

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 4月23日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550185

研究課題名（和文） 錯体水素化物のリチウムイオン伝導圧力依存と構造の相関による伝導パス形成因子の解明

研究課題名（英文） Relation between pressure dependence of lithium ion conductivity and structure for several phases of complex hydrides

研究代表者

山脇 浩 (YAMAWAKI HIROSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・主任研究員

研究者番号：10358294

研究成果の概要（和文）：

リチウムイオン伝導性を有する錯体水素化物に対して、温度-圧力相図、各相の結晶構造、イオン伝導性を研究した。LiBH<sub>4</sub>について高温域での相境界を確認し、I相及びV相で相転移に伴う伝導度変化は小さく、圧力と共に伝導度が減少することを明らかにした。LiNH<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)、Li<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>に対してもそれぞれ構造相転移を見出した。さらに、LiBH<sub>4</sub>と大気中の水分との接触により形成される水和物の結晶構造を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Pressure-temperature phase diagrams, crystal structures, and ionic conductivity of the several phases in complex hydrides have been studied. The phase boundary among phases of LiBH<sub>4</sub> was confirmed in the high temperature region from 400 K to 570 K by Raman spectroscopy. Difference in ionic conductivity between phase I and V was quite small at the transition, and the conductivity in both phase decreased with pressure. Some structural phase transitions were observed for LiNH<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>), and Li<sub>4</sub>(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, respectively. Furthermore, the crystal structure of LiBH<sub>4</sub> hydrate, which was formed by a reaction with water vapor in air, was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：イオン交換体・伝導体、高圧力

## 1. 研究開始当初の背景

(1) LiBH<sub>4</sub>はLiイオン伝導体として注目される以前から水素貯蔵材料として研究も進められ、温度-圧力相図が報告されており、

複数の結晶相の存在が知られていた。常圧高温I相において高イオン伝導を示し、さらにLiIの添加で室温でも高イオン伝導を維持できることも報告されていた。しかし、LiBH<sub>4</sub>

は高い Li イオン伝導を示す錯体水素化物の端緒であり、錯体水素化物 Li イオン伝導体はまだ報告例も少なかった。LiBH<sub>4</sub> についても相図は未確定な部分を含み、結晶相の構造もすべて確定しているわけではなかった。I 相について高温高压 V 相の結晶構造についても、立方晶  $Fm\bar{3}m$  と正方晶等の候補がある状況であり、I-V 相境界も実験的には得られていなかった。

(2) 相図から見て、室温 II 相と高温 I 相の相境界が圧力に対して負の傾き ( $dT/dP < 0$ ) を示し圧力が高いほど高イオン伝導相である I 相への転移温度が低下する。圧力による構造変化が高イオン伝導を発現させるということであり、I 相中では圧力がイオン伝導を増加させる可能性もあると考えた。また、高温 I 相を加圧していくと高温高压 V 相が出現し、相境界の傾きから、この V 相はエントロピーが増加した disorder が進んだ構造であることが予想され、BH<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの回転との相関が示唆されている I 相との対比で、V 相における BH<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの回転運動や結晶構造とイオン伝導の関係が注目された。

## 2. 研究の目的

いくつかの文献で構造に差異がある LiBH<sub>4</sub> の温度-圧力相図を確認する。高温高压下での粉末 X 線回折測定により各相の構造の検証を行うとともに、リートベルト解析や DFT 計算による構造最適化により、イオン間距離等の変化を調べ、イオン伝導度の圧力依存性と構造の関係を明らかにする。振動分光からも BH<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンの振動等とイオン伝導の相関を見る。各結晶相からの測定結果をもとに Li イオン伝導パス形成に関わる因子を解明する。

また、LiBH<sub>4</sub> と同じ Li イオン伝導を示す錯体水素化物に対しても、高压下での温度-圧力相図、構造、イオン伝導性を調べ、イオン伝導度と構造の関係を明らかにする。

