

## 研究終了報告書

### 「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」

研究期間: 2020年 11月～2024年 3月

研究者: 中村崇司

#### 1. 研究のねらい

固体電解質に電圧を印加すると、キャリアイオンに対応した化学ポテンシャルが変動する。本研究では上記現象に着目して、アニオン(陰イオン)伝導体上に形成される特殊反応場を活用し、対象材料にアニオン種を導入する、アニオン組成を自在に制御する技術を開発することを目指す。これまでの無機機能性材料開発において、カチオン(陽イオン)組成制御は有力な開発戦略だった。カチオン制御は容易に実現できるうえに機能調整に極めて有効であるため、これまでに膨大な検討がなされており(例:コンビナトリアル合成による絨毯爆撃的な合成検討やデータ駆動型の最適カチオン組成の検討など)、その発展は次第に頭打ちしつつある。機能性材料のさらなる革新に向けて、カチオン組成制御などの従来の材料開発方針に代わる、新たな材料開発戦略が必要とされている。その一つとして、アニオン複合化によるアニオン機能の活用が挙げられる。しかし現在のところ、合成・組成制御の困難さから、アニオン複合化に基づいた実用機能性材料の開発は順調とは言い難い。アニオン機能を活用した材料開発を進展させるためには、自由自在なアニオン複合化を可能とする新しい材料合成技術の確立が必要とされている。本技術では、電圧印加と言う簡便な操作により、極限的な反応条件(超高化学ポテンシャル条件)を実現することが可能となるため、従来困難であったアニオン組成の自在制御が可能となる。本技術により「アニオン機能の活用」という新しい材料開発戦略に基づいた機能開拓や新物質探索を目指す。

#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

本さがけ研究では、固体電解質上の化学ポテンシャルを印加電圧で制御することで、対象材料のアニオン組成(アニオン欠陥濃度)を電気化学的に制御することが可能な電気化学リアクターを開発した。原理実証として、ペロブスカイト酸化物に対して電気化学的F導入およびCl導入を検討した。その結果、本技術を用いて(1)酸化物母材に対して、 $O^{2-}$ (イオン半径: 1.40 Å)とイオンサイズが近いF(イオン半径: 1.33 Å)を導入することができること、(2)高速Fドーピングにより材料表面にナノドメイン層を創出できること、を実証した。一方、大電圧を印加しても、 $O^{2-}$ より30%ほどイオンサイズが大きい $Cl^{-}$ (イオン半径: 1.81 Å)を酸素サイトに導入することはできなかった。今後は電気化学的アニオン複合化技術をさらに高度化するとともに、複合アニオン化による機能開拓および新材料創製を進める。

##### (2) 詳細

##### 研究目標① 異種アニオン導入用電気化学リアクターの開発

図 1-a にアニオン導入用電気化学リアクターの模式図を示す。本リアクターは、電解質の片側に対象材料を、逆側にアニオン源を配置し、外部から印加する電圧によりアニオンを駆動して対象材料にアニオン種をドーピングする。本技術は原理的に以下3つの優位点を有している。

- アニオン導入の駆動力(=導入アニオン種の化学ポテンシャル)を印加電圧により制御可能  
→ 極限的な反応条件を「電圧印加」という簡便な操作で実現できる
- 電解質の種類を変えることで、制御するアニオン種を選択可能
- 供給するアニオン種の量をリアクターに流した電気量により制御可能

