

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H06119

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文) Exploration of energy-related functionalities induced by high hydrogen coordination hydride complexes

研究代表者

高木 成幸 (Shigeyuki, Takagi)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：50409455

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,000,000円

研究成果の概要(和文)：錯体水素化物の高水素密度化を妨げていた従来の錯イオン形成限界である“6族の壁”を克服し、5族および6族の遷移金属元素に9つもの水素が配位した高水素配位錯イオンを有する4種の新たな錯体水素化物群の合成に成功した。超高压下における電気抵抗測定を実施し、当初の目論見どおり合成試料における超伝導発現を実験的に捉えることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

主に水素貯蔵関連研究のみに限定され、また既に完結したものと見なされていた遷移金属錯体水素化物研究において、新たな研究領域の開拓にも繋がる重要な知見を得た。これにより、高い潜在性を持ちながらも機能性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)：Despite many exploratory studies over the past several decades, the transition metals that form hydride complexes had been limited to the Groups 7-12. In this study, we discovered four novel hydrides containing hydride complexes of Group 5 and 6 transition metals with ninefold hydrogen coordination. Furthermore, we demonstrated the emergence of superconductivity in the obtained hydride under high pressure.

研究分野：計算材料科学

キーワード：水素 高水素配位錯イオン 超伝導材料 遷移金属錯体水素化物

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

水素はあらゆる元素の中でおよそ中間程度の電気陰性度をもち、化合物中において他の元素と多様な化学結合を形成する。電子状態はあらゆる物性と密接に関連しており、多様な化学結合性、すなわち多様な電子状態を示す水素化物には、未知の物性や機能が秘められているものと期待される。実際に、水素を多量に含む硫化水素が 150 万気圧以上の超高压下において従来の高温記録を 30℃以上も更新するマイナス 70℃にて超伝導相へと転移することが報告され、高密度水素化物に対する関心が大いに高まっていた。

錯体水素化物は、遷移金属に多数の水素が共有結合した錯イオン、およびそれらを電子供与により安定化させる陽イオンからなる代表的な高密度水素化物である。古くから水素貯蔵材料候補として活発な研究が進められてきたものの、超伝導研究に関しては僅か 1 例のみに留まっていた。これはこの 1 例を除く全ての既存錯体水素化物において、水素の電子軌道がフェルミ準位に達する程の高水素密度化が実現できていないことに起因する。この問題の解決には、水素密度の観点から“究極の錯イオン”とされる 9 配位以上の高水素配位錯イオンの創製が不可欠である。

錯イオンの水素配位数は遷移金属の原子半径に依存する。故に高水素配位錯イオンの創製には原子半径の大きな前周期遷移金属元素群の使用が必須となるが、長年に亘る探索研究の末、3 族から 6 族元素による錯イオン形成は不可能と結論されていた。

### 2. 研究の目的

錯体水素化物の高水素密度化を妨げていた従来の錯イオン形成限界である“6 族の壁”を克服し、3 族から 6 族の遷移金属元素に 9 つ以上の水素が共有結合した高水素配位錯イオンを有する錯体水素化物群を合成する。これらの水素化物は、高密度に水素を貯蔵することに加え、超高压下において水素由来の高温超伝導を発現すると期待される。合成した試料の超伝導特性を実証し、錯体水素化物に秘められたエネルギー関連機能を創出する。これにより錯体水素化物の材料科学を飛躍的に発展させ、新たな研究領域を切り開くことを本研究の最終目的とする（図 1）。

