新たなマグネシウム系水素化物の探索

折 茂 慎 一* 藤 井 博 信**

1. はじめに：Mg-Ni 系水素化物の機能性

近年、マグネシウム(Mg)合金に特有な物性を明らかにして、それにもとづいて次世紀を担う基盤材料としての可能性を追及しようとする研究が活発化している⁽¹⁾。Mg合金は実用金属材料中で最も軽量であると同時に、耐熱性や振動吸収性などの軽量構造体として有利な諸物性、さらには今後の材料開発において必須の要件となるであろう良好なリサイクル特性も有している。

Mg合金に特有な物性のひとつに、水素との可逆的な反応性が挙げられる。純Mgでは7.6質量%もの多量の水素と反応して、 $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{MgH}_2$ の可逆反応が進行する⁽²⁾。このような可逆的な水素化・脱水素化反応を利用することにより、CO₂削減のために現在開発が進められている燃料電池自動車の水素タンクに代表されるような、いわゆる「水素貯蔵・輸送媒体」として、Mg合金を機能化する試みが鋭意進められている⁽³⁾。

しかし、純MgあるいはMg成分主体の合金系のように、イオン結合的で安定な水素化物(MgH_2 の水素化物生成エンタルピーは $-74.6 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$ ⁽²⁾)を生成する場合には、脱水素化反応が進行する温度が600 K付近と非常に高い。そこで、「水素貯蔵・輸送媒体」としての機能化に際しては、水素化物生成エンタルピー(の絶対値)を低下させるような材料設計が必要となる。例えば、通商産業省のWE-NET計画では、水素量3質量%、反応温度373 K以下の材料設計が目標とされているので⁽⁴⁾、Mg合金中の水素量を多少減少させてでも脱水素化温度を低下させる努力が必要となる。

Mg合金の脱水素化温度を低下させるためには、特に遷移金属との合金化あるいは化合物化が必要となる。そこで図1に示すMgと遷移金属との2元状態図⁽⁵⁾を眺めてみると、実は安定相はかなり制限されることがわかる。Sc, Y, Laを

除く周期律表前半の遷移金属との組み合わせでは、各2元系の合金生成エンタルピーはいずれも正の値となり、合金化あるいは化合物化が困難であることがわかる。一方、周期律表後半のNi, Pd, Ptなどとの合金生成エンタルピーは負の値となり、安定相が出現する。4d, 5d 遷移金属との合金化あるいは化合物化の場合、Mg合金の単位質量当たりの水素量が低下することは避けられないので、必然的に3d 遷移金属であるNiとの組み合わせの検討が要求される。以下、図2のMg-Ni系2元状態図⁽⁶⁾に着目する。

Mg-Ni系には、 Mg_2Ni (Mg_2Ni 型六方晶構造)と MgNi_2 (MgNi_2 型六方晶(C36型 Laves 相)構造)の2つの金属間化合物が存在する⁽⁶⁾⁽⁷⁾。3.6質量%もの水素量に達する Mg_2Ni の水素化物(Mg_2NiH_4)中では、 $[\text{NiH}_4]^{4-}$ 錯体と Mg^{2+} とのイオン結合によって CaF_2 型立方晶構造⁽⁷⁾⁻⁽¹¹⁾が安定化している。この特有な構造安定性のため、水素化物生成エンタルピーは $-64.5 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$ ⁽²⁾と前出の MgH_2 の場合と同様の大きな値であり、通常では523 K以上の高温でしか脱水素化反応が進行しない。脱水素化温度の低下を目指した Mg_2Ni に対する元素置換効果の観点からの研究事例⁽¹²⁾は多いが、決め手となる材料設計の方向性は見い出されていなかった。一方、もう1つの化合物である MgNi_2 では、少なくとも通常の結晶相においては623 Kでも水素化反応さえ進行しないことが報告されてきた⁽¹³⁾。

「水素貯蔵・輸送媒体」としてのMg合金の機能性を高めるためには、特にMg-Ni系水素化物に着目して、そのナノメートル領域の微細構造あるいは原子構造の観点から脱水素化温度を低下させる研究が重要となるものと私たちは判断した⁽¹⁴⁾。そこでまず次章では、図2のMg-Ni系2元状態図と対応させながら、ミリング(メカニカル・アロイングあるいはグラインディング)処理によるMg-Ni系のナノ構造化と非晶質化の研究を概観する。

* 広島大学助手；総合科学部(〒739-8521 東広島市鏡山1-7-1)
Searching for Magnesium-Based New Hydrides; Shin-ichi Orimo*, Hiroshisa University, Higashi-Hiroshima)

Keywords: magnesium, hydrogen, hydride, nickel, nanostructure, intergrain, amorphous phase, short range ordering, Laves phase structure, solid-state reaction

