

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2020

課題番号：19H02420

研究課題名(和文) 高密度水素化物の創製に向けた革新的反応場の構築

研究課題名(英文) Development of innovative reaction methodologies for high-density hydrides.

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) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、高濃度に水素を含有した化合物を創出することを目的に、「圧力」「温度」「電圧」の3つのパラメータを同時に変調可能な新たな物質合成手法「高圧固体電気化学法」を開発した。これにより、ペロブスカイト酸化物の酸素サイトをヒドリドに置換した、緻密なバルク多結晶体を合成することに成功している。この手法により得られたBaTiO<sub>3</sub>-xHxは従来法により得られた試料よりも室温で10の5乗程度低い電気抵抗率を示し、粒界抵抗を大きく低減したことが明らかとなった。このように、本質的な物性調査が可能となったことで、当該研究分野の大きな発展が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高密度に水素イオンを含有した化合物は、イオン伝導、水素吸蔵、そして超伝導に至るまで、様々な分野において従来の特性を凌駕する可能性を秘めており、高密度水素化物を創出する取り組みは、水素社会の実現やエネルギー問題の解決に関わる極めて重要な研究課題である。しかし、水素は常温常圧で透過性の高い気体であり、常圧で利用できる高密度水素化物を創出することは極めて難しい。高圧固体電気化学法は、温度、圧力、電圧を制御することで、水素を固体中に導入し、熱力学的に準安定な状態で取り出す合成手法であり、今後様々な新規機能性水素化物を創出するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research project, "high-pressure solid-state electrochemical method", that can simultaneously adjust the three different parameters of "pressure", "temperature", and "voltage", have been developed. This method is expected to create a compound containing a large amount of hydrogen. In the perovskite oxide, hydrides were able to replace with the oxygen sites by this method, and dense bulk polycrystalline perovskite hydroxides such as BaTiO<sub>3</sub>-xHx were successfully synthesized. This BaTiO<sub>3</sub>-xHx showed about 10 to the 5th power lower electrical resistivity at room temperature than the samples obtained by the conventional method due to reduced grain-boundary resistance. In this way, it is expected that the research field of hydride synthesis will be significantly developed by making it possible to investigate the essential physical properties.

研究分野：無機材料合成

キーワード：水素化物 固体電気化学 高圧合成 第一原理計算

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

高濃度に水素イオンを含有した化合物は、イオン伝導、水素吸蔵、そして超伝導に至るまで、様々な分野において従来の特性を凌駕する可能性を秘めている。固体中で水素はプロトン(H<sup>+</sup>)、またはヒドリド(H<sup>-</sup>)の両極性を取ることが可能であり、これらのイオン伝導は固体中の水素キャリア濃度に応じて向上する。現在、200 °Cから 500 °Cで稼働する燃料電池の固体電解質として、10<sup>-2</sup> S/cm のイオン伝導特性が求められているが、これを実現するには高い水素イオンキャリア濃度と高い熱的安定性を同時に満たす材料の開発が必要である。また水素は元素の中で最も小さい質量と体積を合わせもち、特定の金属に対して高い吸蔵特性を有する。このような水素吸蔵材料の実用化に向けて有効水素貯蔵量 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%以上という特性が求められているが、有効水素貯蔵量 6 wt%は既存の水素化物にとって極めて高いハードルであり、材料開発における新たなアイデアが必要である。さらに、水素は元素の中で最も高いデバイ周波数を有し、この激しい格子振動を介した超伝導体は理論的に高い転移温度を誘発すると予言されてきた。最近、200 GPa に至る超高压下で C-S-H の 3 元系化合物が、ついに 288 K で超伝導に至ることが報告された。超高压下ではあるものの、これは高密度に水素を導入した水素化物が室温超伝導体であることを実証した結果である。このように高密度水素化物は、多岐にわたる研究分野で革新的な発展をもたらす可能性を秘めている。しかし、水素は常温常圧で透過性の高い気体であり、常圧で利用できる高密度水素化物を創出するプロセスを確立することは、現代社会が目指している水素社会やエネルギー問題の解決に関わる極めて重要な課題である。

