リチウム—水素系材料での 新たな機能設計

中 森 裕 子* 折 茂 慎 一**

1. 緒言—水素貯蔵や超伝導でも注目されるリチウム—

リチウムは、室温では固体元素の中で最も軽く、マグネシウムの1/3、鉄の1/15程度の密度である。その軽量性や小さなイオン半径あるいは大きなイオン化傾向などの特徴から、リチウム一次電池やリチウムイオン二次電池などとして機能設計が進められており、日常生活の中で広く利用されている。

リチウムの特徴のひとつに、水素との反応性によって安定な一水素化物 (LiH , 生成熱 $\Delta H = -158 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2^{(1)}$) を生成することがあげられる。その水素密度は、単体元素の中では最も高く 12 mass% 以上に達する。またリチウムを含んだ錯体水素化物は、 LiNH_2 や LiBH_4 のようにリチウム1原子あたり2~4原子もの水素を取り込んで安定化することも知られている。水素エネルギー社会の到来を目前に控え、高密度水素を安全かつコンパクトに貯蔵・輸送するための水素貯蔵材料の探索が急務となっている今日では、水素との反応性に関するリチウムのこの特徴は実用面で積極的に利用すべきものと考えられる。

一方、新たな超伝導材料の設計の観点からもリチウム—水素系材料は重要となる。例えば、超伝導転移温度が約 100 K と理論予測されるリチウム化合物が Li_xBC ($x=0.5$) であるが、ホール(正孔)をドーピングすること (Li_xBC の場合はリチウムを欠損させること) の困難さから、従来は純良な単相化合物の合成は報告されていなかった。著者らは、出発原料として LiH を使うことで単相化合物の合成に成功し、現在その物性評価を進めている。また、より高い超伝導転移温度が予

測されているリチウム化合物として、 LiBeH_3 や LiBH_3 などがあるが、これらはまさに高密度水素が超伝導の発現に直接関与することもできるリチウム—水素系材料である(参考文献を含めた詳細は、いずれも次章以降を参照いただきたい)。

本稿では、まず2章で高密度水素貯蔵材料の開発を目指した LiBH_4 や LiNH_2 などの研究について、さらに3章で新たな超伝導材料としての可能性を探るための $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ などの研究について紹介する。

2. 高密度水素貯蔵材料の開発を目指す

(1) 水素エネルギー社会での水素貯蔵材料

水素は、太陽光などの自然エネルギーを利用して水から生成することができ、燃焼や燃料電池での反応の後、ふたたび水に戻る。クリーンエネルギー源として理想的なこの循環特性を利用することにより、水素エネルギー社会を構築しようとする計画が本格化している⁽²⁾。その水素の役割を支援する材料が水素貯蔵材料であり、6 mass% 以上の水素を 423 K 程度で可逆的に貯蔵できる材料の設計を目指して各国のプロジェクトが進められている⁽²⁾。水素の貯蔵方法としては、高圧ボンベによる圧縮貯蔵や液体水素としての冷却貯蔵なども提案されているが、いわゆる分散貯蔵・輸送のためには安全性の観点からも水素貯蔵材料の実用化が期待されている。

(2) 高密度水素の貯蔵が可能な錯体水素化物の研究

(a) 錯体水素化物の特徴

金属(合金)系⁽³⁾⁻⁽⁵⁾や炭素系⁽⁶⁾に加えて、錯体系水素貯蔵材料(錯体水素化物)の研究が活発化している。1997年、Bogdanović と Schwickardi⁽⁷⁾ により触媒活性化された

* 東北大学助手; 金属材料研究所(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東北大学助教授; 金属材料研究所

New Functional Designing of Lithium-Hydrogen Systems; Yuko Nakamori*, Shin-ichi Orimo** (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: lithium, hydrogen, boron, carbon, nitrogen, hydrogen storage, complex hydride, elemental substitution, superconductivity, hole-doping, atomic vibration

2003年9月22日受理

NaAlH₄ が水素貯蔵材料として利用できることが提案されて以来、その水素貯蔵機能の向上を目指した多くの研究が進められてきた⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。

