

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750209

研究課題名(和文)ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の探索

研究課題名(英文)Exploration of novel functional materials based on oxyhydrides

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) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：広い固溶域を持つK₂NiF₄型構造の新規酸水素化物の合成に成功し、得られた新物質がヒドリド導電性を有していることを明らかにした。さらに、酸水素化物を固体電解質に用いた全固体型の水素濃淡電池を作製し、電極の水素吸蔵量に依存した起電力と放電反応後の電極における水素吸蔵・放出反応を捉えることに成功した。本研究を通して、これまでに明確な証拠が得られていなかったヒドリドのイオン導電現象を証明することに成功し、ヒドリド導電現象を利用した新規電気化学デバイスの可能性を提示することができた。

研究成果の概要(英文)：In this project, we synthesized the novel oxyhydrides with the K₂NiF₄-type structure, and succeeded in the control of hydride content and ordering in the crystal structure for the first time. Electrochemical examination showed that the oxyhydrides are pure hydride ion conductors. Furthermore, the all-solid-state electrochemical cell using a hydride solid electrolyte confirms not only the capability of the oxyhydride as a hydride conductor but also the possibility of developing new electrochemical devices using the hydride conductive phenomenon. Our present results show the first experimental evidence of pure ionic transport of hydride ions, and also reveal the possibility of a new operating principle for electrochemical energy storage/conversion devices based on the hydride conduction phenomenon.

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：ヒドリドイオン導電 酸水素化物

1. 研究開始当初の背景

近年、酸化物中にヒドリド (H)を導入することによって発現する新奇物性が報告され、ヒドリド含有酸化物(酸水素化物)を基軸とした物質探索に注目が集まっている。しかし、既存の酸化物を強い還元雰囲気下で加熱する従来の合成手法では、ヒドリドを含有できる物質が限られており、ヒドリド含有量や結晶内の原子配列などを制御することが困難であった。このため、新たな機能性材料の発見が期待されている研究領域であるにも関わらず、物質探索の領域は狭く、ヒドリド導入と物性との関連性も十分に明らかにされていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、ヒドリド含有酸化物を直接合成する手法を確立し、新奇物性を示す新材料を創成することを目的とした。物質探索は主に遷移金属を含まない物質群を対象とし、ヒドリドイオン導電性を持つ新物質の合成を目指した。さらに、その導電現象を利用した新規デバイスの可能性を検証した。

3. 研究の方法

(1)ヒドリド導電体の物質探索

申請段階で合成に成功していた K_2NiF_4 型構造の $La_{2-y}Sr_xLi_{1+y}O_{3-y}$ ($0 \leq y \leq 1$) を基に、新物質の探索を行った。合成は高圧力発生装置を用い、高温・高圧下で焼成した。高圧合成は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ため、水素を反応系内に閉じ込めることが必須となる本研究での物質合成には最適な合成手法である。

イオン導電率を高めるためには、結晶構造内に、欠損などを導入し、非化学両論組成で組成を制御することが重要になる。本研究では、La と Sr の比率を変化させ、化学式 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ で表される物質を合成した。

(2)結晶構造解析

X線・中性子線を用いた回折測定とリートベルト解析から格子定数と各種構造パラメータを精密化した。測定は大型放射光施設 SPring-8、中性子施設 J-Parc、オークリッジ国立研究所の SNS で行った。

(3)イオン導電特性の評価

合成した試料のイオン導電率は交流インピーダンス法により調べた。温度範囲は 100 - 300 °C、周波数範囲は 1 MHz - 1mHz とした。イオンの輸率測定には Hebb-Wagner の直流分極法を用いた。

(4)ヒドリド導電を利用したデバイス作製

合成したヒドリド導電性を有する酸水素化物を固体電解質 (SE) として使い、 $MH_x/SE/M$ (M = 遷移金属) で構成される全固体電池を作製し、300 °C で起電力測定と定電流放電測定を

