

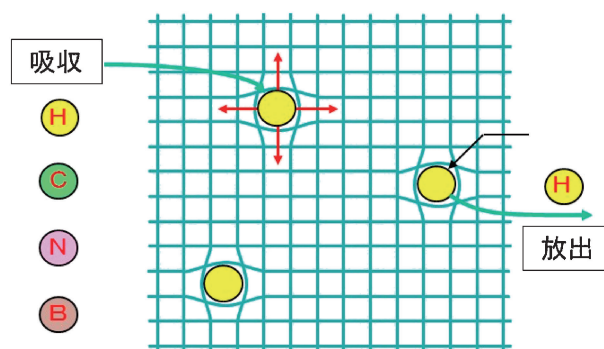
# 水素の有効機能と超高压法による 新規水素化物・新規金属間化合物の合成\*

岡田 益 男\*\*

## 1. 水素社会に向けて

20世紀は生産活動を生活拠点とする「経済の世紀」であったが、これから我々の目指す21世紀は「環境重視の世紀」である。先進国の高度な経済活動に伴う化石燃料の使用による地球環境の問題として、都市の大気汚染、地球の温暖化による異常気象変動などが焦眉の課題として提起されている。従って、化石燃料を太陽、地熱、風力、海洋、水素などのクリーンな再生エネルギーで代替していくことが重要である。特に、水素は原料が豊富な水であり、燃焼すると水となるため、クリーンな究極のエネルギー源として期待されている。その為には、水素を「つくる」、「貯める」、「利用する」という視点から水素科学を総括的に推進することが不可欠である。特に、水素が燃料電池として自動車や家庭で利用され、入手しやすく身近な元素となることから、水素が材料中に固溶しどのような新規機能を発現するか等、水素の有用な機能について多面的に理解することが待望されている。

水素の有効な機能として、(1)水素加工プロセス機能、(2)水素固溶誘起機能がある。前者は、最近、環境調和型材料プロセスの一つとして、水素が水素原子の形でサブナノ格子物質に侵入し、結晶構造や組織を変化させ、特性を向上させるなど有能なプロセス機能として注目されている。これまでの材料科学における水素は、鉄鋼の“水素脆性”に代表されるように、害のある“やっかいもの”の元素としての位置付けであった。図1に示すように、サブナノ格子物質中に侵入できる元素として、水素原子(プロチウム)、窒素原子、炭素原子などがあるが、水素原子は全ての元素の中で、最小の半径を有し、サブナノ格子物質中を自由に飛行し、抜け出せることが可能な唯一の原子である。このことは、水素原子がエネルギーの吸蔵・放出(以下吸放出と略す)に利用可能であり、材料中において構造・組織を制御する機能を発現する可能性を



サブナノ格子物質中の水素原子

図1 結晶格子に侵入できる元素。水素原子だけが物質中を自由に飛行し、抜け出せる唯一の原子。

秘めていることを示唆している。具体的には、水素の吸収による構造変化としてアモルファス相の生成や、吸放出による結晶粒の微細化とその特性の向上などがあげられる。

本稿では、まず、水素原子が有するナノ加工プロセス機能や、水素原子が材料中に固溶し、どのような機能を発現するか等について概説し、高容量の水素貯蔵材料探索としての超高压による新規水素化物の合成などについても紹介する。

## 2. 材料中の水素の有効機能

### (1) 水素ナノ加工プロセス機能

水素原子の新機能として、水素をナノ加工プロセスとして利用しようとする技術研究は、日本の研究者によって開発されたものである。武下らは超強力磁石である Nd-Fe-B 系合金粉末において水素の吸放出処理により、その組織の微細化が保磁力を向上させ、適当な元素を添加すると磁気特性が異方化することを報告した<sup>(1)</sup>。これらの結果は Nd 系磁石にお

\* 2016年3月23日、東京理科大学葛飾キャンパスにおける本会第158回春期講演大会において講演

\*\* 八戸工業高等専門学校；校長，東北大学名誉教授(〒039-1192 八戸市田面木字上野平16-1)

Useful Functions of Hydrogen and High-pressure Synthesis of New Hydrides and New Intermetallic Compounds; Masuo Okada (National Institute of Technology, Hachinohe College, President of Hachinohe College, Emeritus Professor of Tohoku University)

Keywords: hydrogen, useful function, high-pressure synthesis, Li and Mg-based new hydrides, new intermetallic compounds, HDDR methods, grain refinements

2015年11月9日受理[doi:10.2320/materia.55.199]

いて、これまで不可能であった異方性ボンド磁石の作製実現に新天地を開いた。微細化機構として、まず水素中で熱処理を施すことにより、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  化合物が  $\text{Fe}$ ,  $\text{NdH}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  に分解する不均化反応が起こり、続いて脱水素の熱処理を施すと、 $\text{NdH}_2$  から水素が放出され、元の化合物に還元する。この反応は水素誘起分解再結合 (HDDR: Hydrogenation Decomposition Desorption Recombination) 反応と呼ばれている。中東と吉村は  $\alpha+\beta$  型  $\text{Ti-6Al-4V}$  (mass%: 以下断らない場合にはこの単位を使用) 合金に水素の吸放出により結晶粒径を  $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$  にまで微細化に成功し、9000%以上の超塑性伸びを示すことを報告した<sup>(2)</sup>。さらに、中東らは微細粒  $\beta$ rich- $\alpha+\beta$  型  $\text{Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe}$  合金について現段階での最大超塑性伸び 10600% を得ることに成功している<sup>(3)</sup>。筆者らは、 $\text{Mg-Al-Zn}$  (AZ31, AZ61, AZ91) 系合金において、この HDDR 法により結晶粒が  $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$  にまで微細化し、硬度が向上することを報告した<sup>(4)</sup>。