この NaAlH₄ 以外にも、Suda ら⁽¹¹⁾により NaBH₄ の水和反応を利用した水素貯蔵(水素発生)反応が、また Chen ら⁽¹²⁾により Li₂NH/LiNH₂ と水素との可逆的な反応が、それぞれ報告されている。さらに Züttel ら⁽¹³⁾は、還元剤としても知られる LiBH₄ の低温での水素放出反応を促進させるための研究を行っている。

例えば図1に結晶構造を示す LiBH₄ では、図2の(部分)状態密度のように、B-H 共有結合からなる4つの水素を含む[BH₄]⁻イオンが Li⁺ イオンとの結合によって安定化している⁽¹⁴⁾。昇温過程での水素放出反応は以下のように表される⁽¹³⁾。

13.8 mass% (LiBH₄ に対する 3/2H₂) もの水素放出反応は、触媒としての SiO₂ の添加によって主に 573 K 以上で進行する。また、LiNH₂ の反応は以下のように示される⁽¹²⁾。

この2段階の反応は 10.4 mass% の水素貯蔵量に対応(即ち、第1反応では LiNH₂ + 2LiH に対する H₂、第2反応では Li₂NH + LiH に対する H₂ であり、それぞれ 5.2 mass% に相当)しており、LiNH₂ からの水素放出反応は真空中では主に 473 K 以上で進行する。この LiNH₂ では、LiBH₄ と同様に、ふたつの水素原子が[NH₂]⁻イオンとして共有結合的に安定化しており、この陰イオンが Li⁺ イオンと結合している。

これらのリチウム系あるいは先に述べたナトリウム系の錯体水素化物の水素貯蔵機能に関するこれまでの研究では、主に触媒活性化の手法が用いられており、チタン化合物などの添加物の効果が数多く報告されてきている⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾。今後は、これらの添加物が試料表面だけに存在するのかあるい

図1 LiBH₄ の結晶構造(380 K 以下での orthorhombic 相, 大丸がリチウム, 中丸が硼素, 小丸が水素を表す)。格子定数は, $a = 0.72 \text{ nm}$, $b = 0.44 \text{ nm}$, $c = 0.68 \text{ nm}$ 。円内に, [BH₄]⁻イオンとしてのクラスター状の高密度水素が存在する。

は錯体水素化物の中にも固溶するのもも含めて、触媒活性化のメカニズムの解明が必要となるであろう。

一方、触媒活性化以外の手法として、錯体水素化物自体の熱力学的な観点での不安定化を狙う研究も、理論・実験両面で開始されている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。これらの研究は、実用面での使用温度に適するこれまでに報告のない新たな材料系の合成とその機能設計を進めるためだけでなく、上述の添加物の効果を解明するためにも重要である。

著者らは、まずリチウム1原子あたり4原子の水素を取り込むことが可能な LiBH₄ に注目した。そして、熱力学的な観点で式(1)で示される水素放出(分解)温度を低下させる試みとして、これまで報告がなかった MBH₄ ($M = \text{Li, Na, K}$) での[BH₄]⁻イオンの B-H 原子振動と水素放出反応の指標となる融点との相関を調べた⁽²¹⁾。さらにこの相関に基づいて、Li⁺ イオンを他のイオンで置換したときの錯体水素化物自体の熱力学的な不安定化を予測して、比較的温和な条件でも式(2)で示される水素との可逆的な反応が可能な LiNH₂ およびその置換系を合成し、それぞれの水素放出特

図2 第一原理計算から決定した LiBH₄ の(部分)状態密度⁽¹⁴⁾。上から、全状態密度, リチウムの s -および p -電子の状態密度, 硼素の s -および p -電子の状態密度, そして水素の s -電子の状態密度。B-H 共有結合からなる4つの水素を含む[BH₄]⁻イオンが, Li⁺ イオンとの結合によって安定化している。

性を評価した⁽²²⁾.

