

脱水を伴う新しい還元反応の発見

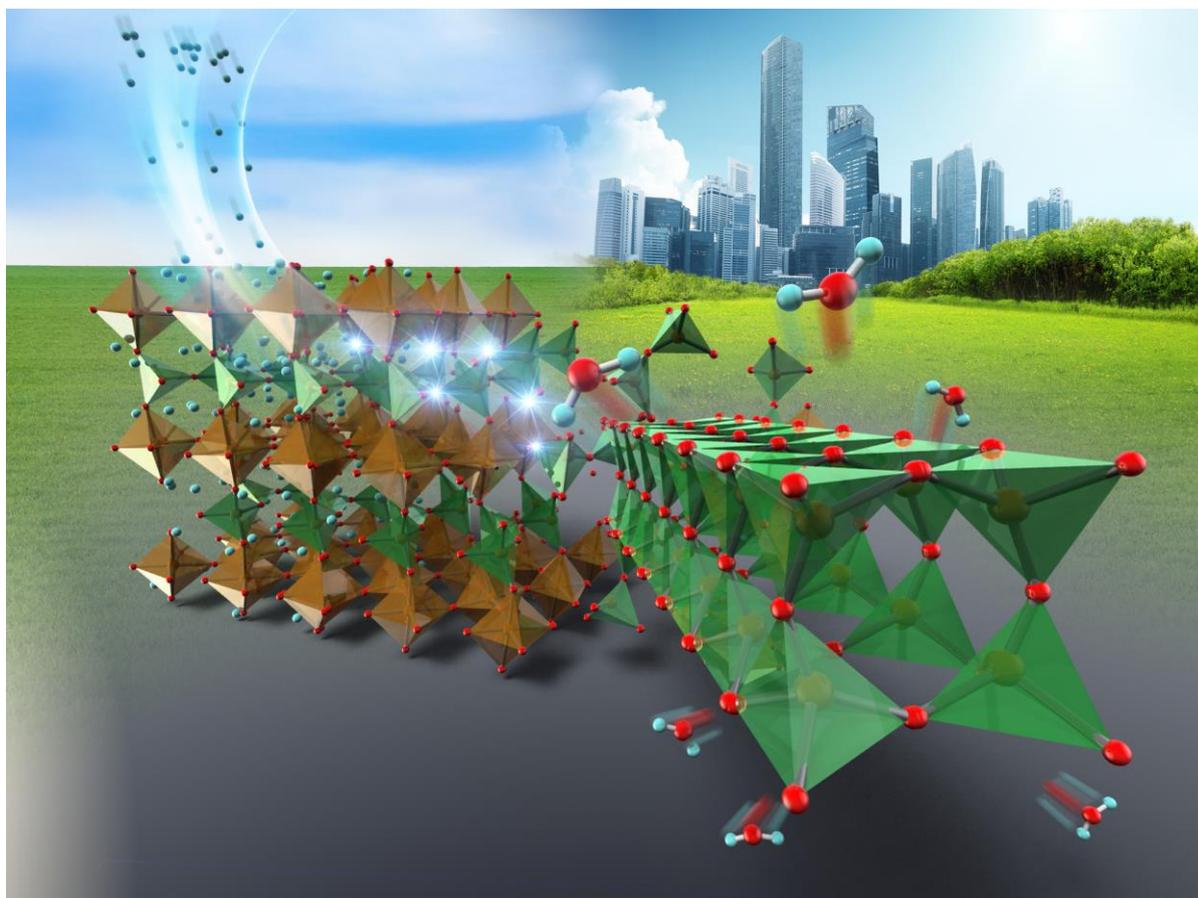
－電気化学反応と脱水反応を組み合わせた新しい機能性材料の開拓－

概要

脱水は、体内の水分が汗となって放出されたり、石膏の硬化プロセスでおこったりと私達にとって身近な反応です。有機化学でもアルコールの脱水反応など、多くの反応に脱水が伴っています。

京都大学大学院工学研究科の Hao-Bo Li 特定助教、高津浩講師、陰山洋教授と一般財団法人ファインセラミックスセンター（JFCC）の小林俊介上級研究員らの研究グループは、脱水反応を、電気化学反応と組み合わせることで、コバルト酸化物中の酸素を大量に取り除き、チューブ型の構造をえることに成功しました。本反応は、酸素を取り除く還元反応として従来知られている手法よりも強力であるだけでなく、副産物は水だけしか生じません。今後は、この簡便な手法が様々な酸化物に適用され、新しい機能性材料が得られることが期待できます。