## 3. 研究の方法

LiBH<sub>4</sub> を始めとするリチウムイオン伝導性を示す錯体水素化物に対して、高温高压下における相図、結晶構造、イオン伝導性等を調べる。高压発生法としてはダイヤモンドアンビル・セル (DAC) を用い、電熱ヒーターと組み合わせることで高温高压状態を発生させる。in situ での振動分光測定、粉末 X 線回折、インピーダンス測定などを行う。

高压下での振動分光 (ラマン、赤外) 測定は、既存の測定システムを用いて DAC 中の試料を測定した。

高压下でのイオン伝導度測定に関しては、従来我々が行って来た DAC 中に電極を配置した交流インピーダンス測定手法を改良し、よ

り高い圧力下でも断線がおきにくいようにアンビル形状を二段テーパ式のものへ変更した。

高温高压下の粉末 X 線回折については、KEK PF BL-18C における放射光実験を行うために、ビームラインに設置する DAC 用の加熱チャンバーを整備して用いた。この外部加熱により 500 K 以上の温度で粉末 X 線回折データを得ることが出来た。得られた粉末 X 線回折データをもとに、リートベルト解析を行い、さらにその結果をもとに DFT 計算による構造最適化を行うことで、通常 X 線回折では難しい Li イオンの位置も含めた構造を求めた。また、得られた構造の妥当性は、MD 計算によりチェックした。

## 4. 研究成果

### (1) LiBH<sub>4</sub> の温度-圧力相図

LiBH<sub>4</sub> の温度-圧力により出現する各相は、ラマンスペクトルにより明確に区別でき、各結晶相の存在領域を確認することができた。高温高压 V 相に対するラマンスペクトルは常圧高温 I 相と類似し、B-H 伸縮振動モードがひとつのブロードなピークとして観測された。しかし、ピーク位置によって I 相と V 相を区別することができた (図 1)。ラマンスペクトル測定により求めた I-V 相境界は負の傾きを持つことが確認された。

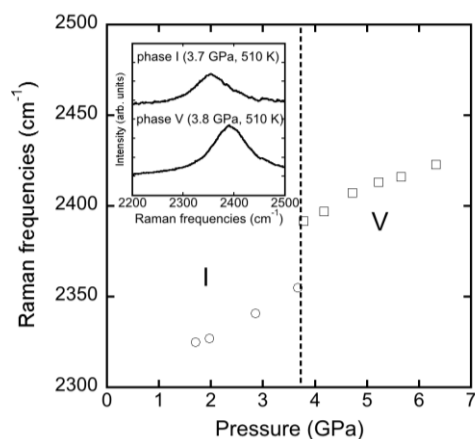


図 1 510 K における LiBH<sub>4</sub> の B-H stretching mode のラマン振動数の圧力依存性。inset は相転移前後のラマンスペクトル。

III 相ではラマンスペクトルにおいて B-H 伸縮振動モードが 4 つ以上に分裂して観測された。また、各相転移は目視によっても検知できた。測定結果より各結晶相の存在領域を確認し、低压域ではほぼ文献通りの相図であった。高压域では相転移に大きなヒステリシスがあり、減圧過程や降温過程では V 相からなかなか III 相へと戻らない。III 相からの昇温過程の観察結果から、III-V 相境界は

文献通り負の傾きを持っていたが、予測されているよりも少し高温側に位置した。

V相の構造は、粉末X線回折により立方晶  $Fm\bar{3}m$  であることを確認し、510 KでのV相の圧縮曲線を求めた。室温高压で得られているIII相の圧縮曲線と比べると、同じ圧力でのモル体積はV相の方が大きく、III-V相境界が負の傾きを有することと一致している。また、III相の構造については、過去に報告されていた  $Ama2$  構造ではなく  $I4_1/acd$  構造モデルでより良く説明できた。