(b) MBH_4 ($M=Li, Na, K$) の陽イオン依存性から得られる設計指針⁽²¹⁾

MBH_4 ($M=Li, Na, K$) としては、それぞれ粉末 X 線回折によって単相であることを確認した Aldrich Co. LTD. の試薬を用いた。これらの試料は、常にアルゴン循環純化型グローブボックス中(露点 <183 K)で取り扱った。 $[BH_4]^-$ イオンの B-H 原子振動はラマン分光測定(532 nm レーザー、背面散乱型)、融点は水素雰囲気示差走査熱量分析(昇温速度 10 K/min)によって評価した。グローブボックスからこれらの評価装置までの試料の移送は、専用のアルゴン封入容器を使用した。

MBH_4 ($M=Li, Na, K$) に関する室温でのラマン分光測定の結果を図 3 に示す。B-H bending mode(v_2)に関するラマンスペクトルは、 $LiBH_4$ ($v_2=1295$ cm^{-1} と $v_2'=1305$ cm^{-1}) $>$ $NaBH_4$ ($v_2=1280$ cm^{-1}) $>$ KBH_4 ($v_2=1240$ cm^{-1}) の順に減少している(同様な順序でのラマンシフトの変化は MOH 系などでも報告されている⁽²³⁾)。一方、B-H stretching

図 3 MBH_4 ($M=Li, Na, K$) のラマンスペクトル(ここでの assignment は文献(25)の表記法を適用)。図 2 に示した $[BH_4]^-$ イオン内での B-H 原子振動が検出できる。今回の解析には、1300 cm^{-1} 付近の B-H bending mode(v_2)と 2300 cm^{-1} 付近の B-H stretching mode(v_1)を使用した(上図はそれぞれの mode での $[BH_4]^-$ イオンの模式図)。雰囲気制御ステージを使用して 0.1 MPa のアルゴン雰囲気中で測定した。

mode(v_1)は、 $NaBH_4$ ($v_1=2325$ cm^{-1}) $>$ KBH_4 ($v_1=2305$ cm^{-1}) $>$ $LiBH_4$ ($v_1=2293$ cm^{-1}) の順に減少する。

MBH_4 の水素雰囲気中での融点は、その水素放出温度の指標とみなせるものと考えている。0.1 MPa の水素雰囲気中での示差走査熱量分析の結果を図 4 に示す。 $LiBH_4$ の場合、orthorhombic 相から tetragonal 相への構造変化に対応する吸熱反応 $T_s=380$ K に続いて、融解に伴う吸熱反応 $T_m=550$ K が検出できる。この融解反応は、 $LiBH_4$ ($T_m=550$ K) $<$ $NaBH_4$ ($T_m=770$ K) $<$ KBH_4 ($T_m=880$ K) の順で上昇している。

このようにして得られた MBH_4 に含まれる $[BH_4]^-$ イオンの B-H 原子振動と、融点および水素放出温度を図 5 にまとめる。ラマンスペクトルは(他の MBH_4 とは異なる低対称性の結晶構造⁽²⁴⁾を有する $LiBH_4$ での v_1 を除いて)、 $LiBH_4 > NaBH_4 > KBH_4 > RbBH_4$ ⁽²⁵⁾ $>$ $CsBH_4$ ⁽²⁵⁾ の順に低下している。一方、融点および水素放出温度⁽²⁶⁾はその逆順で低下していることもわかる。

錯体水素化物のラマンスペクトルに関しては、例えば $LiNH_2$ に含まれる $[NH_2]^-$ イオンの N-H stretching mode(v_1)は、クーロン力を含めた近接陽イオンからの影響により、free- $[NH_2]^-$ イオンの場合と比較して高波数側にシフトすることが報告されている⁽²⁷⁾。このことは、 $LiBH_4$ あるいは $LiNH_2$ での Li^+ イオンを適切な他のイオンで部分置換することにより、ラマンシフトの高波数側へのシフトが可能となり、さらに上述の相関を考慮するならば、錯体水素化物の水素放出(分解)温度を低下させることも可能になると予測できる。

以下、著者らがこれまでに合成条件を最適化している $LiNH_2$ 系に対して、実際に Li^+ イオンを他のイオンで置換した効果について述べる。

(c) $LiNH_2$ での実際の陽イオンの置換効果⁽²²⁾

$LiNH_2$ としては、純リチウムの高純度窒素による窒化、さらに高純度水素による水素化という、一連の気-固相反応

図 4 MBH_4 ($M=Li, Na, K$) の 0.1 MPa の水素雰囲気中での熱分析プロファイル。昇温速度は 10 K/min。 $M=Li$ の場合は、構造変化に対応する吸熱反応 T_s に続いて、融解に伴う吸熱反応 T_m がみられる。 $M=Na, K$ の場合は、融解に伴うそれぞれの吸熱反応 T_m のみ。

図5 MBH_4 ($M=Li, Na, K$) に含まれる $[BH_4]^-$ イオンの B-H 原子振動と、融点および水素放出(分解)温度との相関. 上図の●と◆は本実験で測定された ν_1 と ν_2 , 一方○と◇は参考文献(25)からの値. また下図の■は本実験で測定された水素雰囲気中での融点, また▽と△は参考文献(26)からの融点と分解温度.