電解質として F<sup>-</sup>伝導体、Cl<sup>-</sup>伝導体を電解質として選択して、電気化学リアクターの試作機を開発した(図 1-b)。

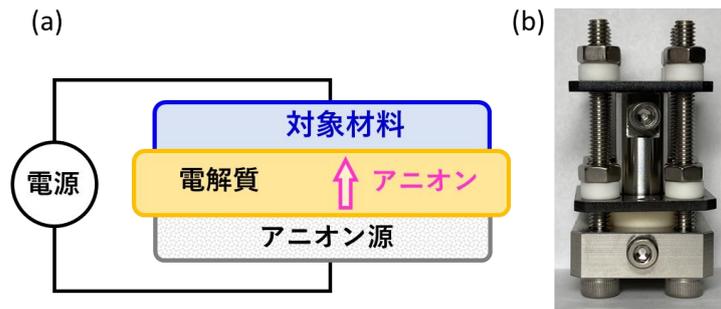


図 1. (a) 電気化学的アニオンドープ技術の概念図 (b)電気化学リアクターの外観写真

## 研究目標② 酸化物母材への電気化学的異種アニオンドープの実証

電気化学的アニオンドープの実証として、①で開発した電気化学リアクターを用いて、ペロブスカイト酸化物  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  に対して電気化学的フッ素ドープを検討した。リアクターに流した電気量は対象材料に対して 5、10、20 mol%とした。XRD パターン(図 2)および XPS スペクトル(図 3)に示すとおり、対象材料の元の結晶構造(空間群 R-3c)を維持したまま、材料にフッ素を導入できていることが分かった。またリアクターに流した電気量に応じて XPS のフッ素強度が大きくなっていることから、コンセプト通り、通電量により導入アニオン種の濃度を制御できることを確認した。

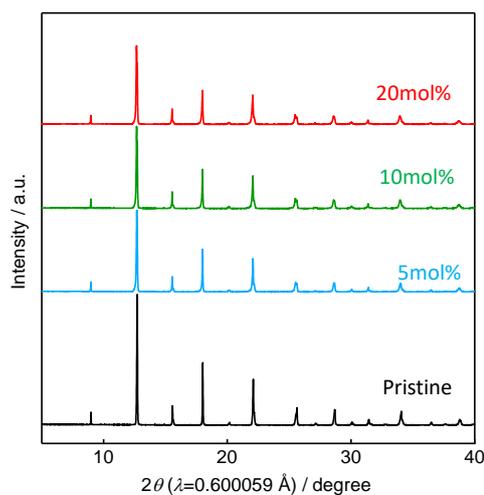


図 2. F ドープ  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  の XRD

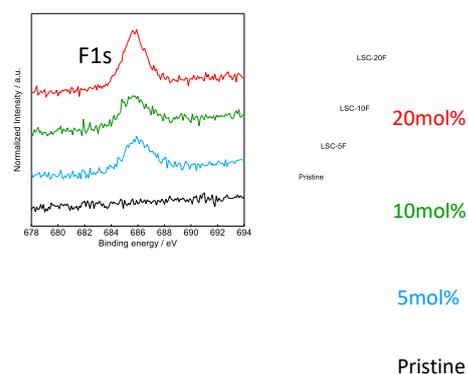


図 3. F ドープ  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  の XPS

さらに、TOF-SIMSにより粒子の内部までフッ素が高濃度で存在することを確認した(図4。粒子形状による誤差は未補正だが、2000秒のスputタは酸化物粒子の数100nm内部に相当する)。TOF-SIMSの元素プロファイルより、粒子内部までFが導入できていることが確認できた。また表面近傍ではF濃度が高い傾向があること、粒子内部のフッ素濃度はおおよそ一定になることが確認できた。詳細は割愛するが、フッ素ドーパサンプルに対するRietveld解析の結果、フッ素ドーパ処理後にアニオンサイトの占有率が上昇していることが分かった。つまり、導入したフッ素は酸素サイトに存在すると考えられる。以上の検討により、コンセプト通り、酸化物母材に対して電気化学的フッ素ドーパができていることを確認した。

