

ずれ易さがメカノケミカル反応の指標に

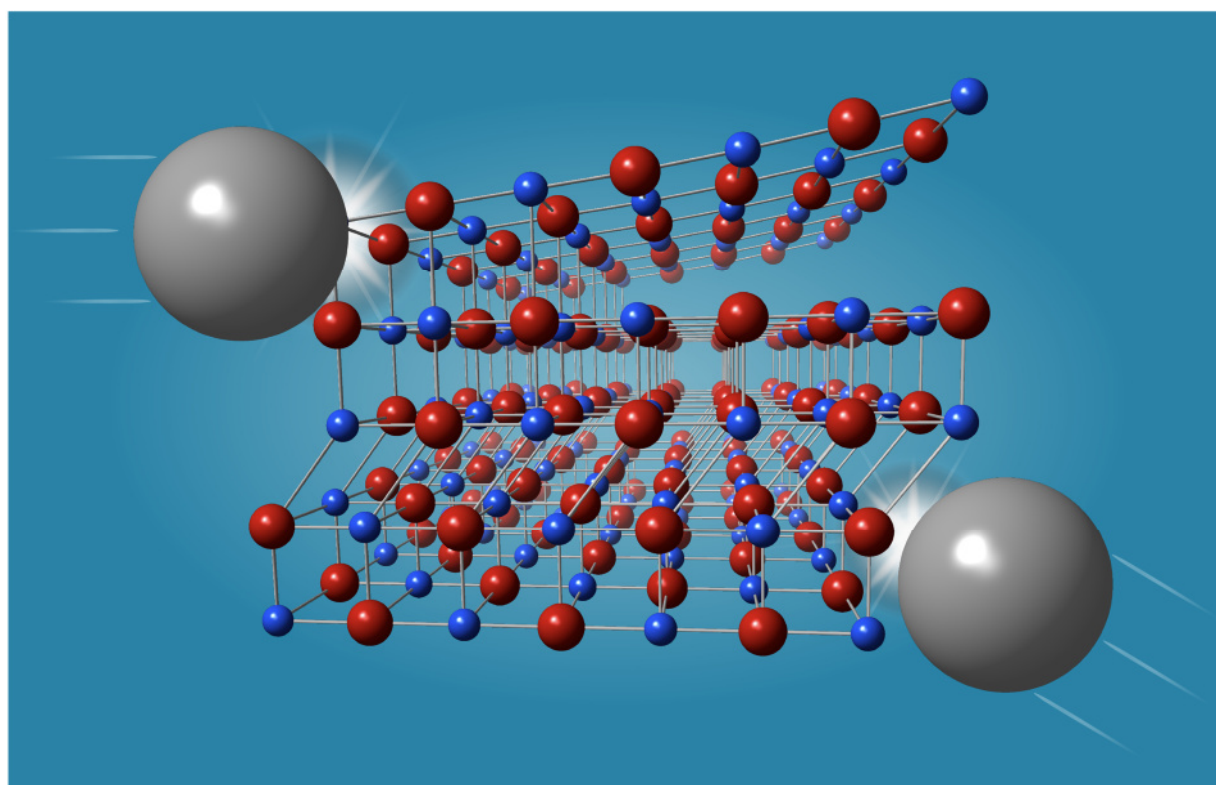
—酸水素化物の形成領域が拡大—

概要

通常、酸化物をはじめとする無機化合物は高温で焼成することで合成されます。一方で、メカノケミカル反応は、ボールミルという粉碎機を使用して機械的に出発原料を攪拌・混合する方法です。この手法は高温電気炉を必要とせず、環境に優しい手法として古くから利用されています。しかし、どの条件で原子レベルで混ざり合い、化合物が形成されるのかという反応の基本的な問題は未解決でした。

京都大学大学院工学研究科 笹原 悠輝 特定研究員（学振 PD）、陰山 洋 同教授らの研究グループは、メカノケミカル反応を用いて、一連のペロブスカイト構造をもつ酸水素化物の合成に成功しました。さらに、出発原料のせん断弾性率（ずれ易さ）が反応の可否を決定する指標となることを発見し、同様の傾向が酸化物にも見られることを確認しました。この発見は、メカノケミカル反応を用いた物質開発と機能創出を加速させることが期待されます。

本成果は、2024年4月17日20時（現地時刻）に国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」のオンライン版に公開されました。



出発原料のせん断弾性率（ずれ易さ）がメカノケミカル反応の可否を決定する指標となることを発見
(Kyoto Univ. / Cédric Tassel and Yuki Sasahara)

