

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655191

研究課題名（和文） ヒドリド導電体探索

研究課題名（英文） Exploration of hydride conductor

研究代表者 菅野 了次 (Kanno Ryoji)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：90135426

## 研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、ヒドリド(H<sup>-</sup>)導電性を示す新規物質の合成を目指した。K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型酸化物の構造中にヒドリドが規則配列した新規酸水素化物の合成に成功し、ヒドリド導電性を有することを初めて見出した。さらに、カチオンの元素置換によって酸水素化物中のヒドリド含有量と配列を制御できることが明らかとなり、今後の酸水素化物を基にした物質探索の指針となる知見を得た。

## 研究成果の概要（英文）：

In this project, we successfully synthesized transition-metal-free novel oxyhydrides that has the ordered hydride ions in the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure. The oxyhydrides exhibited the hydride ion conductivity over 150 °C, and conductivity value increase with the introducing vacancies and interstitial hydride ions. Furthermore, the establishment of synthesis method for the controlling hydride contents and arrangement in the lattice by the cation-substitution showed a guideline for the development of new materials based on oxyhydrides.

## 交付決定額

(金額単位：円)

|       | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

## 研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：結晶・多結晶材料・イオン交換体・伝導体

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や大気汚染など、種々の環境問題が深刻化する中、化学反応を直接電気エネルギーに変換できる電気化学デバイスへの期待が高まっている。現在、リチウム二次電池や燃料電池をはじめとした蓄電・発電デバイスの高性能化を指向した研究開発が世界

各地で盛んに行われているが、将来的に求められるエネルギー密度を達成するためには、既存の蓄電・発電の原理に囚われない全く新しいデバイスの開発が必要である。申請者らは、この新規電気化学デバイスの実現に向けた基礎研究の第一段階として、ヒドリド(H<sup>-</sup>)のイオン導電現象に着目した。

ヒドリドは1価のアニオンで1~1.2 Å程度のイオン半径を持つことから、高温でのみ導電が可能な酸化物イオン(O<sup>2-</sup>)や、電子を持たず点電荷として振る舞い複雑な導電機構を必要とするプロトン(H<sup>+</sup>)と比較してイオン導電種として適した特徴を持つ。さらに、酸化還元電位が-2.25 V (vs. SHE)と卑に大きく、理論的に高エネルギー密度の電気化学デバイスを生み出す可能性を秘めている。しかし、ヒドリドのイオン導電に関する報告は殆ど無く、イオン導電現象自体が実証されていない。

## 2. 研究の目的

本研究は、ヒドリド導電性を有する新物質の発見を目的とした。不安定かつアニオンの不定比性に乏しい水素化物ではなく、酸化物の基本構造中にヒドリドを含有する酸水素化物を物質探索の対象とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 新規酸水素化物の合成

申請者らがこれまでに合成に成功しているK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造のLa<sub>2</sub>LiHO<sub>3</sub>を基に、ヒドリド含有量や元素配列の異なる新規酸水素化物の合成を試みた。合成時には高圧力を用いた。以下に高圧合成法の利点を述べる。

- ① 相転移による高圧相を直接合成でき、常圧にクエンチすることで高圧相を室温・常圧で取り出すことができる。
- ② 蒸気圧の高い元素でも合成系内に封じ込めることができる。高圧力を用いることによって蒸気圧の高い水素を反応系内に閉じ込め、高圧高温下で合成することができるため、本研究で目的とする物質合成には最適である。

また、カチオンの元素置換により、ヒドリドと酸素の組成比と元素配列を変化させた。さらに、ヒドリド欠陥または格子間への過剰のヒドリドの導入を試みた。

### (2) 結晶構造解析

X線・中性子線を用いた回折測定から格子定数や元素配列、各元素の占有率を精密化した。測定は大型放射光施設SPring-8、中性子施設J-Parcで行った。

### (3) イオン導電率の評価

主に交流インピーダンス法を用いた。電子伝導性の有無の確認など、ヒドリドの輸率を求めるためにHebb-Wagner法を用いた。

## 4. 研究成果

### 1) 新規酸水素化物の合成

La<sub>2</sub>LiHO<sub>3</sub>のLaをSrで置換し、ヒドリドの含有量の異なる固溶体La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>LiH<sub>1+x</sub>O<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 2)を合成した結果、Sr量の増加に伴って対称性が斜方晶(空間群: *Immm*)から正方晶(空間群: *I4/mmm*)に変化した(図1)。さらに、

