連載解説 「水素の話」②

水素貯蔵技術と高圧科学
—— 水素貯蔵タンクと貯蔵材料 ——Hydrogen Storage Technology in High Pressure Science
—— Storing Tank Engineering and Hydrogen Storage Media ——

亀川 厚則*

岡田 益男

Atsunori KAMEGAWA*

Masuo OKADA

First of all, hydrogen energy related government budgets in Japan, USA and EU were summarized. Among a number of required technology to introduce hydrogen society, the hydrogen storage technique was focused in this article. The technique is classified in three ways, such as pressurized hydrogen, liquid hydrogen and hydrogen storage medium tank. In each technique, the high pressure science and technology is important to materialize applications of hydrogen storage systems. In addition, the recent research of new hydrides prepared by autoclave synthesis and high-pressure work in solid-state was also mentioned.

[hydrogen energy, hydrogen tank, hydrogen storage, fuel-cell, high-pressure synthesis, autoclave, metal hydride]

1. はじめに

近年の環境問題および石油資源枯渇化の問題から、新エネルギーに関する研究・技術開発が日本をはじめ欧米各国において精力的に行われてきている。とりわけ水素・燃料電池技術開発に関する産官学の注力の大きさは目を見張るものがある。この研究に携わる研究者、開発者の方々の様々な所思があるかとは思いますが、日本、米国、欧州グループからの budget が多かれ少なかれ研究の方向性やトレンドに影響している。

1.1 我が国と欧米における水素、燃料電池政策

我が国では、1973年のオイルショックを受けて、旧通産省主導の元で新エネルギー技術については1974年に「サンシャイン計画」が、省エネルギー技術については1978年に「ムーンライト計画」がそれぞれ発足し、これらの計画などを一体化した「ニューサンシャイン計画」(エネルギー・環境領域総合技術開発推進計画)が1993年に発足した。この中で水素を二次エネルギー媒体とした再生利用エ

ネルギーの国際的な利用を実現していくために水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET; World Energy Network)プロジェクトが2002年度まで遂行されてきた。このWE-NETやミレニアムプロジェクトなどの成果を反映させ、2003年からは経済産業省およびNEDOのもとで「水素安全利用等基盤技術開発」として2006年度は28.7億円の事業費で推進されている。

一方、米国においては2003年1月28日の一般教書演説[1]でブッシュ大統領は、米国がクリーンな水素動力自動車開発で世界をリード可能とさせるために2004-08年度に12億ドルの研究資金の提供を提案した。大統領提案の先端エネルギーイニシアチブ(Advanced Energy Initiative)のなかの水素燃料イニシアチブ(Hydrogen Fuel Initiative)は燃料電池自動車および発電で使用する水素を生成、貯蔵し、かつ流通するのに必要な技術およびインフラを開発するために次の5年間に7億2,000万ドルの新しい資金提供を提案した。(2007年度の大統領予算案では、同イニシアチブに対し、前年度比5,300万ドル増の2億8,900万ドルを提案している[2]。)

〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02 東北大学大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻
Department of Materials Science, School of Engineering, Tohoku University, 6-6-02, Aoba-yama, Aoba-Ku, Sendai, Miyagi 980-8579

*Electronic address: kamegawa@material.tohoku.ac.jp

また欧州では、EU レベルでのエネルギー技術開発政策の中で水素・燃料電池技術開発が行われており、現在は第6次フレームワークプログラムのもとで行われている。特に、EU 全体でのインフラ整備などへの注力は目を見張るものがあり、水素は燃料電池の燃料としてだけではなく、新しいエネルギー輸送技術（2次エネルギーとしての見直し）で進んでいると言えよう。水素燃料電池技術に関しては、今後2015年までの10年間で総額40億ユーロとなりEU支援予算はその内の半分の20億ユーロとなる。これは、これまでの第5次フレクワーク（1998-2002年）の1億4,500万ユーロ、第6次（2002-2006年）の2億5,000万ユーロに比べて大幅な予算増加の要求であり、欧州を含めて世界的な取り組みの積極性が伺える[3]。

