

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19122

研究課題名(和文) 電圧印加型プロトン充填材料の探索による水素貯蔵イノベーション

研究課題名(英文) Innovation in hydrogen storage by exploring voltage-applied proton-filled materials

研究代表者

藤岡 正弥 (Fujioka, Masaya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：40637740

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、結晶構造内にプロトンを導入するための新規合成手法を開発した。一価カチオンであるプロトンを固体中で安定化するためには、化合物中の一価カチオンサイトを利用することが有効である。例えば、Na-Siクラスレート($\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$)はSiのケージ内にNaが導入された構造を有しており、本研究では、固体電気化学的手法によりケージ内のNaを抜き出し、形成されるカチオン安定サイトにプロトンを導入することに成功している。さらに、本研究では第一原理計算を用いた物質探索手法を開発しており、申請者が独自に見出した固体電気化学法を用いることで、今後さらなる化合物の水素化が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会の実現に向けて、水素吸蔵合金、プロトン・ヒドリド伝導体など、水素を含有した機能性材料の開発が世界的に求められている。しかし、水素を無機化合物内に取り込む合成は難しく、単純な水素雰囲気下での熱処理には限界がある。そこで、新たなメカニズムで水素化合物を合成するプロセスの開発が必要である。本研究では、固体電気化学に基づく方法を利用し、プロトンやヒドリドを制御することで、固体中の安定サイトにこれらを導入する手法を開発した。本手法により複数の水素化合物合成に成功している。本研究で確立したプロセスは、機能性水素化合物の創出する上で有効な手法であると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed a novel method for introducing protons into the crystal structure. Since the proton is monovalent, it is effective to utilize the monovalent cation sites in the compounds.

The Na-Si clathrate ($\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$) has a structure in which Na is trapped in the cage structure composed of Si. If Na ions can be removed from the cage structure, the vacancy should function as a stable site for the monovalent cations. As a result of promoting this study, we developed the method based on solid-state electrochemistry and successfully removed Na ions from the Si cage structures. The material was then irradiated with protons using the proton-driven ion introduction method, which we developed. It was confirmed that the final product was hydrogenated, suggesting that the proton introduction into the Si cage was successful. It is expected that various hydrides can be synthesized by our originally developed solid-state electrochemical method.

研究分野：無機材料合成

キーワード：水素化合物 固体電気化学 無機合成

1. 研究開始当初の背景

水素は水からの生成が可能であり、燃焼反応や燃料電池に利用されることでエネルギーへと変換され、再び水へと戻る。そのため再生可能なクリーンエネルギーとしての活用が期待されている。この水素の有効活用に向けて大きな壁となっているのが、水素の貯蔵方法であり、軽量かつコンパクトに大容量の水素を貯蔵し、簡単に出し入れすることが可能な水素吸蔵材料の探索が、世界中で進められている。

日本で実用化に必要なとされている水素吸蔵材料の目標値は有効水素貯蔵量 6 wt%、水素放出温度 150 °C 以下、2000 サイクル時の性能が初期の 90 % 以上という特性である。代表的な MgNi 系水素吸蔵合金の水素貯蔵量は 3.6 wt% とかなりの水素貯蔵量を有するが、その放出温度は 300 °C と高く、実用化には水素の取り出しに工夫が必要となる。一方、放出温度が 100 °C 以下の NiLa 系、TiMn 系、TiCrV 系の水素吸蔵合金は 2 wt% 程度にとどまる。また、水素の吸蔵に伴う体積の膨張は、結晶構造に乱れを与え、サイクル特性を著しく劣化させる。これは実用上最も大きな壁であるが、水素の原子半径は 0.5 Å あり、ある程度の大きさが存在する以上、避けられない問題である。

そこで、本研究では、水素原子ではなく、それをさらに電離したプロトン(H⁺)として、水素を貯蔵する技術開発と材料探索を模索する。プロトンのイオン半径は 10⁻⁵Å であり、極めて小さく吸蔵に伴う体積の変化はほとんどない。そのため高いサイクル特性と高密度なプロトン貯蔵が期待される。さらに、このようなプロトンのイオン化した状態で水素を貯蔵することができれば、熱の利用による水素の放出とは別に、電気的な制御による水素の充填と放出も原理的に示唆される。