2000年5月15日受理

** 広島大学教授；総合科学部

Orimo*, Hironobu Fujii** (Faculty of Integrated Arts and Sciences,

図1 Mgと遷移金属との2元状態図。各図で左軸がMg，右軸が遷移金属である。また，右上は化合物についての情報，右下の数値は等モル組成で予測される合金生成エンタルピーの値(kJ/mole of atoms)を表わす。

図2 Mg-Ni系2元状態図。各組成で予測される合金生成エンタルピーの値を右軸に示す。下図は，本稿で述べるナノ構造化と非晶質化の構造モデルを示す。

(1) ナノ構造化 Mg_2Ni (ミリング処理により Mg_2Ni のナノ結晶領域が生成し，その周辺に黒線で示す粒界領域が発達する)。(2) ナノ構造化 Mg_2Ni と α - $MgNi$ との共存 (Mg_2Ni に対してNiを添加してミリング処理した場合は，(1)に加えて第3の領域である非晶質領域が発達する)。(3) α - $MgNi$ (等モル組成近傍ではミリング処理により非晶質単相が生成する)。(4) ナノ構造化 $MgNi_2$ (ミリング処理により $MgNi_2$ のナノ結晶領域が生成し，その周辺に黒線で示す粒界領域が発達する)。

2. Mg-Ni系の構造制御：ナノ構造化と非晶質化の研究

(1) ナノ構造化 Mg_2Ni (図2の組成(1))

まず，ナノメートル領域の微細構造(ナノ構造)の観点から，上述した Mg_2Ni の水素化物に特有な構造安定性を抑制して，脱水素化温度を低下させる研究を進めた。

これまでの報告から，ナノ構造材料の水素化特性は，通常の結晶あるいは非晶質材料の特性とは熱力学的あるいは速度論的に大きく異なることが予測できる⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾。またミリング処理により， Mg_2Ni や $LaNi_5$ ， $TiFe$ などの金属間化合物と水素との反応速度が向上することも報告されている⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁵⁾。これらの研究はいずれも，ナノ構造材料の水素化特性が粒界領域の特性に大きく依存していることを示唆しており，この粒界領域の特性(即ち，粒界領域の体積分率やそこでの局所的水素量，あるいは粒界領域周辺での水素原子の空間的分布状態，など)を定量的に評価することが不可欠な課題であることを示している。

そこで私たちは，水素雰囲気中でのミリング処理により作製したナノ構造化した Mg_2Ni の粒界構造とその水素化特性との相関について詳細に検討して，以下のような特性を明らかにした⁽²⁶⁾⁻⁽³⁰⁾。

(a) 中性子小角散乱測定や高分解能電子顕微鏡観察あるいは磁化測定の結果から，3.6 ks(1 h)のミリング処理により15 nm程度のナノ結晶が生成し，そのナノ結晶周辺の約1.5 nmの領域に原子構造がランダムな粒界領域が発達することが確認できる。この場合，2つの領域(Mg_2Ni のナノ結晶領域とその粒界領域)の体積分率は7:3と評価できる。

(b) ミリング処理時間とともに全水素量は著しく増大し，

通常の固溶限の5倍以上の1.5~1.7質量%($\text{Mg}_2\text{NiH}_{1.8}$)程度にも達する。これは、約4.0質量%もの高濃度の水素原子が存在している粒界領域の体積分率が增大することに対応する。

(c) アルゴン中での昇温過程では413 Kでも脱水素化反応が進行し始める。これは、粒界領域では $[\text{NiH}_4]^{4-}$ 錯体と Mg^{2+} とのイオン結合性が低下すること、さらには、ナノ結晶領域と粒界領域との間での弾性的効果も含めた“協力現象的な脱水素化過程”が進行すること、などに起因するものと考えられる。

(2) ナノ構造化 Mg_2Ni と非晶質(α -) MgNi との共存(図2の組成(2))

Mg_2Ni に対してNiを添加してミリング処理した場合は、3つの領域(Mg_2Ni のナノ結晶領域とその粒界領域、そして α - MgNi 領域)が発達する⁽³¹⁾⁽³²⁾。実際の高分解能透過電子顕微鏡像は図3に示す。水素化特性に関して重要なことは、Ni量が増加するにもかかわらず1 MPaの水素圧力下での全水素量が1.7質量%から2.2質量%へと増加すること、そしてNi量の増加とともに脱水素化反応が進行する温度が40 K程度低下すること、などである。これらの結果は、3つの領域の体積分率や局所的水素量の検討から定量的に理解することができる。

(3) 非晶質(α -) MgNi (図2の組成(3))

Mg-Ni系の等モル組成近傍では、ミリング処理によって α - MgNi が生成することが報告されており⁽³³⁾⁻⁽³⁸⁾、この非晶質相の原子構造の観点からさらに脱水素化温度を低下させる研究を進めた。

