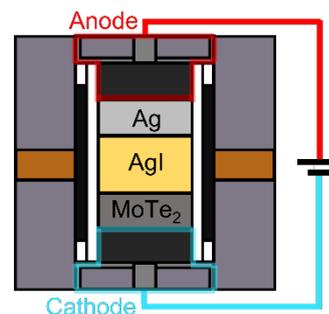


図1 HPDC法のセットアップ。

(2) HPDC法における高圧印加の影響の解明

NaAlB₁₄からのNaイオンの除去の処理条件を変化させ、各処理条件におけるNaイオンの分布の変化を調査することで「NaAlB₁₄とイオン吸収材料の異種粒子間の粒界」および「NaAlB₁₄の同種粒子間の粒界」におけるイオン拡散に対する圧力効果を明らかにした。ADC法では固体間のイオン拡散を利用しているため、同種粒子間もしくは異種粒子間に界面が存在し、これらの界面がイオン拡散を抑制する。そこで、NaAlB₁₄からのNaイオン除去を対象として、高圧を利用することでそれぞれのイオン拡散への寄与を検討した(表1)。同種粒子の界面(同種粒界, e.g. NaAlB₁₄粒子同士の粒界)をNaAlB₁₄の事前高圧アニールの有無により、また、異種粒子の界面(異種粒界, e.g. NaAlB₁₄粒子とイオン伝導体粒子の粒界)をADC処理中に印加する圧力の有無により制御した。同種粒界および異種粒界における接触が悪い場合(ケース1)、230時間という長時間の処理にも関わらず、完全にNaイオンを除去することができない。一方、異種粒界の接触を改善し、同種粒界のみの接触が悪い場合(ケース2)、ほぼ完全にNaイオンを除去することができる。しかし、依然として処理時間は170時間という長時間に及ぶ。同種粒界および異種粒界の両方の接触を改善した場合(ケース3)、17時間という短時間の処理でほぼ完全にNaイオンを除去することが可能となる。このように、同種粒界と異種粒界の“接触”を向上させることでイオンを効果的に拡散させることができ、これにより、NaAlB₁₄からNaイオンが除去されたAIB₁₄の合成が実現したと考えられる。

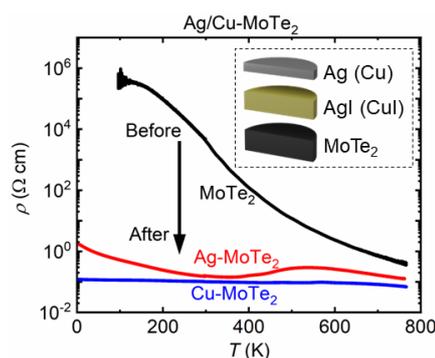


図2 HPDC処理前後の電気抵抗率(ρ)の温度(T)依存性。

表 1 NaAlB₁₄ からの Na イオン除去時における同種粒界 (NaAlB₁₄ 粒子同士の粒界) および異種粒界 (NaAlB₁₄ とイオン伝導体の粒界) における“connectivity”が Na イオン除去に及ぼす影響。

	ケース 1	ケース 2	ケース 3
同種粒界	×	×	○
異種粒界	×	○	○
Na 除去	△ ~77 at.%	○ >99 at.%	○ >99 at.%
所要時間	×	×	○

(3) ADC 法に基づく高圧を必要としないイオン導入の効率化

WO₃ に Na⁺を導入するにあたり、図 3 のような積層圧粉体を作製した。NASICON 粉末 (豊島製作所, 99.5 wt.%) および WO₃ 粉末 (シグマアルドリッチ, 99.9 wt.%) とともに Φ6 の積層ペレットに成型した。また、NASICON 粉末と Ti 粉末 (富士フィルム, 99.9 wt.%) をモル比で 2 : 3 で混合し、NASICON 粉末および WO₃ 粉末 とともに Φ6 の積層ペレットに成型した。得られたペレットを電極で挟持し、N₂ 雰囲気下、800 °C で 50 V の直流電界を印加する条件で ADC 処理した。

図 4 に NASICON ケース および NASICON+Ti ケースにおける ADC 前後の光学写真と ADC 処理中の電流プロファイルを示す。処理前では黄緑色であった WO₃ は ADC 処理により青系統の色彩に変化した。また、色彩の濃さについて、NASICON ケースに比べて NASICON + Ti ケースの方がより濃い青色であった。ADC 処理中の電流プロファイルについて、NASICON ケースでは昇温中~330 μA まで電流値が上昇したもののその後電流値が大きく低下した。得られた Q_{total} は 8.21 C であり、これは x_{current} = 0.07 に対応する。一方、NASICON+Ti ケースでは、処理後 200 分でピークが見られ、その後~60 μA で安定した。処理開始後 1000 分で電流値が上昇していき、430 μA で再度安定した。その後、処理開始後 2330 分に電流値は急激に上昇し、短絡した。短絡を確認後、すぐに処理を停止した。得られた Q_{total} は 39.2 C であり、これは x_{current} = 0.358 に対応する。以上より、NASICON のみを用いた NASICON ケースに比べて、NASICON に Ti を混合した NASICON + Ti ケースでは処理中の電流が多く流れ、x_{current} が 5.1 倍多くなった。

