

令和 3 年 10 月 14 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05497

研究課題名(和文)新規イオクスデバイスの開発に向けたヒドリド導電性物質の探索

研究課題名(英文)Study on H- conductive materials for the development of novel ionics devices

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y} (LSLHO)がH-固体電解質として機能することを見出し、H-導電現象を利用した電気化学デバイス開発の可能性を示した。

LSLHOを常圧下で合成する手法を確立した。低H-量の組成では生成物が合成時の圧力に依存しなかったのに対し、高H-量のSr₂LiH₃Oでは、格子内の空孔が規則配列した超格子構造をとることが明らかになった。この規則配列した空孔は375 Kで不規則配列し、これに伴って導電率は0.1mS/cmに急激に上昇した。SrをBaで置き換えたBa₂LiH₃Oの合成し、300 Kで10 mS/cmを越えるH-超イオン導電性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ヒドリドイオン導電性の固体電解質として機能するLSLHOを開発し、それを用いた電気化学デバイス開発の可能性を示した。これは、固体イオクスと電気化学の新たな研究対象であり、学術的意義は大きい。さらに、その後の物質開発を進展させ、中温域で超イオン導電性を示すBa₂LiH₃Oの開発にも成功した。将来的にヒドリドとプロトンの間の水素の電荷自由度を活用する電気化学反応を構築することができれば、エネルギー貯蔵・変換、物質変換に応用できる可能性があり、持続可能社会の実現に資する要素技術になり得る。

研究成果の概要(英文)：Pure H- conduction was realized in the La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y} system (LSLHO). The all-solid-state Ti/LSLHO/TiH₂ cell exhibited a discharge reaction with hydrogen storage/desorption on the electrodes. The present success confirms not only the capability of LSLHO to act as a solid hydride electrolyte, but also the possibility of developing electrochemical solid devices based on H- conduction.

We established the simple synthesis method at ambient pressure (AP) for LSLHO. An AP sample with low H- concentration exhibited a crystal structure and a conductivity similar to those observed for the HP sample. In contrast, Sr₂LiH₃O synthesized at AP has super lattice that is formed by ordering of H-/vacancies and H/O in the axial and apical anion sites, respectively. The H- conductivity of AP sample of Sr₂LiH₃O jumped around 648 K with disordering them, and showed high conductivity over 1 mS/cm.

We synthesized a H- super ionic conductor Ba₂LiH₃O possessing a conductivity over 10 mS/cm at 588 K

研究分野：無機固体化学、固体イオクス、電気化学

キーワード：ヒドリドイオン導電体 超イオン導電体 固体イオクス

1. 研究開始当初の背景

持続可能なエネルギー社会の実現に向け、電気化学デバイスへの期待が高まっている。しかし、将来的に要求される高いエネルギー密度を達成するためにはリチウム二次電池や燃料電池の研究開発の延長線上にはない全く新しい作動原理の電気化学デバイスを生み出す必要がある。新たなイオン導電現象による電池反応を見出すことは、革新的デバイスの創成に直結する。

我々は H のイオン導電種として潜在能力に着目している。H は酸化物イオン (O^{2-}) と同程度のイオン半径をもつ 1 価のアニオンであり、サイズと価数の観点から高いイオン導電が期待できる。また、H/H² の標準酸化還元電位 (-2.25 V vs. SHE) が Mg/Mg²⁺ (-2.38 V vs. SHE) と同程度であることから、H の酸化還元反応を有効に利用した電池反応を実現することができれば高エネルギーが得られる可能性がある。しかし、固体電解質として用いることができる導電率と化学的・電気化学的安定性を有する H 導電性物質は無く、H のイオン導電を電池反応に応用する試みは皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では、H 導電現象を利用した新規イオンクスデバイスの実現に向け、固体内をヒドリドが高速で拡散するヒドリド超イオン導電体と、電気化学的に H を脱挿入する H インターカレーション材料を発見・合成することを目的とした。

3. 研究の方法

これまでの研究成果を基に H 超イオン導電体を開発する。

これまでに開発した $La_{2-x}Sr_xLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の H 導電機構、導電率、結晶構造の関連性を調べ、それらの結果を基に H 超イオン導電体の物質設計・開発を行う。