まず私たちは、この α - MgNi が比較的狭い組成領域でのみ単相化し、その室温での水素量は2.2質量%に達することを見出した⁽³¹⁾⁽³²⁾。この水素量は $\text{MgNiH}_{1.9}$ に対応しており、金属原子との量比は、イオン結合あるいは共有結合を形成しない他の水素化物(例えばCsCl型立方晶構造を有するTiFeの水素化物 $\text{TiFeH}_{\sim 2}$ 、など)に広く成立する値となっ

ている⁽²⁾。また単相化した α - MgNi では、他の一般的な非晶質と比較して水素圧力-組成-等温線の傾きが小さく⁽³¹⁾⁽³²⁾、水素原子周辺の局所構造が Mg_2Ni の場合とは異なることも確認した⁽³⁹⁾。これらの水素化特性は、新たなMg系水素化物の探索の可能性を示すものとして注目されており、最近では元素置換・添加などの効果⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁴⁴⁾や電気化学的測定法による水素化特性の評価⁽⁴⁵⁾⁻⁽⁴⁸⁾などが精力的に進められている。

これらをふまえて、 α - MgNi の単相化過程を調べるとともに短距離秩序の観点からその水素化特性の発現機構を詳細に検討した結果、以下のような特性が明らかとなった⁽⁴⁹⁾⁽⁵⁰⁾。

(a) 288 ks(80 h)程度のミリング処理により、ナノ構造化した Mg_2Ni と純Niとの間での固相反応を経て、 α - MgNi が生成する。生成過程での微細構造に関しては文献(51)を参照されたい。

(b) α - MgNi 中の水素原子は、広い水素量領域で $[\text{2Mg2Ni}]$ 型に近い四面体サイトを占有する(他の $[\text{4Mg}]$ や $[\text{3Mg1Ni}]$ などの、水素原子にとってより安定な四面体サイトへの占有も確認できるが、それらのサイトはその存在分率自体が少ない)。これにより、水素原子の占有サイトのエネルギー準位は比較的狭い分布となり、また共有結合性が弱められた水素化物が生成する。それにともない、水素圧力-組成-等温線での非晶質では初めてのプラトー(miscibility-gap)域が確認できる。また、アルゴン中での昇温過程では373 Kでも脱水素化反応が進行し始める。

(c) α - MgNi の水素化特性の発現機構は、CsCl型立方晶構造様の短距離秩序に起因すると考える。実際に、MgサイトやNiサイトをそれぞれAlやPdで少量置換することにより、CsCl型立方晶構造が長距離秩序として成長することを確認している。

(4) ナノ構造化 MgNi_2 (図2の組成(4))

通常の結晶相においては623 Kでも水素化反応さえ進行しないことが報告されてきた MgNi_2 であるが、ミリング

図3 Mg_2Ni に対してNiを添加してミリング処理した場合の高分解能透過電子顕微鏡像。Ni量が増加するにつれて Mg_2Ni のナノ結晶領域の体積分率が低下し、 α - MgNi に対応する非晶質領域が支配的になる様子がわかる。(a) Mg-33原子%Ni(ナノ構造化 Mg_2Ni に対応)、(b) Mg-38原子%Ni、および(c) Mg-43原子%Ni(ナノ構造化 Mg_2Ni と α - MgNi との共存に対応)、(d) Mg-50原子%Ni(α - MgNi に対応)。

図4 288 ks(80 h)のミリング処理により作製した $a-(\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ni}$ ($x=0\sim 1.0$)の粉末X線回折プロファイル。

図5 図3のハローの最大位置から評価した $a-(\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ni}$ の($x=0\sim 1.0$)の平均原子間距離。

図6 1 MPaの水素圧力下での $a-(\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ni-H}$ ($x=0\sim 1.0$)の水素量。

処理によるナノ構造化にともない室温でも0.5質量% ($\text{MgNi}_2\text{H}_{0.7}$)程度まで水素化することを確認した。さらに、アルゴン中での昇温過程では373 K以下から脱水素化反応が進行し始めることも見出した。これらは、 $a\text{-MgNi}$ の場合と同様に新たなMg系水素化物の探索の可能性を示すものとして注目に値すべき重要な実験結果であると考え、後に述べる元素置換法による MgNi_2 ベースの水素化物の探索に発展させた。

このようなMg-Ni系の構造制御に関する知見を基にして、以下、具体的事例を示しながら、3章では $a\text{-MgNi}$ 、4章では MgNi_2 をベースとした新たなMg系水素化物の探索指針を示したい。

