

2014 年 3 月 25 日

広報センター長 大谷 清

固体中の「負の水素」H⁻イオンの検出法を確立 —材料の隠れた主役をあぶりだす—

【要 点】

- NMR の化学シフトによる水素の電荷状態の判別法の問題点を明らかにし是正法を提唱
- 水酸アパタイトを水素処理すると H⁻イオンが OH⁻の代わりに取り込まれることを立証
- 最もありふれた不純物である水素の役割の解明に有効なツール

【概要】

東京工業大学応用セラミックス研究所セキュアマテリアル研究センターの林克郎准教授、同元素戦略センターの細野秀雄教授らの研究グループは、固体中に生成される「マイナスの電荷をもった水素」（水素化物 H⁻イオン、用語 1）を、核磁気共鳴法（NMR、用語 2）計測だけで簡単に特定する手法の確立に成功した。NMR による観測限界を、物質中の水素の周りの空間の大きさと対応付ければ補正できるという発見により実現した。これを用い、歯や骨を構成する物質であるアパタイト（用語 3）中にも H⁻イオンが生成することを世界で初めて実証した。

同グループは、これまでも鉄系超伝導体の転移温度向上やセメント材料を母体とした透明導電膜を得るために固体材料中の H⁻の研究に取り組んできた。しかし実際には H⁻の存在を証明するには大規模な研究施設での実験や、多数の間接的な実験証拠を積み重ねる必要があり、多大な労力を要していた。今回、未知の H⁻を明らかにする有効な手法を確立したことによって、H⁻イオンを含む新しい機能性材料の開発が加速されると期待される。

この研究成果は 24 日発行の英国の科学誌「ネイチャー・コミュニケーション (Nature Communications)」に掲載された。

●研究の背景

水素化物イオン (H^- イオン) は、比較的特殊な存在と考えられていたが、近年いろいろな物質中に存在し、材料の電気特性などの物性に影響を与えることが分かってきた。これまで同研究グループは鉄系超伝導体で、酸素イオン O^{2-} のサイトを H^- イオンで置き換えることにより、材料中の電子濃度を飛躍的に増加させて、超伝導の新しい性質の解明と超伝導転移温度の向上に取り組んできた。またマイエナイト (用語 4) と呼ばれるセメント鉱物に H^- イオンをわずかに導入することで、紫外線に感応して電気伝導度を 10 桁以上も変化させることができ、機能性透明導電膜として応用できることを報告した。

しかし、無機材料中での軽い水素の存在や電荷の状態を評価することは一般に難しく、大規模な研究施設での実験を要することや、多数の間接的な実験証拠を積み重ねる必要などがあった。水素を評価する最も有力で普及している手法は NMR 法であり、病院での精密検査でなじみのある MRI も同様の原理を利用している。ところが、 H^- が存在すると確証が得られている材料であっても、NMR 法を用いると、むしろ正の電荷を持つ H^+ と解釈される結果が報告されることが多く、無機固体材料分野での一つの謎とされてきた。

●研究内容と成果

同研究グループは、上記のセメント「マイエナイト」とその派生材料中に H^- と H^+ の状態の水素を精密に作り分け、NMR 法によって化学シフト (用語 5) と呼ばれる元素の化学状態を反映する値を評価した。従来の基準に従うと、観測された結果はやはり「 H^- 」は H^+ であると判定され、さらに H^+ はむしろ H^- と判定されるようなあべこべな結果であった。英国ロンドン大学の物性理論グループとの共同研究により、これらの観測結果を第一原理計算 (用語 6) で再現できることを確認したうえで、物質中の局所モデルを用いた理論計算を行うことで、上記のあべこべな結果の原因を特定することができた (図 1, 図 2 参照)。

結論として、NMR 法を用いると、 H^- イオンは金属酸化物中で水酸基を形成する H^+ と、一見すると同様の結果を示すことが確認された。また H^- と H^+ は、それらが取り込まれる局所的な空間の寸法に依存して化学シフトが系統的に変化することが分かり、これらの依存性から H^- と H^+ が容易に判別できることが分かった。