1.2 水素エネルギー社会へ向けた要素技術と高圧力科学の重要性

少々乱暴な分類の仕方ではあるが、水素の製造、水素の輸送・貯蔵、（燃料電池などの）水素の利用の3つの要素技術において、高性能化、安全性、法制度の見直しなど幅広い視点からの取り組みが国内外の研究者によりなされている。なかでも水素エネルギーの供給系、搬送系、貯蔵系においては、高圧

力科学の重要性が再認識されている。

貯蔵技術において、燃料電池自動車や水素燃料自動車の航続距離を伸ばすための車載（オンボード）タイプの水素貯蔵を背景に、よりコンパクトかつ軽量、より低コストで、安全かつ高効率なシステムを得るための開発が重要である。とりわけ「水素貯蔵技術と高圧力科学」の関係において、水素の気-固相系の材料物性、高圧水素ガスまたは固体圧縮下での化合物合成など基礎的および応用的な研究状況は途上段階と言える状況である。

我が国における自動車会社などの民間企業を含めたプロジェクト研究における車載用水素貯蔵タンクの検討は、特に高圧水素または水素貯蔵材料による方法、およびこれらを組み合わせた方法（ハイブリッドシステム）に注力されていると言っても過言ではなく、これらの開発では欧米と比較して日本が一步先んじている。

2. 水素貯蔵タンクと高圧力科学

以下に各種水素貯蔵タンクについて概説するが、まず水素貯蔵密度の比較を Fig. 1 に示す。ここで、ガソリンは水素と同等の熱量で計算されたものであるが、燃料電池と内燃機関の熱効率を考慮に入れて

Fig. 1. Comparison of volumetric and gravimetric density of hydrogen storage media.

いないので、若干フェアな比較ではないように感じるが、水素 5 kg = ガソリン 20 L に相当する計算になる。一方、燃料電池自動車の航続距離は、現在水素 1 kg あたり 100 km という指標が一般的に用いられているので、ガソリンで動く軽自動車や電機モーターと組み合わせたハイブリッド自動車の燃費と勘案すると、ガソリンと水素の比較は現実からさしてかけ離れたものでもないと考えられる。また、どうしても自動車という確立された先行技術を前に、燃料電池自動車の目標は当然ながらガソリン自動車並という数値が掲げられるわけであるが、Fig. 1 を見てもわかるように、(自動車技術の上で) ガソリンがいかに高密度なエネルギーであるかが分かる。言わずもがな、我々水素貯蔵の技術分野に従事する研究者・開発者は、各種の水素貯蔵方法で技術競争するだけでなく、ガソリン車の技術からも比較されているわけである。

2.1 圧縮水素による水素貯蔵

2002 年の 12 月に世界に先駆けてトヨタ自動車と本田技研工業からリース販売が開始された、それぞれトヨタ FCHV とホンダ CFX に搭載されていた水素貯蔵タンクは、圧縮水素によるものである。現在この圧縮タンクは、圧縮水素のより高圧化が求められ、これまでの 35 MPa 級から、5 kg の水素をシステム体積および重量がそれぞれ 120 L および 75 kg 以下を目標とする 70 MPa 級へと基礎と応用の両面から検討が行われている。内壁のアルミニウム合金製ライナーに、外部を CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) を用いて補強されている。アルミニウム合金には、主に 6061 に代表される 6000 系 (Al-Mg-Si 系) の他に、7000 系 (Al-Zn-Mg 系) などが使用されているが、数 10 MPa 以上の高水素圧雰囲気による影響に関する知見は少ない。高圧縮水素下におけるアルミニウム合金の水素脆化および機械的強度に関する基礎的な研究は、実施例も少なく、応用上重要な役割を果たしている。

2.2 液体水素による水素貯蔵

低温の液体水素を積層真空断熱型液体水素容器を用いて貯蔵する方法で、最近では独 BMW 社が水素燃料自動車へ液体水素タンクを搭載し話題を集めているように、欧州にて技術が先行している。

Table 1 に示すように理論的には圧縮水素よりも高密度となるが、タンク外部からの熱侵入によって

液体水素が蒸発するボイルオフが問題となり、結果として貯蔵システム全体の体積が大きくなってしまふ。現状の技術では、1 日あたり貯蔵されている液体水素の 3-6% 程度が蒸発するが、このボイルオフ速度を低減させる技術とともに、ボイルオフ水素をいったん別の貯蔵材料に吸蔵させ有効に利用する方法も検討されている。

