特集 —— 金属水素化物の高圧物質科学 ——

軽元素錯体水素化物 LiBH_4 の
高圧構造相転移とイオン伝導特性High-Pressure Transformations and
Ionic Conductivity in Low-Z Complex Hydride LiBH_4 中野 智志^{1,*}Satoshi NAKANO^{1,*}藤久 裕司²Hiroshi FUJIHISA²山脇 浩²Hiroshi YAMAWAKI²後藤 義人²Yoshito GOTOH²亀卦川 卓美³Takumi KIKEGAWA³

An X-ray diffraction measurement and a density functional theory (DFT) calculation of the pressure-induced transformation in LiBH_4 were performed. The structure of its first high pressure phase at room temperature (phase-III) was determined to be $I4_1/acd$ structure, whose unit cell was a $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ supercell of $Ama2$ structure proposed previously. Pressure-induced transformation from phase-III took place at 16 GPa and the structure of the second high-pressure phase was analyzed as $I4/mmm$ structure (phase-V'), in which hydrogen atoms were disordered. However, an annealing treatment for phase-V' under high-pressure suggested that it was a metastable phase. With the pressure elevated up to 30 GPa, the tetragonal $I4/mmm$ structure was gradually transformed to a cubic $Fm\bar{3}m$ structure, which has been reported as a stable phase of phase-V previously. The P - T diagram was examined using high-pressure/high-temperature Raman scattering, and pressure/temperature dependence of the relative ionic conductivity was observed across the phase boundaries.

[borohydride, high-pressure, DAC, phase transition, structure analysis, hydrogen, ionic conductivity]

1. はじめに

LiBH_4 や NaAlH_4 など軽元素からなる三元系水素化物が注目されている。これらは、アルカリ金属やアルカリ土類元素イオンと BH_4^- や AlH_4^- , NH_2^- などの陰イオンとからなるイオン化合物であり、これらを錯体水素化物と総称している。この錯体水素化物は決して目新しい物質群ではなく、古くより還

元剤として広く用いられてきたが、水素エネルギー時代の開拓を目指す社会的動向の中で、2000年代に入って新たに新規水素貯蔵物質として注目されることになった[1]。中でも LiBH_4 は、三元系錯体水素化物の中でもっとも高い水素密度（質量水素密度 18.5 wt.%, 体積水素密度 121 kg/m³）を持つとともに、もっとも軽元素で構成されることから、自動車積載など移動用途への利用が期待される。これに

¹ 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1 物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット 超高压グループ
National Institute for Materials Science (NIMS), 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044

² 〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門 ナノ移動解析研究グループ
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568

³ 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設
Photon Factory (PF), Institute of Materials Structure Science (IMSS), High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

* Electronic address: nakano.satoshi@nims.go.jp

より錯体水素化物に関する研究はこの10年で活発化したが、利用可能な条件での水素吸脱サイクルの開発を進める応用研究[2]とともに、改めて物質の詳細な構造や物性の基礎研究が行われることになった。 LiBH_4 に関しても、詳細なX線構造解析データが報告されたのは2002年のSouliéによる報告[3]、ラマン散乱スペクトルのピーク帰属が解析されたのは同年のGomesらによる報告[4]である。また、高温相が超イオン導電体としての特性を持つことは、Matsuoらにより2007年に見いだされた[5]。

三元系軽元素錯体水素化物の研究における高压利用は、基本的に基礎研究の領域ではあるが、応用開発を見据えた研究と物質の構造・物性に関する研究のいずれにおいても行われている。前者は、これら錯体水素化物が基本的に高温高压下で合成されることから、圧力温度条件を制御した水素吸脱サイクルの研究として用いられている[6]。後者については、より水素密度の高い物質を探索するための情報として、既存の錯体水素化物の高密度構造や高压相の構造とその物性を調べる研究と位置づけられている。特に、プロタイドと称される負に帯電した水素イオン H^- が、構造中でどのような挙動を示し、また、アルカリ・アルカリ土類金属の陽イオンが生み出す物性にどのように影響を与えるか、という研究は未だに少ない。我々は、もっとも大きな水素密度を持つ LiBH_4 を中心に、高压下における構造変化と物性変化を調べてきた。

