

ヒドリドイオン導電体の物質開拓に基づく 新規電気化学デバイスへの創製

小林 玄器 物質分子科学研究領域 准教授

こばやし・げんき

2010年東京工業大学大学院総合理工学研究科物質電子化学専攻博士課程修了、博士(理学)。同年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士研究員、2011年神奈川大学工学部物質生命化学科助教、2013年9月分子科学研究所特任准教授を経て、2018年4月より現職、および総合研究大学院大学准教授。2012～2016年科学技術振興機構さきがけ「新物質科学と元素戦略」研究者兼任。専門は無機固体化学、電気化学、固体イオニクス。



はじめに

固体の中を高速でイオンが動き回る物質をイオン導電体と言い、これらの物質を扱う研究分野が固体イオニクスである。1950年代に銀や銅のハロゲン化物において銀イオン (Ag^+) や銅イオン (Cu^+) が融点より低い温度で高速拡散することが見出されたことに端を発し、イオン導電現象の原理解明、高いイオン導電性を示す新物質の探索、イオン導電体を電極や電解質に応用する研究が展開されている。

イオン導電体の主な応用対象としては、リチウム二次電池などの蓄電池、燃料電池に代表される発電デバイスが挙げられ、 Li^+ 、 Na^+ 、 H^+ 、 O^{2-} などのイオンを導電する材料の研究が行われている。現在、持続可能なエネルギー社会の構築に向けてリチウム二次電池や燃料電池を越える次世代エネルギーデバイスの開発を目指した研究が盛んにおこなわれているが、実現には、既存の研究開発の進展と共に新物質開発に基づいた新規デバイスを開発する試みが必要である。新たなイオンを電荷担体とする電極や固体電解質材料が出現すると、全く新しい作動原理のエネルギーデバイスの創製が期待でき、当

グループでは、水素のアニオンであるヒドリド (H^-) に着目している。ここでは、 H^- の電荷担体としての特徴と H^- 導電体の研究背景について解説し、最近見いだした H^- 導電体 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ ^[1]と電気化学デバイスへの応用可能性について紹介する。

ヒドリドの電荷担体としての特徴

イオン導電体におけるイオンの動きやすさを決める代表的な指標として、電荷 (価数)、イオンの大きさ (イオン半径)、歪みやすさ (分極率) が挙げられる。一般的に、一価であることが高速イオン導電に必須であり、多価イオンは動きにくい。代表的な例として、 O^{2-} は固体内を高速で拡散するのに1000 °C近い高温を必要とし、 Mg^{2+} などの多価イオンは高速イオン導電性を示す物質が未だ見いだされていない。これに対して、いくつかの一価のイオンは、室温域で固体内を高速拡散することができる。適度なイオン半径を持ち、分極率の大きい Cu^+ と Ag^+ は、室温で $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を越える極めて高いイオン導電率を示す。分極率の小さい Li^+ 、

Na^+ 、 F^- などのイオンは、 Cu^+ や Ag^+ と比較すると動き難いが、イオン導電に適した結晶構造と組成が見いだされ、超イオン導電性を示す物質がいくつも報告されている。一方で、電子を持たず、点電荷として振る舞う H^+ は、単独で高速拡散することができないが、結晶水を含む無機固体酸やオキソ酸塩の格子内を H_3O^+ として高速イオン導電することで知られている。本稿で紹介する H^- は、 O^{2-} や F^- と同程度の適度なイオン半径をもつ1価のアニオンである。また、分極率についても、水素の電気陰性度が炭素 (C) とホウ素 (B) と同程度であることから、 H^- は F^- や O^{2-} と比較して電子の束縛力が弱く、軽元素でありながら大きな分極率を有している。これらはいずれも高速イオン導電に適した特徴であり、 H^- を可動イオンとする超イオン導電体の開発が期待される。蓄電・発電デバイスへの応用を考慮すると、電荷担体を担うイオンの酸化還元電位はデバイスの作動電位を左右する重要な要素になる。 H^- は、次世代二次電池への応用が検討されているMgと同程度の酸化還元電位 ($E^\circ = -2.25 \text{ V vs. SHE}$) を有することから、 H^- を電

