

ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の開発

Study of New Functional Materials Based on Metal Oxyhydrides

小林玄器^{1,2}

Genki KOBAYASHI

¹神奈川大学 工学部物質生命化学科

〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋3-27-1

Tel045-481-5661 ex 3886

²科学技術振興機構さきがけ (JST PRESTO)

E-mail : gkobayashi@kanagawa-u.ac.jp

[緒言]

ヒドリド(H)含有酸化物の合成は、ヒドリドの強い還元性のためこれまで困難とされてきたが、近年、いくつかの合成例が報告されている。Hayashi らは、 $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ を水素雰囲気下で加熱処理することで構造中にヒドリドを導入することに成功している[1]。このヒドリドの導入により、本来絶縁体である $12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$ が紫外線の照射により電子伝導性を発現するという新奇な物性が得られている。一方、Hayward と Kobayashi らは金属水素化物の CaH_2 を用いた還元反応を利用することで、 K_2NiF_4 型構造の LaSrCoO_4 とペロブスカイト型構造の BaTiO_3 にヒドリドが導入した、 $\text{LaSrCoH}_{0.7}\text{O}_3$ と $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$) を合成し、酸化物中におけるヒドリド拡散の可能性を示している [2-3]。この様に、ヒドリド含有酸化物を基にした物質探索は近年飛躍的に進歩しているが、ヒドリド含有酸化物を直接合成する方法が乏しく、結晶中のヒドリド含有量やヒドリドの原子配列を制御する手法は確立されていない。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係わらず、物質探索の領域は狭く、ヒドリド導入と物性との関連性は十分に明らかにされていない。この様な背景から、我々の研究グループではヒドリド酸化物を直接合成する手法を確立することが、ヒドリド酸化物の物質探索を進める上で重要であると考え、出発物質に水素化物を用いて直接ヒドリド含有酸化物を固相合成する手法を検討している。本公演では、これまでの研究で合成に成功した新規ヒドリド含有酸化物のヒドリドイオン導電特性について紹介する。

[研究背景]

現在の先進デバイスであるリチウム二次電池や燃料電池の研究開発がリチウムイオン、酸化物イオン、プロトンの高イオン導電性材料が見出されたことに端を発したように、新たなイオン導電現象の発見は新規電気化学デバイスの開発に繋がる重要な知見となる。本研究では、これまでに導電現象自体が立証されていないヒドリドのイオン導電に着目し、ヒドリドイオン導電特性を有する新規物質の開発を目指している。

可動イオンの価数とイオン半径は、固体内のイオン拡散能を左右する重要な要素である。リチウムイオン(Li^+)やフッ化物イオン(F^-)が室温で高いイオン導電率を示すのに対し、2価のアニオンである酸化物イオン(O^{2-})はイオン導電に $600 - 1000$ °C の高温が必要である。また、電子を持たないプロトン(H^+)はイオン半径の無い点電荷として振る舞うため、水や酸素を介した複雑な導電機構が必要となる。これに対して、本研究で対象とするヒドリドは1価のアニオンでフッ化物イオンと同程度のイオン半径を持つため、酸化物イオンやプロトンより優れた特徴を有する。さらに、ヒドリドの標準酸化還元電位は-2.25 V (vs. SHE) と卑に大きく、理論的に高エネルギー密度の電気化学デバイスを生み出す可能性を有している。しかし、現段階でヒドリドイオン導電体に関する報告は CaH_2 などの水素化物を基にした研究が数件あるだけで、本格的な物質探索は行われていない[4]。この理由としては、水素化物の不安定性、狭い固溶域、とり得る結

晶構造が少ないことなどが挙げられる。そこで、本研究では、酸化物の骨格構造内でヒドリドがイオン導電するモデルを想定し、ヒドリドイオン導電性を有する新規ヒドリド含有酸化物の合成を目指した。高压合成法によるヒドリド含有酸化物の直接合成を行い、従来の還元反応による合成法では検討できなかった結晶内でのヒドリド含有量と原子配列の制御を試みた。

[研究結果]

(1) 新規ヒドリド含有酸化物 $\text{La}_{2-x}M_x\text{LiH}_{1+x}\text{O}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce}$) の合成とイオン導電特性[5-6]

新規ヒドリド含有酸化物 La_2LiHO_3 は、出発物質の La_2O_3 , LiH を混合後、2GPa, 650 °C で焼成することにより合成した。圧力制御には Fig. 1 に示すキュービックアンビルタイプの高压発生装置を用いた。得られた試料の相同定を X 線回折と中性子回折によって行った結果、 La_2LiHO_3 は空間群 $I\bar{m}mm$ で指数付けされ、Ruddlesden-Popper 型 $A_2\text{BX}_4$ 層状構造であることが確認された。中性子回折測定の結果に対し、La が A 位置、Li が B 位置を占有し、ヒドリドと酸素が規則配列する構造モデルで Rietveld 解析を行ったところ、観測値と計算値は良好な一致を示し、全ての構成元素の占有率はほぼ 1 となつた。また原子の熱振動の指標となる温度因子は、ヒドリドがリチウム、酸素と比較して高い値を示した (Fig. 2, Table 1)。Fig. 3 に解析結果を反映した La_2LiHO_3 の結晶構造を示す。 b 軸方向に一次元的に規則配列したヒドリドはイオン導電における拡散パスとして機能する可能性がある。

