

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19168

研究課題名（和文）高水素配位錯体水素化物における新規固体イオニクスの開拓

研究課題名（英文）Exploring a new solid-state ionics in hydrides containing hydride complexes with high hydrogen coordination

研究代表者

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

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：特定の多原子イオンが示す高速再配向により、固体物質内の陽イオン輸送は著しく促進される。一方、再配向の活性化に高温が必要であること、すなわち低温領域において優れたイオン輸送特性が得られないことが欠点であった。本研究では、高速再配向を示す新たな多原子イオンとして、遷移金属に多数の水素が配位した高水素配位錯イオンを独自に提唱した。理論・実験の両面からその動的挙動解析を進め、新たな固体イオニクスの獲得にも繋がる「擬回転」の発現を捉えることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでイオン伝導体として全く認識されていなかった遷移金属錯体水素化物において、新たな固体イオニクスの獲得にも繋がる重要な知見を得た。本研究成果は水素化物関連分野の発展のみならず、全固体二次電池関連の広範な学問分野における新たな研究領域開拓に貢献できるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：While rotating polyanions have been acknowledged as significantly promoting cation transport in solid matter, the high temperature required to activate rotation has been a practical drawback. In this study, we proposed transition-metal hydride complexes with high hydrogen coordination as a new class of rotatable polyanions. By means of a combined theoretical and experimental approach, we succeeded in capturing the emergence of "pseudorotation" that is expected to lead to a development of new solid-state ionics.

研究分野：計算材料科学

キーワード：水素化物 遷移金属錯体水素化物 固体イオニクス

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

古くは Li_2SO_4 における SO_4^{2-} など、また最近では $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ における $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ など、固体物質内で高速再配向を示す多種多様な多原子イオンが知られており（図 1 a, 1b）、昇温により活性化される高速再配向とそれに伴う一次相転移、また高温相にて発現する高速イオン輸送現象との相関が議論されている。これら既知の多原子イオンの再配向に要する活性化エネルギーは概ね数百 meV であり、一般に転移温度は数百℃となる。この温度以下で出現する低温相においては実用水準の伝導度が得られず、すなわち室温近傍での高伝導度担保が課題となっていた。元素置換や異種多原子イオンの複合化など、相転移温度を下げる様々な試みが進められてはいるものの、根本的な解決策が得られていないのが研究開始当初の状況であった。

一方、研究代表者らは水素貯蔵や超伝導などのエネルギー関連機能の観点から、単一の遷移金属原子に多数の水素が配位した『高水素配位錯イオン（例えば図 1 c）』を含む遷移金属錯体水素化物の探索研究に取り組んでおり、7 配位以上の錯イオンを含む多数の新物質合成の実績を有していた。これらの『高水素配位錯イオン』は、それまで高速再配向する多原子イオンとしては全く認識されていなかったものの、再配向に要するのが極めて高い可動性を有する水素の微小変位のみであることに加え、熱運動のみならず水素の量子トンネリングをも駆動力とすることにより、既知の多原子イオンよりも遥かに低い温度領域から再配向を発現し得るものと大いに期待される。

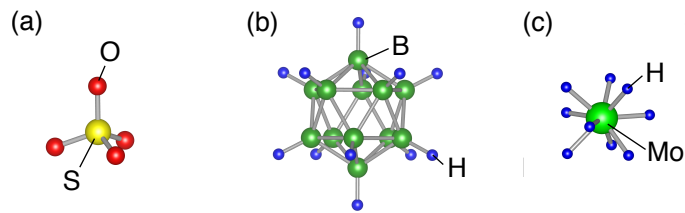


図 1. 固体物質内で高速再配向を示す既知の多原子イオン(a, b)と高水素配位錯イオンの(c)の例

2. 研究の目的

本研究では、錯イオンの“高水素配位化”により通常は熱運動が抑制される低温領域から錯イオンの高速再配向を誘起し、これまでイオン伝導体としては全く注目されていなかった遷移金属錯体水素化物において、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンなどの高速イオン輸送を実現する。これにより従来の固体イオニクスの延長線上にない新たな固体イオニクスを開拓することを本研究の最終目的とする。

3. 研究の方法

申請者らがこれまでの錯体水素化物研究から独自に見出した元素選択指針（図 2）に基づき、3 族から 6 族元素を中心元素とする 7 配位以上の錯イオン含み、かつ熱力学的に安定な錯体水素化物群を第一原理計算により探索する。常温常圧下において安定であり、合成が大いに見込まれる組成については、高压プレス装置を利用した高温高压合成を試みる。7 配位以上の高水素配位錯イオンを含む錯体水素化物が得られた際には、本研究のターゲットである室温以下の温度領域を中心にイオン輸送特性を評価する。