荷担体に利用し、 H^- の酸化還元電位を活かした蓄電・発電反応を構築することができれば、高エネルギー密度が得られる可能性がある(図1)。

ヒドリドイオン導電体の研究背景

ヒドリドイオン導電体の研究の歴史は比較的早く、1977年に CaH_2 の H^- 導電性が初めて指摘されたことに始まる。その後、いくつかの物質で H^- 導電の可能性が示唆されたが、2015年に BaH_2 の輸率が求められるまで実験的な検証はなされていなかった。輸率とは、電気伝導に対してある特定のイオンが担った割合を指し、 BaH_2 の場合、 H^- のみが電気伝導の担体となる輸率1の H^- 導電体である^[2]。 BaH_2 は630 °Cで $0.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ と優れた H^- 導電性を示すものの、強い還元剤でもあるため、酸化と還元のどちらに対しても電気化学的な安定性が求められる固体電解質に用いることは望めない。また、物質設計の観点においても、水素化物は取り得る結晶構造が少なく、イオン導電特性の向上に必要な組成と構造の制御が難しいという本質的な課題があり、このことが H^- 導電体の物質探索が進展してこなかった要因であったと推察される。我々は、化学的に安定な酸化物系の骨格構造中で H^- をイオン導電

させるため、 H^- と O^{2-} が格子内に共存する酸水素化物を対象に H^- 導電性の固体電解質材料を探索している。

ヒドリドイオン導電体 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の開発

結晶格子内に酸素と水素が共存する場合、ほとんどの物質中で水素は H^+ として存在し、水酸化物となる。一方、近年の物質科学の進歩により、 O^{2-} と H^- が共存する酸水素化物が開発されるようになり、酸水素化物が新たな機能性材料の探索対象として認識されるようになった^[3-5]。しかし、電子供与性の強い H^- は、酸水素化物中で電子ドナーとして機能することが多く、絶縁体から電子伝導体への転移などの興味深い機能を示す一方、 H^- のみ負の電荷を保ったままイオン導電することは困難と考えられていた。

H^- 由来の電子伝導性の発現を抑制し固体内で輸率1の H^- 導電を実現するためには、十分な濃度の H^- が互いに相互作用できる原子間距離で結晶格子中に存在すること、安定な骨格構造をもつこと、 H^- より電子供与性の強いカチオンの副格子をもつことが好ましい。我々は、構成元素に H^- より電子供与性の強いLa、Sr、Liを採用し、アニオンの不定比性があり、複合ア

ニオン化合物に適した層状ペロブスカイト型 A_2BX_4 ($A = \text{La, Sr, B} = \text{Li, X} = \text{O}^{2-}, \text{H}^-$) 構造を母構造に選択して物質合成を試み、新規酸水素化物 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ (LSLHO) の合成に成功した。開発したLSLHOは、価数の異なる La^{3+} と Sr^{2+} の比を変えることで電荷補償によってH/O比を制御することが可能で、既存の酸水素化物とは一線を画する広い組成範囲 ($0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2$) を有している(図2)。H/Oの比率は La_2LiHO_3 ($x = y = 0$) の1/3から $LaSrLiH_2O_2$ ($x = 0, y = 1$) の1/1を経て Sr_2LiH_3O ($x = 0, y = 2$) の3/1に変化し、各組成のH/Oの配列は、 $Li(H, O)_6$ 八面体の頂点位置を O^{2-} が、面内を H^- が優先して占有する傾向がある。 H^- 量の少ない La_2LiHO_3 では H^- と O^{2-} が八面体の面内に一次元規則配列するのに対し、 $LaSrLiH_2O_2$ では H^- が面内、 O^{2-} が頂点位置を占有し、 Sr_2LiH_3O では H^- が面内と頂点位置の1/2を占有する(図3)。即ち、 La_2LiHO_3 、 $LaSrLiH_2O_2$ 、 Sr_2LiH_3O は、 $(La_2O_2)^{2+}$ 層と $(LiHO)^{2-}$ 層、 $(LaSrO_2)^+$ 層と $(LiH_2)^-$ 層、 $(Sr_2HO)^+$ 層と $(LiH_2)^-$ 層がそれぞれc軸方向に

