

研究終了報告書

「準格子間拡散を利用した中温域高速ヒドリドイオン伝導体の創製と拡散機構の解明」

研究期間：2019年10月～2023年3月
研究者：飯村 壮史

1. 研究のねらい

ヒドリドイオン(H^-)はその軽さや適度なイオンサイズ、高い分極率に由来した高い伝導性と極性官能基を水素化する高い反応活性を有する。 H^- を高速に伝導できるイオン伝導体を電解質に用いた水素化電解合成は、熱エネルギーを用いた化学反応とは異なる選択性と反応活性を両立させ、水素化反応の高度な制御を可能にする。本研究では、 H^- 伝導体を用いた水素化電解合成のための基盤技術確立を目的とし、中低温で高い伝導度を示す H^- 伝導体の探索と伝導機構の解明、薄膜化、および伝導体内の H^- の化学的活性の評価に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

図1左に H^- 伝導体を用いた水素化電解合成セルの模式図を示す。 H^- は、カソードにおいて水素分子を解離することで生成し、 H^- 伝導体を介してアノード触媒層へ輸送される。基質はアノードにおいて H^- と酸化的に反応することで水素化される。本研究では、この水素化電解合成セルを用いた革新的水素化反応を実現するための基盤技術として図1右に示したAからDの4つの研究テーマを設定した。テーマAでは $RE-H-O$ ($RE: La$ or Y)に着目し複数の新物質に加えて、室温から $100^\circ C$ において最も高い H^- 伝導度を示す水素リッチな $LaH_{3-2x}O_x$ ($x = 0.1$ or 0.2)を見出した。テーマBでは $LaH_{3-2x}O_x$ ($x = 0.1$ or 0.2)の伝導機構を分子動力学シミュレーション(MD)と中性子準弾性散乱(QENS)から解析し、ドーパントとしての酸素が H^- 伝導の活性化エネルギーと前指数因子に与える影響や H^- の微視的伝導パス、複数の H^- が準格子間拡散的に共同で動く特異な伝導ダイナミクスを明らかにした。テーマCでは、 H^- 伝導性を示す初めての薄膜材料を用いて電気化学セルを作成し、耐電圧や水素ポンピング能を調べた。最後にテーマDでは、これら H^- 伝導体内の H^- の電子状態を明らかにし、水溶液中の H^- と同様にこれら固体内の H^- も他のアニオンにはない高い還元能を保持することを明らかにした。

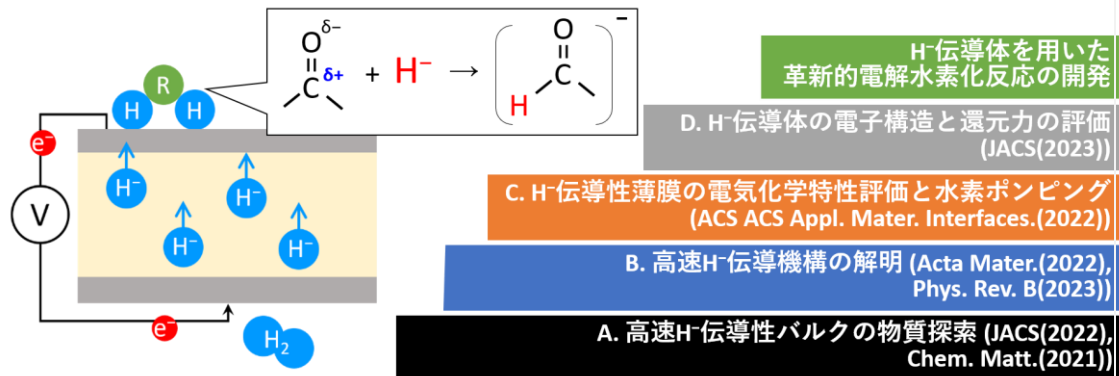


図1: 本研究の概要

(2) 詳細

研究テーマ A「高速 H 伝導性バルクの物質探索」(主要業績 1 他)

