

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分  
平成28年3月16日現在

高密度水素化物の材料科学

－水素の結合自由度を利用したハイドライド・ギャップの克服

Materials Science on Hydrides with High-Density Hydrogen  
－Overcoming the Hydride-Gap by Controlling  
the Bonding State of Hydrogen in Hydrides

課題番号：25220911

折茂 慎一 (ORIMO SHIN-ICHI)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授



研究の概要：水素の結合自由度に基づく独自の指導原理により、水素の高密度化が困難なため“ハイドライド・ギャップ”とされてきた  $3d$  遷移金属群が主相となる新たな水素化物を合成、その解析やデータベースの構築等により高密度水素化物の材料科学を発展させる。特性予測、高圧合成、量子ビーム解析などの要素研究を融合、従来技術では合成できない高密度水素化物を広く探索し、さらに高密度水素貯蔵材料や高速イオン伝導材料としての組成最適化を進める。

研究分野：材料工学、材料化学

キーワード：エネルギー材料、無機材料創成・合成プロセス、原子・電子構造評価

1. 研究開始当初の背景

水素化物に関わる従来研究を、水素の「結合自由度」の観点で抜本的に見直すことで、元素戦略上も極めて重要な  $3d$  遷移金属水素化物をはじめとした高密度水素化物の社会的・学術的価値を格段に高めることが期待されている。

2. 研究の目的

水素ダイアグラムや計算材料科学に基づく特性予測、水素流体での高圧合成、多様な量子ビームによる水素化反応過程や原子・電子構造の解析、などの要素研究を融合して、高密度水素化物を広く探索し、さらに高密度水素貯蔵材料や高速イオン伝導材料としての開発指針を解明する。

3. 研究の方法

- 1) 水素の結合自由度の制御：新たな高密度水素化物の合成を目指して、理論・実験両面から水素の結合自由度の解析を進め、出発物質や候補水素化物を選定する。
- 2) ハイドライド・ギャップの克服：電子ドナー添加技術や高圧水素化技術を確立して、鉄やニッケルなどを中心とした  $3d$  遷移金属群を含む高密度水素化物を広く探索・合成する。
- 3) エネルギー関連機能の強化：出発物質や合成条件、水素化反応過程や原子・電子構造の解析結果などを統合したデータベースを構築することで、水素貯蔵やイオン伝導などの機能強化に向けた開発指針を解明し、組成最適化等に資する。

4. これまでの成果

鉄やクロムを主相とする新たな高密度水素化物の研究を進めた結果、以下の特筆すべき成果を得た。

まず水素の結合自由度を高めて新たな鉄系水素化物を合成するために「電子ドナー添加技術」を導入した。その結果、30年以上も研究報告が途絶えていた  $[\text{FeH}_6]$  錯イオン（4価の陰イオン）を主相とする水素化物群において、鉄系では世界最高の水素密度（6.7質量%）に達する新たな高密度水素化物  $\text{Li}_4\text{FeH}_6$  の合成に成功、中性子・高輝度X線回折測定などの量子ビーム解析によりその形成機構も詳細に解明した。

また材料バリエーションの拡張のために、上述の  $\text{Li}_4\text{FeH}_6$  におけるリチウムの一部をアルミニウムなどの他の金属で置換する研究を進めた。その結果、 $[\text{FeH}_6]$  錯イオンに加えて単数あるいは複数の水素アニオン  $\text{H}^-$  を共存させることで電気的中性条件などの tunability が向上し、 $\text{LiAl}_3\text{FeH}_8$  などの新たな高密度水素化物が数多く合成できることを見出した。水素アニオンの積極的活用による水素化物の合成事例は稀であり、「水素アニオン添加技術」による設計指針を世界に先駆けて実証したといえる。

さらに  $[\text{FeH}_6]$  錯イオンよりも水素を高密度化した  $[\text{FeH}_7]$  錯イオン（3価の陰イオン）を含む高密度水素化物が存在することも、第一原理計算によって予測した。

鉄系での以上の成果を、水素化物の合成がより困難であるクロム系に展開、7つの水素が双五角錐状に配位した $[\text{CrH}_7]$ 錯イオン（5価の陰イオン）が安定化できることを予測した。上記の「電子ドナー添加技術」と「水素アニオン添加技術」との融合により、実際に水素密度6.1質量%を有する新たな高密度水素化物 $\text{Mg}_3\text{CrH}_8$ の合成に成功、中性子・高輝度X線回折測定などにより原子・電子構造も詳細に解析した（図1）

