

エネルギー機能材料の アニオン組成を自在に制御する 電気化学リアクターの開発

東北大学 多元物質科学研究所
准教授 中村 崇司

2023年10月20日

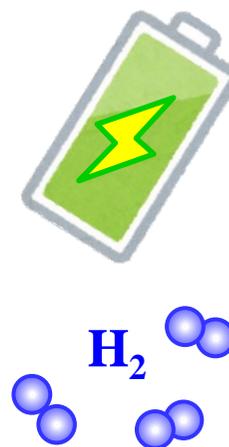
研究背景



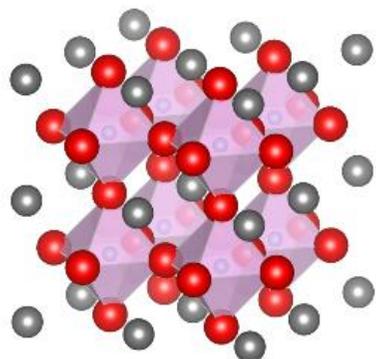
再生可能エネルギー

エネルギー貯蔵・変換技術

- ・電気:蓄電池
- ・燃料:触媒



エネルギー機能材料の開発は必要不可欠



従来:カチオン(陽イオン)組成制御

- 👍 種類・量を幅広い組成範囲で容易に調整可能
- 👍 物性制御に有効
- 👎 すでに幅広く検討済み

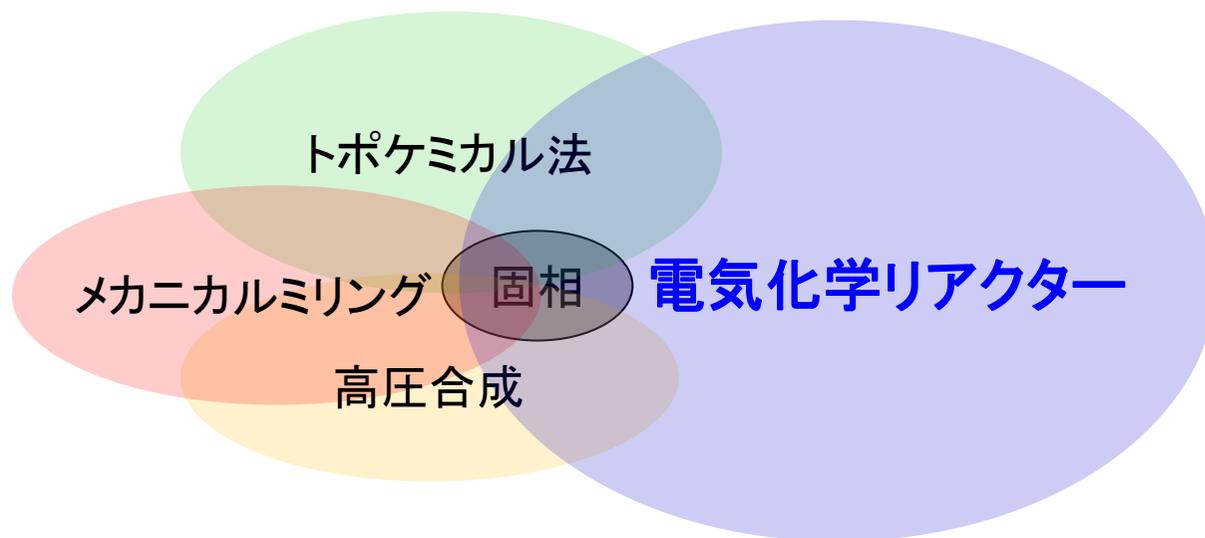
カチオン組成制御による材料開発の限界

→ 新たな戦略に基づいた材料開発:アニオン(陰イオン)組成制御

研究背景

アニオン複合化技術

- **メカニカルミリング** N. Takeda, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**, 1629.
- **高压合成** M. Yang, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 11498.
- **制御雰囲気下での熱処理(トポケミカル法)** Y. Kobayashi, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 507.
H. Kageyama, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 772



