

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13803

研究課題名(和文)ヒドリド導電メカニズムの開拓とデバイス開発

研究課題名(英文)Development of hydride ion conduction mechanism and novel energy devices

研究代表者

菅野 了次 (Kanno, Ryoji)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：90135426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：「ヒドリド導電メカニズムの開拓とデバイス開発」を目的として、ヒドリドイオン(H-)が固体内を拡散する物質を基に、新規材料探索、導電機構の解析を行った。酸水素化物系におけるヒドリド導電体の基本構造であるK₂NiF₄型のヒドリド導電は、主にペロブスカイト層内で進行することを見出し、岩塩層内におけるヒドリドよりペロブスカイト層内のヒドリドが相対的に高速拡散することを明らかにした。K₂NiF₄型La-Sr-Li-H-O系材料は、水素雰囲気中で密封したコンテナでの焼成で合成が可能であり、高压合成と比較して一度により多くの試料が得られるため、デバイス検証に適したプロセスが確立できた。

研究成果の概要(英文)：New material search and hydride ion conduction mechanism analysis were carried out to develop the hydride conduction mechanism and the novel energy devices. The hydride ion conduction in the K₂NiF₄ type structure, which is the basic structure of the hydride ion conducting oxy-hydrides, proceeds mainly in the perovskite layer and hydride ion conduction in the perovskite layer is relatively faster than that of hydride ion in the rock salt layer. The K₂NiF₄ type La-Sr-Li-H-O based material was synthesized by sintering in a container sealed in a hydrogen atmosphere. Since larger quantities of samples can be obtained at one, the process was found to be suitable for the device verification has been established.

研究分野：無機工業材料

キーワード：ヒドリドイオン イオン導電体 結晶構造 導電メカニズム

1. 研究開始当初の背景

ヒドリドイオン(H⁻)は水素が電子を受け取り、一価の負電荷を持つイオンである。代表者は、H⁻の導電種としての可能性を見出し、世界に先駆けてヒドリド導電体の開発を行ってきた。

研究開始当初は、実験的にH⁻の拡散を実証した実験結果はなく、ヒドリド導電現象に対する一般の認識はほとんど得られていなかった。これまでに受け入れられているイオン導電体の導電機構は、例えばプロトン(H⁺)導電であればGrotthuss型、Vehicle型の拡散様式が有名であり広く知られている。しかし、H⁻の場合は導電機構の議論はほとんどなされてこなかった。

このような状況の下で、代表者はH⁻を結晶格子中の構成イオンとして含有する酸化物に着目し、リチウムを含有してK₂NiF₄型構造を持つ酸化水素化物La₂LiHO₃が、ヒドリド導電性を示すことを見いだした(特開2011-204632(P20110294632A))。また、H25-26の科研費萌芽研究ではヒドリドデバイスの創成に着手し、電気化学デバイスとしての可能性を見出した。しかし、これまでのヒドリド導電体研究の成果からは、イオン導電率の大幅な向上が、ヒドリドデバイスの低温動作化には必要不可欠であるとの知見が得られた。

本研究では、ヒドリド導電機構の検討を行うと共に、その成果を基にさらなるヒドリド導電体の開発を行うこととした。さらに、低温動作可能な新規ヒドリドデバイスの開発を目指した材料設計も目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「ヒドリド導電メカニズムの開拓とデバイス開発」である。

ヒドリド導電体のイオン導電機構を明らかにすると共に、低温動作可能なデバイス開発に寄与する新たな導電体を見いだすことが本研究の目的である。特に、これまでに開発したLa₂LiHO₃のヒドリド導電機構を解明し、イオン導電機構と構造との相関を明らかにする。さらに、K₂NiF₄型構造を中心にした組成、構造制御を行う。このような物質開拓研究から、低温動作可能な新規なヒドリドデバイス開発につなげることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ヒドリド導電機構の検討

