

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22544

研究課題名(和文) 固体電気化学に基づく熱力学的な制約を超えた新規酸素欠損量制御法の創製

研究課題名(英文) Control of oxygen deficiency beyond thermodynamic constraints using solid state electrochemistry

研究代表者

岩崎 秀 (Iwasaki, Suguru)

北海道大学・電子科学研究所・博士研究員

研究者番号：30888136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：強固なフレームワーク構造にイオン種が弱くトラップされた化合物群を対象として、イオン種のみを制御することで準安定相の合成を可能にする異方的イオン拡散制御(Anisotropic Ion Diffusion Control, ADC)法を開発した。これにより、Siのケージ状フレームワーク化合物 $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ のバルク単結晶からNaイオンの抜去に成功した。また、鉄系超伝導体として知られる複合アニオン層状化合物 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-d}$ からのOイオン抜去により超伝導転移温度を変調させることに成功した。今後、ADC法を用いた材料開発により、新規結晶相の発見につながると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、我々の身の回りには金属・半導体・絶縁体・磁性体・イオン伝導体といった様々な機能を有する材料が存在する。このような機能が我々の生活を豊かにする。したがって、我々の生活を豊かにするためには様々な機能性材料の開発が不可欠である。

本研究で開発された異方的イオン拡散制御(Anisotropic Ion Diffusion Control, ADC)法は機能性材料の新たな合成手法であり、今後、新規機能性材料が発見されていくと期待される。

研究成果の概要(英文)：This study developed Anisotropic ion Diffusion Control (ADC) method that enables the synthesis of metastable phase by controlling specific ion species in solid framework. Owing to ADC method, Na extraction from Na-Si clathrate ( $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ ) with cage-like framework of Si was achieved. Additionally, O removal from a mixed-anion layered compound  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-d}$ , known as iron-based superconductor, was also achieved, which resulted in modulating its superconducting transition temperature.

ADC method is expected to be a synthetic tool to discover novel compounds.

研究分野：材料科学

キーワード：異方的イオン拡散制御 化学ポテンシャル 固体電気化学 酸素欠損

### 1. 研究開始当初の背景

機能性材料としての酸化物はキャリア制御により絶縁体から良導体、さらには超伝導体へと劇的な電気伝導性の変化を示す。この中でも、銅酸化物系超伝導体のように、酸素原子が選択的に欠損し、酸素欠損が機能を決定する化合物群が存在する。このような化合物群では、目的とする機能の発現のために酸素欠損量を制御する必要がある。しかし、熱処理や酸素分圧制御による酸素欠損量制御では、目的相が分解しない温度以下で熱処理を行う必要があり、また、酸素分圧との熱力学的な平衡状態を超える制御が困難である。この手法では熱力学的な制約により制御範囲が限定される。熱力学的な制約を超え、酸素欠損量の制御範囲を拡張することができれば、機能を有効に引き出すことができる。以上のように、酸素欠損量が物性を大きく変化させる機能性酸化物群において、機能を最大限に引き出すために熱力学的な制約を超えた酸素欠損量の制御範囲に到達可能な手法が必要である。

本研究では、複合アニオン層状化合物  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  に焦点を当て、酸素欠損量制御を確立する。 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  は  $\text{Sr}_2\text{VO}_{3-\delta}$  層と FeAs 層が交互に積層した結晶構造(図 1)を有し、それぞれの層にアニオン( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{As}^{3-}$ )と磁性イオン( $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ )が一つずつ含まれていることから興味深い電子・磁気状態を示す[1]。酸素欠損量の制御技術を確立することで、 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の機能を有効に引き出すことが期待される。

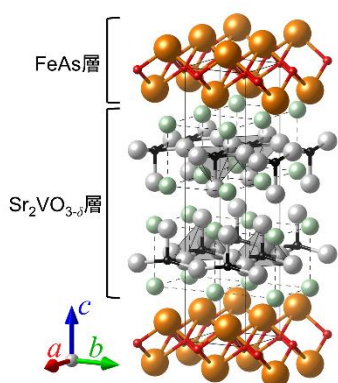


図 1  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の結晶構造。

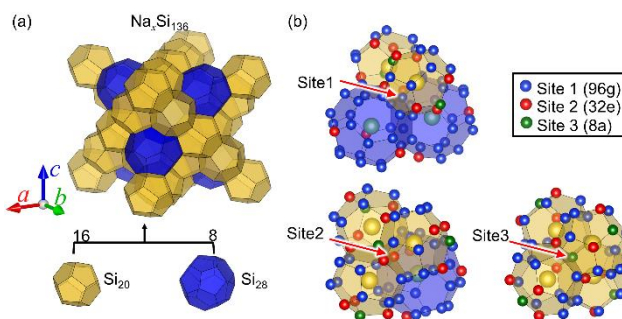


図 2 (a)  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  の結晶構造。 (b) Si の 3 つの異なるサイト。

