

研究終了報告書

「複合アニオン固体電解質を用いたヒドリドインターカレーション反応の開拓」

研究期間: 20220 年 12 月～2024 年 3 月

研究者: 竹入史隆

1. 研究のねらい

水素の負イオンであるヒドリド(H⁻)を含む無機固体化合物といえば、古くは LiH や CaH₂ といった単純な(単一アニオンの)水素化物が連想され、その用途も脱水剤などに限られていた。しかし、今世紀初頭から、ヒドリドをアニオンサイトに含む酸化物(酸水素化物)の合成が大いに進歩し、超伝導体や磁性体、触媒といった、物性・機能性の観点からも重要な発見が相次いでいる。なかでも、ヒドリドを電荷担体(キャリア)としてみると、一価の形式価数や大きな分極率といった高速拡散に適した特徴と強い還元力(-2.3V vs. SHE)のため、物質/エネルギー変換を見据えた水素利活用の新たな選択肢と期待できる。ヒドリドイオニクス材料の報告も近年増加しており、研究代表者もいくつかの高速ヒドリド導電体を発見してきた。

しかし、交流インピーダンス法による「イオン導電体」報告は増えつつあるものの、実際の電気化学セルにおける「固体電解質」としての機能が実証されたものは、国内外を問わず非常に限られている。その数少ない例も、水素濃淡による生ずる起電力の測定にとどまっており、上述のヒドリドの特徴を活かした電極反応への展開は手付かずの状態である。これは、(電気)化学的な安定性と高速イオン導電特性を両立する電解質材料、そして活物質となる電極材料の両者とも不在という事実に由来する。ヒドリドの電気化学的に制御したデバイスの開発のためには、室温を含めた中低温で安定的に作動するイオニクス材料の開拓が欠かせない。

以上の背景をふまえ、本研究では(1)電解質・電極を含めたヒドリドイオニクス材料の開拓を構造・組成に高い自由度を有する複合アニオン化合物という観点から推進し、(2)見出した材料から構成される電気化学セルを用いた未踏のヒドリドインターカレーション反応に挑戦した。

2. 研究成果

(1) 概要

研究テーマ A「ヒドリド電解質の開発」

水素化ランタン LaH₃ を母物質とする化合物が室温付近で高いヒドリド導電率を示すことを考慮し、それと擬二元型または擬三元型となる組成相図における物質探索をおこなった。その結果、六方晶をとる新規水素化硫化物を発見した。それらのイオン導電率は >400 °C で 10⁻⁴ S/cm 程度にとどまったが、ヒドリド化合物としてはめずらしく、大気安定性を示すことが明らかとなった。硫化物イオンが何らかの効果を発揮していると考えられ、今後の材料設計においても重要な知見となる。続いて、室温作動型の電解質開発を目的として LaH₃-SrH₂ 固溶体 (La_{1-x}Sr_xH_{3-x}) を合成し、その固溶限界が x ~ 0.6 であること、合成過程でわずかな酸化物イオンが格子内に導入されること (La_{1-x}Sr_xH_{3-x-2y}O_y) を確認した。得られた化合物を電解質として、水

素源 $\text{LaH}_{3-\delta}$ と活物質 Ti からなる圧粉セルを構築し、室温で定電流放電試験を実施したところ、 $x \geq 0.2$ の組成領域において Ti の電気化学的水素化 ($\rightarrow \text{TiH}_2$) を、ほぼ 100% のファラデー効率で達成した。

研究テーマ B「ヒドリド電極の開発」

電極反応を可能とする、ヒドリド・電子混合導電体の探索をおこなった。特にメカノケミカル反応を用いた遷移金属酸水素化物の合成を検討し、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ の直接合成に成功した。本化合物は、低温トポケミカル反応による合成が報告されているが、その反応プロセスは水素分圧、前駆体の粒径といった様々な因子の制御を要するのに対し、メカノケミカル反応では、わずか 90 分の機械混合によって、水素量 x を仕込み組成で制御した酸水素化物を得ることができる。得られた多結晶体が水素化逆電極として機能することを、ヒドリド導電体(電解質)との圧粉セルを用いて実証した。