しかし、それまでの HDDR 法が結晶粒微細化に有効であることの報告は、水素との親和性の強い元素  $\text{Nd}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}$ などを主元素とする合金系に限定されていた。そこで、HDDR 法が  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$  などの水素親和力の弱い元素を主とする合金系でも、水素との親和力の強い元素 ( $\text{Mg}$  又は  $\text{Ti}$  等) を固溶させた場合に発現できるのではないかという発想の下に、 $\text{Al}$  系や  $\text{Cu}$  系合金等について実験を行った。

その結果、水素との親和力の弱い  $\text{Al}$  に、水素との親和力の強い  $\text{Mg}$  を約 1~8 mass% 固溶 ( $\text{Al}$  系合金) させ、水素の吸放出熱処理を施すことにより、結晶粒をナノ化させることに成功した<sup>(5)</sup>。現用の  $\text{Al-7.8\%Mg}$  合金を 623 K で水素中熱処理を施すと、不均化反応を起こし、 $\text{Al}$  と  $\text{MgH}_2$  とに分解し、引き続き同温度で熱処理による脱水素化すること (以下脱水素化熱処理と略す) により元の合金組成に還元する。その結果、図 2 の TEM 組織写真に示すように、 $10\sim 20\ \text{nm}$  程度の  $\text{Al}$  の超微細結晶粒が観察され<sup>(5)</sup>、硬度も向上した。この結果はこれまで  $\text{Al}$  系合金で報告されている結晶粒の大きさでは最も微細である。さらに、 $\text{Al-Mg}$  系合金だけでなく、 $\text{Cu-Mg}$  系、 $\text{Au-Mg}$  系<sup>(6)</sup> においても結晶粒が微細化されることが確認されている。従って、その他の水素との親和力の弱い合金系においても、水素との親和力の強い元素を固

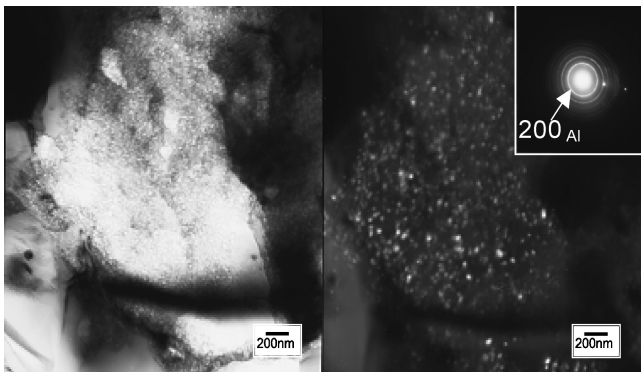


図 2  $\text{Al-7.8\ mass\% Mg}$  合金の水素吸蔵・放出処理後の組織写真 (数  $10\ \text{nm}$  の結晶粒が観察される)。

溶させれば、HDDR 現象の発現と結晶粒微細化の可能性があると示唆している。

さらに、現用の携帯電話コネクタ材  $\text{Cu-3\%Ti}$  合金に同様の HDDR 法 (623 K で水素中熱処理, 803 K で脱水素化熱処理) を適用した結果、図 3 に示すように HDDR 材の引張強度は約 600 MPa 程度であるが、水素熱処理材が高強度 (1100 MPa)、高導電率 (約 22% IACS) (IACS: International Annealing Copper Standard) を示すことが判明した<sup>(7)</sup>。図 4 に示すように、現用の  $\text{Cu-3\%Ti}$  合金の機械強度  $800\sim 900\ \text{MPa}$ 、導電率 12% IACS と比較すると、大幅な特性の改善である。

この高特性が得られた原因として、 $\text{Cu-3\%Ti}$  合金において約 823 K 以下に存在するスピノーダル変態進行中に水素が導入されることにより、これまでになく新規二相分離組織によりもたらされたものと考えられる。 $\text{Cu-3\%Ti}$  合金の時効中には、図 5 に示すように  $\text{Cu}$ -rich 相と  $\text{Ti}$ -rich 相への二相分離が進行する。水素処理により、通常の二相分離と異な