1. 背景

酸化物は、電池、触媒、超伝導など様々な性質を示し、我々の社会に欠かせない機能性材料です。近年、環境・資源問題から水素社会の実現が求められており、水素を含む酸化物もまた、多くの機能を有するために注目を集めています。例えば、正電荷のプロトン (H^+) を含む酸化物は、石器時代から粘土鉱物が土器作製等に用いられ、近年では燃料電池や水素製造などに応用されています。2000年代に入って、負電荷の水素イオンであるヒドリド (H^-) を酸化物の中に安定に存在させる技術がようやく発展し、アンモニア合成触媒*¹などの重要な化学機能、サイズ柔軟性*²などのヒドリドに特徴的な性質も見出されています。このように、ヒドリドを含む酸化物(酸水素化物)は水素社会に欠かせない次世代材料として期待されていますが、合成手法の確立を含めて、多くの追究の余地が未だ残されています。

また、近年のエネルギー問題の解決に向け、省エネルギーで有望な機能性材料を合成することが求められています。ボールミルを用いたメカノケミカル反応は、ボール同士の衝突による機械応力によって非加熱で反応が進行するため、高温が必要な従来反応よりも環境負荷が小さく、注目されています。しかし、酸水素化物のメカノケミカル合成報告はほとんどなく、それどころか酸化物を含めたメカノケミカル反応の可否の指標すら明らかになっていませんでした。

2. 研究手法・成果

今回、研究グループは、 AO , AH_2 , B_2O_3 ($A = Ca, Sr, Ba, B = Sc, V, Cr, Y$) のメカノケミカル反応により $SrScO_2H$, $BaYO_2H$ という新しい酸水素化物を含む、6つの酸水素化物 ABO_2H の合成に成功しました。これまで、酸水素化物 ABO_2H の合成には高温高压 ($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$, > 5 万気圧) という非常に厳しい条件が用いてきましたが、室温、大気圧という極めて温和な条件で合成できました。さらに、従来手法では合成できなかった、許容因子*³が1から大きく離れた物質をメカノケミカル合成により得ることができました(図1)。これは、高压下で生じるイオン半径変化(圧縮)が抑制されることに起因し、大気圧下で酸水素化物を合成できる本手法の強みであるといえます。

加えて、一連の物質合成を通して、メカノケミカル反応の可否の指標を発見しました。従来手法で合成できた $SrCrO_2H$ がメカノケミカル反応では得られないことから、原料となる Cr_2O_3 の物理的・化学的・機械的特性を調べたところ、他の原料と比べてせん断弾性率(ずれにくさ)が極めて大きいことを発見しました。そこで、せん断弾性率とメカノケミカル反応の可否を比較したところ、その傾向をよく表すことができ(図2)、さらに、この傾向が酸化物合成にも適用可能であることを見出しました。せん断弾性率をメカノケミカル反応と結び付けた報告は初めてであり、今後の物質開発の新しい指針を生み出せると期待されます。

3. 波及効果、今後の予定

持続可能な水素社会の実現が急務となる中、水素の機能を引き出せる材料の創製は喫緊の課題です。そのためには、これまで開拓されてきた正電荷のプロトンを含む物質に加えて、負電荷のヒドリドを含む物質の開拓やその機能創製が重要であるといえます。本研究では、環境負荷が小さなメカノケミカル反応を用い、これまで合成できなかった酸水素化物を合成することに成功しました。さらに、メカノケミカル反応における普遍的な反応性の指標を発見しました。メカノケミカル反応を活用することで、新しい機能性材料の創製や水素社会の実現に寄与できることが期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究の一部は、科学研究費基金 特別推進研究「水素イオンセラミックス」(JP 22H04914)、科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 CREST「ヒドリド含有酸化物を活用した電気化学 CO₂還元」(JPMJCR20R2)、日本学術振興会 先端研究拠点事業「エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点」(JPJSCCA20200004)、日本学術振興会 科学研究費助成事業 特別研究員奨励費「高圧力環境における電気化学反応を用いた軽元素の格子内アニオン間結合の形成」(JP23KJ1151)の支援を受けました。放射光 X 線回折の実験は、SPring-8 BL02B2 と BL13XU のビームライン(課題番号 2022B0600, 2023B1894, 2023B1928)で実施しました。

<用語解説>

*1. アンモニア合成触媒 アンモニアは、窒素(N₂)と水素(H₂)の気体から合成される化学物質であり、肥料の原料や水素キャリアとして活用可能な化学産業の基幹物質です。しかし、窒素は極めて安定であるため、普通の条件下では簡単に反応しません。「アンモニア合成触媒」とは、このアンモニアの合成反応を助け、反応速度を上げるための物質のことを指します。様々な酸水素化物において、ヒドリドの高い活性により、効率的にアンモニアを生成できることが陰山グループをはじめとする国内外の研究者から報告されています。