研究テーマ C「ヒドリドインターカレーション反応の開拓」

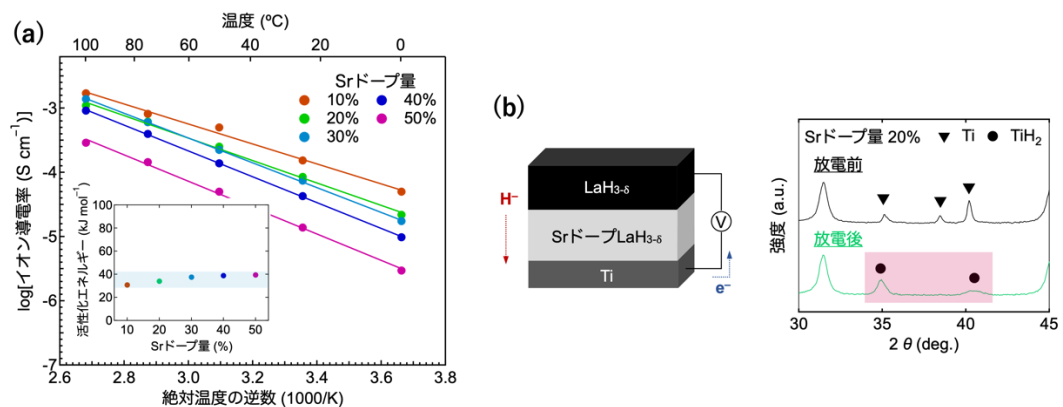
主として遷移金属酸化物をホスト化合物に選定し、その空のアニオンサイトへの電気化学的なヒドリドインターカレーション反応による準安定な新規酸水素化物の合成に挑戦した。研究の前半では、さきがけ開始以前に報告した水素化ハライド $\text{Ba}_2\text{H}_3\text{I}$ を、後半では上述した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x-2y}\text{O}_y$ を電解質として用いた圧粉セルを用いて、各種化合物へのインターカレーションを試みた。現時点では電極界面における水素脱離反応 ($2\text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{e}^-$) が優勢となっている模様で、ターゲット反応は達成できていない。適切な反応系の検討を継続している。

(2) 詳細

水素化ランタン LaH_3 と擬二元系または擬三元系となる組成相図における物質探索をおこなった。特に、これまでヒドリドとの複合アニオン化の例が限られていた硫化物イオンに着目し、六方晶をとる新規水素化硫化物を発見した。その焼結ペレットを用いた交流インピーダンス測定の結果、 H^- 導電に由来する円弧を確認した。その導電率は 400°C を超える温度領域で 10^{-4} S/cm 程度と、既報のアルカリ土類金属水素化物と比較すると低い値にどどまった。当化合物の特筆すべき点として、大気中でも (XRD において) 1 日以上安定であることが挙げられる。ヒドリド化合物で大気安定であるものは極めて稀であり、材料設計においても重要な知見となる。

また、水素化ランタンは常圧下では水素欠損(組成式 $\text{LaH}_{3-\delta}$)に由来する電子伝導性を示すが、酸素の部分導入や高圧水素下での加熱処理を施すことで、室温で作動する高速ヒドリド導電体となることが国内外から報告されている。しかし、それらの処理を施してもなお、電子伝導性を完全に抑制することは難しく、固体電解質として十分に機能した例は存在しなかった。そこで、水素化ランタンを母物質として、電気陰性度の低いアルカリ土類金属の導入による電子伝導性の抑制、並びに電解質機能の付与を試みた(成果論文 1、理研よりプレスリリース)。具体的には、 $\text{LaH}_3\text{-SrH}_2$ 固溶体 ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x}$) を合成し、図 A(a) に示すように、その固溶限界が $x \sim 0.6$ であること、合成過程でわずかな酸化物イオンが格子内に導入されること ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x-2y}\text{O}_y$) を確認した。そのイオン導電率を交流インピーダンス法によって評価したところ、室温でもイオン導電が観測され、その Sr 導入量が減少するほど導電率が高くなること、 Sr 量によらずイオン拡散の活性化エネルギーが $30\text{-}40 \text{ kJ/mol}$ と小さいことが明らかとなった。続いて、その生成物の電解質特性を評価した。図 A(b) に示すように、得られた化合物を電解質とし、水素源 $\text{LaH}_{3-\delta}$ と活物