本成果は、2021年10月14日に国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」のオンライン版に掲載されました。



1. 背景

人の体温はいろいろな作用で一定に保たれていますが、その中で最も大事なものは皮膚の表面からの汗（水分）の蒸発によるものです。このように、脱水は、私達の生体機能を保つ上でも欠かせない反応プロセスであり、他にもアルコールからエーテルを合成するような単純な有機反応にも関係しています。無機物に目を移してみると、脱水反応は、例えば、私達の先祖が土器や陶器をつくる際に、粘土を成形し焼き固めるというプロセスにもみられます。2020年にミッションを成功させた小惑星探査機「はやぶさ2」から、地球近傍小惑星リュウグウでは予想外に水分が少なく、その表面の物質は加熱脱水を経た炭素質コンドライトという物質になっている可能性が示されています。

一方、酸化物は、磁石、電池、触媒、超伝導など様々な性質を示します。興味深いことに、このような酸化物の機能性は、酸素量をうまく制御することで発現することができます。例えば、銅酸化物高温超伝導体^{*1}である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ では、酸素量（ $7-x$ ）を調整することで超伝導の転移温度を大きく変化させることができます。酸化物の酸素量を制御するためには、高温での合成時にガス雰囲気調整する手法などが主流でしたが、近年では、 CaH_2 などの金属水素化物を用いた低温トポケミカル反応^{*2}が最強の還元反応であることが同グループによって報告されています（図1）。

2. 研究手法・成果

今回、研究グループは、酸化物 $\text{SrCoO}_{2.5}$ に電気化学的にプロトン（ H^+ ）を挿入したのち、昇温脱水によって、新物質 SrCoO_2 を得ることに成功しました（図2）。ここで、コバルトの価数は、出発物質 $\text{SrCoO}_{2.5}$ の3価から反応物 SrCoO_2 の2価に還元されているため、同手法が強力な還元反応といえます。なお、 SrCoO_2 は、従来最強還元剤として知られていた金属水素化物では得ることはできません。

この新しい還元反応の鍵となったのは、プロトン化された中間体 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ の存在です（図2中央）。 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ では、プロトン化に伴って CoO_6 八面体が著しく歪んで不安定化します。このため、昇温脱水によって、結晶格子中の酸素の引き抜き、安定な水（ H_2O ）として脱水させることが可能になったと考えられます（図2右）。

本研究の中で、もうひとつ重要な点は、薄膜試料の構造解析に最新鋭の電子顕微鏡と理論計算を組合せて行ったことです。具体的には、JFCCの高分解能走査型透過電子顕微鏡法^{*3}の観察から原子の並び方を丹念に調べると共に、理論計算による構造推定を行い、50個以上ある可能性の中から、実験に最も適合するものを決定することに成功しました（図3）。この結果は、脱水の反応過程で行った、「その場観測（in-situ）」のX線吸収分光法（XAS）^{*4}の実験結果とも符合しています。すなわち、電気化学的にプロトン化した後の $\text{HSrCoO}_{2.5}$ を昇温脱水すると、八面体構造を反映したXASスペクトルは消失し、四面体構造を反映したXASスペクトルのみになることが明らかになりました（図4）。また、同実験により、Coの価数状態は脱水前後で変化せず、Coの還元反応はプロトン化過程のみで起きることが分かりました（図4）。

これまでに、 ABO_2 の組成をもつペロブスカイト関連化合物（Aはアルカリ土類金属イオン、Bは遷移金属イオン）では、Bサイトに鉄Fe、銅Cu、ニッケルNiのものしかその存在が知られていませんでした。よって、今回、プロトン化したのちに脱水反応を起こす新しい還元反応のプロセスにより、コバルトCoの新しいバリエーションが得られたことは非常に興味深く、重要な成果です。この脱水反応による新しい還元反応は、今後の酸化物機能性材料の開発に役立つ新しい方法になると期待されます。

