

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和4年度秀でた利用成果

六方対称性を持つ水素化物ハライド Ba_2H_3X ($X=Cl, Br, I$) の ヒドライドイオン導電特性

京都大学 生方 宏樹, 陰山 洋

自然科学研究機構 分子科学研究所 竹入 史隆[#], 小林 玄器[#]

([#] 研究当時; 現在は理化学研究所)



左から 生方 宏樹, 陰山 洋, 竹入 史隆, 小林 玄器

1. はじめに

周期表の最初に現れる水素 (H) は、ひとつの原子核とひとつの電子からなる、最もシンプルな元素である。地球上の固体ではその大半がプロトン (H^+) として存在し、錯の成分である $FeOOH$ やアルミノケイ酸塩 (ゼオライト) では水酸基 (OH 基) を構成している。一方で、最外殻である $1s$ 軌道を2個の電子で満たすことで一価のアニオン種であるヒドリド (または水素化物イオン; H^-) になることもある。水素化リチウム (LiH) や水素化カルシウム (CaH_2) といったアルカリ / アルカリ土類金属の単純水素化物は古くから知られていたが、今世紀の初頭から、ヒドリドをアニオン種として積極的に活用した物質開発が盛んとなっている。

利用者の陰山は2010年頃に、ありふれたセラミックス材料であるチタン酸バリウム $BaTiO_3$ に多量のヒドリドを導入した $BaTiO_{3-x}H_x$ を発見した [1]。そのペロブスカイト格子中のヒドリドは、 $300^\circ C$ 台という酸化物セラミックスとしては驚くべき低温で高い拡散性を示し、また他のアニオンとの交換も可能であることが明らかとなった [2]。

同時期に支援担当者の小林は、層状ペロブスカイト $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x-y}O_{3-y}$ において、ヒドリドが電荷担体としてはたらくイオン導電、すなわちヒドリドイオン導電現象を実証し、全固体電気化学セルの作動に成功していた [3]。陰山が領域代表を務めた新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」(2016-2021年)に小林が公募班として参画し、また陰山研で学位を取得した竹入が小林グループの助教に着任したのを機に、陰山研で得られた新規ヒドリド化合物のイオン導電に関する共同研究がナノテクノロジープラットフォーム事業 (現 マテリアル先端リサーチインフラ) の支援を受けて始まった。当時修士課程に所属し、のちに博士後期課程に進学した生方が主体となって共同研究を進め、本研究開始前にも希土類酸水素化物のヒドリドイオン導電に関する論文を報告している [4]。

先に述べた今世紀のヒドリド固体化学研究は、酸化物格子の一部をヒドリドで置き換えた化合物 (酸水素化物) で進歩を遂げてきたが、近年の複合アニオン化合物の新潮流として、酸化物イオンを「含まない」化合物群の研究も急速に発展している。本稿では、低温領域でも優れたヒドリドイオン導電を示す水素化物ハライド Ba_2H_3X (X

