

ヒドリドイオン“H⁻”導電体の物質設計

小林玄器：分子科学研究所，菅野了次：東京工業大学

水素のアニオンであるヒドリド (H⁻) がイオン導電する新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x+y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ ($0 \leq x < 1, 0 \leq y \leq 2$)を開発した (Fig. 1)。当該物質は、輸率が1のH⁻導電体であるだけでなく、TiH₂とTiを電極とした全固体デバイスの固体電解質として機能する[1-2]。この研究結果により、H⁻導電現象を利用した電池反応が可能であることが初めて明らかになった。H⁻は酸化物イオン (O²⁻) やフッ化物イオン (F⁻) と同程度のイオン導電に適したイオン半径と卑な酸化還元電位 ($E(\text{H}^-/\text{H}_2) = -2.25 \text{ V vs. SEH}$) を持つことから、H⁻導電体を蓄電・発電デバイスに応用することで、高エネルギー密度の新規エネルギーデバイスが実現できる可能性がある。

通常、水素のイオン導電はH⁺が担体となり、酸化物、ポリマー、固体酸などの様々な物質系で多くのH⁺導電体が開発されてきた。一方、H⁻は上述した電荷担体として優れた特徴を有しているにも関わらず、1970年代にアルカリ土類金属水素化物のH⁻導電性が指摘されて以来、本格的な物質探索はおこなわれてこなかった。2015年にBaH₂のH⁻輸率が求められ[3]、H⁻導電現象が実証されたが、アルカリ土類水素化物を酸化と還元の両方に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難しく、H⁻のイオン導電現象をエネルギーデバイスに応用する試みは無かった。これに対し、我々は、化学的に安定な酸化物の結晶格子内でH⁻をイオン導電させることを目指し、H⁻とO²⁻が共存するアニオン副格子を有する酸水素化物を対象にして物質探索を行ってきた。構成元素にHより電子供与性の強いLa, Sr, Liを採用し、H⁻からの電子供与を抑制することで電子伝導の寄与の無い輸率1のH⁻導電体 $\text{La}_{2-x+y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を見いだした。本講演では、 $\text{La}_{2-x+y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の物質設計、合成、結晶構造、H⁻導電特性と、電気化学デバイスへの応用可能性について紹介する。

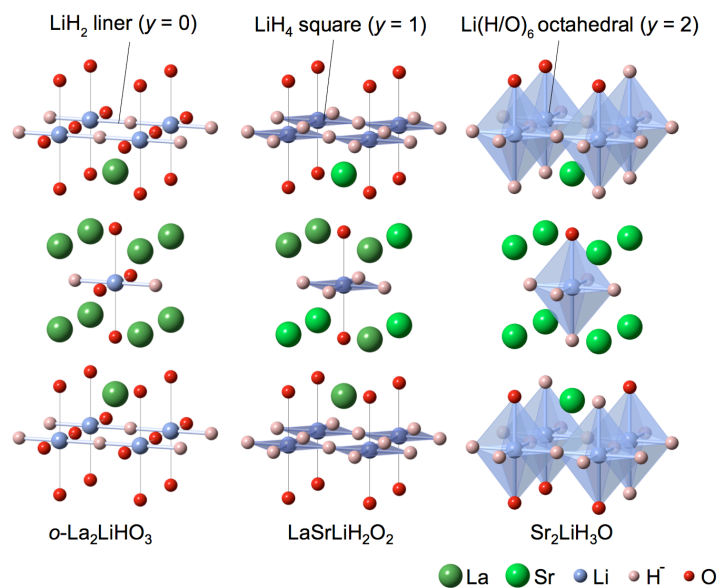


Fig. 1. Crystal structure of $\text{La}_{2-x+y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0, y = 0, 1, 2$)

参考文献

- [1] G. Kobayashi, M. Yonemura, I. Tanaka, R. Kanno *et al.*, *Science*, **351**, 1314 (2016).
- [2] A. Watanabe, G. Kobayashi *et al.*, *Electrochemistry*, **85(2)**, 88-92 (2017).
- [3] M. C. Verbraeken, J. T. S. Irvine *et al.*, *Nat. Mater.*, **14**, 95-100 (2015).