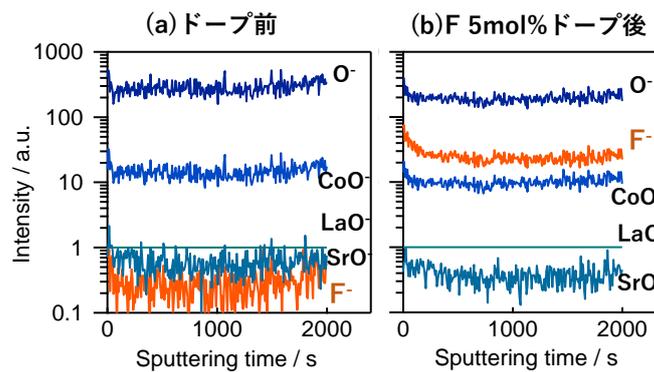
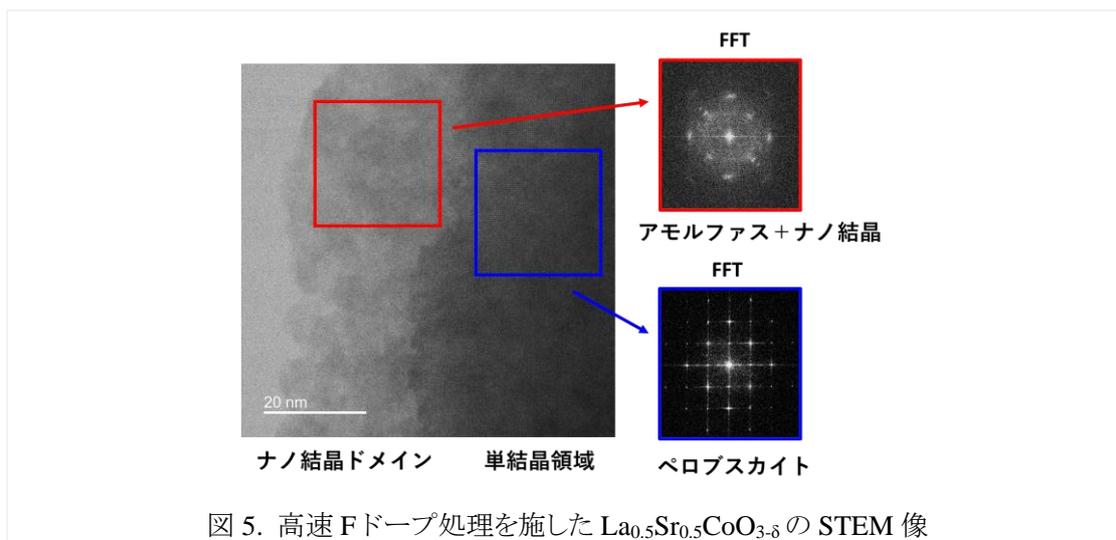


図4. TOF-SIMSによる粒子深さ方向の元素分布: (a)ドーパ前、(b)5 mol% Fドーパ後。

さらに酸化物母材へのClドーパを目指して、 $\text{Ba}_{0.99}\text{K}_{0.01}\text{Cl}_{1.99}$  および  $\text{PbCl}_2\text{-Pb}$  を電解質およびCl源として配置した電気化学的Clドーパリアクターを構成し、ペロブスカイト酸化物への電気化学的Clドーパを検討した。しかし、大電圧を印加してもClの導入は確認できなかった。これはCl<sup>-</sup>(イオン半径:1.81 Å)がO<sup>2-</sup>(イオン半径:1.40 Å)よりもイオン半径で約30%大きいためであると考えられる。以上の結果は、ホスト構造のイオンと導入するイオンのサイズが近いことが重要であること、イオンサイズがアニオンドーパの可否を決定づける重要因子の一つであることを示唆する。

### 研究目標③ 高速アニオンドーパによる準安定相の創出

本リアクターでは電圧によりイオンを駆動して被ドーパ材料にアニオン種を導入する。つまり、大電圧でアニオン種を高速導入することで、準安定相を合成できる可能性がある。項目②に対して10倍の電流値にてフッ素を高速導入した。ドーパ後サンプルの表面TEM像およびFFT像を図5に示す。大電流でフッ素ドーパしたサンプルの表面では、ナノサイズの結晶ドメインがアモルファスの中に存在するナノ結晶層が形成されることが分かった。これは材料表面に準安定的に生成したものであると考えられ、高速アニオンドーパによる準安定相創出のアイデアを実証した結果である。



### 3. 今後の展開

本さがけ研究で開発した電気化学的アニオン複合化技術を活用して、複合アニオン材料を対象とした機能開拓および新材料探索を進める。特にグリーントランスフォーメーションおよび持続可能な社会の実現に向けて、触媒や電解・燃料電池電極、蓄電材料などのエネルギー変換・貯蔵材料の開発を目標に設定している。例えば原理実証で開発したフッ素ドープペロブスカイト酸化物は触媒機能が期待できるため、現在、アルカリ水電解の酸素発生触媒としての特性・機能の評価を進めているところである。

