

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H05514・20K20438

研究課題名(和文)水素錯イオンの高速擬回転に伴う低温副格子融解を利用した革新的固体イオニクスの創成

研究課題名(英文)Creation of novel solid-state ionics exploiting low-temperature sublattice melting accompanied by pseudorotation of hydride complexes

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) 19,900,000円

研究成果の概要(和文)：特定の多原子イオンが示す再配向運動により、固体物質内の陽イオン輸送は著しく促進される。一方、再配向運動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、単一の遷移金属元素に多数の水素が配位した高水素配位錯イオンが示す「擬回転」と呼ばれる特異な分子運動に着目し、水素9配位の錯イオンを含む実在物質において、擬回転により促進される室温超リチウムイオン伝導の発現を理論的に見出すとともに、本物質を対象として平行して進めた中性子準弾性散乱実験において、理論計算を強く支持する結果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、イオン輸送現象における『水素錯イオンの擬回転』の関与など、従来の固体イオニクスにはない新たな指導原理の獲得につながる重要な知見を得た。本成果により、既存の学術体系の枠組みの中では成し得なかった超機能材料の創製が可能となり、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する。

研究成果の概要(英文)：Solid-state materials containing rotatable polyanions constitute a peculiar class of ionic conductors due to their unique transport behavior, where rotating polyanions promote phase transitions to disordered phases with several orders of magnitude enhancement in cation conductivities. A major drawback is the high temperature required to activate rotation and thereby low conductivities at room temperature. In this study, we elucidate a mechanism to drastically reduce the temperature based on the use of pseudorotation in high-H coordination hydride complexes. We theoretically and experimentally demonstrate this mechanism for an existing complex transition metal hydride containing a hydride complex with ninefold H coordination and we find a strong potential of this material to unprecedentedly exhibit a high lithium ion conductivity at room temperature.

研究分野：計算材料科学

キーワード：錯体水素化物 擬回転 固体イオニクス

1. 研究開始当初の背景

古くは Li_2SO_4 における SO_4^{2-} [1]など、また最近では $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ における $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ [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 1a, 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イオン輸送現象との相関が議論されている (パドルホイール機構[3])。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、一般に転移温度は室温を遥かに超える。すなわちこの温度以下で出現する低温相においては実用水準の導電率が得られず、室温近傍での高導電率の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、根本的な解決策は得られていない。

一方、研究代表者は、科研費挑戦的研究(萌芽)「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」(課題番号 17K19168)において、固体中で再配向運動を示す新たな多原子イオンとして、単一の遷移金属元素に多数の水素が配位した遷移金属錯イオン (図 1c) を提案し、その有用性に関する調査を進めた。この選択のモチベーションは、 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ などの既存の多原子イオンの再配向運動が多数の原子の同時変位を要するのに対し、遷移金属錯イオンの再配向運動が、極めて高い可動性を有する水素の変位のみを要する点にあった。これにより、室温以下の温度領域においても再配向運動が活性化され、実用温度領域における超イオン伝導の実現が期待できる。

以上を踏まえて実施した第一原理分子動力学計算により、モデル物質として選定した Cs_3OsH_9 (水素 8 配位錯イオン OsH_8^{2-} を有する実在物質)において、錯イオンが剛体として再配向運動を示すのみならず、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「擬回転」と呼ばれる分子振動を示すことを見出すとともに、その活性化エネルギーが既知の多原子イオンの再配向運動より 1 桁以上も低く、室温よりも遥かに低い温度領域から励起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遷移金属原子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、高温相を熱力学的に安定化することで相転移温度を著しく低下できることも明らかにした。