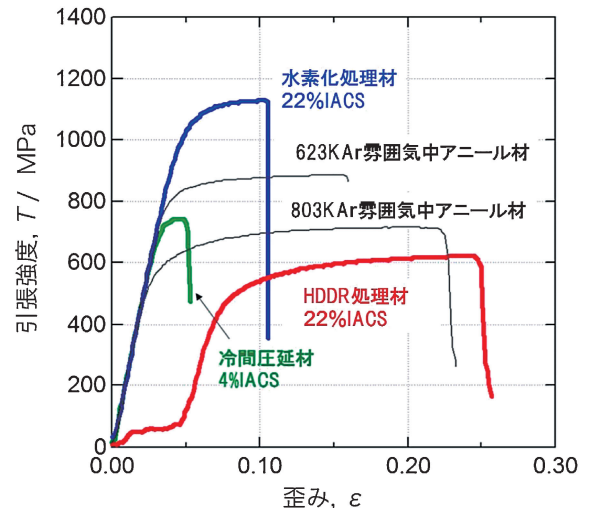


図 3  $\text{Cu-3\ mass\% Ti}$  合金の水素処理材, HDDR 処理材, アニール材及び冷間圧延材の応力-歪曲線。

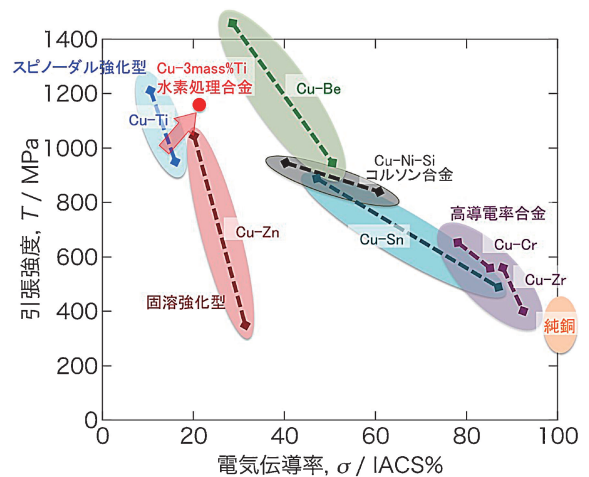
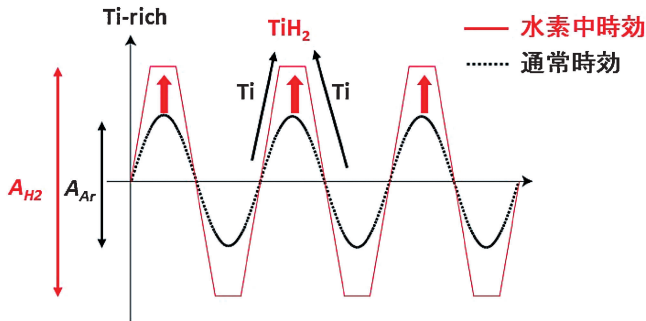
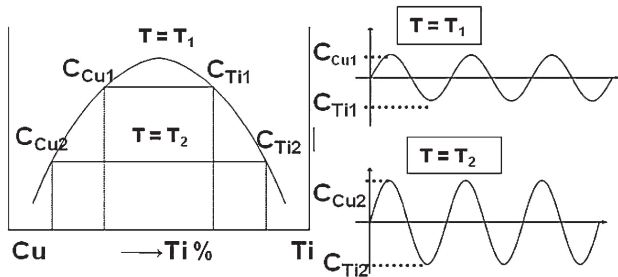


図 4 水素処理した  $\text{Cu-3\ mass\% Ti}$  合金と現用の銅合金の強度と導電率の比較。



A:濃度差

図5 水素中熱処理が及ぼすCu-Ti系二相分離組織への影響.

り、Ti-rich相中のTiが拡散してきた水素と反応し、また、Cu-rich相中のTiの一部も奪いながら、微細なTiH<sub>2</sub>を形成する。二相の組成差が準安定状態図から予想されるよりも大きくなり、機械強度が増加する共に、Cu-rich相はよりCu濃度が高くなり導電率も飛躍的に向上したものと推察される。

Cu-3%Ti → Cu-rich相 + Ti-rich相(通常の時効)

Cu-3%Ti + H<sub>2</sub>(水素処理) → Cu-rich相(Ti濃度低下)  
+ TiH<sub>x</sub>相(ナノサイズ分散)

このように、時効硬化する合金について、水素処理により、これまで得られなかった新しい組織が得られ、特性が飛躍的に向上する可能性があり、今後の他の二相分離系合金への適用が期待される。

このように、水素原子を利用したナノ加工プロセス法は水素原子を固溶できる元素が構成元素として存在する広範囲な合金に適用できる可能性がある。得られる結晶粒は機械的加工処理でも得難いサブミクロンサイズからナノサイズまで可能であり、それぞれの特性をも向上させる可能性を秘めており、今後の展開が待望される。

## (2) 水素固溶機能

### (a) 高容量水素貯蔵合金

水素はエネルギーとして金属や合金に貯蔵できる。高容量の水素貯蔵材料として、マグネシウム系合金、炭素系材料、バナジウム系合金、チタン系合金、さらに超高压で合成される新規な水素化合物が挙げられる。ハイブリッド自動車のニッケル・水素電池の負極材として利用されている代表的な水素吸蔵合金であるLaNi<sub>5</sub>合金は1.4 mass%の水素を貯蔵可能であり、1 cm<sup>3</sup>あたりの水素貯蔵量は液体水素より多くの水素を貯蔵できる。Mg<sub>2</sub>Ni合金の水素貯蔵量は3.6 mass%だ

が、523 K以上でなければ水素を放出しない。射場らは、V-Ti-MnやV-25%Ti-35%Cr系合金を開発し、373 Kにおいて1.9~2.4 mass%の放出量を報告した<sup>(8)</sup>。

著者らは、純Vが水素を3.8 mass%吸蔵することからV系合金に着目したが、Vは低圧部に安定な水素化物を形成し、室温では吸蔵量の半分しか放出しない。そこで、Ti-Cr-V系合金において、図6に示すようにV量を低減すると、低圧部の水素化物が不安定化して多くの水素を放出することができるを見出した<sup>(9)</sup>。Vは高価な元素であり、含有量は少ないほど良い。しかし、V無しでは高容量の水素の吸放出できるBCC相は得られず、結果として5 at%程度のV量が必要になった。現在、373 K以下ではTi-Cr-5 at%V合金が3 mass%の水素量を示し、チャンピオンデータとなっている<sup>(10)</sup>(図7)。Vの代わりに2.5 at%程度のMoやRuで置換しても同様の特性が得られている<sup>(11)</sup>。

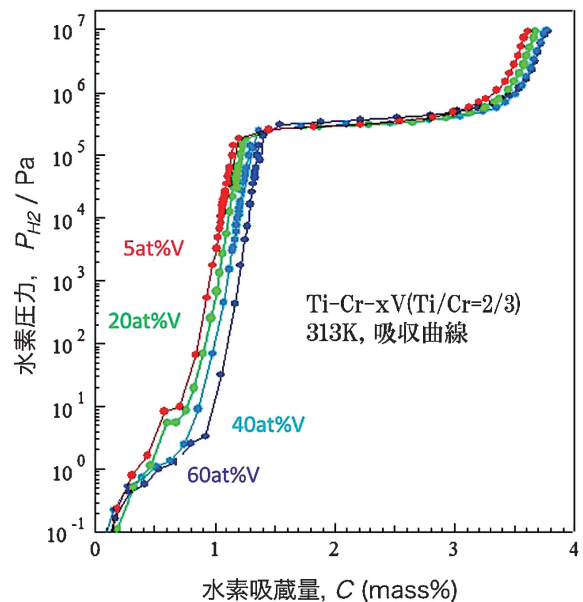


図6 Ti-Cr-xV(Ti/Cr=2/3)合金の水素吸蔵特性(313 K).

