

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18972

研究課題名(和文)高密度に水素を含む多原子イオンの電気陰性度評価法の構築

研究課題名(英文)Electronegativity evaluation of polyatomic anions with high hydrogen density

研究代表者

折茂 慎一 (ORIMO, Shin-ichi)

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：40284129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：単体元素の電子供与能として定義される電気陰性度(electronegativity)はあらゆる材料物性と密接に関連し、材料科学の幅広い研究領域にて成功を収めてきた極めて重要な指標である。本研究では、独自に提唱する評価手法を用い、この電気陰性度の適用範囲を多原子イオンである錯イオンまで合理的に拡張し、鉄やニッケルなどの遷移金属およびホウ素などの非遷移金属を含む錯体水素化物の材料物性を体系的に理解することにつながる新たな指標を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属や非遷移金属を含む錯体水素化物には、燃料電池や全固体電池など多様なエネルギーデバイス・システムの社会普及を目指す高密度水素貯蔵や高速イオン伝導などの優れたエネルギー関連機能が隠されている。本研究により、錯体水素化物の材料物性を体系的に理解することが可能となり、高い潜在性を持ちながらも機能材料としての認識が限定的であった錯体水素化物の学術的・社会的価値を高めることに貢献した。

研究成果の概要(英文)：Electronegativity, a measure of the tendency to attract a bonding pair of electrons, is an important index closely related to materials properties. In this study, by expanding the conventional estimation method of electronegativity for elements, we propose new method for complex anions composed of transition metals (Fe, Ni) and non-transition metals (B) with high hydrogen density. The new method enables us to systematically understand the materials properties of various complex hydrides.

研究分野：材料工学

キーワード：水素 電気陰性度 錯体水素化物 錯イオン 陽イオン イオン伝導 水素貯蔵

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

遷移金属や非遷移金属を含む錯体水素化物 (complex hydride) には、燃料電池や全固体電池など多様なエネルギーデバイス・システムの社会普及を目指す高密度水素貯蔵や高速イオン伝導などの優れたエネルギー関連機能が隠されている。すなわち、重量あたりの水素貯蔵密度が高いために水素貯蔵合金に代わる水素貯蔵材料候補として期待されており、さらにリチウム・ナトリウム・マグネシウムなどの可動イオンが高速イオン伝導現象を示すことから全固体電池の固体電解質としても注目されている。

錯体水素化物は、例えば、周期表の 6 族から 12 族の遷移金属元素による、水素 4 配位から 9 配位にも及ぶ多彩な錯イオン (図 1) を特徴とし、それらを電子供与によって安定化する様々な金属陽イオンとの組み合わせにより、極めて自由度の高い材料設計が可能である。研究代表者らは、これまでに錯体水素化物における熱的安定性と陽イオン電気陰性度の線形相関を報告しており、電気陰性度を指標とした陽イオン元素選択により、典型的な錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ を含む錯体水素化物において、従来材料の最高重量水素密度を 20% 以上も上回る Li_4FeH_6 など、新たな錯体水素化物群の合成に成功している。

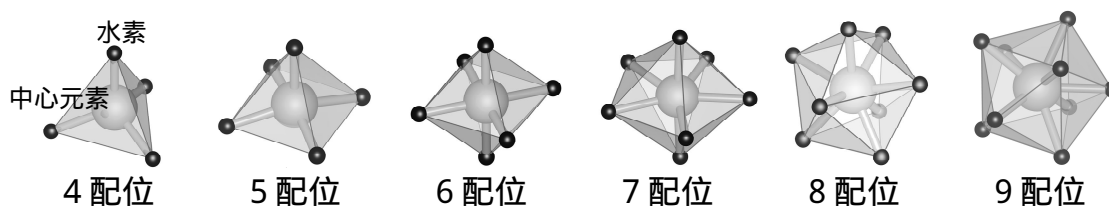


図 1. 水素 4 配位から 9 配位の錯イオンの例。

一方、錯イオンにおける遷移金属と水素の化学結合においては、幾何学的な効果である配位子場が強く影響しており、単体元素ベースで定義された電気陰性度をそのまま指標として用いるのは困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、鉄やニッケルなどの遷移金属およびホウ素などの非遷移金属を含む錯体水素化物の材料物性を体系的に理解するための指標として、本来は単体元素の電子供与 (求引) 能として定義される電気陰性度を、錯体水素化物の熱的安定性と陽イオン電気陰性度を指標とする独自の評価法により、複数水素と遷移金属からなる多原子イオンである錯イオンへと合理的に拡張することを目的とする。

3. 研究の方法

研究代表者らがこれまでに見出した、錯体水素化物における平均陽イオン電気陰性度 $\langle M \rangle$ と標準生成エンタルピー ΔH との線形相関 (図 2)

$$\Delta H = k \langle M \rangle + \alpha, \quad (k: \text{比例定数}, \alpha: \text{定数}) \quad (1)$$

