

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05284

研究課題名(和文)ヒドリド伝導水素化物の高温高压合成による新規超イオン伝導体の創成

研究課題名(英文)Creation of novel superionic conductors by high-pressure and high-temperature synthesis of hydride-conducting hydrides

研究代表者

中野 智志 (NAKANO, Satoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：50343869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：BaH₂の高温高压相図を約70GPa, 600℃までの範囲で調べ、高压相HP1は超ヒドリド伝導を示す高温相HTと同一相(高温高压相)であることがほぼ明らかとなった。さらに第二高压相HP2との相境界線を調べ、超ヒドリド伝導相の安定条件を調べた。また、DFT計算からもHP1は既に報告されているHTの構造と同様のNi₂In型構造であり、HP2はAlB₂型構造であることが明らかとなった。水素の位置や挙動を実験的に求めるため、高压中性子回折を高压ラマン散乱を行った。また、BaH₂と高压水素は室温で反応し、従来の報告とは異なるBaH_x多水素化物が生成することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マイナスの電荷を持つ水素イオン(ヒドリド)がイオン伝導を担う水素化物は、革新的なデバイスの担い手になり得ると期待されています。本研究では、その中でも最も単純な2元素からなるBaH₂について、構造と物性を明らかにする基礎研究を行いました。約70GPa, 600℃までの範囲でBaH₂の構造変化をX線回折で調べるほか、計算科学的手法により、高压下で現れる高压相は、高温で現れて超ヒドリド伝導を示す高温相と同じ相であることが明らかとなりました。また、BaH₂と高压水素は室温で反応し、イオン伝導を担う水素をより多く含む多水素化物が生成することを見出しました。今後、伝導メカニズムの解明が進むと期待されます。

研究成果の概要(英文)：The high-pressure and high-temperature phase diagram of BaH₂ was examined in the range of about 70 GPa and 600 C, and it was clarified that the high-pressure phase (HP1) was the same phase with the high-temperature phase (HT), which shows superionic conduction by hydride H⁻. Furthermore, the phase boundary with the second high-pressure phase (HP2) was examined, and the stable conditions of the superionic phase were investigated. In addition, DFT calculation also revealed that HP1 has a Ni₂In type structure similar to the HT, and HP2 has an AlB₂ type structure. High-pressure neutron diffraction and high-pressure Raman scattering were performed to determine the position and behavior of hydrogen experimentally. It was also found that BaH₂ and high-pressure hydrogen react at room temperature to produce BaH_x polyhydride, which is different from the previous reports.

研究分野：超高压物質科学

キーワード：水素化物 ヒドリド イオン伝導 高压 相転移

1. 研究開始当初の背景

自動車や家庭用燃料電池などのエネルギー材料やガスセンサーなど電気化学デバイスの開発に不可欠な伝導性固体電解質には、主にプロトン H^+ や酸素イオン O^{2-} 、炭酸イオン CO_3^{2-} を伝導キャリアとする固体電解質が用いられてきた。しかし、持続可能なエネルギー社会の実現に向け、従来を凌ぐ次世代高性能蓄電・発電エネルギーデバイスの開発には、既存のデバイスの延長線上にない新たな固体電解質材料が必要である。

その中で近年、新たな伝導キャリア種を持つイオン導電体として、ヒドリド H をキャリアとする水素化物や酸水素化物が見出された。 H は一価で O^{2-} と同程度のイオン半径を持ち、固体内での高速イオン伝導が期待できる上、卑な標準酸化還元電位 (-2.25 V vs. SHE) を持つことから、蓄電・発電反応に利用できれば高エネルギー密度のエネルギーデバイスが実現すると期待される。

BaH_2 は約 500°C で高温相に相転移すると、ヒドリド H をキャリアとする超イオン伝導性を示し、その 630°C での導電率は、従来の無機化合物の導電率を凌ぐ 0.2 S cm^{-1} に達することが見出された [1]。また、酸水素化物 La_2LiHO_3 を高压合成法により元素置換し、 H 濃度と配位環境を制御した $La_{0.6}Sr_{1.4}LiH_{1.6}O_2$ は、 300°C で 0.1 S cm^{-1} の高ヒドリド伝導性を示すことが報告された [2]。

