連載解説 「水素の話」④

高圧力技術を利用した水素貯蔵材料の合成と探索

High Pressure Synthesis of Novel Metal Hydrides

京井 大典^{1,*}Daisuke KYOI^{1,*}亀川 厚則¹Atsunori KAMEGAWA¹高村 仁¹Hitoshi TAKAMURA¹岡田 益男¹Masuo OKADA¹北村 直之²Naoyuki KITAMURA²境 哲男²Tetsuo SAKAI²

Among metal hydrides, magnesium hydride (MgH_2) would be a promising candidate for hydrogen storage materials because of its high hydrogen-storage capacity (7.6 mass%). However, the dehydrogenation temperature is too high for wide practical applications. Novel magnesium-based hydrides with better dehydrogenation properties than MgH_2 can be prepared under hydrogen pressure of gigapascal (GPa). For instance, $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ (6.9 mass%) would release hydrogen at a lower temperature by 130 K than MgH_2 . The Mg-H ionic bonding distance in $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ is longer than that in MgH_2 . The observed lower dehydrogenation temperature seems to be consistent with the structure.

[high pressure synthesis, hydrogen storage materials, magnesium-based hydrides]

1. はじめに

1.1 水素貯蔵材料

化石燃料資源枯渇や地球環境問題を背景に、水素を利用するエネルギーシステムへの注目度が近年増してきている。水素貯蔵材料は水素ガスを安全かつコンパクトに蓄えることができるため、例えば車載用燃料電池システムでは水素貯蔵用小型タンクの構成材料として、その利用と実用化が期待されている。実用性の判断基準となる物性値として、重量および体積当たりの水素密度、反応速度、作動温度などが挙げられる。近年では車載用を想定して重量当たりの水素密度に優れる合金系、アミド・イミド系、アラネート系、カーボン系水素貯蔵材料の研究が進展している。合金系は上記物性値のバランスが良く、常温で動作する重量水素密度 3 mass% の bcc 合金が開発されている。ただ、実用化には 5~6 mass% 級合金の開発が必要とされ、5 mass% 以上の性能を狙

うには、周期表の 3 周期目の段より上の元素をベースとする合金設計が必要である。マグネシウム (Mg) は単体で 7.6 mass% の水素貯蔵量を示し、合金系の中では重量水素密度において大きなアドバンテージを有している。しかし、水素化物 (MgH_2) になると Mg と H はイオン結合性を示し、脱水素化させるには常圧で約 700 K の高温が必要となる。Mg 系に関する研究は約 40 年前に始まり、以来、Mg-Ni 系など異種元素との合金化やメカニカルアロイング (MA) などによるナノ粒子化・複合化も行われてきたが、まだ実用化には至っていない。従来の合成法では、Mg と合金化できる元素が限られていて、新規化合物の発見には何らかの新しいアプローチが必要となる。

1.2 高圧力技術を用いる利点

高圧力下においては、元素の原子体積や融点などの物性に变化がもたらされる。Mg はその変化の度

¹ 〒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
Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba-yama 02, Aoba-ku, Sendai 980-8579

² 〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31 独立行政法人産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577

