

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14755

研究課題名（和文）複合アニオン水素化物の探索空間拡張とヒドリド導電機能の開拓

研究課題名（英文）Development of mixed-anion hydride materials with ionics properties

研究代表者

竹入 史隆 (Takeiri, Fumitaka)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・研究員

研究者番号：20824080

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：水素化ランタンLaH₃を母構造とした複合アニオン化によって、室温で作動するヒドリド電解質の開発に成功した。また、これまでヒドリドとの複合アニオン化の例が限られていた硫化物イオンに着目した探索を推進し、いくつかの新物質を発見した。GaO₄ポリアニオンを含むヒドリド化合物の高圧合成にも成功し、その結晶構造がアンチペロブスカイト構造をとることを見出した。メカノケミカル法によるヒドリド材料の開発にも取り組み、その平均構造にくわえて、局所構造の解析を共同研究で実施することで、機能との相関を示唆する知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、近年発展の著しいヒドリド化合物の探索範囲を、従来の水素化物または酸水素化物から大幅に拡張し、実際に幾つかの新物質の発見に成功し、またイオニクスに代表される機能性を見出した。代表的な成果である、室温で作動するヒドリド電解質の開発は、将来的なヒドリド電気化学デバイスの開発という観点から重要なマイルストーンとなる。

研究成果の概要（英文）：A room-temperature working hydride electrolyte has been successfully developed by compositional optimization of lanthanum hydride LaH₃ based on mixed-anion. We have also discovered several new materials by focusing on sulfide ions, which have been limited in their mixed-anion with hydride. We also succeeded in high-pressure synthesis of hydride compounds containing GaO₄ polyanions and found that their crystal structures adopt anti-perovskite structures. We have also developed hydride materials by mechanochemical methods, and in addition to their average structure, we have analyzed their local structures in a joint research project, and obtained findings that suggest a correlation with their functions.

研究分野：無機固体化学

キーワード：ヒドリド 複合アニオン メカノケミストリー 高圧合成

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素化物イオン (H^- : 以下ヒドリドと表記) を含むイオン性の無機固体といえば、古くは LiH や CaH_2 といった単純な (単一アニオンの) 水素化物が連想され、その用途も脱水剤などに限られていた。しかし今世紀初頭に、ヒドリドをアニオンサイトに含む遷移金属酸化物 (酸水素化物) $LaSrCoO_3H_{0.7}$ が発見され、ヒドリドは多様な結晶格子を形成する「新たな」アニオン種として認識されるようになった。それに続く精力的な物質探索によって、超伝導体 $LaFeAsO_{1-x}H_x$ や水素・電子混合導電体 $BaTiO_{3-x}H_x$ など、物性・機能性の観点からも重要な発見が相次いでいる。また、アニオン種としてのヒドリドが、高い拡散性を示す、柔軟にサイズ (イオン半径) を変えうるなどのユニークな特徴を示すこともわかってきた。

酸水素化物と歩みを同じくして発展しているのが、ヒドリドが電荷担体としてはたらくイオン導電体 (ヒドリド導電体) であり、特にプロトンでは高速拡散が困難な 200-500 °C の中温領域において作動できる固体電解質の候補として注目されている。その物質報告は BaH_2 など一部の金属水素化物に限られていたが、2016 年に層状ペロブスカイト構造をとる $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_3$ においてヒドリド導電が見出され、酸水素化物を舞台とした物質探索がおこなわれるようになった。しかし、幅広い温度域において固体電解質として機能する材料、目安として 1 mS/cm を超える高い導電率と電気化学的な安定性を兼ね備えるもの、は未だ見つかっていない。

そこで応募者は、それまで酸水素化物が中心となっていた探索領域をさらに拡張する必要があるという考えに至った。ヒドリドを含む複合アニオン化合物の物質報告は酸水素化物に偏重していたが、これは酸化物がポピュラーな研究対象であるからに過ぎない。ハロゲン、カルコゲン、ニクトゲンなどのアニオン種とヒドリドからなる複合アニオン化合物は、合成・物性報告ともに限られた未開拓領域である。さらに、酸水素化物以外の複合アニオン水素化物において、これまで「酸化物イオンとの対比」で見出されてきたヒドリドの特徴がどのように現れるか、新たにどのような効果が得られるかという点は、基礎学術的な観点からも興味深い。