によって合成したものを用いた. 置換系の合成に際しては, 例えば以下に述べるマグネシウムで置換する場合, あらかじめ合成した Li-Mg 合金に対して同様な気-固相反応を施した (Li-Mg-N 系の構造に関しては文献(28)も参照されたい.). これらの $LiNH_2$ 系の場合も, 合成から評価に至るまでアルゴン中で取り扱った.

熱伝導度検出型ガスクロマトグラフィーで評価した昇温過程での水素放出特性を図6に示す. $LiNH_2$ では, 550 K と 700 K から開始するふたつの水素放出反応が見られる. ラマン分光測定と式(2)の反応との対応から, 低温側は $LiNH_2$ から, 高温側は Li_2NH からの水素放出反応と予測できる. 688 K 付近の鋭いピークは水素放出前の $LiNH_2$ の沸点に関係しているものと思われる.

一方, Li^+ イオンの 10 at% を Mg^{2+} イオンで置換した MNH_2 ($M=Li-10\text{ at\% Mg}$) の場合, 同じ図6に示すように, 水素放出反応の開始と終了温度が 50 K 程度も低下することが確認できた†. この, 水素貯蔵材料として重要な水素放出温度の低下の要因として以下のふたつが考えられる: I) マグネシウムの電気陰性度 ($EN_{Mg}=1.31^{(29)}$) はリチウム ($EN_{Li}=0.98^{(29)}$) より大きいため, $[NH_2]^-$ イオンとの結合性が弱くなり, 熱力学的安定性が低下した: II) 異なる価数での部分置換に伴って, 電気的中性条件により空孔生成を

図6 MNH_2 ($M=Li$ および $Li-10\text{ at\% Mg}$) の昇温過程での水素放出特性. 熱伝導度検出型ガスクロマトグラフィーを用いて, 0.1 MPa のアルゴン気流中で測定した. 昇温速度は 10 K/min.

含めたナノ構造が発達し, 速度論的にも水素放出反応が促進された. どちらが重要か, あるいは他の検討すべき要因があるかも含めて, 現在詳細な研究を進めている.

(d) より実用性のある水素貯蔵機能の設計

今後は, 陽イオンだけでなく陰イオンを構成する硼素や窒素も含めた(部分)置換による熱力学的な観点での研究と, 触媒活性化の研究とを融合させることによって, さらに実用性のある水素貯蔵機能が設計できるものと考えられる. 特に $LiBH_4$ の場合は, $LiNH_2$ のような中間生成物(式(2)の第2項など)が生成しないので, まず式(1)の反応を熱力学的に不安定させたうえでさらに触媒活性化することも検討している.

また, これまでの金属(合金)系や炭素系の水素貯蔵材料でのナノ構造⁽³⁰⁾⁽³¹⁾とは異なる, 錯体水素化物特有のナノ構造(およびナノ構造により誘起される機能)の研究に関しては, 国内外の共同研究者とともに, プロトン核磁気共鳴測定, 中性子回折測定, 高輝度 X 線回折測定, などの実験が計画されている.

3. 新たな超伝導材料としての可能性を探る

(1) 多様な技術分野での超伝導材料

超伝導材料は, エネルギー消費を抑制した状態で大電流を流せること, あるいはコイル状に巻いて強磁界を発生できることなどの特性から, エネルギー問題や環境問題の解決に向けて, 電力, 輸送, 医療, 通信・情報などの広範な分野での利用が検討されている⁽³²⁾. 例えば発電機, 送電ケーブル, 変圧器など各種の電力機器の超伝導化, 有害物質の除去に役立つ磁気分離装置や粒子加速器の分野などでの超伝導マグネットの開発などが進められている.

† 最近の研究により, Mg 量をさらに増加すると水素放出開始温度が約 180 K も低下することが確認できた.