*Electronic address: d-kyoi@xg8.so-net.ne.jp

合いが比較的大きく、5 GPa では原子体積が約 10% 減少、融点は約 300 K 上昇する。また、金属が 1 GPa 以上の高圧“水素”雰囲気中に置かれると、金属中の水素固溶度が急激に増大し、空孔-水素クラスターが形成されて多量の空孔が金属中に導入される[1-3]。多量の空孔の存在は金属原子の拡散を促進しうる。したがって、高圧力技術を合金合成に利用すれば、特異な結晶構造や組成を有する新規の合金や水素化物を創り出せる可能性が高いと言える。高圧力を水素化物の合成に利用する研究では、古くはオートクレーブ装置が主に用いられてきた。簡易型装置では数 MPa、耐圧性や気密性に優れる装置では約 300 MPa までの水素圧力を発生できる。Mg 系水素化物の一つである Mg_2FeH_6 はオートクレーブを用いて合成することが出来る[4]。しかし、約 90 気圧の水素圧力と数日の合成時間を必要とし、収率も 60% 程度にとどまる。これに対し、マルチアンビル装置を用いて圧力 2 GPa で合成を行なうと、1 時間程度の合成時間でほぼ単相に近い試料を得ることが出来る。このことは、水素化物合成における高圧力 (GPa オーダー) の有効性を示している。また、同じく Mg 系水素化物の一種の Mg_3MnH_7 は、マルチアンビルによる探索研究で初めて見出され、1998 年に Bortz らにより報告された[5]。高圧力技術を利用して新しい高水素密度の水素化物を探索する研究の先駆的事例であり、以来、大型高圧装置で水素化物を合成する探索研究が Mg 系を中心に進展していった。

Table 1 には Mg 系水素化物を周期表に対応させて示す[5-33]。マルチアンビルの高圧力技術により、現在、23 の合金系 (Mg-X 系) において新規水素化物が見出されている。その内 19 の系については以

前まで Mg 系水素化物に関する情報が全く無かったが、近年の高圧研究によりその存在が次々と明らかになった。水素エネルギー社会へ向けた国内外の情勢や取り組みは前号掲載の「水素の話」②に解説されているとおりであり[34]、大型高圧装置で水素化物の高圧合成を実施している研究機関は世界中で主に 3 箇所である。スイスのジュネーブ大学の研究グループは、オートクレーブとマルチアンビル装置を併用しながら、先述の Mg_3MnH_7 の発見をはじめ、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を基とする新規水素化物を系統的に合成し、精密な結晶構造解析を行なっている。残る 2 機関は日本の東北大学と産総研の研究グループである。遷移金属元素や希土類元素等を成分とする約 30 種類の Mg 系新規水素化物 (Table 1 に示される水素化物の大半) が両研究グループにより発見された。本稿では、「水素の話」②から内容をさらに掘り下げ、ユニークな結晶構造や水素特性を示す水素化物を取り上げながら、東北大学および産総研における最近の研究成果について紹介したいと思う。

2. 水素化物の高圧合成

マルチアンビル装置を用いた高圧合成は固体圧縮であり、気相の高圧水素雰囲気下で合成するオートクレーブ法のように静水圧ではないが、それに近い圧力を等方的に試料空間へ伝達することが出来る。東北大学では一段式の 6 面体アンビル装置が、産総研では Kawai 型 6-8 面体アンビル装置がそれぞれ用いられている。発生圧力の上限はアンビルおよび圧力媒体の材質やサイズなどに依存する。6-8 面体アンビルの合成に用いられるパイロフィライト圧力