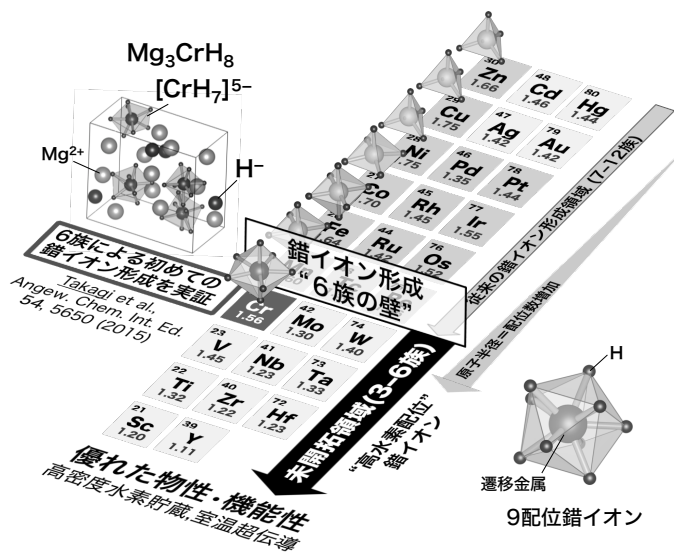


図 1. 本研究のねらい。錯体水素化物の高水素密度化を妨げていた“6 族の壁”を克服、9 配位以上の高水素配位錯イオンを有する錯体水素化物を探索し、その機能性を実証する。

### 3. 研究の方法

第一原理計算を用い、3 族から 6 族元素に 9 つ以上の水素が配位した高水素配位錯イオンを有する錯体水素化物を系統的に探索する。計算より高確度で合成が見込まれる組成については高圧プレス装置を用いた高温高压合成を実施する。得られた試料については粉末 X 線回折、ラマン分光・赤外分光による相同定を行う。第一原理計算結果との比較も踏まえ、9 配位以上の高水素配位錯イオンを有することが見込まれる組成については重水素化物も合成、J-PARC の中性子高強度全散乱装置 (NOVA) を用いた中性子回折実験を実施し、水素の位置も含めた構造決定を行う。構造決定した水素化物についてはダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压下での電気抵抗測定を実施する。

以上の方針に従い、理論と実験の両面からエネルギー関連機能の創出に取り組んだ。

#### 4. 研究成果

前述の方針にて理論と実験の両面から材料探索を進めた結果、モリブデンとタングステン、ニオブ、タンタルの4種の遷移金属それぞれに9つの水素が四角面三冠三角柱状に配位した4種の水素9配位錯イオン  $\text{MoH}_9^{3-}$ 、 $\text{WH}_9^{3-}$ 、 $\text{NbH}_9^{4-}$ 、 $\text{TaH}_9^{4-}$  を含む4種の新たな錯体水素化物  $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ 、 $\text{Li}_5\text{WH}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{NbH}_{11}$ 、 $\text{Li}_6\text{TaH}_{11}$  (図2) の合成に成功した(遷移金属に配位した9つの水素の他に2つのヒドリドイオン  $\text{H}^-$  を含むため、水素組成は11となる)。

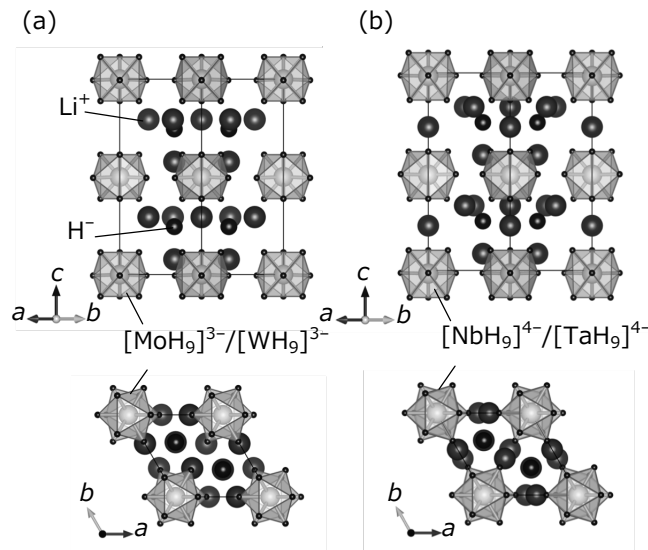


図2. 本研究で合成に成功した水素9配位錯イオンを含む4種の錯体水素化物(a)  $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}/\text{Li}_5\text{WH}_{11}$  と (b)  $\text{Li}_6\text{NbH}_{11}/\text{Li}_6\text{TaH}_{11}$  の結晶構造。