高い H 伝導度を示す材料を探すため、RE-H-O 三元系に注目し、物質探索を行った(K. Fukui, SI* et al., Chem. Mater. (2021).)。結果を図 2(a),(b)に示す。5GPa まで探索空間を広げることで新規化合物である斜方晶 REHO に加え、イオン伝導体として有望な蛍石型に類似した正方晶構造の $REH_{3-2x}O_x$ (Tet.)の生成領域を決めることが出来た。正方晶 $LaH_{3-2x}O_x$ (Tet.)は $0 \leq x \leq 1$ の広い組成範囲で相が生成する一方、 $YH_{3-2x}O_x$ は常圧下で $x \sim 1$ 付近にのみ生成する。

図 2(c)に $LaH_{3-2x}O_x$ ($x = 0.1$ or 0.2)の H 伝導度のアレニウスプロットを示す(主要業績 1)。さきがかげ研究開始以前に見出していた酸素量の多い $LaH_{2.5}O_{0.25}$ ($x = 0.25$)は活性化エネルギーが 1eV 以上と高く、300°C 以上で $10^{-2} Scm^{-1}$ を超える伝導度を示す。しかし、今回見出した水素リッチな $LaH_{3-2x}O_x$ ($x = 0.1$ or 0.2)は、活性化エネルギーが 0.1-0.2eV まで下がり、100°C で $10^{-2} Scm^{-1}$ 、室温で $10^{-3} Scm^{-1}$ の高い H 伝導度を示すことが分かった。この室温伝導度はこれまでに知られていた H 伝導度よりも 1000 倍以上高く、水和物系の H^+ 固体電解質(図 2c 緑実線)に匹敵する。

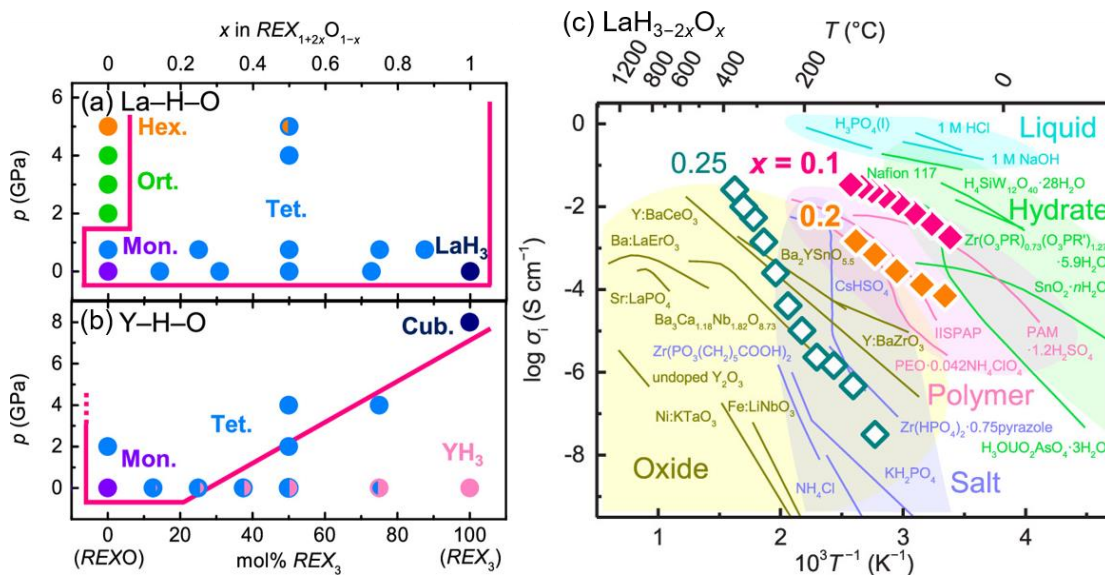


図 2: RE-H-O 三元系の圧力組成相図(a, b)と $LaH_{3-2x}O_x$ (シンボル)および代表的なプロトン伝導体のイオン伝導度(実線)のアレニウスプロット(c)。