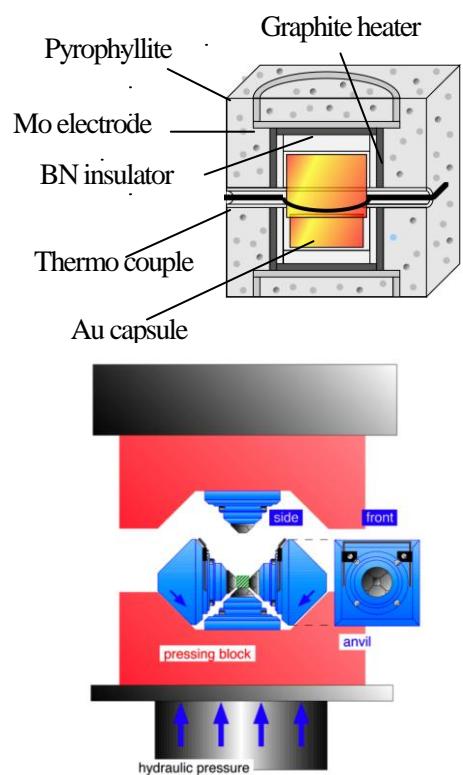


Fig. 1 (a) The arrangement of high-pressure cell. (b) Schematic view of a cubic-anvil type high-pressure

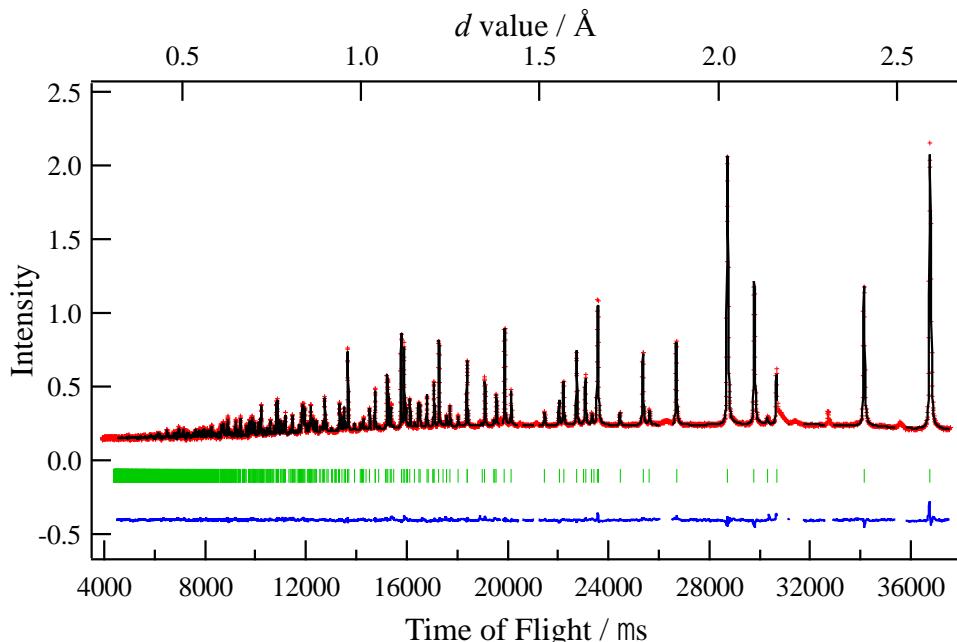


Fig. 2 Neutron Rietveld refinement pattern for La_2LiHO_3 . Observed, calculated, and residual differences are shown as red crosses, black line, and blue line respectively. Green tick marks are indicating the positions of Bragg reflection.

Table 1 Structural parameters for La_2LiHO_3 at room temperature.

atom	site	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$
La(1)	4 <i>i</i>	1.000(3)	0	0	0.36383(3)	0.00544(14)	0.00500(14)	0.00348(14)
O(1)	2 <i>d</i>	1.000(3)	0.5	0	0.5	0.0135(4)	0.0076(3)	0.0064(3)
O(2)	4 <i>i</i>	1.000(2)	0	0	0.17701(4)	0.0125(2)	0.0116(2)	0.0049(2)
Li(1)	2 <i>a</i>	1.000(8)	0	0	0	0.0070(9)	0.0093(10)	0.0181(13)
H(1)	2 <i>b</i>	1.000(5)	0.5	0	0	0.0312(10)	0.0255(8)	0.0399(12)

Space group: $Immm$, $a = 3.57638(3)$, $b = 3.76294(3)$, $c = 12.97356(10)$, $R_{wp} = 2.53$,

$R_p = 1.97$, $R_e = 2.05$, $S = R_{wp} / R_e = 1.23$, $R_B = 4.85$, $R_F = 6.35$