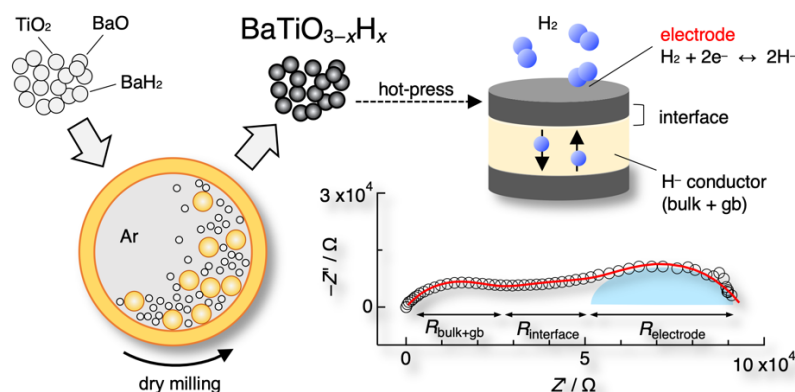
質 Ti からなる圧粉セルを構築し、室温で Ti の水素化反応 ($\text{Ti} + 2\text{H}^- \rightarrow \text{TiH}_2 + 2\text{e}^-$) の理論容量に達するまで定電流放電試験をおこなった。放電後の活物質側の粉末 X 線回折パターンを見ると、Sr を 10% 導入した試料を固体電解質に用いた場合では Ti の残存が確認されたことから、(インピーダンス測定でキャパシタンス成分が観測されているにもかかわらず) 電子伝導性の抑制が不十分であることがわかった。一方、Sr を 20% 以上導入した試料では、放電後に活物質がすべて TiH_2 に変化したことから、電気化学的な水素化反応が、ほぼ 100% のファラデー効率で進行したことが明らかとなった。以上の実験結果から、La を Sr で 20% 以上置換した水素化ランタンは、室温で作動可能なヒドリド固体電解質であると結論した。



図A. (a) Sr をドーピングした水素化ランタンのイオン導電率とその活性化エネルギー. (b) 全固体セルの模式図と、定電流放電試験前後の活物質 (Ti) の粉末回折パターン. 放電後では Ti が消失し TiH_2 が現れている.

研究テーマ B「ヒドリド電極の開発」

ヒドリド駆動型の電極反応を可能とするヒドリド・電子混合導電体の開発を目的とした物質探索をおこなった。特にメカノケミカル反応を用いることで、ペロブスカイト構造をとる $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ の直接合成に成功した (図 B、成果論文 2)。本物質は、低温トポケミカル反応による合成が報告されているが、その既報プロセスは水素分圧、前駆体の粒径といった様々な因子の制御を要するのに対し、メカノケミカル反応では、わずか 90 分の機械混合によって、水素量 x を仕込み組成で制御した酸水素化物を得ることができる。従来法と比べて、水素固溶限界 x_{max} を大幅に拡張できる ($x_{\text{max}} \sim 0.6 \rightarrow 1$) ことを発見し、その水素リッチな組成領域では高いアンモニア触媒活性が得られることが、1 期生の北野先生との共同研究によって明らかとなった (未発表)。本成果は遷移金属を含むヒドリド化合物を非加熱プロセスで合成した初めての例であり、固溶限界の拡張を考慮すると、メカノケミカル法が新しい準安定相の開拓に有効なツールとなりうることを示している。また、得られた多結晶体が水素化逆電極として機能することを、ヒドリド導電体 (電解質) との圧粉セルを用いて実証した。



図B. メカノケミカル合成による $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ の合成と、その水素透過電極としての機能実証。

研究テーマ C「ヒドリドインターカレーション反応の開拓」

主として遷移金属酸化物を活物質(ホスト化合物)に選定し、その空のアニオンサイトへの電気化学的なヒドリドインターカレーション反応によって、準安定な新規酸水素化物の合成に挑戦した。研究の前半では、以前に報告していた水素化ハライド $\text{Ba}_2\text{H}_3\text{I}$ を、後半では上述した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x-2y}\text{O}_y$ を電解質として用いた圧粉セルを用いて、ペロブスカイト関連構造をとる SrFeO_2 や LaSrMnO_4 といった各種化合物へのインターカレーションを試みたが、現時点では電極界面における水素脱離反応 ($2\text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{e}^-$) が優勢となっている模様で、ターゲット反応は達成できていない。