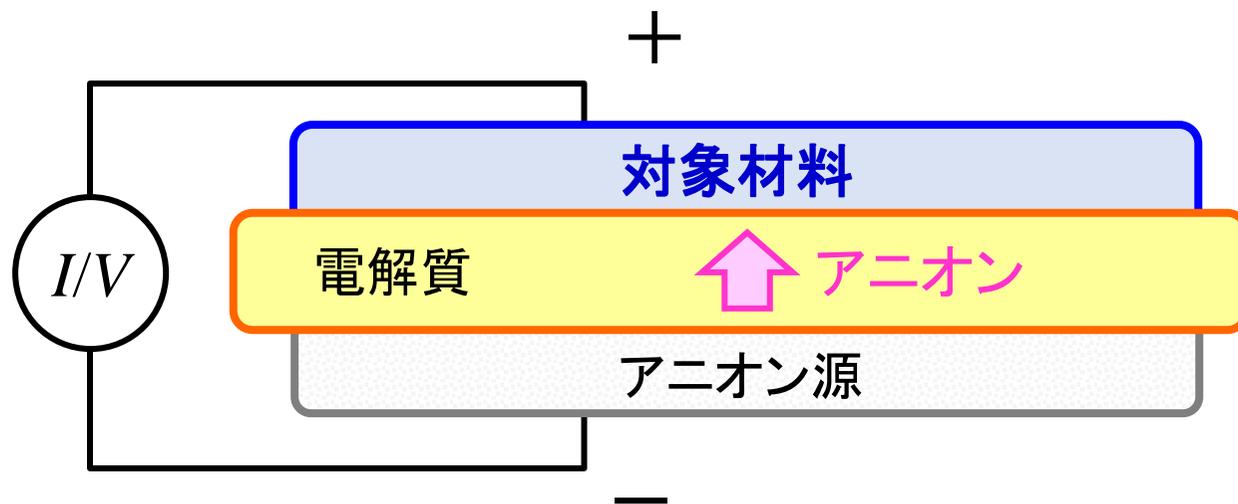
既存技術の延長に無い「新たな技術」が必要



「電気化学」を応用したアニオン組成の自在制御

開発した技術の着想

アニオン複合化用電気化学リアクターの原理



- 反応駆動力(化学ポテンシャル)を印可電圧により制御可能

$$\mu_{i_WE} = \mu_{i_CE} + zFE$$

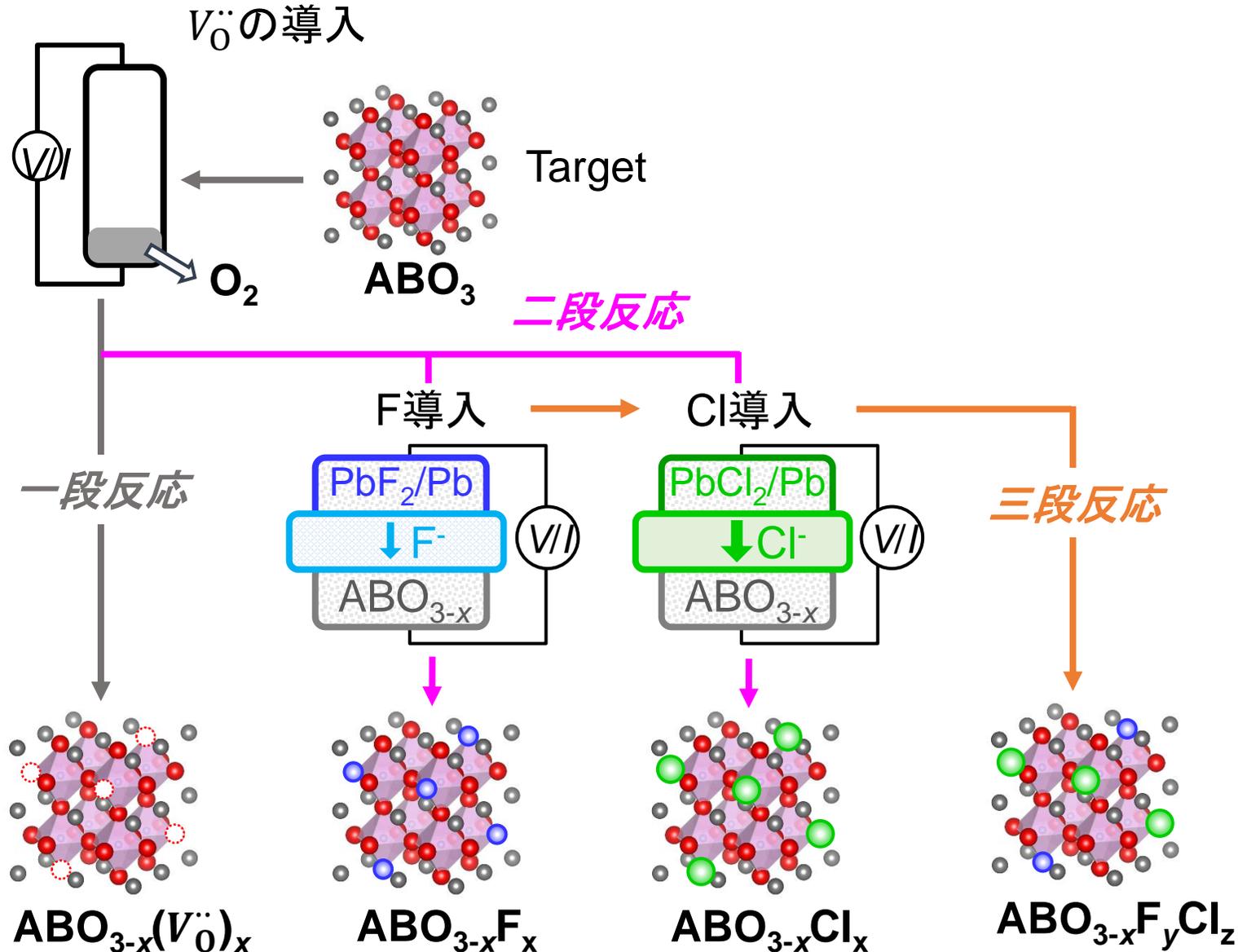
極限的な反応条件を“電圧印加”により創出可能

- 電解質を変えて様々なアニオン種 (O^{2-} , F^- , Cl^- ...) 供給可能

