

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2013～2017

課題番号：25220911

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Materials Science on Hydrides with High-Density Hydrogen - Overcoming the Hydride-Gap by Controlling the Bonding State of Hydrogen in Hydrides

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) 184,110,000円

研究成果の概要(和文)：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“ハイドライド・ギャップ”とされてきた3d遷移金属群等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、さらにはエネルギー関連機能の設計により、高密度水素化物の材料科学を大きく発展させた。具体的には、鉄やクロムを主相とする6～7配位の高密度水素化物の合成やさらなる高密度化の実現のための9配位の超高密度水素化物等の合成に成功した。これらの個別の研究に基づいて、水素の高密度化過程の解明およびデータベース化を進めるとともに、新たな高密度水素化物中での陽イオンの高速伝導の実現とその蓄電デバイス応用にも展開した。

研究成果の概要(英文)：Materials science on hydrides with high-density hydrogen was greatly advanced; by synthesizing new hydrides composed mainly of 3d-Transition-Metals (TMs) for which hydrogen-densification is difficult (so called, the Hydride-Gap), by analyzing and building-up databases on them, and by enhancing their energy-related functions. The typical research outputs are as follows; synthesizing of the novel high-density hydrides composed of complexes with six- to nine-fold hydrogen coordination, clarifying the densification process, and developing as fast-ionic conducting materials for battery device application.

研究分野：材料工学、材料化学

キーワード：水素 水素化物 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 水素貯蔵 電池 量子ビーム

(2) さらなる高密度化の実現のための9配位の高密度水素化物の合成にも成功：

上述した(1)の成果に基づいて、水素配位数が9の $[MH_9]$ 錯イオンと複数の水素アニオン H^- が共存した新たな候補水素化物に注目した。それらの選定に関わる計算機リソースを拡張して計算精度を上げ、さらに出発原料の微細構造と分散性を向上させる技術を確立することで、実際に $Li_5MoH_{11} \cdot Li_5WH_{11} \cdot Li_6NbH_{11} \cdot Li_6TaH_{11}$ などの新たな高密度水素化物群の合成に成功した(図3)。この成果は世界的にも極めて大きな反響を呼び、国内外での基調・招待講演等で成果報告する機会が劇増した。

さらにこれら9配位の高密度水素化物に特有の高速イオン伝導性や超伝導性などの特筆すべき新規物性・高度機能の研究を進め、その可能性について先鞭をつけた。

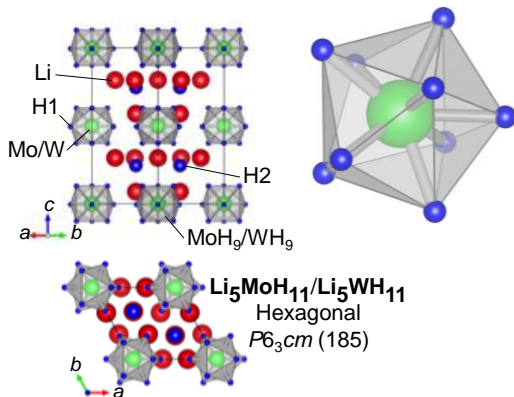


図3 (右) $[MH_9]$ 錯イオンの原子構造(ここでMは $3d \sim 5d$ 遷移金属群)、(下) Li_5MoH_{11} および Li_5WH_{11} の原子構造(ここでH1は9配位の水素、H2は水素アニオン H^-)。

(3) 水素の高密度化過程の解明に向けた研究およびデータベース化：

ニッケルを含む $[NiH_4]$ 錯イオンを中心に、水素の高密度化過程やその際に形成される前駆物質としての $[NiH_{2 \sim 3}]$ 錯イオン(図4)などを、量子ビームによる精密解明により世界で初めて捉えることに成功した。これらの研究成果の統合により、原子構造と電子構造とを個別の最適指標でデータベースとして纏め、前者に関しては水素化物中でのイオン充填率を、また後者に関しては陽イオンを形成する金属の電気陰性度や磁化測定から評価した化学結合性を、それぞれ指標としたデータベース化も進め、論文公開した。

