

令和 3 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04693

研究課題名(和文)ヒドリドの性質を利用した新規複合アニオン化合物の探索

研究課題名(英文) Exploring Novel Mixed Anion Compounds Based on Hydride Chemistry

研究代表者

矢島 健 (Yajima, Takeshi)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：10597800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水素化物イオン(ヒドリド)の特徴に着目しヒドリドを多く含む化合物の探索を行った。その結果、特異な結晶構造を有しヒドリドを高濃度で含有する新規チタン水素化物を発見し、ヒドリド由来の特異な電子状態を有することを見出した。また従来よりも1.5倍から2倍の高濃度でヒドリドを含む新規遷移金属酸水素化物を発見、および元素置換によるヒドリド量および物性の制御に成功した。今後イオン伝導性や触媒能など機能性材料としての展開が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素化物イオン(ヒドリド)は、酸化物イオンをはじめとする一般的なアニオンと比べて大きく異なる特徴を有し、従来のセラミックスを超えた機能性が期待されている。しかし既存物質が少ないこと、およびそれらに含有されるヒドリド量が少ないことが問題点として挙げられる。そこで本研究では、従来よりも高濃度にヒドリドを含有する新物質を探索した。その結果、従来にない新構造を有し高濃度にヒドリドを含有する新規水素化物や、従来よりも最大2倍の濃度でヒドリドを含む新規遷移金属酸水素化物の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel compounds containing a large amount of hydride ions have been explored with focusing on the characters of hydride ions. A novel titanium hydride having a new crystal structure with densely containing hydride ions was successfully synthesized, and found that it has a unique electronic structure derived from a character of hydride ion. Also, novel transition-metal oxyhydrides have been successfully synthesized, that contain hydride ions 1.5 to 2 times higher density than that of the known oxyhydrides. Controlling the amount hydride ions and physical properties were realized by chemical substitutions. A functionality such as high ionic conductivity and catalytic ability is expected in these newly obtained compounds.

研究分野：固体化学、固体物性

キーワード：複合アニオン化合物 新物質探索 酸水素化物 水素化物

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素は中程度の電気陰性度を有するため、カチオンであるプロトン( $H^+$ )からアニオンであるヒドリド( $H^-$ )まで様々な電子状態をとる。 $H^-$ は、酸化物イオンやフッ化物イオンなどと同程度のイオン半径を有するため、これらのアニオンをベースとする化合物と同様の結晶構造を有する物質群が多数存在する。しかし一方で  $H^-$ はこれらのアニオンとは異なる様々な特徴を有し、例えば負の大きな酸化還元電位による高い還元性、低価数であることに由来する高い拡散性、 $p$  電子を持たないことに由来する軌道選択的な混成軌道の形成など挙げられる。これらの特性は従来のセラミックスを超える機能性材料としての高いポテンシャルを示唆するが、多くの水素化物は  $H^-$ の高い酸化還元電位に由来して酸化されやすく不安定である点が機能性材料として問題である。

一方、酸化物の  $O^{2-}$ サイトを一部  $H^-$ で置換した酸水素化物は、 $H^-$ を含むにもかかわらず多くの物質が安定である。 $H^-$ は  $O^{2-}$ と同程度のイオン半径をもつため、酸化物と同様の結晶構造をとることができ、ペロブスカイト型構造を中心に  $BaTiO_{3-x}H_x$  ( $0 \leq x \leq 0.6$ )、 $SrVO_2H$ 、 $SrCrO_2H$  など、数々の遷移金属酸水素化物が報告されている。これらの酸水素化物では、ヒドリドの性質に基づく高い触媒能、特異な電子物性、ヒドリドと他種アニオンとの交換反応など様々な分野でユニークな特性が報告されている。例えば、 $BaTiO_{3-x}H_x$ はアンモニア合成触媒能を示す。また同物質は  $H^-$ と  $N^{3-}$ の置換が可能であり、 $BaTiO_{3-x}H_x$ を前駆体とした多段階反応による強誘電体  $BaTiO_{3-x}N_{x/3}$ を合成することも可能である。酸水素化物の合成には主に水素化物が原料に用いられる。しかし  $H^-$ の高還元性は、周囲のカチオンの還元に伴う自身の酸化( $H_2$ ガスとして固体中からの脱離)をしばしばもたらし、酸水素化物を得ることは容易ではない。そのため既存の酸水素化物は概ね、低温還元法または反応中に生じる  $H_2$ ガスを閉じ込めることが可能な高温高圧環境下での直接合成のいずれかのみで得られる。このように酸水素化物は高機能性を示す一方で、合成法が限られており物質例が少ないことが問題点として挙げられる。そのため酸水素化物の化学に対する包括的な理解や機能性材料の開発には、新物質探索による酸水素化物の創出が不可欠である。