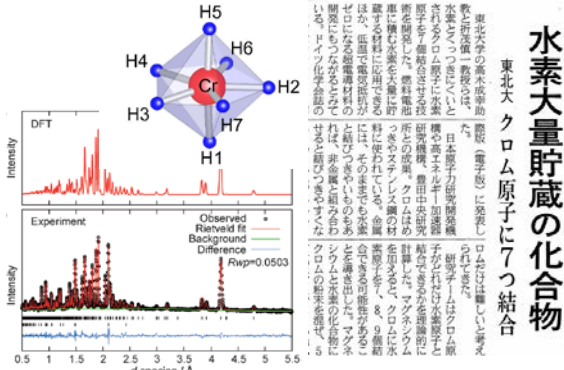


図1 (左)  $[\text{CrH}_7]$ 錯イオンの原子構造と中性子回折測定の解析結果、(右) クロム系高密度水素化物に関する新聞報道（2015年3月30日付日経産業新聞）。

高速イオン伝導材料にかかわる研究に関しても、全固体リチウム（またはナトリウム）イオン二次電池としての蓄電デバイス設計も視野に入れた研究まで展開した。

特筆すべき成果の一つが、熱力学的・化学的に安定な $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ および $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ 錯イオン（何れも2価の陰イオン）を含む高密度水素化物での高速イオン伝導性の発見である。これらの錯イオンが昇温に伴い高速回転して動的無秩序状態になることで、周囲のリチウムやナトリウムなどの可動イオンが高速伝導し始める固有の伝導機構も解明した。

また上述の錯イオンのホウ素原子のひとつを炭素原子で置換した $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$  および $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]$ 錯イオン（何れも1価の陰イオン）を含む高密度水素化物の場合、室温で  $10^2 \text{ S/cm}$  以上もの高速イオン伝導性が発現することも実証した（図2）。

さらに蓄電デバイス設計に展開するために、産業界からの研究協力者とともに硫黄-炭素複合材料を正極として用いた全固体バルク型リチウム-硫黄電池を試作（図2）したところ、従来電池に使用されている正極材料と比較して2倍以上高いエネルギー密度（約  $500 \text{ Wh/kg}$ ）も達成した。

これらは、革新的蓄電デバイスの創製に繋がるブレークスルー技術のひとつとして世界的に注目されており、高密度水素化物の新たな材料科学分野を拓きその社会的価値を格段に高める、ハイインパクトな成果といえる。

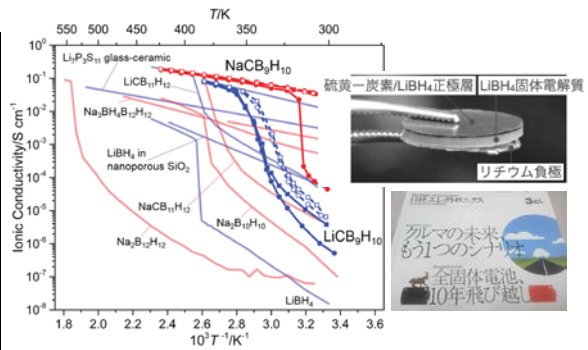


図2 (左)  $[\text{CB}_9\text{H}_{10}]$ 錯イオンなどを含む高密度水素化物での高速イオン伝導性、(右) 試作した全固体バルク型リチウム-硫黄電池の外観と雑誌特集記事での掲載例（日経エレクトロニクス 2015年3月号）。

### 5. 今後の計画

- 1) 水素配位数が“9”の新たな高密度水素化物の探索を通して、 $[\text{MH}_9]$ 錯イオンに特有の物性・機能性を解明する。
- 2) 高密度水素貯蔵材料として期待されるニッケルを主相とする高密度水素化物に注目して、“前駆体”の形成過程等を解明する。
- 3) 新たな高密度水素化物を用いた蓄電デバイスの設計を進める。
- 4) これまで得られた高密度水素化物の原子構造・電子構造の情報を統合してデータベース化を進める。

### 6. これまでの発表論文等（受賞等も含む）

- 1) S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, K. Aoki, S. Orimo, “True boundary for the formation of homoleptic transition-metal hydride complexes”, *Angewandte Chemie International Edition*, 54(19) 5650-5653 (2015). <IF (インパクト・ファクター): 11.3>
- 2) A. Unemoto, M. Matsuo, S. Orimo, “Complex hydrides for electrochemical energy storage”, *Advanced Functional Materials*, 24(16) 2267-2279 (2014). <IF: 11.8>
- 3) T.J. Udovic, M. Matsuo, W.S. Tang, H. Wu, N. Verdal, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, J.J. Rush, A. Unemoto, H. Takamura, S. Orimo, “Exceptional superionic conductivity in disordered sodium decahydro-closo-decaborate”, *Advanced Materials*, 26(45) 7622-7626 (2014). <IF: 17.5>

・その他の原著論文28報、特許出願12件（国際出願2件含む）、新聞報道19件、など

・“Science of Hydrogen & Energy Award 2015” 受賞

ホームページ等

<http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/kibans/index.html>