

新規水素化物の材料開発における ICSD の使い方

東北大学 金属材料研究所

水素機能材料工学研究部門

佐藤豊人

水素化物は、水素貯蔵材料などエネルギー関連材料として注目されている。その中でも、私たちは、錯体水素化物とペロブスカイト型結晶構造を有する水素化物に着目して研究活動を行っているため、この 2 種類の水素化物を例に挙げて ICSD の使い方を紹介したい。

まず、錯体水素化物について紹介する。その結晶構造は、金属陽イオン M^{n+} (n : 金属陽イオン M の価数) と遷移金属 (又は非遷移金属) が水素と共有結合して形成するヒドリド錯イオン ($[\text{FeH}_6]^{4-}$, $[\text{BH}_4]^-$ など) のイオン結合で安定化される。これまでに数多くの新規錯体水素化物が報告されているが、それと同時にそれらの結晶構造も解明する必要がある。新規物質の結晶構造を決定するという過程は、ジグソーパズルで無地のピースをはめ込む作業に似ており、構成元素と組成のみの情報しかなければ、可能性のある元素を手当たり次第試し、実験データ (粉末回折データなど) を再現する結晶構造を考えなければならない。簡単な結晶構造であれば良いが、複雑になれば途方に暮れる作業となってしまう。そこで、私は化学式単位当りの体積 VZ (V : ブラベー格子の体積; Z : 単位格子に含まれる原子 (分子) の数) を念頭に置き、ICSD と組合わせて結晶構造解析を行っている。この VZ は、結晶構造を構成する (イオン) 半径、種類、数で、ある値に収束することがわかっている [T. Sato et al, Phys. Rev. B 77 (2008) 104114.]. そのため、粉末 X 線 (中性子) 回折位置からブラベー格子を決定し、その体積 V が求まると、この VZ の関係から Z がわかる。その結果、Pearson Symbol (結晶系、格子記号、ブラベー格子に含まれる総原子数 ($Z \times$ 組成の和) で構成) が決定できる。その後、Pearson Symbol、空間群 (消滅則から決定) と予想される組成比 (ANX Formula) を ICSD に入力することで、目的の結晶構造のプロトタイプが推測できる。錯体水素化物の中でもプロトタイプを持たない場合があるが、プロトタイプが特定できれば、それを初期結晶構造モデルとして Rietveld 解析を行い、最終的に結晶構造が決定できる (一例として、新規錯体水素化物 LiYFeH_6 と $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ の結晶構造を図 1 に示す)。

ここで紹介した VZ の考え方は、錯体水素化物の結晶構造を決定する重要なポイントの一つになるが、この関係は、化学式単位当りの体積を考えているため錯体水素化物以外でも同様の関係が成り立つことは容易に想像ができる。従って、この VZ から結晶構造の情報を引出し、その結果を ICSD という有効なデータベースに入力することで錯体水素化物以外の新規結晶構造の決定も可能になると考えられる。

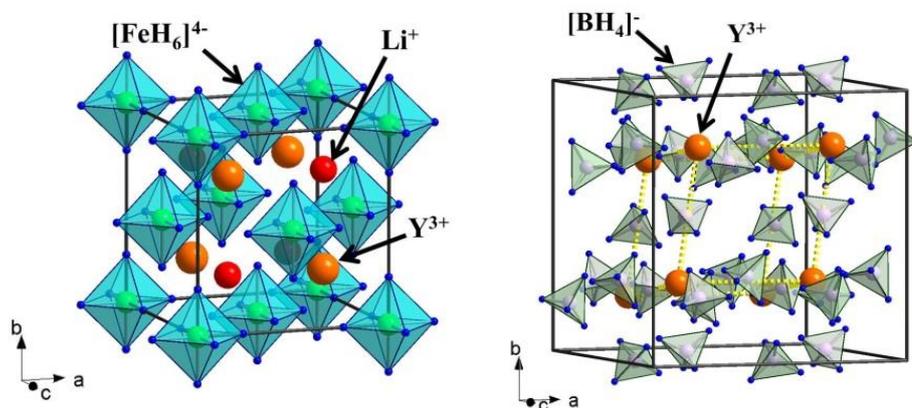


図 1. LiYFeH_6 (左) と $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ (右) の結晶構造

LiYFeH_6 は、 NaCaIrD_6 構造 [M. Matsuo et al., RCS Adv. 3 (2013) 1013.].

$\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ は、歪んだ ReO_3 構造 [T. Sato et al, Phys. Rev. B 77 (2008) 104114.].

次にペロブスカイト型結晶構造を有する水素化物について紹介する。ペロブスカイト型結晶構造を持った物質は、 ABX_3 で記述できる。典型的なペロブスカイト型結晶構造を例に挙げると、A 原子が立方体の体心に位置し、B 原子が立方体の原点に位置した場合、A 原子の周りに X 原子が 12 配位して立方八面体を形成し、B 原子の周りに X 原子が 6 配位して形成する正八面体を形成する結晶構造となっている（図 2 参照）。また、この正八面体は、それぞれの頂点を共有している。更に、この結晶構造が安定的に保たれるためには、トレランスファクターと呼ばれる A、B、X 原子のイオン半径比が 1 前後を示す必要がある。

一方、これまでにペロブスカイト型結晶構造を有する水素化物も数多く報告されている。過去の報告から A 原子と B 原子がアルカリ金属とアルカリ土類金属の場合は（X 原子：水素）、絶縁体の電気伝導特性を示すことが多いが、A 原子がアルカリ金属（又はアルカリ土類金属）、B 原子が遷移金属の場合は、金属的な電気伝導特性を示す傾向になる（ $LiNiH_3$ の結晶構造を図 2 に示す）[S. Takagi et al., Phys. Rev. B 87 (2013) 125134.]。このことから、トレランスファクターが 1 前後になるようなイオン半径の組合せを考慮した上で、絶縁体のペロブスカイト型新規水素化物の合成を試みる場合は、アルカリ金属とアルカリ土類金属の組合せを選び、金属的なペロブスカイト型新規水素化物の合成を試みる場合は、アルカリ金属（又はアルカリ土類金属）と遷移金属の組合せを選ぶ。また、過去の報告例について ICSD で検索し、ペロブスカイト型新規水素化物の材料開発の指針が得られる。

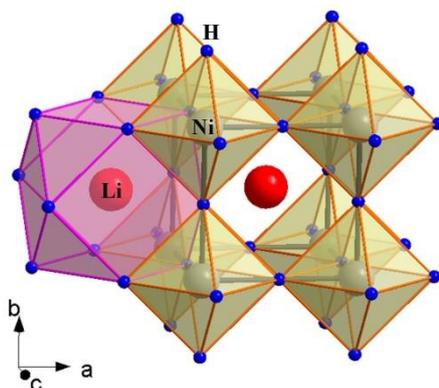


図 2. $LiNiH_3$ の結晶構造

[R. Sato et al., Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 091901.;
S. Takagi et al., Phys. Rev. B 87 (2013) 125134.]

作図：Crystal Impact 社製 Diamond 3