

S20007

## La 水素化物中への異種元素置換による局所構造変化

Change in the local structure of LaH<sub>3</sub> by the substitution of alkaline element for La site片岡理樹<sup>a</sup>、山岸弘奈<sup>b</sup>、山本悠策<sup>c</sup>Riki Kataoka<sup>a</sup> Hirona Yamagishi<sup>b</sup>, Yusaku Yamamoto<sup>c</sup><sup>a</sup>産業技術総合研究所、<sup>b</sup>立命館大学 SR センター、<sup>c</sup>立命館大学生命科学部応用化学学科<sup>a</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology<sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University,<sup>c</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Life Sciences, Ritsumeikan University,

e-mail: riki-kataoka@aist.go.jp

LaH<sub>3</sub>に価数の異なるアルカリやアルカリ土類元素を置換できると、アニオンサイトへの欠陥導入ができる。本研究ではLaH<sub>3</sub>をLiHとボールミリング処理することにより、Laサイトの一部をLiが置換したかについて、LaのL吸収端およびLiのK吸収端測定を行い、局所構造の変化を調べることにより解析可能か検討した。LiのK吸収端測定では、LiHやLi<sub>2</sub>Oなどの基準物質と異なるXANESプロファイルを示し、またLaのL吸収端測定においても、Liとの混合比を増加させることにより、XANESの吸収端の高エネルギー側へのシフトやLa-La間相互作用の短距離側へのシフトが確認された。

一方で試料の酸化や表面の炭酸塩の析出が顕著であり、LaH<sub>3</sub>へのLi置換を明確に示す結果は得られなかった。

Substitution of aliovalent cations for La site in LaH<sub>3</sub> can introduce the H defect. In this study, we investigated whether ball milling of LaH<sub>3</sub> with LiH leads to the substitution of a part of La sites by Li. The Li K-edge XANES profiles of the samples are found to be different from those of reference samples, such as LiH and Li<sub>2</sub>O, *etc.* The La K-edge XANES spectrum of LaH<sub>3</sub>-LiH sample shifted to higher energy and the La-La interaction was shortened with increasing LiH composition, suggesting that the Li substitution for La site in LaH<sub>3</sub>. On the other hand, the oxidation of the sample and the precipitation of carbonate on the surface were remarkable, and the results did not clearly show the Li substitution to LaH<sub>3</sub>.

**Keywords:** rare earth hydride, Li K-XANES, O K-XANES, La L-XANES

### 背景と研究目的

LaH<sub>3</sub>は、構造中の水素密度が高くイオン性の化合物である。対称性の高い構造でかつ、水素サイト間の距離も短いことから、イオン性を保持しながら、水素のサイトに欠損を作ることができれば、イオン伝導体としての可能性が期待できる。これまで我々はYH<sub>3</sub>などにおいて、ボールミリングや高圧合成法により、異種元素置換に成功している[1]。本研究ではLaH<sub>3</sub>とLiHとのボールミリングによる反応性を調べるため、Li K吸収端およびLaのL吸収端でのXAFS測定を行った。ハンドリングの際に生じる副反応の可能性を確認するため、併せてO K吸収端のXAFS測定も行った。

### 実験

LaH<sub>3</sub>およびLiHを所定のモル比(9:1、2:1、1:1)で混合し、混合粉末1.5 gを80 mlのZrO<sub>2</sub>製容器にφ4 mmのZrO<sub>2</sub>製ボール40 gとともに入れ、500 rpm、20 h混合し、測定用の試料を作製した。

作製したこれらの試料と比較試料LiH、LaH<sub>2</sub>、LaH<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>Oについて、立命館大学SRセンター-BL-3にてLa L吸収端およびBL-11にてLi、O K吸収端の測定を行った。

## 結果、および、考察：

Fig. 1 に各試料の TFY モードで測定した Li K 吸収端の XANES スペクトルを示す。LaH<sub>3</sub> と LiH を混合した試料と Li<sub>2</sub>O および LiH と比較すると、58 eV に Li<sub>2</sub>O で見られるようなピークや、60 eV に見られる肩構造が LiH と比べて鈍っていることから、LiH とは異なる化学種がバルク内に存在していることが示唆され、これが主成分であると考えられる。また、表面敏感な TEY で測定した際にはすべての試料で主成分として炭酸リチウムのスペクトルが観察されており、ミリング後の試料も大気中の炭酸ガスとの反応性が高いことが確認された。

Fig. 2 に、各試料の La L<sub>3</sub> 吸収端の(a)XANES スペクトルおよび(b)動径構造関数を示す。XANES スペクトルにおいてホワイトラインのピーク強度を比較すると、LaH<sub>3</sub> や LaH<sub>2</sub> と比べて、LiH とボールミルした試料の方がその強度が大きく、また Li 含有量の増加に伴って、強度が大きくなって確認できる。加えて、LiH 量の増加に伴い、吸収端の高エネルギー側へのシフトも見られた。一方、比較材料である La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルも同様なスペクトルの形状を示し、ホワイトラインのピーク強度が大きく、作製試料の酸化によっても、同様にピーク強度が大きくなることを示唆している。