得られた La_2LiHO_3 の構造を基に、La をアルカリ土類金属 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) で置換したヒドリド欠損を含む固溶体 $\text{La}_{2-x}M_x\text{LiH}_{1-x}\text{O}_3$ と、La を Ce で置換し、ペロブスカイト層と岩塩層の層間にヒドリドを導入した固溶体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{LiH}_{1+x}\text{O}_3$ の合成を試みた。X 線回折測定結果に対して行ったリートベルト解析から、置換種のイオン半径に依存した格子の膨張・収縮が確認された。Fig. 4-5 と Table 2-3 にヒドリド欠損を含む固溶体 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{LiH}_{0.9}\text{O}_3$ とヒドリドが格子内に過剰に導入された固溶体 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{LiH}_{1+x}\text{O}_3$ の中性子回折測定のリートベルト解析結果を示す。 $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{LiH}_{0.9}\text{O}_3$ は La_2LiHO_3 と同様の空間群 $Immm$ で指標付けされ、酸素とヒドリドの占有率を精密化するとヒドリドの占有する $2b$ サイトに欠損が確認されただけでなく、酸素 (Fig. 1: O1) が占有する $2d$ サイトの一部にヒドリドの占有が認められた。一方、 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{LiH}_{1+x}\text{O}_3$ については、解析結果からペロブスカイト層と岩塩層の層間の $8m$ サイトをヒドリドが占有していることが確認できた。また、Ba 固溶体と同様に $2d$ サイトの一部にヒドリドの占有が認められた。

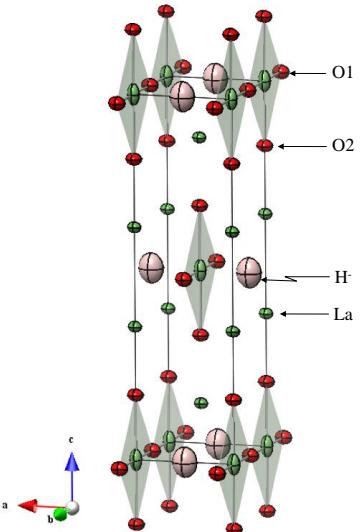


Fig. 3 Crystal structure of La_2LiHO_3 . Anisotropic thermal ellipsoids were drawn with a probability of 95%.

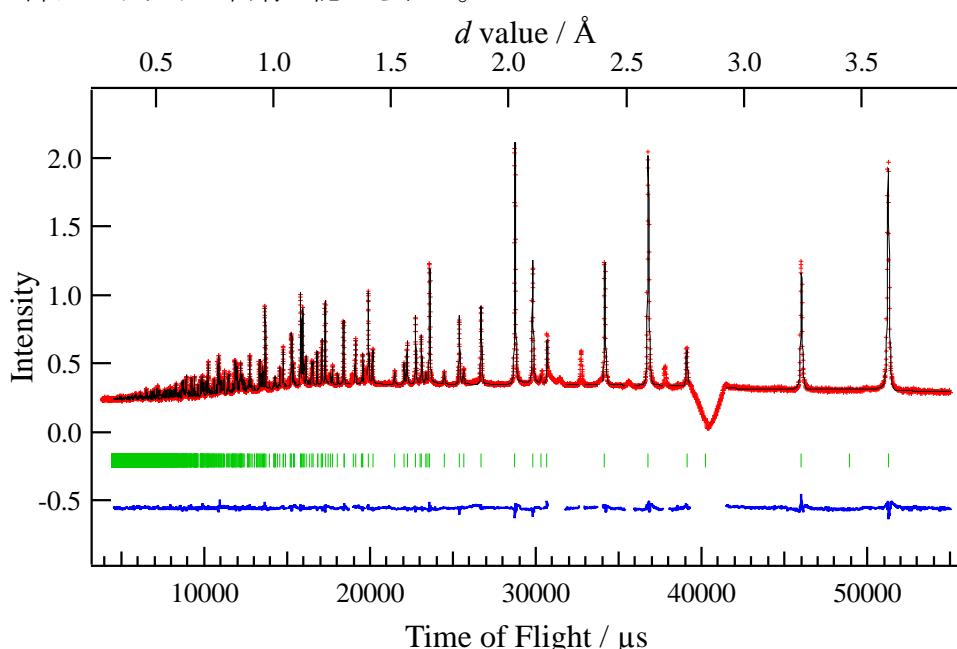


Fig. 4 Neutron Rietveld refinement pattern for $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{LiH}_{0.9}\text{O}_3$. Observed, calculated, and residual differences are shown as red crosses, black line, and blue line respectively. Green tick marks are indicating the positions of Bragg reflection.