この貯蔵方法でのもう一つの大きな問題点として、液化水素の製造に関して、技術的な問題だけではなく、経済性なども顕在化しており、さらなる技術開発が必要であろう。我が国 NEDO では、目先 (2010 年) の目標として、5 kg 水素貯蔵のために、システムを 80 L、50 kg 以下とし、ボイルオフを 1 日あたり 1-2% 程度に抑えることを掲げており、ボイルオフガスの調圧など、低温における高圧ガスの制御が重要な課題である。

2.3 水素貯蔵材料による水素貯蔵

水素吸蔵合金は水素貯蔵材料の代表としてこれまでに、多くの基礎的および応用研究がなされてきた。LaNi₅ 系などを中心に、Ti 系や V 系合金が精力的に研究されてきた。理論上、先の 2 つの貯蔵方法よりも高密度な水素の状態を作り出せるが、重量あたりの水素密度が低く、より軽量の Li や Mgなどをベースとした合金のほか、錯体や無機化合物などの検討も行われている。

水素貯蔵合金を用いたタンクについては、我が国の技術が欧米の技術の 5-10 年先んじているといっても過言ではなく、数 MPa までの圧力を用いた従来のタンクのほか、次で説明する 35 MPa まで昇圧して用いる高圧型水素吸蔵合金タンク (ハイブリッドタンク) がある。どちらも中に充填する貯蔵材料およびその充填方法、容器、そして熱交換システムの開発が重要な技術要素として挙げられる。

このシステムについての目標については、充填される貯蔵材料の特性により一概には説明できないが、

Table 1. Density of liquid and compressed hydrogen and volume of 5 kg hydrogen.

	Density (g/L)	Volume (L/5 kg H ₂)
Liquid hydrogen	70.8	71
Compressed hydrogen (35 MPa)	25.0 (0°C)	200
Compressed hydrogen (70 MPa)	41.6 (0°C)	120

概ね 5 kg 水素貯蔵のために、システムは 100–150 L, 200–300 kg と、重量について大きな改善点がある。しかしながら、ほかの貯蔵形態よりも比較的安定な状態で高密度水素を保持することができるのが魅力である。

2.4 圧縮水素と水素貯蔵材料の組み合わせ（ハイブリッドタンク）

詳しくは、今後連載で掲載予定の竹市博士（産業技術総合研究所）の詳説があるので、ここでは簡単に説明すると、前述の重量あたりおよび体積あたりそれぞれ高密度な圧縮水素および水素貯蔵材料（おもに吸蔵合金）を組み合わせることで、車載を想定して重量および体積そして安全性を踏まえて、もっともリーズナブルに水素を貯蔵できるシステムとして、我が国がほぼ独断で先行している技術である（Table 2）。ちなみにトヨタ自動車では、high-pressure MH-tank（高圧水素吸蔵合金タンク）と称しているように、このシステムの名称については統一されていないのが現状ではあるが、早い時期からシステムの有効性について提案、検討してきた産業技術総合研究所にならって今回はハイブリッドタンク（システム）と呼ぶこととする。

先に述べたように、このタンクについての要素技術は概ね従来の水素吸蔵合金タンクの延長線上にあると言えるが、貯蔵される水素貯蔵材料に印加される水素圧力が最大 35 MPa まで高圧化（従来は 1–3 MPa）したために、選ばれる合金およびその探索範囲の自由度が増した。しかしながら、動作圧力の高圧化にともない、実用的なデータだけではなく基礎的な材料と水素の物性についての知見が不十分であり、今後も貯蔵材料と高圧力水素下での研究に重要度が増している。