### 2. 研究の目的

本研究は、固体電気化学を利用した電気的な水素イオン制御、さらに高压合成の両者を活用し、従来の平衡制約を超える高密度水素化物を合成するための基盤技術を開発する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高压固体電気化学法の開発

本研究では、高密度水素化物の新規合成手法として、固体電気化学と高压合成を融合した高压固体電気化学法を提案する。本手法で用いる試料セルの構成を図 1 に示す。パイロフェライトを圧媒体とし、6 方向から加圧すると同時に、上下面の電極により高電圧を印加する。また側面の電極からは電流を流し、炭素ヒーターを加熱する。これにより、「電気」「温度」「圧力」を同時に制御することが可能である。本手法はこの 3 つのパラメータを精密に制御することで、平衡制約を超える準安定な高密度水素化物を合成する。「電気」により適切に電流・電圧を制御し、電気的にイオン拡散を促す。また「温度」により処理温度を調整し、固体中のイオン拡散に必要な環境を構築する。そして数 GPa の「圧力」は水素ガスの固体中への固溶度を急激に上昇させる。さらに、原子レベルで良好な界面を形成し、電気化学的なイオン拡散を良好に促す。また「圧力」の印加は系全体の体積が減少する方向に化学平衡を動かすため、電極、イオン源、ホスト物質を適切に選ぶことで、目的物質の生成方向に反応を促す機能を付加することができる。と期待される。

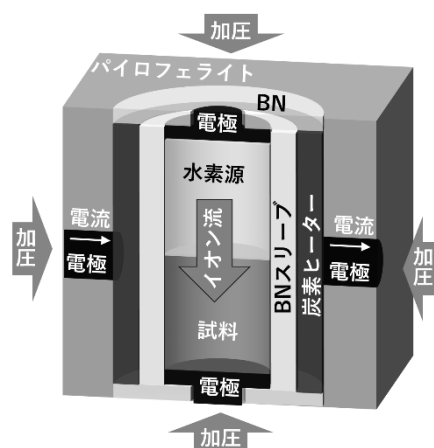


図 1. 高压固体電気化学用のセル

#### (2) ペロブスカイト酸化物の酸水素化物化

ペロブスカイト酸化物は極めて多様な化合物系を形成し、酸素イオン伝導や、ホッピングサイトを経由したプロトン伝導が知られている。しかしながら、H<sup>+</sup>濃度が酸素欠陥濃度に対応して変化するため、高い H<sup>+</sup>濃度の実現が難しく低温でのプロトン伝導が著しく低下する。そこで、本研究では、O サイトを H に置換することを提案する。これにより高濃度に水素キャリアを注入し、H<sup>+</sup>伝導機構を従来のホッピング伝導からプロトンリレーへと変化させることで、伝導特性の向上が期待される。本研究ではこのような酸素サイトをヒドリドに置換するための、プロセス開発を推進する。

### 4. 研究成果

#### (1) 高压固体電気化学法の開発

図 2 に本研究で開発した高压固体電気化学用の圧力セルの模式図を示す。Mo 電極を介して試料に電圧を印加し、側面から挿入された Cu 電極によりカーボンヒーターを加熱する。このような側面からの電力投入により、どの程度の加熱が可能であるのか、懸念されるところであったが、通常の高圧合成と比較して僅かに昇温効率が落ちるものの、600 w の印加で 1000°C まで熱処理が可能であることを確認しており、イオン拡散による物質合成を