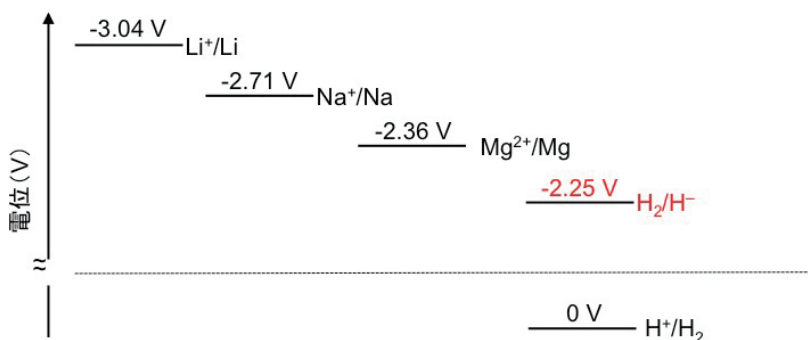


図1 代表的なイオンの酸化還元電位

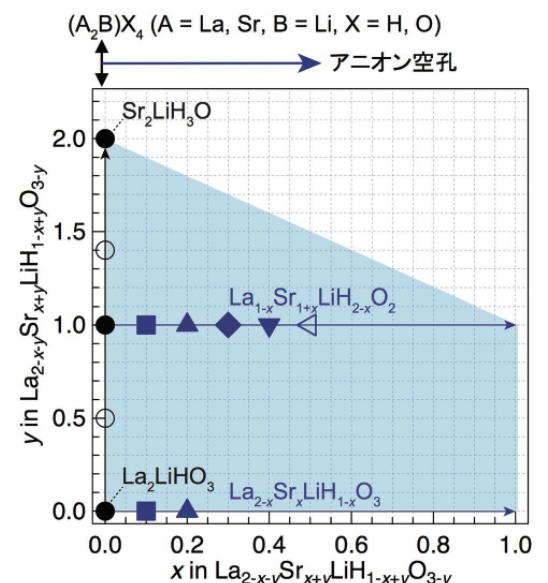


図2 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の組成範囲

積層した結晶構造とみることができ。また、 La_2LiHO_3 と $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の組成を基にLa/Sr比を変えることで格子内に H^- 欠損を導入することも可能であり、 H^- 欠損がLi八面体の面内に導入されることが明らかになっている。

図4に交流インピーダンス法から求めたLSLHOイオン導電率のアレニウスプロットを示す。空孔が導入されていない組成 La_2LiHO_3 ($x = y = 0$)、 $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ ($x = 0, y = 1$)、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ ($x = 0, y = 2$)では、 H^- 濃度の増加に伴ってイオン導電率が向上する傾向があり、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ の300 °Cでの導電率は $3.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ となる。さらに、格子内の H^- 位置への空孔の導入によって導電率が向上する傾向が認められ、組成 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{1.4}\text{LiH}_{1.6}\text{O}_2$ ($x = 0.4, y = 1$)は、300 °Cで $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を越える優れた導電率を示す。また、Hebb-Wagner直流分極法によって見積もられたこの組成における電子とホール混合伝導率は317 °Cと207 °Cでそれぞれ 10^{-7} と $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーであり、LSLHOが