Table 1. Mg-based ternary hydrides.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	Li Mg ₂ LiH ₅ [6]	Be	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px; margin-right: 5px;"></div> New hydrides synthesized under GPa pressure <div style="margin-left: 20px;">○ Hydrides prepared by mechanical alloying</div> </div>									
3	Na ○	(Mg)										
4	K ○	Ca Ca ₂ Mg ₃ H ₁₄ [7] Ca ₁₀ Mg ₃ H ₆ [8]	Sc	Ti Mg ₂ TiH ₁₀ [9, 10]	V Mg ₂ VH ₄ [11]	Cr Mg ₂ CrH ₅ [12, 13]	Mn Mg ₂ MnH ₄ [5] Mg ₂ MnH ₅ [14-16]	Fe ○	Co ○	○ Ni Mg ₂ NiH ₄ [17, 18] Mg ₂ NiH ₅ [19] Mg ₂ NiH ₆ [20]	Cu	Zn
5	Rb ○	Sr SrMg ₂ H ₄ [21] Sr ₁₀ Mg ₃ H ₁₆ [22]	Y Mg ₂ Y ₂ H ₁₂ [16, 23-26]	Zr Mg ₂ ZrH ₄ [27]	Nb Mg ₂ NbH ₄ [28, 29] Mg ₂ Nb ₂ H ₄ [28, 29]	Mo Mg ₂ MoH ₄ [27]	Tc	Ru ○	Rh ○	Pd Mg ₂ PdH ₄ [6]	Ag	Cd
6	○ Cs CsMgH ₃ [30] Cs ₂ MgH ₄ [30] CsMg ₂ H ₃ [30]	Ba ○	Lanthanoids	Hf Mg ₂ HfH ₄ Mg ₂ Zr ₂ H ₄	Ta Mg ₂ TaH ₄ Mg ₂ Ta ₂ H ₄ [31]	W	Re ○	Os ○	Ir ○	Pt	Au	Hg
			○ La Mg ₂ LaH ₅ [25, 26, 32]	Ce Mg ₂ CeH ₅ [26, 32]	Pr Mg ₂ PrH ₅ [26, 32]	Nd	Pm	Sm	○ Eu Eu ₂ MgH ₄ [32] Eu ₂ Mg ₂ H ₄ [33] Eu ₂ Mg ₃ H ₄ [33]	Gd MgGd ₂ H ₄ [26]	Tb MgTb ₂ H ₄ [26]	Dy MgDy ₂ H ₄ [26]

媒体は正八面体形状であり、一辺 21 mm の八面体セルと炭化タングステン製アンビルを使用する場合、約 8 GPa までの圧力を発生できる[35]。このセルの試料空間は約 15 mm³ であり、後述の分析測定に必要となる試料量を辛うじて確保している。東北大学で使用される圧力媒体はパイロフィライト製で約 17 mm 角の立方体型であり、試料空間の容積はほぼ同じとなっている。圧力上限は約 6 GPa であるが、6-8 面体アンビル装置に比べて加減圧操作を速く行なえるため、マシンタイムが短い利点がある。立方体型高压合成セルの断面図を Fig. 1 に示す。原料試料は、BN セパレータを介して水素発生源とともに NaCl 製の高压水素シールカプセルの中に封入される。水素発生源に用いられる NaBH₄ と Ca(OH)₂ の混合体は、熱分解させると非可逆的に水素を発生する。NaBH₄ 単独の場合に比べて Ca(OH)₂ を混合すると分解温度は低下し、Ca(OH)₂ 自身の水素も発生量に加わるので、効率よく水素供給できる。GPa オーダーの高压水素を NaCl カプセルに封じ込める技術は、深井有中央大学名誉教授により世界で初めて考案された。また、このような密閉空間で合成を行なうと、Mg のような蒸気圧の高い元素を取扱う際にも合金組成を制御し易くなるメリットがある。試料の加熱（および水素発生源の分解）は、セル内部のグラファイトヒーターに外部から電流を印加してジュール熱を発生させることにより行なう。高圧力で生成した相を急冷操作により凍結させ、常圧で回収された準安定相に対して各種分析測定を行な

Fig. 1. A cross section of a cubic sample cell for high pressure synthesis.

う。生成相の同定には粉末 X 線回折 (XRD) および SEM-EDX を用い、新規相に対しては結晶構造解析を行なう。合成された水素化物相は、その名のとおり水素を含有している状態である。新規水素化物は、脱水素量や脱水素化温度などの測定により特徴付けられる。

3. 高圧力技術により見出された Mg 系新規水素化物

3.1 Mg-Y 系水素化物（東北大学グループ）

希土類元素イットリウム (Y) は多様な水素化物を形成するが、YH₃ (hexagonal) と α -MgH₂ の混合体から fcc 構造の新規水素化物 Mg₂YH_{7.8} を高压合成することが出来る。Fig. 2 は、MgH₂ と YH₃ の粉末をモル比 1 : 2 の割合で混合した原料試料を温度 1073 K、保持時間 2 h、圧力 2~5 GPa の条件で高压合成して得られた試料の粉末 XRD パターンである。

Fig. 2. XRD patterns of the Mg-Y-H samples prepared at 1073 K for 2 h under 2-5 GPa.