(4) 新たな高密度水素化物中での陽イオンの高速伝導とその蓄電デバイス応用

高密度水素化物中での陽イオンの高速伝導にも注目して、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応用を視野に入れた研究も展開した。

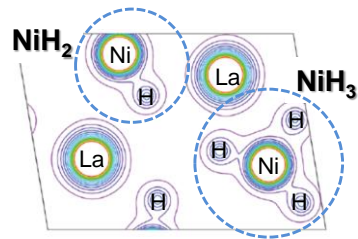


図4 高密度水素化物 $LaMg_2NiH_6$ における高密度化過程での前駆物質としての $[NiH_{2 \sim 3}]$ 錯イオン。

特筆すべき成果の一つが、熱力学的・化学的に安定な $[B_{12}H_{12}]$ および $[B_{10}H_{10}]$ 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 $[CB_{11}H_{12}]$ および $[CB_9H_{10}]$ 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 $10^{-2} S/cm$ 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5)。

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5)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 $500Wh/kg$)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。

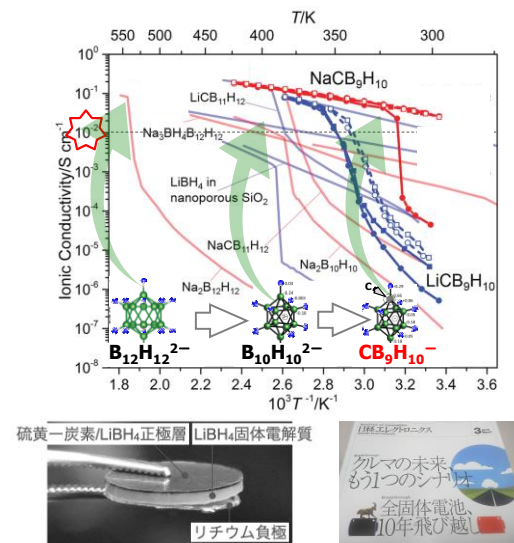


図5 (上) $[CB_9H_{10}]$ 錯イオンなどを含む高密度水素化物での高速イオン伝導性(赤色)、(下)試作した全固体バルク型リチウム-硫黄電池の外観と特集記事での掲載例(日経エレクトロニクス2015年3月号)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計61件) 全て査読有り

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/39921d42ef5cce8e997430e9f6d866ed.html>

- (1) 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”, *Chem. Mater.*, 30 (2018) 386-391. DOI:10.1021/acs.chemmater.7b039
- (2) T. Sato, A. J. Ramirez-Cuesta, L. L. Daemen, Y. Cheng, S. Orimo, “Evidence of intermediate hydrogen states in the formation of a complex hydride”, *Inorg. Chem.*, 57 (2018) 867-872. DOI:10.1021/acs.chemmater.7b039
- (3) S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, S. Orimo, “Formation of novel transition metal hydride complexes with ninefold hydrogen coordination”, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 44253 (1-8). DOI: 10.1038/srep44253
- (4) A. Wolczyk, B. Paik, T. Sato, C. Nervi, M. Brighi, S. P. GharibDoust, M. Chierotti, M. Matsuo, G. Li, R. Gobetto, T. R. Jensen, R. Černý, S. Orimo, M. Baricco, “ $\text{Li}_5(\text{BH}_4)_3\text{NH}$, lithium rich mixed anion complex hydride”, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 11069-11075. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00821
- (5) A. V. Soloninin, M. Dimitrievska, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripo, W. S. Tang, V. Stavila, S. Orimo, T. J. Udovic, “Comparison of anion reorientational dynamics in $\text{MCB}_9\text{H}_{10}$ and $\text{M}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (M = Li, Na) via nuclear magnetic resonance and quasielastic neutron scattering studies”, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 1000-1002. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b09113
- (6) S. Suzuki, J. Kawaji, K. Yosida, A. Unemoto, S. Orimo, “Development of complex hydride-based all-solid-state lithium ion battery applying low melting point electrolyte”, *J. Power Sources*, 359 (2017) 97-103. DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.05.019
- (7) R. Mohtadi, S. Orimo, “The renaissance of hydrides as energy materials”, *Nat. Rev. Mat.*, 2 (2016) 16091(1-15). DOI:10.1038/natrevmats.2016.91
- (8) T. Sato, A. J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y.-Q. Cheng, K. Tomiyasu, S. Takagi, S. Orimo, “Hydrogen release reactions of Al-based complex hydrides enhanced by vibrational dynamics and valences of metal cations”, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 11807-11810. DOI:10.1039/c6cc05199e
- (9) A. Unemoto, H. Wu, T. J. Udovic, M. Matsuo, T. Ikeshoji, S. Orimo, “Fast lithium-ionic conduction in a new complex hydride-sulphide crystalline phase”, *Chem. Commun.*, 52 (2016) 564-566. DOI:10.1039/C5CC07793A
- (10) W. S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A. A. Talin, A. V. Soloninin, R. V. Skoryunov, O. A. Babanova, A. V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo, T. J. Udovic, “Liquid-like ionic conduction in solid lithium and sodium monocarba-closo-decaborates near or at room temperature”, *Adv. Energy Mater.*, 6 (2016) 564-566. DOI:10.1002/aenm.201502237
- (11) K. Miwa, T. Sato, M. Matsuo, K. Ikeda, T. Otomo, S. Deledda, B. C. Hauback, G. Li, S. Takagi, S. Orimo, “Metallic intermediate hydride phase of LaMg_2Ni with Ni-H covalent bonding: Precursor state for complex hydride formation”, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 5926-5931. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00341
- (12) W. S. Tang, A. Unemoto, W. Zhou, V. Stavila, M. Matsuo, H. Wu, S. Orimo, T. J. Udovic, “Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions”, *Energy Environ. Sci.*, 8 (2015) 3637-3645. DOI:10.1039/c5ee02941d

