

# 高温高压下におけるアンモニアボランの構造変化と反応相図 Structural changes and reaction diagram of ammonia borane under high-pressure and high-temperature

中野智志<sup>1\*</sup>, 藤久裕司<sup>2</sup>, 山脇浩<sup>2</sup>, 後藤義人<sup>2</sup>, 亀卦川卓美<sup>3</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

<sup>2</sup>産業技術総合研究所物質計測標準研究部門, 〒305-8565 つくば市東 1-1-1

<sup>3</sup>放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Satoshi Nakano<sup>1\*</sup>, Hiroshi Fujihisa<sup>2</sup>, Hiroshi Yamawaki<sup>2</sup>, Yoshito Gotoh<sup>2</sup> and Takumi Kikegawa<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

<sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8568, Japan

<sup>1</sup>Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

## 1 はじめに

アンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) は、高い水素密度 (19.6 wt%, 145 gH/L) を有する分子性固体で、軽元素水素化物の中では例外的に大気中で安定である。そのため、新規水素貯蔵物質として注目され、様々な条件での構造・物性など基礎研究や、分解・生成による水素吸脱反応など、広範に研究が行われている。その構造安定性と反応の特徴を生んでいるのが、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子間の二水素結合である。B 原子に結合した水素と N 原子に結合した水素は、それぞれ  $\delta^-$  と  $\delta^+$  のチャージを生じ、それが相互に結合を形成するため、水素間距離は水素の Van der Waals 半径の 2 倍 (2.4 Å) よりも短い。水素の放出などアンモニアボランの反応ダイナミクスを明らかにするには、この特徴的な二水素結合の理解が不可欠である。

本研究は、高温高压下でのアンモニアボランの構造変化と反応相図を明らかにするとともに、各構造中の二水素結合の状態を比較するため、各相の結晶構造を明らかにすることを目的に行った。

## 2 実験方法

市販の  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  粉末 (Sigma-Aldrich, 97%) をダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) に導入し、KEK-PF BL-18C (E = 20 keV) および AR-NE1 (E = 30 keV) において、室温高压および外熱式高温高压その場粉末 X 線回折実験を行った。圧力媒体にはヘリウムや水素を用いるほか、圧力媒体を用いない測定も行った。重水素化した  $\text{ND}_3\text{BD}_3$  (Katchem Ltd., 99%) を用いて同位体効果も見た。

得られた回折パターンの変化から、アンモニアボランの高温高压反応相図を作成した。各相の構造はリートベルト解析により調べた。水素位置を含めた構造推定では、DFT 計算により最安定と思われる構造を求め、二水素結合距離などを求めた。

## 3 結果および考察

室温では約 1.2 GPa で常圧相 (AP,  $I4mm$ ) から高压相 HP1 ( $Cmc2_1$ )、約 10 GPa で 高压第二相 HP2 への相転移を確認した。HP2 についてこれまで複数の構造モデルが提案されていたが、今回得られたデータの構造解析から  $P2_1$  ( $Z=2$ ) 構造[1]と決定され、最も短い水素間距離は 1.69 Å だった。20 GPa 以上では新たな高压相 HP3 への相転移が示唆された。なお、圧力媒体に水素を用いた場合も同様の結果となり、 $\text{ND}_3\text{BD}_3$  による同位体効果も見られなかった。

高温高压実験では、HP1 安定条件から加熱した場合に既報[2]よりも低い温度で高温高压相 HPHT が現れ、構造は  $Pnma$  であることを確認した。さらに 14 GPa, 170°C 以上の条件では、新たな高温高压相 HPHT2 が現れることを見出した。

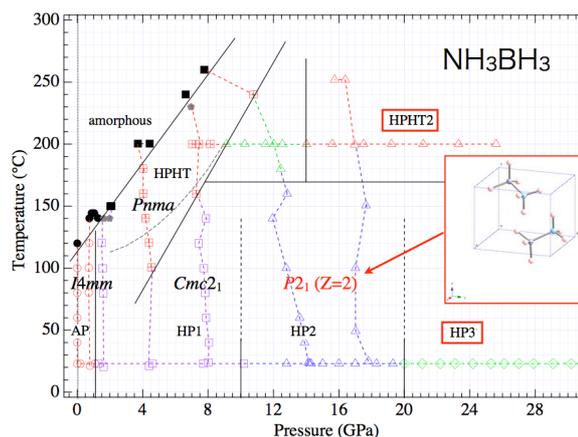


図1 :  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  の高温高压反応相図と HP2 の構造。

## 参考文献

- [1] L. Wang, et al., *J. Chem. Phys.* **134**, 024517 (2011).  
[2] J. Nylén, et al., *J. Chem. Phys.* **139**, 054507 (2013).

\* nakano.satoshi@nims.go.jp