### 2. 研究の目的

本研究は、酸化物の機能を決定づける酸素欠損量の制御技術を確立するとともに、酸素イオンのみならず他のイオン種の制御を実現する基盤技術を確立する。

### 3. 研究の方法

#### (I) 複合アニオン層状化合物 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の酸素欠損量制御

$\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の多結晶試料を固相反応により合成した。得られた試料をペレット化し、酸素イオン伝導体である  $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化  $\text{ZrO}_2$  (YSZ) の圧粉体に重ねた。この積層体を電極で挟みこみ、両端から 50 V の電圧を印加し、1 GPa の圧力下、550 °C で処理を行った。得られた試料の結晶相を X 線回折(XRD)により同定した。また、電気抵抗率を直流四端子法により測定した。

#### (II) 異方的イオン拡散制御(Anisotropic ion diffusion control, ADC)法の開発

(I) で用いた手法を酸素イオンに限らず他のイオン種にも適用可能な技術に発展させるため、Si のケージ状フレームワーク構造に Na イオンが内包された  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ (図 2)に着目し、 $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  からの Na イオン抜去を試みた。 $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  は近年 3 mm を超える大きさの単結晶の合成が可能になった[2-4]。 $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  から Na イオンを抜去することで得られる  $\text{Si}_{136}$  は直接遷移型バンドギャップ( $E_g$ )を有する半導体である[5,6]。さらに、Ge 置換により  $E_g$  を 1.2 eV から 2.0 eV まで変調することができると思われ[5]されており、Shockley-Queisser 理論において、(太陽光を用いた単接合型)光電変換素子に最適とされる  $E_g \sim 1.4$  eV[7,8]への変調が可能である。上記の理由から、 $\text{Si}_{136}$  は次世代光電変換材料として期待されている。

$\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  単結晶を Na イオン伝導体である  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  のペレット状に設置し、電極で挟みこんだ(図 3)。上下の電極間に 50 V を印加し、450 °C で処理を行った。得られた試料の結晶相を XRD により、また、Na の残留量をエネルギー分散型分光器(EDS)により評価した。さらに、単結晶の電気抵抗率を直流四端子法により測定した。また、イオン伝導体として用いた  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ペレットの試料側表面および断面を EDS により分析した。

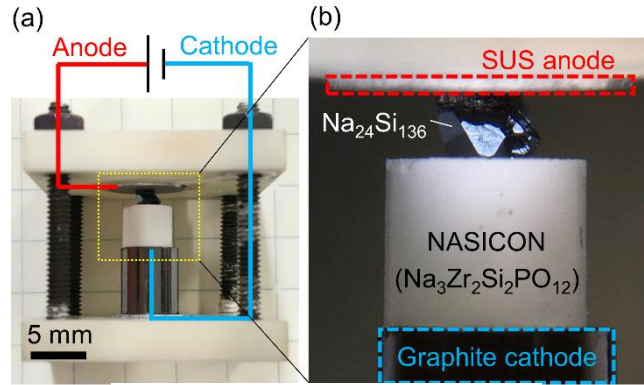


図3 ADC法のセットアップ。

#### 4. 研究成果

##### (I) 複合アニオン層状化合物 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ の酸素欠損量制御

仕込み組成で  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_3$  を合成し、その後、高圧電気化学処理(HPEC)と高圧処理(HP)の2種類の処理を施した。処理前の試料では  $\text{FeAs}$  および  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  が異相として観測された。HPEC 処理後の試料では  $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  が消失したものの、 $\text{FeAs}$  のピークは依然観測された(図4)。また、 $31^\circ$ 付近に新たなピークが観測された。このピークの結晶相は同定に至らなかった。HP 処理後の試料においても、 $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  が消失したが、 $\text{FeAs}$  のピークは依然観測された。 $\text{Sr}_2\text{VO}_4$  の消失は高圧印加の影響によるものと考えられる。超伝導転移温度( $T_c$ )の比較について、転移幅が広くなると  $T_{c\text{onset}}$  が高くなる傾向があるため、 $T_{c\text{zero}}$  で比較する。17.0 Kであった処理前の  $T_{c\text{zero}}$  は、HPEC 処理により 13.1 K、また、HP 処理により 6.86 K へと変化した(図5)。HPEC 処理および HP 処理により酸素欠損量に変化したことを示唆する。また、電気化学的な処理の有無による差が認められた。より詳細な議論を行うためには、異相を抑制する HPEC 処理の条件を検討し、Tojo らによる格子体積と酸素欠損量の関係[1]から酸素欠損量を考慮した比較検討を行う必要がある。

