

BaH₂ の高温高圧相関係 High-pressure/high-temperature phase relationship on BaH₂

中野智志¹, 藤久裕司², 山脇浩², 亀卦川卓美³

¹物質・材料研究機構, ²産業技術総合研究所 物質計測標準,

³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光

¹〒305-00441 茨城県つくば市並木 1-1

²〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 つくば中央第5

³〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Satoshi NAKANO^{1,*}, Hiroshi FUJIIHISA², Hiroshi YAMAWAKI² and Takumi KIKEGAWA³

¹National Institute for Materials Science (NIMS),

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

²Research Institute for Material and Chemical Measurement,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

³Photon Factory (PF), Institute of Materials Structure Science (IMSS),
High Energy Accelerator Research Organization (KEK),

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

ヒドリド (H-) を伝導キャリアとするイオン伝導体は、高い導電率と卑な標準酸化還元電位を持つため、高エネルギー密度のエネルギーデバイスへの応用が期待されている。BaH₂ は約 500°C で高温相 (Ni₂In 型構造、P6₃/mmc) に相転移すると、ヒドリドをキャリアとする超イオン伝導性を示し、その 630°C での導電率は、従来の無機化合物の導電率を凌ぐ 0.2 S cm⁻¹ に達することが見出された [1]。一方、BaH₂ は室温約 2.5 GPa で圧力誘起相転移を起こし、高温相と同じ Ni₂In 型構造に転移することが報告 [2] されていたが、最近、中性子回折実験により P6₃/mmc であることが報告された [3]。

BaH₂ は常圧では 675°C で分解するため、高温相の安定条件は 500~675°C と狭い。高圧下で安定温度条件が広がるなら、物性研究や不純物ドーピングなどの反応実験が容易になると考えられる。そのため、BaH₂ の高温高圧下における相関係を明らかにすることは重要である。

そこで本研究では、BaH₂ の高温高圧下での相関係を明らかにするため、外熱式ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) を用いて BaH₂ の高温高圧 X 線回折を行った。

2 実験方法

外熱式 DAC は、300°C までは Mao-Bell 型 DAC、それ以上の温度の実験では Almax Omni 型 DAC を用い、キュレット径 300 ないし 600 μm のアンビルで実験を行った。試料は市販の BaH₂ 粉末 (99.5%、高純度化学) ないし金属 Ba (99.99%、Sigma-

Aldrich) を高圧水素 (G1 グレード) と反応させて得た BaH₂ を用いた。ガasketは穴径 150 ないし 300 μm のレニウムを用いた。実験のほとんどは圧力媒体なしで行ったが、いくつかは圧力媒体としてヘリウムを導入した。圧力はルビーもしくは Sm²⁺:SrB₄O₇ の蛍光線のシフトから求めた。

高温高圧 X 線回折実験は BL-18C において、E = 20 keV で行った。Mao-Bell DAC はバンドヒーターを取り付け、Almax Omni 型 DAC は試料周りにリングヒーターを配して、それぞれ外熱式の加熱を行った。様々な圧力・温度パスで X 線回折パターンの変化を測定し、相境界を求めた。室温での高圧粉末 X 線回折実験は 50mm 角型 DAC を用い、AR-NE1A において E = 30 keV で行った。

これらの実験で得られた回折パターンから、リートベルト解析により結晶学的パラメーターを求め、それを元に DFT 計算を行って、各相の水素位置を含む安定構造を求めた。

3 結果および考察

測定結果の例として、温度 400°C 一定で加圧した際の BaH₂ の X 線回折パターンの変化を図 1 に示す。常温常圧相 (AP) から高圧相 (HP1) の相転移が観察されている。このような測定を、圧力や温度を変えて様々なパスで行い、得られた BaH₂ の高温高圧相図を図 2 に示す。高温下では HP1 への相転移圧力は低下し、相境界線の傾きは負であることが確認された。その相境界線の延長線上に、常圧における高温相 (HT) への相転移温度がある。また、室温で加圧し HP1 への相転移を確認した後、室温で HT に相転移する温度まで加熱したが、その途中で不連続を示す変化は見られなかった。さらに、DFT 計算か