行った。

4. 研究成果

$La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の合成をおこない、当該物質が広い固溶域 ($-1 < x < 1, 0 \leq y \leq 2$) を有することを見いだした (図 1)。さらに、ヒドリド含有量に依存した対称性の変化 (図 2) を放射光 X 線回折から確認し、中性子回折によって各元素の占有率と原子位置を決定した。図 3 に組成 $y = 0, 1, 2$ の試料の結晶構造を示す。 $y = 0$ の組成では、結晶構造は斜方晶 (空間群: $Immm$) をとり、ヒドリドが b 軸方向に一次元的に規則配列している。 $y = 1$ の組成では、Li がヒドリドと 4 配位することで c 面上に LiH_4 平面が形成され、空間群は正方晶 $I4/mmm$ となる。 $y = 2$ の組成になると、ヒドリドが三次元的に分布し、Li はヒドリドと 5 または 6 配位することで八面体を形成する。

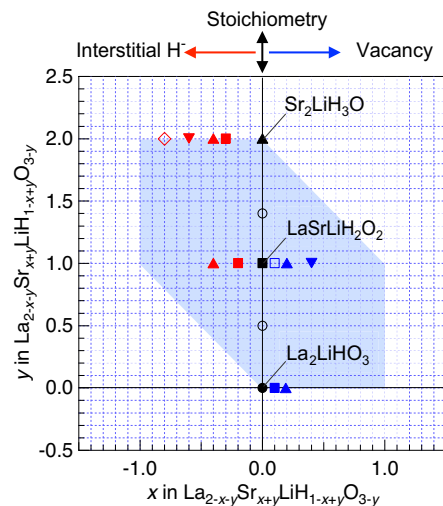


図 1. $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の固溶域

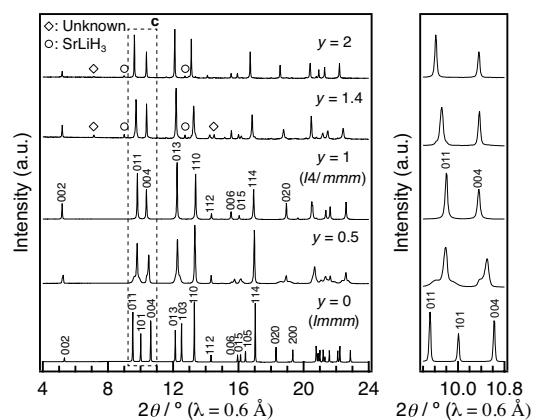


図 2. $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の X 線回折図形

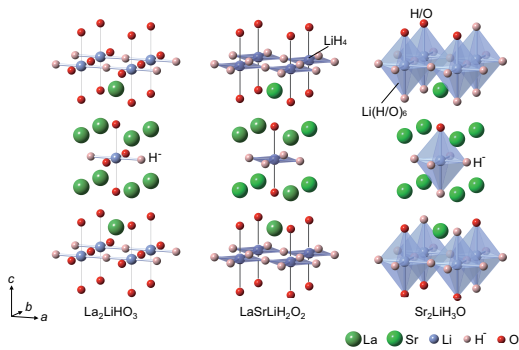


図 3. $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Li}_y\text{LiH}_{1-x-y}\text{O}_{3-y}$ の結晶構造

図 4 に各試料のイオン導電率の温度依存性を示す。化学両論組成の試料 ($x = 0$) イオン導電率は、ヒドリド量の増加に伴い向上し、活性化エネルギーは低減する傾向を示した。非化学両論組成の試料については、ヒドリド欠損相 ($x > 0$) とヒドリド過剰相 ($x < 0$) のどちらにおいても導電率の向上が確認され、 $x = -0.4$, $y = 1$ の組成で最も高い導電率 ($1.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) が得られた。