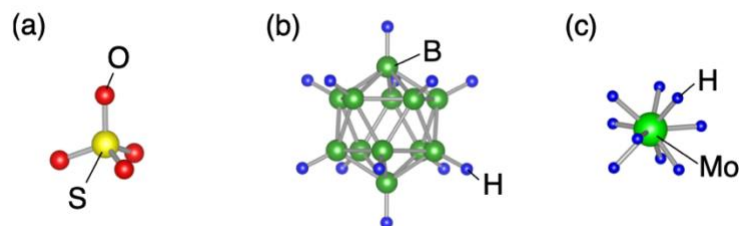


図 1. 固体物質内で高速再配向を示す既知の多原子イオン(a, b)と高水素配位錯イオンの(c)の例

2. 研究の目的

以上の先行研究を踏まえ、本研究では高水素配位錯イオンの擬回転により、既存材料を上回るイオン輸送現象を発現する物質の探索を目的として研究を推進した。

3. 研究の方法

研究代表者らが独自に見出した元素選択指針[4]に基づき、7 配位以上の高水素配位錯イオンを有する新物質群を第一原理計算により系統的に探索した。熱力学的に安定であることが見込まれる物質に関しては、順次、高圧プレス装置を利用した高温高圧合成を実施するとともに、合成に成功した物質、および先行研究において既に合成に成功している物質に対して、第一原理分子動力学計算によるイオン輸送特性の理論予測を進めた。理論予測から、高いイオン導電率を示すことが期待される物質に対して、交流インピーダンス測定を実施するとともに、擬回転の実験的観測を目的とした中性子準弾性散乱実験を実施した。

4. 研究成果

上述の方針に基づき、複数の新物質の合成に成功するとともに、それらのうちのいくつかにおいて、錯イオンの擬回転の発現と、優れたイオン輸送特性を理論的に見出した。その一例として、水素 9 配位の錯イオン MoH_9^{3-} を含む実在物質 $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ におけるリチウムイオン導電率のアレニウスプロットを図 2 に示す。室温リチウムイオン導電率は既存材料を大きく上回る 79 mS cm^{-1} にも

到達した[5]。残念ながら、高温高压合成によって得られる微量の試料では、交流インピーダンス測定によるイオン導電率測定が困難であったものの、本物質を対象として実施した中性子準弾性散乱実験において、150 K以上の温度領域での錯イオンの擬回転と、リチウムイオン伝導の発現を強く示唆する実験結果を得た(図3)[6]。

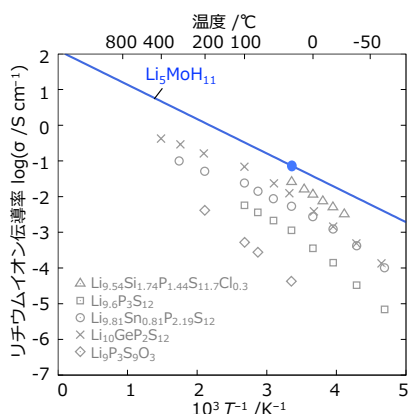


図2. 理論予測される $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ におけるリチウムイオン導電率。室温導電率は既存材料の3倍以上にも達する。

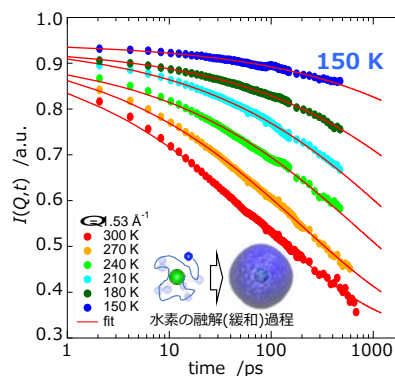


図3. $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ に対して実施した中性子準弾性散乱実験結果。150 Kにおいても錯イオンの擬回転とリチウムイオン伝導が生じていることを強く示唆している。