遷移金属酸水素化合物とグラファイトを電極として、開発した H 導電体を電解質として用い、H インターカレーション反応を検討する。

4. 研究成果

本領域研究で得られた代表的な成果を以下にまとめる。

(1) 酸水素化合物におけるヒドリドイオン導電現象の実証

高圧合成により、 K_2NiF_4 型構造の新規酸水素化合物 $La_{2-x}Sr_xLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ を合成した。 $La_{2-x}Sr_xLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ は La/Sr 比を変えることで結晶格子内の H 含有量を制御することができ、Sr 量の増加に伴い H/O の比が 1/3 ($La_2LiH_3O_3$, $x = y = 0$) から 3/1 ($Sr_2LiH_3O_3$, $x = 0$, $y = 2$) に変化する。図 1 に $La_{2-x}Sr_xLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の代表的な組成の結晶構造を示す。H は Li 八面体の axial 位置を優先的に占有する傾向があり、 $La_2LiH_3O_3$ では Li は H と 2 配位し、H と O

は axial 位置に規則配列する。H/O 比が 1/1 になる $LaSrLiH_2O_2$ ($x = 0$, $y = 1$) では、axial 位置と apical 位置が、それぞれ H と O で全て占有され、Li は H と 4 配位し、 LiH_4 平面を形成する。H 量が 2 以上、即ち組成が $y > 1$ になると、H は apical 位置も占有し、 $Sr_2LiH_3O_3$ では apical 位置を H と O が 1:1 の割合で不規則に占有する。また、 $La_{2-x}Sr_xLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ は酸素量を固定して La/Sr 比を変えることで空孔を導入することができ、組成 $x > 0$ では、Li 八面体の axial 位置に H 空孔 (V_H) が導入されることを確認した。各組成における構成元素の価数を第一原理計算から概算し、水素が H⁻ として存在していることを確認した。 $La_{2-x}Sr_xLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ のイオン導電率は H 含有量の増加と空孔の導入によって導電率は向上し、組成 $(x, y) = (0.4, 1)$ では、300 °C で 10^{-4} S cm^{-1} を越える導電率が得られた。

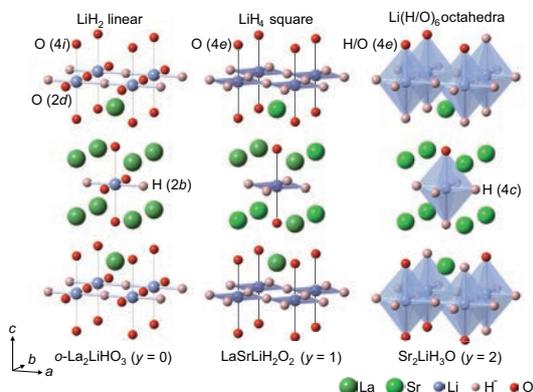


図 1 $La_{2-x-y}Sr_xLyLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の結晶構造

$La_{2-x}Sr_xLyLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ における H のイオン導電現象は、輸率測定、第一原理計算、全固体セル Ti/ $La_{2-x}Sr_xLyLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ /TiH₂ の放電反応によって検証した。水素透過電極に Pd、ブロッキング電極に Mo を用いておこなった Hebb-Wagner 直流分極測定からは、電子とホール伝導率は認められなかった。また、第一原理計算から、 LiH_4 平面内の H と近傍の空孔 (V_H) にホッピングする過程の H の状態密度を比較したところ、両者に有意な差は認められず、H が負の電荷を保ったままイオン導電していることが示唆された。さらに、 LiH_4 面内の V_H を介して H が拡散する時のエネルギー障壁は、交流インピーダンス測定から求めた活性化エネルギーと同程度の値を示した。これらの実験および計算から得られた結果は、観測された $La_{2-x}Sr_xLyLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ のイオン導電率が H のイオン拡散に起因することを強く支持するものである。

$La_{2-x}Sr_xLyLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ を固体電解質、Ti と TiH₂ を負極と正極にした全固体セルは、正の起電力を示し、定電流放電測定から放電容量を得た。放電反応前後に各構成材料を X 線回折で調べた結果、固体電解質からは格子定数の有意な変化や不純物の生成などは認められず、放電反応の過程で、 $La_{2-x}Sr_xLyLiH_{1-x+y}O_{3-y}$ が

