

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820312

研究課題名(和文) 錯体水素化物における化学結合形成メカニズムの解明とそれにもとづく材料探索

研究課題名(英文) Unravelling the cohesion in complex hydrides for materials exploration

研究代表者

高木 成幸 (Takagi, Shigeyuki)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：50409455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：水素貯蔵材料としての応用に加え、高速イオン伝導や超伝導などの物性発現が期待される錯体水素化物における化学結合形成メカニズムを解明し、理論・実験の両面からさらなる材料探索のための材料設計指針構築に取り組んだ。電気陰性度を指標とする元素選択指針や、ヒドリドイオンを組み込むことによって経験則からは合成が困難とされる組成において新たな錯体水素化物を合成するための指針を得るとともに、水素を高密度に含む新たな錯体水素化物群の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Complex hydrides have attracted attention for many years because of their many potential functionalities, including hydrogen storage, fast-ionic conductivity and superconductivity. In this study, by means of a combined theoretical/experimental approach, we investigated the cohesion in complex hydrides in order to obtain knowledge for exploration of new materials. We developed several guidelines for materials exploration and successfully synthesized several new complex hydrides with high hydrogen density.

研究分野：計算材料科学

キーワード：錯体水素化物 水素 遷移金属 化学結合 配位子場 電気陰性度 18電子則 水素貯蔵

1. 研究開始当初の背景

水素は周囲の環境に応じて様々な存在状態を示し、中性水素が金属格子間に侵入した金属水素化物や、ヒドリドイオンを有するイオン結合性水素化物、共有結合性水素を多数含む錯体水素化物など、多彩な水素化物を形成する。水素の結合多様性を反映し、これらの水素化物においては多様な物性・機能的が発現する。特に水素を高密度に含む水素化物は、水素貯蔵材料としての応用に加え、高速イオン伝導や超伝導などの発現が期待されることから注目されている。

錯体水素化物は、遷移金属元素に多数の水素が共有結合した錯イオンと、アルカリ金属やアルカリ土類金属などの陽イオンからなる代表的な高水素密度材料である。その多くは 18 電子則 (構成元素の価電子数総和が 18 のとき熱力学的に安定であることを示す経験則) に従うことが知られ、この経験則にもとづく元素選択によりこれまで数多くの錯体水素化物が合成されてきたが、1998 年に出版された Yvon の総説をもってその探索研究は完結したものと見做されてきた。一方、ごく少数ではあるが 18 電子則を満たさない化合物の合成報告もあり、固体電子論にもとづいて 18 電子則に隠された化学結合の本質を理解し、錯体水素化物の合成における合理的な指導原理を構築することによってこれまで見落とされてきた組成や、特に 18 電子則の観点からは合成が困難と判断されてきた未開拓の組成にてさらなる未発見の錯体水素化物の合成が期待できる。

2. 研究の目的

錯体水素化物における化学結合形成メカニズムの解明、またそれにもとづく元素選択指針の構築により、経験則である 18 電子則の観点からは合成が困難と判断されてきた未開拓の組成において遷移金属群を主相となる新たな錯体水素化物群を合成することを目的とする。

3. 研究の方法

第一原理計算を用い、既存物資の電子状態解析、ならびに新規物質探索を行った。計算には密度汎関数理論にもとづく第一原理計算コード VASP を用い、擬ポテンシャルには PAW (Projector Augmented Wave) 法を適用した。交換相関エネルギーの算定には Perdew と Burke, Ernzerhof ら (PBE) による一般化密度勾配近似 GGA (Generalized Gradient Approximation) を用いた。

理論計算により合成が見込まれると判断される物質についてはマルチアンビル型高圧合成装置 (図 1) を用いて合成実験を行った。得られた試料については粉末 X 線回折、中性子回折、ラマン/赤外分光により、相同定を行った。



図 1. マルチアンビル型高圧合成装置の外観図。

4. 研究成果

第一原理計算を用いた既存材料の系統的な電子状態解析、および配位子場理論にもとづく考察により、水素が特定の対称性をもって遷移金属元素に配位したとき、水素 1s 軌道と遷移金属 *spd* 軌道の間で対称性に応じた混成軌道が形成されることを明らかにした (図 2)。また、陽イオン元素から錯イオンへの電子供与が重要であり、これによって混成軌道のうち結合性軌道および非結合性軌道のみが占有され、高い熱力学的安定性をもたらす電子状態が形成されることを明らかにした。