単斜晶 WO₃ であった処理前の WO₃ は、ADC 処理により、直方晶 (Na_x)WO₃ (NASICON ケース) および 立方晶 Na_xWO₃ (NASICON + Ti ケース) に変化した。立方晶 Na_xWO₃ の XRD パターンより算出された格子定数は 0.3813(3) nm であり、これは x_{lattice} = 0.347 に対応する。これは x_{current} (= 0.358) とよく一致していると言える。また、処理前の格子体積は 425.5 × 10⁻³ nm³ (Z=8) であり、これは 53.06 × 10⁻³ nm³ (Z=1) に対応する。一方、処理後では 55.44 × 10⁻³ nm³ (Z=1) となり、格子体積が 4% 増加したことが明らかになった。この ADC 処理による格子体積の増加は、Na⁺ が格子内に導入されたことに起因すると言える。NASICON ケースにおける x_{EDS} は 0.08 未満であったのに対して、NASICON + Ti ケースでは 0.322 であった。

Ti を混合することで Na⁺ 導入量が増加した原因を明らかにするために Ti 含有領域の EDS 分析を実施した。Ti 含有領域では、ADC 処理前後で酸素に起因するピークが増加していた。Ti に対する O の比 (O/Ti) は、ADC 処理前後で 0.10 から 1.85 に増加した。

以上より、NASICON に Ti を混合してアニールすることで、Ti が NASICON から O²⁻ を奪い、NASICON 中の電荷を補償するために、NASICON 中で最も弱く結合している Na⁺ が放出されたと解釈される。

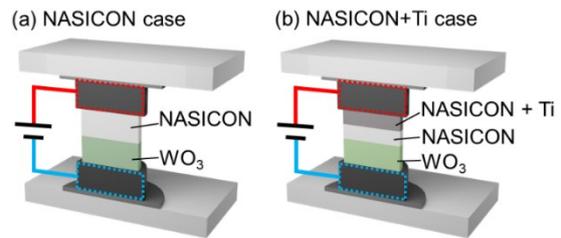


図 3 ADC 法による WO₃ への Na⁺ 導入のセットアップ。

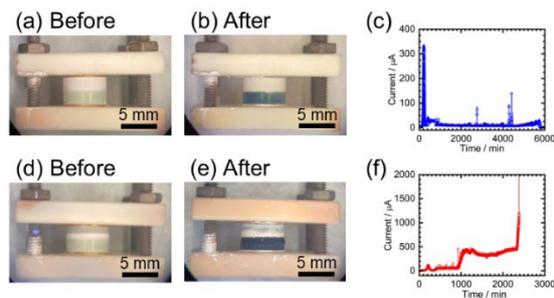


図 4 (a,b) (c,d) NASICON ケースと NASICON+Ti ケースにおける ADC 処理前後の光学写真。(c,f) ADC 処理中の電流プロファイル。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iwasaki Suguru, Morito Haruhiko, Hoshino Mihiro, Nishii Junji, Fujioka Masaya	4. 巻 324
2. 論文標題 93 at.% of Na extraction from a Na ₂₄ Si ₁₃₆ single crystal via anisotropic ion diffusion control method	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 124082 ~ 124082
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2023.124082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Iwasaki Suguru, Hoshino Mihiro, Morito Haruhiko, Kumagai Masaya, Katsura Yukari, Nishii Junji, Fujioka Masaya	4. 巻 144
2. 論文標題 Effect of intergranular connectivity of NaAlB ₁₄ on Na ⁺ extraction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solid State Sciences	6. 最初と最後の頁 107308 ~ 107308
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107308	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 森戸春彦, 岩崎秀, 藤岡正弥, 藤原航三
2. 発表標題 熱分解法によるNa-Siクラスレートの生成条件の検討
3. 学会等名 第171回日本金属学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎秀, 小峰啓史, 森田一軌, 澁谷泰蔵, 森戸春彦, 藤岡正弥
2. 発表標題 Type-II Na-SiクラスレートにおけるNaイオンの拡散機構解明
3. 学会等名 第171回日本金属学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 星野海広, 岩崎秀, 森戸春彦, 熊谷将也, 桂ゆかり, Melbert Jeem, 小野円佳, 西井準治, 藤岡正弥
2. 発表標題 多結晶NaAlB ₁₄ におけるPt成膜を利用したNa除去
3. 学会等名 第171回日本金属学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩崎秀, 星野海広, 森戸春彦, 熊谷将也, 桂ゆかり, 藤岡正弥
2. 発表標題 高压固体電気化学法における圧力の効果: NaAlB ₁₄ からのNa除去
3. 学会等名 第63回高压討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Morito, S. Iwasaki, M. Fujioka, K. Fujiwara
2. 発表標題 Development of novel crystal growth method for silicon clathrate
3. 学会等名 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conferences (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Hoshino, S. Iwasaki, H. Morito, M. Kumagai, Y. Katsura, M. Ono, J. Nishii, M. Fujioka
2. 発表標題 Anisotropic ion diffusion for Na extraction from NaAlB ₁₄
3. 学会等名 23rd RIES-Hokudai international symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浪田秀郎, 佐藤弘之, 的場正憲, 藤岡正弥, 岩崎秀, 原由子, 原田工夢, 三浦正志, 神原陽一
2. 発表標題 水素導入熱処理プロセスのY0.77Gd0.23Ba2Cu3O7- 薄膜の安定性
3. 学会等名 日本材料科学会第27回若手研究者討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関