Fig. 2(b)の動径構造関数において、4 Å 付近に見られる La-La の相互作用に対応するピークが、Li 量の増加に伴って、短距離側へシフトすることが確認された。これは La ( $r = 1.16 \text{ \AA}$ ) よりもイオンサイズの小さな Li ( $r = 0.92 \text{ \AA}$ ) の置換による効果の可能性も示唆されるが、置換量に対して変化が小さく、より詳細な検討が必要である。また、2 Å 付近のシグナルは La と最近接のイオンとの相互作用に対応するピークであり、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では La-O 間の相互作用が確認されるが、水素が最近接イオンとなる LaH<sub>2</sub> や LaH<sub>3</sub> ではピークが確認されていない。LaH<sub>3</sub>-LiH 系試料では、2 Å のピークが確認されていることから、試料の一部が酸化している可能性が高い。

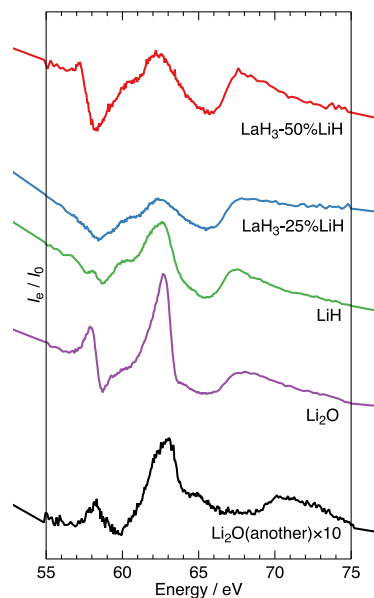


Fig. 1 各試料の Li K 吸収端の XANES スペクトル。

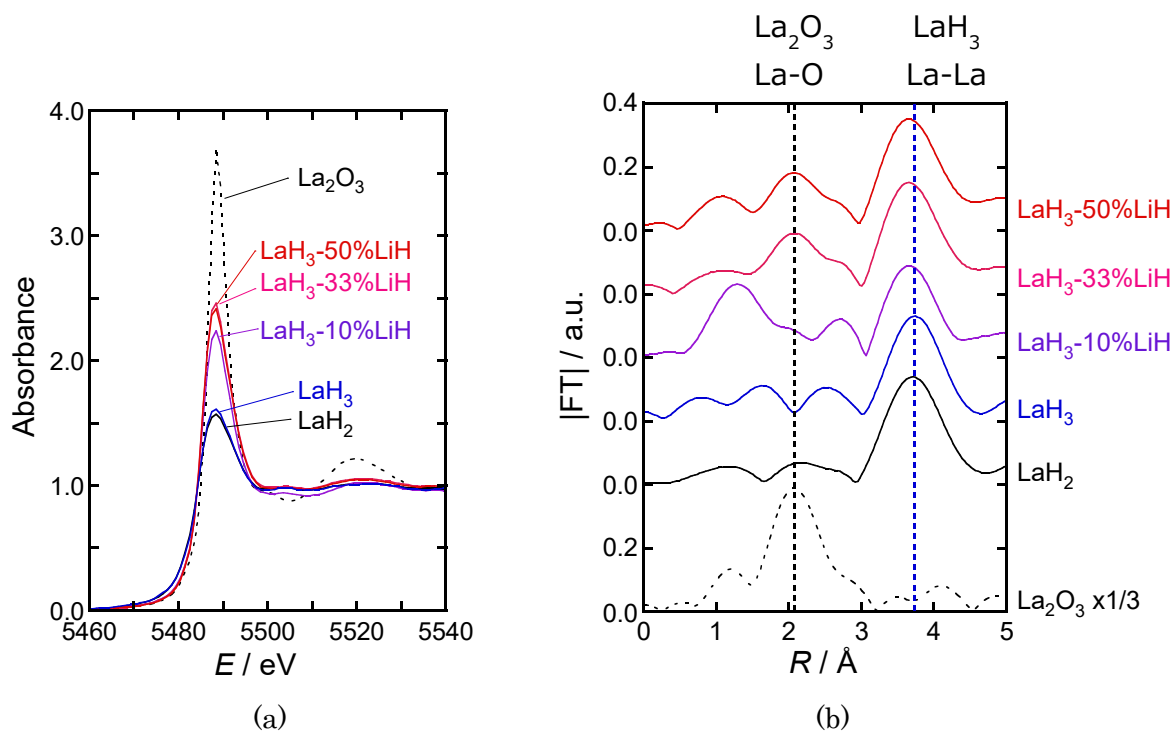


Fig. 2 各試料の La L<sub>3</sub> 吸収端の(a)XANES スペクトル、(b)動径構造関数。

## 参考文献

[1] R. Kataoka *et al.*, *Inorg. Chem.*, **57**, 4686 (2018).

[2] N. Bonnet-Mercier *et al.*, *Sci. Rep.*, **4**, 7127 (2014).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・論文発表により成果を公開する予定