3. 波及効果、今後の予定

酸化物薄膜に対して電場とイオン液体を用いてプロトン挿入する研究は、現在、世界中で精力的に研究が行われています。しかし、本研究のようにプロトン化材料を前駆体として脱水反応を行い、低酸素組成の新しい酸化物を合成するという着想の研究はありませんでした。すなわち、本研究によって、プロトン化後の脱水反応が、酸化物から酸素イオンを大量に取り除くことができる、強力な還元反応になることをはじめて発見しました。よって、今後は、この手法を使って新しい酸化物機能性材料を開拓することが期待できます。例えば、応用面では、水素貯蔵材料の開発などへの展開が考えられます。また、今回、新しく得られた SrCoO₂ という化合物は、四本脚スピントラップ構造^{*5} という特異な結晶構造を持ちます。このような構造は、銅酸化物高温超伝導体の発見以来、物性物理学の領域で注目されてきた「梯子構造」と類似性があります。よって、新奇な量子磁気状態や超伝導が創発する舞台となる可能性も期待され、今後の実験・理論的研究展開が興味深いものになると考えられます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省科学研究費助成事業 新学術領域研究「複合アニオン化合物の創製と新機能」、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」、JSPS 特別研究員奨励費「電界を用いた複合アニオン化合物および還元酸化物のイオン制御」、科学研究費補助金 (JP21K18196)、学術変革領域研究 (JP21H05561)、村田学術振興財団、宇部興産学術振興財団、中部電気利用基礎研究振興財団、増屋記念基礎研究振興財団の支援を受けました。XAS の実験は、SPring-8 BL25SU ビームライン (課題番号 2020A1092、2020A2143、2021A1122) で実施しました。理論計算は南開大学の Wang Wei-Hua 教授と共同研究で行いました。

<用語解説>

*1. 銅酸化物高温超伝導体

CuO₂ の平面構造を基本とする層状構造の高温超伝導体。1986 年に、La-Sr-Cu-O の組成からなるものが約 30 ケルビン (−243°C) の超伝導体になることが発見されました。常温よりも随分低い温度と思われるかもしれませんが、当時の常識を覆す大発見でした。これを機に、世界中で超伝導に関する研究が大きく躍進しました。

*2. 低温トポケミカル反応

化合物の骨格構造を保ったままイオンを脱離・挿入・交換する反応で、イオン交換反応の一種。例えば、人類が行ってきた水浄化もイオン交換反応を利用しています。また、研究グループの陰山教授らは、金属水素化物を用いた低温トポケミカル反応を用いることで、地球上にありふれた鉄からなる SrFeO_{3-x} (0 < x < 0.5) という酸化物から、酸素イオンを多量に取り除き、長年不安定と考えられてきた鉄の平面四配位構造をもつ SrFeO₂ という新物質を合成できること (Nature **450**, 1062 (2007).) や、電子機器に広く使われるチタン酸バリウム BaTiO₃ に大量のヒドリド (H⁻, マイナス電荷の水素イオン) を固溶させられること (Nature Materials **11**, 507 (2012).) 等を見出しています。

*3. 走査型透過電子顕微鏡法

0.1 nm 以下にまで収束した電子プローブを試料に照射・走査し、原子による散乱を利用して原子像を取得する手法。試料は 50 nm またはそれ以下の厚さの薄片にして観察します。本研究では薄片化試料の

最終工程を冷却イオン研磨法により特殊加工を行い観察できるようにしました。

*4. X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)

物質の電子状態や局所構造を調べることができる手法です。例えば、物質にあるエネルギーの X 線を照射し、その吸収スペクトルを調べると、目的元素 (例えば Co など) の価数や、その元素の周辺に配位する酸素イオン等の配置 (例えば、八面体型なのか四面体型なのか等) についての実験情報を得ることができます。

