

令和 6 年 6 月 5 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：22K19079

研究課題名（和文）自由自在なアニオン複合化を可能とする電気化学リアクターの開発

研究課題名（英文）Development of an electrochemical reactor for flexible control of anion defects

研究代表者

中村 崇司（Nakamura, Takashi）

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：20643232

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、対象材料に任意のイオン種をドーピング可能な「電気化学リアクター」の開発を目的とする。電気化学リアクターの原理実証として、フッ化物イオン伝導体により構成されるリアクターを構築し、ペロブスカイト関連酸化物へのフッ素ドーピングが可能であることを実証した。塩化物イオン伝導体を用いたリアクターも開発したが、塩化物イオンを酸化物に対してドーピングすること困難であった。これは塩化物イオンが酸化物イオンよりも30%も大きいためであると考えられる。以上より、母相の構造と導入イオン種のサイズが、イオンドーピングの重要因子であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した電気化学リアクターは、原理的に従来の材料合成技術では到達できない未探索領域に届く可能性を秘めたものである。本研究の成果「電圧印加によりイオンを駆動し、対象材料にドーピングする」という技術コンセプトを実証したことの学術的意義は大きい。将来的な材料イノベーションにつながる技術シーズを開発することができたと言える。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this work is to develop an electrochemical reactor which enables us to dope hetero anionic species to the target material. As proof of concept, fluorine doping reactor was assembled by using solid fluoride-ion conductor, and fluoride-ion was successfully doped into the perovskite oxides. However, chlorine doping was not succeeded probably due to huge mismatch of ionic-size between oxide-ion and chloride-ion. Findings of this work are important guidelines for further development of new material exploration techniques.

研究分野：材料科学

キーワード：アニオン欠陥

1. 研究開始当初の背景

環境問題の解決や SDGs の実現に向けて、無機機能性材料の開発は極めて重要な技術課題である。従来の手法による材料開発が頭打ちに近づきつつある中、既存技術の延長線上に無い革新的な材料合成技術の開発が必要とされている。無機機能性材料においては、陽イオン(カチオン)の組成制御により材料開発が進められてきた。これは容易に実施できるうえ、制御可能な組成幅が広く、機能変調の効果も大きいためである。しかし近年の絨毯爆撃的な検討の結果、カチオン組成制御の材料開発戦略としての優位性は失われつつある。新たな材料開発戦略として、陰イオン(アニオン)機能の活用が考えられる。

2. 研究の目的

上述した通り、アニオン複合化は材料開発の新戦略として期待されているが、アニオン組成制御は技術的に困難であり、これまでにアニオン複合化を実現する特殊な材料合成技術が開発されてきた。一方、未検討な材料探索空間が広く残されており、ここに材料創製の手を伸ばすことができれば、革新的な機能性材料の発見が期待できる。本研究は従来のアニオン複合化技術では到達できない合成条件を実現し得る技術として「電気化学的リアクター」を開発し、アニオン種の電気化学ドーピングというコンセプトの実証を行う。図1に本研究で開発する電気化学リアクターの概念図と原理的特徴を示す。本リアクターは電圧印加によりアニオン種ドーピングの駆動力を制御できること、リアクターに流した電流量によりイオン供給量を制御できること、電解質材料に応じて制御可能なイオン種が選択できること、などの技術的優位性を有している。以上の特徴を活用できれば、従来技術を凌駕する新たなアニオン複合化技術になり得る。

