

電子やイオン等の能動的制御と反応  
2020年度採択研究代表者

2022年度  
年次報告書

中村 崇司

東北大学 多元物質科学研究所  
准教授

化学ポテンシャル制御による特殊反応場形成技術の創出

## 研究成果の概要

本研究では、固体電解質への電圧印加による化学ポテンシャル変調現象を活用し、対象材料にフッ素や塩素などのアニオン欠陥を自在に導入する技術を開発することを目標としている。昨年度までにコンポジット型の電気化学リアクター(Pb-PbF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-被ドープ材料)を用いて、ペロブスカイト型酸化物 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> へのフッ素欠陥導入を実証することに成功した。本技術では電解質の種類を変えることで、制御するアニオン種を変更することができる。そこで今年度は電解質として塩化物イオン伝導体を用いて、ペロブスカイト関連酸化物への Cl ドープを検討した。Cl<sup>-</sup>(イオン半径 1.81 Å)は O<sup>2-</sup>(イオン半径:1.4 Å)よりも大きいため、ホスト構造のアニオン空隙サイズは重要なパラメーターになると予想された。そこで、ペロブスカイト: SrFeO<sub>3-δ</sub>、Brownmillerite: SrFeO<sub>2.5</sub>、無限層ペロブスカイト: SrFeO<sub>2</sub> の 3 種類の構造を取る Sr-Fe-O を選定した。結晶構造の違いから、非占有アニオンサイトの大きさは SrFeO<sub>2</sub> > SrFeO<sub>2.5</sub> > SrFeO<sub>3-δ</sub> となると推定される。上記材料に電気化学的 Cl ドープを検討したが、どの構造においても Cl を導入することはできなかった。そこでさらに大きな空隙を持った層状ペロブスカイト酸化物 LaSrMnO<sub>4</sub> に対して Cl ドープを検討したところ、非常に大きな構造変化を伴う層間への Cl 挿入を示唆する結果が得られた。引き続き、結晶構造や電子状態などの分析を続ける。

また現在領域内共同研究として、アニオン欠陥制御触媒のマイクロ波応答、光触媒におけるアニオン欠陥の機能解明、分子状酸化物への異種アニオンドープ、を進めている。これらのテーマについて、電気化学リアクターを使ってアニオン欠陥制御材料を合成し、共同研究パートナーに試料を提供した。