

NaBH₄·2H₂O の高温高压挙動 High-pressure/high-temperature behavior of NaBH₄·2H₂O

中野智志^{1*}, 亀卦川卓美²

¹物質・材料研究機構 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²放射光科学研究施設, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Satoshi Nakano^{1,*} and Takumi Kikegawa²

¹National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

² Photon Factory, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

プロトン・アクセプター型水素をつくる金属水素化合物とプロトン・ドナー型水素をつくる-OH 基や-NH 基との間に生じる相互作用は、二水素結合と呼ばれ、水素結合と同等の強度と指向性を持つことが報告されている。例えば、NH₃BH₃ や NaBH₄·2H₂O の水素原子間距離は、それぞれ 2.02 Å、1.77-1.95 Å と、水素原子のファンデルワールス半径の 2 倍 (2.4 Å) よりかなり短い[1]。これらの物質は水素密度が高く水素貯蔵物質としての期待が持たれており、二水素結合の構造・物性への寄与を明らかにすることは新規水素貯蔵物質の設計において重要である。

高密度状態での二水素結合物質の挙動としては、NH₃BH₃ の高压 X 線回折や高压ラマン散乱が報告されているが、NaBH₄·2H₂O については未知である。そこで本研究では、NaBH₄·2H₂O の高压下における X 線回折実験を行い、その構造変化を調べた。

2 実験

試料は注文合成し、キュレット径 300-600 μm のアンビルを持つ DAC に導入した。ガスケットは穴径 150-250 μm のレニウム (約 70 μm) を用いた。圧力媒体は一部の実験を除いて用いなかった。高压粉末 X 線回折実験は、KEK-PF BL-18C および AR-NE1 において、E = 20 keV および 30 keV で行った。室温で約 14 GPa まで加圧し回折パターンを得た。

3 結果および考察

Fig.1 に室温高压下における X 線回折図形を示す。NaBH₄·2H₂O は約 4 GPa で構造が壊れ、結晶水を持たない NaBH₄ の回折ピークと H₂O (ice VII) の回折ピークが現れた。これは二水素結合の切断による分解が起こったことを示す。さらに加圧すると、NaBH₄ は、ice VII の存在とは無関係に、6, 7 GPa で既知[2] の高压相転移を起こした。約 11 GPa からの除圧課程では、NaBH₄ の低密度相への転移が順次起こった後、2.8 GPa で出発試料 NaBH₄·2H₂O の回折線が再び現れた。これは、圧力の減少により NaBH₄ と H₂O (ice VII) が反応し、再び NaBH₄·2H₂O が生成したことを示す。室温での圧力チューニングで結晶水を持

つ化合物を生成する例は少なく、これは二水素結合の寄与によると考えられる。なお、NaBD₄·2D₂O も同様の挙動を示し、同位体効果は認められなかった。

次に、1 GPa の圧力で昇温したところ、約 100°C で圧力の減少を伴い回折パターンが変化した。180°C 昇温後のパターンはクエンチ後も変わらず、スポッティだったパターンは室温での加圧でリングパターンとなったが、NaBH₄ や H₂O とは異なった。すなわち、100°C での構造変化は、常圧における圧力誘起分解・合成とは異なる構造変化と考えられた。

今後、中性子回折実験などで水素原子の挙動と二水素結合の距離の変化を調べる予定である。

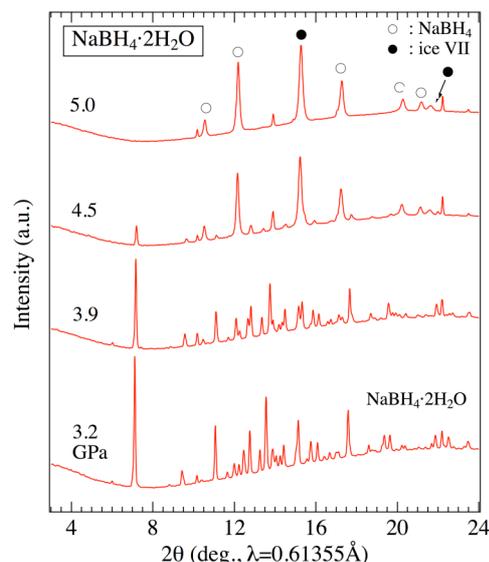


Fig.1 NaBH₄·2H₂O の室温高压 X 線回折図形の変化

謝辞

本研究の一部は文科省科研費新学術領域「高温高压中性子実験で拓く地球の物質科学」の助成を得て行われた (23103706)。

参考文献

- [1] Y. Filinchuk, et al.: Eur. J. Inorg. Chem. **2008**, 3127.
[2] Y. Filinchuk, et al.: PRB, **76**, 09214 (2007).

* nakano.satoshi@nims.go.jp