イオン輸送特性評価実験と並行し、既知の物質、合成に成功した物質を問わず、高速再配向の発現が見込まれる高水素配位錯イオンを含む錯体水素化物については順次第一原理分子動力学計算を実施し、高水素配位錯イオンならびに陽イオンの動的挙動に関する理論解析を進める。

以上の方針に従い、実験と理論の両面から新たな固体イオニクスの開拓を進めた。

4. 研究成果

(1) 理論解析

上述の方針に従い、高水素配位錯イオンを含む錯体水素化物の第一原理分子動力学計算を広く進めた結果、複数の物質において錯イオンが単に剛体として高速再配向を示すのみならず、水素の位置がわずかに異なる多様な準安定配位構造を介した微小変形を繰り返すことによって

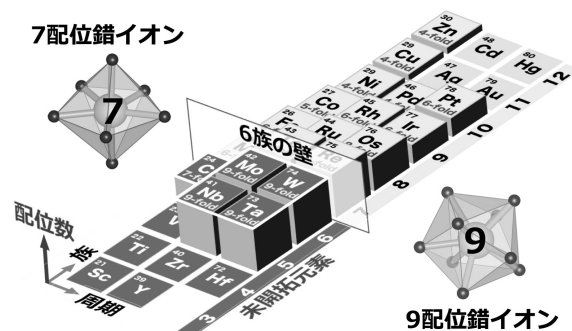


図 2. 高水素配位錯イオンを探索するための独自の元素選択指針。従来の錯イオンの形成限界であった 6 族の壁を突破することで 7 配位以上の高配位な錯イオンが形成できる。

固体物質中では観測例の少ない「擬回転」と呼ばれる分子振動を示す様子を捉えることに成功した。この擬回転を詳細に調べた結果、既知の多原子イオンと比較して活性化障壁が1桁以上も低く(例えば図3に示す水素8配位錯イオンの擬回転)、それにより室温よりも遥かに低い温度領域から活性可能であることを明らかにした。また、擬回転の発現によって水素が中心元素である遷移金属の周りに概ね等方的、かつ無秩序的に分布した極めて高い配置エントロピー状態が誘起され、室温よりも極めて低い相転移温度が実現できることも明らかとなった。

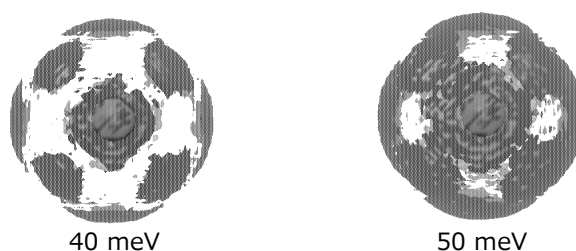


図3. 水素8配位錯イオンにおける水素原子の時間平均密度分布に Boltzmann 分布を仮定して見積もった水素原子の拡散に関する等ポテンシャルエネルギー面。40 meV では水素が独立したサイトを占有しているのに対し、50 meV では各サイトが繋がり拡散を示すようになる。

(2) 試料合成およびイオン輸送の実験実証

試料合成に関しては、Mo系およびNb系水素9配位錯イオンを含む2種の錯体水素化物の高圧合成を進め、目的相の合成には成功したもの、いずれの系においても複数の競合相の存在が確認され、単相化には至らなかった。一方、高輝度放射光X線を用いたこれらの高圧合成過程におけるその場観察からは、目的相の単相合成を実現するための重要な指針が得られたことに加え、これら競合相についても高速イオン伝導を示す新たな高水素配位錯体水素化物であることを示唆する結果も得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 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 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
- ③ T. Sato, S. Takagi, M. Sørby, S. Deledda, B. C. Hauback, S. Orimo, “Crystal structural determination of SrAlD₅ with corner-sharing AlD₆ octahedron chains by x-ray and neutron diffraction”, Crystals 8, 89 (2018) 査読あり
DOI: 10.3390/cryst8020089
- ④ 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 LaMg₂NiH₇”, Int. J. Hydrogen Energy 42, 22449–22453 (2017) 査読あり
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.196
- ⑤ H. Saitoh, S. Takagi, T. Sato, Y. Iijima, S. Orimo, “Synthesis of novel hydride Li₃AlFeH₈ 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
- ⑥ G. Li, M. Matsuo, S. Takagi, A.-L. Chaudhary, T. Sato, M. Dornheim, S. Orimo, “Thermodynamic properties and reversible hydrogenation of LiBH₄-Mg₂FeH₆ composite materials”, Inorganics 5, 81 (2017) 査読あり
DOI: 10.3390/inorganics5040081

〔学会発表〕(計 11 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 AlH_6 によって形成される 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〕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：折茂 慎一

ローマ字氏名：ORIMO Shin-ichi

研究協力者氏名：池庄司 民夫

ローマ字氏名：IKESHOSHI Tamio

研究協力者氏名：佐藤 豊人

ローマ字氏名：SATO Toyoto

※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。