3. 非晶質(a -)MgNiベースの探索：最適な短距離秩序は？

$a\text{-MgNi}$ ベースの非晶質相の水素化特性に関するより詳細な情報を得るために、同様の非晶質相を有する $a\text{-ZrNi}$ ⁽⁵²⁾⁻⁽⁵⁴⁾(結晶相 ZrNi ではCrB型斜方晶構造)に着目し、 $a\text{-MgNi}$ との合金を作製して水素化特性を評価した⁽⁵⁵⁾。既述のように、 $a\text{-MgNi}$ ではCsCl型立方晶構造様の短距離秩序が発達するために $[\text{2Mg2Ni}]$ サイトが多く、水素圧力-組成-等温線でのプラトー域を示す。一方、 $a\text{-ZrNi}$ 中では $[\text{2Zr2Ni}]$ サイト以外の $[\text{4Zr}]$ や $[\text{3Zr1Ni}]$ サイトなども多く存在するために占有サイトのエネルギー準位が幅広い分布となり⁽⁵⁶⁾⁻⁽⁵⁸⁾、プラトー域を示さないことが知られている⁽⁵⁹⁾⁻⁽⁶¹⁾。これら $a\text{-MgNi}$ と $a\text{-ZrNi}$ との合金化にともなう構造特性と水素化特性の変化を把握することは、今後の探索指針を考える上でたいへん重要となる。

具体的には、 $a-(\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ni}$ ($x=0\sim 1.0$)を作製してその特性を評価した。まず、高周波溶解により作製した Mg_2Ni

とアルゴン中でのミリング処理により作製した $a\text{-ZrNi}$ およびNiを適量混合し、あらためてアルゴン中でミリング処理することにより均質な試料を作製した。得られた試料を1 MPaの水素圧力下で平衡に達するまで水素化したのち、熱重量分析によって水素量を定量した。

図4に288 ks(80 h)のミリング処理した後の $a-(\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ni}$ の粉末X線回折プロファイルを示すが、全ての組成領域で非晶質相が生成していることがわかる。図4のハローの最大位置から評価した $a-(\text{Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ni}$ の平均原子間距離を図5に示す。Zr濃度の増加により非晶質相の平均原子間距離が連続的に増大しており、MgサイトがZrで均質に置換されていることを示している。高分解能透過電子顕微鏡での観察でも、全ての組成範囲で均質な非晶質相が形成されていることを確認した。MgとZrとの合金生成エンタルピーは正の値であるが、Niの存在によって均質な非晶質相が形成できたといえる。

1 MPaの水素圧力下での水素量を図6に示す。 $a-(\text{Mg}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})\text{Ni}$ の水素量は $a\text{-MgNi}$ の場合とほぼ同等であるが、Zr濃度が増加した $a-(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{Ni}$ では水素量が不連続に減少している。さらにZr濃度が高い組成範囲では変化は見られない。このように、 $0.25 < x < 0.5$ の組成範囲で水素量が不連続に変化する要因は、両組成で非晶質相の短距離秩序が異なるためであると推察される。 $0 \leq x \leq 0.25$ の組成範囲では $a\text{-MgNi}$ と同様にCsCl型立方晶構造様の短距離秩序が発達しており、一方 $0.50 \leq x \leq 1.0$ では $a\text{-ZrNi}$ に準じた短距離秩序だと考える。 $a\text{-MgNi}$ での水素原子の占有サイトのエネルギー準位は比較的狭い分布となるのに対し、 $a\text{-ZrNi}$ では幅広い分布となるため、後者の構造が発達するとみられる $0.25 < x < 0.5$ の組成範囲で水素量が不連続的に変化したものとする。

これらの結果は、非晶質相を構成する金属原子の短距離秩

序とその水素化特性との間には強い相関があることを示しており、 a -MgNi ベースの Mg 合金の水素化特性を制御するためには短距離秩序の設計が不可欠であることを示している。

a -MgNi ベースの新たな水素化物の探索に関しては、今後、ユニットセル当たりの水素占有サイトが多い体心立方 (BCC) 構造様の短距離秩序を発達させることを視野に入れた研究が望まれるであろう。

4. MgNi₂ ベースの探索：新たな Laves 相構造は？

MgNi₂ ベースの結晶相の水素化特性に関するより詳細な情報を得るために、同様の Laves 相構造を有する RNi₂ (R：希土類元素) に着目し、MgNi₂ との合金を作製して水素化特性を評価した⁽⁶²⁾。既述のように、MgNi₂ (MgNi₂ 型六方晶 (C36 型 Laves 相) 構造) は結晶相では水素化しないので、元素置換の観点から水素化反応の促進を試みる研究が鋭意進められている^{(63)–(66)}。一方、RNi₂ (MgCu₂ 型立方晶 (C15 型 Laves 相) 構造) は比較的容易に水素化して結晶構造が不安定化することにより、非晶質化 (いわゆる「水素誘起非晶質化」) に至る^{(67)–(71)}。これら MgNi₂ と RNi₂ との合金化にともなう構造特性と水素化特性の変化を把握することは、今後の探索指針を考える上でたいへん重要となる。