LiBH_4 の高压下における研究としては、Pistorius[7]による4.5 GPa、550°Cまでの圧力温度相図がある。彼は高温高压下における示差熱分析(DTA)を用いて、常温常圧相(II相)と高温相(I相)のほか、常温高压相(III相)、高温高压相(V相)と、II相とIII相の相境界にわずかに領域を持つIV相を報告した。Talyzinら[8]は、室温での高压ラマン散乱と高压X線回折により、0.8–1.1 GPaにおける圧力誘起相転移(II相→III相)を確認した。我々[9–10]は、ダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を用いた放射光X線回折実験でIII相の構造を調べ、回折ピークの消滅則から、その構造を正方晶 $P4_2/mmc$ と推定した。しかし、この構造ではピーク強度比が測定データを再現できず、誤りであることが後に判明した。Filinchukら[11]は同様のX線回折実験を行うとともに、リートベルト解析と第一原理計算により、III相の構造を擬正方晶 *Ama2* とし、また、10–18 GPaで現れる次の常温高压相は立

方晶 $Fm\bar{3}m$ であると結論づけた。その後、同じ研究グループのDmitrievら[12]は高温高压X線回折実験を行い、Pistoriusの相図に記載されたIV相は存在しないことと、2つめの常温高压相がPistoriusの示した高温高压相(V相)と同一相であることを明らかにしたが、ここでもIII相の構造は先の報告に倣い *Ama2* とされている。しかしながら、我々はFilinchukらによる構造解析でシミュレーションされた回折パターンでは、高角側の微小ピークが再現されないことや、一部のピーク強度比が実際のパターンと異なることに注目し、正しい構造は別にあるのではないかと考えた。また、III相からV相への圧力誘起相転移についても、Filinchukらは10–18 GPaでIII–V二相共存領域があるとしたが、我々の測定ではこの圧力誘起相転移は迅速に進行した。このように、 LiBH_4 の高压構造変化はまだ研究途上にあり、高压相の構造に関する結論は出ていないと我々は考えている。

そこで本研究では、より詳細な粉末X線回折実験により高角側までの回折データを取り、詳細な構造解析とシミュレーションを行うことにより、約30 GPaまでに現れる高压相の構造に結論を出すことを目指した。また、Dmitrievらが作成した LiBH_4 の圧力温度相図をラマン散乱測定で追試しつつ、各相のイオン伝導度測定を行い、構造と物性との関係を検討した。

2. 実験方法

室温の測定ではDACは50 mm角型セルを用い、特に高角側の弱いDebye-Scherrerリングを全周に渡って測定するために、回折光側のアンビルの下にはダイヤモンド単結晶ないし B_4C 焼結体のバックリング・プレート配した。キュレット径300–800 μm のダイヤモンド・アンビルを用い、ガスケットにはインコネルないしレニウムを用いた。試料はAlfa Aesar製 LiBH_4 粉末(純度95%以上:カタログ値)を用い、比較的明瞭な自形を有し外径が試料室直径に合う結晶をピックアップし、DACの試料室に導入した。以前報告[10]したように、メノー乳鉢を用いた粉碎では試料に不純物の混入が起ることから、試料は粉碎せずそのまま用いた。同様の理由で、また回折に寄与する試料の体積を増やすため、圧力媒体は用いなかった[13]。これらのサンプリングの操作は、全てグローブボックス内のア

ルゴン雰囲気中で行った。圧力の測定は、試料とともに試料室に導入したルビーボールを用い、ルビー蛍光法により行った。圧力計算には、Mao らによる擬静水圧条件の圧力スケール[14]を用いた。

また、外熱加熱によるアニールを行う場合は、Mao-Bell 型 DAC を用い、バンドヒーターによりシリンダー部分を加熱した。温度はアンビル斜面に接着した K 熱電対により測定した。高温高圧下での圧力は、アンビル底に接着したルビーの蛍光線を標準とし、試料室内ルビーの蛍光線のシフト量から見積もった。

放射光 X 線回折実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設 (KEK-PF) の BL-18C で行った。モノクロメーターで約 20 keV に単色化した X 線を直径 60–100 μm の穴を持つコリメーターを通し、DAC 中の試料に当てた。回折光はイメージング・プレートで約 15 分間受光し、二次元のイメージデータは解析ソフトウェア IPAnalyzer [15]により一次元化した。これにより構造変化の挙動を確認した後、リートベルト解析用のデータについては、高角側の微小ピークの強度を得るため、15 分間の測定を計 12 回繰り返してその積算により回折パターンを得た。