## (2) $LiBH_4$ のイオン伝導度変化

交流インピーダンス測定においては、0.4 GPaにおける昇温過程で370 K付近で約3桁の伝導度の急激な上昇が観測され、II-I相転移を高圧下で確認した。0.4 GPaでの活性化エネルギーはII相において0.52 eV、I相では0.50 eVであった。これは、常圧で報告されている値 (II相:0.69 eV、I相:0.53 eV) と実験誤差内でほぼ一致する。加圧過程では格子が縮むことにより、Liサイト間の距離は減少することが予測されるが、400 K温度一定のもとでI相中で加圧とともに伝導度は減少し、2.7 GPaでIII相への転移とともに約1桁伝導度が下がった。400 Kでの活性化体積はI相で  $5.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、III相で  $6.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$  であった。別のグループがI相においては空孔 (Li準安定サイト) を経由する伝導機構を報告しており、加圧は伝導性を低下させる方へ働いていると考えられる。510 Kにおける加圧過程でも伝導度は低下し、I-V相転移においても明確な伝導度のGapは見いだせず、V相はI相よりも伝導性が低かった。

## (3) $LiNH_2$ の構造相転移

$LiBH_4$  の温度-圧力相図やイオン伝導度変化に引き続いて、 $LiNH_2$  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  $\alpha$  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が、構造は未定であった。室温で $LiNH_2$  の赤外測定を行ったところ、過去の報告とほぼ同じ領域で転移が確認されたが、よく見ると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線回折測定では、15 GPa以上で $\beta$ 相のパターンが得られたが、その転移前に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ていることがわかった (図2)。すなわち、 $\beta$ 相への転移前に中間相が存在していた。中間相の構造は未定であるが、高压 $\beta$ 相についてはリートベルト解析およびDFT計算から斜方晶 ( $Iba2$ ) と求めた (図3)。

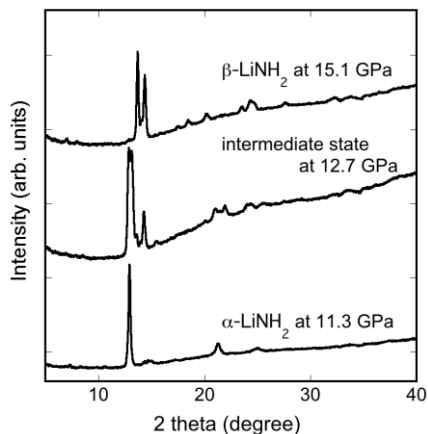


図2 室温・各圧力における  $LiNH_2$  の粉末X線回折パターン。

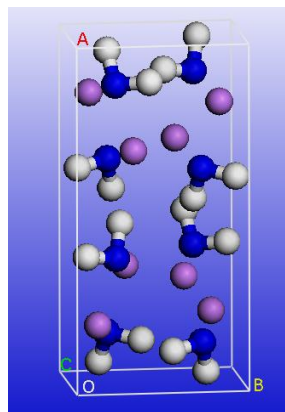


図3  $LiNH_2$  高压  $\beta$  相の結晶構造。

$LiNH_2$  の高温高压下でのラマン測定を行い、相の存在状態を調べた。ラマンスペクトルでは $\beta$ 相と中間相が識別できず、 $\alpha$ 相から高压相への相境界として調べたが、500 Kまで室温とほぼ同じ11 GPa付近の圧力で転移した。1.9 GPa、550 Kでも $\alpha$ 相であり、11 GPa以下の広い範囲で $\alpha$ 相として存在しているものと考えられる。

## (4) $Li_2(BH_4)(NH_2)$ の構造相転移

$LiBH_4$ - $LiNH_2$  複合系において、常圧では $LiBH_4$  を越える高いリチウムイオン伝導性を示す錯体が発見されている。その一つである1:1錯体 [ $Li_2(BH_4)(NH_2)$ ] は、常温常圧でtrigonal相 (R3) である。粉末X線回折およびラマン分光において5 GPa付近でピークが大幅にブロードとなったが、この変化は連続的であり、相転移は見出されなかった。昇温すると400 K、3.6 GPaで新たな相 (HPHT1相) へと変わり、さらに400 Kで4.8 GPaまで加圧すると、さらに別な相 (HPHT2相) が出現

した。粉末X線回折データのリートベルト解析及び構造最適化計算、MD計算等により、組成は変わらずに HPHT1 相では斜方晶 *Pbam*、HPHT2相では斜方晶 *Imma* となっていると求められた (図4)。これらの構造モデルでは、両相とも  $\text{BH}_4^-$  イオンが回転している disorder 構造である。HPHT1 相と HPHT 2 相の間では可逆的に転移が起こり、圧力を保持して温度を下げると両相とも室温でそのままクエンチされた。