またこのタンクについては、自動車や機械、素材メーカーなどの民間企業においてシステムの設計が精力的に行われ、実証試験も多く、充填される貯蔵

材料に求められる特性についても、より実現に向けたシビアな要求が突きつけられている。特に、水素化にともなう発熱量は、システムの熱交換システムの部品点数を左右することから、水素貯蔵材料の水素化エンタルピー変化を低減させることが急務な課題であろう。NEDO は目先（2010 年）の目標を、 $\Delta H_i < 20 \text{ kJ/mol H}_2$ 程度としている。（ LaNi_5 はおよそ -34 kJ/mol H_2 ）しかしながら、貯蔵材料の冷却の観点から軽量なタンク設計を考えると、実際には 15 kJ/mol H_2 前後まで水素化発熱量を低減する必要があるという産業界からの声もあり、今後の合金開発の進展が期待される。

3. 水素貯蔵材料の探索と高圧力科学

これまでに「水素吸蔵合金」としてよく知られてきたが、最近では Li, Mg および Na などの錯体やアミド系無機化合物、炭素系、デカリンなどの有機系、MOF（有機金属構造体）や、水素 + 水 + THF（tetrahydrofuran）などクラストレート（包接化合物）利用水素貯蔵媒体などを含めた「水素貯蔵材料」として多くの材料科学者達によって研究されている。

我が国では、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の主導のもと、有効水素貯蔵量 5.5 質量%以上、放出温度 150°C 以下および 2,000 サイクル時の性能が初期の 90% 以上の寿命を有する車載用水素貯蔵材料の開発を目標に掲げられており、概ね国内の研究者はこの目標を共通のターゲットとしている。（ただし、前述のハイブリッドシステムにおいては質量あたりの貯蔵量の目標値について見直す動きもある。）この水素貯蔵材料は、70 MPa 級などの圧縮水素よりも体積あたりの貯蔵密度が高く、乗用車などの限られた車内スペースで貯蔵システムをコンパクトにすることが出来るメリットが大きい。なかでも、合金系および Li, Mg, Na などの無機系化合物が実用段階（短期テーマ）技術～中期テーマ技術としてとらえられている。

これまでの溶解法やメカニカルミリング法などの材料探索において作成温度、構成元素および組成等に挙げられるパラメータに加えて、超高圧法を用いた材料探索は圧力という状態変数が加わることにより、探索の自由度が増す。高圧力を用いた水素貯蔵材料探索の一例として、次に示すオートクレーブ法と固体圧縮下での超高圧合成法に着目し、以下に概説する。

Table 2. Tank weight and volume of several tank systems to store 5 kg hydrogen.

	Tank weight	Tank volume
Compressed hydrogen gas tank (35 MPa)	100 kg	280 L
Metal hydrogen (MH) tank (V-based alloy with 3 mass% H @ 3 MPa)	220 kg	80 L
High-pressure MH tank; Hybrid type (V-based alloy with 3 mass% H @ 35 MPa)	150 kg	150 L

3.1 オートクレープ法による探索

オートクレープ法による新規水素貯蔵材料の探索は、もっぱら高濃度に水素を含有する水素化物を探索し、その水素放出特性と実用条件範囲内での水素との反応の可逆性の調査を行うことである。数 10–数 100 MPa の高圧水素ガス雰囲気下で、原料を時には高温に供することにより得られる。

探索の指針としては、比較的軽量の金属元素で構成され、非水素原子あたりの水素原子含有量つまり H/M がより高い化合物の合成に注力されてきた。これまでに報告されている水素化物を、アナロジーとして周期律表における同族元素を置換することにより、同様の結晶構造を有する水素化物の報告が少なくない。また K_2ReH_9 は高圧合成法ではなく、有機溶媒中において $KReO_4$ と K 金属を反応させて合成される化合物である。この化合物は $[ReH_9]^{2-}$ という陰イオン錯体を形成しており、結晶中の最近接水素間距離は 1.85 Å と金属結合性水素の近接距離 2.1 Å より小さい。さらに、 K^+ 2 個を Ba^{2+} 1 個に置き換えた $BaReH_9$ という水素化物が、これまでに報告されている水素化物のなかで H/M が 4.5 と最も

大きい。オートクレープ法により水素化物を探索している研究グループの多くは、この $[ReH_9]^{2-}$ 配位を有する化合物の作製を試みている。現在のところ、水素圧 15.5 MPa で 510–520°C において 2 週間の条件で、 $[ReH_9]^{3-}$ 八面体構造を有する Mg_3ReH_7 が合成されたと報告されている。しかしながらこれまでのところ、 $[ReH_9]^{2-}$ 配位を有する水素化物は気-固相反応によるオートクレープ法では合成の報告はない。