安定に存在できることが明らかになった (図2). 一方, Ti と TiH_2 電極では, それぞれ水素の吸蔵と放出に伴う回折ピークの変化が確認された. このことから, 放電時, 各電極では, $\text{Ti} + x\text{H} \rightarrow \text{TiH}_x + xe^-$ (負極) と $\text{TiH}_2 + xe^- \rightarrow \text{TiH}_{2-x} + x\text{H}$ (正極) の反応が生じ, TiH_2 から放出された水素が H として $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を伝導して Ti 電極に吸蔵されていたと考えられる. 以上の結果から, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が H 導電性の固体電解質として機能することが明らかになった.

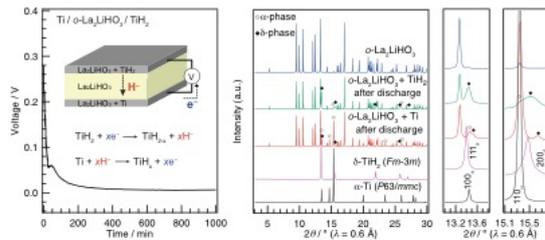


図2. Ti/ La_2LiH_3 / TiH_2 の放電曲線と放電反応後の各構成材料の X 線回折図形

(2) H 導電体 $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 1$) の常圧合成方法の確立

固体電解質材料への応用を想定し, $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{3-y}$ を常圧下で合成することを試みた. 高压法と同様の原料を混合したペレットをステンレス鋼で作製した焼成管にアルゴン水素またはアルゴン雰囲気下で封じ, 650°C で 6 h 焼成することで $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ ($y = 1$) 相が得られた. 図3に原料 LiH 量を化学量論から 100%過剰の仕込み比として常圧合成した X 線回折図形を示す. 化学量論比の LiH を用いた場合, 生成物に原料が残存し, 反応が十分に進行しないのに対し, LiH 過剰とすることで反応が進行し, 100%過剰時に $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の単一相が得られた. 得られた試料は高压合成相と同様に空間群 $I4/mmm$ の対称性を有する層状ペロブスカイト構造を有する. 中性子回折構造解析から組成がわずかに高压合成試料と異なるが, 赤外分光から水素は H として導入されていることを確認した. 常圧合成した $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ は組成ずれのためイオン導電率は 300°C で $3.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ と高压合成試料よりもわずかに低い値を示したが, 輸率 1 の H 導電性を示す (図4). なお, $y = 0$ の試料についても, 同様の合成方法で高压合成相と同じ試料が得られた. 特殊な反応場を用いずに常圧合成が可能であることは, H 導電体の固体電解質としての応用可能性を支持する結果である.

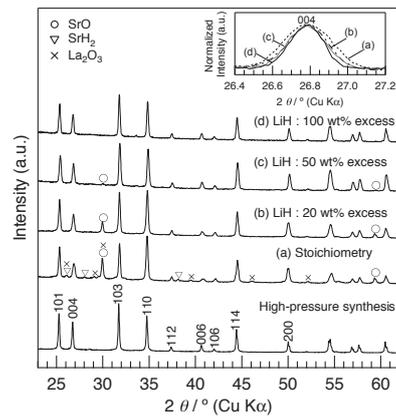


図3. 常圧合成した $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の X 線回折図形.

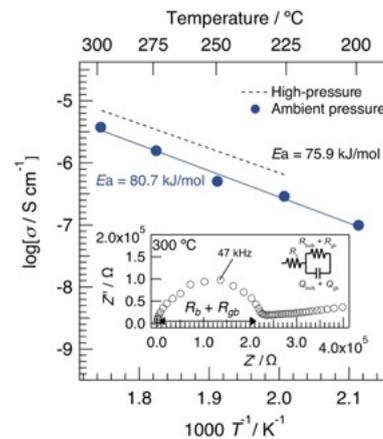


図4. 常圧合成した $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ のイオン導電率の温度依存性.