得られた新物質に関し、大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター・清水研究室と共同で、ダイヤモンドアンビルセルにて発生させた超高压下における電気抵抗測定を進めた結果、常温常圧下では絶縁体である  $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$  が、100 万気圧以上の压力下にて金属相へと転移すること、また160 万気圧の压力下において6.5 Kにて超伝導相へと転移することを捉えることに成功した(図3)。超高压下での放射光X線回折実験も実施し、常温常圧下の絶縁相と超伝導相でモリブデンの形成する副格子に大きな違いは見られず、X線では確認が困難な水素位置の変化が超伝導転移を誘起する可能性を見出した。

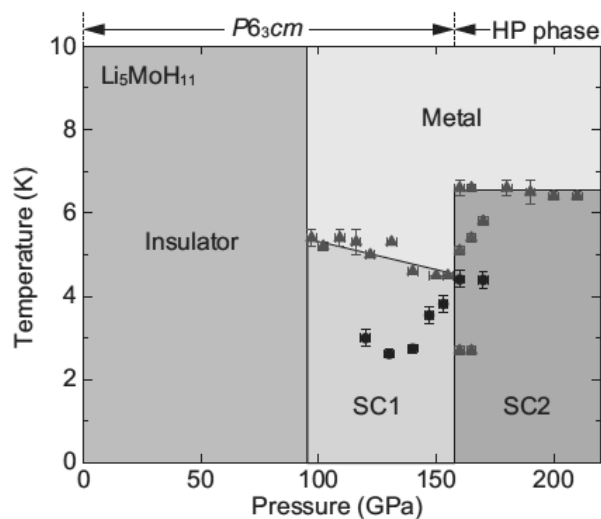


図3. ダイヤモンドアンビルを用いて発生させた超高压下での電気抵抗測定より決定した  $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$  の温度圧力相図。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 12 件）

- ① 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, 31–40 (2019) 査読なし  
URL: <https://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/index.htm>
- ② D. Meng, M. Sakata, K. Shimizu, Y. Iijima, H. Saitoh, T. Sato, S. Takagi, S. Orimo, “Superconductivity of the hydrogen-rich metal hydride  $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$  under high pressure”, Phys. Rev. B 99, 24508 (2019) 査読あり  
DOI: 10.1103/PhysRevB.99.024508
- ③ 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, 386–391 (2018) 査読あり  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03986
- ④ T. Sato, S. Takagi, M. Sørby, S. Deledda, B. C. Hauback, S. Orimo, “Crystal structural determination of  $\text{SrAlD}_5$  with corner-sharing  $\text{AlD}_6$  octahedron chains by x-ray and neutron diffraction”, Crystals 8, 89 (2018) 査読あり  
DOI: 10.3390/cryst8020089
- ⑤ T. Sato, K. Ikeda, M. Matsuo, K. Miwa, T. Otomo, S. Deledda, B. C. Hauback, G. Li, S. Takagi, S. Orimo, “In-situ powder neutron diffraction study on the formation process of  $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ ”, Int. J. Hydrogen Energy 42, 22449–22453 (2017) 査読あり  
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.196
- ⑥ H. Saitoh, S. Takagi, T. Sato, Y. Iijima, S. Orimo, “Synthesis of novel hydride  $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$  at high temperature and pressure”, Int. J. Hydrogen Energy 42, 22489–22495 (2017) 査読あり  
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.274
- ⑦ G. Li, M. Matsuo, S. Takagi, A.-L. Chaudhary, T. Sato, M. Dornheim, S. Orimo, “Thermodynamic properties and reversible hydrogenation of  $\text{LiBH}_4\text{-Mg}_2\text{FeH}_6$  composite materials”, Inorganics 5, 81 (2017) 査読あり  
DOI: 10.3390/inorganics5040081
- ⑧ 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, 44253–1–8 (2017) 査読あり  
DOI: 10.1038/srep44253
- ⑨ T. Ogata, T. Sato, S. Takagi, H. Saitoh, Y. Iijima, B. Paik, S. Orimo, “Infrared spectroscopic and computational studies on  $\text{Li}_4\text{FeH}_6$  with high gravimetric hydrogen density”, Mater. Trans. 58, 157–159 (2017) 査読あり  
DOI: 10.2320/matertrans.M2016345
- ⑩ 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) 査読あり  
DOI: 10.1038/srep23592