行う上で、十分に機能することを見出した。

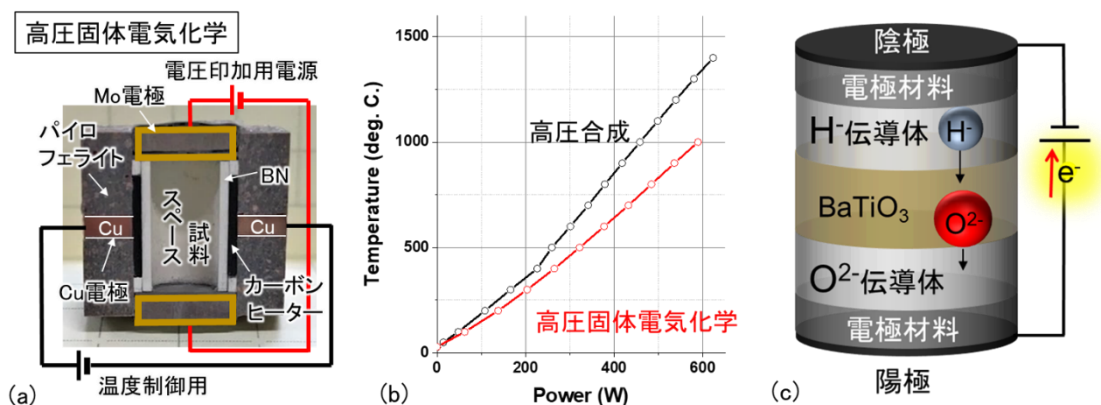


図 2. (a)高圧固体電気化学用のセルの写真 (b)高圧合成、および高圧固体電気化学法の温度と電力の関係 (c)BaTiO<sub>3</sub>を合成する場合に用いた積層構造

(2) ペロブスカイト酸水素化物のヒドリド置換

図 2(c)はペロブスカイト酸水素化物 BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> を合成する際に用いた高圧固体電気化学用セルの試料スペースの模式図である。

BaTiO<sub>3</sub>の直下に酸化物イオン伝導体 YSZ、上面に MgH<sub>2</sub>を設置し、さらに電極材料を加えた構造になっている。このような積層構造に対して、電圧、温度、圧力を制御し、BaTiO<sub>3</sub>の酸化物イオンサイトのヒドリド置換を試みたところ、図 3(a)に示されるように、元々白色の BaTiO<sub>3</sub>が青黒く変色することを確認した。また不活性雰囲気下で温度を上昇させ、質量分析を行ったところ、得られた試料から水素が放出され、酸素サイトがヒドリドに置換されていることを確認した。

従来、このようなペロブスカイト酸化物のヒドリド置換は、CaH<sub>2</sub>等水素源と混合・封緘して低温で焼成する方法がとられているが、この手法で得られた化合物は、結晶粒界の影響が大きいことが知られている。一般にペロブスカイト酸化物は 1200°C程度の高温で焼結することで、粒界抵抗を低減することができるが、このような高温下では水素が放出されてしまうため、緻密な酸水素化物のバルク多結晶を合成することが困難であった。本手法では、一旦 1200°Cで焼結した BaTiO<sub>3</sub>の酸素サイトをヒドリドに置換できるため、粒界抵抗を大きく低減した試料合成が可能である。図 3(c)は従来法と本手法の電気抵抗率の温度依存性を比較している。本手法を用いることで、室温で 10<sup>5</sup>倍電気抵抗率が改善された。本手法は他のペロブスカイト酸化物にも利用できるはずであり、今後さらにバラエティに富んだ酸水素化物の開発が期待される。

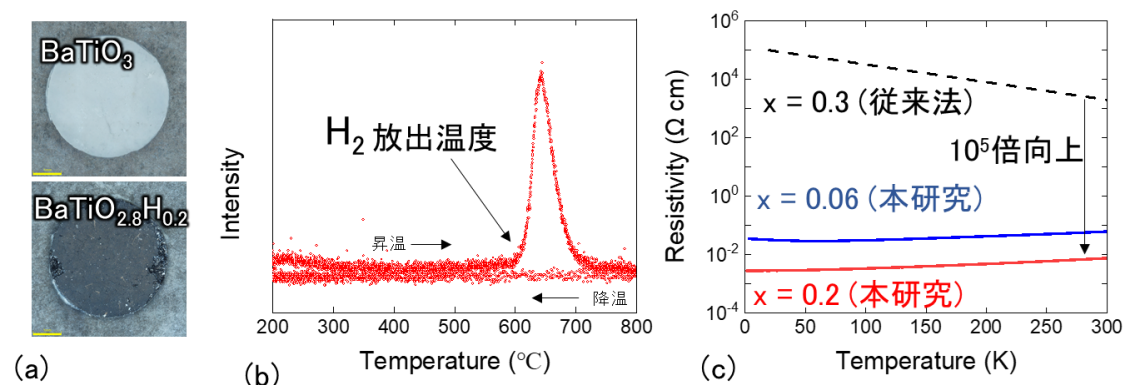


図 3. (a)BaTiO<sub>3</sub> および BaTiO<sub>2.8</sub>H<sub>0.2</sub>の光学顕微鏡写真 (b)昇温脱離ガス分析法を用いた水素放出 (c) BaTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub>の電気抵抗率の温度依存性