### 4. 自己評価

当初の目標であった、電気化学的アニオン組成制御および高速アニオンドープによる準安定相の創出は研究期間内に実証することができた。またこれらの成果により PCT 特許出願 2 件、論文 2 報、招待講演 2 件の成果を挙げた。コンセプトの実証および新物質探索に繋がる基盤技術開発に成功した点は評価できる。また異種アニオンの導入には、アニオン種の大きさが重要因子となることを見出した。本技術をさらに高度化するために解決すべき課題を明確化することができた。一方、酸化物イオン伝導体セルとフッ化物イオン伝導体セルを組み合わせた、ダブルセル構造のリアクターの開発を目標の一つとしていたが、研究期間中では未達となった。ダブルセル型リアクターの開発は非常に挑戦的な目標だが、電気化学的アニオン組成制御技術を発展させるためには重要な開発要素であるため、今後も開発に取り組む予定である。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 2件

1. T. Katsumata, H. Yamamoto, Y. Kimura, K. Amezawa, R. Aso, S. Kikkawa, S. Yamazoe, T. Nakamura\*, “Development of Electrochemical Anion Doping Technique for Expansion of Functional Material Exploration”, *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**, 2307116

本論文は電気化学リアクターの原理実証をまとめた論文である。La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>/BaF<sub>2</sub>/PbF<sub>2</sub>-Pb で構成される電気化学リアクターを構成し、La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> に対して電気化学的フッ素ドーピングが可能であることを実証した。また高速フッ素ドーピングにより表面にナノ結晶ドメインを準安定的に創出することができることを明らかにした。

2. R. Aso, T. Katsumata, T. Nakamura, Y. Watase, K. Amezawa, Y. Murakami, “Structural and electronic characterization of fluorine-doped La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> using electron energy-loss spectroscopy”, *Microscopy*, 2023, in publication. DOI: 10.1093/jmicro/dfad031.

本論文は電気化学リアクターにより合成した Fドーピング La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> の表面およびバルクの結晶構造、元素分布、化学状態分布を STEM により評価した結果をまとめたものである。

(2)特許出願

研究期間全出願件数: 2 件 (特許公開前のものは件数にのみ含む)

|   |           |  |
|---|-----------|--|
| 1 | 発 明 者     | 中村崇司、雨澤浩史、勝又琢也   |
|   | 発 明 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                               |
|   | 出 願 人     | 国立大学法人東北大学   |
|   | 出 願 日     | 2022 年 8 月 29 日  |
|   | 出 願 番 号   | PCT/JP2022/032399  |
|   | 概 要       | 本技術は、アニオン含有無機固体材料を電気化学的に製造する方法とその製造装置、アニオン含有無機固体材料を提供する。<br>公開番号: WO/2023/032914 |

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演 2 件

1. T. Nakamura, “Defect engineering for energy materials”, International Workshop on the Frontiers of Functional Materials Research, Sendai, Japan (2023.12.18)
2. 中村崇司、Xueyan Hou、勝又琢也、木村勇太、雨澤浩史、“エネルギー変換・貯蔵材料におけるアニオン欠陥生成とその機能”、日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、徳島、(2022.9.15)

受賞 4 件

1. 青葉工学振興会賞、“エネルギー機能材料のアニオン欠陥エンジニアリング”、中村崇司、青葉工学振興会、2023 年 12 月 15 日
2. 堀場雅夫賞、“電気化学に基づく欠陥エンジニアリング技術の開発”、中村崇司、株式会社堀場製作所、2022 年 10 月 18 日
3. 文部科学大臣表彰若手科学者賞、“アニオン欠陥に着目したエネルギー変換材料の機能開拓の研究”、中村崇司、文部科学省、2022 年 4 月 20 日
4. 材料科学世界トップレベル研究拠点長賞、“エネルギー材料のアニオン欠陥機能に関する研究”、中村崇司、材料科学世界トップレベル研究拠点、2022 年 2 月 22 日

プレスリリース 1 件

1. 2023 年 9 月 11 日、「無機機能性材料の特性を向上させる新しい手法を開発 ―困難だったアニオン(陰イオン)の組成を電気化学で容易に制御―」、東北大学、JST、九州大学、東京都立大学で共同プレスリリース