本研究ではこのような考えのもと、化合物中の安定サイトにプロトンを導入するプロセスの開発を行う。また、計算科学を用いることにより、合成に先立って有効な物質系を計算科学から選定し、効率的に材料合成を行うことを目指す。当初検討していたペロブスカイト酸化物に加えて、プロトンを固体中に安定に保持するという観点から、共有結合性骨格内に、弱結合した一価カチオンが内在した物質系についても着目した。このような弱結合カチオンを電気化学的に取り出すことができれば、形成された空隙がプロトンの安定サイトとして機能するはずである。特に共有結合性骨格を形成し易い、B, C, N, P, Si 等の元素を用いれば、高い有効水素貯蔵量も期待できる。

2. 研究の目的

- (1) プロトンの貯蔵を実現するために、固体電気化学を利用して水素をプロトンに電離し、化合物中の安定サイトに導入するための合成プロセスを確立する。
- (2) DFT 計算を用いたマテリアルズインフォマティクスにより、本プロセスを効率的に実施するための方法を確立し、プロトン貯蔵材料の探索を加速する。

3. 研究の方法

- (1) プロトン注入については、図 1(a)に示されるように、水素雰囲気下で試料にパラジウムを成膜し、水素を吸蔵させ、電圧を印加することにより、プロトンに電離し試料に注入する方法と、図 1(b)に示されるような、プロトン駆動イオン導入法を用いる。この手法は水素雰囲気下で針状電極と炭素電極を対向させ、高電圧を印加することで、水素をプロトンに電離し、試料に照射する。これらの方法を用いることで、試料へのプロトン注入を試みる。
- (2) 固体中の各イオンは、その結合状態に由来したポテンシャルを感じており、浅いポテンシャルに束縛された結合エネルギーの小さいイオンであれば、容易に拡散するはずである。プロトンが回りの骨格原子に大きな影響を与えずに、拡散可能かどうかは、拡散の活性化エネルギーを見積もることで評価できる。これは、Nudged Elastic Band 法により計算可能であり、本研究ではこれを用いてイオンの拡散可能性を検討した。また、材料をスクリーニングするという観点からは、欠陥生成エネルギーを見積もる簡易的な方法を選ぶことで高速化を試みた。これにより、水素をプロトンやヒドリドとして貯蔵する材料の可能性を探索した。

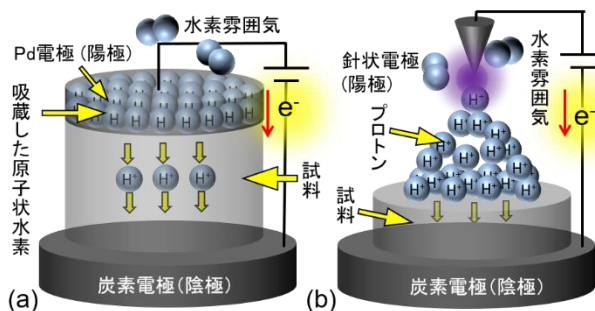


図 1. (a)固体電気化学、(b)プロトン駆動イオン導入法の模式図

4. 研究成果

- (1) ペロブスカイト酸化物に関しては、プロトン注入による大きな研究成果が得られなかったが、Na-Si クラスレート($\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$)については、初めて Si ケージ内にプロトンの導入を示唆する結果が得られた。さらに、プロトン駆動イオン導入法を用いる際に、逆バイアスを印加することで、ヒドリドが制御できる可能性がある。これにより、蛍石構造の CaF_2 にヒドリドを照射し、フッ素サイトのヒドリド置換が示唆された。