中性子回折とリートベルト解析による結晶構造解析の結果、x = 1のLaSrLiH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は構造中にLiH<sub>4</sub>平面を有し、ヒドリドが二次元的に規則配列していることが明らかになった。一方、Laを全てSrで置換したSr<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>O (x = 2)は、組成x ≤ 1までは全て酸素で占有されていた4e位置の約50%をヒドリドが占有し、三次元的にヒドリドが分布していることが確認された。ヒドリド含有量の異なる組成x = 0, 1, 2の各試料の結晶構造を図2に示す。

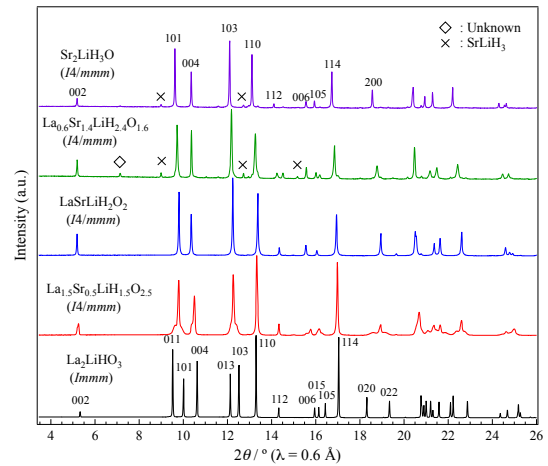


図1. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>LiH<sub>1+x</sub>O<sub>3-x</sub> (0 ≤ x ≤ 2)のX線回折図形

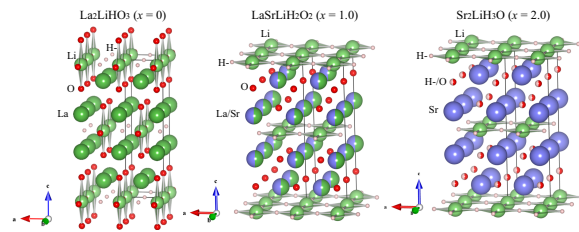


図2. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>LiH<sub>1+x</sub>O<sub>3-x</sub> (x = 0, 1, 2)の結晶構造

ヒドリドが二次元規則配列したLaSrLiH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と三次元的に分布したSr<sub>2</sub>LiH<sub>3</sub>Oを基に、図3に示す相図に従ってヒドリド欠損相La<sub>1-x</sub>Sr<sub>1+x</sub>LiH<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>とヒドリド過剰相La<sub>1+y</sub>Sr<sub>1-y</sub>LiH<sub>2+y</sub>O<sub>2</sub>、La<sub>y</sub>Sr<sub>2-y</sub>LiH<sub>3+y</sub>Oの合成に成功し、K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造の酸水素化物が広い固溶域を持つことを明らかにした。但し、La<sub>y</sub>Sr<sub>2-y</sub>LiH<sub>3+y</sub>Oについては、SrLiH<sub>3</sub>が不純物として混在しており、合成条件等の再検討が今後の課題である。

本研究で検討した元素置換による組成比や元素配列の制御は、従来の酸化物を中心とした物質合成で一般的に用いられてきた手法であり、この手法を合成が困難と認識されていた酸水素化物に初めて適応できたことは、今後の物質探索の促進に繋がる有益な知

見である。

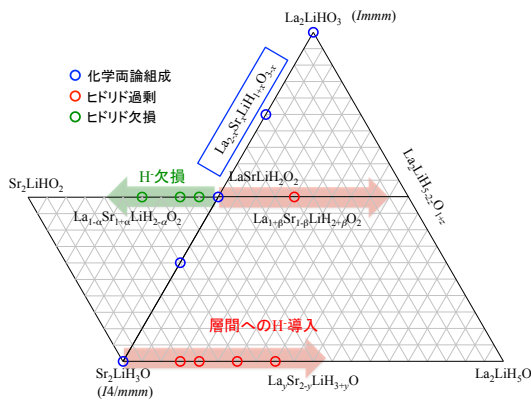


図 3. 合成した酸水素化物の相図

## 2) ヒドリド含有量と配列を制御した新規酸水素化物のイオン導電特性

合成した酸水素化物のイオン導電率の評価は、交流インピーダンス測定により行った。測定は Ar 雰囲気下で行い、温度範囲は  $200 \leq T \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}$  とした。図 3(a) に  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_{1+x}\text{O}_{3-x}$  のイオン導電率の温度依存性を示す。ヒドリド含有量が増え、ヒドリドの二次元または三次元拡散が可能になることで導電率は向上し、活性化エネルギーは低減した。しかし、ヒドリドが格子内を三次元的に占有した  $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$  では、Ar 雰囲気下では  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  で分解反応が生じるため、上限温度を  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  とした。

