

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620180

研究課題名(和文)ヒドリドデバイスの創成

研究課題名(英文)Novel energy device using hydride ion conductors

研究代表者

菅野 了次(Kanno, Ryoji)

東京工業大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：90135426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：「ヒドリドデバイス創成」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電気・化学エネルギー変換デバイスの可能性を探究した。ヒドリドイオン導電性を有するK₂NiF₄型構造を有する酸水素化合物が固体電解質として機能することを確認した。開発した電解質を用いてエネルギー変換(発電)デバイスの開発を行った。Pd電極を用いることでH₂からH-への触媒反応が進行し、エネルギー変換型デバイス実現が可能であることを見出した。更なる触媒材料の探索により、エネルギー変換効率に優れたデバイスの構築が期待できる。新規なイオン導電現象に基づくヒドリドデバイス創成の可能性を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：A feasibility of an energy conversion device using hydride conductors was investigated. K₂NiF₄ type structured hydride ion conductors showed pure ionic conductive behavior, indicating that the hydride conductor could be used as a solid-electrolyte for the devices. Symmetric cell using Pd electrodes and the solid-electrolyte successfully demonstrated a reaction from H₂ to H⁻. This result revealed the possibility of developing an energy conversion hydride device. Further development of the solid hydride conductive materials and appropriate electrode materials could contribute to the establishment of a novel device with hydride redox reactions.

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 電気化学デバイス エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

元素 H が関与するデバイスで最も重要なものは、燃料電池と空気電池である。水素が H^+ に、酸素が O^{2-} になる酸化還元反応を利用するデバイスは、社会的にも極めて重要である。一方、ヒドリド(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。水素化物の構成イオン (LiH や CaH_2 など) として存在は知られているが、このイオンを導電種として利用しようとする研究はこれまで皆無であった。ヒドリドイオンのイオン半径は 1.2 \AA で、フッ化物イオンのイオン半径とほぼ等しい。フッ化物イオンは高速イオン導電種として知られ、 $PbSnF_4$ (室温 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) が存在する一方、ヒドリドイオンはイオン導電種として機能することすら信じられてこなかった。ヒドリドイオンが物質中を拡散するとの報告は、イギリスの Rossiensky らによって初めて報告された (C. A. Bridges et al., Adv. Mater., 18, 3304 (2006), M. A. Hayward et al., Science, 295, 1822 (2002))。ヒドリドを K_2NiF_4 型構造のコバルト含有酸化物に僅かに導入し、中性子非弾性散乱によってイオン導電の可能性を示唆したものである。しかし、その後ヒドリドイオンが拡散するとの証拠がなく、実際にヒドリドイオンが拡散しているかどうかは検証されていない。

研究代表者は H イオンを結晶格子中に微量導入するのではなく、構成イオンとして含有する酸化物に着目し、科研費萌芽研究 (H23-24) において物質探索に取り組んだ。その結果、リチウムを含有して K_2NiF_4 型構造を持つ酸化水素化物 La_2LiHO_3 が、ヒドリドイオン導電性を示すことを見いだした。(特開 2011-204632(P201110294632A)「ヒドリドイオン導電体およびその製造方法」)。純粋なヒドリドイオン導電体は、ヒドリドイオンをイオン導電種とする固体電解質に利用できることを示している。これらの研究成果を踏まえ、ヒドリドデバイスの着想に至った。

2. 研究の目的

「ヒドリドデバイスの創成」

ヒドリドイオン (H^-) が固体内を拡散する物質を基に、電気・化学エネルギー変換デバイスの可能性を見出すことを目的として、以下の項目で研究を進めた。

- (1) エネルギーデバイスの電解質としての、ヒドリドイオン導電体の可能性検討
- (2) エネルギー貯蔵型デバイスの創成をめざした、電極材料の開発
- (3) エネルギー変換型デバイスの創成をめざし、電極触媒材料の開発

ヒドリドイオン導電体の固体電解質としての最適化、 H_2 から H^- への変換反応を可能にする電極触媒の開発、水素吸蔵化合物との組

み合わせによる蓄電池の構築、 H イオンと H^+ イオンの反応を利用するエネルギー変換デバイスなど、ヒドリドを利用するデバイスのあらゆる可能性を追求した。

3. 研究の方法

(1) デバイス展開に適したヒドリドイオン導電体の開発

K_2NiF_4 型ヒドリドイオン導電体のイオン導電率の向上を目指した。固溶体合成、特性評価など、デバイス作動温度を下げるための、物質開拓を進めた。

(2) エネルギー貯蔵 (蓄電型) デバイスの開発

水素化物、水素、金属や酸化物などを電極とした蓄電池の可能性を調べた。

(3) エネルギー変換 (発電) デバイスの開発

水素ガスを利用した電極反応の可能性を追求する。 H_2 を H^- に変換するための触媒の開発を行った。

ヒドリドイオン導電体の合成には、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圧合成法を用いた。過剰量のヒドリドイオンや格子欠陥の導入と制御を実現するためには、高圧法が最も容易である。得られた試料の相同定には粉末 X 線回折法を用いた。また、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。ヒドリドイオン導電材料の粉末をペレット成形することで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体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。