輸率1の純粋なイオン導電体であることが実験的に証明された。

ヒドライドイオン導電体の電池応用

(-) Ti/ LSLHO /TiH₂ (+) で構成される全固体電池の放電反応を例に、ヒドライドイオン導電体の応用可能性を紹介したい。作製した電池はTiH₂の標準生成ギブスエネルギーからNernst式で見積もった300 °Cにおける理論電圧と同程度の起電力(0.28 V)をもち、定電流放電によって放電容量を示した(図5a)。放電後の正・負極と電解質を放射光X線回折測定で調べた結果、正極では α -Ti相、負極では δ -TiH_{2-x}相に帰属可能なピークが新たに観測された(図5b)。Ti-H二元系相図から、300 °Cでは α 相と δ 相が二相共存することが知られており、放電時にTi-H相図に従った相変化が生じていたと考えられる。また、放電曲線が0 V付近に電位平坦部を示すことも、放電時に α 相と δ 相の二相が共存していることに合致してい

る。一方、電解質ではX線回折から分解に起因する変化は認められず、観測された放電容量が副反応由来では無いことが確認できた。以上の結果から、TiH₂から放出された水素が H^- としてLSLHOを導電してTiに吸蔵されたと考えられる。この結果は、LSLHOが H^- 導電性の固体電解質として機能することを実証しただけでなく、 H^- のイオン導電を利用した新しい電気化学デバイスが創成できる可能性を示している。

まとめと今後の展望

H^- 導電性の固体電解質LSLHOの発見により、 H^- のイオン導電を利用した新しい電気化学デバイスの可能性が開けた。しかしながら、現状では電池反応への応用に向けて検証すべき項目、技術的課題は数多く存在する。現在、当グループでは、 H^- 超イオン導電体と電極材料への応用が期待される H^- ・電子混合伝導体の物質探索、導電機構の解析、電極材料との組み合わせた場合の電気化学安定性の評価などの基礎研

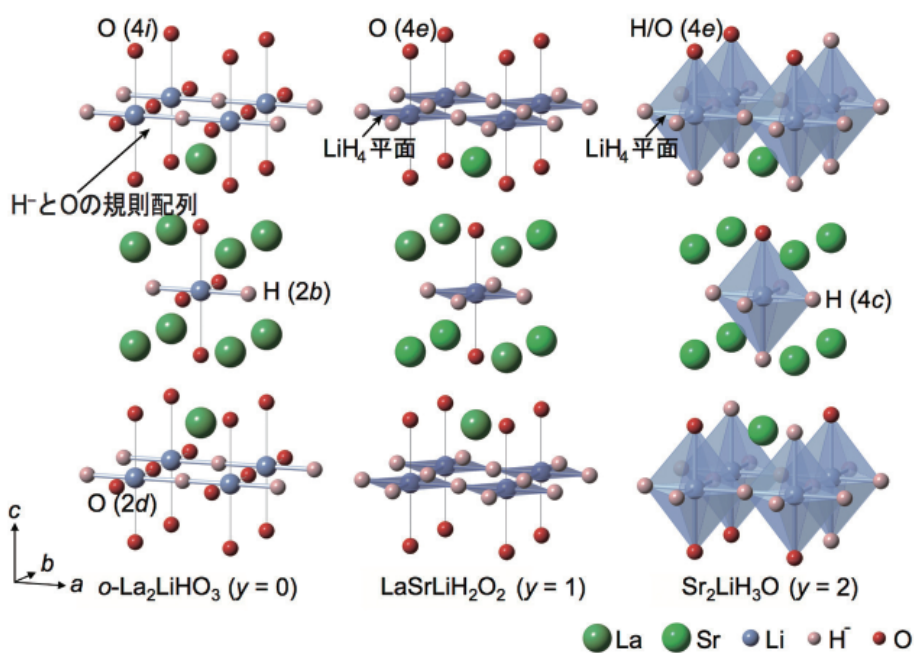


図3 結晶構造解析から決定した $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の結晶構造

究を進めている^[6-8]。これらの物質探索や現象解析を基に既存の可動イオンとは異なるH⁺特有の電気化学反応を見だし、次世代電池開発に向けた新たな方向性を示していきたい。

