

整理番号	2024 - J - 104	報告者氏名	竹入 史隆
------	-------------------	-------	-------

研究課題名 高イオン導電性と化学安定性を兼ね備えた革新ヒドリドイオニクス材料の創製

<代表研究者> 機関名： 近畿大学 職名： 講師 氏名： 竹入史隆

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究は、ヒドリド ( $H^-$ ) を含むエネルギー材料の開発に関する。ヒドリドは強い還元力や大きな分極率を持ち、アンモニア合成触媒などの機能性発現に寄与する。また固体中で高い拡散性を示すため、ヒドリド導電は固体イオニクス分野の新潮流となり、申請者らは世界初のヒドリド超イオン導電体を含む多数の新物質を見出してきた。ヒドリド導電を利用すれば 200–500°C の中温作動デバイス実現が期待されるが、高導電率と化学安定性を兼備する材料は未開拓であり、基礎的材料開発のブレークスルーが必要である。

本研究では探索範囲を従来の酸水素化物等から複合アニオン化合物へ拡張し、水素化ランタン系で新規六方晶水素化硫化物を発見した。交流インピーダンス測定で  $H^-$  導電を確認し、導電率は  $10^{-4} S/cm$  と低いが、大気中で 1 日以上安定という稀少な特性を示した。さらに三元系探索で複数組成の合成に成功し、成果を論文化中である。

一方、 $BaTiO_{3-x}H_x$  に対してメカノケミカル合成を適用し、水素固溶限界を従来の  $x \approx 0.6$  から  $x=1$  まで拡張、不純物のない  $BaTiO_2H$  を得た。中性子回折や TDS で  $H^-$  存在を確認し、第一原理計算で熱力学的安定性を示した。TG 測定では  $x \geq 0.75$  で 100°C 付近から水素脱離が観測された。触媒試験では  $H^-$  量増加に伴い活性が向上し、 $x=1$  で  $34 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  に達し既知触媒に匹敵した。また  $x=0.5$  では合成法により活性が大きく異なり、メカノケミカル試料はイオン交換法の約 3 倍高活性を示した。BCDI 解析では粒子内部に大きな格子ひずみが確認され、触媒活性への寄与が示唆された。

以上より、メカノケミカル法が  $H^-$  含有機能性材料の有力な合成手法であることが明らかとなった。本成果は水素固溶限界拡張、新規安定材料の発見、触媒活性向上とその要因解明につながり、今後の新規  $H^-$  化合物や電気化学デバイス材料の開発に資する。成果は J. Am. Chem. Soc. に掲載され、理研等からプレスリリースされた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

1. Fumitaka Takeiri, Norihiro Oshime, Shibghatullah Muhammady, Tasuku Uchimura, Hiroshi Yaguchi, Jun Haruyama, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Takashi Saito, Kazuhiro Mori, Kenji Ohwada, Masaaki Kitano, and Genki Kobayashi,  
"Mechanochemical Synthesis of H<sup>-</sup> Materials: Hydrogen-Rich Perovskite Oxyhydride with Lattice Strain as Ammonia Synthesis Catalyst"  
J. Am. Chem. Soc. 2025, 147, 24482–24490. DOI: 10.1021/jacs.5c04467

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

## 研究の目的

本研究で対象とする材料は、水素のアニオン種であるヒドリド (H) を含むエネルギー材料である。ヒドリドは強い還元力や大きな分極率といったユニークな特徴を持ち、それを結晶に含むセラミックス (たとえば  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  など) は、アンモニア合成触媒などの機能性材料として注目を集めている。中でも、ヒドリドは固体中で高い拡散性を発現できるアニオン種であるため、ヒドリドが電荷担体としてふるまうイオン導電現象 (ヒドリド導電) は、固体イオニクス分野の新潮流となっている。申請はこれまで、ヒドリド導電体の物質開発に注力し、世界初の「ヒドリド超イオン導電体」を含む、数多くの新物質を見出してきた。

ヒドリド導電現象を利用することで、外部電場によって水素の拡散・移動を制御することができるため、燃料電池や電解セルといった、持続可能な社会の実現には欠かせない電気化学デバイスへの応用が期待されている。特に、これまでプロトン ( $\text{H}^+$ ) 導電では達成ができなかった、中温度領域 (200-500°C) で作動が可能なデバイスが実現すれば、社会的にも大きなインパクトとなる。一方で、デバイス応用に際しては克服すべき課題も多く残されている。そのひとつは、高いイオン導電率に加えて、化学安定性を有するヒドリド導電体が不在である、という点である。また電極として機能するヒドリド・電子混合導電体材料も同様に候補材料探索の段階である。言い換えると、ヒドリド導電現象を利用した革新デバイスの実現のためには、基礎的な材料開発におけるブレイクスルーが必要である。

本研究では、ヒドリドを含むセラミックスにおいて、高いヒドリド導電性と化学安定性を兼ね備えた新材料の開発を目指す。ヒドリドを含む化合物は一般的に大気不安定であり、大気に晒すと発火するものも珍しくない。実際、報告されているヒドリド導電体は、ほぼ全てが大気不安定である。ヒドリド導電体の物質探索は、主として金属水素化物または酸水素化物 (酸化物格子中にヒドリドが存在するもの) に限られていた。本研究では、ヒドリドとカルコゲン (16族元素) またはニクトゲン (15族元素) からなる複合アニオン化合物まで探索領域を拡張した物質探索を実施することで、高イオン導電性と化学安定性を兼ね備えた、革新ヒドリドイオニクス材料の創製に挑戦した。