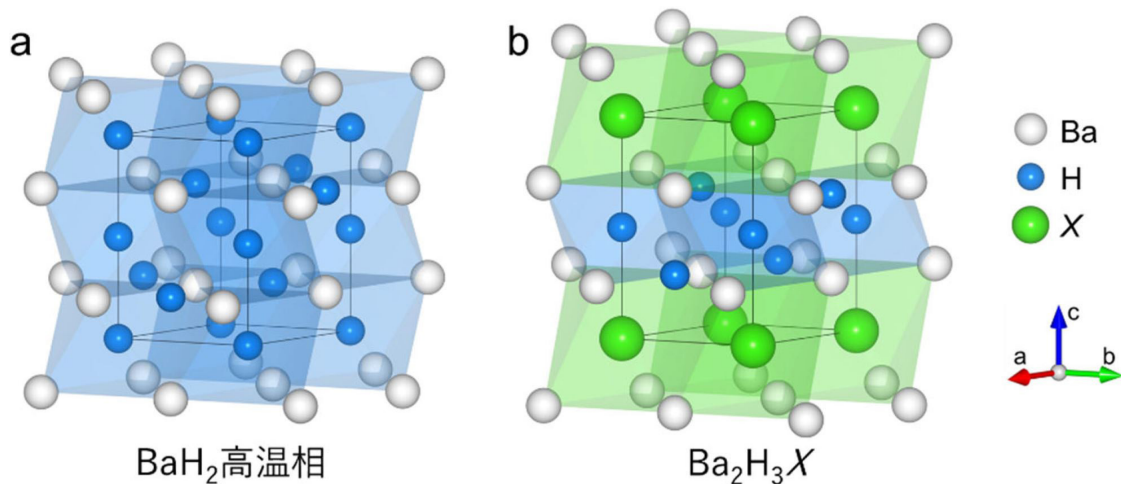


図1 a) これまでで最高のH⁻伝導度を示すBaH₂高温相の結晶構造。ただし450°C以上でのみ安定に存在。
 b) 本研究で着目した層状アニオン秩序をもつBa₂H₃X (X=Cl, Br, I)。BaH₂高温相に対してアニオンを秩序化させることで、室温から300°Cまでの低温域で高いH⁻伝導度を示す。描画にはVESTA[5]を用いた。

= Cl, Br, I; 図1b)の発見[成果論文1, 特許1]と、そのハロゲンサイトの特異な固溶域を調べた研究[成果論文2]を紹介する。

2. 研究の背景

イオン導電体は燃料電池や全固体電池、化学センサなど、様々な電気化学デバイスにおける基盤材料であり、電荷担体種に関わらず、幅広い温度域での高いイオン導電率が望まれている。一般に高温で安定な高対称な結晶構造において高い導電率が発現しやすいが、中にはある温度以下で対称性の低い(歪んだ)構造に変化(構造相転移)し、導電率が著しく低下するものも少なくない。この問題を克服するために、元素置換による乱れの導入が広く行われてきた。例えば、代表的な酸化物イオン導電体であるイットリア安定化ジルコニア(通称YSZ)では、ZrO₂中のカチオンであるZr⁴⁺の一部をY³⁺でランダムに置換(Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2})することで、降温に伴う低対称性構造への転移が抑制され、低温でも高い酸化物イオン導電が維持される。

ヒドライドイオンが電荷担体としてふるまうイオン導電体、すなわちヒドライドイオン導電体が電気化学的手法によって実証されたのは2010年頃であり、2015年には金属水素化物BaH₂が630°Cで0.2S/cmに達するH⁻導電率を示す、これは同程度の温度域でのプロトン導電体や酸化物イオン導電体のチャンピオンデータを上回る、ことが英国グループより報告され、大きな注目を集めた[6]。しかし、その高い導電率を可能とするのは六方晶格子をとるBaH₂の高温相(図1a)に限られており、450°C以下では対称性の低い立方晶への相転移のために導電率が著しく低下する。そのほかにも小林らのLa_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}の

発見を契機として、酸水素化物を軸にヒドライドイオン導電体の開発競争が進んでいるが、本研究の開始当時では300°C以上の温度でしか良好なH⁻伝導度が得られていなかった。

3. 研究成果

本研究では、電気的な相互作用が弱いソフトなハロゲン(塩素, 臭素, ヨウ素)アニオンとヒドライドが共存する複合アニオン化合物Ba₂H₃X (X=Cl, Br, I)に着目したところ、室温でもイオン導電現象が観測され、200-300°Cでは10⁻³S/cmを超える高いH⁻伝導度が得られた(図2)。電荷担体種としてのヒドライドの作動温度域がそれまでの200-600°Cといういわゆる中温領域から室温へと拡張された点は、固体イオニクス分野において重要な発見である。

このようなBa₂H₃Xの高い導電率を考察するにあたり、図1に示した結晶構造を見てみよう。ここではカチオン中心多面体をハイライトする酸化物の通例とは異なる、アニオン中心八面体を描画しており、Ba₂H₃XはBaH₂高温相と類似した六方晶をとることがわかる。より詳しくは、BaH₂(=Ba₂H₄)におけるH⁻の1/4をX⁻で規則的に置き換えることで2種のアニオンが層状に秩序化しており、高い対称性が得られている。その結果として優れたH⁻拡散経路が低温(室温)でも維持され、300°C以下でも高い導電率を実現したと考えられる。

