

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18897

研究課題名（和文）無機材料の新たな合成手法：電気化学的陽イオン置換

研究課題名（英文）Novel synthesis method for inorganic materials: electrochemical cation substitution

研究代表者

鈴木 一誓（Suzuki, Issei）

東北大学・多元物質科学研究所・講師

研究者番号：60821717

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では主に下記の2つの成果を得た。新たな準安定相を合成する手法として電気化学的にカチオンを置換する手法を開発した。Li<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>のLiをAgと置換した準安定な(Li,Ag)AsO<sub>4</sub>固溶体を合成し、電気化学的なイオン置換が可能であることを実証した。酸化物とイオン結晶との間でのイオン交換が生じるか否か、もしくは固溶体が形成されるかが、第一原理計算で推測可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸化物とイオン結晶との間のイオン交換は準安定相を得るための合成手法として古くから用いられてきたが、イオン交換が生じるかどうかは実験的に検証するしかなかった。本研究では、電気化学的にイオンを強制的に注入する手法や、第一原理計算で適切なイオン源をスクリーニングする手法を開発した。これにより、準安定相をより広い組成範囲で探索することが可能となった。

研究成果の概要（英文）：The following two main results were obtained in this study. (1) We developed an electrochemical cation substitution method to synthesize new metastable phases: we synthesized a metastable (Li,Ag)AsO<sub>4</sub> solid solution by substituting Ag for Li in Li<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, and demonstrated that the electrochemical ion substitution is possible. (2) We have shown that it is possible to infer from first-principles calculations whether ion exchange between the oxide and the ionic crystal occurs or not, or whether a solid solution is formed.

研究分野：無機化学

キーワード：イオン交換 準安定相 固溶体 物質探索 第一原理計算 無機材料合成

## 1. 研究開始当初の背景

大気圧・室温～数百 °C において“実質的”に安定な「準安定相」は、準安定相のダイヤモンドが研磨剤や宝石として重宝されていることが象徴するように、通常環境であれば安定相と同等に扱うことができる。しかし、準安定相は通常高温反応では得られないため、これまでの物質探索の対象は「安定相」がほとんどを占めてきた。これまでに構築された膨大な安定相の物性データベースに基づいた転移学習（既存物質の物性データから他の物質の物性を予測する手法）が、新たな物質探索手段の「マテリアルズ・インフォマティクス」として台頭していることは、実験に基づいた「安定相」の物質探索が終息しつつあることを予感させる。一方で、ほぼ手つかずのまま放置されてきた「準安定相」は、いまだユニークな物質・物性が眠る“宝の山”である。準安定な新規化合物の報告は、少ないながらも増えつつあり、いずれ物質探索の主戦場が「安定相」から「準安定相」へとシフトするに違いない。材料研究者が「新たな物質」を探索する上で基盤となるのが「物質合成の手法」である。準安定相の合成には主に下記の手法が用いられてきた。

### (a) 高温高压法

高温高压化で安定的な相を室温常圧へ急冷し、準安定な相を得る手法であり、例えば、ダイヤモンドやペロブスカイト型 SrGeO<sub>3</sub> がある。ただし、超高压下で配位数の変化を起こす相にのみ適用できるため、対象物質は非常に限定的である。

### (b) 熱力学的イオン置換法

前駆体の一部のイオンを、その骨格構造を維持したまま、イオン源のイオンと置換する手法で、古くから準安定相の合成アプローチとして用いられてきた。例えば、 $\beta\text{-NaGaO}_2 + \text{CuCl} \rightarrow \beta\text{-CuGaO}_2 + \text{NaCl}$  の反応により、準安定な  $\beta\text{-CuGaO}_2$  を得ることができる。この反応は、反応式全体の  $\Delta G$  が負となることを駆動力としている。したがって、CuCl や AgNO<sub>3</sub> などの典型的なイオン源と組み合わせた場合に、 $\Delta G < 0$  となる系にしか適用できない。また、準安定相は熱力学的なデータが明らかになっていない場合はほとんどであり、イオン交換が生じるかどうかは実験による試行錯誤で調べるしかなかった。

物質探索のフィールドを拡大するには、これまでにない合成アプローチが必要である。

## 2. 研究の目的

### (1) 電気化学的な陽イオン置換法の開発

準安定相を合成する全く新しいアプローチとして、『電場』の力を借りて様々なイオンを置換する『電気化学的な陽イオン置換法』の開発に取り組む。これにより、準安定化合物のより普遍的な合成手法を確立し、物質探索のフィールドを拡大する。

