

# ヒドライドイオン導電性材料の開拓と新規電気化学デバイス創製に向けた要素技術開発

理化学研究所 開拓研究本部 主任研究員

小林 玄器

## 1. テーマ設定の背景

水素は1s軌道内の電子の授受によって正電荷のプロトン ( $H^+$ ) から負電荷のヒドリド ( $H^-$ ) になることができる。この特徴により、水素は様々な荷電やサイズで多種多様な物質中に存在することができるが、地球環境下においては、多くの場合、分子（共有結合性水素）や $H^+$ として存在し、 $H^-$ が安定に存在できるのは、通常、電気陰性度の低いアルカリ金属の水素化物などに限られている。2000年代になってから、不安定な $H^-$ を酸化物に導入した酸水素化物の合成が試みられるようになり、 $H^-$ を比較的安定に保持できる物質系が開拓され始めたが、酸化物ベースの結晶格子内を $H^-$ が負の電荷を保ったまま拡散するのは不可能と考えられていた。一方、我々は、一価で酸化物イオンと同程度のイオン半径をもつ $H^-$ が、低電荷密度で高速イオン導電に適していること、Mgに匹敵する強力な還元力 ( $E^{\circ}(H^-/H_2) = -2.25$  V vs. SHE) を有していることから、 $H^-$ が電荷担体として潜在的な優位性を備えていると考えた。 $H^-$ の還元力と $H^-$ から $H^+$ への二電子反応 ( $H^- \rightleftharpoons H^+ + 2e^-$ ) を電気化学反応に活用することで、蓄電では高エネルギー密度化が、発電や物質変換では反応効率の大幅な向上が期待できるからである。 $H^-$ を応用した新たな電気化学デバイスの創出を目指し、実質的に未開拓であった $H^-$ 導電体の物質開発を進めてきた。

## 2. 素形材分野との関連性

イオン導電性材料は電極や固体電解質に用いられる電池の基幹材料である。革新的な $H^-$ 導電性材料の発見は新たな作動原理の電気化学デバイスの創生に繋がる。

## 3. 研究開発の成果

### 3.1 $H^-$ 導電性酸水素化物の開発

$H^-$ の荷電状態を安定化させる電気陰性度の低いアルカリ金属などを主な構成元素にすることで、 $H^-$ だけがイオン導電する新規酸水素化物  $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$  (LSLHO) を創出した。LSLHOを固体電解質に用いた全固体型セルTi/LSLHO/ $TiH_2$ を作製し、 $H^-$ 導電を利用したTiへの水素吸蔵反応を初めて観測することに成功した(図1)。LSLHOが固体電解質として機能する初めての $H^-$ 導電体であることを実証しただけでなく、電気化学反応によって $H^-$ を電気化学反応場に供給できることを示した<sup>1)</sup>。

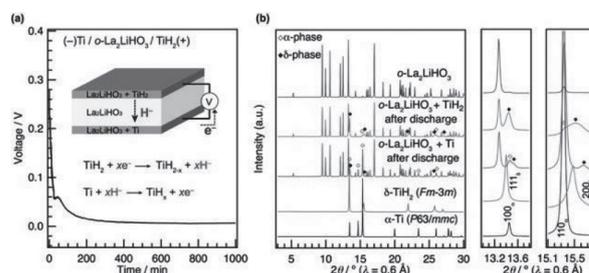


図1 Ti/LSLHO/ $TiH_2$ セルの放電反応と放電後の電極、電解質のXRDパターン

LSLHOに元素置換を施すことで物質系の拡大に成功し、結晶学的な物質設計指針を得た。具体的には、LSLHOの ( $La^{3+}/Sr^{2+}$ ) を  $Ba^{2+}$ ,  $Li^+$  を  $M^{3+}$  ( $M=Sc, Y$ ) で置換すると、層状ペロブスカイト構造中の $H^-/O^{2-}$ 配列がポーリングの静電原子価則とカチオンのイオン半径比（許容因子）で決まることが明らかになった<sup>1-3)</sup>。この結果は、構成元素の価数とサイズの調整によって酸水素化物中のアニオン配列を制御できることを意味する。また、 $H^-$ と $O^{2-}$ が規則化した構造でより高い導電率が得られたことから、 $O^{2-}$ の混入のない $H^-$ の拡散経路を設計することの重要性が明らかに

なった。また、最近では、高欠損組成の新規酸水素化物Ba<sub>1.75</sub>LiH<sub>2.7</sub>O<sub>0.9</sub> (BLHO) を創出し、この物質が300 °Cで生じる構造相転移を経て10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>以上の高い導電率がほぼ温度依存性なく発現する、いわゆる超イオン導電体になることを見いだした(図2)<sup>4)</sup>。超イオン導電相では、キャリアとなるイオンの副格子が融解した状態と考えられており、H<sup>-</sup>導電体では初めての発見である。