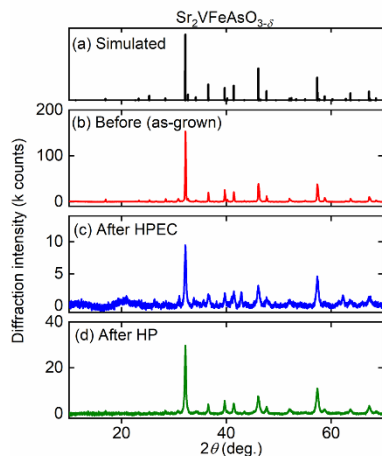


図4  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の処理前・HPEC 処理後・HP 処理後の XRD パターン。

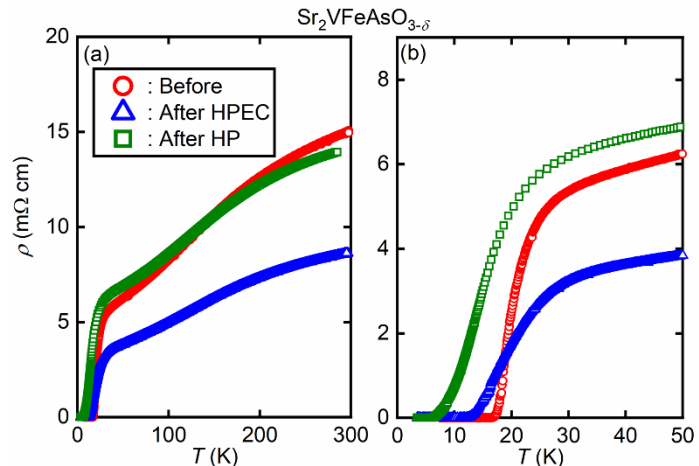


図5  $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$  の処理前・HPEC 処理後・HP 処理後の電気抵抗率( $\rho$ )の温度( $T$ )依存性。

##### (II) ADC 法の開発

Si のケージ状構造を有する  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  から ADC 法により Na イオンの抜去を試みた。ADC 法により得られた試料の表面に析出物は観測されず、断面における Na イオンは均一に分布していた(図6)。比較対象として、従来多結晶体に行われていた真空アニールで処理した場合、試料の表面には白色の Na 化合物が観測された。また、断面における Na イオンは表面から  $150 \mu\text{m}$  では Na 量が減少していたものの、中心部では Na が多く観測された。次に、ADC 法により得られた試料の深さ方向の断面における Na 分布と残留量を評価した(図7)。いずれの断面でも Na は均一に分布しており、残留量( $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  における  $x$ )は 2.6 未満であり、平均で 2.4(2)と、標準偏差が低く定量的にも均一な Na 分布であることが明らかになった。この試料の XRD 測定から  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  における Si の母構造を保持したまま Na が抜去されたことが明らかになった(図8(a,b))。電気抵抗率の測定によると、ADC 法による処理前では金属的な挙動であったのに対し、処理後では半導体的であった(図8(c))。



