

はたけやま あきら
氏 名 畑山 東
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目 Ca-Zr 系水素化物の高圧合成と水素化物イオン輸送特性に関する研究
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 高村 仁 東北大学教授 朱 鴻民
東北大学教授 山根 久典 東北大学教授 雨澤 浩史

論文内容要約

近年の世界的な課題として、化石燃料の大量消費に伴う CO_2 等温室効果ガスの削減があり、クリーンエネルギーを担う水素が着目されている。資源に乏しい我が国にとって、化石燃料の海外依存を減らすことは必須であり、水素エネルギーの研究開発は重要である。更に 2011 年 3 月の大震災における原子力発電所の事故は、日本のエネルギー情を一変させる結果となった。原子力発電の操業停止に伴い火力発電へ強く依存せざるを得ない状況であり、水素エネルギーを始めとした様々な再生可能エネルギーへの要求と期待が強まっている。金属水素化物は、水素の吸放によるエネルギー変換媒体であり、その始まりは Reilly らによる 1968 年の Mg_2Ni の発見からであった。それ以来数の金属水素化物(水素吸蔵合金)が発見され、水素貯蔵を始めとする様々な機能性の獲得、拡張を実現するべく多くがなされてきた。一方、近年新たに着目される機能性としては、イオン伝導性が挙げられる。多くの金属水素化物(水素吸蔵合金)は、その名の通り合金系であるために電子伝導性が優勢であり、イオン伝導性の報告例は乏しい。限られた例として、Irvine らはアルカリ土類金属水素化物 CaH_2 、 SrH_2 、及び BaH_2 [1] における水素化物イオン(H^-)伝導性を告している。しかしながら、 BaH_2 においてさえ 420°C 以上の高温域でなければ高イオン伝導($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)は望めない [1]。このことは BaH_2 が六方晶であり、イオン伝導に寄与する結晶構造としては不十分であると考えられるからである。イオン伝導に寄与する結晶構造は限られるが、本研究グループはこれまでに $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ (5.32 Å) [2]、 MgY_2H_8 (5.16 Å) [3]、が高圧合成により蛍石型構造を有することを報告している。これは SOFC の固体電解質として主要な CeO_2 (5.41 Å) 及び YSZ (5.18 Å) (蛍石型酸化物)との構造類似性を踏まえ、蛍石型水素化物においては、四面体位置(T-site)を占有する水素が H^- となり、伝導種として振る舞うことが期待される。 H^- は高い電極電位 -2.25 V (vs. NHE)を示すことから、新たな電池材料だけでなく、有機物を直接還元する水素透過膜材料の作製に役立つと考えられる。しかしながら VH (O-site) 及び VD (T-site) の様に水素占有位置が異なる場合があるために、中性子法による水素占有位置の同定は必ずしも有効ではないことから、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ 及び MgY_2H_8 において T-site における水素の占有は明らかではない。また H^- 輸率 t_{H^-} 及びイオン伝導度についても同様に不明である。本研究の目的は大きく分け以下の二つである。1つ目は Ca-Zr 系水素化物を高圧合成し、得られた水素化物の構造評価及び電気化学測定による H^- 輸率 t_{H^-} の評価を行い、水素化物イオンの輸送現象発現について明らかにすること。二つ目は、高圧合成により Ca-Zr 系水素化物のカチオンサイトを元素置換することで、水素化物イオン伝導性の向上を視野に入れた新規金属水素化物の作製を行うことである。本論文の構成は、第二章では高圧合成された $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ について、ラマン分光測定と第一原理計算によるフォノンモード解析を行うことで、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ が蛍石型構造を有することを明らかにするのが主目的である。またそれに先立ち、試料単相化に向けた高圧合成条件の探索も行う。また $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ における H の電子状態についても評価する。第三章では

$\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ における水素化物イオン伝導性について、輸率及び伝導度測定を行うことでその輸送特性を評価する。第四章で $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の Ca-site 及び Zr-site への元素置換により、新規水素化物の作製が行われた。第二章では始めに、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ について高压合成条件の最適化が試みられ、原料組成、合成時間、温度についての検討が行われた。その後、構造解析及び電気化学測定に供する試料が作製された。Fig.1 には原料組成比($\text{Ca}/\text{Zr} = 4.0 \sim 7.0$)とし高压合成が行われた試料の XRD の結果を示す。Fig.1 からいずれの場合も、主相として FCC 型構造が得られる一方、 CaO 及び ZrN 等の不純物相の発生が観測された。主相と不純物相のピーク強度比から、 $\text{Ca}/\text{Zr} = 4.0$ の場合が最も望ましいと考えられた。加えて合成時間及び温度の検討から、高压相の単相化に最も近づく合成条件は、5 GPa、800°C、2 h 及び原料組成比($\text{Ca}/\text{Zr}=4.0$)であると考えられた。また格子定数の変動が 0.01 Å 未満であることから、Ca-Zr 系水素化物の水素不定性は小さいと考えられた。次に得られた試料に対してのラマン分光測定が行われた。Fig.2 には $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ 及び原料のラマン分光測定結果を示す。Fig.2 から、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ において 480 cm^{-1} 近傍に原料のものとは異なる広範なラマンピークが観測され、更にフォノンモード解析から、このピークが T-site を占有する H の対称伸縮振動(t_{2g} mode)に帰属されるピークと一致することが明らかとなった。よって $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ は蛍石型構造を有すると考えられた。

