

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04749

研究課題名（和文）層状複水酸化物を前駆体とする導電性Mg-Al酸化物固溶体を利用したデバイスの開発

研究課題名（英文）Development of Devices using electro conducting Mg-Al oxide using Layered double hydroxide as a precursor

研究代表者

園山 範之（Sonoyama, Noriyuki）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：50272696

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：Mg-Al酸化物固溶体を還元焼成する時に、酸素脱離・電子導入を誘起し、本来絶縁体であるMg-Al酸化物に導電性を付与させることを目的として以下の様な研究を行った。

1. Mg-Al LDH焼成体の構造の解析およびMg-Al LDH焼成体の酸化物イオン導電性の調査を行った。LDH焼成体は、MgOに比べバンドギャップの減少が観測された。また、わずかながら高温領域においてイオン導電性が認められた。

2. LDH焼成体の電子状態計算：Mg-Al LDH焼成体の電子状態計算を固溶体計算を精密に行うことが出来るSPR-KKR法を用いて計算した。その結果、計算でもAl添加によるバンドギャップの低下が再現された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

欠陥導入と電子注入による、本来絶縁体である金属酸化物のバンドギャップ低下、導電性付与法の開発を行った。本研究が完成すれば、安価な半導体材料等の新材料開発が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The following research was conducted with the aim of inducing oxygen vacancy and electron introduction when reducing and firing a solid solution of Mg-Al oxide to induce conductivity to Mg-Al oxide, which is originally an insulator.

1. The structure of the Mg-Al LDH fired body was analyzed and the oxide ion conductivity of the Mg-Al LDH fired solid solution was investigated. A reduction in the bandgap was observed in the LDH calcined product compared to MgO. In addition, ionic conductivity was observed in a slightly high temperature region.

2. Calculation of the electronic state of the LDH fired body: The electronic state of the Mg-Al LDH fired body was calculated using the SPR-KKR method, which can accurately calculate the solid solution. As a result, the reduction of the bandgap due to the addition of Al was reproduced in the calculation.

研究分野：固体化学

キーワード：複合金属酸化物 層状複水酸化物 固溶体 バンドギャップ低下 SPR-KKR法

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

IT、スマートフォンの急速な普及、近年生じた電気自動車への変換の必要性から様々な電子デバイス、エネルギーデバイスの低価格化、省資源化が急速に求められつつある。

アルミニウムイオンは埋蔵量が多く、金属として利用するためには熔融電解プロセスが必要のため高価な一方、無機イオンとして利用する場合は低価格で資源量が豊富な元素である。しかし、酸化物であるアルミナは絶縁体のため、電子デバイス材料に用いることは出来ないため用途が限られる。

2002年に細野らは、CaとAlを含む酸化物をチタン分存在下の真空雰囲気下で焼成することにより、透明な電子導電体が得られることを報告した。[Hayashi et al., *Nature* **419**, 462 (2002)] これまで絶縁体と考えられていたアルミニウム酸化物の電子導電性を見出した画期的な研究であるが、現在までのところ実用化には至っていない。この様なワイドバンドギャップ金属酸化物に導電性を持たせるための手段が得られると、安価な半導体等の新規材料開発の手掛かりとなる。しかし詳細な方法については未だ明らかではない。

2. 研究の目的

本研究の目的を以下に示す。

1. 還元 Mg-Al 酸化物の構造の精密化と電子状態解明

層状複水酸化物の減圧焼成により得られた試料の構造を X 線回折により精密化する。同時に XAFS 測定からイオンの電子状態と局所構造を解明し、電子導電機構を明らかにする。

2. 還元 Mg-Al 酸化物の組成と構造の最適化

組成比を変えて合成した LDH を用いて還元 Mg-Al 酸化物の構造と電子導電性の相関を明らかにする。組成中の Al の量が増加するに従い、陽イオン欠損量、酸素脱離量ともに増加すると期待されるため、その構造、酸素欠損量、電子導電性の関係性を明らかにする。

3. LDH 還元焼成体のデバイス材料特性評価

多くの種類の金属イオンを含有可能な LDH を利用し、Ni など構成金属を変えた LDH を元に試料を合成し、組成・物性の最適化を行うことで透明導電体、燃料電池正極材料等のデバイス材料への適用を試みる。