- 供給アニオン量は電気量で精密制御可能

$$M = I\Delta t/zF$$

アニオン組成制御に向けた 多段反応プロセス



従来技術に対する優位性

電気化学的なアニオン組成制御

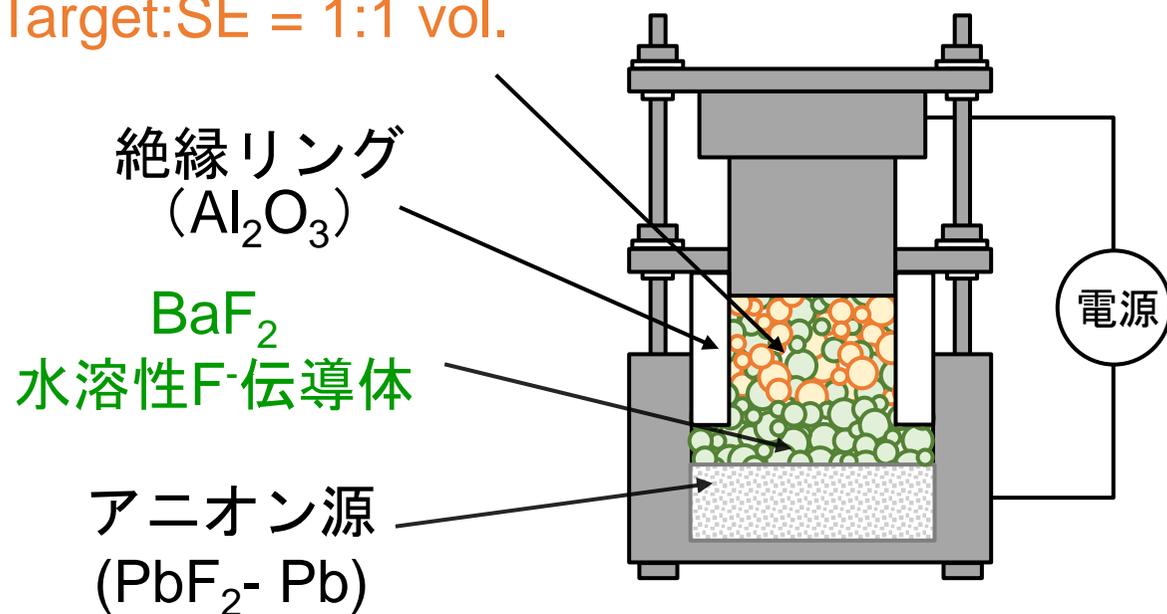
従来技術との比較

- ①カチオン制御による材料開発
→ 全く新しいアプローチ。飛躍の可能性
- ②既存のアニオン複合化技術
→ 探索可能な空間の拡張、新物質探索

アニオン機能を活用した材料開発の道を拓く！

電気化学的Fドープリアクターの設計

Target: SE = 1:1 vol.



