



# 高圧固体電気化学法による NaAlB<sub>14</sub> からの Na 抜去

岩崎秀，藤岡正弥  
北海道大学 電子科学研究所

キーワード：高圧固体電気化学法，イオン抜去，

## 1. 背景と研究目的

新規化合物の探索にあたり、従来手法では不可能な合成手法を開発することが最も有効な手段の一つである。新規合成手法のひとつとして、2017年に報告された固体電気化学に基づくイオン交換の手法[1]が挙げられる。この手法では、構造骨格の“すき間”に挿入されたイオンが別のイオンに置換された準安定な結晶相を得ることができる。

ホウ素の構造骨格中のトンネル構造に Na<sup>+</sup>と Al<sup>3+</sup>が挿入された結晶構造を有する NaAlB<sub>14</sub> は熱電材料として有望であると、機械学習により予測された。しかし、化学量論比の NaAlB<sub>14</sub> は 1-2 eV のバンドギャップを有し、電気伝導を示さない。高い熱電性能を目指すうえで、NaAlB<sub>14</sub> に電気伝導性を与える必要がある。NaAlB<sub>14</sub> から Na が欠損することでフェルミ準位に有限の状態密度を有し電気伝導を示すことが我々の非経験的計算から予測された。本研究では、構造骨格の“すき間”に挿入されたイオンを抜去するために有効な固体電気化学に基づくイオン交換の手法[1]に着目した。この手法により、固体中のイオンの拡散現象を用いてイオンが置換もしくは抜去された準安定な結晶相を得ることが可能となる。この手法を高圧下に応用した高圧固体電気化学法を用いて、NaAlB<sub>14</sub> から Na を抜去することを目的とした。

## 2. 実験内容

高圧固体電気化学法により、NaAlB<sub>14</sub> から Na イオンを抜去した。得られた試料の結晶相を同定するために X 線回折を行った。さらに、走査型電子顕微鏡による断面観察およびエネルギー分散型 X 線分析による組成分析を行った。結晶相を同定するにあたり、あいちシンクロトロン光センターで高輝度の放射光（エネルギー：20 keV，測定カメラ長：340 mm，測定時間：2 min）を使用し、X 線パターンを測定した。

## 3. 結果および考察

得られた化合物に対する組成分析の結果から、Na と Al の原子数比は 0.17 : 1.00 であることが示された。あいちシンクロトロン光センターで測定された XRD パターンでは、

Table 1 高圧固体電気化学前後の Na サイトの占有率 ( $f_{\text{Na}}$ )，格子定数 ( $a, b, c$ )，格子体積 ( $V$ )

	$f_{\text{Na}}$	$a$ (nm)	$b$ (nm)	$c$ (nm)	$V$ (nm <sup>3</sup> )
Before	0.95	0.584413	1.046750	0.823316	0.503651
After	0.18	0.584332	1.046510	0.820792	0.497126

得られた試料の結晶構造は NaAlB<sub>14</sub> と同形であった。高圧固体電気化学法前後の Na サイトの占有率および格子定数，格子体積を Table 1 に示す。Na サイトの占有率が減少したことから、組成分析の結果と矛盾しない。結晶構造中のトンネル方向と平行な  $a$  軸長はほぼ変わらなかった一方で、トンネル方向に垂直な  $b$  軸， $c$  軸の長さは短くなった。これにより、格子体積も減少していた。これは、Na イオンが抜去されたことで格子が縮んだことを示す。

以上の結果から、高圧固体電気化学法により NaAlB<sub>14</sub> から結晶構造を変化させずに Na が抜去された。

## 4. 参考文献

[1] M. Fujioka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 17987 (2017).