

令和元年6月13日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19171

研究課題名(和文)ヒドライドイオン導電性酸水素化物の薄膜合成

研究課題名(英文) Synthesis of hydride ion conducting oxyhydride thin films

研究代表者

菅野 了次 (Kanno, Ryoji)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：90135426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：パルスレーザー堆積法でヒドライドイオン導電性La₂LiH₃薄膜を単結晶基板上に合成し、その結晶配向を明らかにした。La₂LiH₃薄膜は多結晶粉末に比べて二桁高い導電率を示し、製膜中の陰イオン欠損により電子伝導性が発現したことが示唆された。デバイス作製時の電極として期待できるBaTiO₃-xHxはスパッタリング法により、100配向膜が得られることが分かった。ヒドライドイオン導電体として機能する酸水素化物薄膜の合成には、合成条件、もしくは合成後の処理条件を確立する必要があることが示唆された。一方で、電極材料の合成において進捗があり、ヒドライドイオン導電性薄膜からなるデバイス構築の可能性を見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい組成と物性を有するヒドライドイオン導電性の酸水素化物は、近年見いだされた新材料である。明らかになっていないことは多く、イオン導電特性や、電子伝導性など様々な物性がこれから展開されると考えられる。このような状況下でナノ薄膜により単純化した系で構造や物性を調べるための取り組みは、未開拓領域において新しい展開をもたらすために必要であり意義のあることである。また、本研究の延長線上においてヒドライドイオンを電荷担体とした電気化学デバイスが実現すれば、これまでと全く異なるエネルギー貯蔵や変換の道が拓ける可能性があり、社会的にも重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：Hydride ion conducting La₂LiH₃ thin films were synthesized on the single crystal substrates by pulsed laser deposition, and their crystallographic orientations were revealed. The La₂LiH₃ thin film showed a conductivity, which is two orders of magnitude higher than that of the polycrystalline powders. The anion defects introduced during the synthesis process could contribute to the high electric conduction in the prepared film. The 100 oriented BaTiO₃-xHx films as an electrode material were fabricated by the sputtering methods. It is necessary to establish synthesis and/or treatment conditions for the synthesis of high-quality oxyhydride thin films that show pure hydride ion conductivity. On the other hand, synthesis and evaluation for the electrode material of BaTiO₃-xHx implied the possibility of the novel devices consisting of hydride ion conducting thin films.

研究分野：無機工業材料

キーワード：ヒドライドイオン導電体 酸水素化物 薄膜合成 固体物性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究構想に至った背景と経緯：新規なイオン拡散種としてヒドリド(H-)イオンに着目し、新しいサイエンスの可能性を開拓する基礎研究を展開してきた(科研費萌芽研究, 新学術領域研究)。開発した K_2NiF_4 型 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ (LSLHO) は、酸素と水素が形成するアニオン副格子中を H-イオンが拡散することで物質および電荷の輸送を行う。これまでほとんど報告のない H-イオンが拡散するイオニクス材料として興味深い物質群であるが、導電メカニズムや、基礎物性の詳細は明らかになっていない。研究代表者はこれまでリチウム電池材料を薄膜化し、充放電機構解析、表・界面構造と物性解析の研究を進めてきた。単結晶基板上に合成したリチウム電池材料はイオン拡散の解析に適しているだけでなく、バルク材料とは全く異なる構造と物性を発現することを明らかにしてきた。H-の化学を更に発展させ、新しい学術分野として認知させるためには H-イオン導電の様式や、基礎物性としての特異性を明らかにする必要があり、「薄膜合成による新しい H-化学を展開することが重要である」と考えるに至った。

研究開始当初の学術の現状：H-イオン拡散現象への認識は広まりつつあり、それと並行して酸水素化物系材料の物性の開拓が展開されている。しかし、純粋な H-イオン導電性を示す物質群はそのほとんどは研究代表者らが開発したものである。本材料系のイオン導電機構の詳細は明らかにされておらず、その異方性や導電経路を解明することで、さらなる導電体開発の余地がある。さらに、構造中に H-を含有する物質は水素濃度や電子状態により様々に物性が変化することが知られており、LSLHO 系材料は新たな機能を発現する可能性がある。これらの物性研究にはモデル薄膜系が適しているが、本材料の合成に高压法が必要であり、1. 薄膜系性に用いる良質なターゲット材が得られていない、2. 酸水素化物薄膜の直接合成法が確立されていないなどのため、研究が進んでいない状況にある。研究代表者はこの課題解決にむけて常圧法によるターゲット材合成を達成しており、本研究で克服すべき課題は、薄膜化である。この萌芽期にある H-の科学を興味深い新現象にとどめるのではなく、新しい科学分野として発展させるためには、認識の広まりつつある状況において挑戦的な研究課題として薄膜化による導電機構の解析・物性開拓を行い、その可能性を提示することが重要であると考えた。

