

錯体水素化物 LiNH_2 の圧力誘起相転移 Pressure-induced phase transitions of complex-hydride LiNH_2

山脇 浩^{1*}, 藤久 裕司¹, 後藤 義人¹, 中野 智志²

¹(独)産業技術総合研究所、〒305-8565 つくば市東 1-1-1

²(独)物質・材料研究機構、〒305-0044 つくば市並木 1-1

1 はじめに

近年、錯体水素化物は水素貯蔵物質として注目を集める一方、Li 系の錯体水素化物においては高い Li イオン伝導性も発現することが見出されてきた。なかでも LiBH_4 - LiNH_2 複合体では室温から融解温度までの温度範囲で高い Li イオン伝導率が報告されている[1]。Li イオン固体電解質開発の有用な指針を得るために、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。 LiBH_4 - LiNH_2 複合体と対比するために、今回、 LiNH_2 単体の相図や構造を調べた。 LiNH_2 は常温常圧で正方晶($I4$)の α 相であり、646 K で融解する。ラマン測定により室温、8~14 GPa で β 相への転移が報告されている[2]が、構造は未定であった。高压下での構造変化に関する情報を得るため、高压粉末 X 線回折、赤外測定、ラマン測定を行い、相転移や高压相の構造について明らかにした。

2 実験

試料は市販の LiNH_2 (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 0.3-0.5 mm)を用い、ガスケット(Re or spring steel)に穴をあけて試料部とした。サンプリングは dry Air (露点 -40°C)をフローさせたグローブボックス中で行った。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。赤外測定は顕微赤外分光器 (Jasco VIR-9500 and IRT-30)を使用し室温で KBr 圧媒体を用いて行った。ラマン測定は、セルをヒーター加熱しながら行った。波長 488nm の Ar レーザーを使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器付きの分光器(SPEX 1877)によりラマンスペクトルを得た。

3 結果および考察

LiNH_2 の室温での赤外測定からは、11 GPa で 1550 cm^{-1} 付近の N-H 変角振動ピークの低波数側に shoulder peak が一旦現れて、その後 13 GPa で消失するなどの挙動が観測された。粉末 X 線回折測定でも、12 GPa 付近で α 相、 β 相のピークの他に新たなピークが現れ、 β 相への転移前に中間相が存在することが明らかになった(図 1)。高压 β 相に関しては、X 線回折データをもとにリートベルト解析と DFT 計算を行い、その構造は斜方晶($Iba2$)と求まった(図 2)。 α 相中では Li に対する配位数が加圧による原子間の接近と共に 2 から 4 へ増加し、 β 相でも

4 配位となっていることがわかった。さらに、N-H 結合距離が β 相への転移時に一旦伸びていることがわかった。これは、振動分光において、 β 相の出現と共に N-H 伸縮振動数が低波数側に不連続なとびを示すことと良く対応している。

高温高压下でのラマン測定によると、 α 相は 500 K まで室温とほぼ同じ 11 GPa 付近の圧力で転移した。11 GPa 以下の広い温度範囲で LiNH_2 は α 相として存在することが明らかになった。

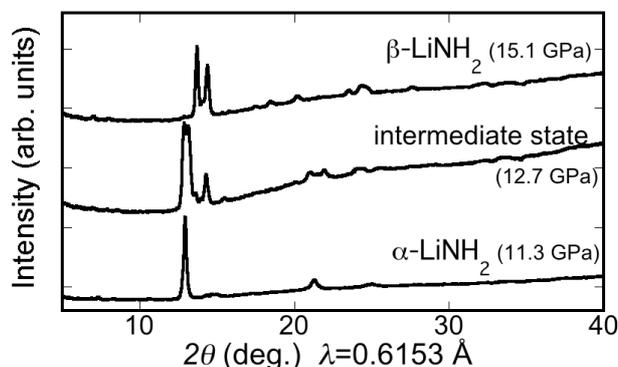


図 1: LiNH_2 各相の粉末 X 線パターン。

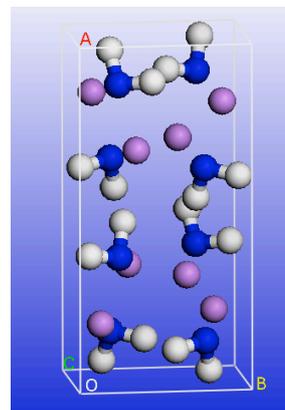


図 2: 高压 β 相の結晶構造。

謝辞

本研究は文部科学省の科研費(2250185)の助成を得た。

参考文献

- [1] M. Matuo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 16389.
[2] R.S. Chellappa *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 10785.

* h.yamawaki@aist.go.jp