

# 高密度水素による超機能材料の合成

折 茂 慎 一\*

## 1. はじめに：ハイドロジェノミクスの研究概要

本特集では，“水素を使いこなすためのサイエンス”の構築を目指す新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」に関して紹介させていただく。本領域の設置や運営に際して多面的

にご指導・ご支援下さっている領域内外の多くの先生方に、この誌面をお借りして心より御礼を申し上げたい。

水素は、最も変幻自在な元素といえる。すなわち、ppbのオーダーから数質量%に至る実に1千万倍以上の極めて広い濃度範囲で材料中に存在し、周囲の環境に応じて、原子に近い状態  $H^0$ 、共有結合性  $H^{COV}$ 、イオン性(しかもプロトン

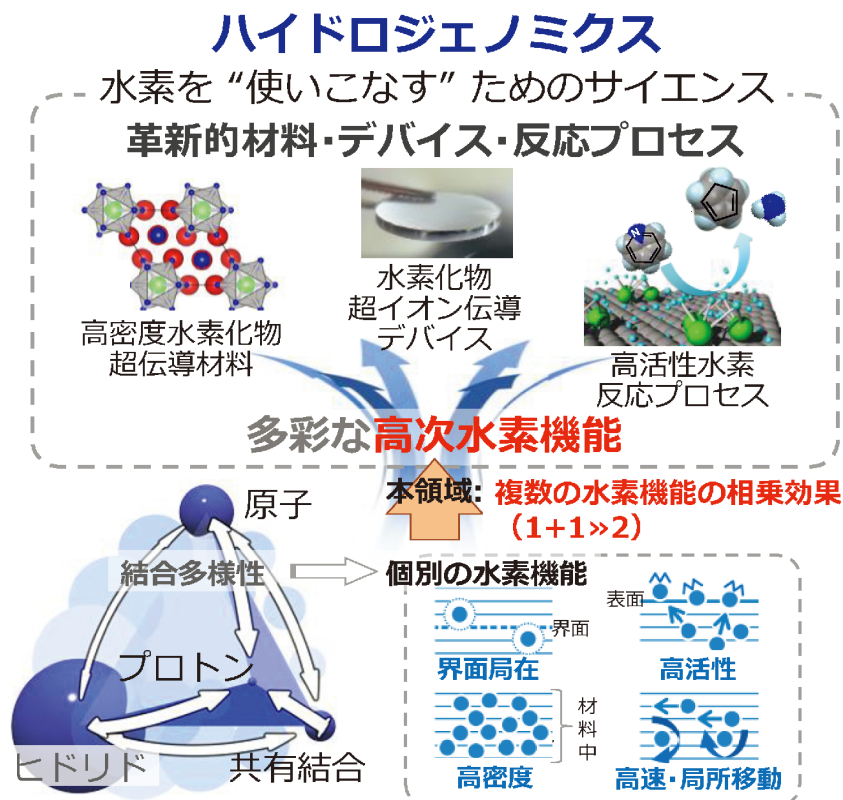


図1 新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」の研究概要。(オンラインカラー)

\* 東北大学材料科学高等研究所(WPI-AIMR)；所長，金属材料研究所；教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)  
Synthesis of Super-functional Materials Using High Densification Ability; Shin-ichi Orimo (WPI-AIMR/Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: hydrogenomics, higher-order hydrogen functions, proton, hydride, covalent bonding, hydrogen cluster, super-ionic conductivity, super-conductivity, high-pressure synthesis  
2020年10月31日受理[doi:10.2320/materia.60.152]

H<sup>+</sup> とヒドリド H<sup>-</sup> の両極性), そしてそれらの中間状態にもなり, さらには各状態で水素自体の大きさも劇的に変化する(図1下段).

これら水素固有の性質は, 材料中での水素の高密度化・界面局在・高速移動・高活性化などの“水素機能”として発現する. その一部は実社会において, 例えば燃焼や燃料電池反応などを介したエネルギー源や有用物質の原料として, さらには材料中に入出入りすることによる材料特性向上を目的として, 様々活用されている. これらの社会的重要性から, 工学・化学・物理学・生物学などの各学問分野において個別の水素機能を追求する研究が鋭意進められてきた.