*5. N 本脚スピントューブ

梯子 (ラダー) は二本の縦木に横木を一定間隔でつなげたものですが、縦木と横木のつなぎ目に磁石のもととなる「スピン」をもつ元素 (例えば、コバルト Co など) を配置したものを「スピントラダー」と呼びます。そして、このようなスピントラダーを立体的につなぎあわせてチューブ状にしたものが「スピントューブ」です。例えば、 $N=4$ の四本脚スピントューブの構造は、図 3(c) のような構造になります。スピントラダーでは、梯子の脚 (例えば、梯子をひとつずつ横方向につなげて二次元的な平面を作っていた時の横方向の横木) の本数 N の違いから、スピングャップと呼ばれる状態があるものとならないものになり性質をかえてしまいます。このため、物性物理学の研究分野で興味をもたれて研究されてきました。また、1992 年には偶数脚スピントラダーでは高温超伝導になる可能性が理論的に指摘され、実験・理論の両面で注目を集めて研究されています。スピントラダーは、銅酸化物高温超伝導体の CuO_2 平面のような 2 次元正方格子と 1 次元鎖を結ぶ「中間の格子系 (1.5 次元格子)」であることから大きな注目を集めてきました。一方、スピントューブでは、 N が奇数でも偶数でもフラストレーションの効果によってスピングャップが開くことが知られています。また、電荷キャリアを導入すると超伝導が発現する可能性も指摘されています。これまでに奇数本のスピントューブは CsCrF_4 などの物質がいくつか知られてきましたが、偶数本の物質はほとんど例が知られてきませんでした。今回の SrCoO_2 は、正にこの偶数本脚のスピントューブと言えます。

<研究者のコメント>

脱水反応は、生化学反応や単純な有機反応にもみられる一般的な反応ですが、電場を用いた酸化物への電気化学的プロトン化反応と組み合わせることで、全く新しい物質を開発できたのは、本研究の一番のアピールポイントです。私達のような基礎研究者は、浜辺を歩きながら綺麗な貝殻を探す子供みたいな心を持ち続けられれば、ついには大きな発見に出会えるのかもしれない。それこそが基礎研究の魅力と考えます。

<論文タイトルと著者>

タイトル : Dehydration of electrochemically protonated oxide: SrCoO_2 with square spin tubes (電気化学的にプロトン化された酸化物への脱水反応 : 正方スピントューブ構造をもつ SrCoO_2)

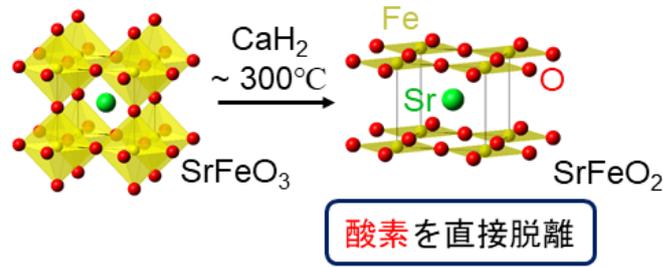
著者 : Hao-Bo Li, Shunsuke Kobayashi, Chengchao Zhong, Morito Namba, Yu Cao, Daichi Kato, Yoshinori Kotani, Qianmei Lin, Maokun Wu, Wei-Hua Wang, Masaki Kobayashi, Koji Fujita, Cédric Tassel, Takahito Terashima, Akihide Kuwabara, Yoji Kobayashi, Hiroshi Takatsu*, Hiroshi Kageyama*

掲載誌 : Journal of the American Chemical Society

DOI : 10.1021/jacs.1c07043

<参考図表>

低温トポケミカル反応



Nature **450**, 1062 (2007).