背景で述べたように、一般的なイオン導電体の物質開発では、元素置換による乱れの導入によって(高いイオン導電率を示す)高温の高い対称性をもつ結晶構造を安定化させる。これとは対照的に、本研究では「アニオン秩序による高温相の安定化」という新しいコンセプトを

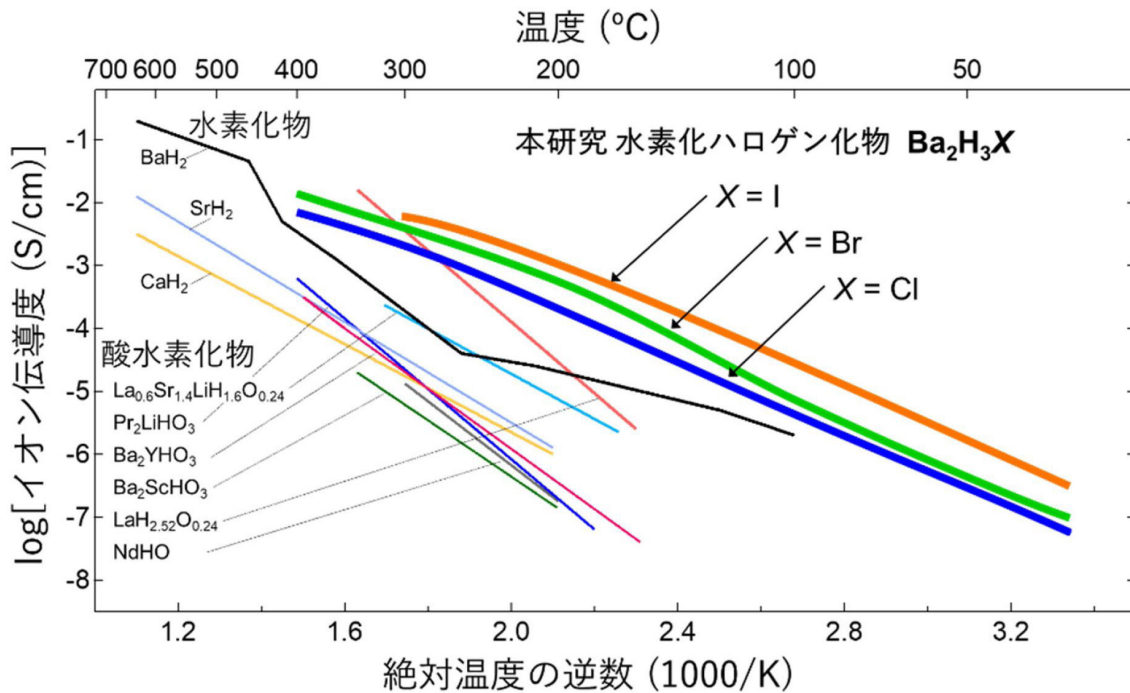


図2 Ba₂H₃X (X = Cl, Br, I) のH⁻伝導度の温度依存性. 2021年までに報告されたヒドリドイオン導電体の伝導度と比較.

見出した. 複合アニオン化合物におけるアニオン秩序を利用するこの設計戦略は, ヒドリドイオン導電体のみならず, 様々なイオン導電体の材料開発に拡張できるかもしれない (成果論文 1).

また, 本テーマのさらなる展開として, Ba₂H₃Xを起点に三ハロゲン固溶体 Ba₂H₃(Cl, Br, I) の合成を行い, H⁻導電性とハロゲン混合に由来する化学無秩序の相関について検討をおこなった. 一般的に, Cl⁻とI⁻はその大きすぎるイオン半径差のため固溶できないイオンとして知られているが, Ba₂H₃(Cl, Br, I) 固溶体では, 非常に高濃度な三種類のハロゲンの固溶に成功した. 平均の結晶構造は Ba₂H₃X と等しいものの, 局所構造解析を行うと短距離秩序に明確な差があることが分かった. 局所的には各ハロゲンは個々のサイズに適した異なる大きさの XBa₆ 八面体を形成し, さらに隣接する X⁻イオンに応じて, H⁻中心八面体が柔軟にサイズを変えることを明らかにした. この結果は, H⁻のサイズ柔軟性が通常は固溶しないようなイオン間のサイズ不一致を緩和する鍵となることを示唆した興味深い成果である. イオン導電率測定から, ハロゲン無秩序の増加にともなう H⁻伝導度の活性化エネルギー低下も示唆された (成果論文 2).