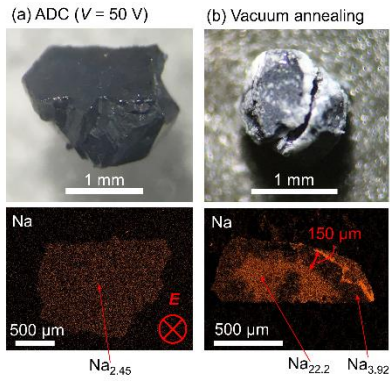


図6 (a) ADC 法および(b)真空アニールによる Na 抜去後の試料の光学写真と Na マッピング。

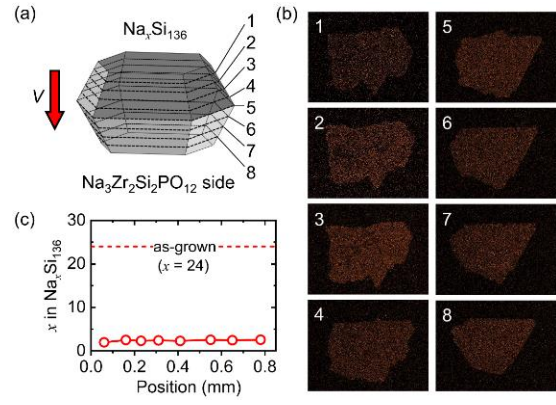


図7 ADC 法により得られた試料の断面における Na マッピングと組成分析結果。

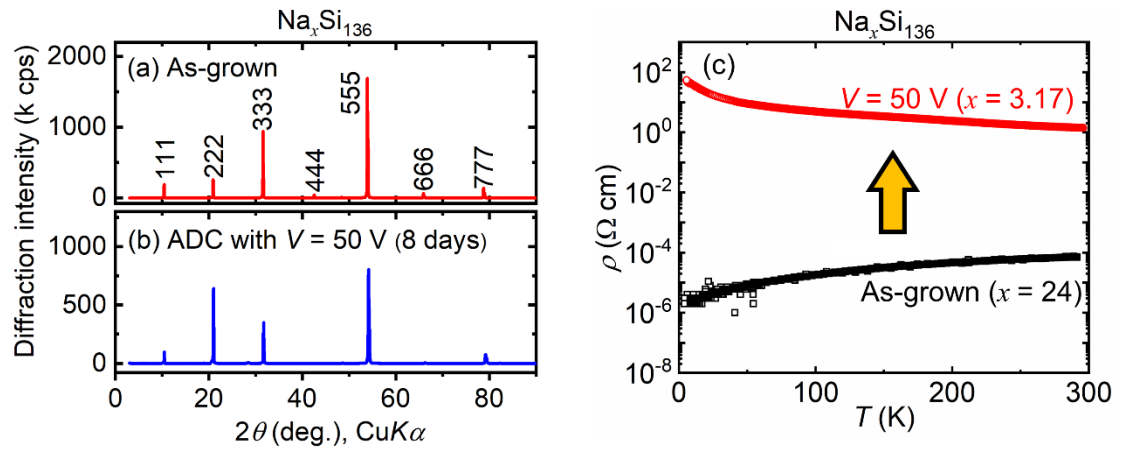


図8 ADC 法による処理前後の(a,b)XRD パターンと(c)電気抵抗率の温度依存性。

次に、ADC 法における Na 抜去のメカニズムを明らかにするため、 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ペレットの試料側表面および断面を EDS により分析した(図9)。試料が接触していた部分は、周りの部分に比べて Na 量が大きく減少していた。さらに、断面において、表面近傍では Na 量が減少した Na 欠乏層が観測された。このとき、 $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  から Na イオンがイオン伝導体に放出される駆動力について、ADC 法による処理前は金属的な振る舞いであったことを考慮すると、 $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  には電圧がほとんど印加されない。したがって、イオン伝導体の Na 欠乏層と  $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$  の間の Na における化学ポテンシャルの差( $\Delta\mu$ )が Na イオン拡散の駆動力であると考えられる。

以上のイオン拡散の駆動力印加の重要性に加え、 $450^\circ\text{C}$  という高温での処理の意義を明らかにするため、Nudged elastic band (NEB)法による Na イオン拡散の活性化エネルギー( $\Delta G$ )を評価した。 $450^\circ\text{C}$  において、イオンが拡散するためには、 $\sim 0.4\text{ eV}$  以下の  $\Delta G$  である必要がある[9]。 $\text{Na}_{23}\text{Si}_{136}$  における Na のイオン拡散では、 $\text{Si}_{20}\text{-Si}_{20}$  間・ $\text{Si}_{20}\text{-Si}_{28}$  間・ $\text{Si}_{28}\text{-Si}_{28}$  間の3種類の Si のケージ間移動が存在する。このうち最も  $\Delta G$  が低いのは  $\text{Si}_{20}\text{-Si}_{28}$  間の  $0.903\text{ eV}$  であった(図10)。しかし、この  $\Delta G$  ではイオンが格子間を拡散することができない。そこで、Si の欠損を導入した  $\text{Na}_{23}\text{Si}_{135}$  における Na イオンの拡散を評価した。このときイオンの拡散経路は7種類存在する(図11)。得られた計算結果によると、 $\Delta G$  がもっとも低いイオン拡散経路において、 $\Delta G$  はイオン拡散可能な値( $=0.272\text{ eV}$ )であった。さらに、このときの経路は  $\text{Si}_{20}\text{-Si}_{20}$  間であり、 $\text{Si}_{28}$  よりも小さい  $\text{Si}_{20}$  から優先して Na が拡散することを意味する。これは直観に反するものの、他グループの実験結果と一致している。このように、Na イオンは Si の欠損が導入されて初めて拡散可能となり、Si の欠損は  $450^\circ\text{C}$  のような比較的高温にすることで導入される。