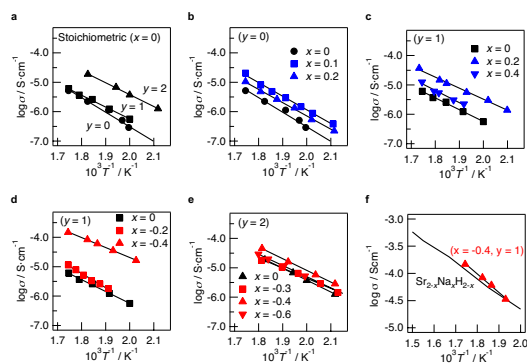


図 4. $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Li}_y\text{LiH}_{1-x-y}\text{O}_{3-y}$ のイオン導電率の温度依存性

固体電解質に La_2LiH_3 ($x = 0$, $y = 0$) 用いた全固体型の水素濃淡電池を作製し、起電力測定と定電流放電測定を行った結果、ほぼ理論値と一致する起電力が得られ、放電後には金属電極上での水素吸蔵反応と、金属水素化物電極での脱水素反応を確認することができた。さらに、固体電解質の分解反応や、電極/電解質界面での副反応が認められなかったことから、観測された電池反応はヒドリドのイオン導電によって生じていることが明らかとなった。この結果は、ヒドリドのイオン導電現象を実験的に捉えた初めての例であると共に、ヒドリド導電現象が電気化学デバイスに応用できることを示唆している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- [1] Muhammad Iqbal, Genki Kobayashi, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno, "Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of Layered $\text{La}_2\text{Li}_{2x}(\text{CO}_3)_{1-x}\text{O}_{2+2x}$ ", *J. Solid State Chem.*, **206**, 14-19 (2013). 査読あり
- [2] Muhammad Iqbal, Genki Kobayashi, Masaaki Hirayama and Ryoji Kanno, "High-Pressure Synthesis and Characterization of Oxygen Deficient $\text{La}_2\text{LiO}_{3.5}$ with Ruddlesden-Popper Type Structure", *Solid State Ionics: Ionics for Sustainable World, Proceedings of the Asian Conference 13th*, 350-358 (2013). 査読あり

[学会発表] (計 7 件)

- [1] Genki Kobayashi, "Hydride Conduction in Oxyhydrides", Solid State Protonic Conductors - 17 (招待講演), 2014/9/14-19, Korean Institute of Science and Technology, Seoul, (Korea)
- [2] Genki Kobayashi, "Solid State Ionics for Next-Generation Electrochemical Devices", Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Science (招待講演), 2014/2/24-26, Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei, (Taiwan)
- [3] 小林玄器, 松岡慎治, Muhammad Iqbal, 米村雅雄, 平山雅章, 菅野了次, " K_2NiF_4 型構造の新規酸水素化物におけるヒドリド導電特性", 第 39 回固体イオニクス討論会, 2013/11/20-22, 熊本県県民交流パレア (熊本県)

- [4] Muhammad Iqbal, Genki Kobayashi, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, "High-Pressure Synthesis and Characterization of Oxygen Deficient $\text{La}_2\text{LiO}_{3.5}$ with Ruddlesden-Popper Type Structure", 第 39 回固体イオニクス討論会, 2013/11/20-22, 熊本県県民交流パレア (熊本県)

- [5] Muhammad Iqbal, Genki Kobayashi, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, "High-Pressure Synthesis and Characterization of Oxygen Deficient $\text{La}_2\text{LiO}_{3.5}$ with Ruddlesden-Popper Type Structure", the 19th International Conference on Solid State Ionics,

2013/6/2-7, Kyoto International
Conference Center, Kyoto, (Japan)

- [6] 小林玄器, ”ヒドリド含有酸化物を基軸
とした新規能性材料の開発”, 第一回
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)
- [7] 松岡慎治, 小林玄器, 平山雅章, 菅野了
次, ” K_2NiF_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
ラミックス基礎討論会, 2013/1/9, 仙台
国際センター (宮城県)

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