2. 研究の目的

本研究では、これまで金属水素化物および酸水素化物が中心であったヒドリド導電体の探索領域を、水素化ハロゲン化物や水素化カルコゲン化物、水素化ニクトゲン化物といったより広義な複合アニオン化合物へと拡張し、新物質・新材料の発見を目指した。

前述のように、酸化物イオンを含まない複合アニオン水素化物は組成相図のごく一部しか探索されておらず、多くの新物質が眠っている可能性が高い。また、軽量かつ大きな分極率を有するヒドリドを、硫黄やヨウ素などといった軟らかいアニオンと組み合わせることで、次元性や局所構造が制御されたソフトなアニオン格子を構築できれば、高速イオン導電体の創出が期待される。

そして、様々なアニオンとの組み合わせによってヒドリドがどのような特徴を示すのかという点は、イオン導電のみならず、水素の物質科学として新しい問いである。水素は周囲の環境によって状態 (価数) を変える (H^0/H^+) ことが知られており、水素吸蔵合金では大雑把に、「1-3 族元素の水素化物はイオニック (H^-)、周期表でそれより右の元素を含む水素化物は金属的 (H^0 : 侵入型固溶)」といったカチオン依存性に関する経験的な知見がある。しかし、これは遷移金属酸水素化物 ($LaSrCoO_3H_{0.7}$ など) の存在を見れば明らかのように、複合アニオン化合物にはまったく当てはまらない。そこではヒドリドが他のアニオンから何らかの影響を受けていることが予想されるが、そのアニオン依存性についての具体的な知見は皆無である。本研究では複合アニオン水素化物のレパートリーを増やし、ヒドリド (水素) の結合状態・電子状態という観点からその課題に着手した。

3. 研究の方法

新物質探索には、水素化物を含む擬三元組成相図に基づく戦略を立て、高圧合成やメカノケミカル合成といった手法を駆使して取り組んだ。得られた粉体試料は、X 線および中性子回折を中心に、元素分析等も組み合わせることで、化学組成および結晶構造を解明した。電子状態の観察のため、水素化物試料の高エックス線電子分光 (HAXPES) も実施した。これは SPring-8 の BL46XU にておこなった。また、研究を進める過程で、メカノケミカル法で得られたヒドリド化合物の特異性を探求するため、ブラッグコヒーレント回折イメージング (Bragg-CDI) 法による一粒子中の変位場と歪場の可視化に挑戦した。