(2) 金属系超伝導材料に関する研究

(a) 層状構造を有したリチウム系超伝導材料の探索

金属系(非酸化物系)としては、長年のあいだ Nb_3Ge が最も高い超伝導転移温度($T_c \sim 23 \text{ K}$)を示す材料であった⁽³²⁾。2001年に Nagamatsu ら⁽³³⁾によって発見された層状構造を有する MgB_2 は、それを凌駕する超伝導転移温度($T_c \sim 39 \text{ K}$)を示したことから、新しい線材開発の可能性も含めて世界的に注目されている。

その後、より高い超伝導点温度を持つ層状構造を有する超伝導材料の探索が進められてきている。Rosner ら⁽³⁴⁾は、リチウムを欠損させることでホール(正孔)をドーブした Li_xBC ($x < 1.0$)での超伝導特性($x = 0.5$ の場合、 $T_c \sim 100 \text{ K}$)の発現を理論予測した。図7に示す Li_xBC ($x = 1.0$)の結晶構造は hexagonal $P6_3/mmc$ であり⁽³⁵⁾、 MgB_2 のマグネシウムをリチウムに、ふたつの硼素を硼素と炭素に置きかえた構造になっている。 Li_xBC ($x < 1.0$)での超伝導キャリアは B-C stretching mode と強く相互作用しているホールであろうと報告されている⁽³⁶⁾。

このように超伝導特性が理論予測される Li_xBC ($x < 1.0$)であるが、実際の試料の合成はたいへん難しい。例えば Fogg ら⁽³⁷⁾は、 NOBF_4 溶液を使った LiBC の酸化により Li_xBC ($x = 0.5 \sim 0.9$)を合成したが、試料からの明瞭なラマンスペクトルは検出されず、非晶質グラファイト状の構造が生成されたものと考えられている。現在のところ、純良な単相 Li_xBC (特に $x = 0.5$ 付近)に関しては報告がなく、その超伝導特性の発現の有無は未解明のままである。

著者ら⁽³⁸⁾は以前、水素によって促進された純良な MgB_2 相の合成について報告した。また Fujii ら⁽³⁹⁾は、 MgH_2 を出発原料として MgB_2 を合成した場合、金属 Mg を用いた場合に比べて臨界電流が大きいことも見出している。

著者らは、リチウム-水素系材料での新たな機能設計を検討する中で、 Li_xBC ($x < 1.0$)に関してもその合成過程および物性に対する水素(あるいは水素化物)の影響を調べたいと考

図7 Li_xBC ($x = 1.0$)の結晶構造(大丸がリチウム、2種類の中丸がそれぞれ硼素と炭素を表す)。Li層とB-C層との積層構造であり、格子定数は、 $a = 0.27 \text{ nm}$, $c = 0.71 \text{ nm}$ 。 $x < 1.0$ の場合は、Li原子が欠損する。

えた。そこでまず予備的な実験として、 LiH を出発原料に用いることにより単相 $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ($x = 1.0, 0.5$)の合成を試みるとともに、その結晶構造、熱的安定性、磁化特性などの評価を進めた⁽⁴⁰⁾。後述のように、 Li_xBC に対する水素侵入も確認しており、その意味でここでは $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ と表記する。

(b) $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ($x = 1.0, 0.5$)での純良な単相化合物の合成と評価⁽⁴⁰⁾

LiH 、非晶質硼素およびグラファイト粉末などを前処理後、所定量混合した後に、1223 K、20日間のアルゴン中での熱処理を施した。前章と同様に、合成から、粉末 X 線回折測定、示差走査熱量測定、水素分析、ラマン分光測定、磁化測定などの評価に至るまで、全てアルゴン中で取り扱った。

図8は、室温での $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ($x = 1.0, 0.5$)の粉末 X 線回折測定の結果である。いずれの試料も単相であることがわかる。hexagonal $P6_3/mmc$ の構造を仮定して格子定数を算出した結果、 a 軸は両組成でほぼ同等となるが、 $x = 0.5$ の組成の c 軸は $x = 1.0$ より0.3%小さいことがわかった。文献との比較では、 a 軸は短くまた c 軸は長くなっており、 c 面間への水素侵入が示唆された。25°付近のブロードなバックグラウンドはガラスプレートに起因する。

