

Review of Chemistry in 2013



2013年の化学

●注目の論文●

- 水素を取り込むセラミック材料
- 結晶のまま反応させて不安定錯体を得る
- 表面と自己集積が拓く超高活性触媒
- 光で細胞機能をコントロール

●最新のトピックス●

- 手間いらずの C-H 官能基化
- 固体酸化物触媒の真髄に迫る
- 有機系太陽電池の電荷分離ダイナミクス
- 構造と機能の複合化

注目の論文

水素を取り込むセラミック材料

Inorganic
Chemistry

Kitano Masaaki
北野 政明

“An Oxyhydride of BaTiO₃ Exhibiting Hydride Exchange and Electronic Conductivity,” Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, H. Kageyama, *Nat. Mater.*, **11**, 507 (2012).

ペロブスカイト構造をもった BaTiO₃ の骨格中の酸素を水素アニオンで置換した材料(BaTiO_{3-x}H_x)の合成に成功した。そのヒドリド種は、400 °Cで水素ガスと交換可能であった。

酸化物中の水素は、通常プロトン(H⁺)の状態を取っており、組成・

構造上の制約が多いことから、ヒドリド(H⁻)を大量に含む材料は稀である。H⁻とO²⁻が混在した無機酸化物は、酸水素化物(oxyhydride)と呼ばれており、強い還元条件下で合成されるため、生じたH⁻が構成金属イオン(Mⁿ⁺)を金属(M⁰)まで還元してしまい、その構造形成は困難であることが知られている。

今まで、各種プロトン伝導体やMgO、ZnOなどでヒドリドの存在が報告されてきたが、ヒドリド濃度はいずれもきわめて少なく、欠損レベルとしかいえないものであった。一方、ヒドリドを豊富に含有する酸水素化物としては、還元されにくい典型元素のみを含むLaHO¹⁾、Ba₂₁Ge₂O₉H₂₄²⁾、12CaO·7Al₂O₃³⁾が報告されている。また、遷移金属を含んだものに関しては、LaSrCo₃H_{0.7}⁴⁾、

Sr₃Co₂O_{4.33}H_{0.84}⁵⁾が報告されただけである。これらの化合物のコバルトの価数は、それぞれCo^{1.7+}、Co^{1.75+}であり、ヒドリドの高い還元力を反映してかなり低く、特殊なケースといえる。Kageyamaらは、誘電材料として古くから知られているBaTiO₃を酸水素化物BaTiO_{3-x}H_xに変換することに成功した。

BaTiO_{3-x}H_xは、BaTiO₃を水素で還元処理しても得られないが、BaTiO₃をCaH₂と550~580 °Cほどで4~7日間反応させることによって、骨格内の酸素を最大20%水素で置換した酸水素化物が得られた(図1)。シンクロトロンX線回折データによると、反応後の格子定数には伸びが見られ、室温での結晶系は正方晶から立方晶へと変化する。X線や中性子線による解析から、組成式はBaTiO_{2.4}H_{0.6}で表されることが明らかとなった。さらに、¹H MAS NMR測定の結果から、BaTiO_{2.4}H_{0.6}に含まれる水素種は単一であり、強い還元条件下で合成し

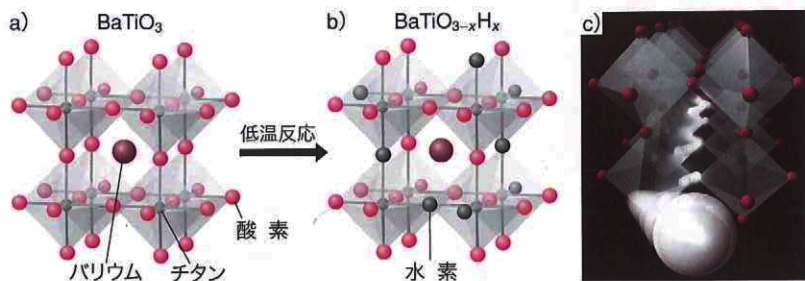


図1 BaTiO₃からBaTiO_{3-x}H_x酸水素化物への変化

a) BaTiO₃のペロブスカイト型結晶構造(赤紫色:バリウム, 赤色:酸素, 薄い灰色:TiO₆八面体ユニット), b) BaTiO_{3-x}H_xのペロブスカイト型結晶構造(濃い灰色:酸素と置き換わった水素), c) BaTiO_{3-x}H_xの格子内を水素(白丸)が動き回る様子。

ていることなどを考え合わせると水素種は、H⁻であることが考えられる。

BaTiO_{3-x}H_xは、空气中で200℃まで、水中においても120℃までは安定である。不活性雰囲気下では450℃まで安定で、それ以上の温度になると水素ガスを放出する。さらに、沸騰水やアルカリ溶液に対しても安定であるが、酸溶液中

(0.1M HCl)では水素ガスを発生させながら分解する。この現象は、BaTiO_{3-x}H_xのもつ水素種が、H⁺ではなくH⁻である証拠でもある。BaTiO_{3-x}H_x中の水素種は交換可能であり、重水素(D₂)雰囲気下、400℃で加熱するとHDを放出し、その交換率は90%であることがわかった。これらの結果から、BaTiO_{3-x}H_x中

の水素は、400℃程度の低温において結晶内を動き回る能力をもっており、水素イオン(H⁻)伝導性を示唆している。

今回の結果は、ほかのABO₃型のペロブスカイト酸化物などさまざまな酸水素化物の合成の可能性を示唆している。また、アニオン置換法のなかで、最も困難であったH⁻による置換が可能になったことで、新たなイオン伝導体、デバイス、触媒、セラミックスなどさまざまな分野での応用展開が期待される。

【東京工業大学応用セラミックス研究所】

1) B. Malaman, J. F. Brice, *J. Solid State Chem.*, **53**, 44 (1984). 2) B. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **37**, 1892 (1998). 3) K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, **419**, 462 (2002). 4) M. A. Hayward, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. Bieringer, M. J. Rosseinsky, C. J. Kiely, S. J. Blundell, I. M. Marshall, F. L. Pratt, *Science*, **295**, 1882 (2002). 5) R. M. Helps, N. H. Rees, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.*, **49**, 11062 (2010).