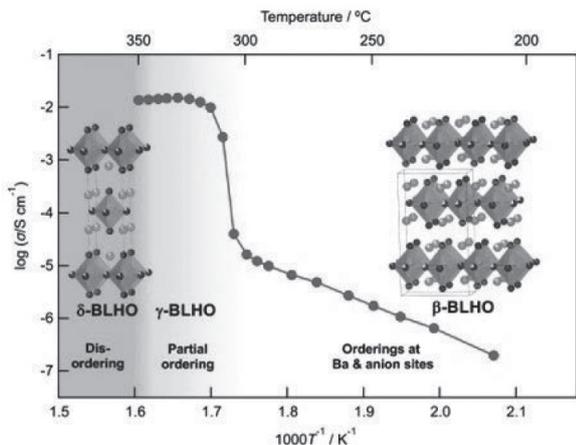


図2 BLHOの導電率の温度依存性と相転移前後の結晶構造

### 3.2 H<sup>-</sup>導電性材料の合成手法開発

H<sup>-</sup>導電体とH<sup>-</sup>/e<sup>-</sup>混合導電体を、常圧下での固相反応や、メカノケミカル法などによって、簡便かつ大量に合成する手法を確立した<sup>5-7)</sup>。さらに、300 ~ 400 °Cで電極と電解質を接合することに成功し、H<sup>-</sup>導電性材料で対称セルBaTiH<sub>0.5</sub>O<sub>2.5</sub>[LaSrLiH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]BaTiH<sub>0.5</sub>O<sub>2.5</sub>を作製することが可能になった。このセルを用いた電気化学測定によって、電極/電解質界面での可逆的な水素の脱挿入に伴う電荷移動抵抗を観測し、H<sup>-</sup>/e<sup>-</sup>混合導電体の水素透過性電極としての機能を実証することができた(図3)<sup>7)</sup>。

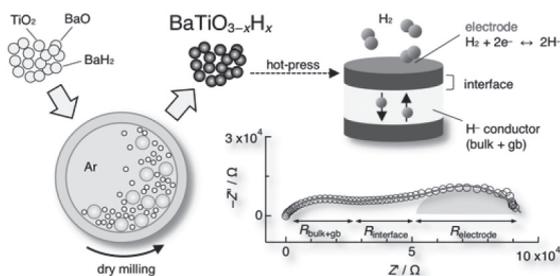


図3 メカノケミカル合成の模式図とBaTiH<sub>0.5</sub>O<sub>2.5</sub>[LaSrLiH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]BaTiH<sub>0.5</sub>O<sub>2.5</sub>セルの交流インピーダンス測定結果

### 4. 訴求点

本研究の期待される応用展開は、(i) 優れたイオン導電性と電子伝導性や電気化学安定性を兼ね備えたH<sup>-</sup>導電性材料(電極、電解質)の創製と(ii) H<sup>-</sup>導電型全固体型デバイスへの展開である。蓄電、発電、物質変換等を目的とする電気化学デバイスの性能は材料特性で決定づけられ、新材料開拓のインパクトは絶大である。全固体電池におけるLi<sup>+</sup>導電性固体電解質の発見と同様に、革新的なH<sup>-</sup>導電性材料が創出できれば応用展開への機運は一気に高まることが予想され、産業上も大きな意義がある。新産業創出への展望としては、再生可能エネルギーを利用して製造された水素を電力として貯蔵する蓄電デバイスや、オンサイト・オンデマンドで水素化・脱水素化反応を制御できる物質変換デバイス、燃料電池の低温作動化などが候補として挙げられる。これらは、水素製造から貯蔵、輸送、燃料電池での水素利用までの一連の流れを繋げる要素技術になることが期待できる。

### 参考文献

- 1) G. Kobayashi\* *et al.*, *Science*, **351**, 1314 (2016).
- 2) F. Takeiri, G. Kobayashi\* *et al.*, *Inorg. Chem.*, **58**, 4431 (2019).
- 3) H. Nawz, G. Kobayashi\* *et al.*, *Chem. Commun.*, **56**, 10373 (2020).
- 4) F. Takeiri, G. Kobayashi\* *et al.*, *Nat. Mater.*, **21**, 325 (2022).
- 5) A. Watanabe, G. Kobayashi\* *et al.*, *Electrochem.*, **85**, 88 (2017).
- 6) N. Matsui, G. Kobayashi\* *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 3228 (2019).
- 7) T. Uchimura, G. Kobayashi\* *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 20371 (2021).