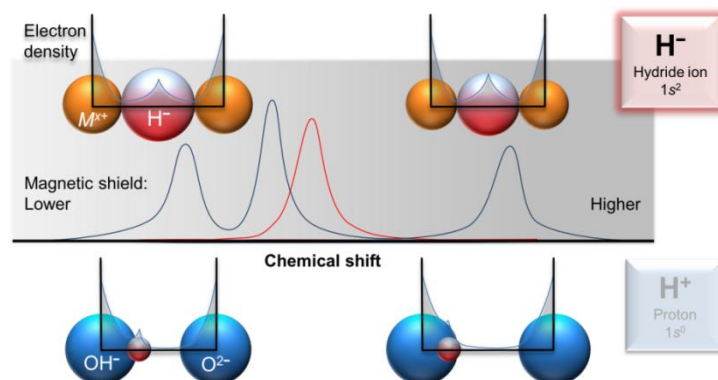


図 1. 水素が取り込まれる空間と NMR の化学シフト。化学シフトは水素の原子核の位置での電子の密度を反映する。

マイエナイト結晶

水素近傍の空間の大きさを評価

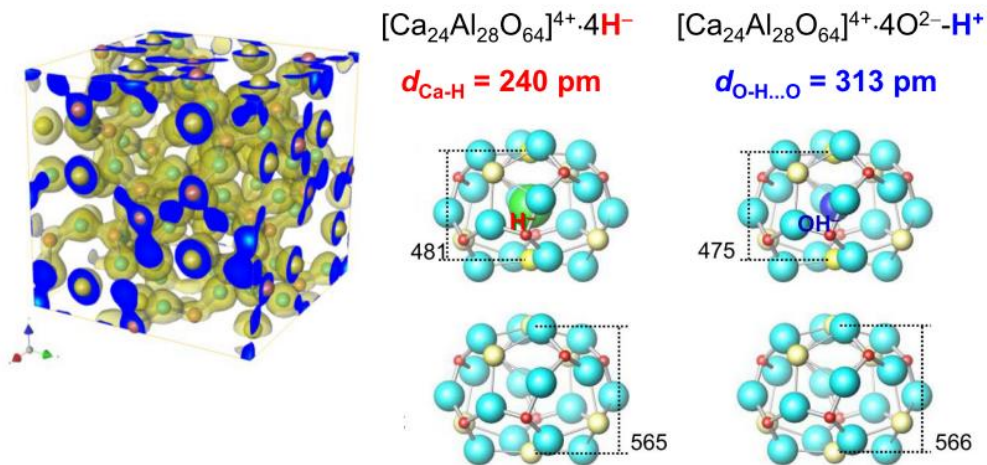


図2. X線回折で評価したマイエナイト中の水素が取り込まれる空間

上記の知見を用いて、研究グループではアパタイト中に人工的に H^- を生成させ、NMR法でその存在を証明することに成功した(図3)。アパタイトはリン酸カルシウム系の物質で、歯や骨を構成するほか、天然鉱物や吸着剤などの機能材料として知られる。アパタイト中での H^- の生成は世界で初めてであり、新しい機能材料としても期待できる。また今回、証明に成功した H^- の濃度は0.1%程度であり、同手法のみが有効な検出・定量法であった。

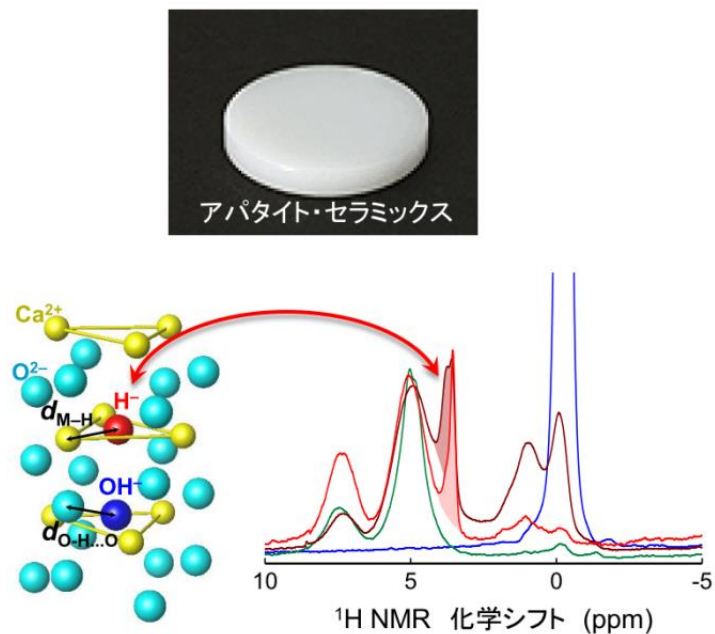


図3 アパタイトセラミックスと H^- イオンが取り込まれた局所構造。
赤く塗った信号以外は種々の状態の $\text{H}^+(\text{OH})$ に起因する。

