

(5) ポスター発表

# LaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> の中温域高速ヒドライドイオン伝導

P5

Fast hydride ion conduction in LaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> at intermediate temperature

飯村壮史 s\_iimura@mces.titech.ac.jp

東京工業大学 元素戦略研究センター

水素はさまざまな化成品の原料や改質に利用されるだけでなく、燃料電池の原料として用いることで CO<sub>2</sub> を排出しないクリーンなエネルギー源にもなる。化学反応を用いるこれらのプロセスでは作動温度が上がるほど反応速度は高まるが、反応選択率は低温ほど高い。したがって、100-600 °C 程度の中温域での運用が望ましい。

電気エネルギーと共に水素を利用するためにはプロトン (H<sup>+</sup>) 伝導体など「電気で水素を運ぶ材料」が不可欠である。しかし、低温で高い H<sup>+</sup> 伝導度を示す酸水溶液や固体酸は高温で分解してしまう。一方、高温では塩基である水酸基のプロトンが動き始めるが低温では全く動かない。これは H<sup>+</sup> が非常に小さいイオン半径を持つためにイオン表面の電荷密度が高く、容易に陰イオンに束縛されてしまうためである。この高速 H<sup>+</sup> 伝導体が欠落している中温域は「ノルビーギャップ」と呼ばれ、効率的に水素を扱う上で大きな技術障壁となっている。

この問題を解決する一つの方法として「ヒドライドイオン (H<sup>-</sup>)」の利用が挙げられる。H<sup>-</sup> は一つの陽子と二つの電子から成る水素の陰イオンである。H<sup>-</sup> は酸化物イオン (O<sup>2-</sup>) やフッ化物イオン (F<sup>-</sup>) 同程度のイオン半径を持っており H<sup>+</sup> と比べて電荷密度が圧倒的に低い。そのため、H<sup>+</sup> とは異なる伝導機構を示す可能性があり、ノルビーギャップを克服できると考えた。さらに H<sup>-</sup> の標準還元電位は -2.3 V vs SHE とマグネシウム (-2.36 V) に匹敵するほど高い還元力を持つ。この特徴は水素化が困難な基質をも速やかに還元し電気を取り出せる可能性を秘めており、燃料電池をはじめ多様な化学合成プロセスにおいてメリットが大きい。

本研究では、蛍石型構造を有する水素化ランタンに酸素を置換し (LaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub>)、その構造と H<sup>-</sup> 伝導度を調査した。試料の原料には酸化ランタンと水素化ランタンを用い、その混合物を 750 MPa、800 °C 下で加熱することで焼結体を作製した。X 線及び中性子回折から、LaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> は広い酸素濃度範囲 (0 ≤ x < 1) において面心立方構造を有することを確かめた。酸素は La4 四面体中心を占有し、水素は四面体および八面体サイトの両方を部分占有した。交流インピーダンス法を用いて測定したイオン伝導度のアレニウスプロットを図 1 に示す。イオン伝導度は水素量の増加に伴って向上し、x = 0.25 で中温域 (340 °C) における世界最高伝導度 2.6 × 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> を記録した。x の変化に対し活性化エネルギーはほとんど変化しない一方で、前指数因子は 4 桁程増大しており、高いイオン伝導度が大きな前指数因子に起因することが分か

った。直流分極法から見積もった電子伝導度と比べるとイオン輸率は 99% 以上となった。第一原理分子動力学シミュレーションを用いてイオンの伝導を解析したところ、350 °C では O<sup>2-</sup> は全く動けず、H<sup>-</sup> だけが伝導に寄与することを確認した。

今回の結果から LaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> がノルビーギャップを克服する中温域高速 H<sup>-</sup> 伝導体として有望であることを示すことができた。今後 H<sup>-</sup> を用いた新たなエネルギーデバイスや化学合成プロセスへの応用が期待される。

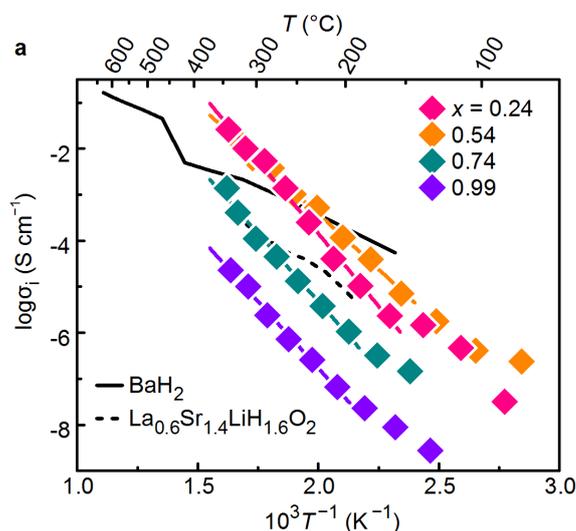


図 1: LaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> と代表的な H<sup>-</sup> 伝導体のアレニウスプロット<sup>1-3</sup>

### 【共著者(所属)】

福井慧賀(東工大元素セ)・多田朋史(九大エネルギー研究教育機構)・藤津悟(東工大元素セ)・笹瀬雅人(東工大元素セ)・玉造博夢(高エネ研)・本田孝志(高エネ研)・池田一貴(高エネ研)・大友季哉(高エネ研)・細野秀雄(東工大元素セ)

### 【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>電子材料拠点  
新学術領域研究(研究領域提案型)ハイドロジェノミクス

### 【参考文献】

- [1] K. Fukui et al., Nat. Commun., 10, 2578 (2019).
- [2] M. C. Verbraeken et al., Nat. Mater., 14, 95 (2015).
- [3] G. Kobayashi et al., Science, 351, 1314 (2016).

### 【関連 WEB】

- [1] 中温域で世界最高の伝導度を示すヒドライドイオン伝導体を実現  
<https://www.titech.ac.jp/news/2019/044454.html>