上述の知見を踏まえ、錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ を含む Fe 系錯体水素化物 $(M, M')^{2+}_2[\text{FeH}_6]^{4-}$ を例に、陽イオン元素 *M* および *M'* の電子供与能、すなわち電気陰性度と熱力学的安定性、すなわち標準生成エンタルピーの相関を系統的に評価した。その結果、これらの間に

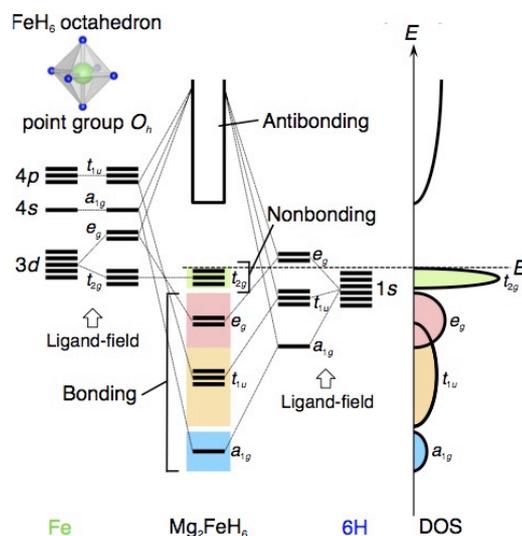


図 2. 代表的な錯体水素化物 Mg_2FeH_6 における電子状態の模式図。

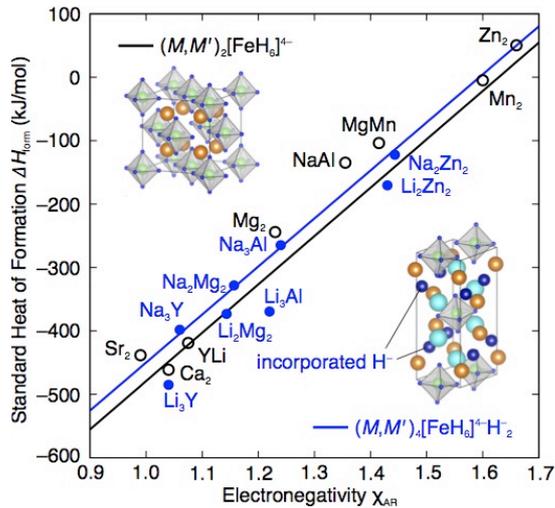


図 3. Fe 系錯体水素化物における陽イオン電気陰性度と熱力学的安定性の相関。黒線はヒドリドを含まない系、青線はヒドリドを組み込んだ系の相関を示す。

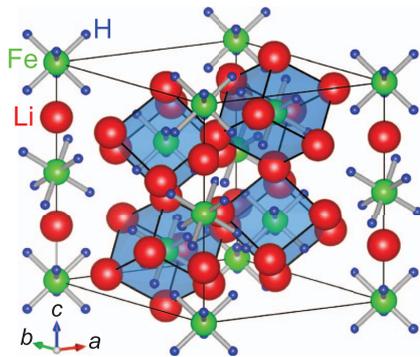


図 4. 本研究にて合成に成功した最高水素密度の錯体水素化物 Li_4FeH_6 の結晶構造。

線形相関が成立し (図 3 黒線)、陽イオン元素選択により熱力学的安定性の制御が可能であることを明らかにした。そして陽イオン電気陰性度を指標とした元素選択により、従来材料の最高重量水素密度を 20% 以上更新する Li_4FeH_6 (図 4) など、新たな錯体水素化物群の合成に成功した。

前述の指針を発展させ、錯体水素化物にヒドリドイオンを組み込むことで総イオン価数を増し、陽イオン元素選択性を高める手法を提案した。例えば、4 価の $[\text{FeH}_6]^{4-}$ を含む Fe 系錯体水素化物に 2 つのヒドリドイオンを組み込んだ場合、電荷中性を担保するための陽イオン総価数は 6 価となり、陽イオン元素の組み合わせが大幅に増すことで熱力学的安定性の制御性が飛躍的に高まると期待できる。図 3 の青線で示すように、ヒドリドイオンを組み込んだ系においても線形相関の成立を確認し、本手法の有効性を実証した。また本手法の確立により、18 電子則から逸脱する組成における錯体水素化物形成が実証され、従来の枠組みに囚われない材料設計が可能となった。