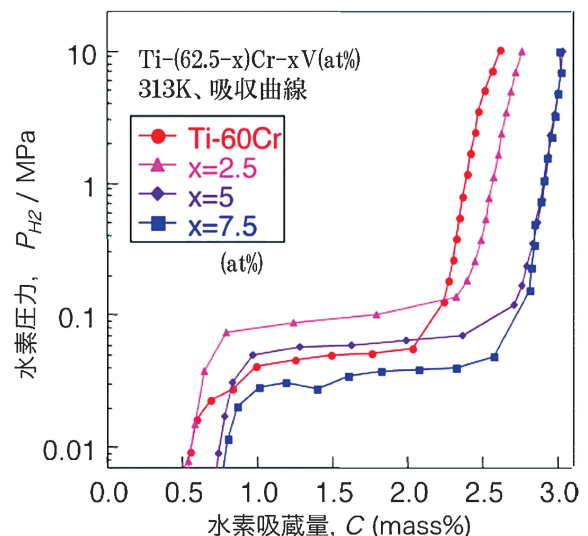


図7 Ti-(62.5-x)Cr-xV合金(at%)の水素吸蔵特性曲線.

## (b) 水素誘起機能

材料に水素を吸収させると様々な機能を発現する。筆者が研究代表者として実施した文部省科学研究費補助金特定領域研究(A)「サブナノ格子物質中におけるプロチウム新機能」(1998年4月～2002年3月)と、文部科学省の元素戦略プロジェクト「サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能」(2007年度～2011年度)において、材料に水素を固溶させると様々な機能が発現することが明らかにされた。前者については、第17回と第18回の大学と科学公開シンポジウム講演収録集として報告されており<sup>(12)(13)</sup>、次に代表的な事例について紹介する。

深井は金属に水素を固溶させると多量の空孔(空孔-水素クラスター)を形成することを、青木はC15型ラーバス相が水素を吸蔵することによりアモルファス相になることを、山口はY-La膜を水素化すると透明になることを、水林はZr系非晶質合金が水素の存在で遅れ歪が大きくなることから制振材料として利用できることを、中嶋は熔融金属に水素を固溶させ、凝固時に水素の溶解度の違いを利用してレンコンのような多孔質金属を作製できることを、深道と藤田はLa-Fe-Si系合金に水素吸蔵させることで作動温度(キュリー温度)を上昇させ室温で磁気冷凍用の冷却媒体や超磁歪材料<sup>(14)</sup>として利用できることを報告している。水素を磁性材料(特にFe基合金)に吸収させると、キュリー温度や飽和磁化が高くなるなど、磁性材料の特性を向上させる可能性がある。山内はCuとPdから構成されるナノ粒子を化学的還元法で作製し水素化処理をすることでCuPdのB2規則相が得られることを見出し<sup>(14)</sup>、光分解で発生した水素により硝酸を還元しアンモニア合成に成功している。林らはZnOやSnO<sub>2</sub>に水素イオンを打ち込むことにより、比抵抗をそれぞれ6桁、5桁低減させることを明らかにしており、酸化物などの低抵抗化には水素イオンの打ち込みが有効であることを示唆している。

最近、北川らは熔融状態でも相分離するPdとRuを化学的還元法により原子レベルで混ざった新しい固溶体合金の開発に成功し、そのナノ粒子は周期表上でPdとRuの間に位置する高価なRhと等価な電子状態を有し、自動車排ガス触媒として有用なロジウム触媒の性能を遥かに凌ぐことを報告している<sup>(15)</sup>。この合成には水素化中の反応を含み、深井が指摘している多量空孔の存在が低温での拡散を促進しているものと解釈される。

このように、水素は材料に固溶し、多様な有用な機能を発現させることのできる元素として今後の展開が期待される。

## 3. 超高压による新規金属間化合物の合成

新規化合物の開発手段として、これまでは溶解鋳造法、粉末冶金法、薄膜法などが主であった。GPa(ギガパスカル)オーダー(1 GPa ≒ 1 万気圧)の超高压合成法は地球物理学や物性物理学分野を中心に、また、無機化学分野での新規超伝導の開発で注目されてきたが、最密充填結晶構造を有する金属分野での新規化合物の探索への応用例は数少なかった。著者

らのグループは、新規水素化物の超高压合成の予備実験として、Mg-X系の新規化合物の合成から着手した。GPa超高压合成法の利点は、元素の原子体積の減少(例Mg:常圧下での原子体積に対し、5 GPa下では約10%の減少)と融点の上昇(Mg:常圧下での923 Kの融点が5 GPa下では1273 Kへ上昇)があげられる。この融点上昇により、常圧下では液相となる温度領域であっても、超高压下では固相反応が可能となり、新規化合物の合成が期待される。

### (1) Mg系金属間化合物

図8に示すように、Mg-Cu系に6 GPa, 800°Cの条件で超高压法を適用した処、Mg-28 at%CuとMg-50 at%Cu組成合金においてそれぞれMg<sub>54</sub>Cu<sub>17</sub>とMgCu新規化合物が合成された<sup>(16)</sup>。常圧の800°Cでは各組成合金は熔融しているが、6 GPaの超高压下で固相反応が進行した結果である。表1に示すように、これらの新規化合物は周期律表でCuの下方に位置するAg, AuとMgの二元系状態図に存在するMg<sub>54</sub>Ag<sub>17</sub>, MgAgやMgAuと同じ結晶構造を有している。これはEngel-Brewer理論の結晶構造は外殻電子のS+Pの電子数で決定されることで理解される。同族元素では外殻電子S+Pの電子数が等しくなるために同じ結晶構造を有する化合物が出現する。すなわち、超高压下では、圧縮率の大きなMgが圧縮され、原子半径比 $R_{Cu}/R_{Mg}$ が、常圧での $R_{Ag}/R_{Mg}$ に近づいたために化合物が形成されたと考えられる。

