

京都大学	博士 (工学)	氏名	生方宏樹
論文題目	Synthesis, Structure, and H <sup>-</sup> Conductivity of Hydride-based Mixed Anion Compounds (ヒドリド含有複合アニオン化合物の合成、構造、およびH <sup>-</sup> 伝導性)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>複合アニオン化合物は、従来の鉱物学からの派生で構造や物性を類推できる酸化物等の単アニオン化合物とは異なり、組成や構造、物性という点で未踏の探索領域が広がっている。特にヒドリド (H<sup>-</sup>) を含む複合アニオン化合物は、サイズの柔軟性、高い分極率、高い反応性、および最外殻 p 軌道の欠如といった H<sup>-</sup> の特徴に由来して、トポケミカルアニオン交換反応の有望な前駆体や水素化反応の効果的な触媒になることが知られてきた。H<sup>-</sup> の高い拡散能を強く示唆するこれらの性質に加えて、最軽量かつ一価のアニオンである点、さらに極めて卑な酸化還元電位 (H<sup>-</sup>/H<sub>2</sub> -2.23 V vs SHE) を示す点から、H<sup>-</sup> は次世代の電荷担体として有望視されている。近年 H<sup>-</sup> 伝導体は急激に注目を集めているが、従来の H<sup>-</sup> イオン伝導体の開発は単純な金属水素化物や K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 型酸水素化物のたった二つの化合物群に限定されており、構造や組成という点で圧倒的に未開拓な領域であった。加えて、他のイオン伝導体と対比したとき、結晶構造と H<sup>-</sup> 伝導性の関連性について探索が乏しいという問題もあった。本博士論文では、上記の H<sup>-</sup> イオン伝導体開発の問題を解決するべく、サイズ柔軟性等の H<sup>-</sup> の基本的な性質に着目し、複合アニオン化の視点から酸水素化物や水素化ハロゲン化物といった H<sup>-</sup> 含有複合アニオン化合物の探索および H<sup>-</sup> イオン伝導特性の評価を行った。</p> <p>第 1 部 (1~3 章) では、複合アニオン化を基軸とした H<sup>-</sup> イオン伝導性物質の拡張および設計指針の確立を目指し、酸水素化物および水素化ハロゲン化物において、その結晶構造とイオン伝導性の関係を調べた。</p> <p>第 1 章では、Ln<sup>3+</sup>カチオンサイズに依存したアニオン秩序無秩序転移を示す蛍石型酸水素化物 LnHO における H<sup>-</sup>/O<sup>2-</sup>アニオン配列とイオン伝導特性の関係を議論した。目的のイオン伝導度を調べる以前に、既報の合成法で得られた LnHO では、H<sup>-</sup> 欠損に由来する伝導電子のためイオン伝導特性の評価が難しいという問題があった。申請者は、高圧合成法を用いてこれを克服し、得られた化学量論組成の LnHO を用いたイオン伝導度測定を行った。その結果、アニオン無秩序型 LnHO が絶縁性を示す一方で、アニオン秩序型 LnHO は H<sup>-</sup> 伝導性を示すことを明らかにした。結晶構造に基づく考察から H<sup>-</sup> 拡散のボトルネックサイズの閾値を導入することで、秩序型および無秩序型における対照的な伝導特性が説明可能なことを示した。これは、H<sup>-</sup> イオン伝導体におけるボトルネックの重要性を実証した成果であると言える。</p> <p>第 2 章では、比較的硬いアニオンである酸化物イオンとは対照的に、軟らかいハロゲン化物イオンを含む Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X (X = Cl, Br, I) が、300°C 以下で 10<sup>-3</sup> S/cm を超える高い H<sup>-</sup> イオン伝導度を示すことを見出した。X = I のとき最も優れた伝導特性が得られ、200°C で 1.4 × 10<sup>-3</sup> S/cm のイオン伝導度を示した。また、従来の酸水素化物系における典型的な活性化エネルギー (1 eV 程度) と比較して、Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X は極めて低い値を示すことが分かった (0.35~0.5 eV)。この優れた伝導特性の起源について、申請者は BaH<sub>2</sub> との構造比較から複合アニオン化の視点に基づいた議論を行った。例えば、BaH<sub>2</sub> は、高温域で既報の H<sup>-</sup> イオン伝導体中で最高の性能を示すが、450°C 以下では構造歪みを伴う相転移により伝導度が著しく低下する。一方で、Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X は、室温でも BaH<sub>2</sub> 高温相と類似した高対称な六方晶構造を維持する。これは、従来の固溶系などに見られる化</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	生 方 宏 樹
<p>学無秩序による高対称性相の安定化とは対照的に、アニオン秩序によって高対称な高温相構造が安定化された結果であると解釈できる。この知見は、H<sup>-</sup>伝導体のみならず他のイオン伝導体にも適用可能な新しい高温相もしくは高対称性相の安定化の指針を与えるものであると言える。</p>			
<p>第3章では、第2章で見出した Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X を起点に三ハロゲン固溶体 Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(Cl,Br,I)の合成を行うことで、H<sup>-</sup>伝導性とハロゲン固溶に由来する化学無秩序の関連性を明らかにした。一般的に、Cl<sup>-</sup>と I<sup>-</sup>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、Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(Cl,Br,I)固溶体においては、非常に高濃度な各ハロゲンの固溶に成功した。平均の結晶構造は Ba<sub>2</sub>H<sub>3</sub>X と等しいが、局所構造解析から短距離秩序に明確な差があることを見出した。局所構造において、各ハロゲンは個々のサイズに適した異なる大きさの XBa<sub>6</sub> 八面体を形成し、さらに隣接する X<sup>-</sup>イオンに応じて、H<sup>-</sup>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<sup>-</sup>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。また、イオン伝導度測定から、ハロゲン無秩序の増加に伴って H<sup>-</sup>伝導度の活性化エネルギーが低下することを明らかにした。</p>			
<p>第2部(4~5章)では、非酸化物系のヒドリド含有複合アニオン化合物に着目し、その合成方法および結晶構造について調べた。</p>			
<p>第4章では、圧力下における BaHCl の構造変化を調べるため、1000°C、30 GPa までの高温高压条件で in-situ 放射光 X 線回折実験を行った。BaHCl は常圧下で PbFCl 型構造であるが、300K、29GPa の高压下で直方相格子の新規高压相へ構造相転移することが明らかになった。常圧にクエンチした試料を用いた放射光 X 線回折測定データと中性子回折測定データのリートベルト解析により、得られた BaHCl 高压相が PbCl<sub>2</sub> 型構造であると判明した。既報の PbCl<sub>2</sub> 型 AHF (A = アルカリ土類金属) で観測された部分的なアニオン秩序とは対照的に、PbCl<sub>2</sub> 型 BaHCl では完全なアニオン秩序配列が得られており、H<sup>-</sup>と Cl<sup>-</sup>の大きなイオン半径差が完全なアニオン秩序を誘起したことを示した。</p>			
<p>第5章では、高温高压下の固相合成法により、新規水素化物硫化物 LnHS (Ln = La、Nd、Gd および Er) の合成に成功した。一連の合成により LnHS が、Ln カチオンサイズの縮小に伴って、S 中心八面体をもつ ZrBrSi 型 (2H 型) から S 中心三角プリズムをもつ filled-WC 型 (1H 型) へ構造相転移することを明らかにした。この 2H-1H 型の構造相転移は、類似の LnHCh (Ch = Se および Te) で既に報告されていたが、その化学的起源は明らかでなかった。申請者は、第一原理計算に基づく Madelung ポテンシャルエネルギーと Crystal orbital Hamilton population (COHP) 解析を行い、2H 型と 1H 型構造はそれぞれイオンのおよび共有結合的な相互作用によって有利に安定化されたことを明らかにした。</p>			