### 2. 研究の目的

既存の酸水素化物で見られるユニークな化学的及び物理的性質は、いずれも  $H^-$ の性質に由来しているため多くの場合  $H^-$ の含有量の増加に伴い機能が向上する。よって機能性材料として利用するためには、より多くの  $H^-$ を含む酸水素化物であることが望ましいが、既知の酸水素化物における  $H^-$ 含有量はアニオンサイトの 33%が上限であった。そこで本研究では、従来の酸水素化物よりもより高濃度に  $H^-$ を含有する酸水素化物を探索することを目的とした。従来の金属水素化物を用いた還元反応では、反応中に一部脱離する  $H_2$ ガスが酸水素化物の生成に重要な役割を担っていることが示唆されており、より高水素圧下、つまり高圧環境下で金属水素化物を用いた還元反応を行うことで、従来の枠を超えた酸水素化物の探索が可能になる。本研究ではこのようなヒドリドの特性に着目し、高圧合成法を用いた新規酸水素化物の探索を行った。

### 3. 研究の方法

水素化物イオンは容易に  $H_2$ ガスとして脱離するため、本研究では原料を密閉セルに封じ高温高圧環境下で反応させることによって物質探索を行った。一般に高圧合成法では窒化ホウ素を試料セルとして用いるが、本研究では  $H_2$ ガスの脱離を防ぐために緻密に成型した  $NaCl$ セルを代わりに用いた。このような条件で探索を行った結果、新規水素化物および新規酸水素化物を発見した。いずれの合成も固体水素化物、固体酸化物を原料とした高圧下固相合成によって多結晶試料を得た。原料の水素化物が大気不安定なため、秤量や混合など高圧合成を除くすべての操作は  $Ar$  雰囲気グローブボックス内でおこなった。得られたサンプルは、 $0.1 M NH_4Cl/MeOH$ を用いて洗浄し、余剰の水素化物や副生成物を除去した。試料の同定は粉末 X 線回折 (XRD) 測定によって行い、組成分析にはエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 測定を用いた。また中性子回折実験を J-PARC NOVA にておこない、その結果と XRD の結果を用いて構造解析をおこなった。磁化特性測定装置 (MPMS) を用いて磁化率の温度依存性を測定した。電子状態計算は WIEN2k を用いて行った。

### 4. 研究成果

酸化物と水素化物を原料とした高圧合成の結果得られた試料は、XRD のパターンを既知物質で帰属することができず、体心正方晶の結晶構造を有する新物質であることがわかった。組成分析を行ったところ、 $Ba, Ca, Ti$  を 1:2:2 の比であった。XRD パターンから Charge-flipping 法を用いて単位格子内の電子密度分布を求めることで、 $Ba, Ca, Ti$  の原子位置を決定することが出来た。その原子位置を初期モデルとし Rietveld 解析を行ったところ、構造モデル内にアニオンを配置していないにもかかわらず XRD パターンはよくフィットされた。このことはアニオンサイトの散乱断面積が小さい、つまりアニオンサイトが電子密度の小さい水素で占められていることを意味する。原料に酸化物を含むため新規酸水素化物の生成が期待されたが、予想に反し生成物は新

規水素化物であった。水素の位置を決定すべく中性子回折を行い、Rietveld 解析を行ったところ組成が  $\text{BaCa}_2\text{Ti}_2\text{H}_{14}$  であり図 1 に示す結晶構造であることがわかった。本物質の結晶構造は  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $[\text{Ti}_2\text{H}_{14}]^{6-}$  からなる層状構造と見なすことが出来、錯体水素化物に分類される。