### (2) 第一原理計算を用いた熱力学的なイオン置換法の反応デザイン

前述の熱力学的イオン置換法において、イオン交換が生じるか否かを第一原理計算で見積もったエンタルピー差から推測する手法を開発する。これにより、熱力学的陽イオン置換に適した前駆体とイオン源の組合せを高速でスクリーニングすることを可能とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 電気化学的な陽イオン置換法の開発

本研究で開発する電気化学的な陽イオン置換法の原理は、Li イオン電池の充電過程をベースとして理解できる (図 1)。Li イオン電池を充電する際には、アノードの金属 Li が Li<sup>+</sup> イオンへと酸化され電解質に導入される。電解質の中の Li<sup>+</sup> はカソードに移動し蓄積される。このとき、アノードを Ag<sup>+</sup> イオンを供給する物質に代えれば、Li<sup>+</sup> イオンの代わりに Ag<sup>+</sup> イオンが電解質に導入されることとなる。この部分では、Ag を含む新たな化合物が生成することが期待される。

前駆体となるエナジャイト型 Li<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> の焼結体 (ペレット) は、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の固相反応によって合成した。その後、ペレットの上面に金属 Ag を電子ビーム蒸着法により堆積した。ペレットの底面は、熔融スズと接触させた。この系に電圧をかけることで、金属 Ag を Ag<sup>+</sup> イオンへと酸化してペレット内へと注入し、底面からは Li<sup>+</sup> イオンが還元されて金属 Li としてスズ内へと溶融することが期待される。印加する電圧は 4 V で、温度は 350 °C とした。電圧印加後の試料を XRD で同定した。

### (2) 第一原理計算を用いた熱力学的なイオン置換法の反応デザイン

種々の三元系ウルツ鉱型酸化物 ( $\beta$ - $M\text{GaO}_2$ ,  $M=\text{Na}, \text{Li}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ) と、イオン結晶であるハロゲン化物や硝酸塩 ( $\text{MX}$ ,  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  および  $\text{MNO}_3$ 。ただし、存在しない  $\text{Cu}^+\text{NO}_3$  は除く。) の 42 種類の組み合わせについて、イオン交換反応の  $\Delta H$  を計算から求め、その反応が生じるかを検討した。計算コードには Quantum Espresso を用いた。また、得られた計算結果と実験結果の整合を検討するため、イオン交換実験を実施した。イオン交換実験は、三元系ウルツ鉱型酸化物とハロゲン化物もしくは硝酸塩を混合し、200–600 °C で 20–48 h 反応した後、生成物を XRD 測定で同定した。Cu<sup>+</sup>を含む系は酸化を防ぐために真空中 (< 1 Pa) にて、それ以外は大気中にて反応した。

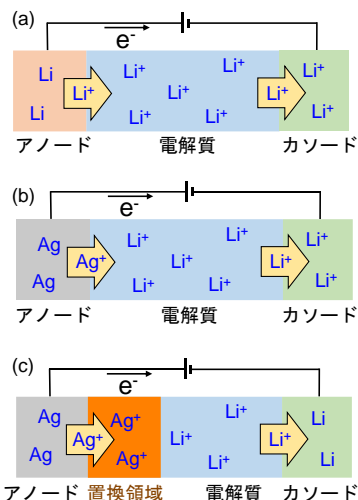


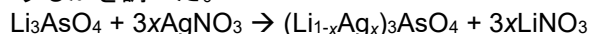
図 1 電気化学的陽イオン置換の原理の模式図。(a) Li<sup>+</sup>イオン電池の充電過程。(b,c) アノードを Ag<sup>+</sup>イオンを供給する物質に代えた場合に期待される挙動。

#### 4. 研究成果

##### (1) 電気化学的な陽イオン置換法の開発

図 2 に、350 °C、4 V で行った電気化学的陽イオン置換処理の前後の試料の XRD パターンを示す。処理前では、前駆体のエナジャイト型  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  と Ag 膜のピークのみが観察された。一方で、処理後には、緑色▼で示す新たなピークが、前駆体のピークの低角度側に現れた。このことは、より大きな格子定数を有する新たなエナジャイト型構造の相が生成したことを示唆する。Ag<sup>+</sup>の 4 配位構造によけるイオン半径は 1.00 Å であり、Li<sup>+</sup>のそれ (0.59 Å) よりも大きい。したがって、この相は、 $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  の Li サイトに Ag が固溶した固溶体、すなわち、 $(\text{Li}_{1-x}\text{Ag}_x)_3\text{AsO}_4$  であると推察される。図 3 に、XRD のピーク位置から求めた格子定数を示す。また、前駆体のエナジャイト型  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  と、第一原理計算から求めたエナジャイト型  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  の格子定数も示している。固溶体の格子定数が、両端の組成に基づいたベガード則に則ると仮定すると、得られた化合物の組成はおおよそ  $x=0.15$  と推察される。

