

令和元年5月20日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19166

研究課題名(和文) コロナ放電を用いた革新的イオン導入法の開拓と新物質合成

研究課題名(英文) Development of the method for innovative ion introduction using corona discharge and materials design

研究代表者

西井 準治(Nishii, Junji)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60357697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では固体電気化学を利用することで、新規物質の開発を行う。一般に電気化学は液相プロセスが主流であるが、近年多様な固体電解質が開発されており、固体電気化学においても様々なイオン種を取り扱うことが可能になっている。しかしながら、固体電気化学を用いた物質合成はまだまだ発展途上にあり、今後さらに研究を推進する必要がある。本研究では、我々が見出した新手法により、カチオンだけでなく、アニオンの制御にも成功しており、これらの知見は、従来の合成手法では得られない様々な新規物質の開発を可能にするものと期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、固体電気化学を利用し、目的とするイオンをナノ空間材料に導入するためのプロセスの構築と、それを利用した新物質の合成を目指している。これは、従来のプロセスでは得ることが難しい熱力学的に準安定な物質の合成に有効であり、これまでに例のない物質合成手法である。本研究の実施によって、材料探索研究における新しいプロセスが提供され、材料科学の新たな展開が期待される。特に、イオン電池の電極材料や超伝導材料、熱電材料などのエネルギー問題に直結する材料研究に対して、その根幹を支える戦術となる可能性を秘めている。

研究成果の概要(英文)：The new synthesis method utilizing solid-state electrochemistry was developed in this research. Although an electrochemical method has been advanced in the field of liquid phase so far, the recent development of solid electrolytes makes it possible to control and treat various ions in a solid phase. However, the synthesis methods using solid-state electrochemistry are still under development. Further investigation is necessary for the material synthesis. In this research, we have successfully controlled not only cations but also anions in the solid electrolytes by using our original method. This achievement will bring us the various thermodynamically metastable compounds, which have not been obtained by conventional synthesis methods.

研究分野：無機材料合成

キーワード：固体電気化学 無機材料 イオン伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでに、申請者らは、プロトン伝導ガラスの合成研究を進めており、 H_2 ガス雰囲気下で数 kV の電圧を印加した針電極の先端に発生する微弱なコロナ放電によって、リン酸塩ガラス中に含まれる Na^+ を H^+ に置換する手法を見出している。IR スペクトルや EDS による組成分析等を駆使し、置換メカニズムを詳細に解析したところ、ガラス中に侵入した H^+ が Na^+ のサイトに入って OH 基を形成し、 Na^+ はカソード側へ排出されることが分かった。このような高電圧勾配に沿った 1 方向の置換は、複数枚のガラスを重ねても全く同じように進行した。すなわち、コロナ放電を用いた本手法による処理は、単なる H^+ の導入プロセスではなく、異なる種類のイオンを含む様々な材料を重ねた状態でも、アノード側の材料からカソード側の材料へとイオンを移動させることが可能である。このメカニズムを利用し、申請者らはアルカリ金属イオン (Li, Na, K) を含有するリン酸塩ガラスを、単結晶遷移金属ダイカルコゲナイド TaS_2 と重ね、 TaS_2 にアルカリ金属イオンのインターカレーションを試みた。処理後の試料の XRD 測定から、導入されたアルカリ金属のイオン半径の大きさに応じて、(001) 面に対応する XRD ピークが低角にシフトしていることを確認した。 TaS_2 は層状物質であることから、この結果は各種イオンが結晶層間に導入され、c 軸方向に伸長したことを意味している。このような反応は上記の遷移金属ダイカルコゲナイドとアルカリ金属イオンの組み合わせに限らず、様々なナノ空間材料と種々のイオンの組み合わせにおいても実現し、新規物質を生み出す可能性を秘めている。本研究は、このメカニズムがどのような物質系に適用可能か検討し、この新手法をより汎用的な材料に適用するための研究開発を行うものである。

2. 研究の目的

本研究ではまず、アルカリ金属イオンと同様に、一価カチオンである Ag や Cu イオンの制御を試みる。また多価数イオンの制御、アニオンの制御についても検討し、様々な物質へのインターカレーション、イオン交換を実証することで、革新的な新規手法としての開発を進める。

