

氏名(本籍)	早川博 (神奈川県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	博乙第600号
学位授与年月日	平成2年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
審査研究科	工学研究科
学位論文題目	新しい無機材料の合成と結晶構造に関する研究 ——希土類金属ニクタイトと金属水素化物——
主査	筑波大学教授 理学博士 浅野 肇
副査	筑波大学教授 工学博士 若槻 雅 男
副査	筑波大学教授 工学博士 内島 俊 雄
副査	筑波大学助教授 理学博士 大貫 惇 睦
副査	筑波大学助教授 理学博士 大嶋 建 一

論 文 の 要 旨

新しい機能材料として将来応用される可能性をもつ物質群として、希土類金属ニクタイトと金属水素化物を取り上げ、その物質合成と結晶構造に関する研究を行った。論文は2編からなっており、第1編は希土類金属ニクタイトの研究、第2編は金属水素化物に関するものである。希土類金属ニクタイトについては、これまで系統的な研究がなされておらず、本研究では新しい物質を合成し、その結晶構造、生成領域を明らかにすることによって、この系を体系づけることを目的とした。また、金属水素化物については、石油の代替エネルギーとしての水素の貯蔵、輸送に用いられる合金の探索、金属-水素反応を利用した新しい蓄熱材料の開発、これらの研究によって得られた新しい金属水素化物の結晶構造の解明を目指した。

1. 希土類金属ニクタイトに関する研究

本研究で、希土類金属とはLaからLuにいたる15種類の希土類元素に、Sc、Yを含めたⅢ_a族元素をさす。また、ニクタイトとはV_b族元素N、P、As、Biの化合物の総称である。本研究では、これらの物質群における新しい化合物の合成、その化学組成の決定、相図の作成、単結晶の育成、結晶構造の解明を行った。

希土類リン化合物は、リンの高い蒸気圧と高温での高い腐食性のために合成が非常に困難であるとされていた。リン蒸気圧を制御する温度勾配炉法による元素どうしの直接反応により、希土類金属(Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb)とリンの数多くの新しい二元系リン化合物を合成した。粉末X線回折と化学分析により、すでに知られているNaCl型構造の等原子比化合物(LnP)に加えて、10種類の新し

いポリリン化合物を同定した。各相は粉末X線回析データから、次の3種類の構造に分類されることが明らかとなった：(1)LaP₂, 高温型-CeP₂, (2)低温型-LaP₂, PrP₂, NdP₂, (3)LaP₅, CeP₅, PrP₅, NdP₅, SmP₅。(2)のグループはNdAs₂型構造を持つこと、また(1), (3)のグループは構造未知の新しいポリリン化合物であることを見出した。(1)のグループの化合物については、LaAs₂との類似性から粉末X線回析図形の指数付けに成功した。また、(3)のグループの化合物の結晶構造をヨウ素を輸送剤とした化学輸送反応によって得られた単結晶PrP₅のX線回析により決定した。

ランタン系ビスマス化合物を中心に希土類ビスマス化合物の合成研究を進め、5つの金属間化合物(La₂Bi, La₅Bi₃, La₄Bi₃, LaBi, LaBi₂)を含むLa-Bi系の相図を決定した。La₅Bi₃, La₄Bi₃, LaBiはそれぞれMn₅Si₃型, anti-Th₃P₄, NaCl型としてすでに知られている構造と同形であることを示した。また、これまでLa₃Biと考えられていた相がLa₂Biであり、その結晶構造がLa₂Sb型であることを明らかにした。Ce, Pr, Ndのビスマス化合物についても研究を行い、La₂Sb型相の存在を確認し、その結晶学的データを明らかにした。

さらに、新しい三元系化合物Ln-Si-P, Ln-Si-As (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm)を合成し、その生成領域、結晶構造を明らかにした。

2. 金属水素化物に関する研究

資源的に豊富で、環境に対してほとんど影響を与えない理想的な二次エネルギーである水素を、安全かつ効率的に貯蔵、輸送する手段としての金属水素化物の検索、また金属-水素反応を利用した新しい蓄熱材料の開発が本研究の目的である。

水素は金属と反応して金属水素化物を生成するが、その際大きな発熱をともなう。この反応熱を使って、金属水素化物を熱貯蔵、熱輸送、ヒートポンプなどに利用することが可能である。本研究では、単位重量当りの蓄熱量の大きいアルカリ土類金属の水素化物について、新しい蓄熱材料の検索を行った。その結果、水素化ナトリウムと水素化マグネシウムの等モル混合物を高温、高圧の水素雰囲気中で反応させることにより、新しい三元系水素化物NaMgH_{2.72}を合成し、その結晶学的研究を行った。

水素貯蔵合金の開発のために、Mg₂Ni, LaNi₅について、水素圧(P)-水素濃度(C)-温度(T)図の測定を行い、水素貯蔵合金としての特性を評価した。またP-C-T図上にあらわれる水素化物相について結晶学的研を行った。とくに、Mg₂NiH₄についてはその詳細な構造解析をX線Rietveld法を用いて行い、単斜晶構造をもつ低温相の構造を決定した。また、LaNi₅-H系に新しい水素化物相LaNi₅H₃を見出し、その結晶構造を中性子回析によって決定した。

審 査 の 要 旨

本研究は、新しい無機機能材料を検索するために、広汎な化合物群について相図の検討から初めて、新物質の合成、合成された化合物の構造決定にいたる一連の研究を系統的に行っている。物質の合成に際しては、従来報告されている研究結果をふまえて、周到な研究計画の上に乗って新物質の合

成を試みている。固相-気相反応にもとづく物質合成においては、熱力学的な考察のもとに、反応条件をコントロールして生成物を再現性よく合成することに成功している。とくに、単結晶の育成にはその熟達した合成手法がいかに発揮されている。また物質の結晶構造の研究には、粉末X線あるいは中性子回析の Rietveld 解析、プリセッションカメラおよび4軸回折計を用いた単結晶X線解析を用いているが、これらの研究手法を十分に習得しており、これを自由自在にあやつて結晶構造解析を進めている。このように、物質合成、相図の決定、単結晶の育成、結晶構造の解明という材料開発の全プロセスを網羅する本論文は、著者が無機合成化学の分野ですぐれた研究者であることを示すものである。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。