参考文献

- [1] M. Witschas, H. Eckert, H. Freiheit, A. Putnis, G. Korus, M. Jansen, “Anion Rotation and Cation Diffusion in Low-Temperature Sodium Orthophosphate: Results from Solid-State NMR”, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6808 (2001).
- [2] T. J. Udovic, M. Matsuo, A. Unemoto, N. Verdál, V. Stavila, A. V. Skripov, J. J. Rush, H. Takamura, S. Orimo, “Sodium superionic conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ”, *Chem. Commun.* **50**, 3750 (2014).
- [3] Z. Zhang, L. Nazar, “Exploiting the paddle-wheel mechanism for the design of fast ion conductors”, *Nat. Rev. Mater.* **7**, 389 (2022).
- [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 (2015).
- [5] S. Takagi, T. Ikeshoji, T. Sato, S. Orimo, “Pseudorotating hydride complexes with high hydrogen coordination: A class of rotatable polyanions in solid matter”, *Appl. Phys. Lett.* **116**, 173901 (2020).
- [6] Y. Ohmasa, S. Takagi, K. Toshima, K. Yokoyama, W. Endo, S. Orimo, H. Saitoh, T. Yamada, Y. Kawakita, K. Ikeda, T. Otomo, H. Akiba, O. Yamamuro, “Rotation of Complex Ions with Ninefold Hydrogen Coordination Studied by Quasielastic Neutron Scattering and First-Principles Molecular Dynamics Calculations”, under review.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件／うち国際共著 2件／うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Saitoh Hiroyuki, Takagi Shigeyuki, Sato Toyoto, Orimo Shin-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Pressure-Temperature Phase Diagram of Ta-H System up to 9 GPa and 600	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 6719 ~ 6719
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app11156719	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ikeda Kazutaka, Fujisaki Fumika, Otomo Toshiya, Ohshita Hidetoshi, Honda Takashi, Kawamata Toru, Arima Hiroshi, Sugiyama Kazumasa, Abe Hitoshi, Kim Hyunjeong, Sakaki Kouji, Nakamura Yumiko, Machida Akihiko, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Generating Mechanism of Catalytic Effect for Hydrogen Absorption/Desorption Reactions in NaAlH ₄ -TiCl ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 8349 ~ 8349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app11188349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Saitoh Hiroyuki, Sato Toyoto, Tanikami Mai, Ikeda Kazutaka, Machida Akihiko, Watanuki Tetsu, Taguchi Tomitsugu, Yamamoto Shunya, Yamaki Tetsuya, Takagi Shigeyuki, Otomo Toshiya, Orimo Shin-ichi	4. 巻 208
2. 論文標題 Hydrogen storage by earth-abundant metals, synthesis and characterization of Al ₃ FeH _{3.9}	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials & Design	6. 最初と最後の頁 109953 ~ 109953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matdes.2021.109953	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sau Kartik, Ikeshoji Tamio, Takagi Shigeyuki, Orimo Shin-ichi, Errandonea Daniel, Chu Dewei, Cazorla Claudio	4. 巻 11
2. 論文標題 Colossal barocaloric effects in the complex hydride Li ₂ B ₁₂ H ₁₂	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11915-1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-021-91123-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takagi Shigeyuki、Ikeshoji Tamio、Sato Toyoto、Orimo Shin-ichi	4. 巻 116
2. 論文標題 Pseudorotating hydride complexes with high hydrogen coordination: A class of rotatable polyanions in solid matter	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 173901 ~ 173901
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0002992	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 -

1. 著者名 Takagi Shigeyuki、Orimo Shin-ichi	4. 巻 89
2. 論文標題 New Functionalities of Hydride Complexes with High Hydrogen Coordination	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 051010 ~ 051010
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.89.051010	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 -

1. 著者名 Kisu Kazuaki、Kim Sangryun、Inukai Munehiro、Oguchi Hiroyuki、Takagi Shigeyuki、Orimo Shin-ichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Magnesium Borohydride Ammonia Borane as a Magnesium Ionic Conductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 3174 ~ 3179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00113	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 -

1. 著者名 Kim Sangryun、Kisu Kazuaki、Takagi Shigeyuki、Oguchi Hiroyuki、Orimo Shin-ichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Complex Hydride Solid Electrolytes of the Li(CB9H10)-Li(CB11H12) Quasi-Binary System: Relationship between the Solid Solution and Phase Transition, and the Electrochemical Properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4831 ~ 4839
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c00433	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 -

1. 著者名 Saitoh Hiroyuki, Morimoto Masahiro, Watanuki Tetsu, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 45
2. 論文標題 Hydrogenation reaction of Co3Ti alloy under high pressure and high temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 33675 ~ 33680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.06.027	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 -