本稿で紹介した研究は、分子科学

研究所の竹入史隆助教、東京工業大学の菅野了次教授、京都大学の田中功教授、高エネルギー加速器研究機構の米村雅雄特別准教授を始めとした多くの研究者との共同研究による成果である。

また、研究遂行にあたっては、分子科

学研究所、科学技術振興機構、日本学術振興機構、新エネルギー・産業技術総合開発機構からご支援をいただいた。この場をお借りして、関係各位に厚く御礼申し上げます。

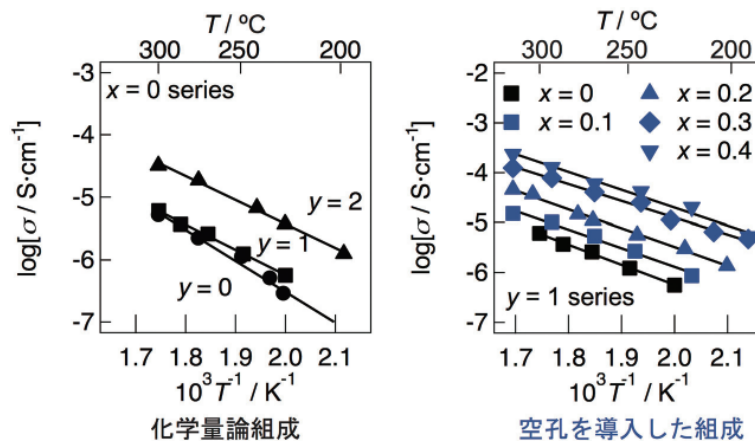


図4 無欠損組成 $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0, y = 0, 1, 2$)と欠損組成 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{1+x}\text{LiH}_{2-x}\text{O}_2$ ($x > 0, y = 1$)のイオン導電率の温度依存性

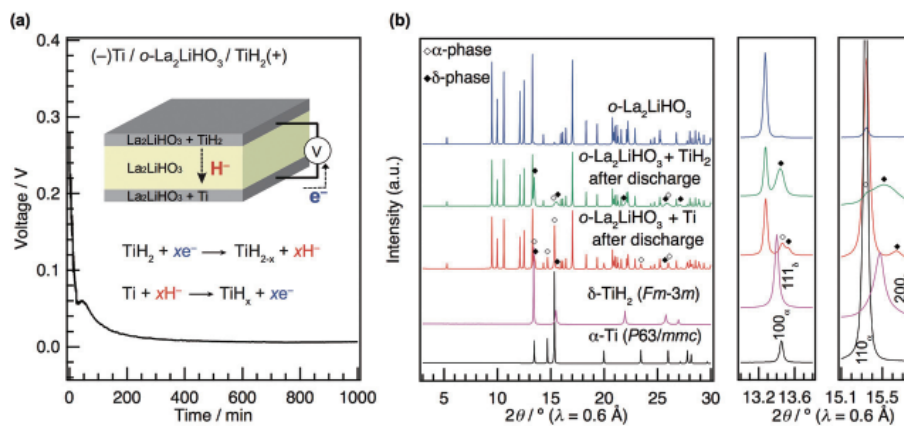


図5 全固体電池 $\text{Ti} / \text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y} / \text{TiH}_2$ の定電流放電測定の結果

参考文献

- 1) G. Kobayashi, *et al.*, *Science*, **351**, 1314-1317 (2016).
- 2) M. C. Verbraeken *et al.*, *Nat. Mater.*, **14**, 95-100 (2015).
- 3) K. Hayashi *et al.*, *Nature*, **419**, 462-465 (2002).
- 4) M. A. Hayward *et al.*, *Science*, **295**, 1882-1884 (2002).
- 5) Y. Kobayashi *et al.*, *Nat. Mater.*, **11**, 507-511 (2012).
- 6) A. Watanabe, G. Kobayashi *et al.*, *Electrochem.*, **85**, 88 (2017).
- 7) Y. Iwasaki, G. Kobayashi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 23457 (2018).
- 8) N. Matsui, G. Kobayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, in press (2018).