*2. サイズ柔軟性 陰山グループではこれまでに、ヒドリド(H⁻)を含む層状の酸化物(酸水素化物)に対する圧力実験から、H⁻が極めて圧縮されやすいという性質を発見してきました。また、H⁻と組み合わせる他のイオンのサイズを系統的に変化させると、H⁻を囲む配位環境のサイズが柔軟に変化することも見出してきました。このようなH⁻の性質を「サイズ柔軟性」と呼んでいます。

*3. 許容因子 材料科学の分野で特に重要なペロブスカイト化合物 ABX_3 (A, B: 陽イオン, X: 陰イオン) は、構成イオン種のイオン半径に応じて、その構造をわずかに変化させて派生構造に変化できます。許容因子は、構成イオン種のイオン半径から算出される値であり、その値から精度よく構造を予測できます。許容因子 1 が理想的なペロブスカイト構造(立方晶)を表し、それから離れると派生構造に変化し、大きく離れるとペロブスカイト構造を形成できなくなります。

<研究者のコメント>

元々、新しい酸水素化物の合成に向けてメカノケミカル反応を始めました。最初は、ひたすら新物質の拡張を試みていたのですが、比較対象として合成した SrCrO₂H (既知物質) がなぜか合成できなかったところから研究の方向性が大きく変化し、最終的にはメカノケミカル反応に関する新たな指標の発見という発展を遂げました。一見するとネガティブな結果でも、実験結果は「価値のある事実」であるということに改めて感じました。(笹原)

<論文タイトルと著者>

タイトル: Mechanochemical Synthesis of Perovskite Oxyhydrides: Insights from Shear Modulus (ペロブスカイト酸水素化物のメカノケミカル合成: せん断弾性率からの洞察)

著者: Yuki Sasahara, Rina Terada, Hiroki Ubukata, Miho Asahi, Daichi Kato, Tatsuya Tsumori, Morito Namba, Zefeng Wei, Cédric Tassel, and Hiroshi Kageyama*

掲載誌: *Journal of the American Chemical Society* DOI: 10.1021/jacs.3c14087

<参考図表>

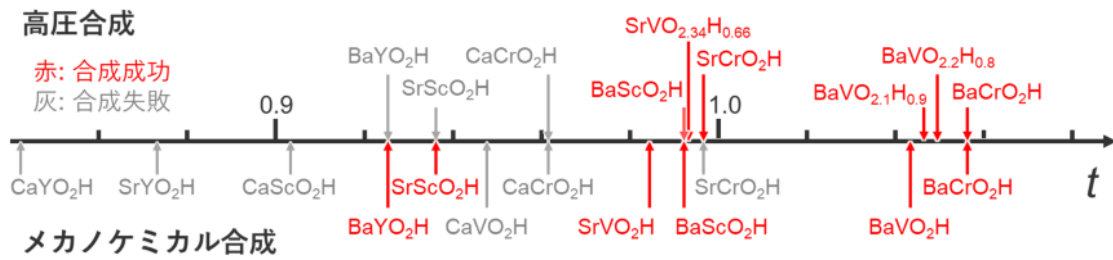
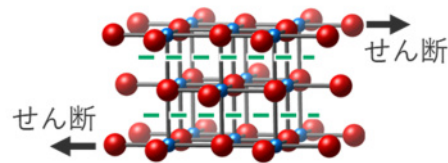


図1. 許容因子 (t) を関数とした、ペロブスカイト型酸水素化物 $ABO_{3-x}H_x$ の合成における高压合成 (上) とメカノケミカル合成 (下) の比較。赤で示した組成はペロブスカイト構造として合成に成功したもので、灰色で示した組成は合成できなかった (別の構造として合成、または未反応) ものです。従来の高压合成では $t = 0.99$ を超える組成でのみ合成できていたのに対し、メカノケミカル合成では $SrScO_2H$ ($t = 0.936$) や $BaYO_2H$ ($t = 0.925$) のような t が小さな領域まで合成域が広がっていることが分かります。これはメカノケミカル反応が大気圧下で行われることに起因していると考えています。

規格化せん断弾性率 (GPa)

A/B	Y	Sc	V	Cr
Ba	42	46	44	55
Sr	50	56	55	67
Ca	56	63	62	75

合成成功, 部分的に成功,
別構造, 未反応



せん断弾性率: せん断変形に必要な力
▶ 小さいほど、結合を切りやすい

図2. 原料 ($AO + AH_2 + B_2O_3$) の体積分率で規格化したせん断弾性率とせん断変形のイメージ。左の表からせん断弾性率が小さいときに反応が進行していることが分かります。せん断弾性率が小さいときに右図のような剪断変形が起こりやすく、これは言い換えるとせん断弾性率が小さいほど結合の切断 (緑の破線) の起こりやすいことを意味します。化学反応は既存の結合を切断し、新しい結合を作り出すプロセスであることから、メカノケミカル反応の起こりやすさと剪断弾性率が関係していることは妥当であると考えています。