氏名	生方宏樹
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ヒドリド ( $H^-$ ) の特徴的な性質や複合アニオン化の視点を基軸に、ヒドリド含有複合アニオン化合物の合成を行い、その結晶構造や  $H^-$  伝導性をまとめたものである。論文は 2 部 5 章から構成され、得られた成果の概要は以下の通りである。

第 1 部 (1~3 章) では、ヒドリド含有複合アニオン化合物の  $H^-$  伝導性を評価し、結晶構造との関係を調べた。まず第 1 章では、 $H^-/O^{2-}$  アニオン秩序無秩序転移を示す蛍石型酸水素化物  $LnHO$  ( $Ln =$  希土類) において、アニオン秩序型のみがイオン伝導性を示すことを見出した。さらに、 $H^-$  伝導性発現の鍵が、アニオン秩序に誘起された  $H^-$  拡散のボトルネックサイズ拡張にあることを明らかにした。第 2 章では、非酸化物系複合アニオン化合物へと研究対象を拡張し、水素化ハロゲン化物  $Ba_2H_3X$  ( $X = Cl, Br, \text{ or } I$ ) において  $300^\circ C$  以下の低温域で従来最高の  $H^-$  伝導度を見出した。この優れた伝導度の主要因が、ハロゲン化物イオンの高い分極率だけでなく、 $H^-/X^-$  層状アニオン秩序に由来する高対称な結晶構造にあることを明らかにした。第 3 章では、第 2 章で見出した  $Ba_2H_3X$  を起点に、ハロゲン固溶体  $Ba_2H_3(Cl, Br, I)$  を合成し、ハロゲン無秩序が  $H^-$  伝導に与える影響を調べた。通常、サイズの大きく異なる  $Cl^-$  と  $I^-$  の固溶は困難だが、この系ではサイズ柔軟な  $H^-$  のおかげで  $Cl^-/I^-$  の高濃度な固溶が実現したことを局所構造解析から明らかにした。さらに、ハロゲン無秩序の増加に伴いイオン伝導の活性化エネルギーが低下することを見出した。

第 2 部 (4~5 章) では、新規ヒドリド含有複合アニオン化合物の合成を行い、その結晶構造について検討した。第 4 章では、高圧 in-situ 実験により水素化ハロゲン化物  $BaHCl$  に対する圧力および温度に対する構造変化を調べ、 $BaHCl$  の新規高圧多形を見出した。第 5 章では、新規水素化硫化物  $LnHS$  ( $Ln = La, Nd, Gd, \text{ and } Er$ ) を合成し、 $2H-1H$  型の構造相転移を明らかにした。第一原理計算を用いてその起源を議論し、相安定性における構成イオンの電気陰性度の重要性を指摘した。

以上のように本論文は、ヒドリド含有複合アニオン化合物の合成、構造制御および  $H^-$  伝導性に関する新規性と独創性のある結果を報告するものであり、博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。よって、学術上、實際上寄与するところが少なくない。また、令和 4 年 10 月 25 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。