●今後の展開

今回の研究により固体中の未知の H を同定できる有効な手法が確立された。これによって、含 H 新材料の開拓が加速されるものと期待される。東京工業大学元素戦略研究センターにおいても、H をはじめとした水素の力を利用した電子材料の開拓に取り組んでいく。

【用語説明】

- (1) 水素化物イオン：水素は物質中で H^+ の状態を取りやすく酸素と結合したものが水酸基 OH^- である。一方で、アルカリ金属やアルカリ土類金属と水素は安定な化合物(化学的には極めて活性)を形成し、その際は、水素化物イオン(H^-)の状態を取る。これと類似した状態の水素が多くの酸化物や複合陰イオン化合物中に導入できる事が近年明らかになってきた。このように水素は正負両方の性質をもつことから、周期表の中央に配置することが一部の化学者から提案されている。
- (2) 核磁気共鳴法(NMR)：元素の原子核の多くは小さな磁石とみなすことができ、磁場中でマイクロ波と共鳴を起こす。化学結合状態などに依存する共鳴信号の出現位置の変化が化学シフトであり、物質を分析・同定する有力かつ汎用的な手段となっている。核磁気共鳴をコンピューター断層撮影法に応用した方法が核磁気共鳴画像法 (MRI) であり、生体内の情報を画像にすることができる。
- (3) アパタイト：カルシウムとリンを 5:3 の割合で含む酸化物結晶。結晶中の特定の位置に F^- , OH^- 等の種々の陰イオンを取り込むことができる。 OH^- を取り込んだ水酸化アパタイトのセラミックスは歯科医療でのデンタルインプラントの原料、人工骨の原料、コーティング剤としても使用されている。
- (4) マイエナイト：速硬性セメントや耐火物として用いられるアルミナセメント中に含まれる結晶相の一つ。カルシウムとアルミニウムを 6:7 の比率で有する酸化物であり、陰イオンを取り込む籠構造を持つことが特徴である。 H^- , OH^- の他、 F^- 、 Cl^- 、活性酸素種 O^- , O_2^- 等を取り込むことができ、取り込んだ化学種に応じて異なる物性を発揮させることができる。陰イオンの代わりに籠構造内に電子そのものを取り込んだものがエレクトライド(電子化物)であり、研究グループは、エレクトライドが電子放出・注入電極のほか、アンモニア合成触媒担体として有効であることをこれまでに示してきた。
- (5) NMR の化学シフト：核磁気共鳴法(NMR)欄参照。
- (6) 第一原理計算：量子力学に則り、構成元素やそれらの基本的な配置のみの情報から、物質の電子状態や、これに起因する物性を計算機によって求める手法。原則的に、実験結果や経験則に依らないことを前提としている。実物質の物性の理解や、実験が困難な状況を仮想的に実現するために有効であるほか、近年では、第一原理計算により系統的に獲得した大量のデータから、有望な候補物質を探し出す手法への展開がなされている。

【掲載雑誌名、論文名および著者名】

論文名 : Hydride ions in oxide hosts hidden by hydroxide ions

(水酸化物イオンに隠された酸化物母体中の水素化物イオン)

雑誌名 : Nature Communications

著者 : Katruro Hayashi, Peter V. Sushko, Yasuhiro Hashimoto, Alexander L. Shluger, Hideo Hosono (林 克郎, ピーター=スシコ, 橋本 康博, アレクサンダー=シュルガー, 細野 秀雄)

DOI: 10.1038/ncomms4515

【研究のスポンサー】

文部科学省 元素戦略プロジェクト 拠点形成型 (電子材料領域)

【研究内容に関するお問い合わせ】

細野 秀雄 (ほその ひでお)

東京工業大学 フロンティア研究機構 教授 / 元素戦略研究センター長

E-mail: hosono@ msl.titech.ac.jp

林 克郎 (はやし かつろう)

東京工業大学 応用セラミックス研究所附属セキュアマテリアル研究センター 准教授

(2014 年 4 月 1 日より 九州大学 工学研究院 応用化学部門 教授)

E-mail: k-hayashi@lucid.msl.titech.ac.jp