具体的には、(Mg_{0.5}Y_{0.5})Ni₂ (即ち、MgYNi₄) を作製してその特性を評価した。Y は希土類元素の中では軽量であるため、単位質量あたりの水素量が増加することが期待される。まず、高周波溶解により作製した MgNi₂ とアーク溶解によって作製した YNi₂ を適量混合し、密閉した Mo 坩堝中で 1423 K で 3 日間溶解することにより均質な試料を作製した。得られた試料を 2 MPa の水素圧力下で平衡に達するまで水素化したのち、熱重量測定および水素圧力-組成-等温線測定によって水素量とその熱力学的特性を評価した。

図 7 に (Mg_{0.5}Y_{0.5})Ni₂ の粉末 X 線回折プロファイルを示すが、(200) および (420) の規則化回折ピークが検出できることから、図 8 に示すような Mg と Y とが規則化した AuBe₅ 型立方晶 (C15b 型 Laves 相) 構造⁽⁷²⁾ が生成している

図 7 1423 K での溶解により作製した (Mg_{0.5}Y_{0.5})Ni₂ の粉末 X 線回折プロファイル。図中の矢印は、Mo 坩堝からの少量の Mo 混入に対応する回折ピーク。

ことがわかる。格子定数は $a=0.701$ nm と評価した。

また今回の水素化条件では、(Mg_{0.5}Y_{0.5})Ni₂ の水素誘起非晶質化は進行しないことも確認した。これは Mg と Y の Goldschmidt 半径から算出した原子半径比 R_A/R_B (R_A, R_B は Laves 相構造の組成 AB₂ における、A と B の Goldschmidt 半径) が、Aoki ら⁽⁶⁸⁾⁽⁶⁹⁾ によって詳細に報告されている「水素誘起非晶質化」の条件 (>1.37) より小さな値となることから理解できる。

さらに、アルゴン中での昇温過程では室温付近でも約 8 分以内で脱水素化反応が完了することを確認した。即ち、従来の Mg 合金では発現しえなかった迅速な水素化・脱水素化反応が室温で進行することが示唆された。

そこでこの試料の室温付近での水素圧力-組成-等温線を測定したところ、図 9 にみられるようにいずれの温度でも脱

図 8 (Mg_{0.5}R_{0.5})Ni₂ (R：希土類元素) の原子構造モデル。Mg と R とが規則化した AuBe₅ 型立方晶 (C15b 型 Laves 相) 構造である。本稿での (Mg_{0.5}Y_{0.5})Ni₂ においても同様の原子構造が発達しているものと考えられる。

図 9 (Mg_{0.5}Y_{0.5})Ni₂-H の脱水素化過程での水素圧力-組成-等温線図。

水素化反応における明瞭なプラトー域が確認できた。313 K での水素量は1.05質量% ($(\text{Mg}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Ni}_2\text{H}_{1.8}$) である。図9に関する van't Hoff プロットから見積もられた水素化物生成エンタルピーは $-35.8 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$ であり、ニッケル-水素二次電池⁽⁷³⁾として普及している LaNi_5 ベースの水素化物と同等の値を示す。これにより、「水素貯蔵・輸送媒体」として Mg 合金を機能化するうえで最大の難関であった「室温での」脱水素化反応が迅速に進行することが実証できた。 RMg_2Ni_9 の良好な水素化特性に関しては既に詳細な研究がなされているが⁽⁷⁴⁾⁽⁷⁵⁾, MgNi_2 ベースの Laves 相水素化物では初めての報告である。

MgNi_2 ベースの新たな水素化物の探索に関しては、今後、単位重量あたりの水素量を増大させるために、Y の代わりに例えば Ca や Na などのより軽量の元素を用いること、さらには Laves 相構造の組成 AB_2 における A/B 比をずらして $\alpha\text{-MgNi}$ と複合化させること、などを視野に入れた研究が望まれるであろう。

5. 作製プロセスの多様化：固相反応による Mg 合金の作製

Mg の蒸気圧は 1273 K で $5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ 程度であり、同じ温度での鉄族遷移金属の 10^{10} 倍以上も蒸発しやすいといえる⁽⁷⁶⁾。

この特性のために、通常の溶解法以外にも、固相反応を利用した Mg 合金の作製プロセスが盛んに研究されている。例えば、バルク状の成型体を得ることができるバルク・メカニカル・アロイング法⁽⁷⁷⁾⁽⁷⁸⁾、あるいはミリング法と熱処理法とを組み合わせた複合プロセス法⁽⁷⁹⁾⁽⁸⁰⁾などによる Mg 合金の作製も報告されている。前述の $(\text{Mg}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Ni}_2$ も、このような複合プロセス法での作製が可能であることを確認している。また、水素中での自己燃焼反応法⁽⁸¹⁾⁽⁸²⁾、あるいは超高圧合成法⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾などの研究も進んでいる。