3.2 固体圧縮による探索

マルチアンビル式超高压法などの固体圧縮による方法では、発生圧力が GPa オーダーであり、このオーダーでの高圧力下では、顕著な融点の上昇および原子半径の圧縮がおき、新規化合物が合成される可能性が大きい。また反応セル内に水素発生源を用いることにより、超高压水素雰囲気をつくりだすこともでき、1 GPa 以上の超高压水素雰囲気においては、元素中の水素固溶度が急激に増大して水素を高密度に充填できる結晶構造や化学結合が形成されやすく、通常の合成法では実現できない特異な構造や組成を有する高容量水素化物の創製を可能にしてい

	1	2										
2	Li	Be	Hydrides typed with Bold character were synthesized using solid state high pressure methods under GPa pressure. Hydrides surrounded by square boxes are reported by domestic groups.									
	LiMg₂H_{3.3}											
3	Na NaMgH ₃	Mg										
4	K KMgH ₃ K ₂ MgH ₄	Ca CaMgH ₄ Ca₁₀Mg₅H₆₄ Ca ₄ Mg ₃ H ₁₄	Sc	Ti Mg₇TiH_x	V Mg₆VH_x	Cr Mg₃CrH₆	Mn Mg₃MnH_y Mg₃MnH₇	Fe Mg ₂ FeH ₆	Co Mg ₆ Co ₂ H ₁₁ Mg ₂ CoH ₅	Ni Mg ₂ NiH ₄ Mg₂Ni₃H_{3.4} MgNi₂H_y	Cu	Zn
5	Rb Rb ₃ MgH ₅ Rb ₂ MgH ₄ Rb ₇ Mg ₃ H ₁₀ RbMgH ₃	Sr Sr ₂ MgH ₆ SrMgH ₄ Sr₆Mg₇H₂₆ Sr ₂ Mg ₃ H ₁₀	Y MgY₂H₈	Zr Mg₂ZrH_x MgZr₂H_y	Nb Mg₂NbH₄ Mg₄NbH_y MgNb₂H_y	Mo Mg₃MoH₆	Tc	Ru Mg ₂ RuH ₆ Mg ₃ RuH ₃ Mg ₂ RuH ₆ Mg ₇ RuH ₄	Rh Mg ₂ RhH _{4.11} MgRhH _{1-x}	Pd	Ag	Cd
6	Cs Cs ₃ MgH ₅ Cs ₂ MgH ₄ Cs₆MgH₄ Cs₂Mg₃H₁₀ CsMgH ₃ CsMgH₃	Ba Ba ₂ MgH ₆ BaMgH ₄ Ba ₆ Mg ₇ H ₂₆ Ba ₂ Mg ₃ H ₁₀	Ln	Hf Mg₂HfH_x MgHf₂H_y	Ta Mg₇TaH_x	W	Re Mg ₃ ReH ₇	Os Mg ₂ OsH ₆	Ir Mg ₄ IrH ₅ Mg ₆ Ir ₂ H ₁₁	Pt	Au	Hg
	La Mg₃LaH₉ Mg₂LaH_y Mg ₂ LaH ₇	Ce Mg₃CeH₉ Mg₂CeH_y Mg ₂ CeH ₇	Pr Mg₃PrH₉	Nd	Pm	Sm MgSm₂H₈ ~ SmH ₃	Eu Mg ₂ EuH ₆ Mg₃Eu₂H₁₀ Mg₂Eu₂H₁₂ MgEuH ₄ MgEu₂H₄	Gd MgGd₂H₈	Tb MgTb₂H₈	Dy MgDy₂H₈		

Fig. 2. Magnesium based hydrides synthesized by high-pressure works.