Table 2 Structural parameters for $\text{La}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{LiH}_{0.9}\text{O}_3$ at room temperature.

atom	site	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$
La(1)	$4i$	0.948(4)	0	0	0.36372(2)	0.0043(4)	0.0028(3)	0.0023(3)
Ba(1)	$4i$	= 1 - La(1)	0	0	= La(1)	= La(1)	= La(1)	= La(1)
O(1)	$2d$	0.9404(13)	0.5	0	0.5	0.00419(11)	0.0043(8)	0.0036(8)
H(1)	$2d$	= 1 - O(1)	0.5	0	0.5	= O(1)	= O(1)	= O(1)
O(2)	$4i$	0.9998(17)	0	0	0.17681(3)	0.00996(10)	0.00852(11)	0.00310(10)
Li(1)	$2a$	0.998(6)	0	0	0	0.0054(8)	0.0047(8)	0.0153(10)
H(2)	$2b$	0.862(3)	0.5	0	0	0.0177(6)	0.0156(6)	0.0199(7)

Space group: $Immm$, $a = 3.576997(17)$, $b = 3.762969(19)$, $c = 12.97831(6)$, $R_{\text{wp}} = 2.15$, $R_{\text{p}} = 1.73$

$R_{\text{e}} = 1.52$, $S = R_{\text{wp}} / R_{\text{e}} = 1.41$, $R_{\text{B}} = 5.81$, $R_{\text{F}} = 4.41$

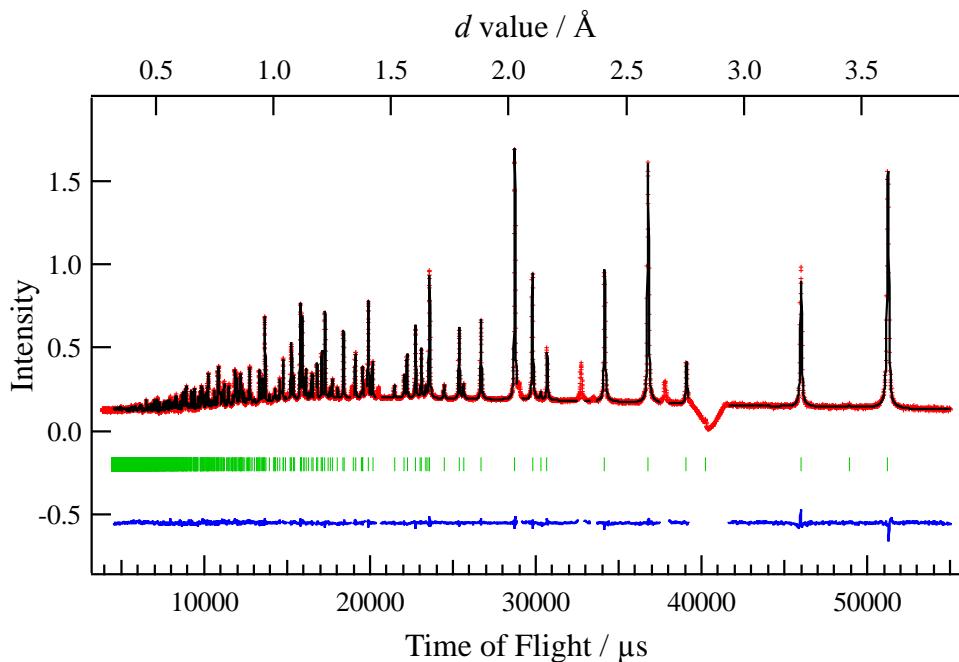


Fig. 5 Neutron Rietveld refinement pattern for $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{LiH}_{1+x}\text{O}_3$. Observed, calculated, and residual differences are shown as red crosses, black line, and blue line respectively. Green tick marks are indicating the positions of Bragg reflection.

Table 3 Structural parameters for $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{LiH}_{1+x}\text{O}_3$ at room temperature.

atom	site	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$
La(1)	$4i$	0.955(3)	0	0	0.363682(18)	0.00349(10)	0.00372(12)	0.00204(11)
Ce(1)	$4i$	= 1 - La(1)	0	0	= La(1)	= La(1)	= La(1)	= La(1)
O(1)	$2d$	0.9423(9)	0.5	0	0.5	0.0057(2)	0.0023(2)	0.0029(2)
H(1)	$2d$	= 1 - O(1)	0.5	0	0.5	= O(1)	= O(1)	= O(1)
O(2)	$4i$	1.000(4)	0	0	0.17691(3)	0.01032(18)	0.00759(18)	0.00388(18)
Li(1)	$2a$	1.000(6)	0	0	0	0.0093(7)	0.0085(7)	0.019(9)
H(2)	$2b$	0.882(2)	0.5	0	0	0.0166(6)	0.0155(6)	0.0199(7)
H(3)	$8m$	0.0136(11)	0.736(8)	0	0.263(3)	0.021(3)	0.019(3)	0.025(4)

Space group: $Immm$, $a = 3.576108(12)$, $b = 3.761890(14)$, $c = 12.97147(5)$, $R_{\text{wp}} = 2.58$, $R_{\text{p}} = 2.23$

$R_{\text{e}} = 1.83$, $S = R_{\text{wp}} / R_{\text{e}} = 1.41$, $R_{\text{B}} = 3.04$, $R_{\text{F}} = 5.49$