K₂NiF₄型ヒドリド導電体を基に、ヒドリド導電機構を調べた。既存材料の導電機構を明らかにして、導電機構の解明を試みた。

(2) イオン導電機構を基にした物質探索

明らかにしたヒドリド導電機構を基に、新たな高イオン導電材料の設計・開発に展開した。

(3) 低温動作型エネルギー変換(発電)デバイスの開発

開発したヒドリド導電性の固体電解質を

用いて、デバイスへの展開を行った。

ヒドリド導電体の合成には、蒸気圧の高い水素を結晶構造内にとどめることが可能であり、準安定相の創成が期待できる高压合成法を用いた。すなわち、過剰量のH⁻や格子欠陥の導入と制御を実現するためには、高压法が最も容易である。一方、デバイス化に向けた簡便な酸水素化合物合成のために、水素雰囲気化でコンテナ(図1)に密閉した条件下での合成を検討した。

得られた試料の相測定には粉末X線回折法を用いた。試料のイオン導電率は交流インピーダンス法で評価した。ヒドリド導電材料の粉末をペレット成形して固体電解質層を作製し、ペレット平面に固体電解質と電極の混合粉末を取り付けて電気化学特性の評価を行いデバイス創成の可能性を検討した。

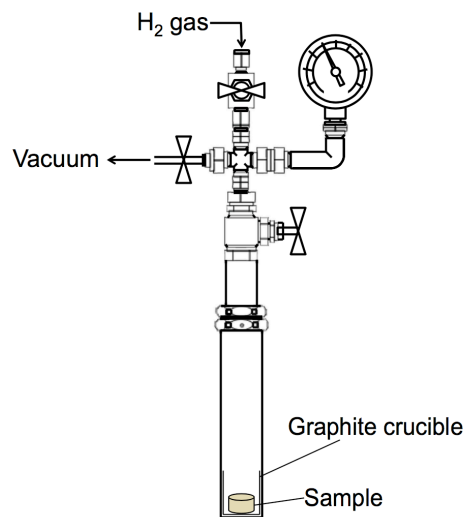


図1. ヒドリド導電体合成用の密封セル

4. 研究成果

ヒドリド導電体について、(1)ヒドリド導電機構の検討、(2)イオン導電機構を基にした物質探索、(3)低温動作型エネルギー変換(発電)デバイスの開発、の三項目を実施した成果は、以下の通りである。

(1)ヒドリド導電機構の検討：酸水素化物系におけるヒドリド導電体の基本構造であるK₂NiF₄型は、岩塩層とペロブスカイト層から形成される。この基本構造中のヒドリド導電機構を調べた結果、岩塩層のH⁻のイオン導電に対する寄与は小さく、主にペロブスカイト層内でイオン導電が出現することが明らかになった。すなわち、岩塩層内におけるH⁻よりペロブスカイト層内のH⁻が相対的に高速で拡散することを明らかにした。

(2)イオン導電機構を基にした物質探索：結晶構造とイオン導電特性の相関を調べた結果より、構造内に多くのペロブスカイトユニットを含む物質で、高速のイオン拡散が期待される。このため、構造中にペロブスカイ

トユニットを多く含む Ruddlesden-popper ($A_{n+1}B_nX_{3n+1}$)型材料の探索を行った。しかし、組成 $La_2SrLi_2H_4O_3$ の合成では $A_3B_2X_7(n=2)$ 型構造は得られず、合成条件や組成の最適化がさらに必要であることが分かった。

(3) 低温動作型エネルギー変換(発電)デバイスの開発: 酸水素化物系におけるヒドリド導電体の物質合成は、これまで基本的に高压合成法で行われてきた。一方、この物質をヒドリドデバイスの材料として用いるには、大量合成法の開拓が必要である。本研究では、 K_2NiF_4 型 La-Sr-Li-H-O 系材料が、水素雰囲気中で密封したコンテナでの焼成で合成できることを明らかにした。生成物は仕込み組成の LiH 過剰量によって変化し、50wt%以上の LiH 過剰とすることで、ほぼ単相目的生成物が得られた(図 2)。の高压合成と比較して一度により多くの試料が得られるため、デバイス検証に適したプロセスが確立できた。