本会関係では, 春秋講演大会において長年にわたり水素セッションを設置するとともに, 科学研究費補助金特定領域研究(当時)「サブナノ格子物質におけるプロチウム新機能(1998-2002年度, 領域代表: 東北大学・岡田益男教授)」で関連研究を強力に推進してきた. また, 2008年からは, 公募シンポジウム「水素エネルギー材料」をシリーズ開催するとともに, まてりあや Materials Transactions での特集企画, さらに2014年からは「水素化物に関する次世代学術・応用展開研究会」も組織して活動を進めている.

注目すべき最近の状況は, 新たな水素科学の萌芽である. 合成・解析技術の進歩により高密度水素化合物やヒドリド置換化合物の報告例が増加するとともに, LiBH<sub>4</sub> や H<sub>2</sub>S などの既知の水素化合物でも超イオン伝導や超伝導といった現象が新たに観測されている. 水素化物ルネサンス<sup>(1)</sup>とされるこの萌芽の本質は, 複数の水素機能の関与, 即ち複数の水素機能の相乗効果による, 従来は顕在化しなかった“高次水素機能”

の誘起にある. この誘起により, 個別の水素機能だけでは実現困難な革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成が期待される. 例えば, 材料中の水素が「高密度凝集して水素クラスターを形成する機能」と「高速移動する機能」との高次水素機能の誘起により, 新規超イオン伝導材料や新発想デバイスなどの創成が期待できる. 実際に, 多彩な高次水素機能を誘起するためには, 「学問分野の枠を超えて有機的に連携」した新たな視点の水素科学が必要となるであろう.

このような学術的背景から, 「ハイドロジェノミクス: 高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成(2018-2022年度, 領域代表: 折茂)」を設置, 工学・物理学・化学・生物学など幅広い学問分野の研究者が連携して変幻自在な水素がもつ多様な物性・機能性に関わる連携研究を進めることで, 水素を高度に“使いこなす”ためのサイエンス, すなわちハイドロジェノミクス(hydrogen(水素)-omics(学術体系))の構築を目指す. これは世界でも類を見ない, 初めての挑戦といえる(図1上段).

本領域研究は, 学問分野の枠を超えた7つの多彩な計画研究で構成されている(図2).

A01「高密度水素による超機能材料の合成(計画研究代表: 折茂)」では, 材料中での水素の高密度化により, 画期的な機能をもつ材料を創成している.

A02「局在水素によるヘテロ界面機能の強化(同: 東京工業大学・一杉太郎教授)」では, 水素を材料界面などに局在化させることで電子的機能や力学特性を強化する研究を進め, 太陽電池や鉄鋼材料の研究者との連携を展開している.

A03-1「高速移動水素による次世代創蓄電デバイスの設計

図2 新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」の計画研究メンバー. (オンラインカラー)

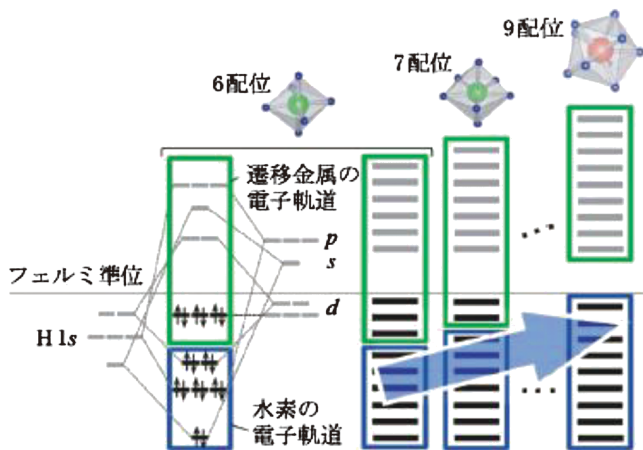


図3 遷移金属の周囲に複数の水素が配位した錯イオン(水素クラスター)での水素配位数と電子状態との相関。(オンラインカラー)