Fig. 3. Structures of Mg₂YH_{7.8} (a) as-prepared, (b) partly dehydrogenated.

合成圧力が 2 GPa の場合は主に YH_3 相や MgH_2 相が試料中に存在しているのに対し、3 GPa 以上では fcc 相の $\text{MgY}_2\text{H}_{7.8}$ が生成しており、5 GPa の合成条件ではほぼ単相 $\text{MgY}_2\text{H}_{7.8}$ が得られていることが分かる。 $\text{MgY}_2\text{H}_{7.8}$ の結晶構造は、Fig. 3(a) に示すように、fcc の金属原子格子において Mg と Y の各原子が 1 : 2 の比率でランダムに配置されたものである。 YH_3 の代わりに希土類元素 Gd, Tb, Dy の水素化物を原料に用いると、類似の fcc 水素化物 MgRE_2H_x (RE = Gd, Tb, Dy) を合成することが出来る[26]。 $\text{MgY}_2\text{H}_{7.8}$ 相を含む高压合成試料は黄色を呈するが、水素を放出すると黒色に変化する。このとき、fcc 構造の格子定数は $a = 0.516 \text{ nm}$ から 0.520 nm に増加する (Fig. 3)。水素が金属原子格子の隙間に入り込む侵入型水素化物では一般に脱水素化後の格子体積の方が小さい。脱水素化に伴い格子が膨張するのは、 LaH_3 などの fcc 型三水素化物が fluorite 型二水素化物に部分的脱水素化する際の振る舞いと同一である。

$\text{MgY}_2\text{H}_{7.8}$ の水素組成 ($x = 7.8$) は、単相試料 (合成圧力 : 5 GPa) を溶解抽出装置に供して、加熱溶解の際に発生する水素ガスを定量することにより決定された。重量あたりの水素含有量に換算すると約 3.7 mass% に相当する。Fig. 4 は $\text{MgY}_2\text{H}_{7.8}$ の熱重量および質量分析 (TG-mass) の測定結果を示している。脱水素反応に起因する重量減少は約 600 K から始まり、放出水素ガスのピークは 750 K 付近にあることを確認できる。重量減少量、すなわち水素放出量は 1.4 mass% であり、本来の水素含有量 3.7 mass% に比べて少ない。このことは、600 K に

おける反応では一部の水素のみが放出されていることを示している。Mg および Y の金属原子と水素原子との結合状態を検証するため、電子状態の計算を行なった[24]。水素原子位置は Fig. 3(a) に示されるような四面体サイト (T サイト, H1 で表記) および八面体サイト (O サイト, H2 で表記) を仮定し、金属原子の配置についても Cu_3Au 型の規則構造を仮定した。計算結果から、T サイトの水素原子は Y 原子と共有結合的に強く相互作用し、O サイトの水素への結合力は比較的弱いことが分かった。この結合力の差が、Fig. 4 に見られる部分的脱水素化の要因と考えられる。つまり、600 K において O サイトの水素が先に放出され、T サイトの水素は fcc 格子中に残存して構造の維持に寄与しているものと考えられる。また、シミュレーションにより各サイトの水素原子を一部空孔に置き換えて格子体積の最適化を行なうと、O サイトの水素原子が抜けるほど格子体積が大きくなる傾向となった。このことは、部分的脱水素化により fcc 格子が膨張する先述の実験結果に一致するものである。高压合成された水素化物には、脱水素化後に直ちに分相してしまうものも少なくないが、 $\text{MgY}_2\text{H}_{7.8}$ のように元の結晶構造が維持されるタイプも存在する。