対照実験として、このような固溶体下記に示すような熱力学的なイオン交換によって合成されるかを調べた。



Li : As = 1:1/3 として  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  粉末と  $\text{AgNO}_3$  粉末を混合し、350 °C で 5 日間加熱したところ、処理後の試料は  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  と金属 Ag のみであった。すなわち、イオン交換は全く生じていなかった。以上のことから、電気化学的な陽イオン置換を用いることで、従来の熱力学的な陽イオン置換では得られない化合物が合成できることが実証された。

##### (2) 第一原理計算を用いた熱力学的なイオン置換法の反応デザイン

表 1 に、第一原理計算により求めたイオン交換反応の  $\Delta H$  (kJ/mol) と、実験により調べたイオン交換の可否を示す。 $\Delta H$  が負 (もしくは正) と見積もられた反応は、いずれも実験的にイオン交換が進行した (しなかった)。例外として、 $\beta$ - $\text{NaGaO}_2 + \text{CuBr}$  (および逆の  $\beta$ - $\text{CuGaO}_2 + \text{NaBr}$ ) は、計算により求めた  $\Delta H$  の正負と実験結果が一致しなかったが、これは第一原理計算では 0 K における  $\Delta H$  を求めているからであろう。また、 $\beta$ - $\text{NaGaO}_2 + \text{AgCl}$  (および逆の  $\beta$ - $\text{AgGaO}_2 + \text{NaCl}$ ) は、一部のイオンが置換した固溶体 ( $\beta$ - $\text{Na}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaO}_2$ ) が生成した。これは、反応の  $\Delta H$  が小さくエンタルピー増大による利得 ( $-\Delta S$ ) が  $\Delta G$  を支配したためだと推察される。以上より、第一原理計算によってイオン交換の可否を簡便に、ほぼ正確に予測できることが示された。

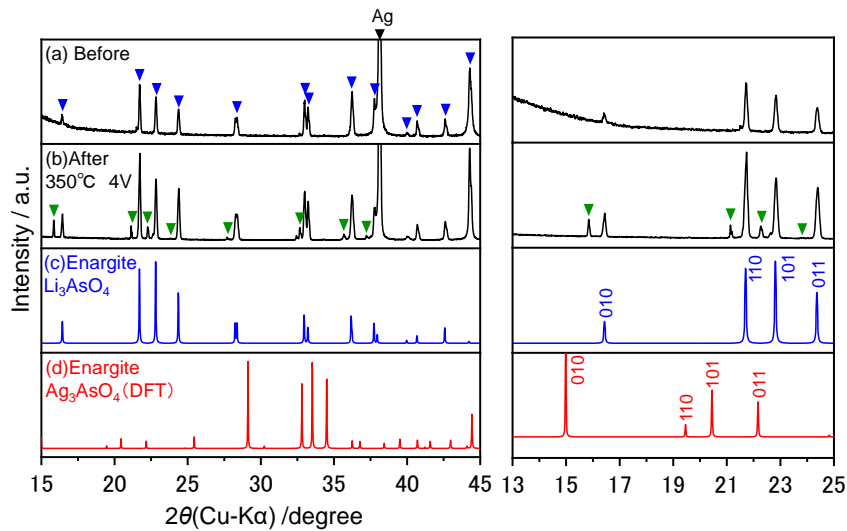


図2 (a,b) 350 °C、4V で電気化学的なイオン置換処理をする前後の試料の XRD パターン。(c) エナジャイト型  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  のパウダーパターン。(d) 第一原理計算を用いた構造最適化によって推測したエナジャイト型  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  のパウダーパターン。右は 13-25° の拡大図。