元素置換により導入されたヒドリド欠損および層間の過剰ヒドリドがイオン導電率に与える影響を調べるために交流インピーダンス法により各試料の導電率を調べた。周波数範囲は 1 MHz – 0.1 Hz、測定温度範囲は 100 – 300 °C とした。Fig. 6 に各試料の導電率の温度依存性を示す。化学量論組成の La_2LiHO_3 は 300 °C での導電率が $5.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ となり、アレニウスプロットから算出した活性化エネルギーの値は 95.4 kJ mol^{-1} であった。La をアルカリ土類金属で置換したヒドリド欠損を含む固溶体は、活性化エネルギーの値が $87 \sim 95 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、若干の低減傾向を示したが、有意な差は認められなかった。しかし、300 °C での導電率は向上し、最も効果の大きかった組成 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{LiH}_{0.9}\text{O}_3$ では導電率が $2.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ となつた。一方、ヒドリド過剰相である $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{LiH}_{1+x}\text{O}_3$ についても同様に、300 °C での導電率は向上し $1.2 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。この観測されたヒドリドの欠損、過剰による導電率の向上は、ヒドリドのイオン導電への関与を示している。

(2) 新規ヒドリド含有酸化物 $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{2-y}$ の合成とイオン導電特性[7]

(1)の物質探索では、酸素量を固定してヒドリドの含有量を制御したが、十分な導電率の改善は認められなかつた。そこで、化学量論組成でのヒドリド含有量を増やすために、La を Sr で置換した固溶体 $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{2-y}$ を合成した。Fig. 7 に $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{2-y}$ ($y = 0, 0.5, 1.0$) の放射光 X 線回折図形を、Table 4 にリートベルト解析により算出した各試料の格子定数を示す。Sr 置換により対称性は正方晶 Immm から斜方晶 $\text{I}4/\text{mmm}$ に変化し、 $y = 0.5$ の組成では、斜方晶と正方晶の混相となつた。組成 $y = 1.0$ では正方晶 $\text{I}4/\text{mmm}$ の回折図形が単相で観測された。この斜方晶から正方晶への対称性の変化は、ヒドリド含有量の増加（酸素量の低下）に伴い、結晶構造中のヒドリドの配列が変化したことを示唆している。また、斜方晶 La_2LiHO_3 と正方晶 $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の格子定数を比較すると、格子は膨張していた。

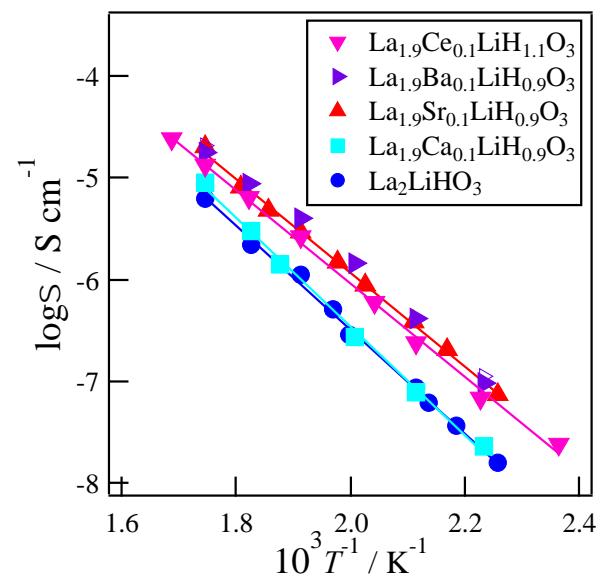


Fig. 6 Temperature dependence of the ion conductivity for $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{LiH}_{1\pm x}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce}$).

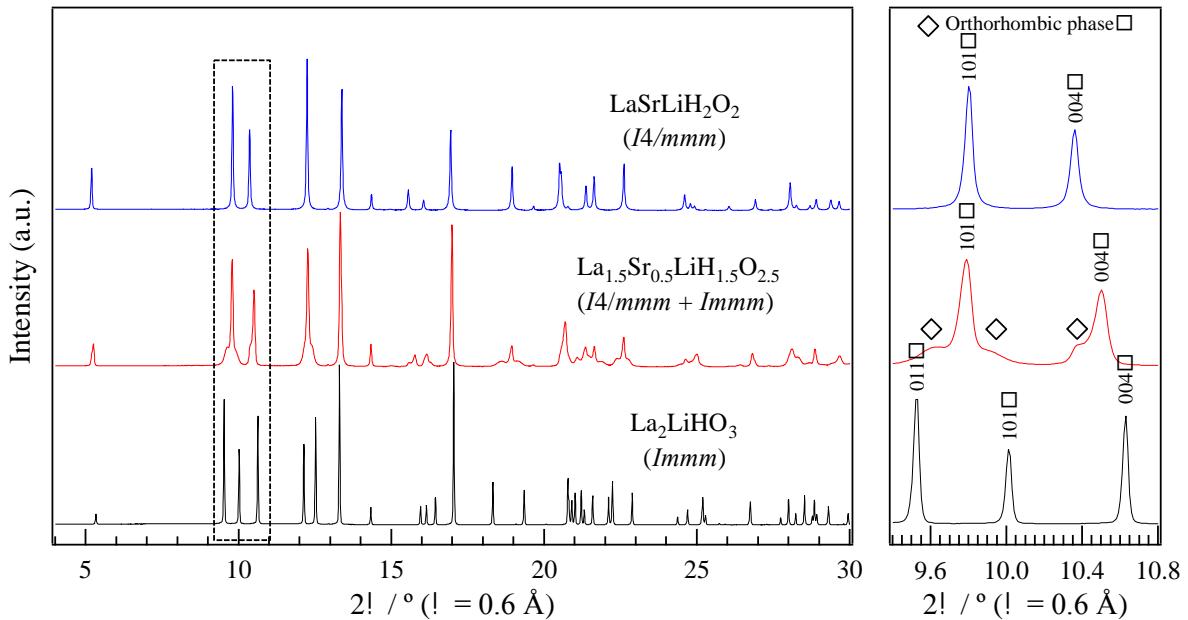


Fig. 7 X-ray diffraction profiles for $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{LiH}_{1+y}\text{O}_{2-y}$ ($y = 0, 0.5, 1.0$).