ここで、これまで合成が困難であった純良な単相化合物—特に Li_xBC ($x = 0.5$)—に関して、 LiH を出発原料として用いる優位性を強調したい。おそらくは、Li欠損の一部を水素原子が補償すること、リチウムの蒸発が抑制されること、還元雰囲気が維持されること、などによる合成反応の促進に起因するものと思われる。以下、 $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ($x = 0.5$)に関する物性評価の一例を示す。

0.1 MPa のアルゴン中での示差走査熱量測定の結果では700 Kに発熱ピークが見られた。水素分析との対応から、この発熱ピークは、試料に0.7 mass% ($\text{Li}_{0.5}\text{BC}-\text{H}_{0.18}$)程度含まれる水素が関与する反応と考えられる。現在、中性子回折測

図8 $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ((a) $x = 1.0$ および (b) $x = 0.5$)の粉末 X 線回折プロファイル。両組成ともに、純良な単相化合物である。

図9 $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ($x=0.5$)のラマンスペクトル(ここの assignment は文献(42)の表記法を適用). (a) 合成後および (b) 773 K で熱処理した後の測定結果. 超伝導機能にとって重要な, 図7に示した B-C 層での B-C stretching mode は, いずれも 1190 cm^{-1} 付近で検出できる. その他の mode に関しては, 本文で説明する.

定や高輝度 X 線回折測定などによる, (重)水素占有位置の解析が計画されている.

さらに図9に示すように, $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ($x=0.5$)では, 試料合成後および 773 K での熱処理後も, ラマンスペクトルが明瞭に検出できる. 1186 cm^{-1} の B-C stretching mode は, hexagonal $P6_3/mmc$ の構造を反映している⁽⁴¹⁾. これに加えて, i) 446 cm^{-1} と 544 cm^{-1} (Li beating mode), ii) 842 cm^{-1} (B-C puckering mode)⁽⁴²⁾などのラマンスペクトルも検出できる. これらのいくつかは, 低対称性(例えば $P\bar{3}m1$)あるいは積層欠陥が導入された結晶構造に起因する「forbidden modes」として報告されている⁽⁴¹⁾. このような「forbidden modes」の発現と, Li 欠損や水素侵入との相関に関しては, 現在詳細な研究を進めている (1275 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} , 2250 cm^{-1} の各ラマンスペクトルは, 2 次ピークと考える.).

単相であるこの $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ ($x=0.5$)に関しては, 5 K 以上の温度では超伝導に起因するマイスナー効果は確認できなかった. これは, 上に述べた低対称性や積層欠陥に起因すると思われる. 今後は, 水素を利用した結晶構造あるいは電子構造の制御により, $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ 系の超伝導材料の探索を続けたい.

(c) LiBH_3 での水素の関与する超伝導の可能性

水素化物の電子物性は, 最軽量元素である水素によって大きく影響を受ける. 特に, リチウムやベリリウム, 硼素などの軽量元素だけから構成され, さらにフェルミ面付近に高い状態密度を有した金属的な水素化物の場合(あるいは, 理想的には「金属水素」の場合), 電子-格子相互作用の増強が予測される. その結果として, 極めて高い超伝導転移温度を示す材料の出現も期待される⁽⁴³⁾(超高压下での軽量元素の超伝

導(純水素の場合はその可能性)に関しては文献(44)を参照されたい.). なかでも高密度水素が含まれる perovskite 構造の LiBeH_3 は, この水素の関与する超伝導の可能性材料になりうると予測⁽⁴⁵⁾されているが, いまだ純良な試料が合成されていないために超伝導特性の発現の有無は(上述の Li_xBC 系と同様に)未解明のままである⁽⁴⁶⁾.

LiBeH_3 に加えて興味深い材料は, LiBH_3 である⁽⁴⁷⁾⁽⁴⁸⁾. 川添らによる最新の理論予測⁽⁴⁸⁾では, LiBH_3 の最安定相は, 硼素が中心元素となる orthorhombic 相をもった modified-perovskite 構造であり, この場合には金属的な水素化物が実現できるものとみられる. この原子構造は, 先に述べた LiBH_4 とも関連しており, 今後の合成と評価が期待される.