以上の結果から、ADC 法は強固な結合からなるフレームワーク構造に弱くイオンがトラップされた化合物群を対象として、イオンが拡散可能な温度と駆動力を印加することでイオン制御を行うことができる材料合成の手法と捉えることができる[10]。

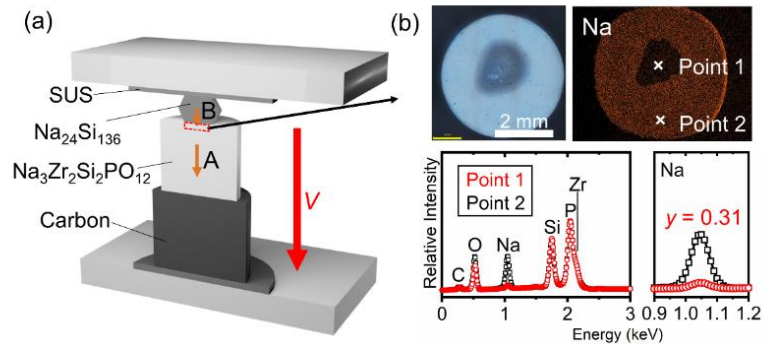


図9 ADC処理後のNASICONにおけるNaマッピングとEDSスペクトル。

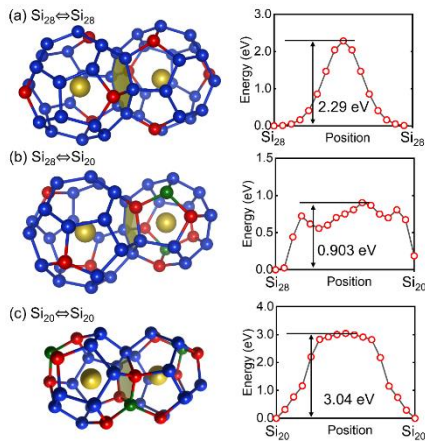


図10 Si欠損なしモデルのNaイオン拡散パスと活性化エネルギー。

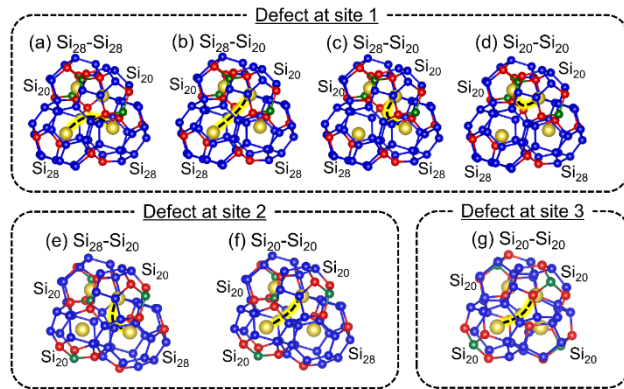


図11 Si欠損ありモデルのNaイオン拡散パス。

#### 参考文献

- [1] Tojo *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 115801 (2019).
- [2] Morito *et al.*, *J. Cryst. Growth* **450**, 164 (2016).
- [3] Morito *et al.*, *Cryst. Growth Des.* **18**, 351 (2018).
- [4] Morito *et al.*, *Crystal* **11**, 808 (2021).
- [5] Moriguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **62**, 7138 (2000).
- [6] Himeno *et al.*, *J. Alloys Compd.* **574**, 398 (2013).
- [7] Shockley and Queisser, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [8] Loferski *et al.*, *J. Appl. Phys.* **32**, 510 (1961).
- [9] Binder and Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer, Berlin, Germany (2010).
- [10] Iwasaki *et al.*, *Adv. Mater.* **34**, 2106754 (2022).