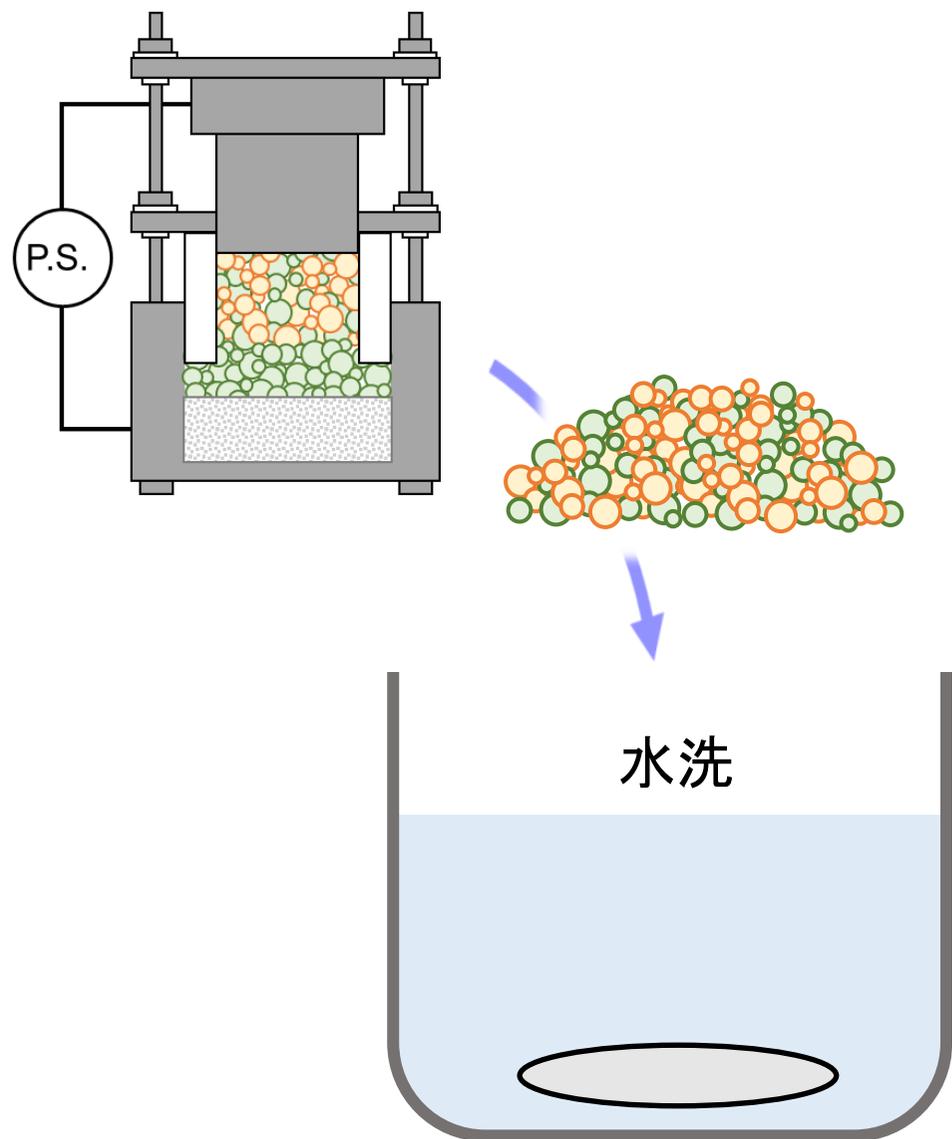
3層構造の圧粉セル



リアクターの外観写真

一軸プレスで容易に構成可能 特殊な装置・環境は不要
現状0.1g/バッチだがスケールアップ可能
電圧印加によりFドーピング

電気化学的アニオンドーピング の実証試験



実験手順

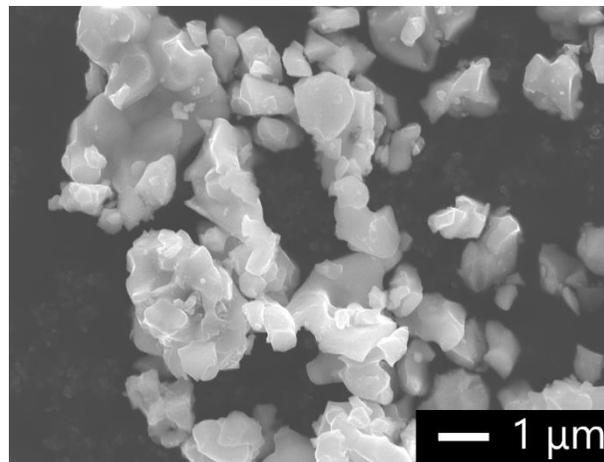
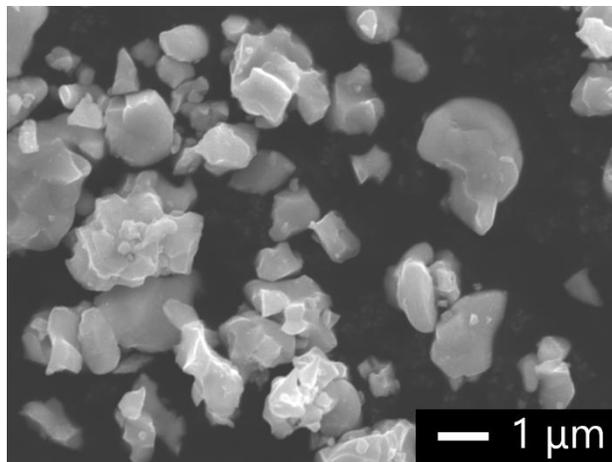
- ◆ 一軸プレスによるリアクター構築
LSC55-BaF₂ | BaF₂ | PbF₂-Pb
- ◆ 電気化学的Fドーピング @ 250°C
5, 10 and 20 mol% vs. LSC55
- ◆ 水洗による電解質除去
- ◆ ろ過/乾燥

単相のFドーピングLSC55粉末 (0.1g)

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ への 電気化学的Fドーピング

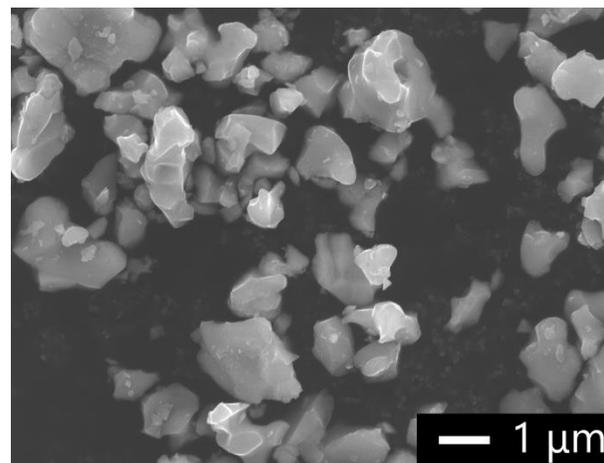
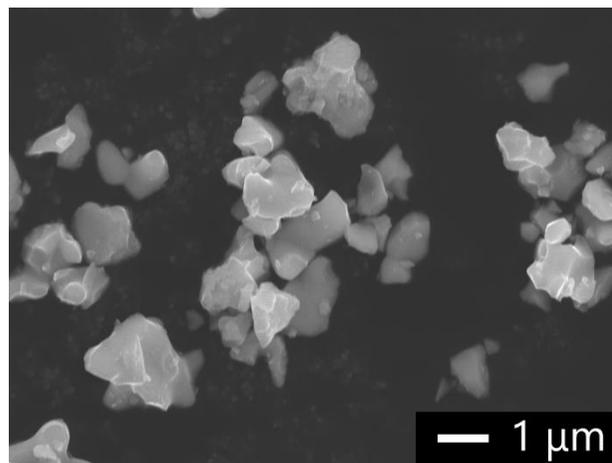
SEM像