従来の錯体水素化物は 5 族以降の遷移金属元素でのみ見られており、本研究で発見された  $\text{BaCa}_2\text{Ti}_2\text{H}_{14}$  は 4 族初の錯体水素化物である。また既存の錯体水素化物は概ね単核錯イオンをベースとするが  $[\text{Ti}_2\text{H}_{14}]^{6-}$  は Ti の周囲に水素が 9 配位した 2 核錯イオンである点が既知の錯体水素化物と大きく異なる。この特徴は中心金属が価電子数の少ない Ti であることに由来しており、電子不足を補うべく 3 中心 2 電子結合の形成による二量体化が生じている。その結果、従来の錯体水素化物とは異なる電子状態がもたらされる。従来の錯体水素化物では錯イオンを構成する水素の 1s 軌道がいずれも同程度のエネルギー準位となるが、 $\text{BaCa}_2\text{Ti}_2\text{H}_{14}$  では 3 中心 2 電子結合に関わる水素(H3)とそれ以外の水素(H1, H2)で 1s 軌道が異なるエネルギー準位を有する(図 2a)。3 中心 2 電子結合は一般的な 2 中心 2 電子結合に比べ結合が弱いため、価電子帯に存在する水素の 1s 軌道は H3 由来のもののみ他と比べて浅い準位となり価電子帯上端で支配的となる。Ti に対する配位環境から H3-1s は  $\text{Ti-}3d_{x^2-y^2}$  と混成するため、価電子帯上端は 2 次元的な電子状態となる。同物質は絶縁体であるが、このようなユニークな電子構造の特徴から圧力やキャリアドーピングによって金属化させることで超伝導などの物性が期待できる。

酸化物と水素化物の原料を変えてさらなる物質探索を行った結果、新規酸水素化物の合成にも成功した。得られた試料の XRD のパターンは既知のペロブスカイト型構造を有する酸水素化物と高い類似性を有するものの、既知物質では帰属できず新物質であることがわかった。組成分析や XRD のデータを元にした Rietveld 解析を行ったところ、ペロブスカイト型構造の類縁構造を有する酸水素化物であることが明らかとなった。中性子回折実験から Rietveld 解析によって結晶構造の精密化および組成の決定を行ったところ、アニオンサイトのうち 50%を H が占めることがわかった。また原料の仕込み組成を変化させることで、H-量を変化させることができ、最大で 66%まで増加させることに成功した。従来のペロブスカイト型酸水素化物では H が最大でアニオンサイトの 33%を占めるが、本研究で得られた新規酸水素化物は最大で既存物質の 2 倍もの高濃度で H を含有する酸水素化物である。

これらの新規酸水素化物はいずれもバンド絶縁体またはモット絶縁体である。モット絶縁体となる組成では磁化測定の結果、局在磁性が観測されたが、最低温まで磁気転移を示さずキュリーワイス的な振る舞いを示した。酸化物と比べて磁気相互作用は非常に小さく、これは H が有する 1s 軌道が遷移金属の  $d-t_g$  軌道と直交し  $\pi$  結合を形成できないことに由来するためと考えられる。この小さな磁気相互作用に加え、幾何学的フラストレーションの存在が磁気秩序を示さない原因と考えられる。一方、バンド絶縁体となった酸水素化物はイオン伝導体としての展開が期待される。酸水素化物では、H の特性に由来したユニークなイオン伝導機構が理論的に提案されているが、既知の酸水素化物では H の含有率が低く、H-イオン間に存在する  $\text{O}^{2-}$  が H のイオン伝導に対する阻害要因となり、このような伝導を実際に観測することができなかった。本研究で得られた高濃度 H-含有酸水素化物では、阻害要因となる  $\text{O}^{2-}$  が少ないことから、より本質的な H-の伝導を観測することが可能となると期待される。