- (13) A. Unemoto, T. Ikeshoji, S. Yasaku, M. Matsuo, V. Stavila, T.J. Udovic, S. Orimo, “Stable interface formation between TiS_2 and LiBH_4 in bulk-type all-solid-state lithium batteries”, *Chem. Mater.*, 27 (2015) 5407-5416. DOI:10.1021/acs.chemmater.5b02110
- (14) O. Zavorotynska, S. Deledda, G. Li, M. Matsuo, S. Orimo, B.C. Hauback, “Isotopic exchange in porous and dense magnesium borohydride”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 10592-10595. DOI:10.1002/anie.201502699
- (15) A.V. Skripov, R.V. Skoryunov, A.V. Soloninin, O.A. Babanova, M. Matsuo, S. Orimo, “Atomic motion in the complex hydride $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$: ^7Li and ^1H nuclear magnetic resonance studies”, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 13459-13464. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03183
- (16) K. Tomiyasu, T. Sato, S. Orimo, “Estimations of bonding nature using diamagnetic susceptibility”, *Chem. Commun.*, 51 (2015) 8691-8694. DOI:10.1039/C5CC02351C
- (17) 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”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 564-566. DOI:10.1002/anie.201500792
- (18) T. Zhang, S. Isobe, M. Matsuo, S. Orimo, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, “Effect of lithium ion conduction on hydrogen desorption of $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ solid composite”, *ACS Catal.*, 5 (2015) 1552-1555. DOI:10.1021/cs501782y
- (19) M. Chong, M. Matsuo, S. Orimo, T. Autrey, C.M. Jensen, “Selective reversible hydrogenation of $\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2/\text{MgH}_2$ to $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$: Pathway to reversible borane-based hydrogen storage”, *Inorg. Chem.*, 54 (2015) 4120-4125. DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b00373
- (20) A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S. Orimo, K. Aoki, “Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron”, *Nat. Commun.*, 5 (2014) 5063(1-6). DOI:10.1038/ncomms6063
- (21) T.J. Udovic, M. Matsuo, W.S. Tang, H. Wu, V. Stavila, 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”, *Adv. Mater.*, 26 (2014) 7622-7626. DOI:10.1002/adma.201403157
- (22) A.V. Soloninin, O.A. Babanova, E.Y. Medvedev, A.V. Skripov, M. Matsuo, S. Orimo, “Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in the mixed borohydride - amide $\text{Na}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ ”, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 14805-14812. DOI:10.1021/jp503451d
- [学会発表] (計 147件)
- (1) S. Orimo, “Complex hydrides for energy device research”, LATSIS SYMPOSIUM 12th INT. SYMPOSIUM HYDROGEN & ENERGY, 2018. 2. 12, Lausanne (スイス).
- (2) S. Orimo, “An increasing diversity of complex hydride research”, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2016 (MH2016), 2016. 8. 9, Interlaken (スイス).
- (3) S. Orimo, “Complex hydrides as advanced battery materials”, HYDEM2016, HYDRIDES AS ENERGY MATERIALS, 2016. 6. 2, Aarhus (デンマーク).
- (4) S. Orimo, “Advanced hydride research for energy storages”, E-MRS, Function-Assembly of Nano-Materials towards Electronics, Energy and Biological Applications (Organized the WPI Centers in Japan), 2016. 5. 4, Lille (フランス).