処理前



5mol%
Fドーピング

10mol%
Fドーピング

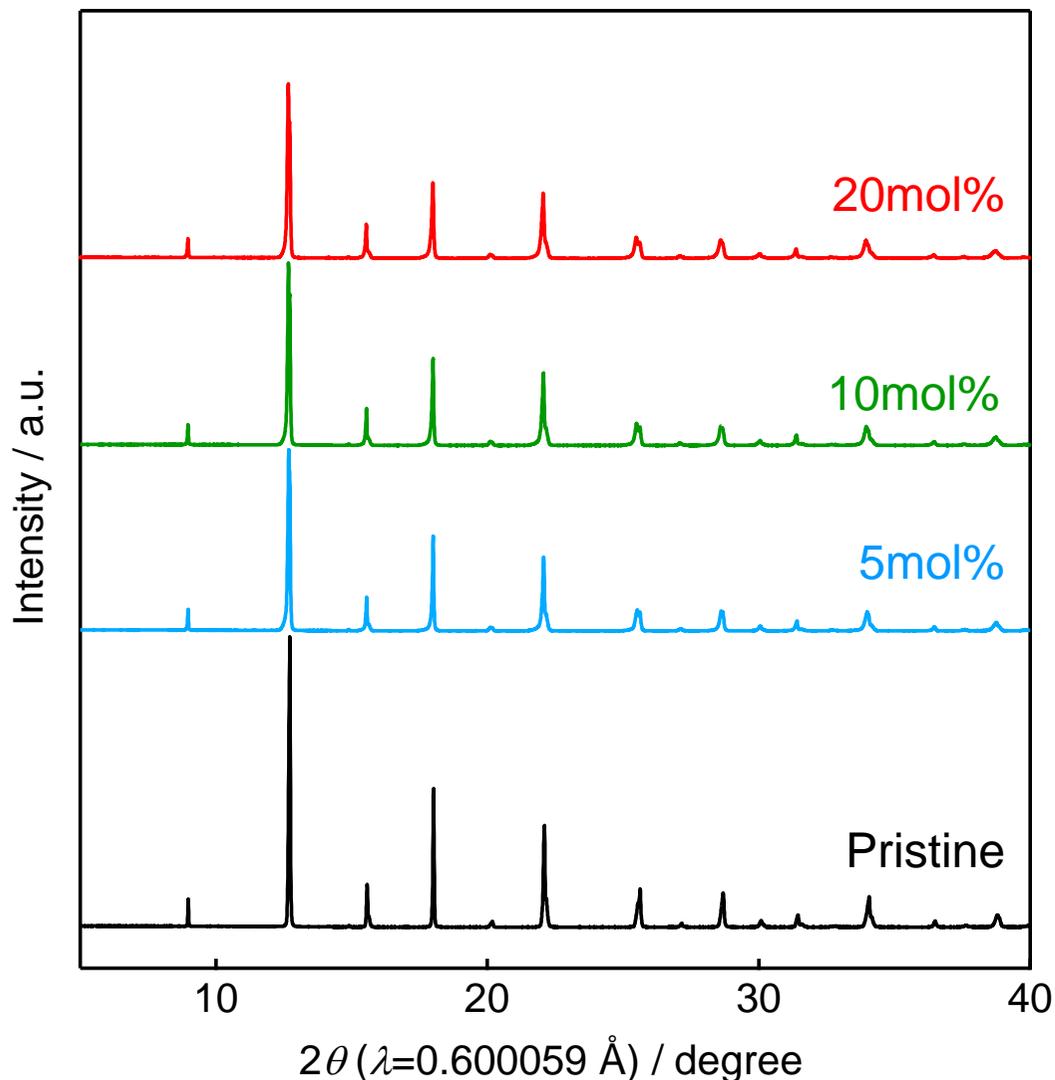


20mol%
Fドーピング

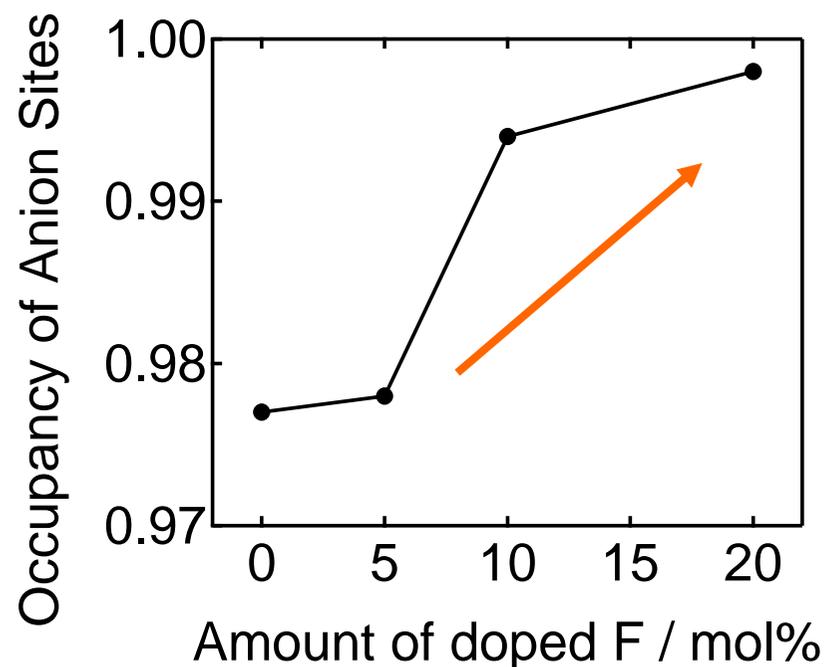
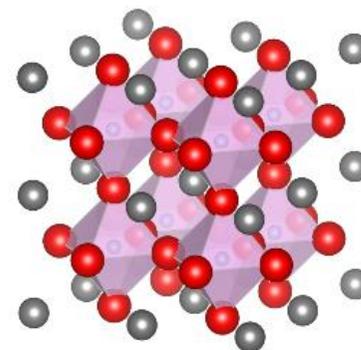
電気化学的Fドーピング処理による粒子外観の変化はない

