

令和 3 年 6 月 5 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15661

研究課題名(和文) 酸水素化物の構造物性開拓

研究課題名(英文) Structural property of oxyhydrides

研究代表者

竹入 史隆 (TAKEIRI, Fumitaka)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：20824080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、柔らかい、1sのみの電子配置といったユニークなアニオンであるヒドリドを含む酸化物(酸水素化物)において、その誘電特性を中心とした構造物性の開拓に取り組んだ。ペロブスカイト型構造をとる $A\text{ScO}_2\text{H}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) を対象として、焼結体ペレットを用いた交流インピーダンス測定を実施したところ、100-300Kにおいて~50程度の比誘電率を観測した。また、上記組成をベースとした物質探索を実施した結果、層状構造を持つ酸水素化物の合成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素の負イオンであるヒドリドを含む酸化物(酸水素化物)において、その誘電特性を中心とした構造物性の開拓に取り組んだ。ペロブスカイト型構造をとる $A\text{ScO}_2\text{H}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$) の誘電率の測定に成功し、これはヒドリドを含む化合物では初である。本成果を出発点とし、今後のさらなる物質探索によって、チタン酸バリウムなどの既存の酸化物材料を凌駕する新物質の発見に繋げたい。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have studied structural properties such as dielectric property of oxyhydrides that contains H⁻ anions with a (1s)² electron configuration. AC impedance measurements were performed on perovskite-type $A\text{ScO}_2\text{H}$ ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$), yielding a relative permittivity of ~50 at 100-300K. We have also searched new compounds and succeeded to find oxyhydrides with layered structures.

研究分野：無機固体化学

キーワード：酸水素化物 ペロブスカイト

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

誘電体の開発は、ナノ粒子化や高品質な薄膜・厚膜・人工超格子の作成といった形態制御技術の開発、あるいは局所的な結晶歪み等の観測手法発達などにより、絶えず進歩を続けている。しかし、物質そのものに目を向けると、チタン酸バリウムやジルコン酸鉛に替わる材料は長らく見つかっていない。

申請者は、誘電体材料のブレイクスルーには従来とは異なるコンセプトに基づく物質開発が必須と考え、ヒドリド (H^-) を含む酸化物、すなわち酸水素化物に着目した。ヒドリドは、 O^{2-} 、 N^{3-} 、 F^- と同程度のイオン半径を持つ一方で、それらと比べて、軽い・電荷密度が小さい・電気陰性度が小さい・ $1s$ 軌道のみ電子を持つ・周囲のカチオン種や物理的圧力に応じて大きさを変えやすい、などのユニークな特徴をもつ。ここに挙げた特徴はいずれも結晶における化学結合やフォノンとも密接に関連しており、構造物性の観点からも酸水素化物は興味深い研究対象と考え、本申請に至った。

2. 研究の目的

これまでに誘電率等の基礎物性が明らかにされていない金属酸水素化物の構造物性データを測定し、結合長などの観点からヒドリドの影響を考察することを目的とした。あわせて、新たな誘電材料候補の創出を目的として、特に d 電子を持たないイオンからなる酸水素化物の物質探索をおこなった。

3. 研究の方法

本研究ではまず、単純ペロブスカイト酸水素化物 $A\text{ScO}_2\text{H}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$)、層状ペロブスカイト酸水素化物 La_2LiHO_3 、 $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の純良多結晶体の合成に注力した。合成はキュービックアンビルプレスをを用いた高温高压合成 (たとえば 1000°C 、 3GPa) によって実施した。高压合成は水素を閉じ込めることができることから、酸水素化物の合成に有効であるほか、のちの誘電率測定に用いる焼結体ペレットが得られる点も大きなメリットである。また、新物質探索においては、高压合成に加えて遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル合成も試みた。誘電率測定は、両端に金を 50nm 蒸着した焼結ペレットを用いて、交流インピーダンス法によって実施した。

4. 研究成果

ペロブスカイト型構造をとる BaScO_2H の合成では、試行錯誤の結果、ボールミルを利用した前駆体の混合によって副生成物を大きく減らせることが明らかとなった。その焼結体を用いた誘電率測定の結果、 $100\text{-}250\text{K}$ においてほとんど温度依存性のない、 ~ 50 程度の比誘電率が観測された (図 1)。一方、 250K 以上では、温度上昇に伴って値の向上がみられ、これは誘電正接の温度依存性とほぼ同様の傾向であった。降温過程も同様に測定した結果、昇温過程をよく再現した。 SrScO_2H は単相試料の合成が困難であることにくわえて、焼結体ペレットをうまく取り出すことができず、誘電率の測定には至らなかった。試料調整法を引き続き検討する。また、ヒドリドイオン導電体として報告されている層状ペロブスカイトの La_2LiHO_3 および $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ では、 $300\text{-}600\text{K}$ においてそれぞれ ~ 30 、 ~ 5 程度の比誘電率が観測された。