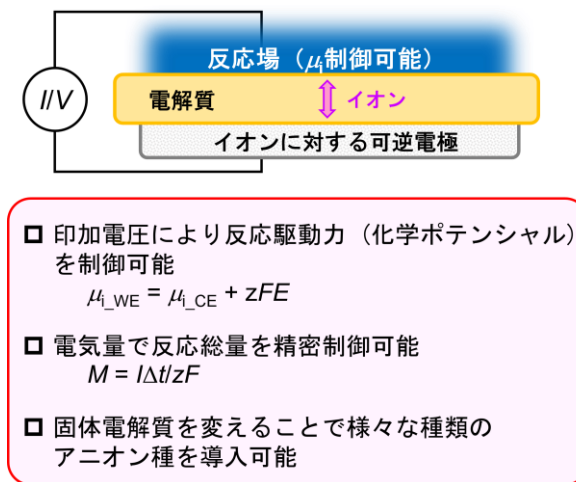


図1. 電気化学リアクターの概念図と特徴

3. 研究の方法

フッ化物イオン伝導体 BaF₂ を電解質として、フッ素ドーピング用の電気化学リアクターを構築した。フッ素ドーピングの対象としては、酸素サイトに欠損を多量に含み、高い酸化物イオン伝導性を持つ (La, Sr)CoO_{3-δ} を選択した。この材料選択の理由は、①酸素空孔にフッ化物イオンがドーピングできること、②ドーピングした F が粒子内部まで拡散すること、の2点を期待したためである。電気化学的 F ドーピングは 250°C で実施し、降温後、水洗で余分な電解質を除去して単相サンプルを回収した。XRD、XPS、TOF-SIMS、SEM、STEM-EELS により合成試料を分析した。

塩素ドーピングリアクターは塩化物イオン伝導体 Ba_{0.99}K_{0.01}Cl_{1.99} で構成した。塩素ドーピングは 250°C にて、種々のペロブスカイト酸化物および無限層ペロブスカイト SrFeO₂ に対して実施した。母相の酸素空孔量を超える量の電荷を通電した後、水洗で電解質を除去して単相サンプルを回収した。XRD、XPS、TOF-SIMS、SEM などにより合成試料を分析した。

4. 研究成果

図2に F ドーピング処理後の La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ}F_x の XRD および XPS F1s を示す。F ドーピング処理後もペロブスカイト構造が維持され、結晶性の不純物は生成しないことが確認できた。一方、結晶格子が F ドーピング量に従い異方的に変形したことから、フッ素を結晶中にドーピングできたことが予想される。さらに通電量 (=F ドーピング量) に応じて XPS F1s ピーク強度が強くなる傾向が確認できた。また TOF-SIMS の結果より、F はサンプル表面だけでなく酸化物粒子の内部にまで存在することが確認できた (図3)。以上の結果より、本研究で開発した電気化学リアクターは、コンセプト通り対象材料にアニオン種をドーピングできることが実証された。また本リアクターの特徴の一つである、「通電量によるドーピング量の制御」も確認することができた。図4に F ドーピングサンプルの STEM 像を示す。もともと粒子表面はきれいな結晶状態だったのだが、電気化学的 F ドーピング後、粒子表面近傍は変質しており、アモルファス層とナノサイズの多結晶ドメインが形成されることが分かった。TOF-SIMS や EELS の結果によると、この変質相は F が多い傾向が確認された。この表面変質相は当初の研究目標の一つであった、準安定相の一種と判断できる。こうした表面の改質 (ナノ結晶化) は触媒などの開発にも応用できる可能性がある。

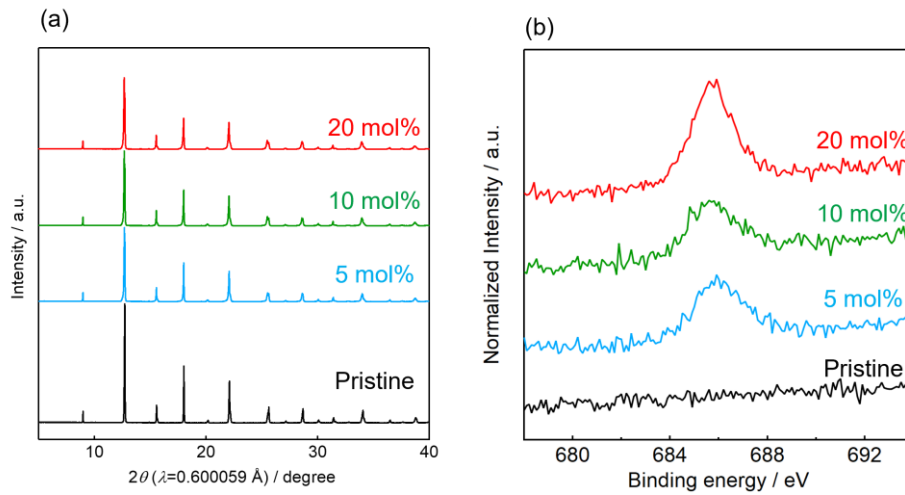


図 2. F ドープ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ の (a) XRD パターンおよび (b) XPS F1s スペクトル