に、錯イオン電気陰性度 χ_{comp} を導入した新たな表式

$$\Delta H = k (\langle M \rangle - \chi_{\text{comp}}), \quad (2)$$

を用い、錯イオンの電気陰性度 χ_{comp} を系統的に評価する。

式(2)は、遷移金属錯体水素化物の熱的安定性が、陽イオンから錯イオンへの電気陰性度差に比例する、という化学的な直感に合致した表式となっており、本来は単体元素の電子供与 (求引) 能として定義される電気陰性度の適用範囲を、多原子イオンである錯イオンへと合理的に拡張する。また、錯イオンの水素配位数は 4 配位から 9 配位に及び、その結合様式も多岐にわたるが、式(2)を用いれば、そのような複雑な状況でも独立した系統的な評価が可能である。

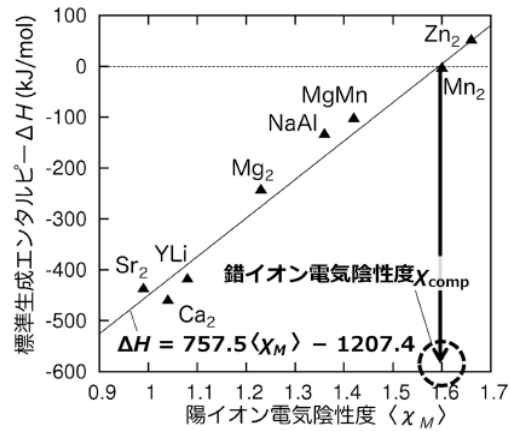


図 2. 遷移金属錯体水素化物 $(M, M')_2FeH_6$ における金属陽イオン (M, M') の平均電気陰性度と標準生成エンタルピーの線形相関。
陽イオン元素選択により熱的安定性の制御が可能であることに加え、錯イオンの電気陰性度が陽イオン電気陰性度と標準生成エンタルピーを用いて評価可能であることを示唆する。