Mg-Ni二元系においても同様に、超高压によりMg<sub>6</sub>NiとMgNiの新規化合物が合成された。表1に示すように、これらと同じ組成比、同じ結晶構造をもつ化合物はMg-Pd系、Mg-Pt系の二元系状態図に存在している。この超高压法で得られたMgNi化合物は、423～473 Kの比較的低温で可逆的に吸放出し、約2.8 mass%の水素吸蔵量を示し、安定な水素吸蔵合金であることは特筆に値する<sup>(17)</sup>。

従って、超高压下における化合物形成の経験則として、「同族元素系で存在する化合物は合成圧力を変化させ、類似の原子・イオン半径比を実現することで、同じ組成比、同じ結晶構造、あるいは類似の結晶構造を有する化合物を合成す

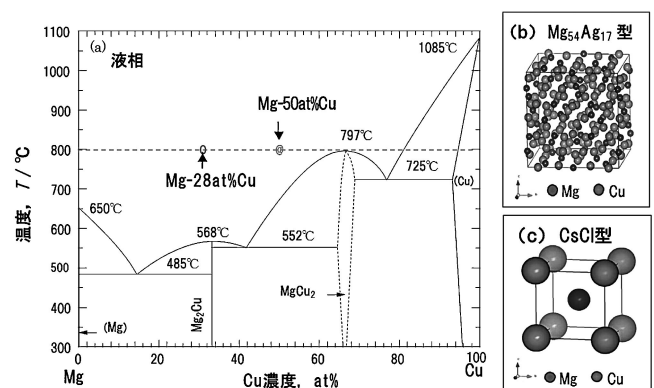


図8 (a) Mg-Cu系状態図と、6 GPa/800°C/8時間で超高压合成された(b) Mg-28 at%Cuと(c) Mg-50 at%Cu組成合金の新規金属間化合物の結晶構造。

表1 Mg-TM(遷移金属元素)に出現する金属間化合物の合成圧力と結晶構造.

TM	Mg : TM	Mg : TM
	54 : 17	1 : 1
Cu 高圧	Mg <sub>54</sub> Cu <sub>17</sub> (Mg <sub>54</sub> Ag <sub>17</sub> 型) 6 GPa	MgCu (CsCl 型) 6 GPa
Ag 常圧	Mg <sub>54</sub> Ag <sub>17</sub> (Mg <sub>54</sub> Ag <sub>17</sub> 型)	MgAg (CsCl 型)
Au 常圧	—	MgAu (CsCl 型)
TM	Mg : TM	Mg : TM
	6 : 1	1 : 1
Ni 高圧	Mg <sub>6</sub> Ni (Mg <sub>6</sub> Pd 型) 6 GPa	MgNi (CuTi 型) 6 GPa
Pd 常圧	Mg <sub>6</sub> Pd (Mg <sub>6</sub> Pd 型)	MgPd (CsCl 型)
Pt 常圧	Mg <sub>6</sub> Pt (Mg <sub>6</sub> Pd 型)	MgPt (FeSi 型)

ることができる」ということが導かれた.

## (2) Fe 系磁性化合物

Fe 系の新規磁性化合物を得ることを目的として, 高圧の影響を受けやすい希土類元素系や Sn, Sb 等の低融点金属等を成分元素として選択し, その超高压合成を試みた<sup>(18)</sup>. Ln (ランタナイド)-Fe 二元系状態図には Ln<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, Ln<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub>, LnFe<sub>3</sub>, LnFe<sub>2</sub> 等の各化合物が存在するが, La-Fe 系には化合物は無く, Nd-Fe 系には Nd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> 化合物しか存在しない. 表 2 に REFe<sub>2</sub> (RE : 希土類元素) C15 型ラーバス相の大気圧下での出現の有無を示す. TbFe<sub>2</sub>, DyFe<sub>2</sub>, HoFe<sub>2</sub>, ErFe<sub>2</sub> 等の REFe<sub>2</sub> 化合物は超磁歪特性を発現することで知られており, NdFe<sub>2</sub> は高圧法により合成されることは報告されているものの超磁歪特性に関する報告はなされていない<sup>(19)</sup>. そこで著者らは, RE-Fe (RE = La, Nd, Dy) 系について超高压合成を試みた. La-Fe 系, Dy-Fe 系では特に新規化合物は合成されなかったが, Nd-Fe 系について, 図 9(a) に示すように 1273 K 2 時間, 2 GPa の条件下で NdFe<sub>2</sub> の C15 型ラーバス相が合成された. 新規合成された NdFe<sub>2</sub> の磁歪特性を図 9(b) に示す. 磁歪は 5T の印加磁場中で 250 K で  $300 \times 10^{-6}$ , 50 K で  $1600 \times 10^{-6}$  を示した. この値は TbFe<sub>2</sub> と DyFe<sub>2</sub> の磁歪特性が室温でそれぞれ  $1750 \times 10^{-6}$  と  $433 \times 10^{-6}$  であることと比較すると妥当な値であると判断される.

Fe-Sb 系の二元系状態図には FeSb<sub>2</sub> 化合物しか存在しないが, Fe-20 at% Sb 試料を 1373 K 8 時間, 6 GPa で超高压処理することにより, BiF<sub>3</sub> 構造を有する Fe<sub>4</sub>Sb 新規化合物が合成された. この化合物の磁化は約 136 J / (T · kg) である<sup>(18)</sup>. このように Fe 基二元系合金でも超高压による新規化合物が得られている.

表 2 REFe<sub>2</sub> (RE : 希土類元素) C15 型ラーバス相の大気圧下での出現の有無.