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 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Iwasaki Suguru, Morito Haruhiko, Komine Takashi, Morita Kazuki, Shibuya Taizo, Nishii Junji, Fujioka Masaya	4. 巻 34
2. 論文標題 A Novel Technique for Controlling Anisotropic Ion Diffusion: Bulk Single Crystalline Metallic Silicon Clathrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2106754 ~ 2106754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.202106754	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 該当する

1. 著者名 Iwasaki Suguru, Hoshino Mihiro, Morito Haruhiko, Kumagai Masaya, Katsura Yukari, Jeem Melbert, Ono Madoka, Nishii Junji, Fujioka Masaya	4. 巻 61
2. 論文標題 Electric Transport Properties of NaAlB <sub>4</sub> with Covalent Frameworks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4378 ~ 4383
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c03722	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14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 星野海大、岩崎秀、森戸春彦、Melbert Jeem, 小野円佳、藤岡正弥、西井準治
2. 発表標題 高圧固体電気化学法に依るNaAlB <sub>4</sub> の電子物性制御
3. 学会等名 第56回応用物理学会 北海道支部 学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩崎秀、森戸春彦、藤岡正弥
2. 発表標題 固体電気化学法によるType-II Si クラスレートからのNa抜去
3. 学会等名 第9回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会ならびに第2回電池・レーザー材料研究会による合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 星野海大, 岩崎秀, 森戸春彦, 藤岡正弥, 西井準治
2. 発表標題 共有結合性骨格を有するNaAlB <sub>4</sub> の電子伝導特性
3. 学会等名 第9回マテリアルズ・インフォマティクス基礎研究会ならびに第2回電池・レーザー材料研究会による合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩崎秀, 森戸春彦, 藤岡正弥
2. 発表標題 異方のイオン拡散に着目したSi クラスレートからのNa除去
3. 学会等名 第169回日本金属学会学術講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 星野海大, 岩崎秀, 森戸春彦, 熊谷将也, 桂ゆかり, Jeem Melbert, 小野円佳, 藤岡正弥, 西井準治
2. 発表標題 多結晶NaAlB <sub>4</sub> の単相化と電子物性
3. 学会等名 第169回日本金属学会学術講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤岡正弥, 岩崎秀, 星野海大, Jeem Melbert, 小野円佳, 西井準治
2. 発表標題 高压固体電気化学法の開発と新規物質合成
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩崎秀, 星野海大, Jeem Melbert, 藤岡正弥
2. 発表標題 高压固体電気化学法による層状化合物MoTe <sub>2</sub> への一価カチオンのインターカレーション
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 星野海大, 岩崎秀, 森戸春彦, 熊谷将也, 桂ゆかり, Jeem Melbert, 小野円佳, 藤岡正弥, 西井準治
2. 発表標題 共有結合性材料NaAlB <sub>14</sub> におけるNaイオンの拡散制御
3. 学会等名 第62回高压討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岩崎秀, 森戸春彦, 藤岡正弥
2. 発表標題 異方的イオン拡散制御法によるNa-SiクラスレートからのNa抜去
3. 学会等名 新物質研究会2022 -ハイエントロピー効果や機械学習を取り入れた物質開発
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡正弥, 岩崎秀, 森戸春彦, 小峰啓史, 西井準治
2. 発表標題 Naイオンの異方的拡散制御によるSi同素体のバルク単結晶開発
3. 学会等名 セラミックス協会 2022年 年会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 岩崎秀, 森戸春彦, 藤岡正弥
2. 発表標題 異方的イオン拡散制御に基づくバルクNa-SiクラスレートからのNa抜去の効率化
3. 学会等名 第170回日本金属学会学術講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡正弥, Jeem Melbert, 岩崎秀, 田中将嗣, 出村郷志, 小野円佳, 西井準治
2. 発表標題 AgインターカレーションによるZrTe <sub>3</sub> の擬アモルファス相と新規結晶相
3. 学会等名 第170回日本金属学会学術講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 藤岡正弥, 岩崎秀, 星野海大, Jeem Melbert, 小野円佳, 西井準治
2. 発表標題 高圧下での異方的イオン拡散制御による新規物質合成
3. 学会等名 第69回春季応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Suguru Iwasaki, Haruhiko Morito, Mihiro Hoshino, Yuya Yamada, Yasuhito Tanabe, Melbert Jeem, Madoka Ono, Masaya Fujioka, and Junji Nishii
2. 発表標題 Removal of Na <sup>+</sup> from type-II Si clathrates via anisotropic ion diffusion control
3. 学会等名 The 22nd RIES-Hokudai international symposium (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 イオン抜去化合物およびその製造方法ならびにイオン置換体およびその製造方法ならびに インターカレーション化合物およびその製造方法ならびに高圧固体電気化学用圧力セル	発明者 藤岡正弥、岩崎秀	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-139564	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------