3.2 Mg-TM 系 (TM = Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta) 水素化物 (産総研グループ)

多くの元素は Mg との混合のエンタルピーが正であり、Mg と全く固溶しない、もしくは互いの固溶限が数%程度と小さい。4 族および 5 族の遷移金属元素 TM (TM = Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta) もこれに該当する。このため、例えば Mg-Ti 合金は通常の合成法では得られないが、ボールミリング等により合成が可能である[36]。この合金は bcc 構造を有することを特徴とするが、水素との反応については報告されていない。Ti など上記の遷移金属元素を成分とする Mg 系水素化物の存在は長らく未知であったが、産総研グループは高圧力技術を利用して合成に世界で初めて成功した[35]。化学組成式 $\text{Mg}_{7-8}\text{TMH}_x$ で表されるこれらの Mg 系水素化物は、各 TM の水素化物と MgH_2 の粉末を混合した原料試料から温度 873 K、保持時間 1 h、圧力 4~8 GPa の条件により合成される。 $\text{Mg}_{7-8}\text{TMH}_x$ は fcc 超格子構造を有し、互いに類似しているが、ある特定の原子サイト (4b) における Mg 原子の占有率が異なって

Fig. 4. TG-mass curves for $\text{Mg}_2\text{YH}_{7.8}$.

Fig. 5. Difference plot from the Rietveld refinement of the Mg-Nb-H sample. Metal atom structures of the fcc $\text{Mg}_{6.5}\text{NbH}_x$ and monoclinic MgNb_2H_y are also described.

いる。TM = V ではその原子占有率がゼロであり、原子欠損の度合いが最も大きく、化学組成式は Mg_6VH_x となる。原子占有率の違いは X 線回折パターンにおける低角度側のピーク強度に反映し、占有率の決定には高輝度放射光による回折データが用いられる。また、複数の新規相が共存する試料の精密構造解析においても、放射光は大変有用である。Fig. 5 は、SPRING-8 の高輝度放射光を用いて得られた TM = Nb の高圧合成試料の回折パターンおよび Rietveld 解析結果である。Mg-Nb 系には fcc 相ともう一つの新規水素化物相が存在している。fcc 相の 4b 原子サイトの占有率は 49% と決定され ($\text{Mg}_{6.5}\text{NbH}_x$)、原子欠損は Mg_7TiH_x と Mg_6VH_x の中間的な状態であることが分かった。一方、第二の Mg-Nb 水素化物相は、挿入図に示されるような底心単斜晶構造を有する MgNb_2H_y と判明した。SEM-EDX 分析結果からも組成が Mg : Nb = 1 : 2 であることが確認されている。Mg-Nb 系に関しては、monoclinic 相 (MgNb_2H_y) の方が fcc 相 ($\text{Mg}_{6.5}\text{NbH}_x$) よりも低圧の合成条件下で生成する [29]。また、monoclinic の Mg-Zr 系水素化物が 2 GPa 以上で合成されることを東北大学グループが報告しており [27]、Mg と TM が形成し得る結晶構造とその合成圧力との間には相関があると考えられる。

fcc 構造の $\text{Mg}_{7-x}\text{TMH}_x$ は、 MgH_2 と比較して 100 K 以上低い水素放出温度を示す [35]。その一例として、Mg-Ti 系および Mg-Nb 系高圧合成試料の昇温脱離ガス分析 (TPD) の結果を Fig. 6 に示す。

Fig. 6. TPD spectra of MgH_2 , Mg-Ti-H and Mg-Nb-H samples.

Mg_7TiH_x および $\text{Mg}_{6.5}\text{NbH}_x$ は約 570 K から水素放出を開始していることが確認できる。monoclinic 構造の MgNb_2H_y の水素放出反応は、高温側の 620 K 付近に出現しているショルダーピークに相当する。TPD 曲線のピーク面積は放出ガス量に比例するので、 MgNb_2H_y の水素放出量は $\text{Mg}_{6.5}\text{NbH}_x$ よりも大変少ないことが分かる。したがって、水素貯蔵材料の視点からは fcc 型水素化物の方が優れていると言える。結晶格子における水素原子位置を決定することは、水素放出温度低下の要因を考察する上で重要となる。中性子回折による解析が一般的で高精度だが、高圧合成の場合は試料の回収量が少なく、重水素化物の合成が困難であるために実施が難しい。そこで、