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy
YFe <sub>2</sub>	—	CeFe <sub>2</sub>	PrFe <sub>2</sub>	—	SmFe <sub>2</sub>	—	GdFe <sub>2</sub>	DyFe <sub>2</sub>

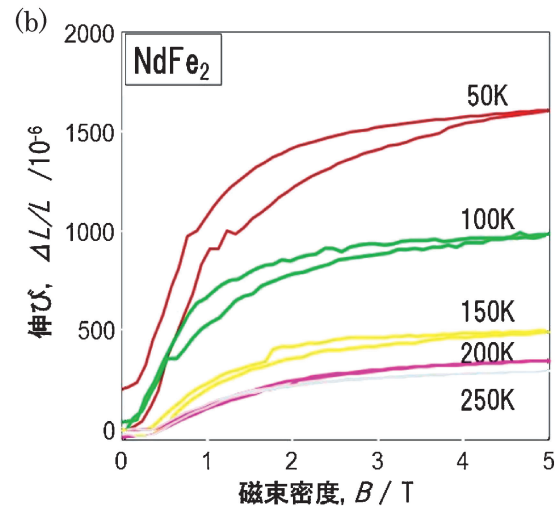
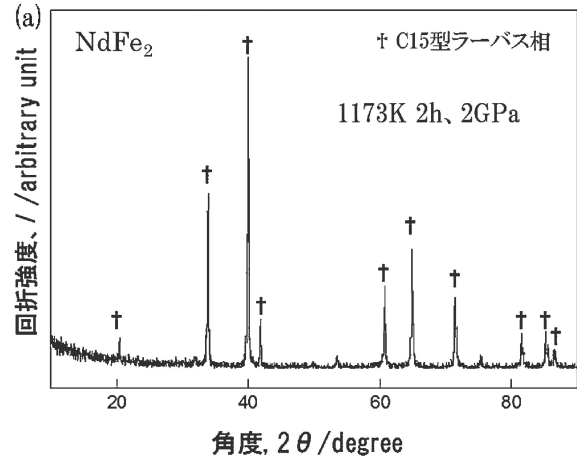


図 9 Fe-33.3 at% Nd 試料の 1173 K 2 時間, 2 GPa 高圧処理後の (a) X 線回折図と (b) 合成された NdFe<sub>2</sub> の磁歪特性.

## 4. 超高压による新規水素化物の合成

### (1) Mg 系水素化物

Mg 系水素化物は, 軽量で 7.6 mass% の高水素貯蔵量を示し Mg 資源も豊富であることから, Mg-RE (希土類元素) 系, Mg-TM (遷移金属元素) 系において新規水素化物の探索を行うこととした. その結果, 表 3 に示すように超高压法により多くの Mg 系新規水素化物が合成された<sup>(16)(20)-(26)</sup>. 筆者のグループにおいて合成された水素化物を下線で示す. 高圧下で合成される新規水素化物には, 同属元素系において同じ組成比の水素化物が合成されている.

Mg-第一グループ希土類元素 (Sc, La, Ce, Pr, Nd) 系では, イオン半径の大きな La, Ce, Pr において Mg<sub>3</sub>REH<sub>9</sub> (RE = La, Ce, Pr) 新規化合物が, それぞれ 3 GPa, 4 GPa, 6 GPa

以上、合成温度 1073 K で合成された。合成可能圧力は希土類元素のイオン半径が小さな系ほど高い圧力になる傾向も確認された。特に、イオン半径の小さな Nd, Sc 系については 6 GPa 以下の合成条件では新規化合物の合成は確認されなかった。水素含有量は約 4 mass% 程度であり、約 600 K 以上で分解する。Mg-第二グループ希土類元素 (Y, Gd, Tb, Dy) 系では、FCC 構造を有する  $MgRE_2H_8$  (RE=Y, Gd, Tb, Dy) の化学式で表される新規水素化物が合成された。この FCC 水素化物はイオン結合性化合物であり、550~600 K 以上で分解する<sup>(20)</sup>。また、筆者らのグループは Mg-Li-H 系において、電気的中性条件を考慮すると水素吸蔵量 8.3 mass% を有する  $Mg_2LiH_5$  水素化物の超高压合成をも報告している<sup>(21)</sup>。

産総研関西センターのグループは超高压法により合成された  $Mg_{7-\delta}TMH_y$  の化学式で表される新規水素化物について、理論水素量は 6.3 mass% を有し、水素放出温度は 523~583 K であり、 $MgH_2$  に比較して 403~463 K 低減しており、可逆的に水素の吸放出が可能であることを報告した<sup>(22)-(24)</sup><sup>(26)</sup>。また、 $Mg_7TMH_y$  (TM=Zr, Nb, Hf, Ta) は 3 GPa の圧力で合成されるが、 $Mg_7TiH_y$  や  $Mg_6VH_y$  は 8 GPa の圧力を要する。表 3 に示すように、Mg と組み合わせる遷移金属元素の原子半径が小さいほど、すなわち周期律表の左上に位置する元素ほど高い合成圧力が必要となる傾向がある。この考え方により、他の系での合成可能な圧力を推測することも可能である。例えば、Mg-(Zr, Hf, Nb) 系で見られた Mg:TM=1:2 の組成比で得られた底心単斜晶系水素化物は Mg-Ti 系ではより高い圧力(例えば 12 GPa 以上)で合成されると予想される。

超高压法で合成された新規水素化物は準安定相であるため、一度水素を放出すると分解し、元の高圧相を形成させるためには再度超高压処理が必要なものが殆どである。しかし、前述した MgNi 化合物や  $Mg_{7-\delta}TMH_y$  は可逆的に水素

を放出でき、更に  $Mg_7TiH_y$  はスパッタリング法でも作製可能である。超高压法は実用面から疑問視される場合が多々あるが、超高压合成されたダイヤモンドが現在では CVD で工業的に応用されているように、新規物質の合成法として今後有力な手段となると期待される。

## (2) Li 系水素化物

Li は水素貯蔵量が 12.7 mass% と大きく、新規水素貯蔵材料として有望である。以下に超高压合成された Li 系新規水素化物を紹介する。

Li は超高压下では圧縮率も大きく、常圧で 953 K である LiH の融点は 5 GPa 下では、1125 K に上昇する利点がある。表 4 に、超高压法により合成された Li-RE, Li-TM 新規水素化物を示す。但し、Li は X 線構造解析や組成分析による評価が難しいために、合成された水素化物の化学組成や精密な水素貯蔵量の同定までは至っていないが、これまで Li と水素化物を形成しないと考えられていた Y, Gd, Dy, La 等の希土類元素系<sup>(27)</sup>や Cr, Mn, Co, V, Nb, Hf, Ta 等の遷移金属元素<sup>(28)</sup><sup>(29)</sup>との組み合わせでも、超高压合成により新規水素化物を形成することが判明した。