ら得られた HP1 の構造は、HT の中性子回折実験から得られている結晶構造[1]と一致した。これらのことから、HP1 と HT は同一相で、高温高压相であると結論づけた。

イオン電導率などの物性測定を行う場合は、単相であることが必要である。AP→HP1 の相転移では、温度が室温に近いほど AP と HP1 の二相共存の圧力領域は広く、室温では約 5 GPa で HP1 が単相になった。

HP1 から第二高压相 (HP2) への相転移は、室温では約 50 GPa で起こった。約 270°C、450°Cにおいても、HP1→HP2 の相転移圧はほぼ同じで、HP1/HP2 相境界線は相図の圧力軸にほぼ垂直になった。

HP2 の構造は simple hexagonal で指数付けでき、その構造は AIB₂ 構造であると予想されていた[2]が、水素位置まで含めたその妥当性については確認されていなかった。今回、AIB₂ 構造を持つ場合の BaH₂ の体積変化を DFT 計算で求めたところ、実験結果と極めて良く一致することが分かった。このことから、HP2 は AIB₂ 構造であると結論づけた。

4 まとめ

高温高压 X 線回折により BaH₂ の高温高压相図を作成し、超イオン伝導性を示す高温相と高压相は同じ相 (高温高压相) であることが分かった。DFT 計算による高压相の最安定構造は、中性子回折実験で得られた高温相の構造と一致した。高压相 (高温高压相) から第二高压相への相転移圧は、室温から 450°C まで、約 50 GPa でほぼ一定だった。DFT 計算により、第二高压相の構造は AIB₂ 構造であると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、科研費 (課題番号 18K05284) および文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型> (課題番号 JPMXP0112101001) の助成により行われた。

参考文献

- [1] M. C. Verbraeken, *et al.*, *Nature Mater.*, **14**, 95 (2015).
- [2] K. Kinoshita, *et al.*, *Solid State Communications*, **141**, 69 (2007).
- [3] E. Novak *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **117**, 051902 (2020).

* nakano.satoshi@nims.go.jp

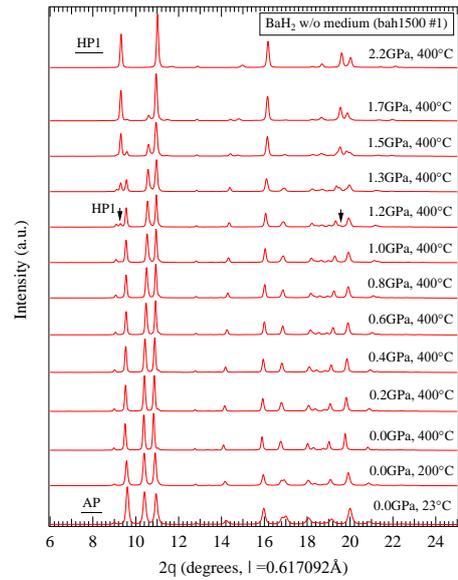


図 1 : 400°C一定で加圧した場合の BaH₂ の X 線回折パターンの変化 (圧力媒体なし)。

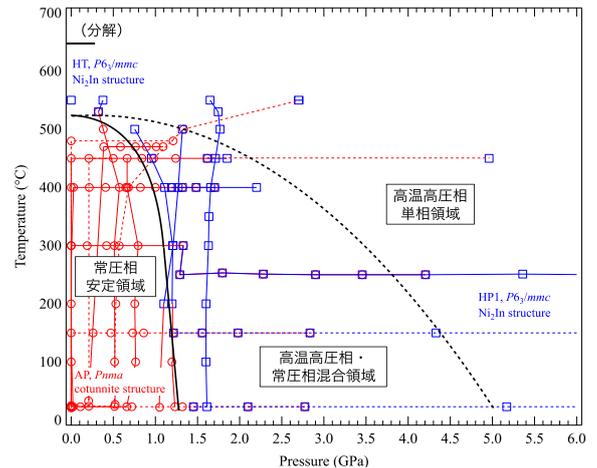


図 2 : 高温高压 X 線回折で得られた BaH₂ の高温高压相図。○は常圧相 AP、□は高压相 HP1 の回折線が見られたことを示す。各測定点を結ぶ線は温度・圧力パスを示す。