図 1: 金属水素化物を用いた還元反応（低温トポケミカル反応）の例。酸素イオンを"1 段階"で直接引き抜くのが通常の還元反応です。

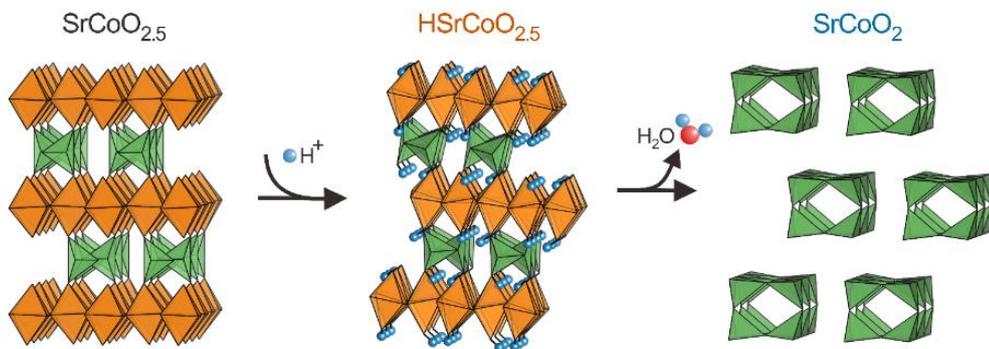


図 2: 本研究で見出した脱水反応を用いた新しい還元反応プロセス。電場とイオン液体を用いた酸化物へのプロトン化→脱水反応が強力な還元反応になることを見出しました。すなわち、プロトンを挿入し、その後、脱水により多量の酸素を引き抜くという"2 段階"の反応プロセスがこの新しい還元反応です。本手法により、新物質 SrCoO_2 の合成に成功しました。

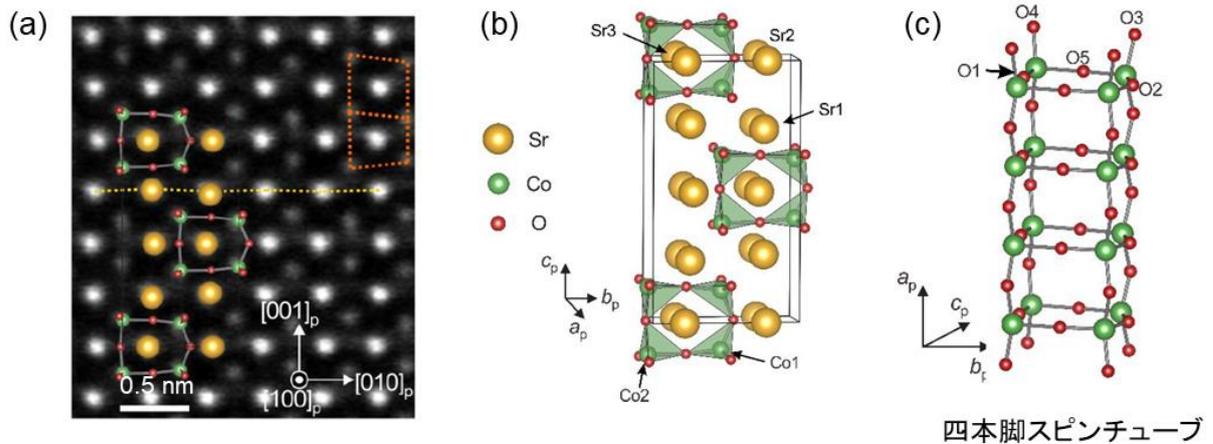


図 3: (a) 高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 法による高分解能の構造解析と、(b) 理論計算による構造推定から得られた SrCoO_2 の結晶構造。(c) SrCoO_2 の四本脚スピントューブ構造

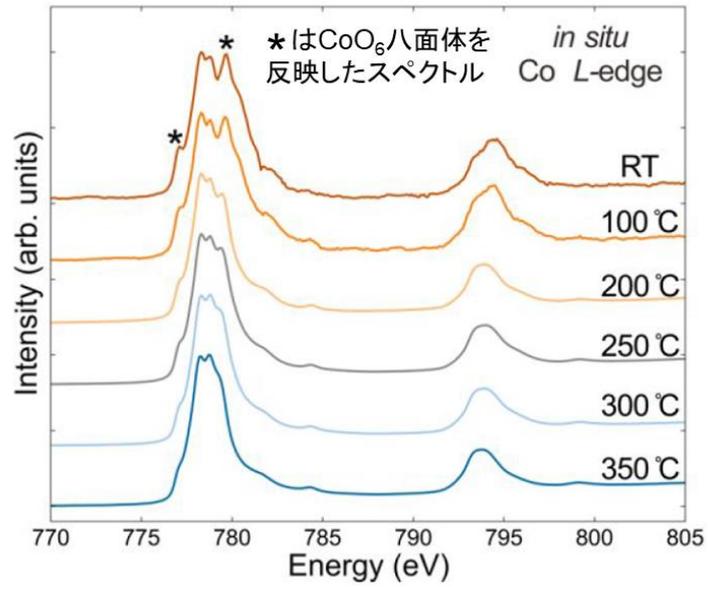


図 4: プロトン化したコバルト酸化物 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ の脱水の反応過程における”その場”XAS 測定のスเปクトル変化。