

# 錯体水素化物 $\text{LiNH}_2$ の圧力誘起相転移

## Pressure-induced phase transitions of complex-hydride $\text{LiNH}_2$

山脇 浩<sup>1</sup>、藤久裕司<sup>1</sup>、中野智志<sup>2</sup>、後藤義人<sup>1</sup>

1 産総研、2 物材機構

近年、錯体水素化物である  $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$  複合体等で高い 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にしている。 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$  複合体と対比するために、今回、 $\text{LiNH}_2$  単体の相図や構造を調べた。 $\text{LiNH}_2$  は常温常圧で正方晶( $I\bar{4}$ )の  $\alpha$  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  $\beta$  相への転移が報告されている[2]が、構造は未定であった。高圧下での構造変化に関する情報を得るため、高圧粉末 X 線回折、赤外測定等を行い、相転移や高圧相の構造について明らかにした。

試料は市販の  $\text{LiNH}_2$  (Aldrich, >95 %)を用い、圧カマーカであるルビーとともにダイヤモンドアンビル・セル(DAC)に封じ、加圧した。粉末 X 線回折測定は KEK-PF BL-18C において行った。室温高圧下で顕微赤外分光も行った。

$\text{LiNH}_2$  の赤外測定からは、11 GPa で  $1550\text{ cm}^{-1}$  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 で消失するなどのふるまいが観測された。粉末 X 線回折測定でも、12 GPa 付近で  $\alpha$  相、 $\beta$  相のピークの他に新たなピークが現れ、 $\beta$  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。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、高圧  $\beta$  相の構造は斜方晶( $Iba2$ )と求めた(図 1)。この計算から求めた構造モデルでは、 $\alpha$  相では加圧と共に Li に対する配位数が 2 から 4 へ増加し、 $\beta$  相でも 4 配位の構造となっている。今後、 $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$  複合体の相図も調べ、それぞれの単体との相図、構造の比較を行っていく予定である。本研究は文部科学省の科研費(22550185)の助成を得た。

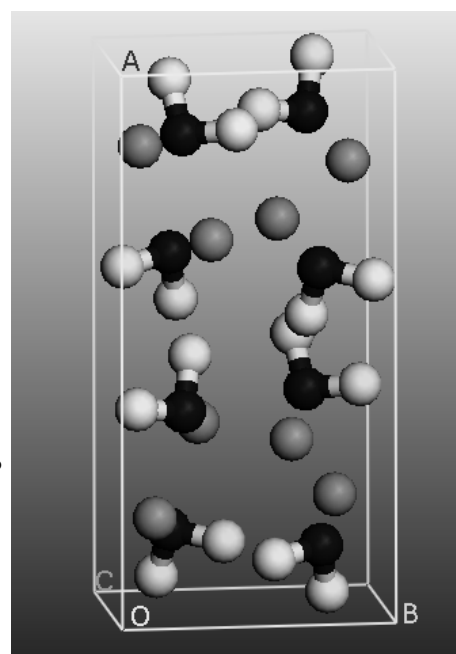


図1  $\beta$  相の結晶構造

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.