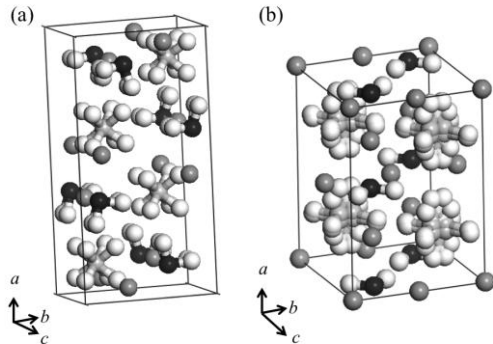


図4  $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  の2つの高温高压相 (a)HPHT1 相と (b)HPHT2 相の結晶構造。

(5)  $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$  の構造相転移とイオン伝導変化

$\text{LiBH}_4 - \text{LiNH}_2$  複合系の 1:3 錯体  $[\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3]$  は、常温常圧で I 相 (cubic- $Fm\bar{3}m$ ) であるが、室温で加圧していくと 17 GPa 付近で未知の II 相へ転移することがラマン

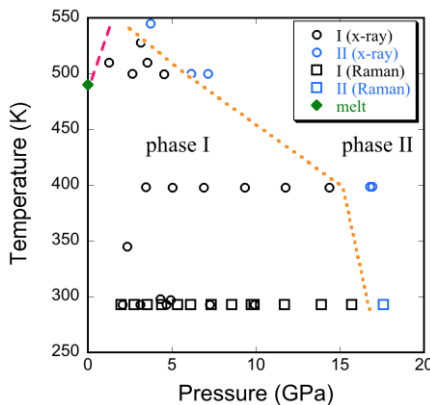


図5  $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$  の温度-圧力相図

測定から見出された。粉末X線回折より I 相から II 相への相転移圧力は温度と共に低压側に下がってきて、500 K で 7 GPa 付近となった (図5)。室温付近では II 相を I 相へと戻すには、1 atm 付近まで減圧して数日間経る必要があるが、500 K 付近では すぐに II

相から I 相へと可逆的に戻る。II 相の構造については未定である。

高温高压下でのインピーダンス測定を行ったところ、phase I では加圧と共にインピーダンスが増加し、イオン伝導度が低下した。2.9 GPa における昇温過程では、508 K から 548 K まで phase I の領域から phase II への相境界を通過して測定したが、ほぼ連続的なイオン伝導度の増加を示す。この温度圧力付近では、phase I と phase II のイオン伝導度の差は小さいために、Gap として観測することができなかったと考えられる。

(6)  $\text{LiBH}_4$  の水和物形成

$\text{LiBH}_4$  は、hydrolysis に関する多くの研究も報告されている。 $\text{LiBH}_4$  を大気にさらした際に、分解以前の段階で生成物があることが報告され、水和物ではないかと推定されていた。我々はその生成物の赤外スペクトルおよび粉末X線回折パターンを測定し、その構造を求めることができた。

空気にさらした  $\text{LiBH}_4$  の赤外スペクトルには B-H 伸縮振動ピークが残存し、O-H 伸縮振動及び H-O-H 変角振動、結晶水の librational mode に帰属されるピークが観測され、 $\text{LiBH}_4$  の水和物が生成していることが示唆された。粉末X線回折パターンには、元の  $\text{LiBH}_4$  以外にも回折線が観測された。このパターンは空間群 monoclinic- $P2_1/c$  の  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  でよく説明できた。この構造モデルで DFT 計算による構造最適化を行い、安定配置として水素原子も含めた構造も得られた (図6)。この結晶中では  $\text{BH}_4^-$  イオンと  $\text{H}_2\text{O}$  の間に二水素結合が形成されていることもわかった。