本研究では新規水素化物、新規酸水素化物を合成することに成功した。いずれも従来の物質よりも高濃度に H を含有する化合物であり、本研究の指針が高濃度に H を含有する水素化物および酸水素化物の合成に有効であることが示された。今後、同様の指針に基づく物質探索によってさらなる水素化物や酸水素化物の発見につながることを大いに期待される。

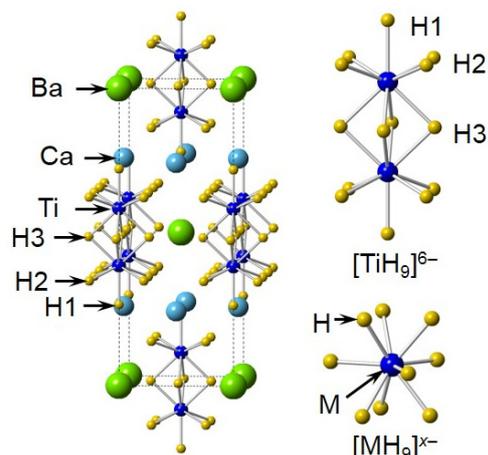


図 1.  $\text{BaCa}_2\text{Ti}_2\text{H}_{14}$  の結晶構造および配位環境.

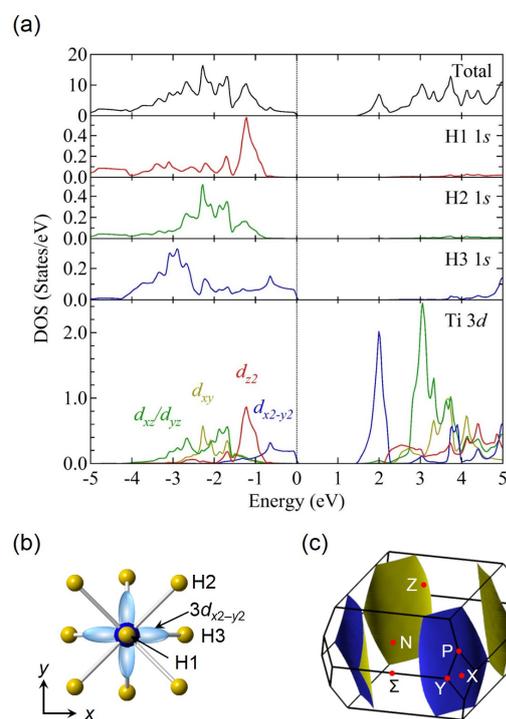


図 2. (a)  $\text{BaCa}_2\text{Ti}_2\text{H}_{14}$  の電子状態密度. (b)配位環境. (c)  $E = -0.03\text{eV}$  の Fermi 面.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yajima Takeshi, Nakajima Hotaka, Honda Takashi, Ikeda Kazutaka, Otomo Toshiya, Takeda Hikaru, Hiroi Zenji	4. 巻 59
2. 論文標題 Titanium Hydride Complex BaCa <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> H <sub>14</sub> with 9-Fold Coordination	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 4228 ~ 4233
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.9b02810	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takeshi Yajima, Hotaka Nakajima, Takashi Honda, Zenji Hiroi
2. 発表標題 High Pressure Synthesis of a Novel Titanium Hydride: BaCa <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> H <sub>14</sub>
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢島 健
2. 発表標題 特異な配位を持つ新規水素化物の合成
3. 学会等名 日本熱電学会第25回研究会（新物質研究会）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢島 健、中島 穂嵩、本田 孝志、廣井 善二
2. 発表標題 新規チタン錯体水素化物の高圧合成
3. 学会等名 第4回固体化学フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢島 健、中島 穂高、本田 孝志、廣井 善二
2. 発表標題 新規チタン水素化物 BaCa <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> H <sub>14</sub> の高圧合成
3. 学会等名 物性研短期研究会（高圧合成による新規材料開発と高圧下測定技術の集結）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島 穂高、矢島 健、本田 孝志、廣井 善二
2. 発表標題 新規チタン酸水素化物の高圧合成
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 香南子、矢島 健、中島 穂高、本田 孝志、広井 善二
2. 発表標題 高圧合成法による新規遷移金属酸水素化物の探索
3. 学会等名 第4回固体化学フォーラム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------