2. 研究の目的

「ヒドリドイオン導電性酸水素化物の薄膜合成」

研究代表者は、バルク物性としてのヒドリドイオン導電体を開発してきた。本研究ではバルク物性を単結晶薄膜に展開することにより、ヒドリドの新たな化学の可能性を追求した。

可能性 1. ヒドリドと酸素の共存状態における双方の電子の結晶格子との相互作用

可能性 2. ヒドリドとプロトンの共存状態におけるイオン拡散、電子相関

可能性 3. ヒドリドの 1S 電子の格子中での相互作用

ヒドリドイオンの拡散と、電気化学反応をバルク物性として初めて見出した成果を、結晶構造中でより緻密な電子状態制御が可能になる単結晶薄膜中で検証することを目指した。特に、結晶格子中にヒドリドを多量に導入すると、H-イオンの拡散挙動が変化し、さらに 1S 電子の相互作用が変化により出現する新たな電子物性が期待できる。本研究では、この新しい物性科学の土俵となる薄膜合成を行った。具体的には以下の三項目達成を目標とした。

1. K_2NiF_4 型酸水素化物のエピタキシャル薄膜の合成と解析

2. エピタキシャル薄膜のイオン導電性評価とイオン導電メカニズム解析

3. 酸水素化物薄膜の物性開拓

3. 研究の方法

1. K_2NiF_4 型酸水素化物のエピタキシャル薄膜の合成と解析

常圧合成法で作製した高密度な酸水素化物ターゲット材を用いて、パルスレーザー堆積法でエピタキシャル薄膜を合成した。Ar, Ar/H₂, H₂ などの雰囲気と分圧制御により、配向制御されたエピタキシャル薄膜生成条件を検討した。

2. エピタキシャル薄膜のイオン導電性評価とイオン導電メカニズム解析

・インピーダンス測定：インピーダンス測定により合成した薄膜のイオン導電率評価と温度依存性の解析を行った。

・メカニズム解析：多結晶粉末材料の評価結果と比較を行い、薄膜化による導電特性の変化を検証した。

3. 酸水素化物薄膜の物性開拓

・薄膜合成： K_2NiF_4 型、ペロブスカイト型の様々な組成のターゲット材料をパルスレーザー堆積法やスパッタリング法基板上に合成し、発現する物性、特に電気伝導特性について調べた。

4. 研究成果

「ヒドリドイオン導電性酸水素化物の薄膜合成」を目的として、 K_2NiF_4 型酸水素化物ターゲットの合成および薄膜合成を行った。初年度は常圧合成法によって得られた La_2LiHO_3 をターゲットとして、パルスレーザー堆積法による薄膜合成条件を検討した。具体的には基板組成(結晶

面)、製膜温度が形成する酸水素化物薄膜に与える影響を調べた。基本的な合成条件は基板温度 600 °C、製膜時間 60 分、レーザーエネルギー密度 140 mJ/cm²、レーザー周波数 10 Hz、アルゴン分圧 3.0 Pa に統一して、異なる基板上に合成を行い、X線回折測定により薄膜の相同定及び配向性を評価した。触針式膜厚計測により、得られた薄膜の厚さは 50 nm 程度であることが分かった。合成した薄膜の X線回折図形を図 1 に示す。NdGaO₃(100)単結晶基板には 114 配向膜が成長することが明らかになった。また、不純物に帰属される回折ピークは観測されなかったため、La₂O₃やLi₂Oなどへの分解反応は顕著に進行していないことが示唆された。Al₂O₃(0001) 単結晶基板では、001 および 013 配向した複数のドメインが存在することが分かった。基板法線方向に単一配向した La₂LiH₃ 膜が得られる NdGaO₃(100)基板を用いて製膜温度の検討をした。合成時の温度を 600 °C から 400 °C に下げることにより、格子収縮が観測された。酸水素化物 (La₂LiH₃) の格子体積は水素欠損によって収縮するため、成膜温度を 400 °C へと下げることによって得られる薄膜中の水素欠損が抑制されたと考えられる。