(3) 水素濃度の簡易定量計測法の確立

高圧固体電気化学法の開発により、水素化物の合成が可能になったが、水素濃度の調査には、中性子回折や NMR、SIMS 等の大型設備が必要となる。そこで、研究室レベルで簡易的に水素濃度を計測するための装置開発が必要となり、昇温脱離ガス分析法を用いた計測システムを構築した。ガスの質量分析には四重極形質量分析計を用いている。水素ガスの検出強度に対する水素濃度を不活性ガスフロー中で測定して、検量線を作成した。これを用いることで、既存の水素化物(TiH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>, CaH<sub>2</sub>等)を用いた定量性の評価を行い、未知化合物の水素濃度についても定量することに成功している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1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 Z. Khurelbaatar, M. Fujioka, T. Shibuya, S. Demura, S. Adachi, Y. Takano, M. Jeem, M. Ono, H. Kaiju and J. Nishii	4. 巻 8
2. 論文標題 Discovery of AgxTaS2 superconductor with stage-3 structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 2D Materials	6. 最初と最後の頁 015007 (1-10)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2053-1583/abbac1	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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 藤岡 正弥、岩崎 秀、フレルバータル ザガルツェム、小峰 啓史、森戸 春彦、メルバート ジェーム、小野 円佳、西井 準治
2. 発表標題 イオンの拡散制御による新規物質開発
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩崎 秀、森戸 春彦、藤岡 正弥
2. 発表標題 高圧固体電気化学法によるNaAlB14からのNaイオンの抜去
3. 学会等名 2020年秋期日本金属学会 第167回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡 正弥、岩崎 秀、フレルバータル ザガルツェム、小峰 啓史、森戸 春彦、メルバート ジェーム、小野 円佳、西井 準治
2. 発表標題 高圧固体電気化学法の開発
3. 学会等名 2020年秋期日本金属学会 第167回講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田 裕也、岩崎 秀、フレルパータル ザガルツェム、メルバート ジェーム、小野 円佳、藤岡 正弥、西井 準治
2. 発表標題 NaClカプセルの水素封止能力の検証および水素化物の高圧合成
3. 学会等名 令和2年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 賢斗、岩崎 秀、フレルパータル ザガルツェム、メルバート ジェーム、小野 円佳、藤岡 正弥、西井 準治
2. 発表標題 遷移金属トリカルコゲナイド層間化合物AgxZrTe3の合成およびその電気伝導特性
3. 学会等名 令和2年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 星野 海大、岩崎 秀、田邊 泰人、佐藤 賢斗、小野 円佳、藤岡 正弥、西井 準治
2. 発表標題 多価数イオン伝導体の合成と高圧固体電気化学への応用
3. 学会等名 令和2年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 プロトンの電気化学的拡散を利用した新規超伝導物質探索
3. 学会等名 応用物理学会超伝導分科会，低温工学・超電導学会（材料研究会）合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Iwasaki, H. Morito, M. Jeem, M. Ono, M. Fujioka and J. Nishii
2. 発表標題 Deintercalation of Na <sup>+</sup> from NaAlB <sub>14</sub> by a high-pressure electrochemical method
3. 学会等名 The 21st RIES-HOKUDAI international symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Sato, M. Fujioka, M. Jeem, M. Ono and J. Nishii
2. 発表標題 Synthesis and electrical conductivity of Ag-intercalated transition-metal compound Ag <sub>x</sub> ZrTe <sub>3</sub>
3. 学会等名 The 21st RIES-HOKUDAI international symposium
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 擬一次元アモルファス構造を有する新規超伝導物質Ag <sub>x</sub> ZrTe <sub>3</sub>
3. 学会等名 日本金属学会 2021年春期講演大会
4. 発表年 2021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、西井 準治
2. 発表標題 電氣的イオン拡散による新規物質開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会東北北海道支部 第27 回北海道地区セミナー2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 固体電気化学合成による新規物質開発
3. 学会等名 NanotechCUPAL若手研究員による研究講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019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

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