構造解析とシミュレーションには Accelrys 社製 Materials Studio を用いた。まず、一次元回折パターンに対してリートベルト解析を行い、格子定数とグループ化した BH_4^- 分子の原子座標を求めた。フィッティングに際しては、March-Dollase 配向因子を用いた。その後、得られた格子定数を固定し、密度汎関数法 (DFT) ソフトウェア CASTEP [16]を用いて、B と H の原子座標をエネルギー最小になるように最適化した。さらに、得られた原子座標を固定したリートベルト解析を行った。モデルと実測の回折強度の違いは実測にエラーがあると考え、配向因子を動かすフィッティングを行った。

ラマン散乱測定では、波長 488 nm の Ar レーザーを使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器付きの分光器 (SPEX 1877) によりスペクトルを得た。試料は微細結晶である必要はないので、III 相の X 線回折測定のために行ったような、相転移前後で加圧・減圧を繰り返すような操作は行っていない。基本的に等温下での加圧過程のスペクトル変化から、相境界線を調べた。

各相のイオン伝導度は、ガスケットとの間を絶縁した 2 本の白金リードを這わせ、インピーダンスア

ナライザ (Agilent 4294A) を用いて交流インピーダンス法で測定した。圧力分布の影響や伝導の回り込みを排除するため、イオン伝導度測定の場合のみ、NaCl 圧力媒体を用いた。

3. 結果と考察

3.1 均一な高圧相のリングパターンの取得

常圧相 (II 相) の二次元回折パターンは、デバイ・リングが欠損し、単結晶に近い試料を用いた影響が出ていた。これをそのまま加圧すると、Fig. 1 に示すように、0.8 GPa で保持している間に高圧相 (III 相) への相転移が起こった。これは、微粉碎試料による相転移圧力 (1.1 GPa) [10]より明らかに低く、異方性圧縮により圧力誘起相転移が早く始ま

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiBH_4 at various pressures. A transformation of phase-II into phase-III occurred at 0.8 GPa. The pattern (c) was obtained 100 min after the measurement of the pattern (b). The pattern (f) was obtained from the sample repeatedly compressed and decompressed several times through the transition pressure.

ったことを示している。この相転移により試料の微細化は進行し、得られた III 相のデバイ・リングの状態が改善される様子が見受けられた。そこで、これをグローブボックス中で II 相に戻る圧力まで除圧し、再度加圧して、II 相-III 相の相転移を何度か繰り返す操作を行った。その結果、相転移を繰り返してさらに微細化が進行し、ほぼ完全なリングパターンとシャープな回折ピークを得ることができた (Fig. 1f)。

3.2 高圧相 III 相の構造

得られた回折パターンについてのリートベルト解析と、DFT 計算および分子動力学 (MD) シミュレーションにより、今回我々は、III 相の構造は $I4_1/acd$ であると結論づけた。シミュレーションと実測の対応関係を、Filinchuk らによる *Ama2* モデルと比較して Fig. 2 に示す。小さなピークの再現性や強度比は、 $I4_1/acd$ モデルを用いることにより、得られた回折パターンをより適切に再現している。リートベルト解析による R 因子は、*Ama2* モデルで $R_{wp} = 14.10\%$ であるのに対し、 $I4_1/acd$ モデルでは $R_{wp} = 11.48\%$ と有意に低下した。1.5 GPa における構造パラメータは、以下の通りである： $a = 7.651 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 13.109 \pm 0.001 \text{ \AA}$, Li1: $8a$ (0,

0, 0), Li2: $8b$ (0, 0, $1/4$), B1: $16e$ ($1/4$, -0.0298 , $1/8$), H1: $32g$ (0.1222 , -0.1264 , 0.1270), H2: $32g$ (0.2469 , 0.0655 , 0.0498)。

これらの構造モデルを比較した模式図を Fig. 3 に示す。 $I4_1/acd$ モデルでは *Ama2* モデルの $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 倍のスーパーセルを単位格子としている。両者の大きな違いは BH_4^- イオンの配置される方向と水素位置で、*Ama2* モデルでは BH_4^- イオンが同じ向きに一直列に並んでいるのに対し、 $I4_1/acd$ モデルでは異なる方向を持った BH_4^- イオンがその重心を一直線上に配列している。そのため、*Ama2* モデルでは B 原子の位置が一直線上にあるが、 $I4_1/acd$ モデルでは B 原子は BH_4^- イオンの重心をつなぐ直線からジグザグにずれて配列することになる。そのずれの距離は約 $0.4 \text{ \AA}$ と求められ、B-H 間距離が約 $1.2 \text{ \AA}$ であることを考えると、決して小さな値ではない。物性を考える上で、両者の構造の違いは無視できない。