3. 研究の方法

1. Mg, Al の比率を変化させて還元焼成した Mg-Al LDH の構造と電子状態の解析

Mg-Al LDH を Mg, Al の比率を変化させて合成する。焼成した試料の陽イオン欠損量は Al の比率の増加とともに増えるため、還元焼成中に生じる酸素脱離量も増加すると期待できる。得られた試料の X 線回折測定を行い、構造を精密化すると同時に、XAFS 測定からアルミニウム、酸素の電子状態変化を明らかにする。以上の得られた知見を基に、電子導電機構を推定する。

2. 構成イオンを変えて合成した試料の構造・物性変化と電子状態との相関の解明

LDH は多くの種類の二価イオンと三価または四価イオンを用いて合成することができる。これらの多くの焼成体からも還元焼成により電子導入可能な物質が存在していると期待できる。そこで様々な組み合わせの二価イオン (Ni 等)、三価または四価イオンを用いて LDH を作成し、還元焼成により酸素脱離可能な試料の探索を行う。得られた酸素脱離試料の構造・電子状態を回折法と XAFS 測定を用いて明らかにし、同時に電子導電性を評価して、構造・電子状態と物性の相関を明らかにする。

3. 透明導電体、SOFC 正極材料としての物性評価と最適化

上記の過程で見出した材料と構造と物性に関する知見を駆使して、新たな電子デバイス、電気化学デバイス材料の開発を行う。具体的には最初の応用分野を透明導電体材料と SOFC 正極材料と定め、それぞれ以下の様な過程を経て材料開発を行う。

透明導電体材料：探索した物質から電子導電性の優れたものを選び、導電性の更なる改善を目指してドーピング等を行う。並行して LDH 薄膜をゾルゲル法により作成し、真空焼成することにより導電性薄膜を安価に作成する方法を開発する。

SOFC 正極材料：SOFC 正極材料には、電子及び酸化物イオン導電性、酸素還元触媒活性が求められるが、高温において隣接する電解質との反応性などの問題点が知られている。本研究で作成する試料は電子導電性を有し、多くの酸素欠損も有するため酸化物イオン導電性も有すると期待できる。また、反応性の低いイオンから構成されるため固体電解質とのマッチングに優れている。そこで探索した試料の酸化物イオン導電性を評価し、優れた試料の表面に高い触媒活性を有する金属をドーピングする。これにより、安定性・活性ともに優れた正極が得られると期待できる。

4. 研究成果

Mg-Al 酸化物固溶体を還元焼成する時に、酸素脱離・電子導入を誘起し、本来絶縁体である Mg-Al 酸化物に導電性を付与させる。この材料の電子、電気化学材料への展開を目的として以下の様な研究を行った。

Mg-Al LDH 焼成体の構造の解析および酸素の電子状態を調べる為に酸素 K 端の XAFS 測定を行った。Mg と Al の組成を変化させて合成した試料では、XRD パターンには変化が見られなかったものの、ピーク位置がアルミニウム濃度の増加と共に低角側にシフトし、固溶体の形成を示唆した。また、TG の測定結果では、真空下で測定した系の方が大きな質量減少を示したことから焼成中の酸素脱離量が焼成雰囲気により影響を受けることが示唆された。酸素 K 端の XAFS では、吸収端付近 530 eV 近くの吸収が変化し、真空焼成の試料に特有の吸収肩が現れた。この現象は焼成により酸素の電子状態が変化していることを意味している。

上記の結果を基に、Mg-Al LDH 焼成体の酸化物イオン導電性の調査を行った。LDH を 400 から 600°C で焼生後、成型して、常温から 800°C での導電率を検討した。200°C 以下の低温領域では、高い導電性を示すものの、時間と共に導電率が減少したため、低温領域での導電性は焼成体が大気から吸収した水分に由来するものと考えられる。高温領域でも低いながらも導電性は観測されたため、酸化物イオン導電性を有している可能性はあるが、焼結性が低く、密度の高い試料が得られないことから、燃料電池電解質への応用は困難であると思われる。