Li と希土類元素との組み合わせについて、Li-RE-H (RE=Y, Gd, Dy) 系では、LiH-90 mol%REH<sub>3</sub> を 1173 K にて、2 GPa 以上の超高压下で処理することにより、常温・常圧で不安定な面心立方晶 (FCC) の BiF<sub>3</sub> 型構造を有する  $(Li_{0.1}RE_{0.9})H_{3-\delta}$  の化学式で表わされる水素化物が合成された。YH<sub>2</sub> (FCC) は水素吸蔵により YH<sub>3</sub> (HCP) となり、高压下では YH<sub>3</sub> (FCC) に変態する。得られた新規水素化物はこの YH<sub>3</sub> (FCC) 高压相が Li 含有により安定化したと解釈される。YH<sub>3</sub> (FCC) 高压相は脱水素化すると YH<sub>2</sub> (FCC) となり、再水素化しても YH<sub>3</sub> (FCC) 高压相とはならない。しかし  $(Li_{0.1}Y_{0.9})H_{3-\delta}$  は 575 K で水素放出後も、5 MPa-H<sub>2</sub>, 623 K の条件で可逆的に再水素化する。また、この

表 3 高圧合成された (a) Mg-RE (希土類元素) 系, (b) Mg-TM (遷移金属元素) 系新規水素化物。(下線は著者のグループで合成)

(a)	Y	La	Ce	Pr	Eu	Gd	Tb	Dy	
	<u>MgY<sub>2</sub>H<sub>8</sub></u>	<u>Mg<sub>3</sub>LaH<sub>9</sub></u> ~ <u>Mg<sub>2</sub>LaH<sub>y</sub></u>	<u>Mg<sub>3</sub>CeH<sub>9</sub></u> ~ <u>Mg<sub>2</sub>CeH<sub>y</sub></u>	<u>Mg<sub>3</sub>PrH<sub>9</sub></u>	<u>Mg<sub>3</sub>Eu<sub>2</sub>H<sub>10</sub></u> Mg <sub>7</sub> Eu <sub>6</sub> H <sub>26</sub> <u>MgEu<sub>2</sub>H<sub>6</sub></u>	<u>MgGd<sub>2</sub>H<sub>8</sub></u>	<u>MgTb<sub>2</sub>H<sub>8</sub></u>	<u>MgDy<sub>2</sub>H<sub>8</sub></u>	
(b)	4	5	6	7	8	9	10		
	Ti <u>Mg<sub>7</sub>TiH<sub>y</sub></u> (8 GPa)	V <u>Mg<sub>6</sub>VH<sub>y</sub></u> (8 GPa)	Cr <u>Mg<sub>3</sub>CrH<sub>6</sub></u> (8 GPa)	Mn <u>Mg<sub>3</sub>MnH<sub>y</sub></u> <u>Mg<sub>3</sub>MnH<sub>7</sub></u>	Fe <u>Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub></u>	Co <u>Mg<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>H<sub>11</sub></u> <u>Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub></u>	Ni <u>Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub></u> <u>Mg<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>H<sub>3.4</sub></u> <u>MgNi<sub>2</sub>H<sub>y</sub></u>		
	Zr <u>Mg<sub>7</sub>ZrH<sub>y</sub></u> <u>MgZr<sub>2</sub>H<sub>10</sub></u>	Nb <u>Mg<sub>7</sub>NbH<sub>y</sub></u> <u>Mg<sub>4</sub>NbH<sub>y</sub></u> <u>MgNb<sub>2</sub>H<sub>y</sub></u>	Mo <u>Mg<sub>3</sub>MoH<sub>6</sub></u>	Tc	Ru <u>Mg<sub>3</sub>RuH<sub>6</sub></u> <u>Mg<sub>3</sub>RuH<sub>3</sub></u> <u>Mg<sub>2</sub>RuH<sub>6</sub></u> <u>Mg<sub>2</sub>RuH<sub>4</sub></u>	Rh <u>Mg<sub>2</sub>RhH<sub>1.11</sub></u> <u>MgRhH<sub>1-x</sub></u>	Pd		
	Hf <u>Mg<sub>7</sub>HfH<sub>y</sub></u> <u>MgHf<sub>2</sub>H<sub>10</sub></u>	Ta <u>Mg<sub>7</sub>TaH<sub>y</sub></u>	W	Re <u>Mg<sub>3</sub>ReH<sub>7</sub></u>	Os <u>Mg<sub>2</sub>OsH<sub>6</sub></u>	Ir <u>Mg<sub>4</sub>IrH<sub>5</sub></u> <u>Mg<sub>6</sub>Ir<sub>2</sub>H<sub>11</sub></u>	Pt		

表4 高圧合成された Li-TM(遷移金属元素)系, Li-RE(希土類元素)系新規水素化物。(下線は著者のグループで合成)

3d	Sc	Ti	V <u>Li<sub>2</sub>VH<sub>y</sub></u>	Cr <u>Li<sub>x</sub>CrH<sub>y</sub></u>	Mn <u>LiMn<sub>4</sub>H<sub>y</sub></u>	Fe	Co <u>Li<sub>x</sub>CoH<sub>y</sub></u>	Ni <u>Li<sub>x</sub>NiH<sub>y</sub></u>
4d	Y <u>(Li<sub>0.1</sub>Y<sub>0.9</sub>)H<sub>y</sub></u>	Zr <u>Li<sub>x</sub>ZrH<sub>y</sub></u>	Nb <u>Li<sub>5</sub>NbH<sub>y</sub></u>	Mo	Tc	Ru Li <sub>4</sub> RuH <sub>6</sub>	Rh Li <sub>3</sub> RhH <sub>4</sub>	Pd LiPdH <sub>0.7</sub>
5d	Lanthanoid (Ln)	Hf <u>Li<sub>8</sub>Hf<sub>3</sub>H<sub>y</sub></u>	Ta <u>Li<sub>x</sub>TaH<sub>y</sub></u>	W	Re	Os Li <sub>4</sub> OsH <sub>6</sub>	Ir Li <sub>3</sub> IrH <sub>6</sub> Li <sub>4</sub> IrH <sub>4</sub> Li <sub>4</sub> IrH <sub>6</sub>	Pt
Ln	La <u>(Li<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)H<sub>y</sub></u> x=0.27-0.37	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu LiEuH <sub>3</sub>	Gd <u>(Li<sub>0.1</sub>Gd<sub>0.9</sub>)H<sub>y</sub></u>