また他の構造解析として、DOS、Bader 電荷分析及び ^1H NMR 測定が行われた。DOS について、蛍石型 $\text{Ca}_{24}\text{Zr}_6\text{H}_{64}$ におけるバンドギャップは存在せず、これは Kohn-Sham 方程式を解く際に用いられる、交換相関ポテンシャル PBE の限界によるものであり、計算精度の向上には GW 近似が必要であると考えられた。Bader 電荷分析においては $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ における H の価数は -0.73 e 程度であると算出され、H の負イオン性が示唆された。また ^1H NMR 測定により求められた $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の化学シフトは +1.15 ppm であり、正值を示した。このことから、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ における H の負イオン性は直接的には明らかとはならなかったが、 CaH_2 及び $\text{Ca}_2\text{LiC}_4\text{H}$ においては、それぞれ +4.2 ppm[4]及び +3 ppm[4]であることから H であっても化学シフトは正值をとり得る事が示唆された。従って H 輸率 t_{H} の導出により、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ における H の存在を実験的に明らかにする必要がある。

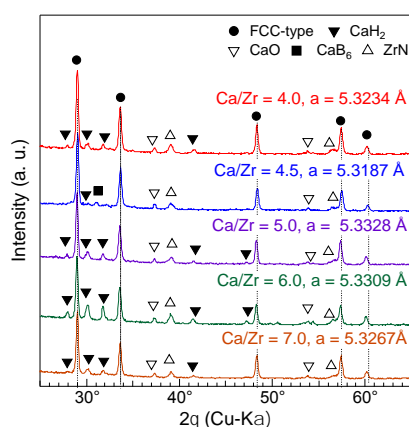


Fig.1 Ca-Zr-H の XRD パターン

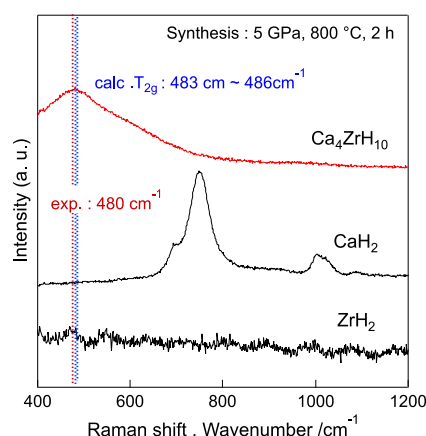


Fig.2 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ のラマンスペクトル

次に第三章では、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の H 伝導性を明らかにするために、高压下における H 輸率 t_{H} の導出及び伝導度測定が行われた。 t_{H} は起電力法及び直流分極法によりそれぞれ求められた。Fig.3 に示される起電力測定セルは中心部分 (Fig.4) が水素濃淡電池となり、両方の電極界面から供給される水素ポテンシャル差に応じた電位が起電力 $\text{EMF}_{\text{obs.}}$ として実測された。さらに常圧下での反応に関する熱力学データから算出される理論起電力との比 $\text{EMF}_{\text{theor.}}$ により t_{H} が導