## 経過・結果・考察

水素化ランタンと擬二元系または擬三元系となる組成相図における物質探索をおこなった。特に、これまでヒドリドとの複合アニオン化の例が限られていた硫化物イオンに着目し、六方晶をとる新規水素化硫化物を発見した。構造解析より、H/S のアニオン秩序に起因する層状構造をとることが示唆された。その焼結ペレットを用いた交流インピーダンス測定の結果、H導電に由来する円弧が確認され、その導電率は 400°C を超える温度領域で  $10^{-4} \text{ S/cm}$  程度と、既報のアルカリ土類金属水素化物と比較すると低い値にとどまった。一方、該当物質の特筆すべき点として、大気中にでも (XRD においては) 1日以上安定であることが挙げられる。ヒドリド化合物で大気安定であるものは極めて稀であり、材料設計においても重要な知見となる。そこで、高イオン導電率と化学安定性を兼ね備えた材料の創製を目標とし、さらにもう1成分を追加した三元相図内での物質開発を実施し、実際にいくつかの組成が合成できることがわかった。現在その成果をまとめた論文を執筆中である。

また、大気安定なヒドリド・電子混合導電体の合成にメカノケミカル法を適用することで、その水素固容量を大幅に増加させることに成功した。本研究で対象とした水素化チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ) は、2012年にイオン交換反応によって初めて合成が報告されたペロブスカイト型酸水素化物であり、そのH/電子混合導電性や触媒機能が注目を集めている。しかし、従来の合成法ではヒドリドイオン量 (x) の上限はおよそ0.6にとどまり、十分な機能発現が困難であった。2021年に研究代表者らは、機械的エネルギーを化学反応の駆動力とするメカノケミカル合成法が、遷移金属を含む酸水素化物の合成に適用可能であることを世界で初めて示した[1]。本研究では、同手法を用いた  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  の水素固溶限界の拡張、触媒活性への影響、さらに合成物特有の格子ひずみの観測を行った。

メカノケミカル合成により、最大で仕込み組成  $x=1$  ( $\text{BaTiO}_2\text{H}$ ) に至るまで不純物を含まないペロブスカイト相の生成に成功した。得られた試料を対象に、大強度陽子加速器施設 J-PARC の中性子回折装置「SPICA」にて粉末中性子回折測定を実施した結果、組成に近いヒドリドイオンが結晶内に存在することが確認された。また、昇温脱離分析 (TDS) などの化学分析もこれを支持した。第一原理計算による安定性評価では、 $x=1$  の組成も熱力学的に十分安定であることが示され、適切なプロセスにより合成可能であることが裏付けられた。さらに熱重量分析 (TG) により、 $x \geq 0.75$  の組成では  $100^\circ\text{C}$  付近から酸化反応に伴う水素脱離が開始することが明らかとなった。これらの結果は、非加熱条件下で反応を進行させるメカノケミカル法の特徴が、H-リッチな  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  の合成に寄与していることを示している。

合成試料のアンモニア合成触媒活性を評価したところ、ヒドリドイオン量が多いほど高い活性を示した。特に  $x=1$  ( $\text{BaTiO}_2\text{H}$ ) では、 $400^\circ\text{C}$ 、 $0.9\text{ MPa}$  の条件下で最大  $34\text{ mmol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$  の活性が得られ、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{NyHz}$  に匹敵する極めて高い値であった。この結果は、水素固溶限界の拡張が触媒機能向上に直結することを示している。加えて、同一組成であっても合成法による活性の差異が観測された。具体的には、 $x=0.5$  ( $\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}$ ) において、メカノケミカル法で得られた試料はイオン交換法由来のものと比較して約3倍高い活性を示した。

両合成法で得られた試料の構造差を解明するため、ブラッグコヒーレント回折イメージング (BCDI) 実験を行った。その結果、メカノケミカル生成物にはイオン交換法産物と比べて約10倍大きな格子ひずみが存在し、さらに滑り面の形成も示唆された。これらの知見は、表面状態のみならず粒子内部の格子ひずみが触媒活性に寄与する可能性を示唆する重要な成果である。

本研究により、メカノケミカル法が H を含む機能性材料合成に極めて有効であることが明らかとなった。既知物質における水素固溶限界の拡張を実証したことに加え、触媒活性の飛躍的向上や格子ひずみの役割に関する新たな知見を得た。今後は本手法を基盤として、新規 H 含有化合物や触媒、さらには電気化学デバイス用電極材料の開拓が期待される。本研究成果は研究代表者が筆頭著者として論文にまとめ、*J. Am. Chem. Soc.*誌に掲載され、理研などよりプレスリリースされた[2]。

[1] T. Uchimura, **F. Takeiri**, G. Kobayashi, et al., *J. Mater. Chem. A*, 9, 20371–20374 (2021). DOI:10.1039/D1TA05783A

[2] F. Takeiri, G. Kobayashi, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2025, 147, 24482–24490. DOI: 10.1021/jacs.5c04467  
プレスリリース [https://www.riken.jp/press/2025/20250711\\_2/index.html](https://www.riken.jp/press/2025/20250711_2/index.html)