

# 典型的な誘電体セラミックスを革新的水素材料に変換

-固体燃料電池の電極材料としての応用が期待-

## 研究者・研究機関名

辻本 吉廣 (ICYS-MANA 研究員)

松下 能孝 (NIMS 主幹エンジニア)

辻本 吉廣 博士らは、京都大学工学研究科の陰山 洋 教授らと共同で、半世紀以上前から半導体産業を支えてきた誘電体セラミックス材料が、大量の水素を取り込む能力があることを発見した [1].

チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) (図 1) は、1940 年代に初めて合成されて以来、あらゆる電子機器に使われている誘電体材料である。辻本 博士は本研究に先立ち、京大陰山グループ在籍時に、水素化物を利用した低温合成法 (用語 1) によって、長年不安定であると考えられてきた鉄の平面 4 配位構造を実現した (図 2) [2]。次いで 2011 年に、NIMS の国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA) にて同手法を二酸化チタンナノ粒子に用いることによって、ナノ構造を維持したまま高い可視光吸収特性を有する還元型チタン酸化物へ変換できることを見出した (図 3) [3]。今回の研究では、チタン酸バリウムに対して同様の低温反応を施したところ、結晶中の酸素の一部を水素で置き換えることに成功した (図 1)。今までに、チタン酸バリウムに水素の導入を試みた研究例はあったが、その量はごく微か (酸素に対して 0.1%以下) であった。しかしながら、本手法を用いた場合、水素量は最大で 20% ( $\text{BaTiO}_{2.4}\text{H}_{0.6}$ ) にも達した。この新しく合成された物質は、水にも温度にも安定なため、クリーンなエネルギー資源である水素を変換／輸送／貯蔵するのに適した水素材料としての高い将来性がある。

この新物質の学術的な意義は、その水素貯蔵量の多さだけではなく、取り込まれた水素の電荷状態にもある。一般に酸化物に存在する水素は、正の電荷をもつプロトン ( $\text{H}^+$ ) として存在することが知られている。これに対して、負の電荷をもつヒドリド ( $\text{H}^-$ ) は不安定であるため、チタンのような遷移金属とは共存できないと考えるのが固体化学の常識である。ところが、今回得られた物質における水素は負の電荷をもっており、従来の常識を覆す結果となった。酸化物の中で、 $\text{H}^-$  が遷移金属と共存できることが確認されたことにより、酸水素化物を基盤とした新たな学問体系として発展していくことが期待される。

今回合成した物質中の水素は、 $400^\circ\text{C}$  程度にて結晶内を動き回る能力をもち、水素イオン ( $\text{H}^-$ ) 伝導性を示唆する。酸素イオン伝導体は、現在燃料電池の固体電解質材料として実

用化されているが、水素は酸素と比べて軽くて動きやすいため、より低温での高速動作が原理的には可能である。同時に、チタンがもつ電子に由来する電子伝導性もあるため、例えば電池材料において電極として利用されている混合伝導体としての応用が期待される。

本研究は、主に独立行政法人 日本学術振興会最先端研究開発支援プログラム「新超伝導および関連機能物質の探索と産業用超伝導線材の応用」（中心研究者：細野 秀雄 教授（東京工業大学））の一環で行われ、京大工学研究科、レンヌ第一大学、京大理学研究科、京大物質細胞-細胞システム統合拠点、東京工業大応用セラミックス研究所、倉敷芸術科学大学、高輝度光科学研究センターとの共同研究による成果である。

また、酸水素化物  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  の合成は辻本 博士が京大在籍時に成されたものであり、原料の  $\text{BaTiO}_3$  は戸田工業株式会社からのご厚意で提供頂いた。

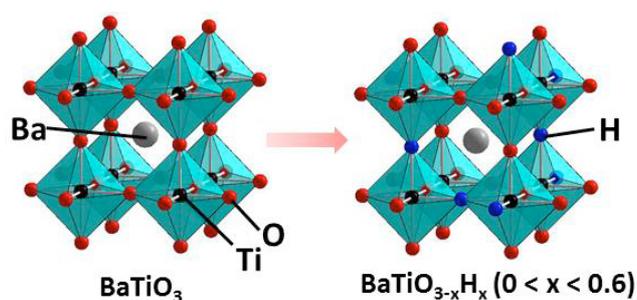


図 1. 強誘電体として知られるチタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  を低温合成によって、酸素の 20% を水素に変換できる。

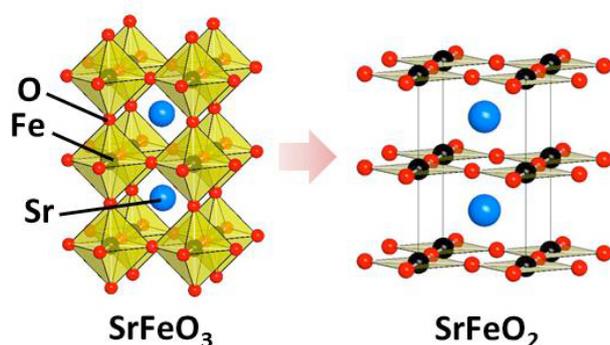


図 2. 低温合成法を用いることによって、6つの酸素に囲まれた8面体構造をとる鉄周りの環境を平面4配位構造へと変換できた初めての例 [2].

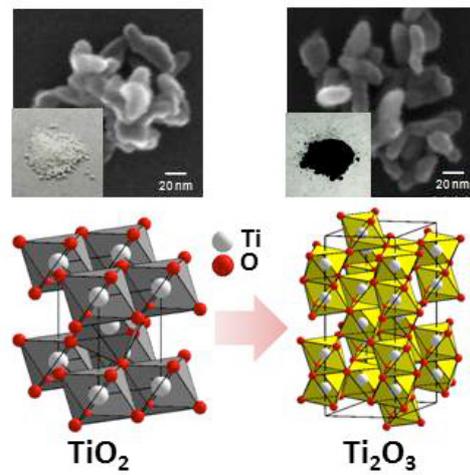


図 3. ルチル型チタン酸化物  $\text{TiO}_2$  を、低温合成によってナノ構造を保持したまま還元型チタン酸化物  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  へと変換できる [3].

【発表論文】

- [1] Y. Kobayashi et al., Nature Materials, published online (2012).
- [2] Y. Tsujimoto et al., Nature 450, 1062-1065 (2007).
- [3] S. Tominaka et al. Angew. Chem. Int. Ed. 50, 7418-7421, (2011)