Table 4 Lattice parameters of La_2LiHO_3 and $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$

Sample	Synthesis condition	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$
La_2LiHO_3 ($I\bar{m}mm$)	2 GPa, 650 °C	3.57380(7)	3.76160(4)	12.9664(10)	174.310(6)
$\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ ($I4/mmm$)	2 GPa, 650 °C	3.64067(10)	= a	13.28970(5)	176.1481(11)

固溶体 $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ のヒドリドと酸素の組成比と原子配列を明らかにするために、中性子回折測定のリートベルト解析によりアニオンの占有率と原子座標を精密化した。(i)ヒドリドが $2b$ サイトを全て占有した構造モデル、(ii)ヒドリドと酸素が $2b$ サイトに不規則配列した構造モデル、(iii)ヒドリドと酸素が $2a$ サイトと $2b$ サイトに不規則配列した構造モデルの 3 通りのモデルで解析を行った結果、モデル(i)が最も良好な解析結果が得られた (Fig. 8、Table 5)。

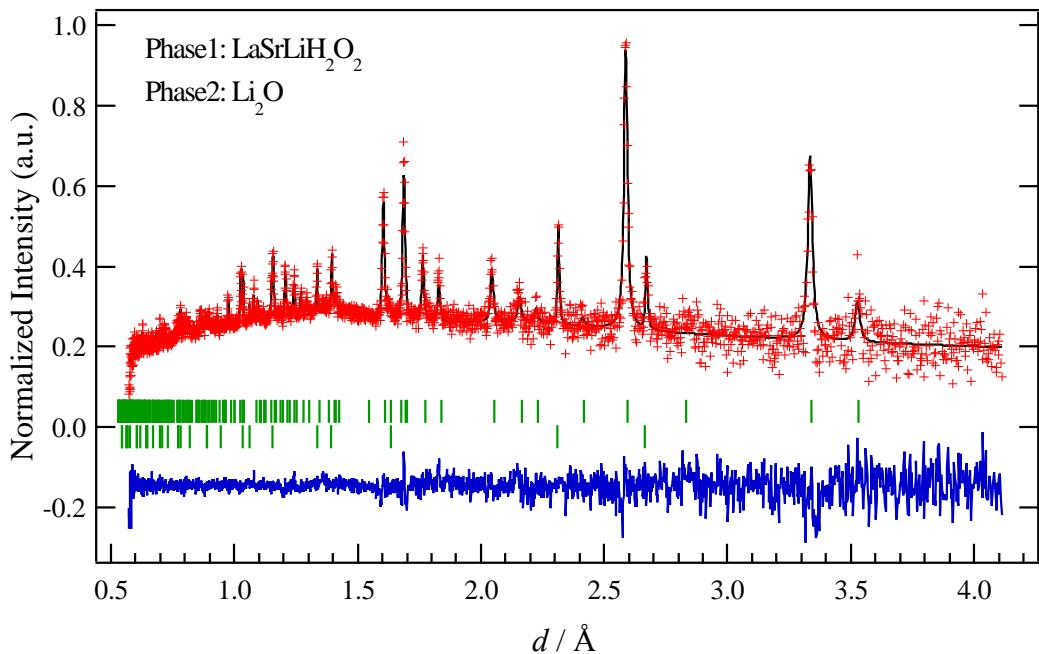


Fig. 8 Neutron Rietveld refinement pattern for $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$. Observed, calculated, and residual differences are shown as red crosses, black line, and blue line respectively. Green tick marks are indicating the positions of Bragg reflection.

Table 4 Structural parameters for $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ at room temperature.

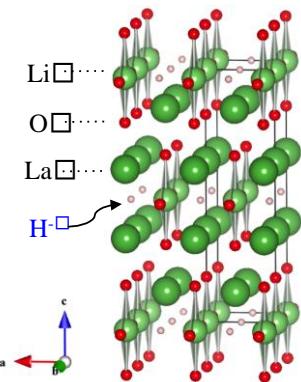
atom	site	g	x	y	z	$U / \text{\AA}^2$
La(1)	$4i$	0.5	0	0	0.3568(2)	0.0060(7)
Sr(1)	$2d$	0.5	0	0	= z (La(1))	= U (La(1))
Li(2)	$4i$	1.000(2)	0	0	0	0.026(6)
O(1)	$2a$	1.000(8)	0	0	0.1713(4)	0.0207(15)
H(1)	$2b$	1.000(5)	0	0.5	0	0.0285(19)