新たな Mg 系水素化物の探索にかかせない、合金組成の正確な調整と再現性のある微細構造の設計をめざして、作製プロセスの観点からも新たな技術が生まれることが期待されている。

6. ま と め

本稿では、Mg 合金の水素との可逆的な反応性に着目して、その機能性を高めるための Mg-Ni 系水素化物に関する最近の研究についてまとめた。

まず、Mg-Ni 系 2 元状態図に沿って進めたナノメートル領域の微細構造あるいは原子構造の観点での一連の研究について概観した。ナノ構造化 Mg_2Ni に関しては粒界領域での水素化特性を定量的に評価すること、また非晶質 (α -) MgNi に関しては単相化した試料において原子構造の観点から水素化特性を評価することが、それぞれ重要となることを述べた。

さらに、 $\alpha\text{-MgNi}$ および MgNi_2 をベースとした新たな Mg 系水素化物の探索指針の具体例を示した。前者に関して

は、 $\alpha\text{-(Mg}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{Ni}$ を例にとり、非晶質相を構成する金属原子の短距離秩序とその水素化特性との間には強い相関があることを示し、今後は体心立方 (BCC) 構造様の短距離秩序などの設計が必要であることを述べた。また後者に関しては、 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Ni}_2$ を例にとり、 MgNi_2 ベースの Laves 相水素化物で初めて見出されたその良好な水素化特性に関して報告した。今後は単位質量あたりの水素量を増加させるために、Ca や Na などのより軽量の元素を用いること、さらには $\alpha\text{-MgNi}$ と複合化させることなどの研究が必要であることを述べた。

これらの研究を基礎として、また多様化する作製プロセスを積極的に取り入れながら、世界をリードしているこの研究領域での新たな挑戦が進むことを願ってやまない。

本稿をまとめるにあたりお世話になりました広島大学大学院の青野 謙氏(現在：渦潮電機)、青木正和氏(現在：豊田中央研究所)にお礼申し上げます。紹介した内容は、北野保行教授(島根大学)、福永俊晴教授(京都大学)、林 繁信博士(物質工研)、山本研一博士(マツダ)、池田一貴氏(松下電池)、猿木俊司氏(TDK)、藤井敬二氏(広島県東部工技 C)をはじめとする国内外の研究者との共同研究による。また研究の一部は、文部省科学研究費(特別研究員奨励費、特定領域研究 (A)「プロチウム新機能」、奨励研究 (A))、新技術事業団地域共同研究事業費、広島県研究推進事業費、NEDO バイオ・新素材に係わる国際共同研究事業、中国電力技術研究財団、Alexander von Humboldt 財団などからの支援を受けた。いづれもこの場をお借りいたしまして厚くお礼申し上げます。

文 献

- (1) 小島 陽：まてりあ, **38**(1999), 284.
- (2) R. Wiswall: *Topics in Applied Physics, Vol. 29, Hydrogen in Metals II*, Ed. by G. Alefeld and J. Völkel, Springer-Verlag, (1978), 209.
- (3) E. Akiba: *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **4**(1999) 267.
- (4) 秋葉悦男, 榎 浩利：まてりあ, **37**(1998), 645; 栗山信宏：まてりあ, **39**(2000), 365.
- (5) F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema and A. K. Niessen: *Cohesion in Metals - transition metal alloys*-, North-Holland Physics Publishing, (1988).
- (6) A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark: *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, Ed. by T. B. Massalski, ASM International, (1991), 2530.
- (7) A. Percheron-Guégan and J.-M. Welter: *Topics in Applied Physics, Vol. 63, Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, Ed. by L. Schlapbach, Springer-Verlag, (1988), 11.
- (8) K. Yvon: *J. Less-Common Met.*, **103**(1984), 53.
- (9) M. Gupta and L. Schlapbach: *Topics in Applied Physics, Vol. 63, Hydrogen in Intermetallic Compounds I*, Ed. by L. Schlapbach, Springer-Verlag, (1988), 139.
- (10) D. Noréus, K. Jansson and M. Nygren: *Z. Phys. Chem.*, **146**(1985), 191.
- (11) Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga: *J. Alloys and Comp.*, **242**(1996), 98.
- (12) 例えば, J. P. Darnaudery, B. Darriet and M. Pezat: *Int. J. Hydrogen Energy*., **8**(1983), 705. など.
- (13) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr.: *Inorg. Chem.*, **7**(1968), 2254.