3. 研究の方法

(1) Ag, Cu イオンの導入

本研究では、単結晶 TaS_2 に遷移金属イオン (Cu, Ag) の導入を試みる。Cu と Ag のイオン源として、高いイオン伝導特性を有する CuI 及び AgI を選定し、図 1 に示される装置を使用してイオン導入を試みた。印加電圧、処理温度等を調整し、 TaS_2 へのイオン導入の最適条件を模索した。得られた試料の構造および組成は XRD、EDS を用いて評価した。

(2) ヒドリドを利用したアニオンの制御

図 1 に示される装置では針状電極に正電圧を印加することで、プロトンを生成するが、逆バイアスを印加することで、ヒドリドの生成が期待される。これを利用したアニオンの制御を試みた。イオン源にはフッ素イオン伝導特性が知られる CaF_2 を利用した。

(3) 多価数イオンの導入

近年、新規固体電解質の開発が進み、固体中を伝導するイオン種は 48 種類に上る。その中でも Mg イオン伝導は多くの材料が報告されており、 $MgFeSiO_4$ や $Mg_{0.35}(Zr_{0.85}Nb_{0.15})_2(PO_4)_3$ をイオン源として用いて、Mg イオンの導入についても検討した。

4. 研究成果

(1) Ag, Cu イオンの導入

Cu、及び Ag イオンのインターカレーションでは、イオン源からのイオン供給量と単結晶のイオン拡散量の大小関係が重要となることを見出した。イオン供給量は回路に流れる電流値に対応し、イオン拡散量は温度の関数である。そのため、印加電圧と処理温度を調整することで、この関係を制御できるが、試料の大きさや界面での接触具合によっても変化するため、調整が難しいパラメータである。

図 2 に処理温度 200、電流量 20 μA で Cu イオンを TaS_2 にインターカレーションした場合の XRD 測定結果、および CuI と TaS_2 の界面の写真を示す。 CuI との界面つまり上面には、Cu イオンが導入されて、(001) 面の XRD ピークが低角にシフトしている。しかし、下面では、全く変化が見られていな

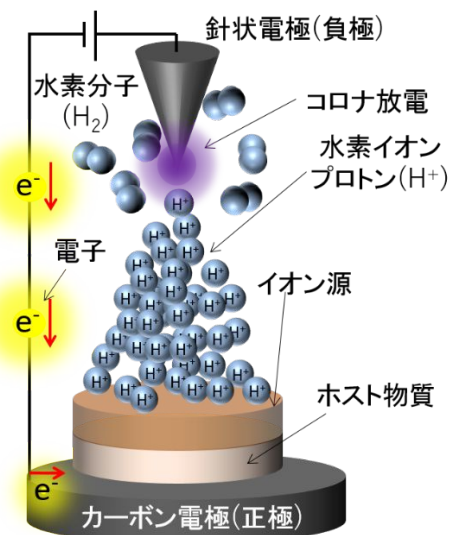


図 1. イオン導入装置の模式図

CuI のイオン供給量 $>$ TaS_2 のイオン拡散量の場合

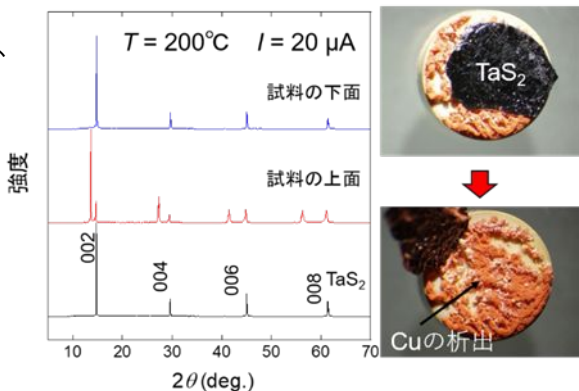
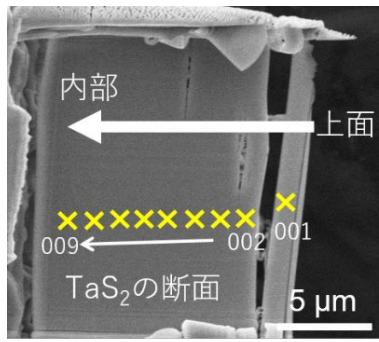