研究テーマ B「高速 H 伝導機構の解明」

中低温で高い H 伝導度を示す水素リッチな $LaH_{3-2x}O_x$ ($x = 0.1$ or 0.2)は、酸素が多い組成($x = 0.25$)と比べ、活性化エネルギー(E_a)およびアレニウス式の前指数因子(σ_0)が小さい(図 3(a))。この伝導機構と E_a および σ_0 の特異な酸素量依存性の原因を調べるため、機械学習ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーション(MD, 横浜市立大学、Albert Iskandarov 特任准教授、九州大学、多田朋史教授との共同研究)および中性子準弾性散乱実験(QENS, 日本原子力研究開発機構、玉造博夢博士等との共同研究)を行った。図 3(a)中の☆は MD から求めた値を示しており、本シミュレーションが実験値を良く再現できていることが分かる。図 3(b)はMD中の異

なる時間帯における水素の位置を重ねて表示させており、酸素近傍の水素は動きにくい事が分かる。酸素が多い組成($x \geq 0.25$)においては、この酸素近傍の水素も伝導に寄与せねばならず、この動きにくい水素を熱活性化するために要する過剰ギブズエネルギーが過剰エンタルピー、過剰エントロピーとして E_a と σ_0 の値を増大させていることを明らかにした。一方、酸素が少ない組成($x < 0.25$)では、水素が酸素近傍を通らずに長距離移動できるため、拡散のギブズエネルギーのみから成る小さい E_a と σ_0 が中低温での高速 H^- 伝導を可能にしていることが分かった。

高速 H^- 伝導を示す水素リッチな $LaH_{3-2x}O_x$ ($x = 0.1$ or 0.2) の微視的な水素伝導ダイナミクスを明らかにするため、QENS 測定を行った。準弾性成分が波数依存性を持つ拡散モードと波数に依存しない局在モードがあることが分かり、そのジャンプ距離、活性化エネルギーをMDの結果と比較することで、図 3(c) に示す微視的伝導パスを提案した。拡散モードでは隣あう八面体、および四面体位置の水素がほぼ同時に移動することで八面体位置の水素空孔が隣接する八面体位置へ移動する。一方、局在モードでは、これら二つの水素が八面体と四面体の境界位置に一旦とどまった後、元の位置に戻る。このように複数の水素が準格子拡散機構のように移動することで単一ジャンプよりも大きな移動距離を稼げることが高い伝導度を得られる一つの要因と考えられる。

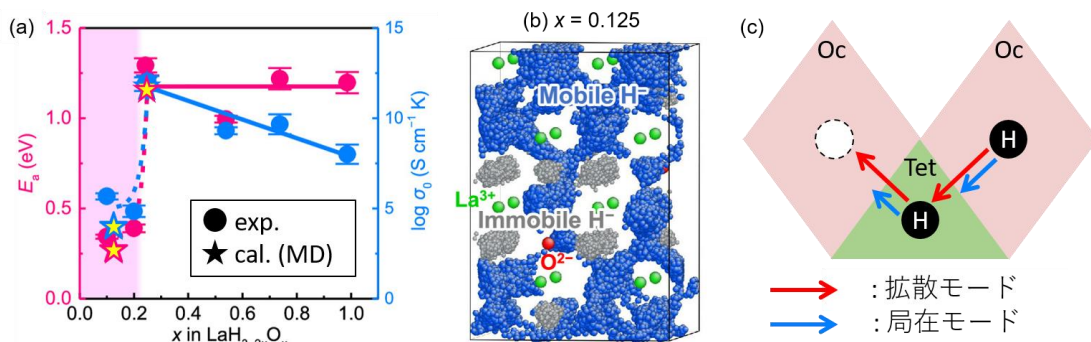


図 3: E_a と σ_0 の酸素量依存性(a)、MD の結果(b)、QENS の結果をもとにした水素の二つの移動パスの模式図

研究テーマ C「 H^- 伝導性薄膜の電気化学特性評価と水素ポンピング」(主要業績 2)