4. 研究成果

「ヒドリドデバイス創成」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、電気・化学エネルギー変換デバイスの可能性を探究した。ヒドリド導電体の (1) 固体電解質としての可能性を検討し、(2) エネルギー貯蔵型、(3) エネルギー変換型デバイスの開発に着手した。初年度は、ヒドリドイオン導電性を有する K_2NiF_4 型酸水素化物が固体電解質として機能することを確認した (1)。さらに、金属電極を用いたデバイスを作製し、エネルギー貯蔵型デバイス実現の可能性を見出した (2)。図 1 に示すように、金属水素化物正極と金属負極を用いた全固体型の水素濃淡電池を作製した。電極合材は電極と固体電解質の重量比率を 60:40 とした、粉末成形体である。作製した電池は、固体電解質がイオン導電性を発現する $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の温度域で起電力を示し、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 付近では正極と負極の水素吸蔵量に起因する初期電位を示した。さらに、閉回路状態にすることで電気化学反応が進行し、電圧は 0 V 低下した。反応後の

金属負極に対して X 線回折測定を行った結果、反応前には観測されなかった金属水素化物の形成が確認された。金属水素化物正極中のヒドリドが固体電解質を通じて拡散し、金属負極に吸蔵されたと考えられる。このことから、ヒドリド導電現象を利用した電気化学反応の進行が確認され、蓄電型デバイス創成の可能性を見出した。

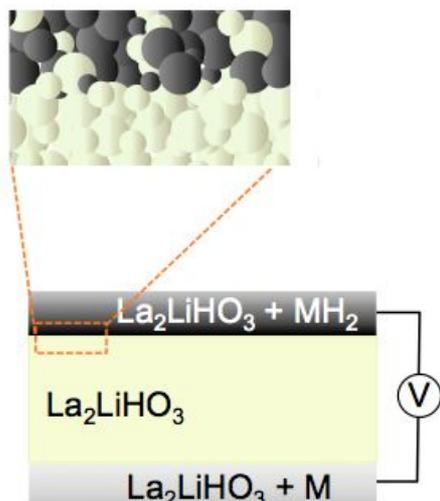


図 1. ヒドリドイオン導電体を固体電解質とした、エネルギー貯蔵型全固体デバイスの模式図と正極合材の拡大図

平成 26 年度はエネルギー変換(発電)デバイスの開発(3)に注力し、 H_2 を H に変換する触媒の検討を行った。開発した酸水素化物を固体電解質、水素透過性の Pd を電極とした対称セル (Pd/SE/Pd) を作製し、 H_2 を利用した電極反応を検証した。水素雰囲気下で交流インピーダンス測定をおこなった結果、図 2 に示す様に Pd/SE/Pd 対称セルは、Mo などのイオンブロッキング電極を用いた時に観測されたバルク抵抗と粒界抵抗に加え、新たに電荷移動抵抗が確認された。このことから、Pd 電極とヒドリド導電性固体電解質の間で H_2 から H への変換反応が生じていることが示唆された。Pd 電極を用いるとエネルギー変換型デバイス実現が可能であることを見出した。

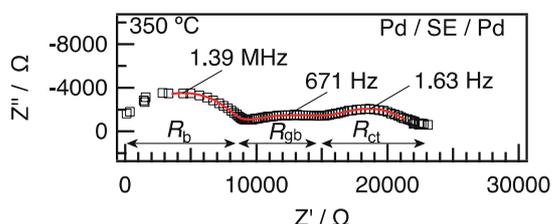


図 2. Pd/SE/Pd 対称セルに対して行ったインピーダンス測定により得られたコールコールプロット

更なる触媒材料の探索により、エネルギー変換効率に優れるデバイスの構築が期待できる。一方、デバイス展開に適したヒドリド導電体の探索も継続して行い Ba-Li 系の新規酸水素化物の合成に成功した。この新物質はこれまでに合成した La-Sr-Li 系の酸水素化物と同様に、輸率 1 のヒドリド導電体であり、ヒドリドデバイスの固体電解質として利用できる。ヒドリドデバイス創成を目的として設定した課題全てにおいて新たな成果が得られ、新規なデバイスの可能性を見出すことができた。

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 0 件)

[学会発表](計 6 件)

(1) Genki Kobayashi, Hydride Conduction in Oxyhydrides, 20th International Conference on Solid State Ionics, 2015 年 6 月 19 日, Keystone Resort & Conference Center (Keystone, USA)

(2) 小林玄器, 酸水素化物の合成とヒドリド導電特性, 第 12 回水素量子アトムクス研究会, 2014 年 10 月 23 日, 東北大学金属材料研究所 (宮城県・仙台市)

(3) Genki Kobayashi, Hydride Conduction in Oxyhydrides, Solid State Protonic Conductor-17, 2014 年 9 月 15 日, Korea Institute of Science and Technology (Korea, Seoul)

(4) 小林玄器, ヒドリド導電性酸水素化物の合成と新規エネルギー貯蔵・変換デバイスへの展開, 化学電池材料研究会 第 34 回講演会, 2014 年 8 月 4 日, 涼風荘(三重県・津市)

(5) Genki Kobayashi, Solid State Ionics for Next-Generation Electrochemical Devices, Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences, 2014 年 2 月 25 日, Institute of Atomic and Molecular Sciences (Taiwan, Taipei)

(6) 小林玄器, 松岡慎治, Muhanmad Iqbal, 米村雅雄, 平山雅章, 菅野了次, K_2NiF_4 型構造の新規酸水素化物におけるヒドリド導電特性, 第 39 回固体イオニクス討論会, 2013 年 11 月 20 日, 熊本県民交流館パレア(熊本県・熊本市)

[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.chem.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・総合理工学研究科・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・総合理工学研究科・准教授

研究者番号：30531165

小林 玄器 (Kobayashi, Genki)

東京工業大学・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

(3)連携研究者

鈴木 耕太 (Suzuki, Kota)

東京工業大学・総合理工学研究科・助教

研究者番号：40708492