ヒドリドが二次元規則配列した  $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$  の  $\text{LiH}_4$  平面上に欠損を導入した  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{LiH}_{2-x}\text{O}_2$  では、欠損の導入により導電率が向上したが、活性化エネルギーに有意な変化は認められなかった(図 3(b))。導電率の向上は格子間にヒドリドを導入したヒドリド過剰組成においても同様に観測され、組成  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{LiH}_{2.4}\text{O}_2$  ( $\beta = 0.4$ ) では  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  で最も高い導電率 ( $1.4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ) が得られた(図 3(c))。

ヒドリドが三次元的に分布したヒドリド過剰相  $\text{La}_y\text{Sr}_{2-y}\text{LiH}_{3+y}\text{O}$  ( $y = 0, 0.3, 0.4, 0.6$ ) の導電率の温度依存性を図 3(d) に示す。組成  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{1.6}\text{LiH}_{3.4}\text{O}$  ( $y = 0.4$ ) では  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  で高い導電率  $6.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  を示したが、他の固溶体と異なり、元素置換による導電率向上の効果は大きく現れず、活性化エネルギーの値にも有意な差は認められなかった。これは、 $\text{La}_y\text{Sr}_{2-y}\text{LiH}_{3+y}\text{O}$  が不純物を含み、単相で得られなかったことに起因する。

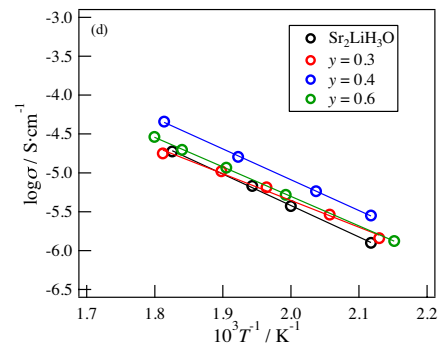
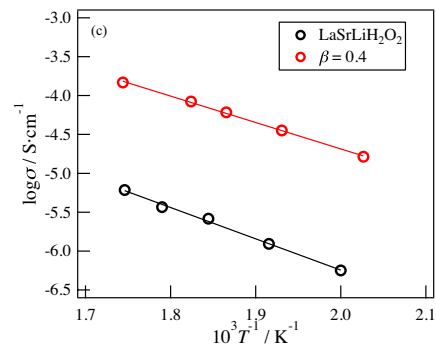
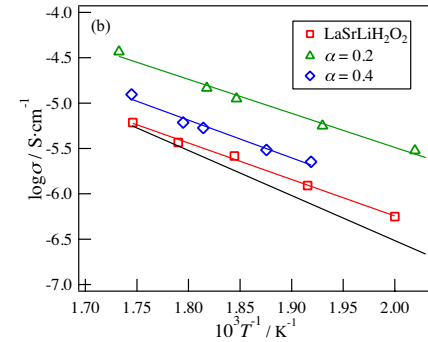
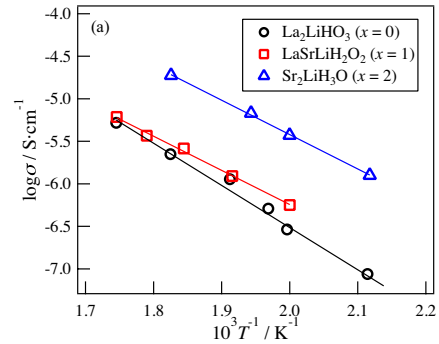


図 3. 合成した酸水素化物のイオン導電率の温度依存性, (a)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_{1+x}\text{O}_{3-x}$  ( $x = 0, 1, 2$ ), (b)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{LiH}_{2-x}\text{O}_2$  ( $\alpha = 0, 0.2, 0.4$ ), (c)  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{0.6}\text{LiH}_{2.4}\text{O}_2$  ( $\beta = 0, 0.4$ ), (d)  $\text{La}_y\text{Sr}_{2-y}\text{LiH}_{3+y}\text{O}$  ( $y = 0, 0.3, 0.4, 0.6$ )

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5 件)

- ① 松岡慎治, 小林玄器, 平山雅章, 菅野了次,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型ヒドリド含有酸化物の高圧合成とイオン導電物性, 第 51 回セラミッ

クス基礎科学討論会，2013/1/9，仙台国際センター（宮城県）

- ② 小林玄器，ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の開発，第1回 TMS 研究会講演会（依頼講演），2013/1/26，神奈川大学六角橋キャンパス（神奈川県）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kanno.chem.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

菅野 了次 (Kanno Ryoji)

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・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・大学院総合理工学研究科・講師

研究者番号：30531165

小林 玄器 (Kobayashi Genki)

神奈川大学・工学部・助手

研究者番号：30609847