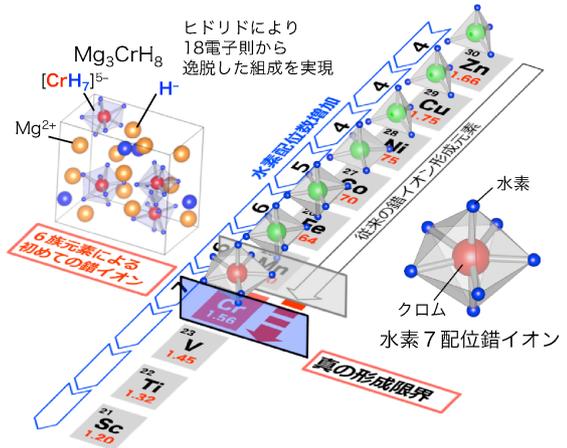


図 5. 水素が遷移金属と共有結合して形成する錯イオン。ヒドリドの組み込みにより 18 電子則から逸脱した組成にて、6 族元素による初めての錯イオン形成に成功。

前述のヒドリドイオン組み込みにて従来の枠組みを超える新たな材料設計が可能となったことを受け、これまで錯イオン形成が困難とされてきた 3 族から 6 族元素 (図 5、“6 族の壁”) を主相とする錯体水素化物の探索を試みた。そして、6 族元素クロムに 7 つの水素が配位した錯イオン $[\text{CrH}_7]^{5-}$ と 1 つのヒドリドイオンからなる錯体水素化物 Mg_3CrH_8 (価電子数の総和は 20) の合成に成功した。図 5 に示すように、一般に錯イオンの水素配位数は遷移金属元素の原子サイズに大きく依存しており、本研究成果を踏まえると、3 族から 6 族の未開拓組成においてさらなる高水素配位錯イオンの形成が大いに期待できる。

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 10 件)

- ① T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B. C. Hauback, S. Orimo, Extending the Applicability of the Goldschmidt Tolerance Factor to Arbitrary Ionic Compounds, Sci. Rep. 6, 23592 (2016), 査読有.
DOI: 10.1038/srep23592
- ② 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, 5926–5931 (2016), 査読有.
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00341
- ③ S. Takagi, S. Orimo, Recent progresss in hydrogen-rich materials from the perspective of bonding flexibility of