図 2. XRD 測定結果、およびイオン源と試料の界面における Cu の析出



	Cu	Ta	S
001	21.26	31.18	47.55
002	22.64	31.99	45.37
003	22.01	32.38	45.61
004	21.30	32.31	46.39
005	20.54	32.56	46.89
006	19.78	32.72	47.5
007	18.59	32.63	48.78
008	16.07	34.14	49.79
009	12.79	34.72	52.49

図3. FIBにより切り出したTaS₂の断面とEDS分析

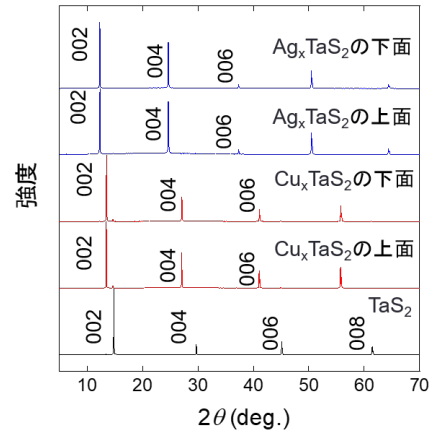


図4. Ag_xTaS₂, Cu_xTaS₂のXRD測定結果

これは、試料とイオン源の界面に析出した大量のCu金属がCuIとTaS₂を隔て、イオンの導入を妨げたためである。この試料を上面から15 μm程度の深さまでFIBで切り出し、得られた断面をSEMおよびEDSで測定した結果を図3に示す。Cu濃度は、試料内部で急激に減少しているが、最表面ではほぼ固溶限界に達していることが確認された。試料の最表面が固溶限界に達すると、それ以上のCuイオン導入は進行しないため、供給されたCuイオンは金属となって析出することとなる。一旦析出が始まると、CuIから供給されるイオンは析出したCu金属から電子を受け取り、さらに金属析出が加速する。このため、イオン導入の進行が止まるものと考えられる。そこで、イオン源からのイオン供給量が単結晶のイオン拡散量よりも十分に小さい状態を形成するように、処理温度を350まで上げて、電流値を10 μAまで減少させた。この場合、CuイオンとAgイオンがTaS₂の下面まで均質に導入され、良質な層間化合物が得られることを確認した(図4)。本手法により、処理条件を調整することでアルカリ金属イオンだけでなく、遷移金属イオンにおいても、良質な単結晶試料を得ることに成功した。

また、本研究により、上記の知見が得られたことで、TaS₂の多形構造(4Hb-TaS₂)にインターカレーションし、2層ごとにAgイオンが挿入されたステージ構造有する物質の合成に成功している。さらに1次元繊維状の構造を有する遷移金属トリカルコゲナイド(ZrTe₃)へのAgおよびCuイオンのインターカレーションにも成功し、得られたこれらの新規物質が低温で超伝導を発現することを見出している。

(2)ヒドリドを利用したアニオンの制御

蛍石構造を有する材料(CaF₂, SrF₂, BaF₂, SrCl₂, PbF₂等)は、欠陥サイトを一価アニオンがホッピングすることで高いイオン伝導特性が知られている。本研究では、CaF₂をイオン源として、ヒドリドの照射を試み、フッ素イオンの排出を確認することに成功した。図5はCaF₂にヒドリドを照射した際のEDS測定の結果を示している。ヒドリドを照射した領域では、極端にフッ素イオン濃度が減少していることが確認される。すなわち、H⁺とF⁻のイオン交換が行われたものと予想される。現状では、表面に形成されるCaH₂が大気中で不安定であるため、生成物の構造を確認するには至っていない。しかしながら、逆バイアスの印加に伴いヒドリドを生成・照射し、固体電解質中のアニオンが制御できるという知見を本研究により、初めて見出した。