水素リッチな $LaH_{3-2x}O_x$ は伝導度こそ高いものの化学的安定性に乏しく、電解合成用の電解質には不向きである。そこで、水や酸素に対して安定な $YH_{3-2x}O_x$ に着目した。Y系は水素の固容量が低く高伝導度化が難しい。しかし、薄膜化し水素高濃度相を凍結することで高い伝導度と化学的安定性を両立できるのではないかと考えた。また薄膜化することで電解セルの IR 損を低く抑えることができ、電解質として用いたときにより大きな電流を流せるメリットもある。図 4(a) に $YH_{3-2x}O_x$ スパッタ薄膜の室温 H^- 伝導度の x 依存性を示す。薄膜化することで水素固容量をバルク時の $x = 1$ から 2 まで拡張することができ、 x の増加に伴い伝導度も 5 桁以上向上した。

図 4(b) は、 $YH_{1.5}O_{0.75}$ を水素の可逆(Pd)、不可逆電極(Mo)で挟み、電流遮断法を用いて印加電圧による輸率の変化を調べた結果である。セルに対し 0.5V 以上の電圧を印加すると電子伝導に起因する急激な電圧降下が観測され、 $x = 1.5$ の分解電圧を約 0.5V と見積もった。次に、Mo の代わりに水素を吸蔵する Y を配置し、水素ポンピングを試みた(図 4(c))。Y に対し正バイアスを印加すると、XRD から六方晶 YH_3 が観測され、酸水素化イットリウム薄膜を介した H^- 輸送

を確認できた。

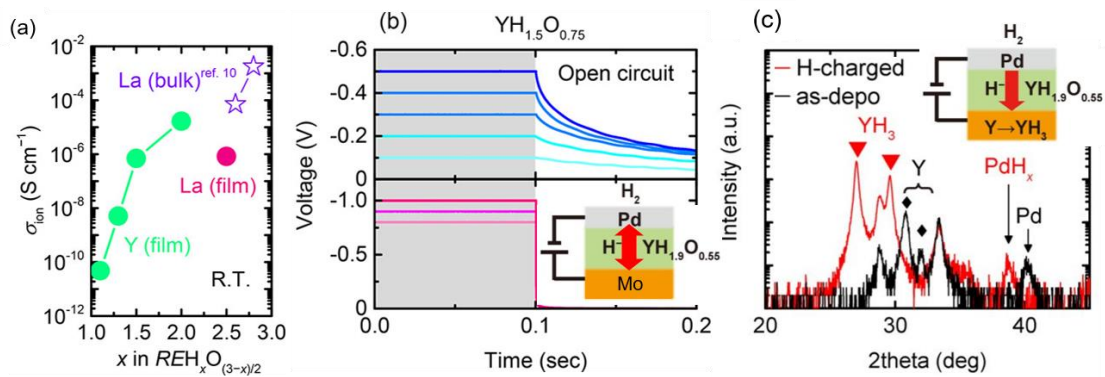


図 4: 酸水素化イットリウム薄膜の電気化学特性

研究テーマ D「H 伝導体の電子構造と還元力の評価」(主要業績 3)

水溶液中の H は Mg に匹敵する高い還元力を有しており (-2.25V vs SHE)、H 電解質を用いることでこの還元能を活かした高活性な電解水素化が可能になると考えられる。本研究では、光電子収量分光と紫外光電子分光を用いて LaH₃ の電子構造を調べ、H の 1s² 軌道から成る価電子帯の真空準位からのエネルギー位置を求めることで固体中の H が持つ電子のエネルギー位置を明らかにした。

図 5 に左端に今回明らかにした LaH₃ のバンドアラインメントを示す。H の 1s² 軌道同士の反結合性軌道から成る価電子帯上端位置は代表的なハロゲン化物、カルコゲナイド、酸化物、共有結合性化合物の価電子帯上端位置よりも有意に浅いことが分かった。この結果から、水溶液中において H が示す高い還元能は固体中でも維持されることが分かった。

