

京都大学大学院 工学研究科 附属桂インテックセンター 水素の革新応用を目指したセラミックス材料の開発

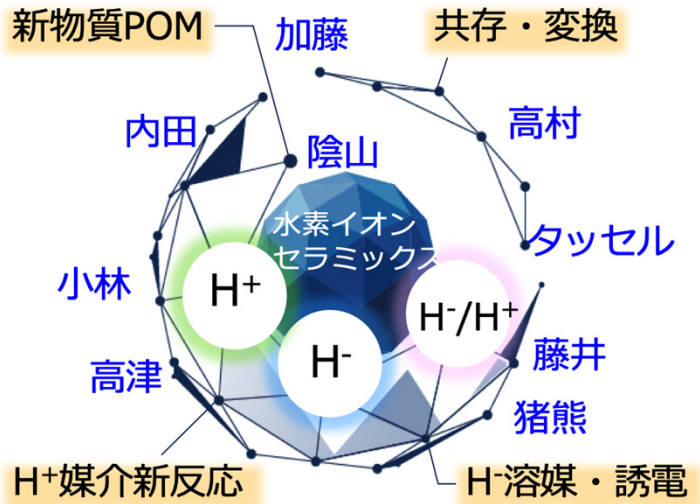
プロジェクト代表： 陰山 洋(物質エネルギー化学専攻)

本研究プロジェクトの目的と主要構成員

概要:

地球温暖化は年々深刻になり、人類が直面する喫緊の課題である。この問題解決には、クリーンな水素をエネルギー源とした新しい観点の材料開発や反応プロセスの技術革新が必要となっており、安定性・持続可能性の観点からは、酸化物をはじめとしたセラミックス材料を基盤とした研究開発は理想的である。しかし、従来の物質設計指針では良性的水素イオン(プロトン H^+ およびヒドリド H^-)の特性を十分に活かされていない。本研究では、研究代表者が代表をつとめた新学術領域研究「複合アニオン化合物の創成と新機能」の研究成果や、続き研究拠点形成事業「エネルギー変換を目指した複合アニオン国際研究拠点」での研究展開をさらに大きく発展させ、水素イオンを活用したセラミックス材料を新規開発し、セラミックス上での水素イオンの性質を最大限に活用した物理・化学変換を得ることが目的である。本研究の遂行によって、水素社会の早期実現に向けた材料設計の指針や様々な新スキームの創出を目指す。我々独自のテーマで「水素イオンセラミックス」という新たな分野を開拓し、水素に関わる材料・エネルギー開発分野の発展に貢献するのが目標である。

陰山 洋(京都大学工学研究科)	内田 さやか(東京大学大学院総合文化研究科)
松井 敏明(京都大学工学研究科)	稲熊 泰英(北海道大学工学研究科)
宮崎 晃平(京都大学工学研究科)	高村 仁(東北大学工学研究科)
セドリック タッセル(京都大学工学研究科)	小林 俊介(一般財団法人フラインセラミックスセンター)
高津 浩(京都大学工学研究科)	藤井 進(大阪大学工学研究科)
加藤 大地(京都大学工学研究科)	
野平 俊之(京都大学エネルギー理工学研究所)	



令和7年度の研究活動及び主な成果

In preparation 鉄系として初の酸水素化物を合成

ペロブスカイト酸化物のCaH₂還元

酸水素化物を形成可能な遷移元素

	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
4d	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt

□ 既報 ■ 本研究

今回合成した新物質
 ・ BaFe_{0.5}Ta_{0.5}O_{2.75}H_{0.3}
 ・ BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O_{2.75}H_{0.3}
 ・ Ba_{0.5}La_{0.5}Fe_{0.5}Hf_{0.5}O_{2.75}H_{0.2}

還元特性の非対称性 → Fe-H結合の安定化

これまで未踏だった鉄-水素結合を有する酸水素化物の合成に初めて成功しました。これまで、V, Ti, Co, Ruなどを含まない酸水素化物が合成されてきましたが、資源としての豊富さにもかかわらず、Fe系酸化物はSiFeO₂のような酸素欠損のみを形成し、酸水素化物は形成されていませんでした。逆にTa, Nb, Hfといった還元できないカチオンを含む酸化物は、酸素/水素交換反応が生じず、酸水素化物を形成しないことが知られていました。本研究では、Feをこのような高原子価カチオンと組み合わせることによって、これら二つの制約を同時に克服できることを示し、Fe, Ta, Nb, Hfを含む酸水素化物の合成に成功しました。

In preparation 水素結合による極性創発と特異な同位体効果

large degeneracy via NH₄⁺ ordering
polar distortion

重水素で T_c減少
(ND₄)Mn₂Cl₇

(NH₄)Mn₂Cl₇ T_c

Aサイトに NH₄⁺ を含む新しい層状ペロブスカイト(NH₄)₂Mn₂Cl₇を合成し、特異な構造相転移を見出しました。この物質では、NH₄⁺の多重配向に由来する構造不安定性が、極性の発現の鍵となっています。さらに、重水素化(ND₄⁺)によって相転移温度が低下するという、従来の常識に反する挙動を示すことを見出しました。

In preparation 新しいhydride-nitride; 幻の超伝導体とも関係

室温超伝導(高圧)がLu-N-H系で実現と報告されて後に撤回

Nature, 2023, 615, 244-250.

✓ 高圧での新規La-N-H系の合成に成功
✓ 常圧で水素を挿入し、電子伝導性を制御

水素化物は高圧下で高い超伝導転移温度を示すことから注目されています。Lu-N-H系物質による室温超伝導の報告は撤回されましたが、窒素と水素を含む材料が特異な電子的性質を示す可能性は依然として重要です。本研究では、高圧下で水素と窒素を含む新しいランタン系層状材料を合成しました。この物質は水素が不足した状態で安定し、水素の空気に後から水素を取り込むことで、電気的性質が金属的状态から半導体的状態へと変化します。高圧合成と合成後処理を組み合わせた本手法は、水素系電子材料設計の有効なアプローチを示しています。

JMCA 2025 「vapor hydroxidation」による酸水素化物の合成

高温・高濃度の水蒸気処理 (Vapor hydroxidation法)

80 vol% water vapor 500°C

前駆体 Ba₂In₂O₅ 新規酸水素化物 (Ba₂O₂(OH)₂als₂In₂O₅)

特異な「ミスフィット」層構造

高温までプロトンが安定

乾燥Ar下、500°CでもH⁺伝導 (5 × 10⁻⁴ S cm⁻¹)

本研究では、酸水素化物の合成法「vapor hydroxidation」を独自開発し、新規酸水素化物を発見しました。合成法のポイントは、異なる500°C以上、水蒸気80~100体積%で直接水素化物化することです。この水蒸気濃度は室温飽和水蒸気の30倍以上であり、高温高濃度水蒸気雰囲気のみ安定に存在する新物質・新材料の発見を狙うことができます。今回見出したのは、バリウム水素化物層とインジウム酸化物層が積層したユニークな結晶構造の新規酸水素化物晶構造を持っており、プロトン伝導体として特異な挙動を示すことが明らかになりました。