高輝度放射光により水素原子に関する情報を得る手法を用いている。実際に放射光回折データに対して Rietveld 解析を行なうと、水素原子のパラメータの違いも R 値に大きく影響してくる。このようにして Mg-Ti 系 fcc 水素化物では水素原子が四面体位置サイトを占有していることが判明し、その全てのサイトが占められた理論水素組成は $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ (6.9 mass% に相当) であることが分かった [10]。 $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ における Mg-H 原子間距離は 0.2012~0.2132 nm と求められ、 MgH_2 における 0.1942~0.1962 nm と比較して長い。fcc 型構造を形成して Mg-H イオン結合の距離が増大したことが水素放出温度低下の要因の一つとして考えられる。また、最近アイスランドの研究グループが $\text{Mg}_7\text{TiH}_{16}$ の水素原子位置から Mg-H 結合エネルギーを計算し、 MgH_2 よりも Mg-H 結合力が小さいことを推定している [37]。今後更に結晶構造と水素放出特性との関係が解明されることで、実用的な Mg 系水素貯蔵材料の設計指針が得られるのではないかと期待される。

4. おわりに

本稿では、高圧力技術を利用した水素貯蔵材料の探索研究を推進する国内 2 機関の研究成果を一部紹介した。Mg 系をはじめとする金属水素化物の高圧力研究はこの 10 年間で急速に進展し、近年の論文数が示すとおり、日本がこの分野での主導権を握っていると言える。従来技術では水素化が困難な合金系に対しても、高圧力水素の技術を用いれば、水素化物が存在するか否かを実証することが出来る。このことは、新規水素貯蔵材料の探索において大変魅力的である。結晶性の良い状態で水素化物が得られることも、新規水素化物のデータベースを構築する上でメリットが大きい。水素化物が類似の結晶構造を形成する際の規則性についても徐々に分かってきた。但しこれらは常圧回収された水素化物の姿であり、その場観察により水素化物の生成過程や構造状態を調べる研究にも興味を持たれる。また、世界に先駆けて新規水素化物の結晶構造や水素特性を明らかにすることで、他の研究グループからの注目を集め、様々な波及効果を生むこともありうる。水素貯蔵の分野における高圧力技術の有用性は、今後も更に広がりを見せることだろう。

謝 辞

高圧力水素を封じ込める NaCl カプセル法をはじめとする高圧合成技術を懇切にご指導頂きました中央大学名誉教授の深井有博士に心より感謝致します。本稿 3.1 では東北大学大学院工学研究科の角田宏郁博士 (現: TDK 株式会社), 後藤康之博士 (現: 田中貴金属工業株式会社) らによる研究成果を紹介しました。また、本稿 3.2 の産総研グループでの研究開発におきまして、Ewa Rönnebro 博士 (現: Sandia National Laboratories), Stockholm University の佐藤豊人博士 (現: 東北大学金属材料研究所), Dag Noréus 教授に多大なるご支援を頂きました。お世話になりました皆様に厚く御礼申し上げます。両研究は NEDO プロジェクト「水素安全利用等基盤技術開発」から委託を受けて実施されました。