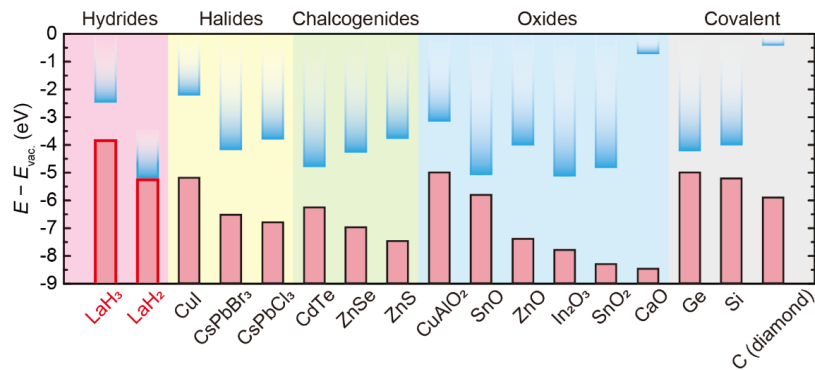


図 5: 水素化物、ハロゲン化物、カルコゲナイド、酸化物、共有結合性化合物のバンドアラインメント

3. 今後の展開

H を用いた電解水素化還元では、カソードにおいて水素ガスを H⁻として取り込み、H⁻伝導体を介してアノードの触媒層へ H⁻を輸送し基質と反応させる。本さきがけ研究を通して、中低温で最も高い H⁻伝導度を示すバルク材料や H⁻伝導を示す初めての薄膜材料の開発、および Pd カソードからの水素を取り込みとアノードへの H⁻ポンピングを確認することが出来た。今後は H⁻を用いて進行させるターゲット反応の設定やそのためのアノード触媒開発、H⁻を効率的に基質へ輸送

するための電子性キャリア(電子や正孔)の制御に注力したい。

さらに社会実装に展開するには、電解セルの電流量と耐久性向上が必要になる。これを実現するには、主に電解質の高性能化を目指した更なる材料探索とアノード触媒層を高比表面積化するためのプロセス開発が重要になると考えている。ターゲット反応探索とアノード触媒層の高比表面積化プロセス開発はプロトタイプセルを用いて進めつつ、これとは独立に電解質探索を並行して進める。特に後者の開発には5年以上を要するのではないかと思う。

4. 自己評価

研究課題名に掲げた、準格子間拡散を利用した中温域高速ヒドライドイオン伝導体の創製と拡散機構の解明、に関してはほぼ達成できた。期間途中で研究機関を移動することになり進捗に遅れが出たことが反省点ではあるが、新たに実験室を構築する際に本研究予算を効率的に執行できたため、今後の展開に必要な基本的な設備を全て揃えることが出来た点は評価したい。

電解合成による物質生産という観点で反応制御に取り組む上で最も重要な点の一つは、化学反応を進行させる際に熱エネルギーを投入しないことと思っている。そのため、本研究期間中に室温でH⁻を伝導させることの出来る材料の創製や化学的に安定な材料の開発とその薄膜化、セル化を通して室温で水素ポンピングまで確認することが出来た意義は大きいと思っている。革新的反応を見出すことはできなかったが、これら基盤技術は世界に先駆けて確立できた。今後はこれら独自の基盤技術を軸にしつつ、本領域内の人的ネットワークをうまく利用し化学反応に関する新たな知見を取り入れることで、さらに研究を加速させたい。

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:7件

1. Keiga Fukui, Soshi Iimura*, Albert Iskandarov, Tomofumi Tada, Hideo Hosono*. Room-Temperature Fast H⁻ Conduction in Oxygen-Substituted Lanthanum Hydride. *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144(4), 1523-1527.