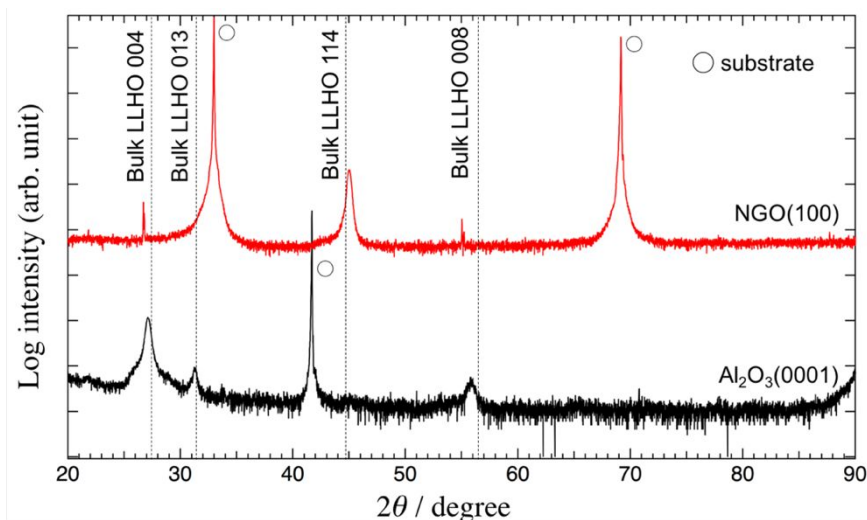


図 1 NdGaO₃および Al₂O₃単結晶基板上に合成した La₂LiH₃薄膜の out-of-plane X線回折図形

Al₂O₃ 単結晶基板上に作製した酸水素化物薄膜の大気下での安定性を X線回折法で評価した。厚さ 50 nm 程度の La₂LiH₃ 薄膜を 293 K、相対湿度 35% の条件で 100 時間程度暴露した状態で X線回折測定を連続的に行った(図 2)。大気安定性試験中において、114 反射のピーク強度や位置、半値幅には顕著な変化は観測されなかった。このことから、La₂LiH₃ 薄膜は試験条件下において構造変化は示さず、K₂NiF₄ 型構造を維持していることが分かった。

合成した薄膜の導電率を評価するため、薄膜上に Pd 櫛形電極を真空蒸着法で作成した。直流分極測定を行い、抵抗値から導電率を算出した。得られた薄膜の導電率は 298 K で 5.75×10^{-6} S cm⁻¹、573 K で 5.80×10^{-4} S cm⁻¹ であった。バルク体の La₂LiH₃ のイオン導電率は 573 K で 7×10^{-6} S cm⁻¹ 程度であり、作製した La₂LiH₃ 薄膜は二桁高い導電率を示した。これは薄膜に水素や酸素の欠損が生じ、電荷補償で電子が導入された結果、イオン導電に加えて電子伝導性が発現したためと考えられる。また、導電率の温度依存性から半導体としての性質を確認した。

ヒドライドイオン導電性薄膜の応用として、薄膜型の電気化学デバイスが考えられる。デバイス構築に不可欠な電極材料として、ヒドライドイオン導電性と電子導電性を併せ持つ、ペロブスカイト型 BaTiO_{3-x}H_x に着目した。スパッタリング法を用いて、TiO₂(110)、TiO₂(001)、MgO(100) 基板上に BaTiO_{3-x}H_x の製膜を行なった。基板の組成、結晶面によらず BaTiO_{3-x}H_x 薄膜はいずれも 100 面が基板法線方向に成長した。薄膜の色は褐色であり、水素の導入が示唆された。La₂LiH₃ 膜と同様の手法で導電率を評価した。導電率は 298 K で 1.90×10^2 S cm⁻¹ であり、温度と負の相関を持つことから金属的性質を持つことが明らかとなった。