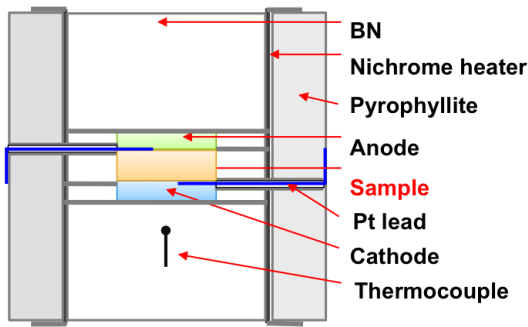


Fig. 3 高圧下起電力測定セル

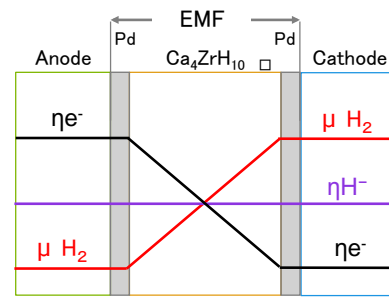


Fig.4 MA, MAH₂ | Ca₄ZrH₁₀ | MC, MCH₂

出された。起電力法の利点は、伝導種が同定できる点にある。これは伝導種がそれぞれH⁻及びH⁺の場合において、水素ポテンシャル勾配は反転し、結果として端子間電位の符号もまた反転するためである。本研究では、MH₂の標準生成エネルギー（負値）の絶対値が小さい方をCathodeとし、伝導種がH⁻の場合に実測電位が正值を示すようにする。Fig.5には、180°C、2 GPaでTi, TiH₂|Pd|Ca₄ZrH₁₀|Pd|Mg, MgH₂を用いて測定されたEMFを示す。Fig.5から明らかなように、実測電位が常に正值を示すことから、伝導種はH⁻であり、 t_{H^-} は0.791であった。次に直流分極法においてはFig.4の電極部分が異なり、非対称セルPd|Ca₄ZrH₁₀|Auとなっている。Pd電極は水素透過性を示すことから可逆電極であり、Au電極はブロッキング電極である。始めに交流インピーダンスにより、粒界抵抗を求められた。これは電子及びイオン伝導に対する抵抗の総和である。Fig.6にPd|Ca₄ZrH₁₀|Au及びAu|Ca₄ZrH₁₀|Auの電気伝導度を示す。両者について、電気伝導度は2又は5 GPaの下、 $10^{-37} \text{ S cm}^{-1} \sim 10^{-27} \text{ S cm}^{-1}$ (180°C~240°C)又は $10^{-40} \text{ S cm}^{-1} \sim 10^{-22} \text{ S cm}^{-1}$ (180°C~300°C)程度の値を示した。次に直流分極を引加する場合、その定常状態では電子電流のみが測定され、これらの比から t_{H^-} が間接的に得られる。 t_{H^-} は180°Cで0.874程度であり、前述のEMFによる値と若干異なる値を示した。この原因はそれぞれの手法にあり、前者についてはGPa圧力領域の熱力学データが不明であることや、Zr及びTiの水素化における不十分な活性化(Bulkでは180°C以上)が t_{H^-} の誤差を生むと考えられる。後者については、フィッティングにより導出された粒界伝導度の正確性の影響を受ける。また直流分極法により導出された t_{H^-} は昇温に伴い240°Cでは0.987に上昇する。蛍石型酸化物と同様に、Ca及びZrが伝導しないと推測出来ることから、恐らくは実際の t_{H^-} は1に限りなく近いはずである。故に低温度での低H⁻伝導性による t_{H^-} の過小評価が考えられる。