これらの構造の安定性を比較するため、300 K における MD シミュレーションを行った。その結果、*Ama2* モデルの初期構造は、0.3 ピコ秒で $I4_1/acd$ 構造に変化した。このことから、III 相の構造は *Ama2* よりも $I4_1/acd$ で表されると結論づけられた。

Fig. 2. Diffraction profile obtained at 1.5 GPa and the patterns calculated with the structural models of (a) $I4_1/acd$ and (b) *Ama2*. All atomic coordinates are fixed to the positions optimized by the DFT calculation. Triangular and arrow symbols in (b) reveal discrepancy between the observed profile and the calculated one in intensity and presence of the peak, respectively.

Fig. 3. Schematic drawings of (a) $I4_1/acd$ and (b) *Ama2* structure for phase-III. Purple, red and white spheres correspond to Li, B and H atoms, respectively [17].

Ama2 モデルを提案した Filinchuk らも第一原理計算による実測の検証を行っている。しかし、過去にこの物質の圧力誘起構造変化を探索していくつかの第一原理計算による研究が、その後の実際の実験結果を正確には予測できなかったように、第一原理計算による錯体水素化物の構造予測は決して容易ではない。本研究では、DFT 計算で BH_4^- イオンと水素の座標を最適化したことにより、実測の X 線回折パターンをより正確に再現する構造モデルを得ることができた。

3.3 III 相の次に現れる高压相 V' とその安定性

Filinchuk らは、III 相をさらに加圧すると 10 GPa で次の高压相への圧力誘起相転移が起こり、18 GPa まで二相共存が続くと報告した。また、二つめの高压相について Dmitriev らは、以前の報告で Pistorius が V 相とした高温高压相と同一であり、構造は立方晶 $Fm\bar{3}m$ であると報告した。しかし本

研究では、これらの結果と多少異なる結果が得られた。III 相が次の高压相へと相転移するのは約 16 GPa で、その二相共存の圧力領域は数 GPa 以下の非常に狭い範囲でしかなかった (Fig. 4)。また、二つめの高压相は、立方晶 $hkl=002$ に相当するピークに明らかな肩を持ち、正方晶と見なすことが妥当であると考えられた。この正方晶の立方晶からの歪みはわずかで、軸比は $c/\sqrt{2}a=0.993$ と求められた。ここでは立方晶 V 相と区別し、この正方晶相を V' 相とする。この肩に相当するピーク (正方晶の $hkl=002$) は、圧力とともに徐々に正方晶 $hkl=110$ のピークに近づき、約 30 GPa で両ピークはほぼ重なって、立方晶 $Fm\bar{3}m$ になった。

この V' 相の熱力学的な安定性を実験的に明らかにするため、アニールによる相の変化を調べた結果が Fig. 5 である。温度上昇に伴いピークの肩は徐

Fig. 4. X-ray diffraction patterns at the pressure from 12 to 31 GPa. Solid circle and open diamond symbols of solid circle and open diamond means the peaks of phase-III and phase-V', respectively.

Fig. 5. Shape change of the tetragonal 110 and 002 peaks of phase-V' at 16–20 GPa by an annealing up to 200°C.

々に強度を下げ、ピークはシャープになった。その後、200 °C から室温まで約 40 分かけて徐冷 (−5 °C/分) したが、その肩の強度は回復しなかった。これは、正方晶 V' 相が準安定相であり、熱力学的な安定相は立方晶 V 相であることを示唆している。すなわち、III 相の圧力誘起相転移は約 16 GPa で比較的迅速に進行するものの、反応速度的理由か異方的圧縮の影響でまず準安定相 V' が現れ、圧力上昇とともに安定相であり対称性の高い V 相に徐々に近づくと言っていることができる。

3.4 準安定高压相 V' の構造

この圧力誘起構造変化のプロセスを詳細に検討するため、準安定相 V' の構造を明らかにしておくことは有用である。III 相と同様の構造解析を V' 相に対して行った。

