六方晶格子を持つ水素化物ハライド Ba_2H_3X(X=Cl,Br,I)のヒドリド導電特性

Fast Hydride-ion (H^-)conduction in Hydride-halide Ba_2H_3X (X = Cl, Br, I) with Layered Anion-ordered Structure

▶ユーザー氏名　生方 宏樹, 陰山 洋 / Ubukata Hiroki, Kageyama Hiroshi
(京都大学 / Kyoto University)

▶実施機関担当者　竹入 史隆, 小林 玄器 / Takeiri Fumitaka, Kobayashi Genki
(分子科学研究所 / Institute for Molecular Science)

KEY WORDS　Hydride-ion (H^-) conduction, Mixed-anion, Solid state chemistry, Materials science

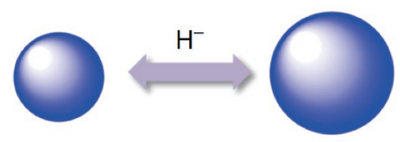
概 要 | Overview

負の水素イオンであるヒドリド(H^-)の高い反応性を活かして、H^-イオン伝導体を用いた触媒や電気化学デバイスの開発が期待されている。しかしながら、従来のH^-イオン伝導体では300°C以上の高温度域でしか高いイオン伝導度が得られておらず、電気化学デバイス等への応用のためには、より低温での高速伝導が望まれていた。本研究では、電気的な相互作用が弱いソフトなアニオンであるハロゲンを含む化合物Ba_2H_3X(X = Cl, Br, I)に着目し、室温を含む300°C以下の低温で高いH^-イオン伝導度を達成した。この優れたH^-イオン伝導性の鍵は、ソフトなアニオンの存在に加えて、アニオンの“秩序”により高対称な構造が実現したためであることがわかった。

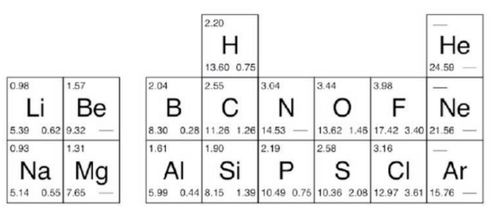
Hydride materials have received much attention owing to their potential for new energy applications, but there remains room for development in ionic conductivity below 300°C. Here, we show that layered anion-ordered Ba_2H_3X (X = Cl, Br, I) with polarizable soft halide ions exhibit a remarkable conductivity with low activation barriers allowing H^- conduction even at room temperature. The key to the excellent H^-conductivity is the highly symmetric structure realized by the anion ordering, in addition to the soft anions.

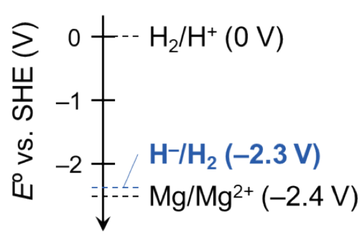
ヒドリド(H^-)の特異な性質
Unique characteristics of hydride anion (H^-)

● 電荷担体に適した性質



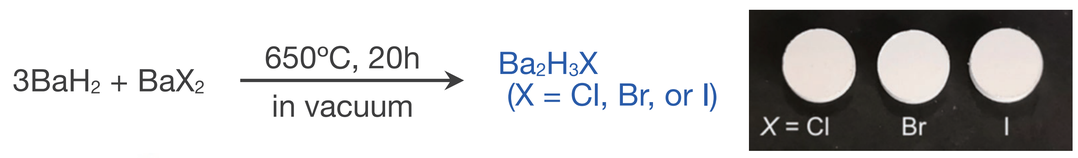
- 高いサイズ柔軟性
- 中程度の電気陰性度
- 強い還元力

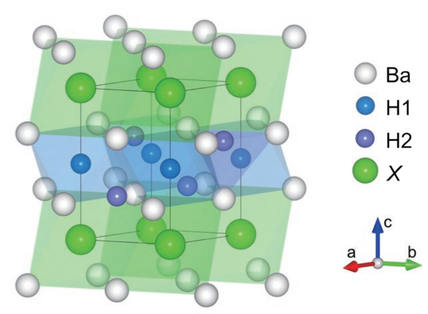




ソフトなアニオンをもつ水素化物Ba_2H_3X
Hydride-halide Ba_2H_3X (X = Cl, Br, I) with a“soft”crystal lattice