このようにヒドリド伝導水素化物や酸水素化物は新たな超イオン導電体として有望であるが、その探索・合成や物性研究はいまだ端緒にある。応用に向けた課題としては、より室温付近で高導電率を実現する必要があり、最適な物質とその合成方法の探索が行われている。しかし、ヒドリド伝導体の合成上の問題として、主に水素化物や酸水素化物が加熱により分解しやすいことから、合成や構造・組成制御が困難な問題がある。揮発性・分解性の高い物質の分解を防いで反応を進行させるには、高温高压条件を用いることが有効である。

一方、室温約 2.5 GPa で現れる BaH_2 高压相は高イオン伝導性を示す BaH_2 高温相と同じ Ni_2In 型構造であることが報告されていた [3] が、その圧力温度相図は明らかではない。それらが同一相 (高温高压相) であれば高温高压条件から常温常圧に回収できる可能性があるが、その観点から行われた研究はこれまでになかった。

2. 研究の目的

本研究では高温高压法を用い、単純なアルカリ土類金属水素化物である BaH_2 を基盤物質とした新規高ヒドリド伝導水素化物の探索とその合成方法の確立を目的とする。高温高压下での反応と構造をその場観察するために、セル中心部を外部ヒーターで加熱する外熱式ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を高温高压装置として用いる。

まず合成条件を明らかにするため、高温高压 X線回折と分光測定により BaH_2 の高温高压構造変化をその場観察し、圧力温度相図を作成する。また、高压中性子回折実験により、各相について水素位置を含む結晶構造を明らかにする。

BaH_2 の伝導メカニズムは未解明であるが、キャリアであるヒドリドの量や欠陥が物性を大きく変化させる可能性が高い。そこで本研究では、雰囲気制御や水素欠陥の導入を行い、構造や物性の変化を明らかにする。 $La_{0.6}Sr_{1.4}LiH_{1.6}O_2$ の合成では欠陥制御により導電率の向上が実現されており [2]、 BaH_2 においても水素圧を制御した高温高压処理で、過剰な水素や欠陥を導入することができると考えられる。高压の利用は水素化物の分解を防ぐとともに、化学ポテンシャルの急激な上昇で元素混和性を高め、揮発性・分解性の高い物質を原料とした化合物の合成と組成制御が可能である。

3. 研究の方法

(1) 試料および外熱式 DAC

常圧における BaH_2 高温相への相転移温度 (約 500°C) をカバーするため、約 600°C まで加熱可能な外熱式高温高压 DAC を導入した (図 1)。

試料は市販の BaH_2 を用いるか、金属 Ba と高压水素の反応圧力条件を調べ、 BaH_2 を DAC 中で合成して用いた。試料の DAC への導入は Ar 雰囲気のグローブボックス中で行い、圧力媒体や水素の導入には所属機関のガス充填装置を用いた [4]。

圧力は、試料室に入れたルビーないし $Sm^{2+}:SrB_4O_7$ の蛍光線のシフトから推定した。温度はダイヤモンド・アンビル斜面上に

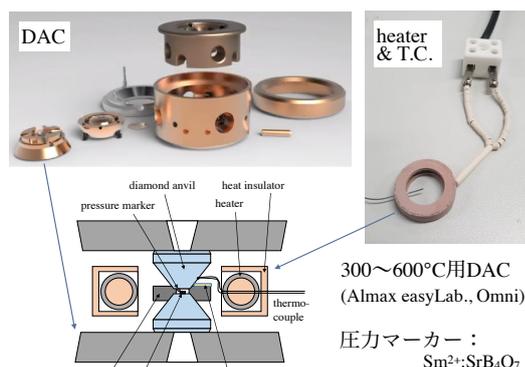


図 1. 高压 X線回折に用いた外熱式 DAC の構成。

K-type 熱電対を固定して測定した。

(2) BaH₂ の温度圧力相図の解明： 高圧 X 線回折

BaH₂ の結晶構造の変化や相転移を追跡するため、高温高圧 in-situ X 線回折実験を高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 (KEK-PF) において行った。得られた回折データから Rietveld 解析による構造精密化を行うとともに、水素位置を含めた構造を求めるために、DFT 計算による最安定結晶構造を求めた。これらにより 70GPa, 600°C までの高温高圧相図を作成し、常温常圧相と高温相、高圧相の相関係を明らかにした。