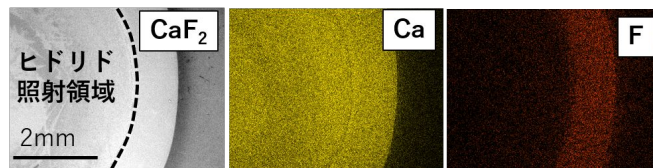


図5. CaF₂へのヒドリド照射

(3)Mgイオンの導入

イオン源としてMgイオン伝導が知られているMgFeSiO₄およびMg_{0.35}(Zr_{0.85}Nb_{0.15})₂(PO₄)₃を用いて、TaS₂へのMgイオン導入を試みた。どちらの場合も図6に示されるように、XRD測定から処理後の試料のピークシフトを観測した。しかしながら、EDS測定からはMgが検出されず、NaやKを検出したこれは、試料内部に不純物として混入している一部の二価カチオンがプロトンによって、上記のMgイオン伝導体から取り出されたものと予想される。本研究結果から、2価以上のイオンに関しては、1価カチオンであるプロトンによるイオン交換は難しいものと予想される。

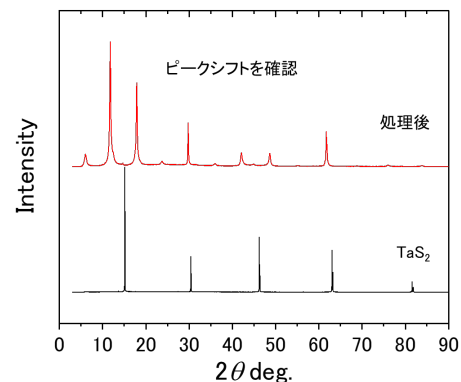


図6. Mgイオン伝導体を用いた場合のXRDピークの変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Daisuke Sakai, Kenji Harada, Hiroyuki Shibata, Keiga Kawaguchi, Junji Nishii: “Surface relief hologram formed by selective SiO₂ deposition on soda-lime silicate glass”, *PLOS ONE*, 14: e0210340 (2019) 査読有

DOI: 10.1371/journal.pone.0210340

M. Fujioka, N. Kubo, M. Nagao, R. Msiaka, N. Shirakawa, S. Demura, H. Sakata, H. Kaiju and J. Nishii: “Superconductivity in Ag_xTaS₂ single crystals with stage structure obtained via proton-driven ion introduction.”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 126(12): 963-967 (2018) 査読有

DOI: 10.2109/jcersj2.18148

M. Fujioka, C. Wu, N. Kubo, G. Zhao, A. Inoishi, S. Okada, S. Demura, H. Sakata, M. Ishimaru, H. Kaiju and J. Nishii: “Proton-Driven Intercalation and Ion Substitution Utilizing Solid-State Electrochemical Reaction”, *J. Am. Chem. Soc.*, 139: 17987-17993 (2017) 査読有

DOI: 10.1021/jacs.7b09328

〔学会発表〕(計 13件)

藤岡 正弥, 海住 英生, 西井 準治: 「固体電気化学によるイオン制御とナノ空間の利用」, 日本金属学会 2019 年春季 (第 164 回) 講演大会、東京電機大学、Japan (2019-03)

藤岡 正弥, 佐藤 賢斗, 海住 英生, 西井 準治: 「固体電気化学を利用した物質合成」, 日本セラミックス協会 2019 年年会、工学院大学、Japan (2019-03)

佐藤 賢斗, 藤岡 正弥, 長尾 雅則, 海住 英生, 西井 準治: 「固体電気化学反応を利用した遷移金属カルコゲナイド層間化合物の合成」, 化学系学協会北海道支部 2019 年冬季研究発表会、北海道大学、Japan (2019-01)

K. Sato, M. Fujioka, M. Nagao, H. Kaiju and J. Nishii: “Synthesis of intercalation compound Ag_xZrTe₃ by a topotactic reaction based on solid state electrochemistry”, The 19th RIES-HOKUDAI International Symposium, Jozankei View Hotel, Japan (2018-12)

M. Fujioka: “New method for intercalation and ion exchange utilizing solid state electrochemical reaction”, 28th International Conference and Expo on Nanosciences and Nanotechnology, Barcelona, Spain (2018-11)

佐藤 賢斗, 藤岡 正弥, 長尾 雅則, 海住 英生, 西井 準治: 「固体電気化学を用いたトポタクティック反応による Ag_xZrTe₃ の合成と超伝導の発現」, 平成 30 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、日本大学工学部 (郡山市) Japan (2018-11)

藤岡 正弥, 海住 英生, 西井 準治: 「固体電気化学によるイオン制御とイオンビームへの応用」, 第 7 回アライアンス若手研究交流会、東北大学 片平キャンパス、Japan (2018-11)