参考文献

- [1] H. Sugimoto, Y. Fukai: *Acta Metall.*, **40**, 2327 (1992).
- [2] Y. Fukai, N. Okuma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1256 (1993).
- [3] Y. Fukai, N. Okuma: *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1640 (1994).
- [4] J.-J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann, A.F. Williams: *Inorg. Chem.*, **23**, 1953 (1984).
- [5] M. Bortz, B. Bertheville, K. Yvon, E.A. Movleav, V.N. Verbetsky, F. Fauth: *J. Alloys Comp.*, **279**, L8 (1998).
- [6] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *J. Alloys Comp.*, **404-406**, 448 (2005).
- [7] B. Bertheville, K. Yvon: *J. Alloys Comp.*, **290**, L8 (1999).
- [8] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *Mater. Trans.*, **42**, 1850 (2001).
- [9] D. Kyoï, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai: *J. Alloys Comp.*, **372**, 213 (2004).
- [10] E. Rönnebro, D. Kyoï, A. Kitano, Y. Kitano, T. Sakai: *J. Alloys Comp.*, **404-406**, 68 (2005).
- [11] D. Kyoï, 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).
- [12] D. Kyoï, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, T. Sakai: *J. Alloys Comp.*, **361**, 252 (2003).
- [13] E. Rönnebro, D. Kyoï, H. Blomqvist, T. Sakai, D. Noréus: *J. Alloys Comp.*, **368**, 279 (2004).

- [14] D. Kyoi, E. Rönnebro, H. Blomqvist, J. Chen, N. Kitamura, T. Sakai, H. Nagai: *Mater. Trans.*, **43**, 1124 (2002).
- [15] H. Blomqvist, E. Rönnebro, D. Kyoi, T. Sakai, D. Noréus: *J. Alloys Comp.*, **358**, 82 (2003).
- [16] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **4**, 333 (2003).
- [17] H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *Mater. Sci. Forum*, **350-351**, 329 (2000).
- [18] J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H.T. Takeshita, N. Kuriyama: *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6193 (2001).
- [19] H. Takamura, H. Kakuta, A. Kamegawa, M. Okada: *J. Alloys Comp.*, **330-332**, 157 (2002).
- [20] R. Kataoka, Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *Mater. Trans.*, **47**, 1957 (2006).
- [21] B. Bertheville, K. Yvon: *J. Alloys Comp.*, **288**, 197 (1999).
- [22] B. Bertheville, H. Kohlmann, D. Sheptyakov, K. Yvon: *J. Alloys Comp.*, **356-357**, 128 (2003).
- [23] Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *Mater. Trans.*, **43**, 2712 (2002).
- [24] H. Takamura, Y. Goto, A. Kamegawa, M. Okada: *Mater. Trans.*, **44**, 583 (2003).
- [25] H. Takamura, Y. Goto, A. Kamegawa, M. Okada: *Mater. Sci. Forum*, **419-422**, 983 (2003).
- [26] A. Kamegawa, Y. Goto, H. Kakuta, H. Takamura, M. Okada: *J. Alloys Comp.*, **408-412**, 284 (2005).
- [27] Y. Goto, T. Hayashi, R. Kataoka, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *Mater. Trans.*, **46**, 1798 (2005).
- [28] T. Sato, D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai, D. Noréus: *J. Alloys Comp.*, **417**, 230 (2006).
- [29] D. Kyoi, N. Kitamura, H. Tanaka, A. Ueda, S. Tanase, T. Sakai: *J. Alloys Comp.*, **428**, 268 (2007).
- [30] B. Bertheville, P. Fischer, K. Yvon: *J. Alloys Comp.*, **330-332**, 152 (2002).
- [31] V.N. Vervetskii, E.A. Movlaev: *Inorganic Materials*, **37**, 34 (2001).
- [32] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *Mater. Sci. Forum*, **475-479**, 2521 (2004).
- [33] H. Kohlmann, B. Bertheville, T. Hansen, K. Yvon: *J. Alloys Comp.*, **322**, 59 (2001).
- [34] 亀川厚則, 岡田益男: *高圧力の科学と技術*, **17**, 173 (2007).
- [35] 京井大典, 北村直之, 境哲男: *高圧力の科学と技術*, **15**, 317 (2005).
- [36] 對尾良則ほか: 第 130 回日本金属学会講演概要集, p. 499 (2002).
- [37] H. Jonsson: *Proc. in International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals and Applications (MH2006)*.

[2007 年 5 月 21 日受理]
© 2007 日本高圧力学会