(3) BaD₂ 高圧相の詳細構造の解明： 高圧中性子回折

水素位置を含む詳細な結晶構造を明らかにするため、J-PARC MLF において高圧中性子回折を行った。まず、中性子回折用 DAC に重水素を充填するための技術開発を行った。これを用いて、先に求めた金属 Ba と高圧水素との反応条件を参考に、高圧重水素との反応で BaD₂ を合成し、高圧中性子回折実験に用いた。

(4) ヒドリド H の動的挙動の観察： 高圧ラマン散乱

ヒドリド H の動的挙動を観察するために、高圧ラマン散乱分光を行った。高圧ラマン分光測定は所属機関にあるラマン分光装置に外熱式 DAC を組み合わせて行い、圧力・温度上昇に伴うフォノンや結合の振動モードの変化を観察した。

(5) BaH_x 多水素化物の高圧合成

キャリアであるヒドリドの量を制御すれば、ヒドリド伝導特性を変えることができると考えられる。水素を圧力媒体として DAC に充填し、高圧下で BaH₂ と反応させて、キャリアであるヒドリドを多量に持つ多水素化物の合成を試みた。評価は高圧 X 線回折により行い、Rietveld 解析による構造精密化を行うとともに、DFT 計算による水素位置を含む結晶構造を調べた。これを、ヘリウムを圧力媒体として行った高圧 X 線回折実験の結果と比較した。

(6) 関連物質の高温高圧挙動の解明

同じ構造を持つアルカリ土類金属水素化物である SrH₂ について同様の実験を行い、構造変化を調べた。また、BaH₂ の主要な不純物であり、物性に寄与する可能性のある Ba(OH)₂ および Ba(OH)₂·8H₂O の高圧挙動を高圧 X 線回折により明らかにした。

4. 研究成果

(1) 試料および外熱式 DAC

一般に、BaH₂ のようなアルカリ土類金属水素化物は、金属単体を水素雰囲気中に封入し加熱することで合成を行う。本研究では、室温の高圧水素ガスとの反応で金属 Ba の水素化を試みた。その結果、厚さ 10 μm 程度の薄片とした Ba では、10MPa 以下の高圧水素と充分反応し、ほぼ全ての金属 Ba が BaH₂ になることが分かった。

(2) BaH₂ の温度圧力相図の解明： 高圧 X 線回折

温度一定で昇圧、あるいは圧力一定で昇温など、様々な条件パスで高圧 X 線回折を行い、各相の安定条件を調べた。その例として、圧力 0.4~0.5GPa ほぼ一定で昇温した場合と、温度 400°C 一定で昇圧をした場合のそれぞれの回折パターンの変化を図 2 (a) (b) に示す。このような測定を繰り返して得られた温度圧力相図を図 3 (a) に示す。これらの結果から、常温常圧相 AP と高圧相 HP1 の相境界線の延長上に AP と高温相 HT の相境界があることが分かり、相図から HP1 と HT は同一相 (高温高圧相) であることがほぼ明らかとなった。