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ への 電気化学的Fドーピング

XRD、構造解析



ペロブスカイト構造を維持

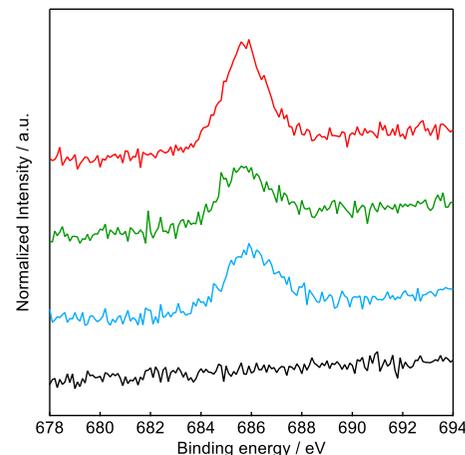
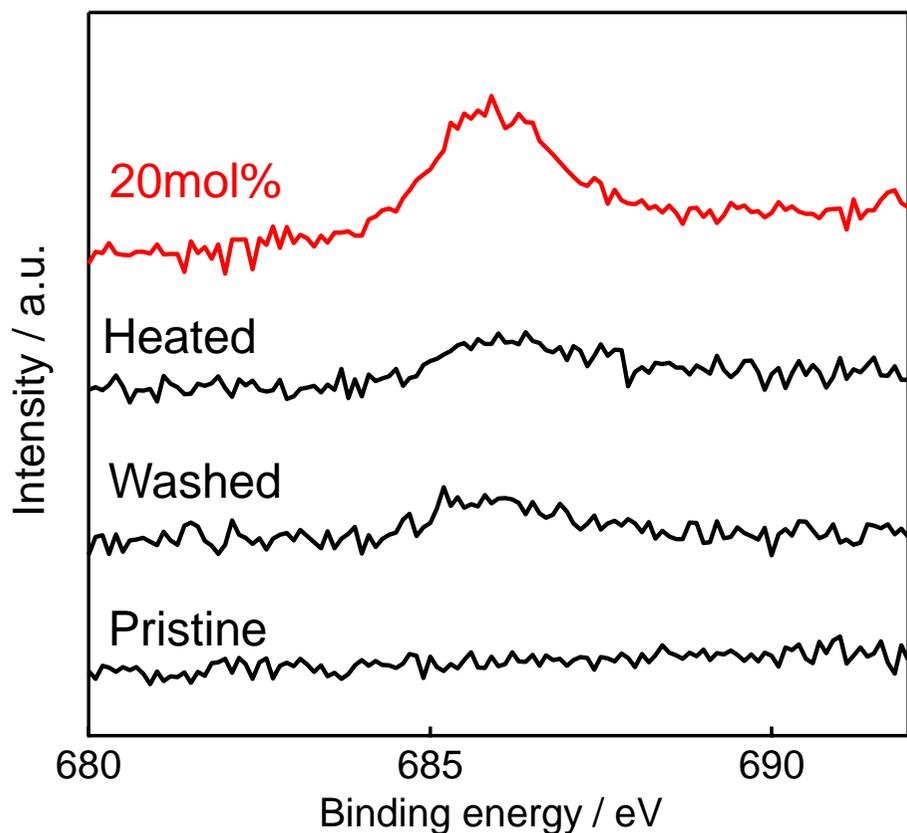