3. 今後の展開

研究テーマ A では、硫化物イオンによる化学安定性の付与、電気陰性度の小さな(電氣的に陽性な)金属種による電子伝導性の抑制、といった、今後のヒドリド電解質材料の設計指針となりうる知見が得られた。特に後者によって、実際にヒドリド駆動型の電気化学セルを作動することができた点は、材料開発のみならず、デバイス開発にも大きく貢献する。特に、ヒドリド電解合成セルへと発展させることで、プロトン駆動型とは異なる反応選択性が見出すことができれば面白いと考える。またテーマ B では、メカノケミカル反応がヒドリドを含む準安定相の開拓に有効であることが明らかとなり、これまで発展を遂げてきた高压合成やトポケミカル反応といった手法とは異なる方向性での物質探索が期待される。ヒドリドイオニクス分野における材料開発は、直近の 10 年間はイオン導電体(電解質)がターゲットとなることが多かったが、将来的なデバイス展開を考えると電極活物質となる混合導電体の開発も並行して進める必要がある。それはテーマ C におけるホスト化合物の探索にもつながる重要テーマと考えている。

4. 自己評価

ヒドリド導電現象を用いた電気化学反応(セルの作動)を実証したことは当該分野において大きな進歩であり、このさきがけ研究をきっかけに開始した研究が論文出版にまで至った点も含めて、

一定の成果が得られたと考えている。また、メカノケミカル反応によるヒドリド準安定相の創出は、想定していなかった発見であり、新規電極の開発という観点から今後も楽しみなテーマである。一方で、研究開始当初から一貫して実現しなかった「ヒドリド導電現象を使うことでしか得られない新物質の合成」(研究テーマ C)については、期間内には達成ができなかった。それ自体は残念だったが、上述した電解質の開発はその要素技術であり、遠く無い将来に目標を実現できると考えている。ヒドリド導電に関する技術的な優位性が保たれているうちに新反応・新物質を見出せるよう、さきがけ終了後も挑戦を継続する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 10件

- Y. Izumi, F. Takeiri, K. Okamoto, T. Saito, T. Kamiyama, A. Kuwabara, G. Kobayashi*
“Electropositive Metal Doping into Lanthanum Hydride for H⁻ Conducting Solid Electrolyte Use at Room Temperature”
Adv. Energy Mater., in press., DOI: 10.1002/aenm.202301993
概要: 蛍石型構造をとる水素化ランタン (LaH_{3-δ}) を母構造としたヒドリド導電体は、室温付近で高いイオン導電性を示す。しかしながら、水素欠損に起因する電子伝導性の抑制が難しく、固体電解質として十分に機能した例はない。本研究では、Sr²⁺ と O²⁻ を導入した水素化ランタン、La_{1-x}Sr_xH_{3-x-2y}O_y (0.1 ≤ x ≤ 0.6, y ≤ 0.171) を合成し、それが室温でヒドリド固体電解質として作動することを実証した。ヒドリド導電現象を利用した蓄電池や電解セルといった新型デバイス開発に大きく寄与することが期待される。
- T. Uchimura, F. Takeiri, K. Okamoto, T. Saito, T. Kamiyama, G. Kobayashi*
“Direct synthesis of barium titanium oxyhydride for use as a hydrogen permeable electrode”
J. Mater. Chem. A 9, 20371-20374 (2021), DOI: 10.1039/d1ta05783a
概要: ペロブスカイト型構造をとる酸水素化物 BaTiO_{3-x}H_x は、ヒドリド・電子混合導電性を示すことから、電極として有望な化合物である。本研究では、メカノケミカル法を用いることで、グラムスケールの BaTiO_{3-x}H_x をわずか 90 分で直接合成できることを発見した。遷移金属を含む酸水素化物のメカノケミカル反応に初めて成功した例となる。また、得られた多結晶体が水素化逆電極として機能することを、ヒドリド導電体(電解質)との圧粉セルを用いて実証した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1 件(特許公開前のものも含む)

1	発 明 者	小林玄器, 泉善貴, 竹入史隆
	発 明 の 名 称	ヒドリドイオン導電体及びその製造方法並びに全固体電池
	出 願 人	自然科学研究機構
	出 願 日	2022 年 3 月 2 日

	出 願 番 号	特願 2022-032145
	概 要	常温で高い導電特性を有するヒドリドイオン導電体及びその製造方法、並びに当該ヒドリドイオン導電体を含む常温動作可能な全固体電池を提供する。

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

著作物:「ヒドリの固体化学」, 竹入史隆, 現代化学 1 月号 (No.622), p41-42, 2023.

理研プレスリリース:「室温で作動する H⁻導電性固体電解質の開発 ―電気陰性度の低いカチオンの導入が電解質作動を可能に―」, 2023/10/20.