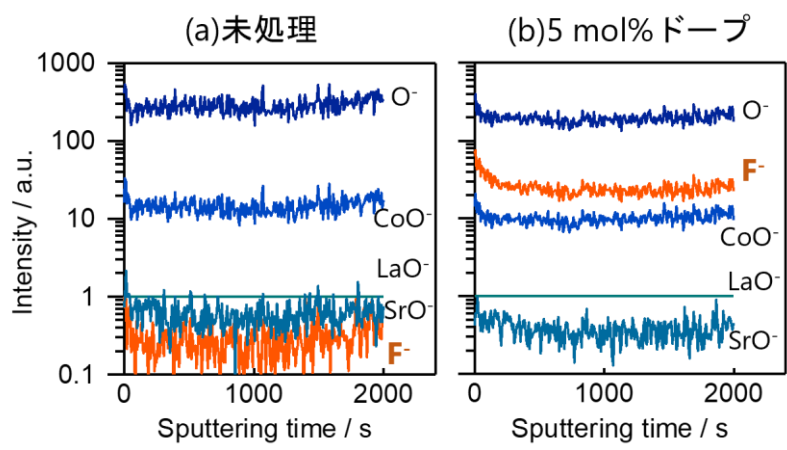


図 3. TOF-SIMS による深さ方向元素分布 (a) 未処理サンプル、(b) F 5 mol% ドープサンプル

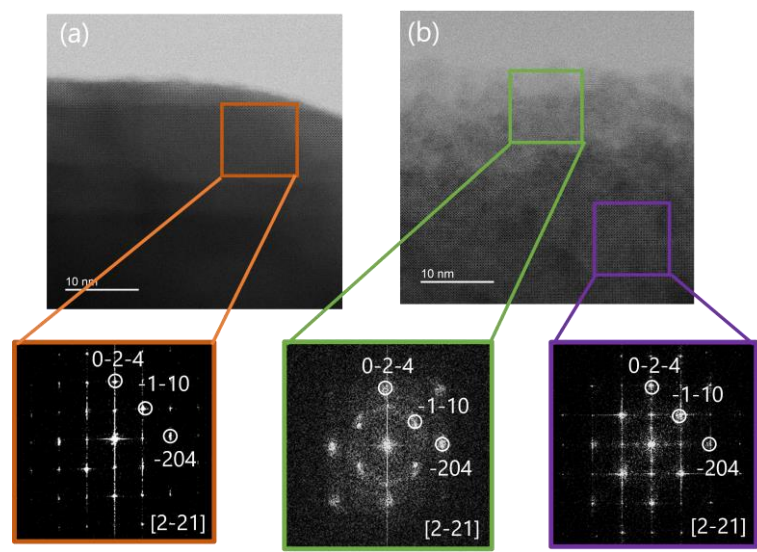


図 4. STEM 像と FFT 象 (a) 未処理サンプル、(b) F 5 mol% ドープサンプル。F ドープ処理後のサンプル表面近傍にはナノサイズの結晶ドメインが形成されている

一方、ペロブスカイト酸化物への塩素ドーピングは、本研究の中では成功しなかった。酸素空孔を多量に含み、酸化物イオン伝導性が期待できる $(\text{La, Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $(\text{La, Sr})(\text{Co, Fe})\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ などに対して、大電圧を印加して塩素ドーピングを試みたが、塩素ドーピング処理後サンプルから Cl を検出することはできなかった。これは酸化物イオン (1.40 \AA) に対して、塩化物イオン (1.81 \AA) が 30%ほど大きいためであると考えられる。結晶構造に十分に大きな空隙があれば塩素ドーピングも可能になるのではないかと着想し、無限層ペロブスカイト SrFeO_2 をターゲットに大電圧を印加して塩素ドーピング処理を行った。無限層ペロブスカイトは酸素空孔が平面規則化し、二次元的な FeO_4 シート間に大きな空間が存在する。しかし、無限層ペロブスカイトにおいても塩素ドーピング処理後のサンプルから Cl は検出できなかった。酸化物イオンとほぼ同じサイズであるフッ化物イオン (1.33 \AA) は容易にドーピングできたのに対し、サイズの大きな塩化物イオンがドーピングできなかったことは、母相のアニオンサイトのサイズとドーピング種のイオンサイズが異種アニオンドーピングに対して極めて重要な因子であることを示唆する。