① $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ へのプロトン注入

Na-Si クラスレートは Type1, Type2 と呼ばれる 2 種類の構造が存在する。その内、Type2 については、真空アニールを用いることで、結晶内部から Na を抜き出すことが可能であると報告されている。このような Na 抜去に伴う空隙は同じ一価カチオンであるプロトンの安定サイトとして機能する可能性があり、プロトン駆動イオン導入法により、水素雰囲気下 400°C の処理条件下で 100 時間プロトンを照射し、プロトンの導入を試みた。電圧印加の有無(プロトン照射の有無)による試料断面の変化を、SEM-EDS により測定した結果を図 2(a)に示す。電圧を印加していない試料では中心部分の Na 濃度(x)が $x = 22$ 程度であったのに対して、電圧を印加した試料については $x = 3$ 程度まで減少していることを確認した。また図 2(b)に示されるように、処理後の試料の 2 次イオン質量分析法(SIMS)を用いて水素濃度の組成を調査したところ、未処理の試料と比べて、100 倍程度水素濃度が増加していることを確認した。具体的な水素濃度については現在研究を進めているところである。さらに、固体電気化学的に Na を $x = 3$ まで抜き出した試料と、プロトン駆動イオン導入法により、Na 濃度を $x = 3$ まで抜き出し、プロトンを同時に注入した試料の伝導特性を比較すると、Na 濃度が同じであるにも関わらず、電子伝導特性が大きく異なっていることを見出した。これは、プロトン駆動イオン導入法による水素注入の結果、Na イオンに代わってプロトンが電子ドープの役割を果たし、電子伝導特性に大きな違いを齎したものと考えられる。

これらの結果は、Type2 シリコンクラスレート内にプロトンの注入を示唆する結果である。このようにプロトンを固体中に安定に保持する 1 つの方法として、固体中で弱結合した一価カチオンを電気化学的に抜き出し、形成される空隙をプロトンの安定サイトとして利用するプロセスを見出した。このようにプロトン注入に有効な種々のホスト材料をマテリアルズインフォマティクスを用いて探索し、今後プロトン貯蔵材料の開発を推進する予定である。

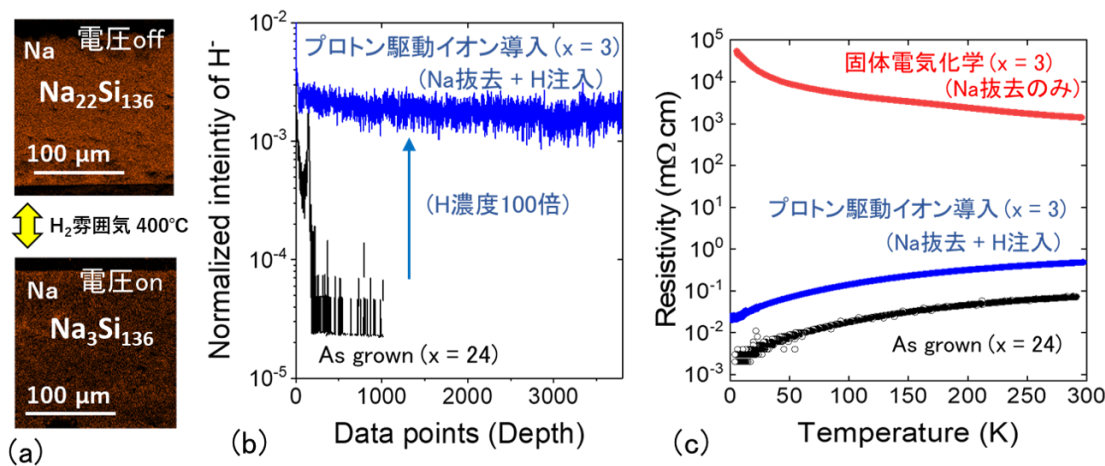


図 2. (a)電圧印加の有無による Na 濃度の変化 (b)プロトン照射に伴う水素濃度の変化 (c)固体電気化学およびプロトン駆動イオン導入法を用いた場合の伝導特性の変化

② CaF_2 へのヒドリド注入

本研究では、プロトンとして水素を吸蔵することで、革新的な水素吸蔵材料を探索するものである。この方法として、図 1 に示されるような装置を使用するが、特に図 1(b)に示されるプロトン駆動イオン導入法では、逆バイアスを印加することで、ヒドリドの照射が可能であるという知見が得られた。これは、予期せぬ結果であったが、本研究を推進する上での副産物として大きな成果であったと考えている。

