

新規ペロブスカイト型水素化物LiNiH₃の形成過程のその場観察

In-situ observation on the formation process of new perovskite-type hydride LiNiH₃

折茂 慎一¹⁾ 松尾 元彰¹⁾ 高木 成幸¹⁾ 佐藤 龍太郎¹⁾ 青木 勝敏¹⁾ 齋藤 寛之²⁾

Shin-ichi ORIMO¹⁾ Motoaki MATSUO¹⁾ Shigeyuki TAKAGI¹⁾ Ryutaro SATO¹⁾ Katsutoshi AOKI¹⁾ Hiroyuki SAITOH¹⁾

¹⁾東北大学 ²⁾原子力機構

(概要)

LiHとNi金属を高温高圧下で水素化反応すると新規ペロブスカイト型水素化物LiNiH₃が生成する。ビームラインBL14B1を用いて3GPa/600°Cの条件下で高輝度X線回折測定を行い、LiNiH₃の形成過程をその場観察した。LiHとNi金属との水素化反応によって直接ペロブスカイト型水素化物が形成されるのではなく、固溶体水素化物Li_xNi_{1-x}Hの形成がペロブスカイト形成の前駆状態であることが明らかとなった。

キーワード : ペロブスカイト型水素化物、水素貯蔵材料、超伝導、形成過程その場観察

(1行あける)

1. 目的

我々のグループでは第一原理計算による理論予測に基づき、新規ペロブスカイト型水素化物LiNiH₃の合成に成功している[1]。ペロブスカイト型水素化物は水素貯蔵材料としての機能に加えて、超伝導などの多様な物性・機能性を示すものと期待されている一方で、その合成報告例は限られていた。LiNiH₃の形成過程を解明することは今後のペロブスカイト型水素化物の設計・開発指針を得る上で重要となる。そこで、高温高圧下での放射光X線回折を用いてLiNiH₃の形成過程のその場観察を行った。

2. 方法

ビームラインBL14B1に設置された180tonプレスを用いて、混合試料2LiH+Niに対して3GPa/600°Cの条件下で水素化処理を施し、LiNiH₃が形成される過程を250分間にわたってX線回折(30-120keV)によりその場観察した。

3. 結果及び考察

混合試料中のNiは測定開始直後から水素化が始まり、時間とともにそのピークは低エネルギー側にシフトした。30分後にはNiH_y (y << 1) ピークが消滅し、より低エネルギー側にfccで指数付けができるNiH類似構造が現れた。この格子定数は報告されているNiHの値よりも大きいことから、NiH中に一部LiHが固溶したLi_xNi_{1-x}Hが形成したと考えられる。測定開始から70分後にはペロブスカイト構造で指数付けされるピークが現れ、200分後には単一相のペロブスカイト型水素化物が得られた。

以上の結果から、(I) Niの水素化によるNiHの形成、(II) LiHとNiHの固溶体Li_xNi_{1-x}Hの形成、(III) 固溶体の水素化によるペロブスカイト型水素化物LiNiH₃の形成、の3段階で反応が進行することが明らかとなった。固溶体水素化物を形成し得る元素の組み合わせを選ぶことがペロブスカイト型水素化物の合成に繋がるとの設計・開発指針が得られた。

4. 引用(参照)文献等

[1] S. Takagi, H. Saitoh, N. Endo, R. Sato, T. Ikeshoji, M. Matsuo, K. Miwa, K. Aoki, S. Orimo, *Physical Review B* 87, 125134 (2013).