本研究を通して得られた知見を以下にまとめる

- ① ペロブスカイト酸化物に対して、電気化学的に F をドーピングすることができた。またドーピングした F は酸化物粒子内部にも導入されること、F ドーピング量はリアクター通電量により制御可能であること、を確認した。
- ② 大電流で F ドーピング処理を行うことで、材料表面にナノ結晶とアモルファスが混在する変質相を創出できることを確認した。この結果は、大きな反応駆動力を活用した準安定相の創出につながる知見である。
- ③ イオンサイズの大きな Cl を酸化物母材に導入することは、本研究での検討では成功しなかった。母相のアニオンサイトと導入するイオンサイズの関係は重要な因子であることが分かった。

電気化学リアクターは、従来技術では到達できない未探索領域での材料合成を可能とし、革新的機能性材料の創出につながる有望な材料合成技術である。本研究では、酸化物母材に対するフッ素の定量ドーピング、表面準安定相の創出など、当初設定した研究目的を達成し、電気化学リアクターの優位性を実証することができたと言える。一方、塩素ドーピングが困難であるなど、まだまだ解決すべき技術課題は多く残されている。今後さらにリアクターを高度化するとともに、新材料創製への展開を検討する。

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 2件）

1. 著者名 Katsumata Takuya, Yamamoto Hajime, Kimura Yuta, Amezawa Koji, Aso Ryotaro, Kikkawa Soichi, Yamazoe Seiji, Nakamura Takashi	4. 巻 33
2. 論文標題 Development of Electrochemical Anion Doping Technique for Expansion of Functional Material Exploration	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2307116
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adfm.202307116	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 -

1. 著者名 Aso Ryotaro, Katsumata Takuya, Nakamura Takashi, Watase Yusuke, Amezawa Koji, Murakami Yasukazu	4. 巻 73
2. 論文標題 Structural and electronic characterization of fluorine-doped La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ - using electron energy-loss spectroscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Microscopy	6. 最初と最後の頁 22 ~ 30
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1093/jmicro/dfad031	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7件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 中村崇司, Xue-Yan Hou, 勝又琢也, 木村勇太, 雨澤浩史
2. 発表標題 エネルギー材料におけるアニオン欠陥の機能解明とその応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuya Katsumata, Hajime Yamamoto, Ryotaro Aso, Yuta Kimura, Koji Amezawa and Takashi Nakamura
2. 発表標題 Flexible Synthesis of Mixed-Anion Compounds by Electrochemical Reactors
3. 学会等名 23rd International Conference on Solid State Ionics（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 勝又琢也、山本孟、麻生亮太郎、木村勇太、雨澤浩史、中村崇司
2. 発表標題 電気化学リアクターを用いたペロブスカイト酸化物へのフッ素ドーブ
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 木幡壮真、木村勇太、雨澤浩史、大石昌嗣、藤代史、高橋伊久磨、八木俊介、中村崇司
2. 発表標題 欠陥制御による酸化物OER触媒の高性能化指針の確立
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中村崇司、Xueyan Hou、勝又琢也、木村勇太、雨澤浩史
2. 発表標題 欠陥化学に基づく電池材料の安定性評価と材料開発への展開
3. 学会等名 第59回熱測定討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takashi Nakamura
2. 発表標題 Oxygen defect engineering for advanced battery materials
3. 学会等名 International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Takashi Nakamura, Takuya Katsumata, Yuta Kimura, Hajime Yamamoto, Ryotaro Aso, Koji Amezawa
2. 発表標題 Development of electrochemical anion defect control technique
3. 学会等名 Petite XII: International Workshop on the Defect-Chemical Nature of Solids (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 アニオン含有無機固体材料の製造方法、アニオン含有無機固体材料の製造装置およびアニオン含有 無機固体材料	発明者 中村崇司、勝又琢也、雨澤浩史	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/032399	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔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