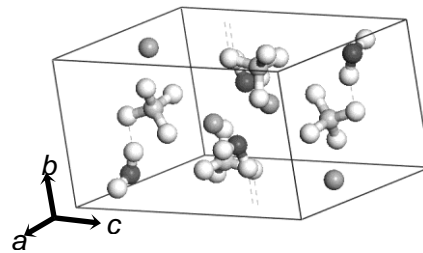


図6 DFT 計算で求めた  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の結晶構造。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① 山脇 浩、藤久裕司、後藤義人、中野智志、「錯体水素化物  $\text{LiNH}_2$  の圧力誘起相転移」、Photon Factory Activity Report 2011 : Part

B、査読無、29巻、2012、289-289  
[http://pfwww.kek.jp/acr2011pdf/part\\_b/pf11b289.pdf](http://pfwww.kek.jp/acr2011pdf/part_b/pf11b289.pdf)

② 山脇 浩、藤久裕司、後藤義人、中野智志、”Formation of  $\text{LiBH}_4$  hydrate with dihydrogen bonding”、Journal of Alloys and Compounds、査読有、541巻、2012、111-114  
DOI:10.1016/j.jallcom.2012.06.123

③ 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「Volume change of  $\text{LiBH}_4$  under high temperature and high pressure」、Photon Factory Activity Report 2010 : Part B、査読無、28巻、2011、218-218  
[http://pfwww.kek.jp/acr2010pdf/part\\_b/pf10b218.pdf](http://pfwww.kek.jp/acr2010pdf/part_b/pf10b218.pdf)

④ 中野智志、藤久裕司、山脇 浩、後藤義人、亀卦川卓美  
「軽元素錯体水素化物  $\text{LiBH}_4$  の高圧構造相転移とイオン伝導特性」、高圧力の科学と技術、査読有、21巻、2011、213-220  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jshpreview/21/3/21\\_3\\_213/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jshpreview/21/3/21_3_213/_pdf)

〔学会発表〕(計8件)

① 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「空气中における  $\text{LiBH}_4$  からの水和物の生成」、日本金属学会 2013 年春期講演大会、2013年3月27日、東京理科大学神楽坂キャンパス (東京都)

② 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「 $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiNH}_2$  系イオン伝導体の高圧下の相変化」、第 38 回固体イオニクス討論会、2012年12月5日、京都テルサ (京都府)

③ 山脇 浩、藤久裕司、後藤義人、中野智志 「 $\text{LiBH}_4$ - $\text{LiNH}_2$  錯体の高温高圧相」、第 53 回高圧討論会、2012年11月9日、大阪大学会館 (大阪府)

④ 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「錯体水素化物  $\text{LiNH}_2$  の圧力誘起相転移」、第 29 回 PF シンポジウム、2012年3月15日、つくば国際会議場 (茨城県)

⑤ 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「 $\text{LiNH}_2$  の圧力誘起相転移」、第 52 回高圧討論会、2011年11月19日、沖縄キリスト教学院 (沖縄県)

⑥ 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「イオン伝導体  $\text{LiBH}_4$  の高圧構造変化」、

第 28 回 PF シンポジウム、2011年7月12日、つくば国際会議場 (茨城県)

⑦ 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「 $\text{LiBH}_4$  の高圧相におけるイオン伝導性」、第 36 回固体イオニクス討論会、2010年11月26日、仙台市情報・産業プラザ (宮城県)

⑧ 山脇 浩、藤久裕司、中野智志、後藤義人、「 $\text{LiBH}_4$  の高温高圧ラマン散乱」、第 51 回高圧討論会、2010年10月20日、仙台市戦災復興記念館 (宮城県)

〔その他〕

ホームページ

<http://unit.aist.go.jp/riif/ndarg/H22ka/kenhi.html>

産総研オープンラボ 2012 (2012.10.25-26) に出展、S-55 「圧力場を用いたイオン伝導体の評価」

<http://www.aist.go.jp/digbook/openlab/2012/#page=413>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山脇 浩 (YAMAWAKI HIROSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・

計測フロンティア研究部門・

主任研究員

研究者番号：10358294

### (2) 連携研究者

藤久 裕司 (FUJIHISA HIROSHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・

計測フロンティア研究部門・

主任研究員

研究者番号：90357913

中野 智志 (NAKANO SATOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・

先端材料プロセスユニット・

主幹研究員

研究者番号：50343869