藤岡 正弥: 「固体電気化学を用いたイオン制御による物質合成と応用展開」, CUPAL 若手研究者研究発表会、島津製作所 基盤技術研究所、Japan (2018-10)

藤岡 正弥, 久保 直紀, 出村 郷志, 坂田 英明, 足立 伸太郎, 高野 義彦, 海住 英生, 西井 準治: 「ステージ構造を有する Ag_xTaS₂ の超伝導特性」, 第 79 回応用物理学会 秋季学術講演会、愛知県 名古屋国際会議場、Japan (2018-09)

M. Fujioka, C. Wu, N. Kubo, K. Sato, H. Kaiju and J. Nishii: “Topotactic Reaction using Solid State Electrochemistry”, 日本材料科学会 第 4 回 マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会 3rd Workshop on Novel Superconducting materials and biomimetic processes 2018, 北海道大学、Japan (2018-09)

久保 直紀, 藤岡 正弥, 海住 英生, 西井 準治: 「イオン導入量を制御した Ag_xTaS₂ の結晶構造及び電気磁気特性の評価」, 第 53 回応用物理学会北海道支部学術講演会、北海道大学、Japan (2018-01)

藤岡 正弥, 白川 直樹, 長尾 雅則, 久保 直紀, 海住 英生, 西井 準治: 「プロトン駆動イオン導入法を用いた Ag_{1/5}TaS₂ の結晶構造と超伝導特性」, 第 65 回応用物理学会 春季学術講演会、東京 (早稲田大学西早稲田キャンパス)、Japan (2018-03)

藤岡 正弥, 久保 直紀, 海住 英生, 西井 準治: 「イオン導入における新手法を用いた物質合成」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場・国際センター・福岡サンパレス、Japan (2017-09)

〔図書〕(計 1件)

藤岡 正弥, 出村 郷志, 猪石 篤: 「インターカレーションおよびイオン交換の新展開」, セラミックス, 53(6): 378-381 (2018)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1件)

名称: METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING INTERCALATION SUBSTANCE, AND METHOD AND

DEVICE FOR MANUFACTURING ION EXCHANGE SUBSTANCE

発明者：M. Fujioka, J. Nishii, H. Kaiju

権利者：Hokkaido University

種類：特許

番号：PCT/JP2017/016263

出願年：2017

国内外の別： 外国

〔その他〕

ホームページ

<http://nanostructure.es.hokudai.ac.jp/>

○プレスリリース

北海道大学「イオンのビリヤードで新しい物質を開発 ～プロトン駆動イオン導入法 (PDII)～」よ、2017年11月17日

○報道

Chem-Station「イオンのビリヤードで新しい物質を開発する」2017年12月26日

最新新闻网「“离子台球”法催生新型材料制备技术」2017年11月27日

搜狐公众平台 - 科技「“离子台球”法催生新型材料制备技术」2017年11月27日

マイナビニュース「"イオンのビリヤード"で新材料の開発へ - 北大、新たな物質合成技術
を確立」2017年11月22日

excite. ニュース「"イオンのビリヤード"で新材料の開発へ - 北大、新たな物質合成技術
を確立」2017年11月22日

SpaceDaily.Com「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11月
21日

中国光学期刊网「“离子台球”法催生新型材料制备技术」2017年11月21日

ChemEurope.com「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11
月21日

ScienceDaily「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11月18
日

ScienceNewsline「'Ion billiards' Cue Novel Material Synthesis Method」2017年11
月18日

Solid State Technology - Blog「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」
2017年11月18日

Phys.org「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11月17日

Nanowerk「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11月17日

ResearchSEA「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11月17
日

EnvironmentGuru「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11月
17日

EurekaAlert!「'Ion billiards' cue novel material synthesis method」2017年11月17
日

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：海住 英生

ローマ字氏名：(KAIJU, Hideo)

所属研究機関名：北海道大学

部局名：電子科学研究所

職名：准教授

研究者番号(8桁)：70396323

(2)研究分担者

研究分担者氏名：藤岡 正弥

ローマ字氏名：(FUJIOKA, Masaya)

所属研究機関名：北海道大学

部局名：電子科学研究所

職名：助教

研究者番号（8桁）：40637740

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、研究者個人に帰属されます。