4. 支援内容

本課題では, 生方が陰山研にて作成した焼結体試料を分子研に持ち込み, 小林グループにて電極作成および伝

導度評価を竹入のサポートのもと実施した. 具体的には, (1) 蒸着による電極の作成, (2) 交流インピーダンス法によるイオン伝導度評価を実施した.

ヒドリドイオン導電体の評価における最大の注意点は, 大気暴露による水素化物試料の失活 (分解) であり, 水素化物ハライド Ba₂H₃X も大気中ではすみやかに水分と反応してしまう. 小林グループでは電極作成から電気化学測定までを完全大気非暴露下で実施するシステムを備えており, 本支援でもそれらをフルに活用した. 図3左に示すように, アルゴンガスで満たしたグローブボックス内 (露点 -80°C 程度) に真空蒸着装置を設置しており, 本課題では持ち込まれた焼結ペレットの両面に 50nm 程度の金電極を作成した. そのペレットを専用の治具に設置し, 室温から 400°C までの温度範囲で交流インピーダンス測定をおこなった. 当治具ではガスフロー下での測定が可能であり, 今回の測定は水素ガス雰囲気下で実施した. 安全の観点からシステム全体をドラフトに設置し, 測定中はフードを完全に下ろした状態を保った (図3右).

5. まとめ

本研究では, 300°C 以下で当時最高の伝導度を示すヒドリドイオン導電体の発見に成功するとともに, 「非酸化物系複合アニオンでの物質開発」「アニオン秩序による高温相の安定化」といった基礎学術的なコンセプトを提唱することもできた. なお, 成果論文 1 発表の翌年には

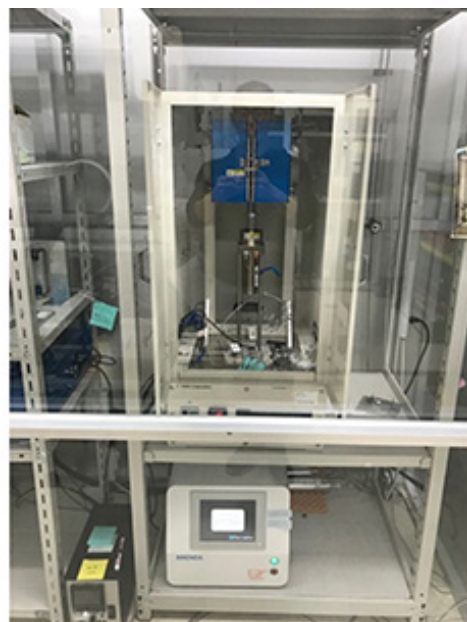
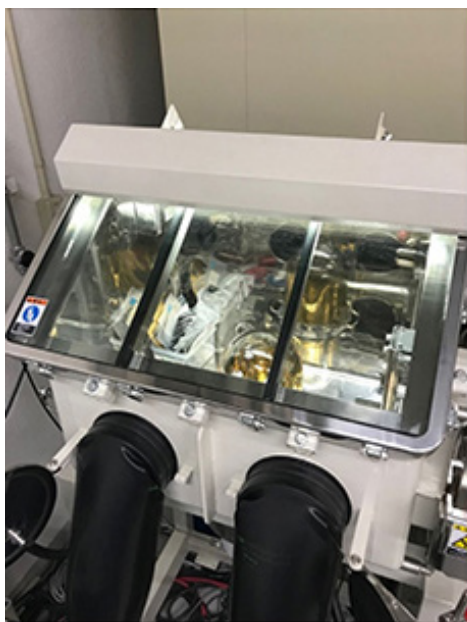