1. 著者名 Sato Toyoto, Mochizuki Tomohiro, Ikeda Kazutaka, Honda Takashi, Otomo Toshiya, Sagayama Hajime, Yang Heena, Luo Wen, Lombardo Loris, Zuttel Andreas, Takagi Shigeyuki, Kono Tatsuoiki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 5
2. 論文標題 Crystal Structural Investigations for Understanding the Hydrogen Storage Properties of YMgNi4-Based Alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 31192 ~ 31198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c04535	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Toyama Naoki, Kim Sangryun, Oguchi Hiroyuki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Tazawa Masaru, Nogami Genki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 38
2. 論文標題 Lithium ion conductivity of complex hydrides incorporating multiple closo-type complex anions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Energy Chemistry	6. 最初と最後の頁 84 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jechem.2019.01.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Oguchi Hiroyuki, Kim Sangryun, Maruyama Shingo, Horisawa Yuhei, Takagi Shigeyuki, Sato Toyoto, Shimizu Ryota, Matsumoto Yuji, Hitosugi Taro, Orimo Shin-ichi	4. 巻 1
2. 論文標題 Epitaxial Film Growth of LiBH4 via Molecular Unit Evaporation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1792 ~ 1796
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00350	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 -

1. 著者名 Sau Kartik, Ikeshoji Tamio, Kim Sangryun, Takagi Shigeyuki, Akagi Kazuto, Orimo Shin-ichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Reorientational motion and Li ⁺ -ion transport in Li ₂ B ₁₂ H ₁₂ system: Molecular dynamics study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 075402 ~ 075402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.075402	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 -

1. 著者名 Paik Biswajit, Oguchi Hiroyuki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Dorai Arunkumar, Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi, Orimo Shin-ichi	4. 巻 9
2. 論文標題 Ionic conduction in Li ₃ Na(NH ₂) ₄ : Study of the material design for the enhancement of ion conductivity in double-cation complex hydrides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 055109 ~ 055109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5093580	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 該当する

1. 著者名 Kim Sangryun, Oguchi Hiroyuki, Toyama Naoki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Otomo Toshiya, Arunkumar Dorai, Kuwata Naoaki, Kawamura Junichi, Orimo Shin-ichi	4. 巻 10
2. 論文標題 A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1081 ~ 1081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-09061-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Meng Dezhong, Sakata Masafumi, Shimizu Katsuya, Iijima Yuki, Saitoh Hiroyuki, Sato Toyoto, Takagi Shigeyuki, Orimo Shin-ichi	4. 巻 99
2. 論文標題 Superconductivity of the hydrogen-rich metal hydride Li ₅ MoH ₁₁ under high pressure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 024508 ~ 024508
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.99.024508	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8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 高木成幸、折茂慎一
2. 発表標題 高水素配位錯体水素化物における固体イオニクスの開拓
3. 学会等名 第7回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木成幸、高橋和輝、齋藤寛之、内海伶那、木須一彰、金相侖、折茂慎一
2. 発表標題 マグネシウム系高水素配位遷移金属錯体水素化物の合成
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高木成幸、折茂慎一
2. 発表標題 Li5MoH11における錯イオンの擬回転とリチウムイオン輸送
3. 学会等名 日本金属学会2021年春季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigeyuki Takagi
2. 発表標題 Room-Temperature Superionic Conduction in Complex Transition Metal Hydrides with High Hydrogen Coordination
3. 学会等名 The 8th International Conference on Smart Systems Engineering 2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高木成幸、池庄司民夫、折茂慎一
2. 発表標題 9配位錯イオンを含む錯体水素化物におけるリチウムイオン輸送特性
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高木成幸
2. 発表標題 計算材料科学を用いた水素化物研究
3. 学会等名 令和元年度触媒学会コンピュータの利用研究会セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高木成幸
2. 発表標題 錯体水素化物固体電解質の開発
3. 学会等名 電気化学会東北支部 第50回セミコンファレンス（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shigeyuki Takagi, Shin-ichi Orimo
2. 発表標題 Hydride Complexes with High Hydrogen Coordination and Their Novel Functionalities
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 折茂 慎一、福谷 克之、藤田 健一	4. 発行年 2022年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 216
3. 書名 “水素”を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>多数の水素からなるクラスターの“擬回転”を利用した 室温超イオン伝導の新たな発現原理を確立 http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/results/detail---id-1229.html</p>

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
---------	---------