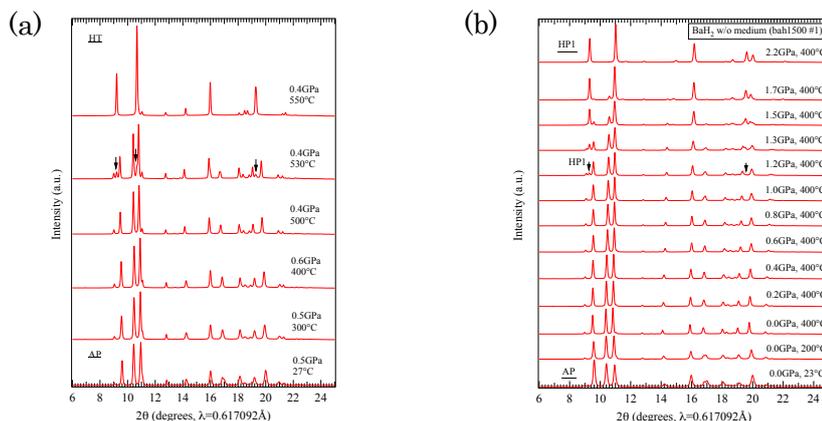


図 2. BaH₂ の高温高圧 X 線回折パターンの (a) 温度変化と (b) 圧力変化の例。

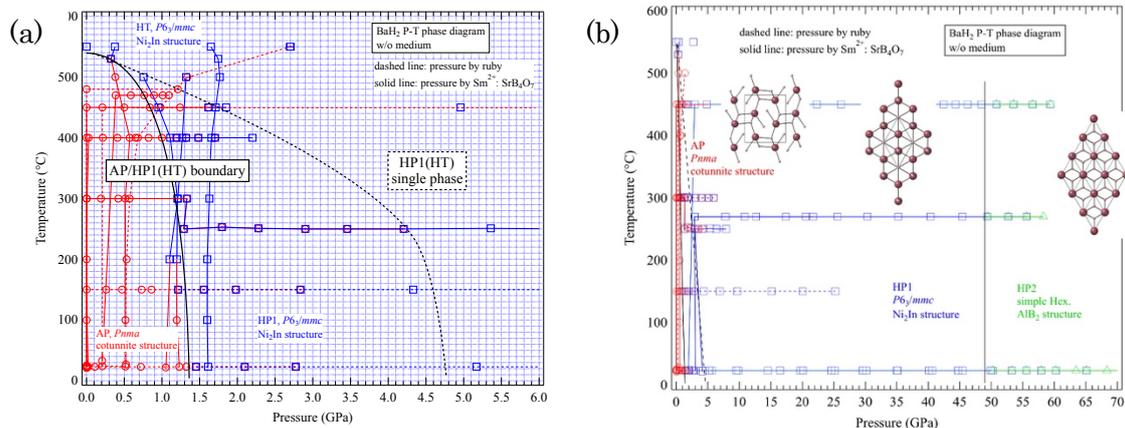


図3. 高圧X線回折から得られたBaH₂の温度圧力相図。

さらに、室温では50~65GPaで現れると報告[3]されている第二高圧相HP2との相境界線を調べ、超ヒドリド伝導相(HP1, HT)の安定条件を調べた。HP2の現れる圧力は、約450°Cまではほぼ一定であることが分かった(図3(b))。

このX線回折パターンのRietveld解析で得られた結晶学的パラメータを用い、DFT計算により水素位置を含む結晶構造の詳細を求めた。その結果、HP1は既に報告されているHTの構造と同様のNi₂In型構造であることが明らかとなり、DFT計算からもHTとHP1が同一相であることが示された。また、空間群の制約を外して構造最適化を行うと、70GPa以上では対称性が変化することが分かった。既報では、HP2の構造はX線回折の結果からsimple hexagonalであるとされ[3]、AlB₂型構造であることが予想されていたが、その検証は行われていなかった。本実験で得られたHP2の結晶学的パラメータの圧力依存性は、AlB₂型構造を仮定してDFT計算から得られた数値とほぼ一致し、HP2はAlB₂型構造であると結論づけた。

(3) BaD₂高圧相の詳細構造の解明：高圧中性子回折

得られた高温高圧相図やDFT計算の結果から、超ヒドリド伝導相であるHTとHP1は同一相であると結論づけたが、HP1中の水素位置を実験的に調べてそれを裏付けるため、高圧中性子回折実験を行った。

まず、所属機関のガス充填装置で水素の充填が可能な高圧中性子回折用DACとガス充填用アダプターを設計・製作した(図4)。また、回折中性子線の透過率が比較的良く、圧力封止に必要な強度があり、かつ水素に耐性のあるガスケットを探索し、Incone1718時効処理材を選定して用いた。試料は金属Baと高圧水素との反応条件を参考に、金属Baを導入したDACに重水素を充填して合成し、過剰な重水素はそのまま圧力媒体として試料室に残した。これをJ-PARC MLF BL11に持ち込み、約15GPaまで高圧中性子回折実験を行った。