図 3(a)は塩化亜鉛構造の CaH_2 と蛍石構造の CaF_2 の結晶構造である。蛍石構造の CaF_2 はフッ素のイオン伝導がこれまでに

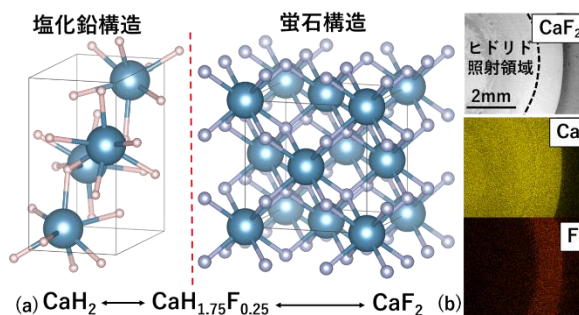


図 3. (a) CaH_2 および CaF_2 の結晶構造 (b)ヒドリド照射に伴うフッ素濃度の変化

報告されており、フッ素サイトのヒドリド置換は高いヒドリドイオン伝導の可能性を秘めている。一方、 $\text{Ca}_{1.75}\text{F}_{0.25}$ までは蛍石構造が安定であることが計算により示唆されている。図 2(b)はこのような CaF_2 に対して、プロトン駆動イオン導入法によりヒドリドを照射した際の EDS 測定の結果である。ヒドリド照射領域のフッ素濃度が明らかに減少しており、フッ素サイトのヒドリド置換を示唆する結果が得られている。

このようなヒドリド制御が確立されれば、様々な無機材料に適用することで、水素化物をはじめ、複合アニオン化合物等、大きくの新規物質を生み出すシーズとなる可能性がある。

(2) 本研究課題の採択に伴い、計算機を導入し、DFT 計算を用いたマテリアルズインフォマティクスによる物質開発を推進している。

1. 電子状態および構造緩和の自動計算
2. イオンの安定サイトの計算
3. NEB を用いた拡散の活性化エネルギーの計算
4. SQS を用いた固溶系の計算
5. フォノン計算
6. フェルミ面の可視化

現状では上記に示したような計算が実施可能な状態にある。特に 1 の「電子状態および構造緩和の自動計算」では、構造ファイルを順番に取り込み、フォルダ内に追加するだけで、次々に計算を進めるプログラムを構築しており、計算が先行する物質開発の推進に有効に機能している。また、弱結合一価カチオンがプロトンに置換可能な宿主物質を、マテリアルズインフォマティクスを用いて選定するためには、弱結合しているかどうかの基準を定めることが重要になる。簡易的には化合物の欠陥生成エネルギーを見積もることで単純なスクリーニングが可能になると期待されるが、より詳細に調査するためには、NEB を用いた拡散の活性化エネルギー等を評価し、弱結合イオン種の抜去が可能かどうかについて議論する必要がある。図 4(a)は、Type2 の $\text{Na}_{24}\text{Si}_{136}$ を構成する結晶の一部であり、この 20 個の Si が形成するケージ間を Na が移動する際に必要なエネルギーが図 4(b)に示されている。ここでは、3.76 eV という非常に大きな値が計算され、400°C 程度の温度ではとてもこの活性化エネルギーを飛び越えることができず、実験結果と矛盾する。一方で、450°C 以上では Si クラスレートがダイヤモンド Si に相転移することが知られており、このような Si の相転移付近の温度域には欠陥の生成が多数存在するはずである。そこで、Na の移動が点欠陥を介したプロセスであると仮定し、図 4(c)の位置に点欠陥を導入し、図 4(d)の経路で拡散する場合を計算した結果、図 4(e)に示されるように 0.34 eV まで活性化エネルギーが減少することを見出した。これはメトロポリス法を使った、ランダムウォークの計算により、400°C 程度でも Na の拡散が確認されるエネルギー領域であり、実験結果を説明する。

このように、単純構造を仮定した計算だけでは、拡散の不可を議論するのに不十分であり、少なくとも、高温下では点欠陥を考慮したイオン拡散の有無を議論する必要があると考えられる。本研究の結果は、今後 DFT 計算を用いた化合物のスクリーニングを行う際に、弱結合イオン種のプロトン置換の不可を判定する重要な情報になると考えている。