(3) $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ の常圧合成と超格子構造

H を多く含む $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ ($y = 2$) では, 常圧下で合成することで組成と結晶構造に変化が生じた. 高压合成した $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ は化学量論組成に近い組成であり, LiX_6 ($X = \text{H}, \text{O}$) 八面体の頂点位置の H と O は不規則配列する. これに対し, 常圧下で合成した試料は, 欠損組成となり, Sr 位置と Li 八面体面内に空孔が導入される. さらに, Li 八面体の頂点位置を占有する H と O が 2 倍周期で交互に並び, Sr 位置と面内の H 位置では導入された空孔が規則配列する超格子構造をとることが明らかになった. この空孔と頂点位置の H/O 規則配列に伴い, 対称性は正方晶 $I4/mmm$ から斜方晶 $Pmn21$ に変化する (図5).

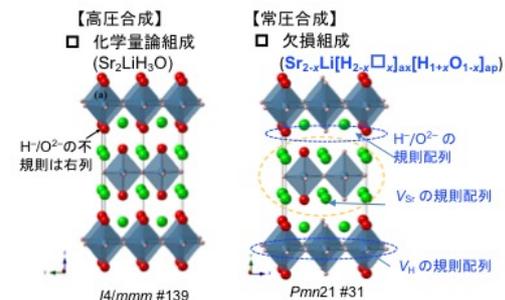


図5. 合成条件による $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ の結晶構造変化

(4) Sr₂LiH₃O の相変化とイオン導電率

(3)で記載した常圧合成した Sr₂LiH₃O 中の空孔と Li 八面体頂点位置の H/O の規則配列が 375°C で不規則配列することを高温 X 線回折測定と熱分析から確認した。結晶構造解析から、高温相では、対称性が高压合成した試料と同様の *I4/mmm* になり、Li 八面体の頂点位置の H/O と面内の H 空孔、Sr 空孔が不規則配列していることが明らかになった。一方、高压合成した Sr₂LiH₃O は、300 °C 以上の温度で常圧合成相と同様の超格子構造をとり、375 °C で常圧合成相と同様の相転移を示した。相転移後の両者の格子定数が一致していたことから、常圧合成相と高压合成相は相転移後にほぼ同じ組成になっていることが示唆される。また、高压合成相の 300 °C における相変化は不可逆であった (図 6)。

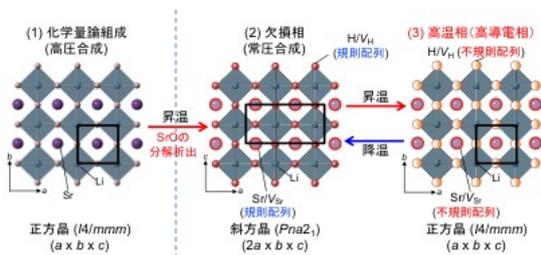


図 6. Sr₂LiH₃O の相変化

Sr₂LiH₃O のイオン導電率は、375 °C での相転移によって急激に上昇し、10⁻³ S cm⁻¹ を越える優れた導電特性を示す。また、相転移後の活性化エネルギーは約 30 kJ mol⁻¹ となり、Li 八面体の面内の H 空孔が不規則配列した構造が H 導電に適していることが明らかとなった (図 7)。

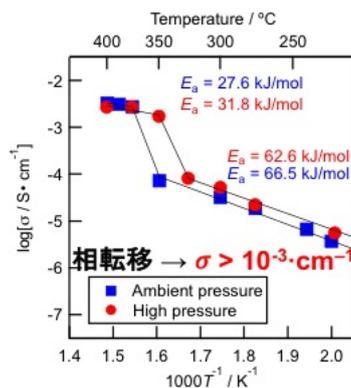


図 7. Sr₂LiH₃O のイオン導電率の温度依存性

(5) H 超イオン導電体 Ba₂LiH₃O の開発

Sr₂LiH₃O の Sr をイオン半径の大きい Ba で置き換えた Ba₂LiH₃O を合成した、Ba₂LiH₃O は Sr₂LiH₃O と同じ結晶構造をとり、Ba 置換によって格子膨張の影響は ab 軸方向に強く反映されていた。また、合成時の圧力に依存した相変化も認められ、Sr₂LiH₃O と同様に、常圧合成では、超格子構造をとる欠損組成が得られた。温度上昇によって規則-不規則相転移が起こる傾向も Sr₂LiH₃O と一致したが、相転移はより低い 300 °C で生じた。