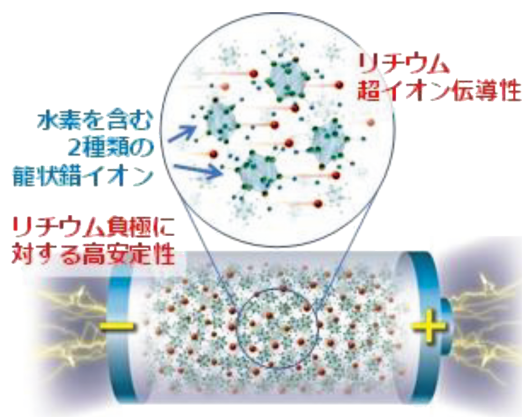


図4 大きな籠状の錯イオン(水素クラスター)を含む高密度水素化物でのリチウム超イオン伝導性とその全固体電池への応用。(オンラインカラー)

(同：山梨大学・宮武健治教授)」とA03-2「高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる新発想デバイスの設計(同：東京大学・森初果教授)」では、水素の高速移動や電子とのカップリングを利用して、新発想の燃料電池やヒドリドを駆使した新たなデバイスを開発している。

A04「高活性水素の精密制御による新規反応プロセスの創出(同：九州大学・山内美穂教授)」では、水素の高活性化により医薬品や燃料などの有用物質をつくるための新たな反応プロセスを創出している。

そして、A05-1の「水素の先端計測による水素機能の高精度解析(同：東京大学・福谷克之教授)」とA05-2「水素の先端計測による水素機能の高精度予測(同：東京大学・常行真司教授)」では、材料中の水素を精密計測・計算することで、革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成の効率化を目指す。特に、先端計測によって得られたデータを「データ同化」と呼ばれる手法を用いてシミュレーションに適用、解析・予測精度を高めている。

これらに加えて、第一期公募研究として19名の気鋭の研究者が参画するとともに、150名を超える若手研究者が領域活動に参画している。

以下、A01「高密度水素による超機能材料の合成」に関して、高密度水素を含む錯イオン(以下、水素クラスター)を用いた新たな超伝導・超イオン伝導材料の合成や次世代電池の設計について紹介する。

## 2. 超伝導性を示す高密度水素化物の合成

まず、遷移金属の周囲に複数の水素が配位した水素クラスターを含む高密度水素化物に注目して、その電子構造の制御による水素由来の超伝導の誘起について紹介する。

この水素化物の電子状態は、基本的には遷移金属 *spd* 軌道と水素 1s 軌道の軌道混成により理解できる。例えば、図3の水素6配位の水素クラスターでは、遷移金属の9つの *spd*

軌道のうち6つが水素の6つの 1s 軌道と混成し、6つの結合性軌道と6つの反結合性軌道を形成するとともに残りの3つが非結合性軌道となる。電気陰性度の比較から、結合性軌道においては水素からの寄与が大きく、また非結合性軌道ではその逆となるであろう。ゆえに、図3のように下から6つが水素由来の電子軌道、その上に遷移金属由来の9つの電子軌道が重なると予測できる<sup>(2)</sup>。さらにこの電子状態は水素配位数とともに系統的に変化する。すなわち、7配位、8配位と増加するにつれて水素の電子軌道は浮上し、9配位になるとフェルミ準位に到達するであろう。これらの水素化物は、常圧下では3 eV 前後のバンドギャップをもつ絶縁体であるが、高圧下でバンドギャップが閉じれば、水素由来の超伝導状態が実現することが期待される。

実際に、水素が9配位した $[\text{MoH}_9]^{3-}$ を含む高密度水素化物  $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$  を高圧合成し、大阪大学基礎工学研究科附属極限科学センター・清水研究室の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進めた結果、160 GPa (160万気圧)において最高6.5 Kで超伝導相に転移することが実証された<sup>(2)(3)</sup>。

## 3. リチウム超イオン伝導性を示す高密度水素化物の合成とその全固体電池への応用

次に、大きな籠状の水素クラスターを含む高密度水素化物に注目して、その原子構造の制御による陽イオンの高速(超)イオン伝導の誘起と次世代電池への応用について紹介する。

次世代電池の代表として世界的に研究が進められている全固体電池では、充放電速度・エネルギー密度・寿命などの電池特性を決定付ける固体電解質の開発が重要であり、その一つの指標がイオン伝導率である。先行する硫化物や酸化物系、ポリマー系固体電解質に加えて、最近では大きな籠状の水素クラスターを含む高密度水素化物における各種の陽イオン伝導性が国内外で注目されている。

その代表例である  $\text{Li}_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})$  は、355°C付近で低温相か

