

# SrVO<sub>2</sub>Hにおけるヒドリドの大きな圧縮率 High Compressibility of Hydride Ion in SrVO<sub>2</sub>H

山本 隆文\*

京都大学工学研究科, 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂  
Takafumi Yamamoto\*

<sup>1</sup>Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Kyoto, 615-8510, Japan

## 1 はじめに

水素はクリーンなエネルギー源として注目されており、今後の社会を大きく変える技術としてその製造、貯蔵、エネルギー変換などの分野で盛んに研究が行われている。今後水素技術を発展させていくうえで、水素自身がもつ性質をより深く理解することは非常に重要な課題といえる。

単純に水素といっても、物質中において水素は様々な状態をとりうる。すなわち、水素はアルカリイオンのような陽性元素と酸素のような陰性元素と比較して中間的な電気陰性度を持つことから、組み合わせる元素によって両性元素としてカチオン（プロトン:H<sup>+</sup>）にもアニオン（ヒドリド:H<sup>-</sup>）にもなりうる。

本研究では、比較的珍しいヒドリドに注目して研究を行った。ヒドリド種の還元力は極めて強いため、熱力学的にはほとんどの遷移金属をカチオンから金属単体まで還元してしまう。したがって、固体化学で通常用いられる高温固相反応では、遷移金属を含む酸水素化物を得ることは従来困難であった。しかし近年の合成手法の発展により、遷移金属を含む酸水素化物の合成例が加速的に増えつつある [1-3]。2014年に、今度はペロブスカイト酸化物 SrVO<sub>3</sub> (図 1a) に対し CaH<sub>2</sub> を還元剤として低温で反応させると、VO<sub>6</sub> 八面体の頂点酸素がすべてヒドリド(H<sup>-</sup>)に交換された SrVO<sub>2</sub>H (図 1b) が得られることが Hayward らによって報告された[4]。本研究では、ペロブスカイト酸水素化物 SrVO<sub>2</sub>H の高圧下放射光 X 線回折測定を行うことにより、ヒドリドの大きな圧縮率を明らかにした [5]。

## 2 実験

SrVO<sub>2</sub>H の粉末試料において、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高圧放射光 X 線回折実験を PF-AR NE1A で行った。入射光の波長は  $\lambda = 0.4173$  Å であり、ビームはコリメータを用いて 30 $\mu$ m に絞った。レニウムガasketの約 100 $\mu$ m のサンプルホール内に入れた粉末試料の回折データを取得した。圧媒体はダフニーオイル 7373 を使用し、ルビー蛍光による圧力測定を行った。複数のルビーによる圧力測定から最高圧である 59GPa において圧力勾配が

$\pm 3$ GPa 程度であった。また同様の測定をペロブスカイト酸化物 SrVO<sub>3</sub> についても行った。

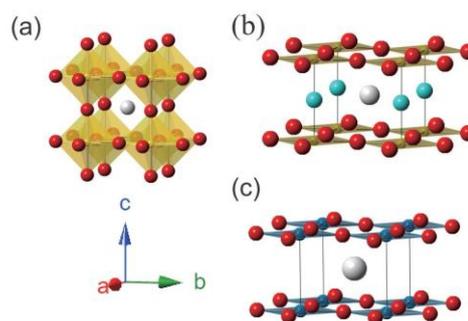


図 1 : (a) ペロブスカイト SrVO<sub>3</sub>, (b) 酸水素化物 SrVO<sub>2</sub>H, (c) 平面四配位酸化物 SrFeO<sub>2</sub>。赤い球、水色の球、白い球はそれぞれ酸素、ヒドリド、ストロンチウムを表す。多面体の中心に遷移金属が位置する。

## 3 結果および考察

様々な圧力での放射光 X 線回折パターンを図 2 に示す。圧力をかけていくと、ピークが格子の収縮に対応して高角側にシフトしていくことがわかる。a 軸の圧縮に対応する 100 に比べ、c 軸の圧縮に対応する 110 の方がピークのシフトが大きいことがわかる。これは c 軸の圧縮の方が大きいことを示唆している。最大 59GPa までの圧力をかけたが、室温の正方晶 (空間群 P4/mmm) の回折パターンと比較してピークシフト以外の変化がなかったことは、59GPa まで構造を保っていることを意味している。それぞれの圧力での回折パターンから算出した格子定数の変化を図 3 に示す。図 3 には比較のため平面四配位酸化物 SrFeO<sub>2</sub> (図 1c) [6] と立方晶ペロブスカイト酸化物 SrVO<sub>3</sub> (図 1a) の値を載せた。SrVO<sub>2</sub>H の回折パターンのピークシフトから期待されたように、明確に c 軸長の方が a 軸長に比べ圧縮されやすいことが見てとれる。構造 (図 1b) を見てみると a 軸方向は V-O 結合で連結しており、c 軸方向は V-H 結合でつながっている。従って c 軸長の方が縮みやすいことは、V-H 結合に比べ V-O 結合の方が圧縮されやすいことを意味している。同様に、SrVO<sub>2</sub>H からヒドリドを抜いたフレームワークを持つ SrFeO<sub>2</sub> でも、c 軸が縮みやすいことがわかる。次に定量的に圧縮