アニオンサイトの占有率大

→ Fが酸素サイトにいることを示唆

$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ への 電気化学的Fドーピング

XPS F1s



LSC-20F
LSC-10F 20mol%
LSC-5F
Pristine 10mol%
5mol%
Pristine

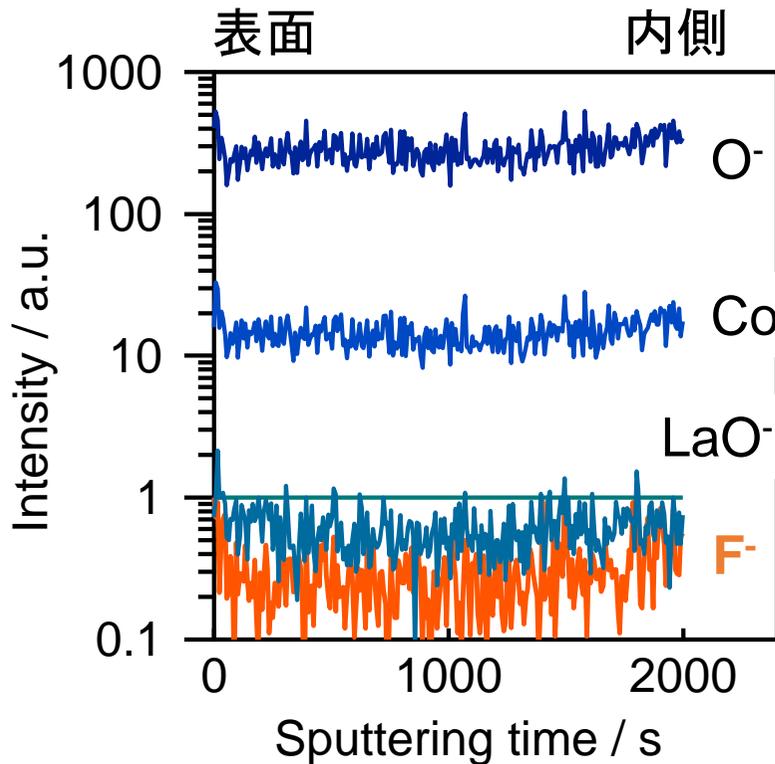
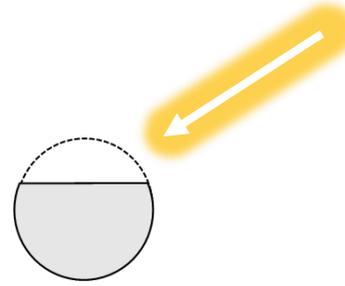
□ 電気化学的にFをドーピング
(固相反応やトポケミカル反応ではない)

□ Fドーピング量(通電量)に応じて
サンプルのF量が増加

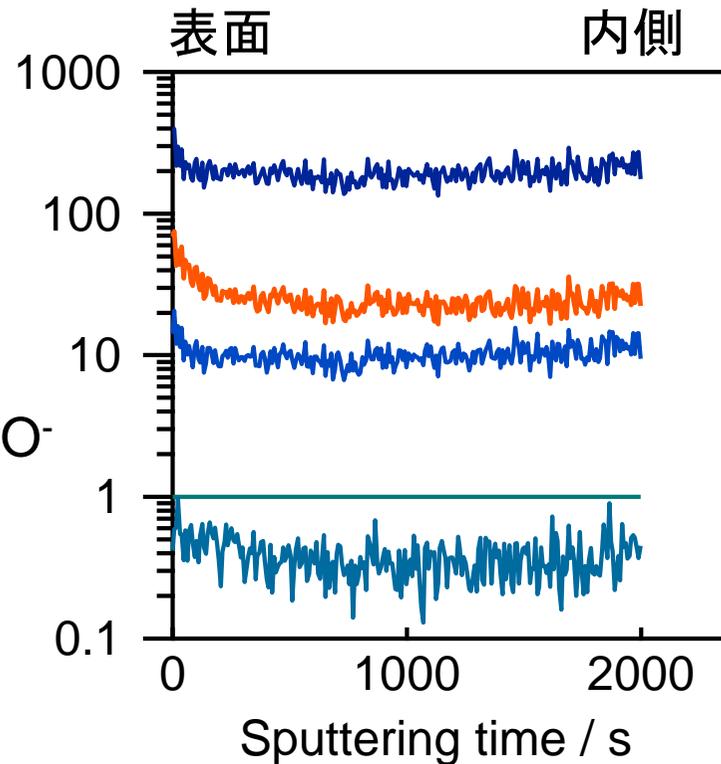
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ への 電気化学的Fドーピング