- (14) 折茂慎一, 藤井博信: まてりあ, **36**(1997), 117.
- (15) T. Müschele and R. Kirchheim: *Scr. Metall.*, **21**(1987), 135; **21**(1987), 1101.
- (16) R. Kirchheim, T. Müschele, W. Kieninger, H. Gleiter, R. Birringer and T. D. Koblé: *Mat. Sci. Eng.*, **99**(1988), 457.
- (17) C. U. Maier and H. Kronmüller: *J. Less-Common Met.*, **172/174**(1991), 671.
- (18) M. Hirscher, S. Zimmer and H. Kronmüller: *Z. Phys. Chem.*, **183**(1994), 51.
- (19) L. Zaluski, P. Tessier, D. H. Ryan, C. B. Doner, A. Zaluska, J. O. Ström-Olsen, M. L. Trudeau and R. Schulz: *J. Mater. Res.*, **8**(1993), 3059.
- (20) L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. O. Stöm-Olsen and R. Schulz: *J. Alloys and Comp.*, **217**(1995), 295.
- (21) K. Aoki, H. Aoyagi, A. Memezawa and T. Masumoto: *J. Alloys and Comp.*, **203**(1994), L7.
- (22) H. Aoyagi, K. Aoki and T. Masumoto: *J. Alloys and Comp.*, **231**(1995), 804.
- (23) H. Imamura and N. Sakai: *J. Alloys and Comp.*, **231**(1995), 810.
- (24) J. Huot, E. Akiba and T. Takada: *J. Alloys and Comp.*, **231**(1995), 815.
- (25) D. Cracco and A. Percheron-Guégan: *J. Alloys and Comp.*, **268**(1998), 248.
- (26) 折茂慎一, 藤井博信, 池田一貴, 北野保行: 日本金属学会誌, **60**(1996), 685.
- (27) S. Orimo, H. Fujii and K. Ikeda: *Acta mater.*, **45**(1997), 331-341.
- (28) H. Fujii, S. Orimo and K. Ikeda: *J. Alloys and Comp.*, **253-254**(1997), 80-83.
- (29) Y. Kitano, Y. Fujikawa, N. Shimizu, S. Orimo, H. Fujii, T. Kamino and T. Yaguchi: *Intermetallics*, **5**(1997), 97.
- (30) S. Hayashi, B. Nowak, S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys and Comp.*, **256**(1997), 159-165.
- (31) S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii, Y. Fujikawa, Y. Kitano and K. Yamamoto: *Acta mater.*, **45**(1997), 2271.
- (32) S. Orimo and H. Fujii: *Intermetallics*, **6**(1998), 185-192.
- (33) Y. Q. Lei, Y. M. Wu, Q. M. Yang, J. Wu and Q. D. Wang: *Z. Phys. Chem.*, **183**(1994), 379.
- (34) Q. M. Yang, Y. Q. Lei, C. P. Chen, J. Wu, Q. D. Wang, G. L. Lu, L. S. Chen: *Z. Phys. Chem.*, **183**(1994), 141.
- (35) D. L. Sun, Y. Q. Lei, W. H. Liu, J. J. Jiang, J. Wu and Q. D. Wang: *J. Alloys and Comp.*, **231**(1995), 621.
- (36) T. Kohno, S. Tsuruta and M. Kannda: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1996), L198.
- (37) C. Iwakura, S. Nohara, H. Inoue and Y. Fukumoto: *Chem. Commun.*, **15**(1996), 1831.
- (38) S. Nohara, H. Inoue, Y. Fukumoto and C. Iwakura: *J. Alloys and Comp.*, **252**(1997), L16; **259**(1997), 183-185.
- (39) S. Hayashi, S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys and Comp.*, **261**(1997), 145.
- (40) S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii and K. Yamamoto: *J. Alloys and Comp.*, **260**(1997), 143.
- (41) K. Funaki, S. Orimo, H. Fujii and H. Sumida: *J. Alloys and Comp.*, **270**(1998), 160.
- (42) K. Ikeda, S. Orimo, A. Züttel, L. Schlapbach and H. Fujii: *J. Alloys and Comp.*, **280**(1998), 283.
- (43) Y. Tsushio, H. Enoki and E. Akiba: *J. Alloys and Comp.*, **285**(1999), 293.
- (44) N. Terashita, M. Takahashi, K. Kobayashi, T. Sasai and E. Akiba: *J. Alloys and Comp.*, **293-295**(1999), 536.
- (45) L. Sun, P. Yao, H. Liu, D. H. Bradhurst and S. Dou: *J. Alloys and Comp.*, **293-295**(1999), 536.
- (46) S. G. Zhang, Y. Hara, T. Morikawa, H. Inoue and C. Iwakura: *J. Alloys and Comp.*, **293-295**(1999), 552.
- (47) T. Kohno, M. Yamamoto and M. Kanda: *J. Alloys and Comp.*, **293-295**(1999), 643.