- (5) S. Orimo, “Innovative hydrogen functions for super smart society”, The Japan-US Round Table for Innovation and Collaboration in Super Smart Society, 2016. 4. 21, Washington D. C. (アメリカ).
- (6) S. Orimo, “Complex hydrides for energy device research”, Japanese Swiss Energy Materials Workshop, 7-9 March 2016 at EMPA, 2016. 3. 7, Zurich (スイス).
- (7) S. Orimo, “Complex hydrides for energy device research”, ICONN 2016 - International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, 2016. 2. 8, Canberra (オーストラリア).
- (8) S. Orimo, “Synthesis and energy device research of complex hydrides”, Pacificchem 2015, Session: Energy Storage in Chemical Bonds: Advances in Chemistry and Materials for Hydrogen Storage, 2015. 12. 17, Honolulu (アメリカ).
- (9) S. Orimo, “Complex hydrides for energy device research”, International Symposium on Clusters and Nanomaterials (ISCAN), 2015. 10. 27, Richmond (アメリカ).
- (10) S. Orimo, “Synthesis and energy device research of complex”, IUPAC-2015, 45th World Chemistry Congress, 2015. 8. 14, Busan (韓国).
- (11) S. Orimo, “Complex hydrides: A new series of solid-state electrolytes for battery devices”, The Hydrogen-Metal Systems Gordon Research Conference, 2015. 7. 13, Easton (アメリカ).
- (12) S. Orimo, “Cool hydrides, again!”, 9th International Symposium “Hydrogen & Energy”, 2015. 1. 30, Emmetten (スイス).
- (13) S. Orimo, “Cool hydrides! -Research topics and trends in Japan -”, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2014 (MH2014), 2014. 7. 22, Manchester (イギリス).
- (14) S. Orimo, “Transition from metal hydrides to complex hydrides”, CIMTEC 2014 (6th Forum on New

Materials), 2014. 6. 16, Firenze (イタリア).

[図書] (計3件)

- (1) 折茂慎一, 犬飼潤治, “水素機能材料の解析 -水素の社会利用に向けて-”, 共立出版, (2017) 1-168. ISBN:978-4-320-04453-1

[産業財産権]

○出願状況 (計16件)

○取得状況 (計1件)

[その他]

折茂研究室ホームページ

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

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

齋藤 寛之 (SAITOH, Hiroyuki)
 国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 放射光科学研究センター・高圧・応力科学研究グループ・上席研究員
 研究者番号: 20373243

(3) 連携研究者

松尾 元彰 (MATSUO, Motoaki)
 関西学院大学・理工学部・大学院理工学研究科・准教授
 研究者番号: 20509038

(4) 連携研究者

高木 成幸 (TAKAGI, Shigeyuki)
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号: 50409455

(5) 連携研究者

佐藤 豊人 (SATO, Toyoto)
 東北大学・金属材料研究所・助教
 研究者番号: 20455851

(6) 連携研究者

青木 勝敏 (AOKI, Katsutoshi)
 東京大学・大学院理学系研究科・客員共同研究員
 研究者番号: 30356331

(7) 連携研究者

大友 季哉 (OTOMO, Toshiya)
 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所 中性子科学研究系・教授
 研究者番号: 90270397