この正方晶が立方晶 $Fm\bar{3}m$ の sublattice であると考え、構造モデルの候補は $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$, $P4_2/nmc$ および $P\bar{4}2_1c$ となる。これらのモデルそれぞれに対し、III 相の場合と同様に DFT 計算による最適化を行うと、 $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}2m$, $P4_2/nmc$ はいずれも立方晶で安定化し、 $P\bar{4}2_1c$ は極端に歪んだ正方晶へと変化する。すなわち、 $c/\sqrt{2}a=0.993$ 程度のわずかな歪みを持つ正方晶 $LiBH_4$ は、III 相と同様の計算では再現できなかった。そこで、既に報告されている V 相 ($Fm\bar{3}m$) と同様に、水素が order していないと仮定すると、対称性の落ちた $I4/mmm$ モデルで回折パターンを再現できることが分かった。その構造

Fig. 6. Schematic drawings of the $I4/mmm$ structure analyzed for the metastable phase-V' and $Fm\bar{3}m$ structure for phase-V. The hydrogen atoms were disordered and the BH_4^- molecules rotated almost freely in a time order of nano-second.

を $Fm\bar{3}m$ との比較で Fig. 6 に示す。いずれの構造でも水素は disorder で、 BH_4^- イオンは数ピコ秒のオーダーで回転していることを MD シミュレーションにより確認した (図中は BH_4^- イオンが回転していることを視覚的に強調した)。

III 相で order していた水素原子が、より高密度な V' 相や V 相で disorder するという現象は、一般的には奇異に感じられるかもしれない。しかしながら、水素の disorder を仮定しなければ DFT 計算で回折パターンが再現できないという結果は、本研究で得られた重要な事実である。また高压ラマン散乱では、 BH_4^- イオンの B-H 伸縮振動モードのうち ν_1 , ν_3 および $2\nu_4$ などが 2300 cm^{-1} 付近に現れ、水素の結合状態の情報を得ることができる。この波数領域には、II 相では 3 本、III 相では 4 本のピークが観察されるのに対し、V' 相では比較的にブロードな 1 本のピークとなる[18]。これは V' 相で水素が disorder するという今回の構造解析の結果に対応している。Li イオンや周囲の BH_4^- イオンとの距離・配置関係で決まる挙動であると考えられるので、今後より詳細に検討していきたい。

3.5 $LiBH_4$ の高温高压相図とイオン伝導度

$LiBH_4$ の高温高压相図は、Pistorius の結果[7]を修正した Dmitriev の報告[12]があるが、測定点は

Fig. 7. P - T phase diagram of $LiBH_4$ obtained by means of high-pressure/high-temperature Raman scattering [19].

Fig. 8. Pressure dependence of relative ionic conductivity for LiBH_4 at 400 K in a function of pressure [20]. ΔV_a is an activation volume calculated.

余り多くない。今回、高温高圧ラマン散乱測定で得た圧力温度相図を Fig. 7 に示す。Dmitriev が指摘したように、やはり Pistorius の相図に記載された IV 相は観測されなかった。基本的には Dmitriev の相図を再現したが、決定されていた通り負の傾きを持つことが明らかとなった。また、III-V 相境界をより正確に知ることができた。この相図を基に条件を選び、相境界をまたいで交流インピーダンス測定を行った。

0.4 GPa における昇温過程では、相図通り 370 K 付近で II-I 相転移が起こり、それに伴う約 3 桁の伝導度の急激な上昇が観測された。0.4 GPa での活性化エネルギーは、II 相と I 相でそれぞれ 0.52 eV と 0.50 eV であった。これは、常圧で報告されている値 (II 相 : 0.69 eV, I 相 : 0.53 eV) [5] と同程度の値であった。

次に 400 K 温度一定のもとでの加圧過程のイオン伝導度の変化を測定したところ、I 相中で加圧とともに伝導度は減少し、2.7 GPa で III 相への転移とともに約 1 桁伝導度が下がった (Fig. 8)。なお、計算された 400 K での活性化体積 ΔV_a は、I 相で $5.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、III 相で $6.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となった。III 相を 3.9 GPa で昇温しイオン伝導度を測定したところ、活性化エネルギーは 0.83 eV となり、II 相を 0.4 GPa で同様に昇温した場合に比べ大きくなって

いる。

さらに、この圧力下で昇温すると、480 K 付近での III-V 転移とともに伝導度が上昇することを確認した。これはごく最近 Takamura ら[21]によっても確認されており、V 相のイオン伝導度は I 相よりは低いものの III 相よりは高いと報告されている。V 相は水素が disorder した構造であることが分かっており、その構造的な特徴とイオン伝導度との関連を今後明らかにしていく予定である。