4. 研究成果

- (1) “Electropositive metal doping into lanthanum hydride for H⁻ conducting solid electrolyte use at room temperature”
Y. Izumi, **F. Takeiri**, A. Kuwabara, M. Hagihala, T. Saito, T. Kamiyama, G. Kobayashi*
Adv. Energy Mater. 13, 2301993 (2023).
蛍石型構造をとる水素化ランタン (LaH_{3-δ}) を母構造としたヒドリド導電体は、室温付近で高いイオン導電性を示す。しかしながら、水素欠損に起因する電子伝導性の抑制が難しく、固体電解質として十分に機能した例はない。本研究では、Sr²⁺ と O²⁻ を導入した水素化ランタン、La_{1-x}Sr_xH_{3-x-2y}O_y (0.1 ≤ x ≤ 0.6, y ≤ 0.171) を合成し、それが室温でヒドリド固体電解質として作動することを実証した。ヒドリド導電現象を利用した蓄電池や電解セルといった新型デバイス開発に大きく寄与することが期待される。
- (2) “A new family of anti-perovskite oxyhydrides with tetrahedral GaO₄ polyanions”
N. I. P. Ayu, **F. Takeiri***, T. Ogawa, A. Kuwabara, M. Hagihala, T. Saito, T. Kamiyama, G. Kobayashi*
Dalton Trans. 52, 15420-15425 (2023).
高圧合成によって、新規酸水素化物 A₃GaO₄H (A = Ba, Sr) の合成に成功した。本物質はガリウムイオンを含むイオン性結晶としては初めてとなる酸水素化物である。粉末 X 線回折と中性子回折実験から、ヒドリドイオン中心の HA₆ 八面体と GaO₄ ポリアニオン四面体からなるアンチペロブスカイト構造をとること、また A サイトと H サイトには部分的な欠陥を含むことがわかった。Ba₃GaO₄ を Ar および O₂ ガス気流下でアニールすると、それぞれトポケミカルな H 脱離反応および O²⁻/H 交換反応が起こることが示唆された。
- (3) 擬三元組成相図に基づく新物質探索 (論文準備中)
金属水素化物および金属硫化物を原料とし、これまで報告が限られていた水素化硫化物系において物質探索を実施し、いくつかの新物質を発見した。キャラクタリゼーション、物性評価はほぼ完了しており、近く論文を投稿する予定である。
- (4) メカノケミカル法によって合成した機能性ヒドリド化合物の格子歪み (論文準備中)
同法によって得られたヒドリド化合物では、水素量やその分布に関して、他の合成手法(高圧合成やトポケミカル合成)とは明確に異なる挙動が観測された。その原因のひとつに、非平衡な格子歪みの存在が考えられる。本研究では、Bragg CDI 法によって、あるヒドリド化合物の単一粒子内における格子歪みの可視化に成功しており、現在、その機能性との相関を調べている。
- (5) HAXPES による水素化物中の H-1s 電子状態の探求 (進行中)
予備実験として、大気下でもあつかうことができる金属水素化物である MgH₂ および TiH₂ の測定を実施した。いずれも粉末試料である。前者はイオン性、後者は金属性が強いことが定性的にわかっているが、定量的な議論は難しい。本実験の結果、H-1s の binding energy に 2 eV 程度の差が見られたことから、HAXPES によってヒドリド化合物の水素状態を議論できることが示された。現在、イオン導電体や混合導電体など、さまざまな特性を示すヒドリド化合物へと展開する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2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 Okamoto Kei, Takeiri Fumitaka, Imai Yumiko, Yonemura Masao, Saito Takashi, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya, Kamiyama Takashi, Kobayashi Genki	4. 巻 10
2. 論文標題 Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H- Conductivities in the Ba-Li-Na-H-O Oxyhydride System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2203541 ~ 2203541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202203541	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 -

1. 著者名 Okamoto Kei, Takeiri Fumitaka, Imai Yumiko, Yonemura Masao, Saito Takashi, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya, Kamiyama Takashi, Kobayashi Genki	4. 巻 10
2. 論文標題 Stabilization of a high H--conducting phase via K doping of Ba-Li oxyhydride	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 23023 ~ 23027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TA06278J	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 -

1. 著者名 Ayu Nur Ika Puji, Takeiri Fumitaka, Ogawa Takafumi, Kuwabara Akihide, Hagihala Masato, Saito Takashi, Kamiyama Takashi, Kobayashi Genki	4. 巻 52
2. 論文標題 A new family of anti-perovskite oxyhydrides with tetrahedral GaO ₄ polyanions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15420 ~ 15425
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3dt01555f	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Izumi Yoshiki, Takeiri Fumitaka, Okamoto Kei, Saito Takashi, Kamiyama Takashi, Kuwabara Akihide, Kobayashi Genki	4. 巻 13
2. 論文標題 Electropositive Metal Doping into Lanthanum Hydride for H ⁺ Conducting Solid Electrolyte Use at Room Temperature	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2301993_1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/aenm.202301993	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 竹入史隆
2. 発表標題 ヒドリド物質の固体化学とイオニクス材料への展開
3. 学会等名 九州大学先導研講演会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹入史隆
2. 発表標題 ヒドリドの固体化学とイオニクス材料への展開
3. 学会等名 信州大学RISMセミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 F. Takeiri, T. Uchimura, T. Saito, T. Kamiyama, G. Kobayashi
2. 発表標題 Direct preparation of barium titanate oxyhydride exhibiting H-/e- mixed conduction
3. 学会等名 ACSSI2020（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹入史隆, 小林玄器, Nur Ika Puji Ayu, 萩原雅人, 齊藤高志, 神山崇, 小川貴史, 桑原彰秀
2. 発表標題 GaO4 ポリアニオンを含むアンチペロブスカイト型酸水素化物
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 F. Takeiri, G. Kobayashi
2. 発表標題 Development of hydride-ion conductors toward new new electrochemical reactions
3. 学会等名 SIPS2023 Poeppelmeier symposium (国際学会)
4. 発表年 2023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

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