得られた中性子回折パターンの変化を図5に示す。この回折パターンにはアンビルとして用いている単結晶ダイヤモンドの強いピークがあり、この除去や吸収補正を行う必要がある。ためのソフトウェアを現在制作中であり、回折パターンの補正を行った後、Rietveld解析による構造精密化を行い、水素位置を含む詳細結晶構造の解析を行う。

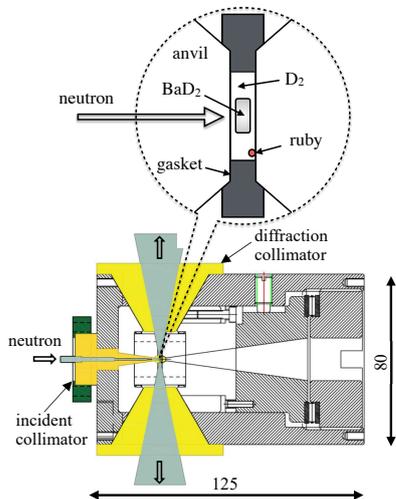


図4. 高圧中性子回折測定の様式図。

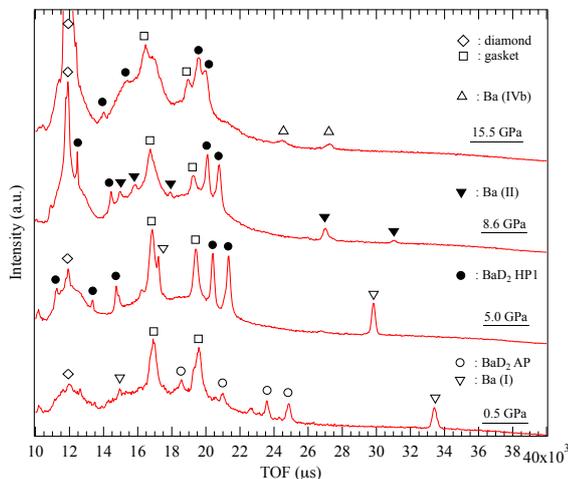


図5. BaH₂の高圧中性子回折パターン

(4) ヒドリドHの動的挙動の観察：高圧ラマン散乱

所有するラマン散乱装置にメンブレン加圧システムを構築し、高圧 X 線回折で用いた構成と同様のセットアップで高温高圧ラマン散乱測定を行った。

高圧ラマン散乱スペクトルにも変化が現れた条件は、高圧 X 線回折から明らかになった相転移条件とほぼ一致した。

(5) BaHx 多水素化物の高圧合成

本課題遂行中、100GPa 以上の高温高圧条件でバリウム多水素化物が得られることが報告された[5, 6]。本研究では、超ヒドリド伝導を示す BaH₂ HP1 と高圧水素が室温で反応することを期待し、水素を圧力媒体とした場合の BaH₂ の構造変化を高圧 X 線回折で調べた。その結果、HP2 への圧力誘起相転移に先立ち約 50GPa で、BaH₂ とは異なる回折パターンが得られた (図 6)。これは従来の報告とは異なる BaHx 多水素化物であると考えられ、現在構造解析を進めている。多くの多水素化物は 100GPa 以上の高温高圧下で合成が報告されており、室温約 50GPa で多水素化物の合成は本研究で初めて見出された。今後はこの新物質については、さらに交流インピーダンス法によるイオン電導率測定を行い、BaH₂ からの水素量と電導率の変化の関係を明らかにしていく。