Mg-Al LDH 焼成体の電子状態計算：上記の結果から得られた示唆を確認する目的で Mg-Al LDH 焼成体の電子状態計算を行った。Mg-Al LDH 焼成体は、岩塩というシンプルな構造を有しているが、カチオンサイトには Mg と Al、さらに陽イオン欠陥がランダムに分布している。固溶体計算を精密に行うことが出来る SPR-KKR 法を用いて計算を行った。その結果、MgO にアルミニウムを導入するとバンドギャップが大きく減少することが確認できた。この状態から更に酸素欠損を導入してゆくと、不純物準位が形成されていった。このバンドギャップ変化は実際に測定した吸収スペクトルの変化とよく一致し、定性的に実験結果を説明することが出来た。次に Ni-Al LDH 焼成体の電状態検査を行った。LDH 焼成体は、シンプルな岩塩構造を有しているが、カチオンサイトには Ni と Al、さらに陽イオン欠陥がランダムに分布している。この試料について固溶体計算を精密に行うことが出来る SPR-KKR 法を用いて計算を行った。その結果、Mg-Al LDH では MgO にアルミニウムを導入するとバンドギャップが大きく減少することが確認できたが、Ni-Al LDH 焼成体では、アルミニウムを導入してもバンドギャップの変化は観測されなかった。これは、紫外可視吸収測定によるバンドギャップ測定の結果とも一致している。以上の結果より、岩塩型金属酸化物へのアルミニウム導入の効果は、母体の金属イオンの種類に依存することが明らかになった。

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 Noriyuki Sonoyama, Keita Takagi, Satoshi Yoshida, Tomoki Ota, Patrick Kimilita Dedetemo, Yoshitaka Ogasawara,	4. 巻 186
2. 論文標題 Optical properties of the europium (II) and (III) ions doped metal oxides obtained from sintering layered double hydroxides, and their fine structures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 105440
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.clay.2020.105440	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 A. Koide, M. Eguchi, N. Komiya, J. Kogo, N. Sonoyama, K. Niki	4. 巻 -
2. 論文標題 XANES analysis for cation-vacancy distribution induced by doping Al ions in transition-metal-oxide anodes of lithium battery	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Radiation Physics and Chemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.radphyschem.2019.02.013	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8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 N. Sonoyama, S. Yoshida, T. Inaba, A. Nakayabu
2. 発表標題 Reaction Mechanism of Layered Double Hydroxide as the Cathode Material of Nickel Secondary Battery
3. 学会等名 Euroclay2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. i Sonoyama, T. Ota, S. Yamada
2. 発表標題 Synthesis and Electrochemical Properties of Layered Double Hydroxide Coated Electrodes Fabricated by Electrodeposition Method
3. 学会等名 Euroclay2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 園山範之、稲葉崇、吉田怜史
2. 発表標題 Mn-AI系層状複水酸化物のニッケル二次電池正極材料としての電気化学特性
3. 学会等名 第 63 回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口弦希、園山範之
2. 発表標題 反応性アニオンの導入によるMgAl系層状複水酸化物の水酸化物イオン導電性改善
3. 学会等名 第 63 回粘土科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大田 知輝・園山 範之
2. 発表標題 層状複水酸化物焼成体の光学特性
3. 学会等名 第38回固体・表面光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口弦希、園山範之
2. 発表標題 反応性アニオン導入による層状複水酸化物の水酸化物イオン導電性改善
3. 学会等名 2019年電気化学会 秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大田 知輝, 小笠原 佳孝, 二木 かおり, 小出 明広, 園山 範之
2. 発表標題 層状複水酸化物を前駆体としたNi ₂ -2xTi _x O ₂ のリチウム電池負極材料としての特性とXAFSによる構造解析
3. 学会等名 第21回XAFS討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 N. Sonoyama, A. Koide, Y. Ogasawara, T. Tsukada, S. Yoshida, K. Niki
2. 発表標題 Reaction Mechanism study of Al ³⁺ Ion Dissolved in Nano-size NiO Using ex-situ XAFS Measurement
3. 学会等名 17th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (国際学会)
4. 発表年 2018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
研究 分 担 者	今西 誠之 (Imanishi Nobuyuki) (20223331)	三重大学・工学研究科・教授 (14101)	

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
---------	---------