4. 結言—合成プロセスの多様化にも期待—

軽量性や小さなイオン半径あるいは大きなイオン化傾向などの特徴から, 日常生活の中で広く利用されているリチウムであるが, 最近では水素との反応性の観点から, 水素貯蔵機能や超伝導機能も注目されている. 本稿では, 高密度水素貯蔵材料の開発を目指した LiBH_4 や LiNH_2 などの研究, さらに新たな超伝導材料としての可能性を探るための $\text{Li}_x\text{BC}(-\text{H})$ や LiBH_3 などの研究について紹介した.

最後に, 実際これらの研究を進めるためには, 純良な試料の合成技術とそのハンドリング技術が極めて重要となることも付言したい. 容易に酸化物や水酸化物を生成するリチウム化合物を取り扱う研究にとっては, それらを防止・抑制するための新たな合成プロセスの検討も必要だと思われる. これまでほとんど研究報告のなかった成膜法⁽⁴⁹⁾なども含め, 今後のプロセスの多様化にも期待したい.

ここで紹介した研究内容は, 榊豊田中央研究所をはじめ, 本学金属材料研究所花田研究室および新素材設計開発施設, 川添研究室および計算材料科学センター, 本学低温科学センター野島研究室, さらに東京大学物性研究所上床研究室, フリブール大学物理学研究所, マックスプランク研究所金属研究所など学内外の皆様方からの実験・理論両面での強力な支援を頂いております. この場をお借りして厚くお礼申し上げます. また, 当研究室大学院生の北原 学君, 工東隆夫君, 山岸哲人君, 近藤隆明君, 研究員の横山昌樹博士らとの日々の共同実験, また戸叶一正教授からのご助言に感謝いたします. 研究の一部は, 科学研究費補助金(若手研究(A) 15686027, 萌芽研究15656001), NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構(水素安全利用等基盤技術開発事業 03001387-0再委託), などからの支援を受けています.

文 献

- (1) 深井 有, 田中一英, 内田裕久: 水素と金属 次世代への材料科学, 内田老鶴圃, (1998), 38.