る。またこの方法の副次的なメリットとして、デッドスペースのない閉空間での合成手法であるため、LiやMgなどの低融点でかつ蒸気圧の高い組成をほぼ仕込み組成通り合成できる。

超高压法を用いた、水素貯蔵材料の探索には、オートクレーブ法のように、先に水素化合物を探索するだけでなく、水素との反応が期待される合金や化合物を新規に合成し、水素との反応性を調査することや、既に知られている化合物などをGPaの超高压水素雰囲気下に供することにより、水素との反応の有無を調査する方法などが挙げられる。

これまで、単金属と水素との物性や相図に関する研究は深井らをはじめとして多くの報告がなされているが、水素貯蔵材料の分野で、新規合金や化合物探索の報告例は極めて少なく、我々が研究に着手した1998年では、この分野において、固体圧縮による水素貯蔵材料の探索を行っているグループは世界でも、スイス・ジュネーブ大学のYvonグループと産総研・関西の境グループ、そして我々東北大学の3グループしかない。我々と関西センターのグループが着手した2001以降は、超高压法による新規水素化合物の論文数が4倍以上となり、その8割以上が日本のグループからの報告であることから、我が国はこの分野での探索が圧倒的に強い分野であることが分かる。

これまでに報告されている新規水素化合物について、GPaオーダーの固体圧縮により合成されたもの、そのうち国内のグループで得られたものについて、Mg系を例にFig. 2に示す[5-48]。得られた新規化合物の多くは、高压からの圧力クエンチにより凍結された準安定状態の相であることが多く、まずは高容量な化合物を発見することに注力されている。この分野での探索は未だ萌芽期にあり、得られた組成や結晶学的な知見から、実用材料の開発へと、今後の展開が期待される。

4. おわりに

水素エネルギー社会へ向けた世界的な情勢について述べた後、水素貯蔵に関して主に述べてきた。これまで米国DOEの目標が、貯蔵システムあたりの体積や重量に設定されていたことに対して、我が国では、圧縮水素では容器について、貯蔵材料については中に装填される材料の重量あたりの水素密度について主たる目標が設定されてきたようである。し

かしながら、近年ではハイブリッドシステムの登場も相まって、我が国においても貯蔵システムあたりの性能を重要視するようになり、元来先行してきた貯蔵技術が、よりいっそう実用的かつ高性能な車載用貯蔵システムの構築に加速度が増したように感じられる。

容器にせよ、装填される貯蔵材料にせよ、基礎と応用の両面から、材料における高圧力科学の視点からの研究開発が重要度を増している。

参考文献

- [1] <http://www.whitehouse.gov/news/releases/2003/01/20030128-19.html>
 - [2] <http://www.whitehouse.gov/news/releases/2006/01/20060131-10.html>
 - [3] 平成16年度NEDO成果報告書: NEDO 海外レポート, 「欧州における燃料電池及び水素利用の研究開発の動向」, No. 971, (2006).
 - [4] Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **884E**, GG6.4.1 (2005).
- (固体圧縮による高压合成 [国内グループ])
- [5] D. Kyoi, N. Kitamura, H. Tanaka, A. Ueda, S. Tanase, T. Sakai: J. Alloys Comp. (in press).
 - [6] R. Kataoka, Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Trans., **47**, 1957 (2006).
 - [7] T. Sato, D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai, D. Noréus: J. Alloys Comp., **417**, 230 (2006).
 - [8] Y. Goto, T. Hayashi, R. Kataoka, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Trans., **46**, 1798 (2005).
 - [9] E. Rönnebro, D. Kyoi, A. Kitano, Y. Kitano, T. Sakai: J. Alloys Comp., **404-406**, 68 (2005).
 - [10] A. Kamegawa, Y. Goto, H. Kakuta, H. Takamura, M. Okada: J. Alloys Comp., **408-412**, 284 (2005).
 - [11] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: J. Alloys Comp., **404-406**, 448 (2005).
 - [12] H. Takamura, H. Kakuta, Y. Goto, H. Watanabe, A. Kamegawa, M. Okada: J. Alloys Comp., **404-406**, 372 (2005).
 - [13] D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, Y. Tsuji, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai: J. Alloys Comp., **375**, 253 (2004).
 - [14] D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai: J. Alloys Comp., **372**, 213 (2004).
 - [15] H. Watanabe, Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Trans., **45**, 1350 (2004).
 - [16] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Sci. Forum, **475-479**, 2521 (2004).
 - [17] E. Rönnebro, D. Kyoi, H. Blomqvist, T. Sakai, D.