〔学会発表〕（計 20 件）

- ① 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 年春季（第 164 回）大会 (2019)
- ② 高木成幸, 池庄司民夫, 佐藤豊人, 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 年秋季（第 163 回）大会 (2018)
- ③ 齋藤寛之, 宇野和仁, 森本勝太, 谷上真惟, 綿貫徹, 高木成幸, 佐藤豊人, 折茂慎一, “Ta-H 系の 10 GPa, 850 °C までの温度圧力相図”, 日本金属学会 2018 年春季（第 162 回）大会 (2018)
- ④ 高木成幸, 佐藤豊人, 池庄司民夫, 折茂慎一, “水素 8 配位錯イオンの stereochemistry と動的挙動”, 日本金属学会 2018 年春季（第 162 回）大会 (2018)
- ⑤ 佐藤豊人, 高木成幸, M. H. Sørby, S. Deledda, B. C. Hauback, 折茂慎一, “頂点水素共有の八面体  $\text{AlH}_6$  によって形成される  $\text{SrAlH}_5$  の結晶構造解析”, 日本金属学会 2018 年春季（第 162 回）大会 (2018)
- ⑥ 高木成幸, 折茂慎一, “高水素配位錯イオンの創製”, 日本金属学会 2017 年秋季（第 161 回）大会 (2017)
- ⑦ 金相侖, 外山直樹, 大口裕之, 佐藤豊人, 高木成幸, 池庄司民夫, 折茂慎一, “クラスターアニオン型錯体水素化物の結晶構造とリチウムイオン伝導特性”, 日本金属学会 2017 年秋季（第 161 回）大会 (2017)
- ⑧ 齋藤寛之, 森本勝太, 宇野和仁, 谷上真惟, 綿貫徹, 町田晃彦, 高木成幸, 佐藤豊人, 飯島祐樹, 折茂慎一, “高温高圧下における新規合金水素化物の探索”,

- 日本金属学会 2017 年秋季（第 161 回）大会（2017）
- ⑨ 齋藤寛之, 森本勝太, 谷上真惟, 談儀和祐, 村上心, 高木成幸, 佐藤豊人, 飯島祐樹, 綿貫徹, 折茂慎一, “高温高圧法による新規水素化物探索の最近の成果”, 第 4 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 (2017)
  - ⑩ 外山直樹, 金相侖, 大口裕之, 佐藤豊人, 高木成幸, 池庄司民夫, 大信田卓朗, 野上玄器, 折茂慎一, “錯体水素化物のイオン伝導特性と全固体二次電池への応用”, 第 4 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会 (2017)
  - ⑪ D. Meng, M. Sakata, K. Shimizu, Y. Iijima, H. Saitoh, T. Sato, S. Takagi, S. Orimo, “Superconductivity of hydrogen-rich metal hydride under high pressure”, The 26th International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT26) (2017)

〔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 なし

## 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： 佐藤 豊人

ローマ字氏名： SATO Toyoto

研究協力者氏名： 池庄司 民夫

ローマ字氏名： IKESHOJI Tamio

研究協力者氏名： 折茂 慎一

ローマ字氏名： ORIMO Shin-ichi

※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。