- (2) 文部科学省科学技術政策研究所科学技術動向研究センター編著：図解 水素エネルギー最前線，工業調査会，(2003)，229-260.
- (3) 青木 清：金属，**71**(2001)，40-43.
- (4) E. Akiba and M. Okada: MRS Bulletin, (special issue on "Hydrogen Storage", ed. by L. Schlapbach), Material Research Society, September, (2002), 699-703.
- (5) S. Orimo and H. Fujii: Appl. Phys. A, **72**(2001), 167-186.
- (6) A. Züttel and S. Orimo: MRS Bulletin, (special issue on "Hydrogen Storage", ed. by L. Schlapbach), Material Research Society, September, (2002), 705-711.
- (7) B. Bogdanović and M. Schwickardi: J. Alloys Comp., **253**(1997), 1-9.
- (8) 2001年までの動向は C. M. Jensen and K. J. Gross: Appl. Phys. A, **72**(2001), 213-219; B. Bogdanović and M. Schwickardi: Appl. Phys. A, **72**(2001), 221-223などを参照.
- (9) D. Sun, T. Kiyobayashi, H. Takeshita, N. Kuriyama and C. M. Jensen: J. Alloys Comp., **337**(2002), L8-L11.
- (10) H. Morioka, K. Kakizaki, S.-C. Chung and A. Yamada: J. Alloys Comp., **353**(2003), 310-314.
- (11) S. Suda, Y.-M. Sun, B.-H. Liu, Y. Zhou, S. Morimitsu, K. Arai, N. Tsukamoto, M. Uchida, Y. Candra and Z.-P. Li: Appl. Phys. A, **72**(2001), 209-212.
- (12) P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin and K. L. Tan: Nature, **420**(2002), 302-304.
- (13) A. Züttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, Ph. Mauron and Ch. Emmenegger: J. Power Sources, **5194**(2003), 1-7; A. Züttel, S. Rentsch, P. Fisher, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron and Ch. Emmenegger: J. Alloys Comp., in press.
- (14) 三輪和利，大庭伸子，中森裕子，折茂慎一：日本金属学会2003年度秋期大会講演概要集，420.
- (15) J. Chen, N. Kuriyama, Q. Xu, H. T. Takeshita and T. Sakai: J. Phys. Chem. B, **105**(2001), 11214-11220.
- (16) M. P. Balogh, G. G. Tibbetts, F. E. Pinkerton, G. P. Meisener and C. H. Olk: J. Alloys Comp., **350**(2003), 136-144.
- (17) K. J. Gross, E. H. Majzoub and S. W. Spangler: J. Alloys Comp., in press.
- (18) T. Ichikawa, S. Isobe, N. Hanada and H. Fujii: J. Alloys Comp., in press.
- (19) M. E. Arroyo y de Dompablo and G. Ceder: J. Alloys Comp., in press.
- (20) Y. Nakamori and S. Orimo: J. Alloys Comp., in press.
- (21) S. Orimo, Y. Nakamori and A. Züttel: Mater. Sci. Eng. B, in press.
- (22) Y. Nakamori and S. Orimo: Mater. Sci. Eng. B, in press.
- (23) N. Ohtori, S. Okazaki and I. Okada: J. Chem Phys., **94**(1991), 3101-3106.
- (24) J.-Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Èerný and K. Yvon: J. Alloys Comp., **346**(2002), 200-205.
- (25) H. Hagemann, S. Gomes, G. Renaudin and K. Yvon: J. Alloys Comp., in press.
- (26) 中原勝儼著：無機化合物・錯体辞典，講談社サイエンティフィック，(1997).
- (27) J. P. O. Bohger, R. R. Eßmann and H. Jacobs: J. Mole. Str., **348**(1995), 325-328.
- (28) H. Yamane, T. H. Okabe, O. Ishiyama, Y. Waseda and M. Shimada: J. Alloys Comp., **319**(2001), 124-130.
- (29) *Inorganic Chemistry*: ed. by D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford, Oxford University Press, Oxford, Tokyo, (1990).
- (30) S. Orimo, F. Kimmerle and G. Majer: Phys. Rev. B, **63**(2001), 094307.
- (31) S. Orimo, T. Matsushima, H. Fujii, T. Fukunaga and G. Majer: J. Appl. Phys., **90**(2001), 1545-1549.
- (32) 戸叶一正：基礎講座 超伝導の基礎と応用 超伝導線材とその応用，応用物理，**72**(2003)，479-483.
- (33) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature, **410**(2001), 63-64.
- (34) H. Rosner, A. Kitaigorodsky and W. E. Pickett: Phys. Rev. Lett., **88**(2002), 127001.
- (35) M. Wörle and R. Nesper: Z. Anorg. Allg. Chem., **651**(1995), 1153-1159.
- (36) J. M. An, S. Y. Savrasov, H. Rosner and W. E. Pickett: Phys. Rev. B, **66**(2002), 220502.
- (37) A. M. Fogg, P. R. Chalker, J. B. Claridge, G. R. Darling and M. J. Rosseinsky: Phys. Rev. B, **67**(2003), 245106.
- (38) Y. Nakamori, S. Orimo, T. Ekino and H. Fujii: J. Alloys Comp., **335**(2002), L21-L24.
- (39) H. Fujii, K. Togano and H. Kumakura: Supercond. Sci. and Tech., **15**(2002), 1571-1576.
- (40) Y. Nakamori and S. Orimo: J. Alloys Comp. Lett., in press.
- (41) J. Hlinka, I. Gregora, J. Pokorný, A. V. Pronin and A. Loidl: Phys. Rev. B, **67**(2003), 020504.
- (42) J. M. An, H. Rosner, S. Y. Savrasov and W. E. Pickett: Physica B, **328**(2003), 1-5.
- (43) N. W. Ashcroft: Phys. Lev. Lett., **21**(1968), 1748-1749.
- (44) K. Shimizu, H. Ishikawa, D. Takao, T. Yagi and K. Amaya: Nature, **419**(2002), 597-599.
- (45) W. Overhauser: Phys. Rev. B, **35**(1987), 411-414.
- (46) V. Souw, S. L. P. Metcalf and M. McElfresh: Phys. Rev. B, **65**(2002), 094510.
- (47) P. K. Khowash, B. K. Rao, T. McMullen and P. Jena: Phys. Rev. B, **55**(1997), 1454-1458.
- (48) 川添良幸：私信.
- (49) 山岸哲人，横山昌樹，中森裕子，折茂慎一：日本金属学会2003年度秋期大会講演概要集，421.