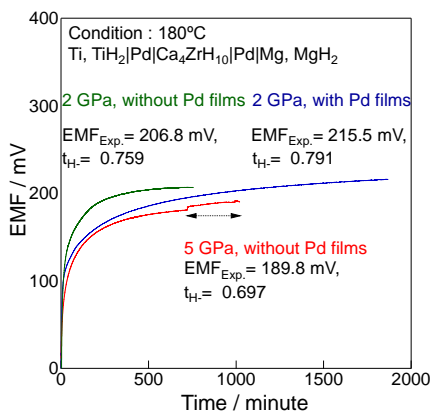


Fig. 5 Ti, TiH₂ | Pd | Ca₄ZrH₁₀ | Pd | Mg, MgH₂ の EMF

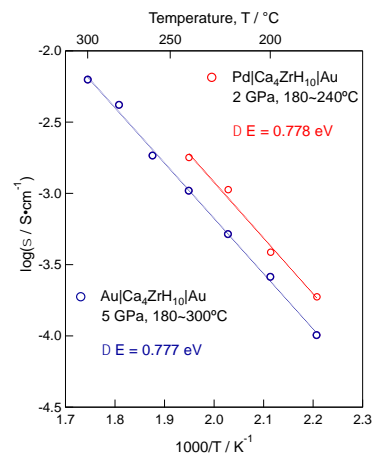


Fig. 6 Pd | Ca₄ZrH₁₀ | Au, Pd | Ca₄ZrH₁₀ | Au の伝導度

第四章では、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ のカチオンサイトへの元素置換により、新規水素化物の作製が試みられた。 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ が H^- 伝導性を示すのならば、水素不定比性が存在するはずである。前述の通り CaH_2 と ZrH_2 の仕込み組成の変化($\text{Ca}/\text{Zr} = 4.0 \sim 7.0$)に対し、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の格子定数の変化は小さく(0.01 Å以下)、このことから $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ における水素不定比性もまた小さいと考えられた。そこでカチオンサイトの置換により、水素不定比性の拡大と水素空孔の導入による H^- 伝導度の向上が試みられた。試料作製は高圧合成法により行われた。Zr-siteへの置換にはそれぞれAl、V及びTiが、Ca-siteへの置換としてはLiが用いられた。ここでドーパントであるLiとBNセルの反応を防ぐために、Mo箔がセパレータとして試料とBNセルの間に挿入された。Fig.7及びFig.8にはそれぞれ、ドーパントがAl、V及びTiである場合及び、Liである場合のXRDの結果を示す。Fig.7の結果から、Zr-siteへのAl及びVをドーパントとした場合には、主相としては格子定数の変化は0.01 Å未満であり、このことから水素不定比性は小さいと考えられた。30 mol%のTiによる置換の場合のみ、作製された $\text{Ca}_4\text{Zr}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{H}_{10-\delta}$ の格子定数は5.3068 Åであり、アンドープである $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の5.3235 Åに対して0.017 Åの変化が見られた。更なる調査としては、格子定数のドーパント量依存性及び水素量測定が必要であると考えられた。次にFig.8の結果から、Ca-siteへLiを置換した場合には、その格子定数は5.2725 Å~5.2780 Åを示し、前述のZr-siteへの置換よりも大きな格子定数の変化が見られた(0.045 Å程度)。またアンドープの $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の格子定数及び高圧下でのカチオン半径から、 H^- のイオン半径を1.2798 Åと仮定し、Li置換量に対する格子定数の変化を算出すると、10 mol%程度のLi置換が示唆された。このことから新規水素化物 $\text{Li}_x\text{Ca}_y\text{ZrH}_{10-\delta}$ が作製されたといえる。更なる研究の発展としては、 $\text{Li}_x\text{Ca}_y\text{ZrH}_{10-\delta}$ の水素量及びイオン伝導度のドーパント量依存性を明らかにすることが挙げられる。イオン伝導度について、アンドープの $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の伝導度に対して十分な変化が見られる場合は、T-siteを占有する水素空孔を介した H^- イオン伝導であり、立方晶の CeO_2 及びYSZにおける酸化物イオン伝導機構と同様であると考えられる。一方で伝導度の変化が乏しい場合は、水素の集団的な運動に基づくイオン伝導が考えられる。

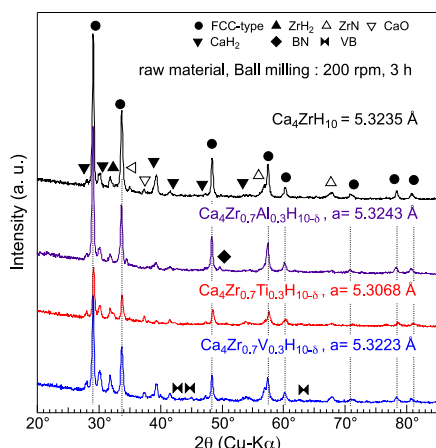


Fig.7 $\text{Ca}_4\text{Zr}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{H}_{10-\delta}$ (M=Al,Ti,V)のXRDパターン

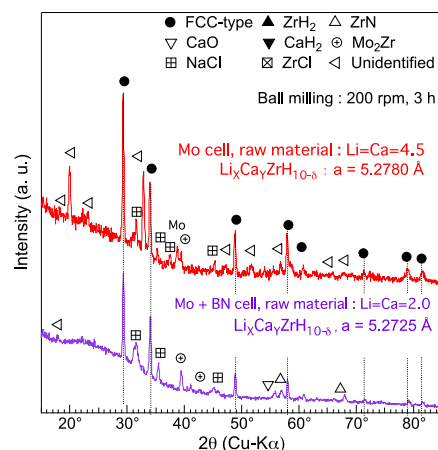


Fig.8 $\text{Li}_x\text{Ca}_y\text{ZrH}_{10-\delta}$ (X=Y=2.0, 4.5)のXRDパターン

参考文献

- [1] Maarten C. Verbraeken, Chaksum Cheung, Emmanuelle Suard and John T. S. Irvine, *J. Nat. Mater.*, **14** (2015) 95–100.
- [2] Y. Yambe, R. Kataoka, D. Kyoi, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada, *Adv. Mater. Research.*, **26–28** (2007) 885–888.
- [3] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, *Mater. Trans.*, **42** (2001) 1850–1853.
- [4] Katsuro Hayashi, Peter V. Sushko, Yasuhiro Hashimoto, Alexander L. Shluger and Hideo Hosono, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 3515.