これらの結果を考慮すると、酸化物系と同様に、 d^0 遷移金属をベースとした物質設計が有利と考えられ、上記 Sc のほかに Y 系酸水素化物も有望と考えられる。その戦略に基づいて単純ペロブスカイト構造の " BaYO_2H " を狙って合成をおこなった結果、当初の狙いとは異なる層状構造を持つ酸水素化物 Ba_2YHO_3 の合成にも成功した。本物質は水素リッチな岩塩層を有しており、インピーダンス測定の結果、優れたヒドリドイオン導電体であることが明らかとなった。当初の目的とは異なる結果となったが、重要な発見として報告した (Chem. Commun. 2020.)。

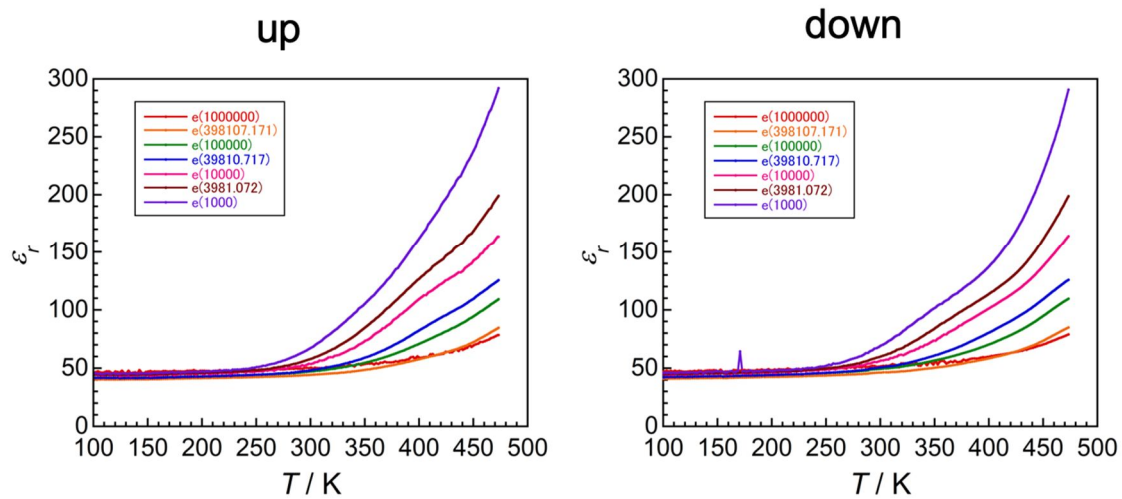


図 1 . BaScO₂H の比誘電率の温度依存性。up は昇温過程、down は降温過程のプロット。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0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 Nawaz Haq, Takeiri Fumitaka, Kuwabara Akihide, Yonemura Masao, Kobayashi Genki	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis and H- conductivity of a new oxyhydride Ba ₂ YH ₃ with anion-ordered rock-salt layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10373 ~ 10376
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cc03638b	査読の有無 無
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4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Fumitaka Takeiri, Akihiro Watanabe, Haq Nawaz, Akihide Kuwabara, Masao Yonemura, Ryoji Kanno, Genki Kobayashi
2. 発表標題 Site-selectivity and Conduction of Hydride Ions in Layered Perovskite Oxyhydrides
3. 学会等名 17th Japan-Korea Symposium on Molecular Science（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹入 史隆
2. 発表標題 機能性酸水素化物の物質開拓
3. 学会等名 新学術領域 ハイドロジェノミクス 第4回若手育成スクール
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹入史隆
2. 発表標題 複合アニオンを活かしたヒドリド導電体探索
3. 学会等名 新学術領域 複合アニオンの創製と新機能 第4回公開シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹入史隆, Haq Nawaz, 桑原彰秀, 米村雅雄, 小林玄器
2. 発表標題 K ₂ NiF ₄ 型酸水素化物における岩塩層H-導電
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020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
---------	---------