Space group: $I4/mmm$, $a = 3.64758(18)$, $c = 13.3024(12)$

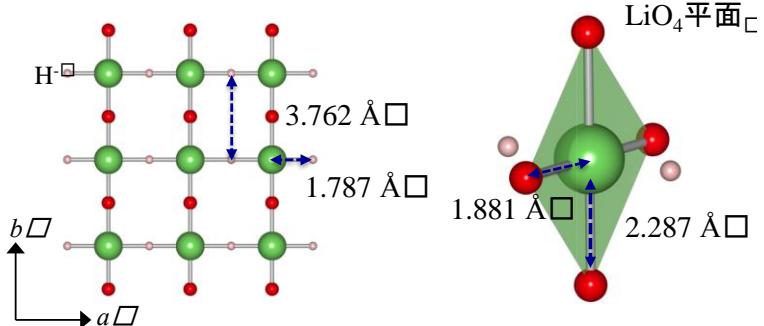
$R_{wp} = 4.58$, $R_p = 7.92$, $C = 1.22$

Fig. 9 に解析結果を反映した $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の結晶構造を斜方晶 La_2LiHO_3 の結晶構造と比較して示す。ヒドリドが 1 次元的に規則配列している La_2LiHO_3 に対し、 $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ はヒドリドが ab 面上に二次元配列しているため、二次元的なイオン拡散が可能となる。また、ヒドリドと近傍の構成元素との原子間距離に着目すると、二次元配列により H–H 距離が近づいたため、欠損を導入できれば大幅な導電率の向上が期待できる。さらに、Li–H の結合距離が伸長したことから、ヒドリドを束縛する結合エネルギーが低下している可能性がある。

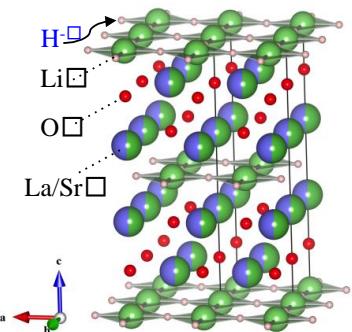
➤ La_2LiHO_3 ($I\bar{m}mm$)



b 軸方向への H-一次元配列



➤ $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ ($I\bar{4}/mmm$)



ab 面内の H-二次元配列

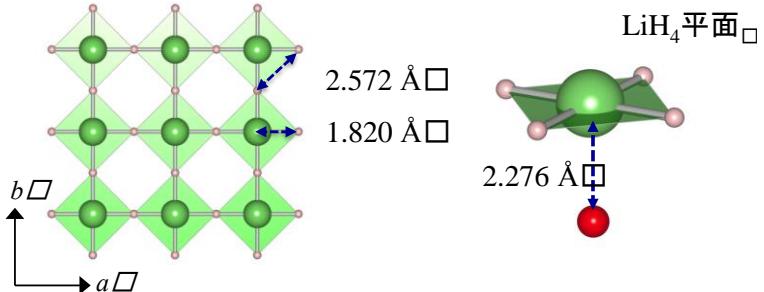


Fig. 9 The crystal structure of La_2LiHO_3 ($I\bar{m}mm$) and $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ ($I\bar{4}/mmm$).

$\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の LiH_4 平面上に欠損を導入するために、酸素量を固定して La と Sr の比率を変えることで固溶体 $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_{z+}\text{LiH}_2\text{H}_2$ ($0 \leq z \leq 0.4$) を合成した。組成に依存した格子定数変化を Fig. 10 に示す。 $0 \leq z \leq 0.2$ の組成では、Sr 量の増加に比例して格子が a, c 軸共に膨張する傾向を示した。この Sr 量に依存した格子の膨張は La^{3+} (1.5 Å) と Sr^{2+} (1.58 Å) のイオン半径の違いに起因すると考えられる。一方、 $z > 0.2$ の組成では、格子が収縮する傾向を示した。このことから、欠損量が増加した組成 $z=0.4$ では、Sr 量の増加が格子に与える影響より欠損による格子収縮の影響が強く表れた可能性がある。