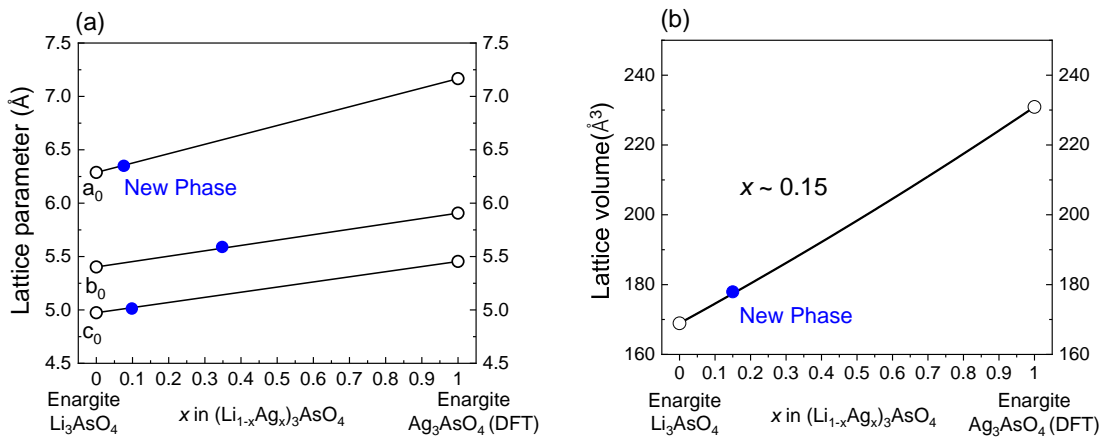


図3 エナジャイト型  $\text{Li}_3\text{AsO}_4$  および  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  の(a)格子定数、および(b)格子体積。また、それらの中でベガード則が成立すると仮定した場合に本研究で得られた固溶体の対応する組成。

表1 様々なイオン交換反応の  $\Delta H$  の計算値(kJ/mol)と、実験により検証されたイオン交換反応の可能性。なお、◎と×、★はそれぞれ、イオン交換可、不可、部分的イオン交換（固溶体生成）を示す。

Ion source Precursor	CuCl	CuBr	CuI	AgCl	AgBr	AgI	AgNO <sub>3</sub>	LiCl	LiBr	LiI	LiNO <sub>3</sub>	NaCl	NaBr	NaI	NaNO <sub>3</sub>
$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	-8.5 ◎	+3.5 ◎	+45.6 ×	+7.3 ★	+32.9 ×	+76.8 ×	-61.9 ◎	-59.7 ◎	-68.1 ◎	-72.4 ◎	-47.6 ◎	-	-	-	-
$\beta$ -LiGaO <sub>2</sub>	+51.2 ×	+71.6 ×	+118 ×	+67 ×	+101 ×	+149 ×	-14.3 ◎	-	-	-	-	+59.7 ×	+68.1 ×	+72.4 ×	+47.6 ×
$\beta$ -CuGaO <sub>2</sub>	-	-	-	+15.9 ×	+29.4 ×	+31.1 ×	-	-51.2 ◎	-71.6 ◎	-118 ◎	-	+8.5 ×	-3.5 ×	-45.6 ◎	-
$\beta$ -AgGaO <sub>2</sub>	-15.9 ◎	-29.4 ◎	-31.1 ◎	-	-	-	-	-67.1 ◎	-101 ◎	+149 ◎	+14.3 ◎	-7.3 ×	-32.9 ◎	-76.8 ◎	+61.9 ×

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Suzuki Issei, Kita Masao, Omata Takahisa	4. 巻 36
2. 論文標題 Designing Topotactic Ion-Exchange Reactions in Solid-State Oxides Through First-Principles Calculations	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 4196 ~ 4203
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.chemmater.3c03016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木一誓、小俣孝久
2. 発表標題 三元系ウルツ鉱型酸化物とイオン結晶のイオン交換反応
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年・年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木一誓
2. 発表標題 近赤外・可視光域に直接遷移型ギャップを有する三元系ウルツ鉱型酸化物
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年・年会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木一誓、小俣孝久
2. 発表標題 三元系ウルツ鉱型酸化物半導体におけるイオン交換反応
3. 学会等名 2023年 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木 一誓、小俣孝久
2. 発表標題 イオン交換を用いた準安定な三元系ウルツ鉱型酸化物の合成
3. 学会等名 連合年会2023 (第36回日本イオン交換研究発表会・第42回溶媒抽出討論会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木 一誓、小俣孝久
2. 発表標題 イオン交換を用いた準安定化合物の合成
3. 学会等名 2023年度 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木 一誓、鷲津 加子、喜多 正雄、小俣 孝久
2. 発表標題 -LiGaO <sub>2</sub> のイオン交換による太陽電池材料 -CuGaO <sub>2</sub> の合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2024年・年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東北大学 プレスリリース 『固体イオン交換反応の進行を計算科学で予測 ~太陽電池や燃料電池により適した新物質の探索を加速~』  <a href="https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2024/04/press20240418-03-ion.html">https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2024/04/press20240418-03-ion.html</a></p> <p>東北大学 プレスリリース 『Accelerating the Discovery of New Materials via the Ion-Exchange Method』  <a href="https://www.tohoku.ac.jp/en/press/accelerating_discovery_of_new_materials_via_ion_exchange_method.html">https://www.tohoku.ac.jp/en/press/accelerating_discovery_of_new_materials_via_ion_exchange_method.html</a></p>
---

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
研究 分 担 者	小俣 孝久  (Omata Takahisa)  (80267640)	東北大学・多元物質科学研究所・教授    (11301)	

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