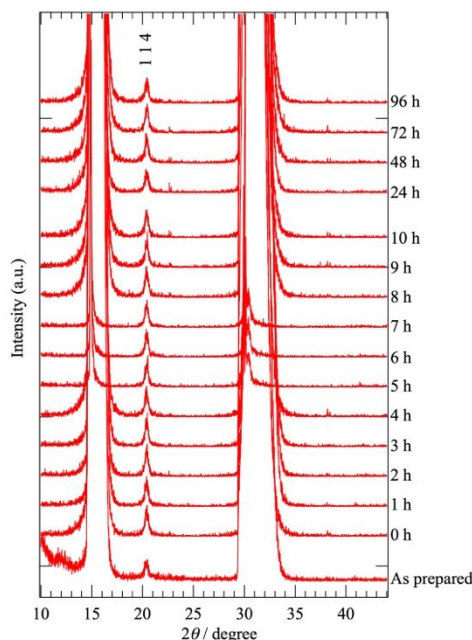


図 2 Al₂O₃ 単結晶基板上に合成した La₂LiH₃ 薄膜の大気安定性試験の結果

純粋なヒドライドイオン導電体として機能する高品質な酸水素化物薄膜の合成には、アニオン欠損を生じさせないための合成条件、もしくは合成後の処理条件を確立する必要があることが示唆された。一方で、電極材料として有望な $BaTiO_{3-x}H_x$ 薄膜の合成と評価において進捗があり、ヒドライドイオン導電性薄膜からなるデバイス構築の可能性を見いだすことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Matsui, N., Kobayashi, G., Suzuki, K., Watanabe, A., Kubota, A., Iwasaki, Y., Yonemura, M., Hirayama, M. & Kanno, R. Ambient pressure synthesis of La_2LiHO_3 as a solid electrolyte for a hydrogen electrochemical cell. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 3228-3235, (2019), doi: 10.1111/jace.16214, 査読有り
2. Iwasaki, Y., Matsui, N., Suzuki, K., Hinuma, Y., Yonemura, M., Kobayashi, G., Hirayama, M., Tanaka, I. & Kanno, R. Synthesis, crystal structure, and ionic conductivity of hydride ion-conducting Ln_2LiHO_3 ($Ln = La, Pr, Nd$) oxyhydrides. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 23457-23463, (2018), doi: 10.1039/C8TA06880A, 査読有り

〔学会発表〕(計 19 件)

1. "ヒドライドイオン導電性材料の物質開拓", 小林玄器, 電気化学会第 86 回大会 (京大, 京都) 2019/3/29.
2. "ヒドライドイオン導電性酸水素化物の物質開拓", 小林玄器, 第 4 回科学技術交流財団「マイクロ固体フォトンクス」研究会 (分子研, 岡崎) 2019/2/21.
3. "ヒドライドイオン導電体の物質開拓", 小林玄器, 第 13 回東大応化談話会 節分サロン (東大, 東京) 2019/2/2.
4. "H⁻導電性 $LnSrLiH_2O_2$ ($Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd$) の合成と構造、電気化学特性", 松井直喜, 岩崎佑紀, 小林玄器, Haq Nawaz, 今井弓子, 鈴木耕太, 米村雅雄, 平山雅章, 菅野了次, 第44回固体イオニクス討論会, 京都大学, 1A-02, 2018/12/5.
5. "ヒドライドイオン導電体 La_2LiHO_3 薄膜の合成、構造と物性評価", 柿木園拓矢, 松井直喜, 小林玄器, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次, 第8回CSJ化学フェスタ2018, タワーホール船堀, P9-102, 2018/10/25.
6. "Synthesis, crystal structure, and ionic conductivity of hydride ion conducting oxyhydrides in Ln_2LiHO_3 system", R. Kanno, Y. Iwasaki, N. Matsui, K. Suzuki, Y. Hinuma, M. Yonemura, G. Kobayashi, M. Hirayama, I. Tanaka, 19th Solid State Protonic Conductors, Stowe, Vermont, USA, 2018/9/17.
7. "Ambient pressure synthesis and electrochemical properties of hydride ion conductor of La_2LiHO_3 ", N. Matsui, G. Kobayashi, K. Suzuki, Y. Iwasaki, M. Yonemura, M. Hirayama, R. Kanno, The Sixth International Education Forum on Environment and Energy Science, Tenerife, Canary Islands, Spain, A115, 2017/12/16.
8. "H⁻導電体 Ln_2LiHO_3 の高圧合成とイオン導電特性", 岩崎佑紀, 松井直喜, 小林玄器, 鈴木耕太, 平山雅章, 米村雅雄, 菅野了次, 第 43 回固体イオニクス討論会, 山形県天童温泉, 1B-16, 2017/12/5.
9. "ヒドライドイオン導電体 La_2LiHO_3 の常圧合成", 松井直喜, 小林玄器, Iqbal Muhammad, 岩崎佑紀, 柿木園拓矢, 鈴木耕太, 平山雅章, 米村雅雄, 菅野了次, 日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 講演大会, 北海道大学, S4.27, 2017/9/7.

〔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 小林グループ

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

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：平山 雅章

ローマ字氏名：Hirayama Masaaki

所属研究機関名：東京工業大学

部局名：物質理工学院

職名：准教授

研究者番号 (8桁): 30531165

研究分担者氏名: 小林 玄器

ローマ字氏名: Kobayashi Genki

所属研究機関名: 分子科学研究所

部局名: 物質分子科学研究領域

職名: 准教授

研究者番号 (8桁): 30609847

研究分担者氏名: 鈴木 耕太

ローマ字氏名: Suzuki Kota

所属研究機関名: 東京工業大学

部局名: 物質理工学院

職名: 助教

研究者番号 (8桁): 40708492

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。