● 合成法および結晶構造

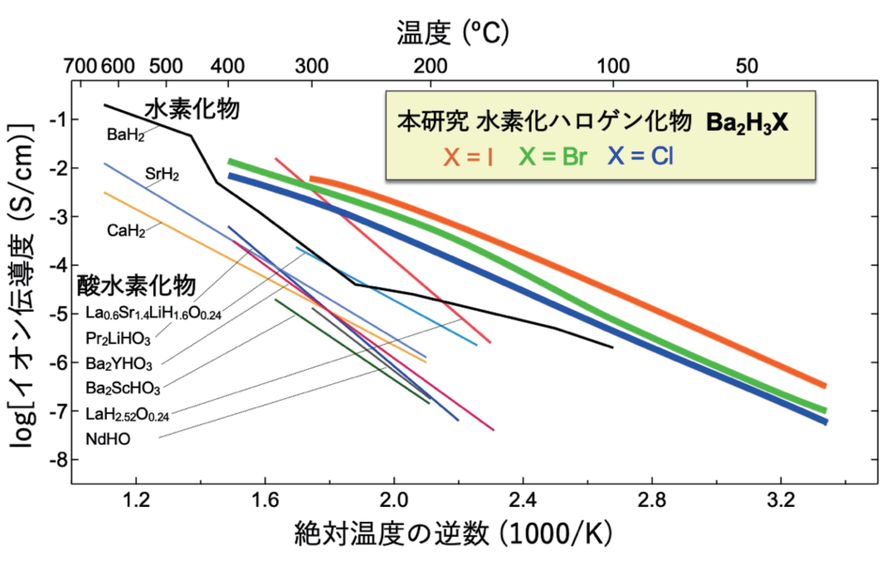




- 分極率の高い(ソフトな)ハロゲン化物イオン
- アニオンの層状秩序

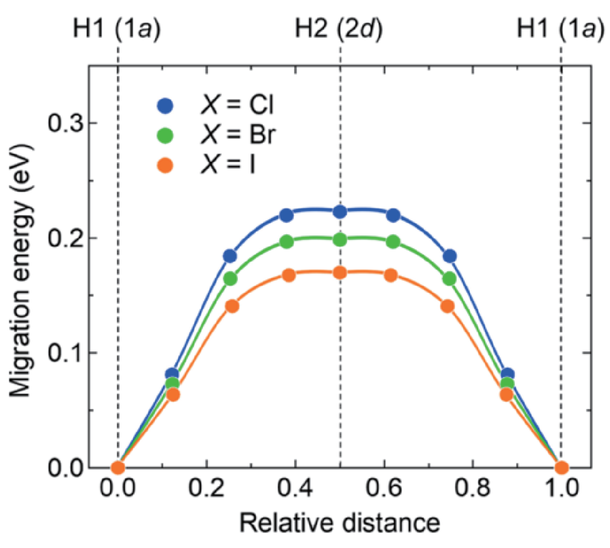
300°C以下の低温で得られた高いヒドリド伝導性
Fast H^- conductivity at low temperature region below 300°C

● 既報*のヒドリド伝導体との比較　*論文出版時



広範な温度域における高いH^-イオン伝導性
例)X = I では 200°C で 1.4 mS/cm

● 優れたイオン伝導性の起源

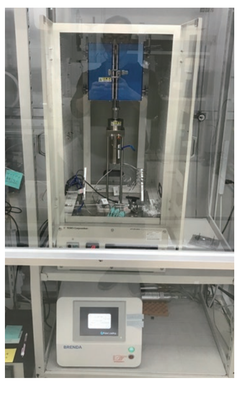


ソフトなハロゲンに由来する低い活性化エネルギー(理論計算)

実施機関の支援

完全な大気非暴露環境下での電極作成および電気化学測定

(左写真)グローブボックス内での電極蒸着。本実験では金(Au)を使用。



(右写真)水素ガスフロー下での電気化学測定。安全の観点からシステム全体をドラフト内に設置している。

【成果】

[1] 特願2020-058742.
[2] Science Advances 7, eabf7883 (2021).
[3] Chemistry of Materials 34, 5654 (2022).

CONTACT
陰山 洋, 京都大学 / Kageyama Hiroshi, Kyoto University
小林 玄器, 理化学研究所 / Kobayashi Genki, RIKEN
実施機関:自然科学研究機構 分子科学研究所 / Institute for Molecular Science

ARIM Japan