

# 層状ペロブスカイト酸水素化物における B1-B2 構造相転移 B1-B2 structural transition in layered perovskite oxyhydrides

山本 隆文\*

東京工業大学フロンティア材料研究所, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259

Takafumi Yamamoto\*

Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology  
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama, 226-8503, 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、水素自身がお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。

最近我々のグループはアニオンとしての水素、ヒドリド (H<sup>-</sup>) に着目して研究を行っている。ヒドリド種の還元力は極めて強いいため、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、一連の (層状) ペロブスカイト酸化物  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, \infty$ ) に対し  $\text{CaH}_2$  を還元剤として低温で反応させると、 $\text{VO}_6$  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  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{2n+1}\text{H}_n$  (図 1a, c) が得られることが Hayward らによって報告された[4]。また  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}_1$  ( $n = 1$ ) は超高压を用いた直接反応でも得られることが知られている[3]。

2017 年に我々は高压下での  $\text{SrVO}_2\text{H}$  の放射光 X 線回折実験などを通じて、(1)ヒドリドの圧縮率が酸化物イオンに比べ非常に大きいこと、(2)超高压下に置いてもヒドリドが  $\pi$  結合できないという特異的な性質を明らかにした[5]。本研究では、層状ペロブスカイト酸水素化物  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) の高压下放射光 X 線回折測定を行うことにより、その高压下での挙動を明らかにした [6]。

## 2 実験

$\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) の粉末試料において、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた高压放射光 X 線回折実験を PF-AR NE1A で行った。入射光の波長は  $\lambda = 0.4181 \text{ \AA}$  (for  $n = 1$ ) と  $0.4175 \text{ \AA}$  (for  $n = 2$ ) であり、ビームはコリメータを用いて  $30 \mu\text{m}$  に絞った。レニウムガスケットの約  $100 \mu\text{m}$  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において圧力勾配が  $\pm 4 \text{ GPa}$  程度であった。

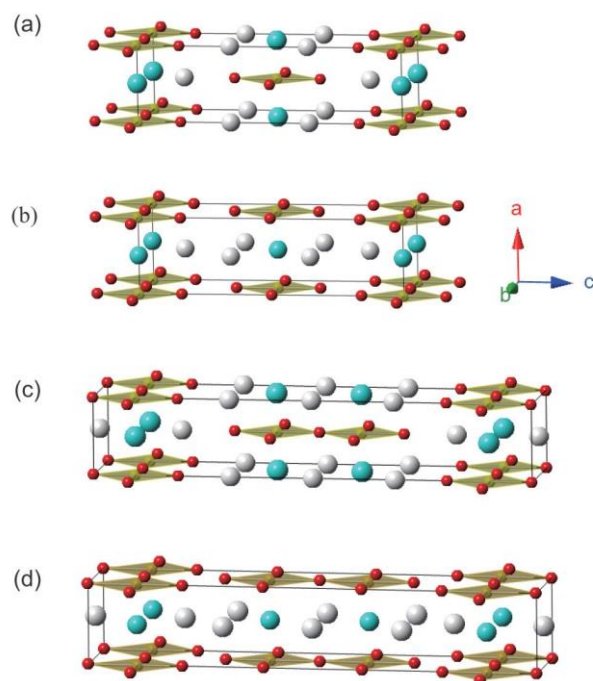


図 1 :  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$  ( $n = 1$ ) の常圧相 (a) と高压相 (b)  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$  ( $n = 2$ ) の常圧相 (c) と高压相 (d)。<sup>2</sup> 赤い球、水色の球、白い球はそれぞれ酸素、ヒドリド、ストロンチウムを表す。多面体の中心に遷移金属が位置する。

## 3 結果および考察

$\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$  ( $n = 1$ ) と  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$  ( $n = 2$ ) の様々な圧力での放射光 X 線回折パターンをそれぞれ図 2, と図 3 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。 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$  と  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$  はどちらもおよそ  $40 \text{ GPa}$  で新しいピークが現れ、徐々に常圧相のピークが減少していった。この相転移は関連した構造を持つ酸化物  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_5$  [7] や  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  [8] で観測された構造相転移と同様であり、インターグロース構造における B1-B2 構造相転移 (NaCl 構造から CsCl 構造への相転移)