4. 研究成果

(1) 錯イオンの電気陰性度評価法の構築

上述の方法で、遷移金属や非遷移金属を含む錯体水素化物での錯イオンの電気陰性度の値を広く評価することができた。その事例を図 3 に示す。

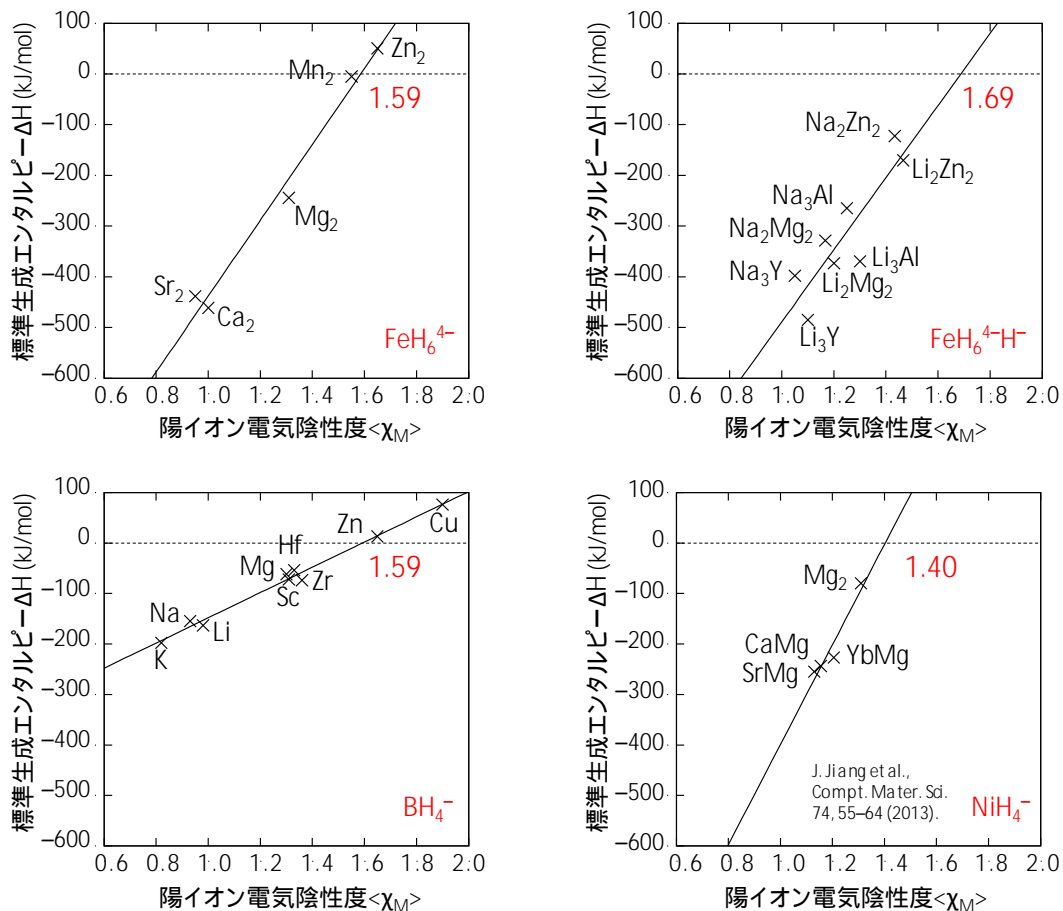


図 3. 遷移金属や非遷移金属を含む錯体水素化物での錯イオンの電気陰性度の値。鉄（水素 6 配位および水素アニオンとの共存）やニッケル（水素 4 配位）などの遷移金属およびホウ素（水素 4 配位）などの非遷移金属の例を示す。

(2) クロソ系への展開

錯体水素化物の熱的安定性と陽イオン電気陰性度を指標とする独自の評価法をさらに拡充するために、クロソ型錯イオン(図4)を含む錯体水素化物への研究展開も進めた。さらに複数のクロソ型錯イオンを含む新たな高速イオン伝導水素化物の合成や全固体電池デバイスの固体電解質として用いた場合のエネルギー関連機能の評価なども実施した。

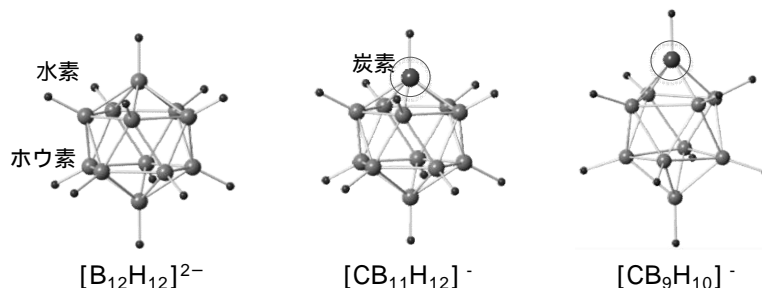


図4. クロソ型錯イオンの例。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

高木成幸, 折茂慎一, 高水素配位錯イオンの創製とエネルギー関連機能の創出, 固体物理, 54, 2019年, 31~40
DOI:なし, 査読なし

S. Kim, H. Oguchi, N. Toyama, T. Sato, S. Takagi, T. Otomo, A. Dorai, N. Kuwata, J. Kawamura, S. Orimo, A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries, Nature Communications, 10, 2019年, 1081(1~9) DOI:10.1038/s41467-019-09061-9 査読あり

N. Toyama, S. Kim, H. Oguchi, T. Sato, S. Takagi, M. Tazawa, G. Nogami, S. Orimo, Lithium ion conductivity of complex hydrides incorporating multiple closo-type complex anions, Journal of Energy Chemistry, 38, 2019年, 84~87
DOI:10.1016/j.jechem.2019.01.009, 査読あり

S. Kim, N. Toyama, H. Oguchi, T. Sato, S. Takagi, T. Ikeshoji, S. Orimo, Fast lithium-ion conduction in atom-deficient *closo*-type complex hydride solid electrolytes, Chemistry of Materials, 30, 2018年, 386~391 DOI:10.1021/acs.chemmater.7b03986, 査読あり

[学会発表](計4件)

外山直樹, 金相倫, 大口裕之, 木須一彰, 野口敬太, 田沢勝, 野上玄器, 折茂慎一, $LiBH_4$ と $B_{10}H_{14}$ を用いたクロソ系錯体水素化物の形成過程, 日本金属学会 2019年春期(第164回)大会, 2019

高木成幸, 池庄司民夫, 折茂慎一, 高水素配位錯イオンにおける擬回転と相転移, 日本金属学会 2019年春期(第164回)大会, 2019

高木成幸, 佐藤豊人, 池庄司民夫, 折茂慎一, 水素8配位錯イオンにおける擬回転, 日本金属学会 2018年秋期(第163回)大会, 2018

金相倫, 大口裕之, 外山直樹, 折茂慎一, 錯体水素化物リチウムイオン伝導体の開発, 日本金属学会 2018年秋期(第163回)大会, 2018

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

- 出願状況(計0件)
- 取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等 <http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：高木 成幸

ローマ字氏名：TAKAGI Shigeyuki

研究協力者氏名：佐藤 豊人

ローマ字氏名：SATO Toyoto

研究協力者氏名：吉田 浩二

ローマ字氏名：YOSHIDA Koji

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。