水素過剰の酸水素化ランタン(LaH_{3-2x}O_x, x = 0.1 or 0.2)が100°Cで10⁻²Scm⁻¹、室温で10⁻³Scm⁻¹の高いH⁻伝導度を示すことを報告した。これまで10⁻²Scm⁻¹を超える伝導度を得るには300°C以上まで加熱する必要があり、また室温における伝導度も10⁻⁶Scm⁻¹以下と非常に低かった。本成果によってH⁺の固体電解質と同等の低温伝導度をH⁻伝導体でも得られることが分かった。また分子動力学シミュレーションを用い酸素周りでH⁻伝導が阻害されやすいこと、隣接する複数のH⁻がほぼ同時に空隙位置へホッピングし伝導する事を明らかにした。

2. Tomoyuki Yamasaki, Ryosei Takaoka, Soshi Iimura*, Junghwan Kim, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono*. Characteristic Resistive Switching of Rare-earth Oxyhydrides by H⁻ Insertion and Extraction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, 14(17), 19766-19773.

H⁻伝導性の酸水素化イットリウムスパッタ膜(YH_{3-2x}O_x, 0.5≤x≤1)と水素可逆電極として振る舞うPd電極の接合体を作成し、電圧を印加した際に起こるYH_{3-2x}O_xへの水素の脱挿入とそ

れに伴う電子伝導度変調を調べることで、 $\text{YH}_{3-2x}\text{O}_x$ の電解質としての耐電圧特性を報告した。本研究を通し、Pd 上部電極からの気相水素の取り込みと下部電極として配置した Y への水素ポンピング・ YH_3 形成を確認した。また、第一原理計算を用いて水素欠損形成エネルギーを評価することで、 $\text{YH}_{3-2x}\text{O}_x$ や $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ において電子伝導が引き起こす原因となる水素欠損が生じやすい H⁻ の結晶サイトを同定することができた。

3. Extremely Shallow Valence Band in Lanthanum Trihydride. Tomoyuki Yamasaki, Soshi Iimura*, Junghwan Kim, Hideo Hosono*. J. Am. Chem. Soc. Accepted

水溶液中の H⁻ の標準酸化還元電位は -2.23V、真空準位を基準とした H-1s² の電子が持つエネルギーは $-(4.44 - 2.25) = -2.19\text{eV}$ と高い還元力を有する。しかし、固体金属水素化物中の H⁻ に捕捉されている電子も水溶液中の H⁻ と同様に高い還元力 (= 小さいイオン化ポテンシャル) を有するか否かは分かっていなかった。本論文では、電子収量分光を用い LaH_3 のイオン化ポテンシャル (真空準位からの価電子帯上端位置) を調べた。 LaH_3 のイオン化ポテンシャルは、3.6eV と種々の酸化物や硫化物と比べても非常に小さく、固体中の H⁻ も水溶液中と同様に高い還元能を有することが明らかになった。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 0 件 (特許公開前のもも含む)

(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)

(3-1) 招待講演:

「Crystal Chemistry and Hydride Ion Conduction in Rare-Earth Oxyhydrides」2021 年 12 月 14 日、Materials Research Meeting、Pacifico Yokohama

(3-2) 受賞:

令和 2 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (文部科学省) 「鉄系高温超伝導体の電子相図に関する研究」2020 年 4 月 7 日

(3-3) プレスリリース:

2022 年 1 月 25 日、「室温で世界最高のヒドリドイオン (H⁻/水素陰イオン) 伝導度を実現」、

URL (JST): <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220125-2/index.html>

URL (NIMS): https://www.nims.go.jp/mana/jp/news_room/press/2022012501.html

URL (東京工業大学): <https://www.titech.ac.jp/news/2022/062865>

日刊工業新聞 (2/1)、科学新聞 (2/18)、yahoo ニュース (2/5)、日経エレクトロニクス (3/18) などのメディアに取り上げられた。

(3-4) 著作物:

“水素”を使いこなすためのサイエンス ハイδροジェノミクス 「中温域高速ヒドリドイオン伝導材料 (第 3 章, 3.3)」、折茂 慎一 編著・福谷 克之 編著・藤田 健一 編著、共立出版、2022 年 1 月 27 日

(3-5) 解説・総説:

「室温で世界最高のヒドリドイオン (H⁻/水素陰イオン) 伝導度を実現」2022 年 7 月 5 日、クリーンエネルギー (7月号)、日本工業出版