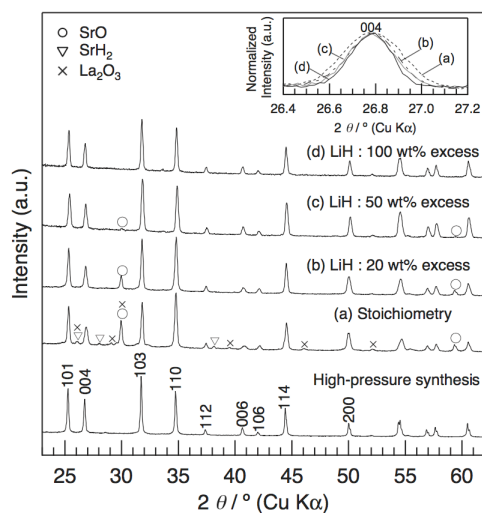


図 2. 密封コンテナで合成した La-Sr-Li-H-O 系材料の X 線回折図形

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① Ambient Pressure Synthesis and H-Conductivity of $LaSrLiH_2O_2$, Akihiro Watanabe, Genki Kobayashi, Naoki Matsui, Masao Yonemura, Akiko Kubota, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, *Electrochemistry*, **85**(2), 88-92 (2016), 査読有り
DOI: 10.5796/electrochemistry.85.88
- ② Pure H- conduction in oxyhydrides, Genki Kobayashi, Yoyo Hinuma, Shinji Matsuoka, Akihiro Watanabe, Muhammad Iqbal, Masaaki Hirayama, Masao Yonemura, Takashi Kamiyama, Isao Tanaka, Ryoji Kanno, *Science*, **351**(6279), 1314-1317 (2016), 査読有り

DOI: 10.1126/science.aac9185

[学会発表] (計 19 件)

- ① “ヒドリドイオンが固体中を動く—新物質創成と電気化学デバイスへの期待”, 菅野了次, 小林玄器, 日本化学会第 97 回年会, 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 4S7-06, 3/19, 2017
- ② “ $La_2LiH_{1-2x}O_3$ の常圧合成と電気化学特性”, 松井直喜, 小林玄器, 鈴木耕太, 渡邊明尋, Iqbal Muhammad, 米村雅雄, 平山雅章, 菅野了次, 第 42 回固体イオニクス討論会, 名古屋国際会議場, 2C-09, 12/6, 2016
- ③ G. Kobayashi, A. Kubota, N. Matsui, A. Watanabe, K. Suzuki, M. Hirayama, M. Yonemura, R. Kanno, Synthesis of H-Conductive Oxyhydrides under Ambient Pressure, Solid State Protonic Conductor-18, Oslo, Norway, 2016/9/18-23
- ④ Genki Kobayashi, Hydride Conduction in oxyhydride, 20th International Conference on Solid State Ionics, Keystone, USA (June 14-19, 2015)

[図書] (計 2 件)

- ① 小林玄器, アグネ技術センター、ヒドリドイオン導電体、固体物理, 51(12), 825-830 (2016)
- ② 小林玄器, 技術情報協会、ヒドリドイオン導電体の開発と電解質材料への応用可能性、エネルギーデバイス, 3(6), 53-58 (2016)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ヒドリドイオン導電体およびその製造方法

発明者: 小林玄器、渡邊明尋、菅野了次、平山雅章

権利者: 東京工業大学、自然科学研究機構分子科学研究所

種類:

番号: 特願 2015-228680

出願年月日: 2015 年 11 月 24 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

東京工業大学 菅野平山研究室

<http://www.kanno.echem.titech.ac.jp/>

分子科学研究所 小林研究室

<http://www.ims.ac.jp/research/group/kobayashi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菅野 了次 (Kanno, Ryoji)
東京工業大学・物質理工学院・教授
研究者番号：90135426

(2)研究分担者

平山 雅章 (Hirayama, Masaaki)
東京工業大学・物質理工学院・准教授
研究者番号：30531165

小林 玄器 (Kobayashi, Genki)
分子科学研究所・協奏分子システム研究センター・特任准教授
研究者番号：30609847

鈴木 耕太 (Suzuki, Kota)
東京工業大学・物質理工学院・助教
研究者番号：40708492