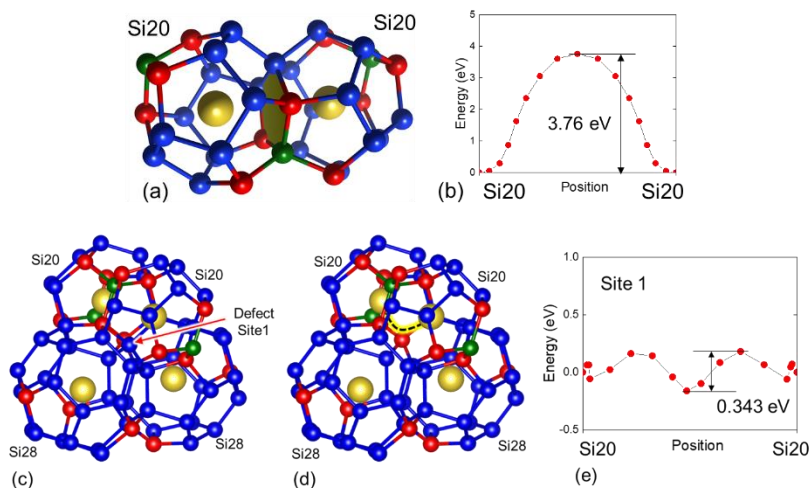


図 4. (a)Si のケージ構造 (b)(a)の構造における拡散の活性化エネルギー (c)Si 欠陥のサイト。(d)Si 欠陥サイトを含む Si のケージと Na の拡散経路 (e)(d)の構造における Na の拡散の活性化エネルギー

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Fujioka, N. Kubo, M. Nagao, R. Msiska, N. Shirakawa, S. Demura, H. Sakata, H. Kaiju, J. Nishii	4. 巻 126
2. 論文標題 Superconductivity in AgxTaS2 single crystals with stage structure obtained via proton-driven ion introduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 963-967
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.18148	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 藤岡 正弥、海住 英生、西井 準治	4. 巻 64
2. 論文標題 固体電気化学を利用したイオン制御による物質合成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ケミカル・エンジニアリング	6. 最初と最後の頁 57-63
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 藤岡 正弥、メルバート ジェーム、西井 準治
2. 発表標題 固体電気化学を活用したアニオンのイオンポンピング
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡 正弥、メルバート ジェーム、西井 準治
2. 発表標題 水素イオンの極性を利用した固体電気化学合成
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Fujioka
2. 発表標題 Solid state electrochemistry for intercalation by using proton-driven ion introduction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡 正弥、佐藤 賢斗、海住 英生、西井 準治
2. 発表標題 固体電気化学を利用した物質合成
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡 正弥、海住 英生、西井 準治
2. 発表標題 固体電気化学によるイオン制御とナノ空間の利用
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季(第164回)講演大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Fujioka
2. 発表標題 New method for intercalation and ion exchange utilizing solid state electrochemical reaction
3. 学会等名 28th International Conference and Expo on Nanosciences and Nanotechnology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Sato, M. Fujioka, M. Nagao, H. Kaiju and J. Nishii
2. 発表標題 Synthesis of intercalation compound AgxZrTe3 by a topotactic reaction based on solid state electrochemistry
3. 学会等名 the 19th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤岡 正弥、海住 英生、西井 準治
2. 発表標題 固体電気化学によるイオン制御とイオンビームへの応用
3. 学会等名 第7回アライアンス若手研究交流会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 固体電気化学を用いたイオン制御による物質合成と応用展開
3. 学会等名 CUPAL若手研究者研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Fujioka, C. Wu, N. Kubo, K. Sato, H. Kaiju and J. Nishii
2. 発表標題 Topotactic Reaction using Solid State Electrochemistry
3. 学会等名 3rd Workshop on Novel Superconducting materials and biomimetic processes 2018 (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	西井 準治 (Nishii Junji) (60357697)	北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101)	
研究 分担者	李 哲虎 (Lee Chul-Ho) (80358358)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究グループ長 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------