である。それぞれ図 1b, 1d の高压相構造を仮定したシミュレーションパターンを図 2, 3 の一番上に示した。パターンは実験データとよく一致しており、B1-B2 構造相転移が起こっていることが分かった。リートベルト構造解析による体積分率の評価によって相転移圧をそれぞれ 43GPa ( $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$ )と 45 GPa ( $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$ )と決めた。この B1-B2 構造相転移はカチオンとアニオンのイオン半径比でスケールできることが分かっている[8]。今回の酸水素化物のヒドリドをすべて酸化物イオンに置換した構造における相転移圧と比較して、明確に低压で相転移が起こることは、ヒドリドが酸化物イオンと比較して圧縮率が高いことが関連している。より詳しい内容は論文[6]を参考にされたい。

#### 4 まとめ

本研究では層状ペロブスカイト酸水素化物  $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) の圧力誘起 B1-B2 構造相転移を明らかにした。これまで明らかにされていたインターグロス構造はすべて酸化物であったが、酸水素化物でも同様に起こることを明らかにした。またイオン半径比による相転移圧のスケーリングにより、ヒドリドが酸化物イオンに比べて圧縮率が高いことが分かった。最近ではヒドリドの柔軟性と関連した通常とは異なる物質設計が提案されている[9]。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。このようにヒドリドには酸化物では不可能であった物質設計が可能になることが明らかになってきており、今後の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. Yamamoto *et al.*, *Inorg. Chem.* **58**, 15393 (2019).
- [7] T. Yamamoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 6036.
- [8] T. Yamamoto *et al.*, *Inorg. Chem.* **50**, 11787 (2011).
- [9] T. Broux *et al.*, *Inorg. Chem.* **141**, 8717 (2019).

#### 成果

T. Yamamoto *et al.*, *Inorg. Chem.* **58**, 15393 (2019).

\*yama@msl.titech.ac.jp

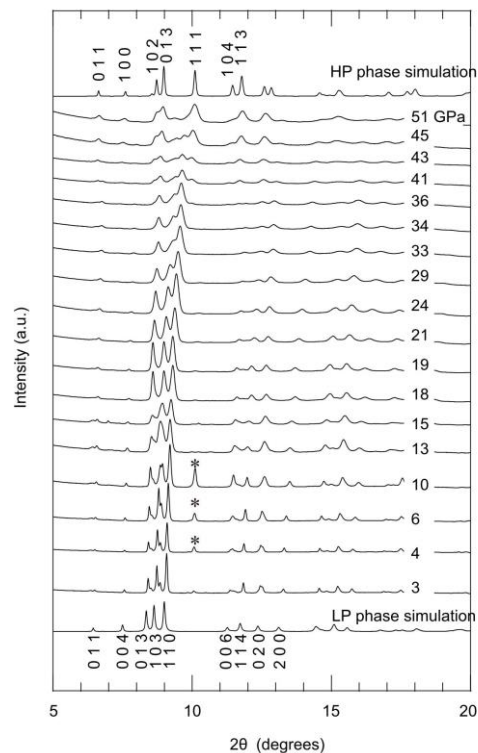


図 2 :  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{H}$  の高压放射光 X 線回折パターン。\* は Re ガスケットのピーク。

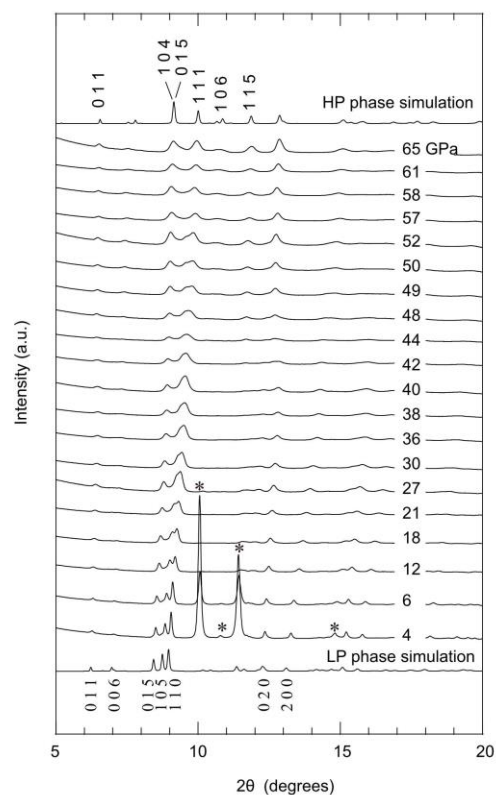


図 3 :  $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{H}_2$  の高压放射光 X 線回折パターン。\* は Re ガスケットのピーク。