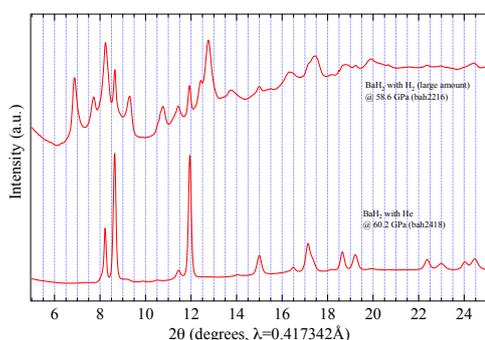


図 6. 高圧水素中で生成した BaHx のパターン。

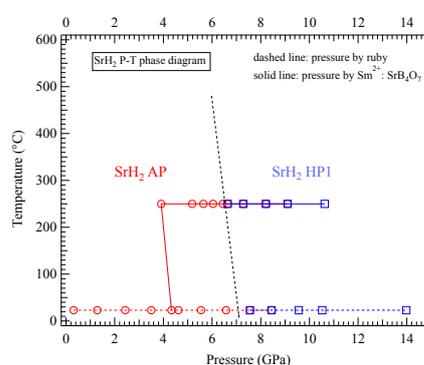


図 7. SrH₂ の高温高圧相関係

(6) 関連物質の高温高圧挙動の解明

常温常圧で同じ構造を持つアルカリ土類金属水素化物である SrH₂ について、高圧相 HP1 への相転移条件を図 7 に示す。AP と HP1 との相境界線の傾きは、BaH₂ と同様に負になることが分かった。

このほか、Ba(OH)₂ と Ba(OH)₂·8H₂O についてそれぞれ高圧 X 線回折を行い、いずれも 2 つの新たな高圧相を見出した。現在それぞれの構造解析を進めている。

参考文献

- [1] M. C. Verbraeken, et al., Nature Mater., 14, 95 (2015).
- [2] G. Kobayashi, et. al., Science, 351, 1314 (2016).
- [3] K. Kinoshita, et al., Solid State Communications, 141, 69 (2007).
- [4] Takemura K, et al., Rev. Sci. Instrum., 72, 3873 (2001).
- [5] J. Hooper, et al., J. Phys. Chem. C, 117, 2982–2992 (2013).
- [6] W. Chen, et al., Nature Commun. 12, 273 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Satoshi Nakano, Asami Sano-Furukawa, Takanori Hattori, Shinichi Machida, Kazuki Komatsu, Hiroshi Fujihisa, Hiroshi Yamawaki, Yoshito Gotoh, and Takumi Kikegawa	4. 巻 60
2. 論文標題 Observation of dihydrogen bonds in high-pressure phases of ammonia borane by X-ray and neutron diffraction measurements	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 3065-3073
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.0c03345	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 S. Nakano, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Komatsu, H. Fujihisa, H. Yamawaki, Y. Gotoh, T. Kikegawa
2. 発表標題 Pressure dependence of hydrogen-to-hydrogen distance in high-pressure phases of ammonia borane
3. 学会等名 56th European High Pressure Research Group Meeting (EHPRG 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野智志, 佐野亜沙美, 服部高典, 小松一生, 藤久裕司, 山脇浩, 後藤義人, 亀卦川卓美
2. 発表標題 アンモニアボラン高压相の相安定性への二水素結合の寄与
3. 学会等名 第59回高压討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野智志, 藤久裕司, 山脇浩, 後藤義人, 亀卦川卓美
2. 発表標題 高压X線回折を用いた水素化物の高压構造変化の観察
3. 学会等名 2018年度東北大学金属材料研究所共同利用ワークショップ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野智志、藤久裕司、山脇浩、後藤義人、佐野亜沙美、服部高典、小松一生、亀卦川卓美
2. 発表標題 NH ₃ BH ₃ 高压相の特異な圧縮挙動と二水素結合の形成
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Nakano, H. Fujihisa, H. Yamawaki, Y. Gotoh, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Komatsu, T. Kikegawa
2. 発表標題 Pressure-induced behavior of dihydrogen bonds in ammonia borane
3. 学会等名 The 27th AIRAPT International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT-27) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野智志、藤久裕司、山脇浩、後藤義人、亀卦川卓美
2. 発表標題 新しいアンモニアボラン高温高压相の構造と圧力・温度変化
3. 学会等名 第60回高压討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Nakano, A. Sano-Furukawa, T. Hattori, K. Komatsu, H. Fujihisa, H. Yamawaki, Y. Gotoh, T. Kikegawa
2. 発表標題 Observation of Breaking and Recombination of Dihydrogen Bonds in Ammonia Borane by High Pressure Neutron Diffraction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野智志、藤久裕司、山脇浩、後藤義人、亀卦川卓美
2. 発表標題 BaH2の高温高圧相関係
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	藤久 裕司 (FUJIHISA Hiroshi) (90357913)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------