率を比較するために、Linearized Birch-Murnaghan fits によりそれぞれの軸長に対する圧縮率を調べた。得られた SrVO<sub>2</sub>H の *a* 軸の圧縮率は  $1.47(4) \times 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$  であり、これは SrFeO<sub>2</sub> の *a* 軸の圧縮率 ( $1.5(1) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) とほとんど一致した。さらに立方晶ペロブスカイト構造をもつ SrVO<sub>3</sub> の一軸方向への圧縮率 ( $1.72(4) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) とよく一致し、この値がペロブスカイトの遷移金属と酸素の結合方向に関する典型的な圧縮率であることが分かった。次に SrVO<sub>2</sub>H の *c* 軸の圧縮率を計算すると  $3.7(2) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  となり、*c* 軸方向に空隙を持つ SrFeO<sub>2</sub> の *c* 軸の圧縮率 ( $5.0(2) \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) には劣るものの、*a* 軸の値に比べ二倍以上大きいことが分かった。このことは、ヒドリドが酸化物イオンに比べ非常に圧縮されやすいことを意味している。

#### 4 まとめ

本研究ではヒドリドの大きな圧縮率を示した。イオンのサイズは結晶構造に強い影響を与える。例えば NaCl と CsCl の構造を比較すると、カチオンが小さい NaCl では Na は 6 配位構造をとり、CsCl では大きい Cs イオンが高配位数をとろうとするため 8 配位の構造となる。また NaCl 構造に超高压をかけると、一般的にアニオンのサイズが相対的に小さくなるため、CsCl 構造に相転移することがよく知られている[6]。またイオンサイズの違いは構造の秩序化を促進する。このような観点から、ヒドリドの圧縮率が高いことは構造の制御に利用できる可能性がある。またヒドリドには  $\pi$  結合できないという他のアニオンにはないという特異的な性質がある。このことを利用して、筆者らは SrVO<sub>2</sub>H が擬二次元的な性質を超高压下でも示すことを示した [7]。このようにヒドリドにはまだまだ未知の性質があり、さらなる研究の進展が望まれる。

#### 参考文献

- [1] M. A. Hayward *et al.*, *Science* **295**, 1882 (2002).
- [2] T. Yamamoto *et al.*, *Chem. Lett.* **42**, 946 (2013).
- [3] J. Bang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 7221 (2013).
- [4] F. D. Romero *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 7556 (2014).
- [5] T. Yamamoto *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 1217 (2017).]
- [6] T. Kawakami *et al.*, *Nat. Chem.* **1**, 371 (2009).
- [7] T. Yamamoto *et al.*, *Inorg. Chem.* **50**, 11787 (2011).

#### 成果

1. T. Yamamoto *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 1217 (2017).

\*yama@scl.kyoto-u.ac.jp

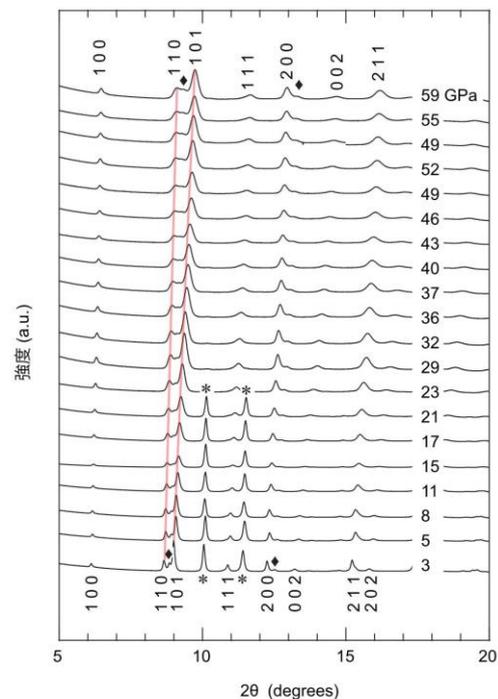


図 2 : SrVO<sub>2</sub>H の高圧放射光 X 線回折パターン。◆、\*はそれぞれ SrVO<sub>3</sub>、Re ガスケットのピーク 100 ピークと 110 ピークのシフトを赤線で示す。

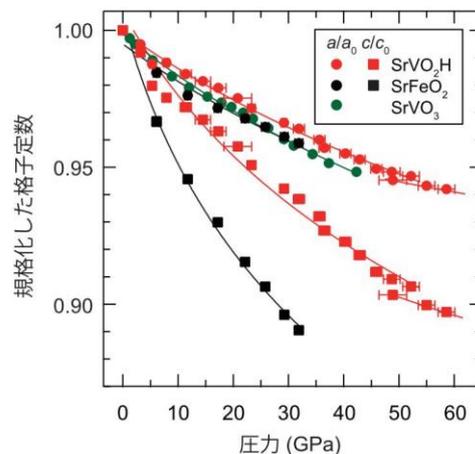


図 3 : SrVO<sub>2</sub>H の圧力に対する格子定数の変化。常圧の値で規格化した。比較のため SrFeO<sub>2</sub> と SrVO<sub>3</sub> の値を示す。