イオン導電率も相転移に従って急激に上昇する傾向を示し、315 °C で 10⁻² S cm⁻¹ に達した (図 8)。300 °C 付近は H⁺ が高速イオン導電できない温度域であり、H の優位性を初めて観測することができた。

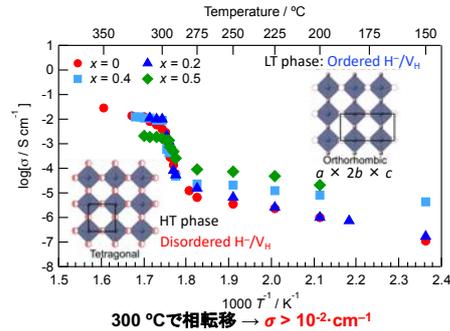


図 8. Ba₂LiH₃O のイオン導電率の温度依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

1. 小林玄器, “ヒドリドイオン導電性酸水素化物の開発” ペトロテック, **41**(2), 132-135 (2018). [査読無し]
2. 小林玄器, “ヒドリドイオン導電体の開発と新型電池への応用可能性” 応用物理, **86**(12), 1084-1087 (2017). [査読有り]
3. 小林玄器, “ヒドリドイオン導電性酸水素化物” セラミックス, **52**(12), 829-832 (2017). [査読有り]
4. Watanabe and G. Kobayashi *et al.*, “Ambient pressure synthesis and H conductivity of LaSrLiH₂O₂” *Electrochemistry*, **85**, 88-92 (2017), doi: 10.5796/electrochemistry.85.88. [査読有り]
5. 小林玄器, “ヒドリドイオン導電体” 固体物理, **51**(12), 825-830 (2016). [査読無し]
6. 小林玄器, “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” *Energy Device*, **3**(6), 53-58 (2016). [査読無し]
7. G. Kobayashi *et al.*, “Pure H conduction in oxyhydrides” *Science*, **18**, 1314-1317 (2016), doi: 10.1126/science.aac9185. [査読有り]

[学会発表] (計 52 件)

1. 小林玄器, “ヒドリドイオン導電体の物質設計” 第 3 回元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>/大型研究施設連携シンポジウム (招待講演), 2017.
2. Genki Kobayashi, “Synthesis and H-Conductivity of Ba-Li Oxyhydride”, IUMRS-ICAM 2017 15th International Conference of Advanced Materials (invited), 2017.
3. Genki Kobayashi, “Study on Hydride Ion Conductive oxyhydrides”, Gordon Research Conference -Hydrogen Metal Systems 2017- (Invited), 2017.

4. Genki Kobayashi, “Relationship Between anion arrangement and H-conductivity in La-Sr-Li oxyhydride system”, 21th International Conference on Solid State Ionics (Invited), 2017.
5. Genki Kobayashi, “Study on H-Conductive Oxyhydrides for Next-Generation Battery Systems”, 21th International Conference on Solid State Ionics (ISSI Young Scientist Award Finalists), 2017.
6. 小林玄器, “ヒドリドイオン導電性酸水素化合物の開発”, 第2回固体化学フォーラム(招待講演), 2017.
7. Genki Kobayashi, “Hydride Ion Conduction in Oxyhydrides”, 8th International Conference on Electroceramics (Invited), 2017.
8. Genki Kobayashi, “Materials Design for H-Conductive Oxyhydrides”, Solid State Protonic Conductor 18 (Invited), 2016.
9. 小林玄器, “水素のアニオンであるヒドリド(H)を伝導する特殊なセラミックスを開発”, 元素戦略/希少金属代替材料開発<第10回合同シンポジウム>(招待講演), 2016.

[図書] (計 1 件)

1. Ryoji Kanno, Genki Kobayashi, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Daisuke Mori, Kazuhisa Tamura, Springer, Nanoinformatics, 2018, 279-298, Total 298 pages.

[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: 自然科学研究機構, 東京工業大学

種類: 特許

番号: 特許開 2017-98067

取得年月日: 平成 29 年 6 月 1 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

https://www.ims.ac.jp/organization/kobayashi_g/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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