- Noréus: J. Alloys Comp., **368**, 279 (2004).
- [18] D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, T. Sakai: J. Alloys Comp., **361**, 252 (2003).
- [19] E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai: J. Alloys Comp., **358**, 216 (2003).
- [20] H. Takamura, Y. Goto, A. Kamegawa, M. Okada: Mater. Sci. Forum, **419-422**, 983 (2003).
- [21] H. Takamura, Y. Goto, A. Kamegawa, M. Okada: Mater. Trans., **44**, 583 (2003).
- [22] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Sci. Technol. Adv. Mater., **4**, 333 (2003).
- [23] H. Blomqvist, E. Rönnebro, D. Kyoi, T. Sakai, D. Noréus: J. Alloys Comp., **358**, 82 (2003).
- [24] S. Yamamoto, Y. Fukai, E. Rönnebro, J. Chen, T. Sakai: J. Alloys Comp., **356-357**, 697 (2003).
- [25] Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Trans., **43**, 2717 (2002).
- [26] J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, H.T. Takeshita, N. Kuriyama: J. Alloys Comp., **330-332**, 162 (2002).
- [27] H. Takamura, H. Kakuta, A. Kamegawa, M. Okada: J. Alloys Comp., **330-332**, 157 (2002).
- [28] D. Kyoi, E. Rönnebro, H. Blomqvist, J. Chen, N. Kitamura, T. Sakai, H. Nagai: Mater. Trans., **43**, 1124 (2002).
- [29] J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H.T. Takeshita, N. Kuriyama: J. Am. Chem. Soc., **123**, 6193 (2001).
- [30] D. Kyoi, E. Rönnebro, J. Chen, N. Kitamura, T. Sakai, H. Nagai: Proc. Second Int. Symp. on New Protium Function in Materials; Miyazaki Japan, (2001).
- [31] J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, H. Nagai, Y. Fukai: Proc. Second Int. Symp. on New Protium Function in Materials; Miyazaki Japan, (2001).
- [32] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Trans., **42**, 1850 (2001).
- [33] H. Takamura, H. Kakuta, Y. Goto, A. Kamegawa, M. Okada: Mater. Trans., **42**, 1301 (2001).
- [34] H. Kakuta, T. Miyashita, Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Trans., **42**, 443 (2001).
- [35] J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H.T. Takeshita, N. Kuriyama: Met. Mater., **6**, 605 (2000).
- [36] J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, D. Harimoto, H. Nagai, Y. Fukai: J. Alloys Comp., **307**, L1 (2000).
- [37] H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Sci. Forum, **350-351**, 329 (2000).
- (固体圧縮による高圧合成 [海外グループ])
- [38] P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, S. Furuseth, M. Hanfland: Phys. Rev. B, **73**, 224102 (2006).
- [39] H.G. Tang, X.F. Ma, W. Zhao, X.W. Yan, J.M. Yan, C.J. Zhu: Solid State Commun., **129**, 147 (2004).
- [40] B. Bertheville, H. Kohlmann, D. Sheptyakov, K. Yvon: J. Alloys Comp., **356-357**, 128 (2003).
- [41] B. Bertheville, P. Fischer, K. Yvon: J. Alloys Comp., **330-332**, 152 (2002).
- [42] H. Kohlmann, B. Bertheville, T. Hansen, K. Yvon: J. Alloys Comp., **322**, 59 (2001).
- [43] V.N. Vervetskii, E.A. Movlaev: Inorganic Materials, **37**, 34 (2001).
- [44] D.S. dos Santos, S. Miraglia, D. Fruchart: J. Alloys Comp., **291**, L1 (1999).
- [45] B. Bertheville, K. Yvon: J. Alloys Comp., **290**, L8 (1999).
- [46] B. Bertheville, K. Yvon: J. Alloys Comp., **288**, 197 (1999).
- [47] M. Bortz, B. Bertheville, K. Yvon, E.A. Movleav, V.N. Verbetsky, F. Fauth: J. Alloys Comp., **279**, L8 (1998).
- [48] K.-J. Range, G.H. Grosch, M. Andratschke: J. Alloys Comp., **244**, 170 (1996).

[2007年3月7日受理]
© 2007 日本高圧力学会