4. おわりに

三元系軽元素錯体水素化合物は、主に新規水素貯蔵材料として近い将来の応用が熱望されているが、その深刻度の方だけ、物質の基本的な構造と物性に関する研究がやや後回しになっている感がある。従来も還元剤として広範に利用されてきたが、物質の基礎的な研究は余り蓄積されていなかった。 LiBH_4 の I 相が高イオン伝導性を示すことが最近明らかになったことは、象徴的な発見であろう。水素の機能が注目される中で、むしろ主要には陽イオンが寄与する物性であるという点は興味深い。もちろん、ここでは BH_4^- イオンが場に大きく寄与している。構造との関連性を調べることで物性を解明する基礎的研究において、高圧実験は非常に多くの情報を与える。それは、新しい物性を発見していく作業であると同時に、水素をめぐる新しいサイエンスを開拓する小道の一つであると考えている。

謝 辞

本研究の一部は、科学研究費補助金（研究課題番号 17550067 および 22550185）の助成を得て行われました。また、X 線回折測定実験は、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験（課題番号 2006G275, 2008G614 および 2010G516）を利用して行われました。深く謝意を表します。

参考文献

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel: Nature, **414**, 353 (2001).
- [2] A. Züttel, S. Rentsch, P. Fischer, P. Wenger, P. Sudan, Ph. Mauron, Ch. Emmenegger: J. Alloys

- Compd., **356–357**, 515 (2003) など.
- [3] J-Ph. Soulié, G. Renaudin, R. Černý, K. Yvon: J. Alloys Compd., **346**, 200 (2002).
- [4] S. Gomes, H. Hagemann, K. Yvon: J. Alloy Compd., **346**, 206 (2002).
- [5] M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura: Appl. Phys. Lett., **91**, 224103 (2007).
- [6] S. Orimo, Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel: J. Alloys Compd., **404–406**, 427 (2005).
- [7] C.W.F.T. Pistorius: Z. Phys. Chem. Neue Folge, **88**, 253 (1974).
- [8] A.V. Talyzin, O. Andersson, B. Sundqvist, A. Kurnosov, L. Dubrovinsky: J. Solid State Chem., **180**, 515 (2007).
- [9] 中野智志, 菅家康, 中山敦子, 亀卦川卓美: 第48回高圧討論会講演要旨集, 2C02, p. 132 (2007).
- [10] S. Nakano, A. Nakayama Y. Kikegawa: J. Phys. Conf. Ser., **121**, 022021 (2008).
- [11] Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A. Nevidomskyy, V. Dmitriev: Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 529 (2008).
- [12] V. Dmitriev, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, A.V. Talyzin, A. Dzwilewski, O. Andersson, B. Sundqvist, A. Kurnosov: Phys. Rev. B, **77**, 174112 (2008).
- [13] 念のためヘリウム圧力媒体を用いた実験も行ったが、高圧相の回折パターンに明らかな違いは見られなかった。LiBH₄は非常に柔らかい物質であるので、圧力媒体を使わずとも比較的静水圧性の良い条件となっていると考えられる。これは、圧力測定に用いたルビーの蛍光スペクトルの形状が、全ての実験条件で比較的シャープであったこととも矛盾しない。
- [14] H.K. Mao, J. Xu, P.M. Bell: J. Geophys. Res., **91**, 4673 (1986).
- [15] Y. Seto, D. Hamane, T. Nagai, K. Fujino: Phys. Chem. Minerals, **35**, 223 (2008).
- [16] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne: Z. Kristallogr., **220**, 567 (2005).
- [17] 中野智志, 藤久裕司, 山脇 浩: 第51回高圧討論会講演要旨集, 1A01, p. 7 (2010).
- [18] 中野智志, 中山敦子, 菅家康, 亀卦川卓美: 第25回PFシンポジウム要旨集, p. 127 (2008).
- [19] 山脇 浩, 藤久裕司, 後藤義人, 中野智志: 第51回高圧討論会講演要旨集, 1A02, p. 8 (2010).
- [20] 山脇 浩, 藤久裕司, 中野智志, 後藤義人: 第36回固体イオニクス討論会講演要旨集, 3A03, 196 (2010).
- [21] H. Takamura, Y. Kuronuma, H. Maekawa, M. Matsuo, S. Orimo: Solid State Ionics, in press.

[2011年5月20日受付, 2011年7月1日受理]

© 2011 日本高圧力学会