- hydrogen, *Scripta Mater.* (Viewpoint paper) 109, 1-5 (2015), 査読有.
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.024
- ④ 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, 5650-5653 (2015), 査読有.
DOI: 10.1002/anie.201500792
- ⑤ T. D. Humphries, S. Takagi, G. Li, M. Matsuo, T. Sato, M. H. Sorby, S. Deledda, B. C. Hauback, S. Orimo, Complex transition metal hydrides incorporating ionic hydrogen: Synthesis and characterization of $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{FeH}_8$ and $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{RuH}_8$, *J. Alloys Compd.* 645, S347-S352 (2015), 査読有.
DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.113
- ⑥ K. Kurita, D. Sekiba, I. Harayama, K. Chito, Y. Harada, H. Kiuchi, M. Oshima, S. Takagi, M. Matsuo, R. Sato, K. Aoki, S. Orimo, Multi-phonon excitations in Fe 2p RIXS on Mg_2FeH_6 , *J. Phys. Soc. Jpn.* 84, 43201-1-3 (2015), 査読有.
DOI: 10.7566/JPSJ.84.043201
- ⑦ S. Takagi, T. D. Humphries, K. Miwa, S. Orimo, Enhanced tunability of thermodynamic stability of complex hydride by the incorporation of H^- anions, *Appl. Phys. Lett.* 104, 203901-1-4 (2014), 査読有.
DOI: 10.1063/1.4878775
- ⑧ H. Saitoh, S. Takagi, M. Matsuo, Y. Iijima, N. Endo, K. Aoki, S. Orimo, Li_4FeH_6 : iron-containing complex hydride with high gravimetric hydrogen density, *APL Mater.* 2, 76103-1-7 (2014), 査読有.
DOI: 10.1063/1.4886219
- ⑨ T. Sato, S. Takagi, M. Matsuo, K. Aoki, S. Deledda, B. C. Hauback, S. Orimo, Raman and infrared spectroscopic studies on Li_4RuH_6 combined with first-principles calculations, *Mater. Trans.* 55, 1117-1121 (2014), 査読有.
DOI: 10.2320/matertrans.MG201403
- ⑩ T. Ikeshoji, E. Tsuchida, S. Takagi, M. Matsuo, S. Orimo, Magnesium ion dynamics in $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2(1-x)\text{X}_{2x}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ or AlH_4) from first-principles molecular dynamics simulations, *RSC Adv.* 4, 1366-1370 (2014), 査読有.
DOI: 10.1039/C3RA42453G
- [学会発表] (計 23 件)
- ① 高木成幸, 齋藤寛之, 佐藤豊人, 飯島祐樹, 池田一貴, 松尾元彰, 池庄司民夫, 三輪和利, 大友季哉, 折茂慎一, 水素 9 配位錯イオンを含む新たな錯体水素化物の理論探索と合成, 日本金属学会 2016 年春季(第 158 回)大会, 2016 年 3 月 23-25 日, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区).
- ② 高木成幸, 齋藤寛之, 池田一貴, 大友季哉, 折茂慎一, 第一原理計算と量子ビームによる高密度水素化物探索, 第 7 回 MLF シンポジウム(招待講演), 2016 年 3 月 15 日, つくば国際会議場(エポカルつくば)(茨城県つくば市).
- ③ S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, K. Aoki, S. Orimo, Exploration of hydrogen-rich materials, 10th International Symposium Hydrogen & Energy, 2016 年 2 月 21-26 日, ラフォーレ蔵王リゾート&スパ(宮城県刈田郡).
- ④ 高木成幸, 齋藤寛之, 佐藤豊人, 飯島祐樹, 池庄司民夫, 青木勝敏, 折茂慎一, 高水素密度材料の理論探索, 第 56 回高圧討論会(招待講演), 2015 年 11 月 10-12 日, JMS アステールプラザ(広島県広島市).
- ⑤ 高木成幸, 齋藤寛之, 三輪和利, 折茂慎一, 遷移金属錯イオンの対称性と水素の配位子場効果, 第 2 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 2015 年 10 月 22 日-23 日, 金沢大学角間キャンパス(石川県金沢市).
- ⑥ 高木成幸, 飯島祐樹, 佐藤豊人, 齋藤寛之, 池田一貴, 大友季哉, 三輪和利, 池庄司民夫, 青木勝敏, 折茂慎一, クロム系高配位錯イオンを含む錯体水素化物の理論探索と合成, 日本金属学会 2015 年秋季(第 157 回)大会, 2015 年 9 月 16-18 日, 九州大学伊都キャンパス(福岡県福岡市).
- ⑦ 高木成幸, T.D. Humphries, 三輪和利, 折茂慎一, 水素イオンを含む遷移金属錯体水素化物:材料探索ならびに安定性制御, 日本金属学会 2014 年秋季(第 155 回)大会, 2014 年 9 月 24-26 日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県名古屋市).
- ⑧ S. Takagi, H. Saitoh, T. Ikeshoji, K. Aoki, S. Orimo, Theoretical exploration and syntheses of complex transition metal hydrides with high gravimetric hydrogen density, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2014 (MH2014), 2014 年 7 月 21-25 日, Manchester, UK.
- 他 15 件
- [図書] (計 2 件)
- ① H. Saitoh, S. Takagi, K. Aoki, S. Orimo, John Wiley & Sons, The lightest metals: Science and technology from lithium to calcium, 2015, 総ページ数 437 (334-342).
- ② 池田一貴, 高木成幸, 大友季哉, 折茂慎一, NTS 出版, 水素利用技術集成 vol. 4 高効率貯蔵技術、水素社会構築を目指して, 2014, 総ページ数 354 (229-237).

6. 研究組織

(1)研究代表者

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