TOF-SIMS

粒子を削って、内部の組成を分析

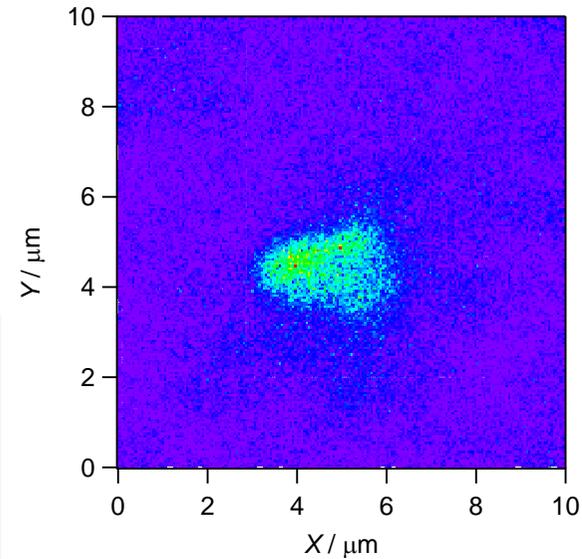


Fは検出限界以下



粒子内部から高濃度のFを検出

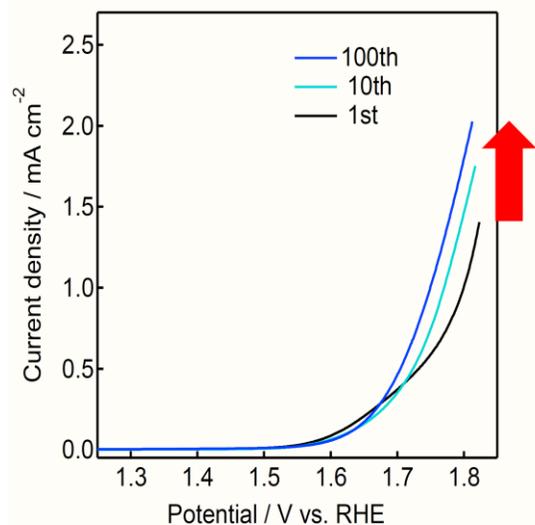
スパッタ後
2次元F強度分布



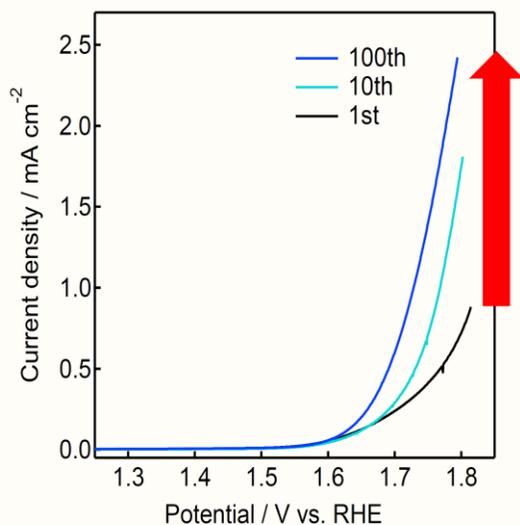
実施例

アルカリ水電解のOER触媒

未処理(La,Sr)CoO₃



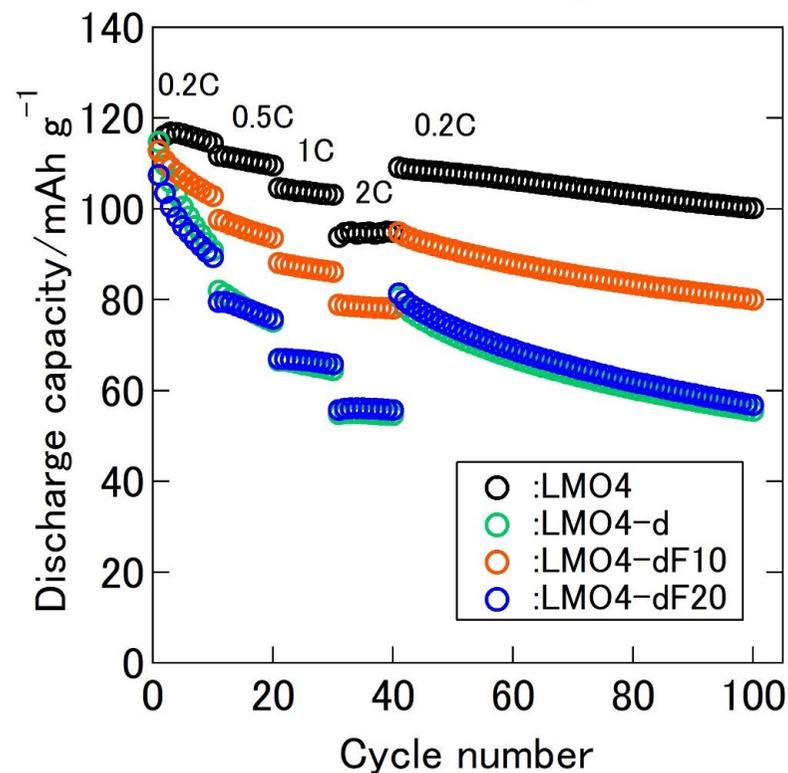
Fドーピング(La,Sr)CoO₃



Fドーピング処理による触媒特性の向上

Liイオン電池正極

FドーピングLiMn₂O₄



Fドーピング処理による電池性能の向上

光触媒、半導体、磁性、光学材料、超伝導体...

実用化に向けた課題

- 酸化物母材に対して任意のアニオン種を導入できる可能性がある（Fでのデモ）
- スケールアップが必要（試作機：0.1g/バッチ）
ハードルはそれほど高くない
- 今後、Cl⁻やN³⁻などの多様なアニオン種をドーピングする技術を開発中。

企業への期待

- アニオン組成制御はまだまだ未開拓。幅広く探索の手を広げたい。
- アニオン種の電気化学ドーピングが応用できそうな技術・材料はないでしょうか？
- 触媒、電池材料、磁性材料、電子材料、光学材料、超伝導体など機能性材料と相性が良いはず．．．

本技術に関する知的財産権

- 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
- 出願番号：PCT/JP2022/032399
- 公開番号：WO2023/032914
- 出願人：東北大学
- 発明者：中村崇司、雨澤浩史、勝又琢也

お問い合わせ先

東北大学 産学連携機構 ワンストップ窓口
お問い合わせフォーム

<https://www.rpip.tohoku.ac.jp/jp/aboutus/form>

TEL 022-795-5275

FAX 022-795-5286

担当 東北大学産学連携機構企画戦略部 佐藤 準

E-mail: sanren-kikaku-s@grp.tohoku.ac.jp

ご清聴ありがとうございました