(Li<sub>0.1</sub>Y<sub>0.9</sub>)H<sub>3-δ</sub>はLiHとY水素化物のメカニカルアロイング法によっても合成可能である。

超高圧合成されたLi-TM水素化物に興味ある特性を示すものがある。LiH-14.3 mol% TaH<sub>0.88</sub>試料を5 GPa, 973 Kで超高圧合成した処, 試料が磁石になったことから磁気特性を測定することとした。図10は超高圧合成したLiH-14.3 mol% TaH<sub>0.88</sub>試料の(a)磁気ヒステリシスと(b)磁化の温度特性を示す。試料の原料であるLiHとTaH<sub>0.88</sub>は共に常磁性であるが, この新規合成水素化物はキュリー温度が580 Kの強磁性であることが判明した。Li-Hf水素化物も同様に強磁性の挙動を示した。Li<sub>x</sub>(Ta, Hf)H<sub>y</sub>の強磁性の起源については今後の研究が待たれる。

このように超高圧法により今後も新規物質が合成されるものと期待される。超高圧法で新規物質が開発されても, その産業的展開に疑問視する声も多々聞かれるが, メカニカルアロイング法やスパッタリング法などにより作製が可能になる場合もあり, 今後の新規物質探索法として今後の展開が待望される。

## 5. おわりに

筆者が新物質・新材料開発に心がけてきたことは「その分野の素人であれ」ということである。それは新しい永久磁石材料の発見のほとんどが実は永久磁石の専門家によってなされてきておらず<sup>(30)</sup>, 多くの開発者が他分野の専門家であり, 大胆な発想, 情熱と偶然からもたらされたものであることからである。現在, ハイブリッド自動車に搭載されているニッケル・水素電池に利用されているLaNi<sub>5</sub>系水素吸蔵合金も, フィリップス社の水素関連材料従事者でなく, 磁石研究者によって開発された。SmCo<sub>5</sub>磁石粉を長時間, 過塩素酸酢酸溶液でエッチングすると磁化が低下する原因が水素吸蔵に起因することを解明し, LaNi<sub>5</sub>水素吸蔵合金の開発に至った<sup>(31)</sup>。ネガティブな現象についても, 不可思議な現象として, 真剣に取り組んだ成果であろう。従って, 革新的な新材料・新物質を発見するには, その分野の“素人”として先入観無しに研究することが重要であろう。

筆者は永久磁石材料, 電子セラミックス, 水素関連材料などと研究対象分野を意図的, また定期的に変えてきた。実際に研究分野を変えてみると, その分野では研究し尽されたと

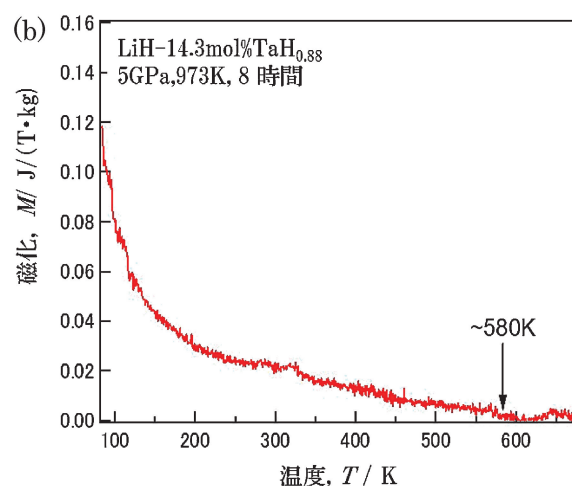
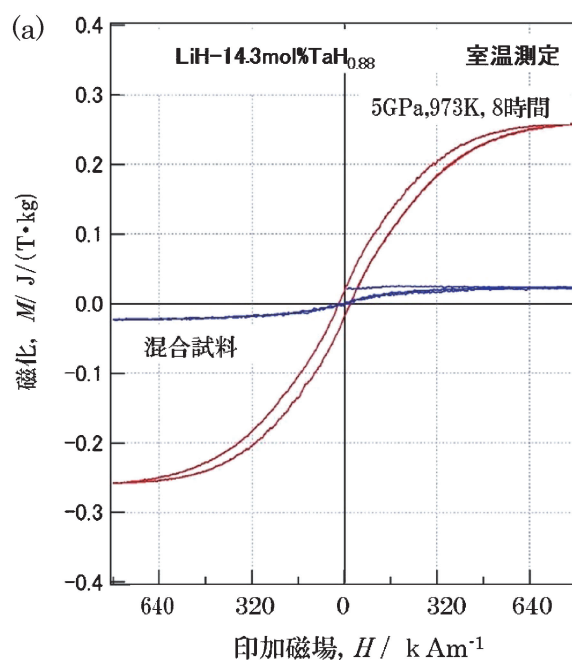


図10 LiH-14.3 mol% TaH<sub>0.88</sub>の混合試料と超高圧合成した(a)磁気ヒステリシスと(b)磁化の温度特性。キュリー温度が580 Kの強磁性である。

みなされていた研究でも新鮮に取り組むことができ, それなりに新物質・新材料開発に繋がってきた。また, 幸運だったのは, 時代と共に新しい実験装置の進展があったことであ

