

## LiNH<sub>2</sub> 高压相の構造 Crystal structures of high-pressure phases in LiNH<sub>2</sub>

山脇 浩<sup>1,\*</sup>, 藤久 裕司<sup>1</sup>, 後藤 義人<sup>1</sup>, 中野 智志<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(独)産業技術総合研究所、〒305-8565 つくば市東 1-1-1

<sup>2</sup>(独)物質・材料研究機構、〒305-0044 つくば市並木 1-1

Hiroshi Yamawaki<sup>1,\*</sup>, Hiroshi Fujihisa<sup>1</sup>, Yoshito Gotoh and Satoshi Nakano<sup>2</sup>

<sup>1</sup>AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8565, Japan

<sup>2</sup>NIMS, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

### 1 はじめに

Li 系錯体水素化物は、水素貯蔵物質や Li イオン伝導体として興味を持たれている。我々は Li 系錯体水素化物の温度-圧力により出現する様々な結晶相の構造と そのイオン伝導度の相関関係を明らかにすることを目標としている。LiNH<sub>2</sub> 単体については、8~14 GPa で高压相 (III 相) の出現がラマンスペクトル[2]や粉末 X 線回折測定[3]により報告されている。我々は、この転移領域の狭い範囲で もう一つの高圧相 (II 相) が出現することを以前見出していた。今回、粉末 X 線回折測定とその解析により、高压中間相 (II 相) の構造モデルを求めることができた[4]。また、III 相の構造モデルについても検討した。

### 2 実験

試料は市販の LiNH<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, >95%)を用いた。圧力発生にはダイヤモンドアンビル・セル (キュレット径 0.4-0.5 mm) を使い、ガスケット (spring steel) に穴をあけて試料部 (0.15 mm φ) とした。サンプリングはグローブボックス (dry air or Ar) 中で行った。圧力はルビー蛍光法で求めた。粉末 X 線回折測定は、KEK PF, BL-18C において、20 keV の X 線を用いて室温下で圧力媒体無しで測定した。

ソフトウェア IPAnalyzer, PIP を用いて intensity-2θ の一次元データに変換後、Accelrys, Inc. の Materials Studio (Reflex, Castep) により解析した。

### 3 結果および考察

我々は以前 LiNH<sub>2</sub> が 10 GPa で I 相からの相転移を起こし、II 相が出現することを見出したが、存在する圧力範囲が狭く、得られた粉末 X 線回折パターンは、I 相と II 相の混相状態であった。今回、約 10 GPa の LiNH<sub>2</sub> を電気オープン中 100°C アニール処理することで、この中間高压相 (II 相) の単相の粉末 X 線回折パターンを得ることができた (図 1)。

LiNH<sub>2</sub> は理論計算から高压下での *Fddd* 構造の中間相の出現が予測されていたが、今回得られた II 相の粉末 X 線パターンは *Fddd* 構造モデルでは合わず、その格子がわずかに傾いた単斜晶格子を有する *C2/c* 構造モデルがよく実測と一致した。*C2/c* 構造モデルに対して DFT 計算により求めたエンタルピーも他のモデルより低く、赤外スペクトル・シミュレーションも実測のデータをよく再現した。

高压 III 相に関しては、理論予測されたものを含めいくつかの候補構造に対してエンタルピーの計算と X 線回折パターンのシミュレーションをしてみると *Pccn* 構造が一番妥当であった。ただし、実測の赤外ピークの圧力依存性を赤外スペクトル・シミュレーションにより再現するには至っていない。

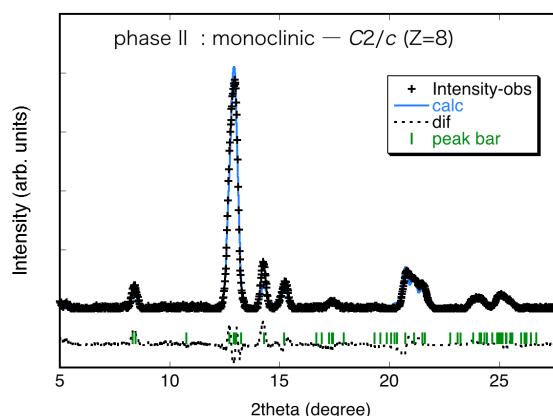


図 1 : LiNH<sub>2</sub> II 相の粉末 X 線回折パターン

### 4 まとめ

錯体水素化物 LiNH<sub>2</sub> は、10 GPa で I 相からの相転移し、II 相が出現する。II 相は単斜晶 *C2/c* 構造であると考えられ、DFT 計算の結果もこれを支持する。II 相からの相転移により出現する III 相については、*Pccn* 構造モデルが粉末 X 線回折パターンをよく再現し有力な候補である。

### 謝辞

本研究は文部科学省の科研費(22550185)の助成を得た。

### 参考文献

- [1] M. Matuo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16389 (2009).
- [2] R.S. Chellappa *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10785 (2007).
- [3] X. Huang *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 9744 (2012).
- [4] H. Yamawaki *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **118**, 9991 (2014). [dx.doi.org/10.1021/jp505133q]

\* h.yamawaki@aist.go.jp