- (48) C. Iwakura, H. Inoue, S. G. Zhang and S. Nohara: *J. Alloys and Comp.*, **293-295**(1999), 653.
- (49) S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii, S. Saruki, T. Fukunaga, A. Züttel and L. Schlapbach: *Acta mater.*, **46**(1998), 4519.
- (50) 折茂慎一, 池田一貴, 藤井博信, 猿木俊司, 福永俊晴: 日本金属学会誌, **63**(1999), 959.
- (51) K. Yamamoto, Y. Fujikawa, K. Ikeda, S. Orimo, H. Fujii and Y. Kitano: *J. Electron Microsc.*, **47**(1998), 461.
- (52) 青木 清, 増本 健: 日本金属学会誌, **49**(1985), 89.
- (53) P. Y. Lee and C. C. Koch: *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 1578.
- (54) J. Eckert, L. Schultz and E. Hellstern: *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 3224.
- (55) M. Aoki, S. Orimo, H. Fujii and Y. Kitano: 投稿準備中.
- (56) H. Kaneko, T. Kajitani, M. Hirabayashi, M. Ueno and K. Suzuki: *J. Less-Comm. Met.*, **89**(1983), 237.
- (57) K. Suzuki, N. Hayashi, Y. Tomizuka, T. Fukunaga, K. Kai and N. Watanabe: *J. Non-Cryst. Solids*, **61**(1984), 637.
- (58) J. H. Harris, W. A. Curtin and L. Schuit: *J. Mater. Res.*, **3**(1988), 872.
- (59) K. Aoki and T. Masumoto: *J. Less-Comm. Met.*, **113**(1985), 33.
- (60) K. Aoki, M. Kamachi and T. Masumoto: *J. Non-Cryst. Sol.*, **61-62**(1984), 679.
- (61) E. Batalla, J. O. Ström-Olsen, Z. Altounian, D. Boothroyd and R. Harris: *J. Mater. Res.*, **1**(1986), 765.
- (62) K. Aono, S. Orimo and H. Fujii: *J. Alloys and Comp.*, **309**(2000), L1.
- (63) Y. Tsushio and E. Akiba: *J. Alloys and Comp.*, **269**(1998), 219.
- (64) Y. Tsushio, P. Tessier, H. Enoki and E. Akiba: *J. Alloys and Comp.*, **280**(1998), 262.
- (65) H. Oesterreicher, K. Ensslen, A. Kerlin and E. Bucher: *Mat. Res. Bull.*, **15**(1980), 275.
- (66) H. Oesterreicher and H. Bittner: *J. Less-Comm. Met.*, **73**(1980), 399.
- (67) K. Aoki, T. Yamamoto and T. Masumoto: *Scripta metall.*, **21**(1987), 27.
- (68) K. Aoki, X. G. Li and T. Masumoto: *Acta metall. mater.*, **40**(1992), 1717.
- (69) K. Aoki and T. Masumoto: *J. Alloys and Comp.*, **194**(1993), 251.
- (70) M. Latroche, V. P. Boncour and A. Percheron-Guégan: *Z. Phys. Chem. Bd.*, **179**(1993), 261.
- (71) K. Suzuki and X. Lin: *J. Alloys and Comp.*, **193**(1993), 7.
- (72) C. Geibel, U. Klinger, M. Weiden, B. Buschinger and F. Steglich: *Physica B*, **237-238**(1997), 202.
- (73) 境 哲男: まてりあ, **38**(1999), 469.
- (74) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: *J. Alloys and Comp.*, **257**(1997), 115; **287**(1999), 264.
- (75) K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara and L. Eriksson: *J. Alloys and Comp.*, **284**(1999), 145.
- (76) S. P. Garg, Y. J. Bhatt and C. V. Sundaram: *Metall. Trans.*, **4**(1973), 283.
- (77) 相澤龍彦, 久慈俊郎, 中野博昭, 市毛健一: 粉体および粉末冶金, **46**(1999), 1097.
- (78) T. Aizawa, T. Kuji and H. Nakano: *J. Alloys and Comp.*, **291**(1999), 248.
- (79) K. J. Gross, A. Züttel and L. Schlapbach: *J. Alloys and Comp.*, **274**(1998), 234.
- (80) D. Sun, H. Enoki, F. Gingl and E. Akiba: *J. Alloys and Comp.*, **285**(1998), 279.
- (81) L. Li, T. Akiyama and Y. Yagi: *Intermetallics*, **7**(1998), 1.
- (82) L. Li, T. Akiyama, T. Kabutomori, K. Terao and J. Yagi: *J. Alloys and Comp.*, **281**(1998), 175.
- (83) J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, H. T. Takeshita, N. Kuriyama, D. Harimoto, H. Nagai and Y. Fukai: *J. Alloys and Comp.*, **307**(2000), L1.
- (84) 角田宏郁, 亀川厚則, 高村 仁, 岡田益男: 日本金属学会講演概要2000年春期(第126回)大会, p. 99.