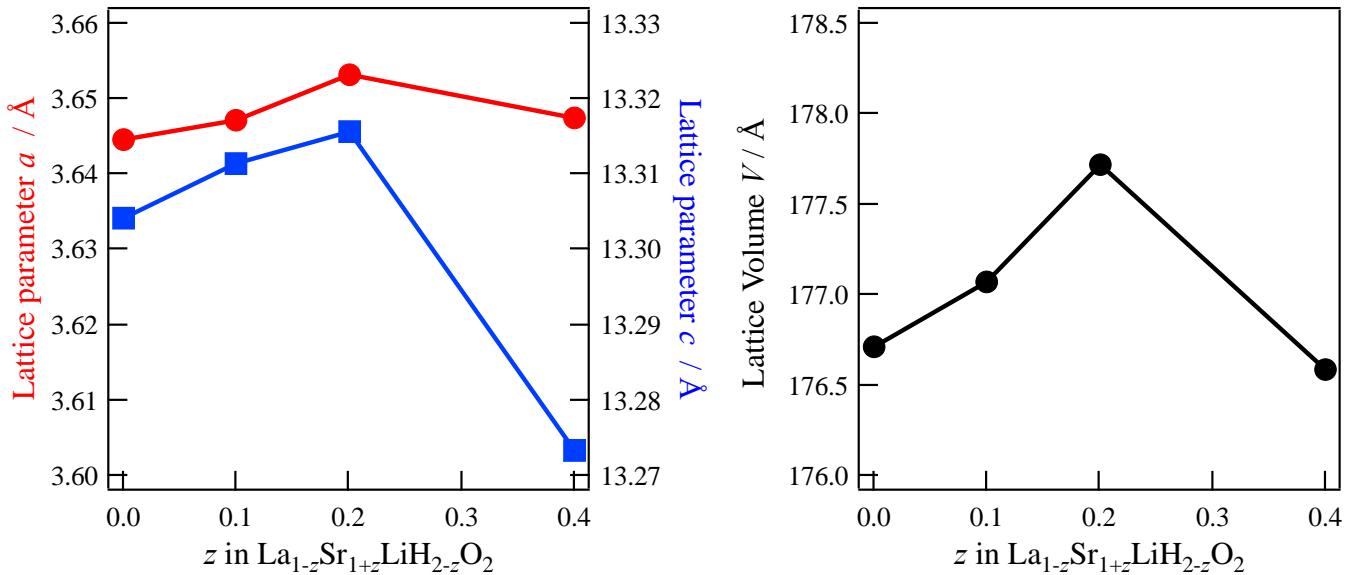


Fig. 10 Change in the lattice parameters as a function of Sr contents z in $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_{1+z}\text{LiH}_{2-z}\text{H}_2$ ($0 \leq z \leq 0.4$).

Fig. 11 に La_2LiHO_3 と $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_{1+z}\text{LiH}_{2-z}\text{H}_2$ ($z = 0, 0.2, 0.4$) の導電率の温度依存性を示す。ヒドリドが二次元配列した $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の 300 °C における導電率は $6.2 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ となり、 La_2LiHO_3 との有意な差は認められなかつたが、活性価エネルギーは約 20 kJ mol⁻¹ 低減した。ヒドリド欠損を導入した $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_{1+z}\text{LiH}_{2-z}\text{H}_2$ ($z = 0.2, 0.4$) は、導電率が向上し、格子が膨張した組成 $z = 0.2$ では効果がより大きく現れた。300 °C における導電率はこれまで見出したヒドリドイオン導電体で最も高い $4.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を示した。活性価エネルギーについては、欠損の導入による変化は殆ど観られず、同程度の値を示した。このことから、活性価エネルギーの低減にはヒドリドの二次元配列による効果が支配的であったと考えられる。

謝辞：本研究は JST さきがけ、および科学研究費補助金（若手研究 B）の支援を受けて行われました。関係各位に感謝致します。

[参考文献]

- [1] Hayashi et al., *Nature*, **419**, 462 (2002).
- [2] A. Hayward et al., *Science*, **295**, 1882 (2002).
- [3] Y. Kobayashi et al., *Nat. Mater.*, **11**, 507 (2012).
- [4] C. Maarten et al., *J. Mater Chem.*, **19**, 2766 (2009).
- [5] G. Kobayashi, *Doctor thesis*, Tokyo Institute of Technology (2010).
- [6] 小林玄器, 平山雅章, 米村雅雄, 菅野了次, 第36回固体イオニクス討論会要旨集, 仙台, 1C18 (2010).
- [7] 松岡慎治, 小林玄器, 平山雅章, 菅野了次, 第51回セラミックス基礎科学討論会要旨集, 仙台, 1E20 (2013).

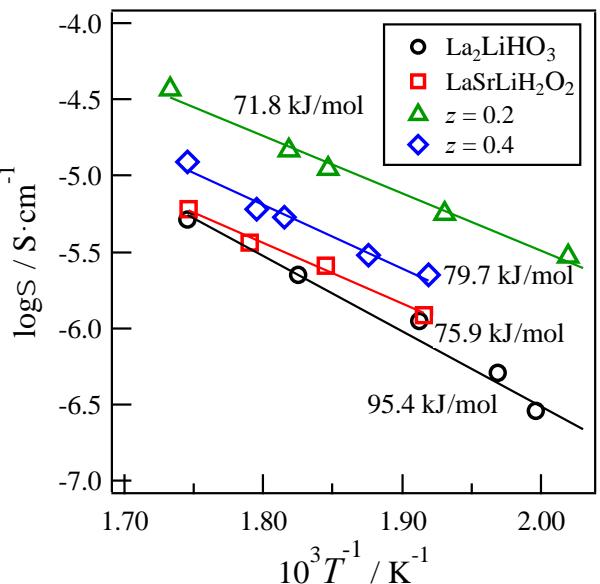


Fig. 11 Temperature dependence of the ion conductivity for La_2LiHO_3 and $\text{La}_{1-z}\text{Sr}_{1+z}\text{LiH}_{2-z}\text{H}_2$ ($z = 0, 0.2, 0.4$).