図3 グローブボックス内に設置された蒸着装置（左）と、ドラフト内に設置された雰囲気制御下での交流インピーダンス測定システム（右）。

10^{-3}S/cm を超える H^+ 伝導度を示す物質が相次いで報告され [7][8][9][10]，さらに本年には -40°C で 10^{-2}S/cm という驚愕の値が達成される [11] など，わずか2年の間に図2は大きく更新されている。過去10年にわたるヒドリドイオニクス分野の黎明期において日本グループの貢献は大きかったが，最近では国外からの新規参入も増え始めており，今後はさらなる競争激化が予想される。そのような状況下で我が国のプレゼンスを維持・拡大するためには，過度の自前主義を排した共同研究の推進がより重要となることは間違いない。また旅費支援制度によって，本課題の中心を担った生方（現京大特任助教）のように，学生が他ラボの技術を習得し，さらには人的ネットワークを形成できたことも重要な成果といえるだろう。支援担当の小林グループに所属する学生にとっても同年代の活躍は非常に大きな刺激となり，まさに win-win な共同研究を実施することができた。今後もマテリアル先端リサーチインフラが，あたらしい共同研究の呼び水となり，人材循環を促すことで，日本全体の研究力向上へとつながることを期待する。

6. 謝辞

本研究は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（分子科学研究所 分子・物質合成プラットフォーム 課題番号：JPMXP09S21MS0012）を通じて研究を支援いただきました。加えて，文部科学省科学研究費助成事業 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」，JSPS Core-to-Core Program「エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点」，高エネルギー加速器研

究機構物質構造科学研究所中性子共同利用S1型実験課題（課題番号2019S10）の一環として行われました。感謝申し上げます。

7. 研究成果

論文1

Anion Ordering Enables Fast H^+ Conduction at Low Temperatures

H. Ubukata, F. Takeiri, K. Shitara, C. Tassel, T. Saito, T. Kamiyama, T. Broux, A. Kuwabara, G. Kobayashi, H. Kageyama, *Sci. Adv.* **2021**, 7, eabf7883.

論文2

Trihalide Mixing by Size-flexible H^+ ions in Layered $\text{Ba}_2\text{H}_3(\text{Cl,Br,I})$

H. Ubukata, F. Takeiri, C. Tassel, S. Kabayashi, S. Kawaguchi, T. Saito, T. Kamiyama, S. Kobayashi, G. Kobayashi, H. Kageyama, *Chem. Mater.* **2022**, 34, 5654.

特許1

陰山洋，生方宏樹，小林玄器，竹入史隆，「ヒドリドイオン伝導体及びその製造方法、触媒、電池用電解質、及び、電池」，特願：2020-058742.

参考文献

[1] Y. Kobayashi, H. Kageyama, et al. *Nat. Mater.* **2012**, 11, 507.

- [2] T. Yajima, F. Takeiri, H. Kageyama, et al. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 1017.
- [3] G. Kobayashi, et al. *Science* **2016**, 351, 1314.
- [4] H. Ubukata, F. Takeiri, G. Kobayashi, H. Kageyama, et al. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 7360.
- [5] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44, 1272.
- [6] M. C. Verbraeken, et al. *Nat. Mater.* **2015**, 14, 95.
- [7] F. Takeiri, G. Kobayashi, et al. *Nat. Mater.* **2022**, 21, 325.
- [8] K. Okamoto, F. Takeiri, G. Kobayashi, et al. *Adv. Sci.* **2022**, 2203541.
- [9] K. Okamoto, F. Takeiri, G. Kobayashi, et al. *J. Mater. Chem. A* **2022**, 10 23023.
- [10] K. Fukui, et al. *J. Am Chem. Soc.* **2022**, 144, 1523.
- [11] W. Zhang, et al. *Nature* **2023**, 616, 73.
- (自然科学研究機構 分子科学研究所 竹入 史隆[#]
[#] 研究当時；現在は理化学研究所)



【お問い合わせ】

マテリアル先端リサーチインフラ

分子科学研究所

☎ 0564-55-7337

E-mail ims-material@ims.ac.jp

ホームページ

<https://arim.ims.ac.jp/>