特集 —— 水素化物高温超伝導体の探索 ——

理論計算予測にもとづく新規水素化物の
高温高压合成High-Pressure and High-Temperature Synthesis of Novel Hydrides Based on
First-Principles Prediction齋藤 寛之^{1,*}Hiroyuki SAITOH^{1,*}高木 成幸²Shigeyuki TAKAGI²佐藤 豊人²Toyoto SATO²折茂 慎一^{2,3}Shin-ichi ORIMO^{2,3}

Novel complex hydrides have been synthesized under high pressure and high temperature based on first-principles prediction. Hydrogen is extremely reactive at high pressure above 1 GPa, thus novel hydrogenation reactions of metals are expected to proceed to form novel hydrides. Theoretically-predicted iron-containing complex hydrides were synthesized at such high-pressure region. The reaction conditions were searched with the aid of *in situ* synchrotron radiation x-ray diffraction measurements. We demonstrate that the combination of high-pressure technique, theoretical prediction, and *in situ* synchrotron x-ray diffraction measurement is effective for obtaining novel hydrides.

[*first-principles calculations, iron-containing complex hydrides, cubic-type multi-anvil press, in situ observation*]

1. はじめに

水素吸蔵、高温超伝導[1]、高速イオン伝導[2]、ヒドリド(H⁻)伝導[3]など機能性を有する新規水素化物の合成研究が世界的に進められている。水素化物がこの様に多様な機能性を持つことは、水素が材料中で多様な電子状態を取り得ることに起因している。近年の合成・計測・理論計算の技術の高度化によって、水素の存在状態が制御できるようになりつつあり、その結果、新規機能性水素化物が次々と実

現されるようになってきた[4,5]。今年度からの文科省・新学術領域研究「ハイドロジェノミクス：高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成（領域代表：東北大学 折茂 慎一）」でも水素化物超伝導の探索は主要テーマのひとつとして位置付け、工学・物理学・化学等の異分野融合の観点から研究を進める計画である

筆者らのグループでも多くの新規水素化物の合成に成功している。これらの中から本稿では鉄錯体水素化物の合成に関する一連の成果について紹介する。

¹ 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1 量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門
Quantum Beam Science Research Directorate, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

² 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 金属材料研究所
Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

³ 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 材料科学高等研究所
WPI-Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

* Electronic address: cyto@spring8.or.jp

錯体水素化物については 1990 年代に網羅的に研究が進められ[6], その後 2010 年頃までは新規物質の報告数は落ち着いていた。錯体水素化物の合成は“され尽くされた”ようにも思われた。しかし, 近年の技術の進歩により, これまで錯体水素化物を作らないと考えられていた金属からなる錯体水素化物の合成[7]や, 金属に 9 個もの多数の水素が配位した錯体水素化物の合成[8]が報告された。既知の錯体水素化物についても高圧力下での構造相転移を詳細に調べることで, これまで知られていなかった構造相が高圧力下で生成し, 常圧下に回収可能となるといった報告もなされている[9]。本稿で紹介する鉄錯体水素化物についても, これまでは報告例のなかった Li と 3d 遷移金属錯イオンの組み合わせからなる新規水素化物である。

筆者らは高温高圧法, 第一原理計算による合成予測, 放射光その場観察による合成条件の効率的な探索・最適化を組み合わせることで, これまで合成例のない新しい種類の水素化物の合成を実現できたと考えている。本稿では, この様な合成研究の実例を紹介する。また本稿で説明する一連の物質は, それぞれ物質の合成成功の結果から, さらに発展的に進めたものである。筆者らがどの様な視点で合成ターゲットを設定してきたかについても説明する。

2. 高温高圧法による水素化物合成

2.1 高圧力下での金属の水素化反応

1 GPa 以上の高圧力下では水素の化学ポテンシャルが急増するため(1)固体の金属と流体水素が別々に存在するよりも金属水素化物固体として存在した方が熱力学的に安定となる, (2)反応性が高い水素が金属表面の安定な酸化膜などの影響を抑えてバルクの水素化を可能にする, といった効果が期待できる。これらの理由により高温高圧下での金属水素化反応を利用した合成は, 新規水素化物を実現するための非常に強力な方法である。

水素の化学ポテンシャルの圧力依存性を Fig. 1 に示す。理想気体の化学ポテンシャルは圧力の自然対数に比例するため, 圧力の効果はそれほど大きいとはいえない (Fig. 1 点線)。しかし, 水素の振る舞いが理想気体のそれと大きく異なる 0.1 GPa 以上の圧力下では状況が大きく異なり, 特に 1 GPa 以上の高圧力下では水素の化学ポテンシャルは圧力に対して急激に増加する。水素の化学ポテンシャル

Fig. 1. (Color online) Pressure dependence of the chemical potential of hydrogen molecule at $T=300$ K (Solid curve). Dashed line shows the pressure dependence in which hydrogen is assumed to be an ideal gas.

が高いということは, 水素が単体で存在していると熱力学的に不安定であることを意味するため, 常圧近傍では不安定であった金属水素化物が高圧力下では安定になることが期待できる。また, 金属水素化物は定圧で加熱すると金属と水素に分解するが, この分解温度も圧力に対して単調に増加する (水素化物の標準生成エンタルピーが負の場合)。実際に周期表で第 6 族元素より右側の遷移金属は常圧近傍ではほとんど水素化物をつくらないが, 数 GPa の高圧力下では水素と反応して金属水素化物を形成する[10,11]。

水素の化学ポテンシャルが高いということは, 水素の反応性が高い状態であるということである。反応性が高い水素は表面に不動態が形成した金属といった, 化学的に安定な材料を水素化することも可能である。例えば純アルミニウムと水素の系では, 室温で 1 GPa 以上では 3 水素化物 AlH_3 が熱力学的に安定となるが, 水素化反応は 9 GPa, 650°C まで進行しない。これは, 化学的に極めて安定なアルミニウム不動態が水素化反応を阻害していること, および, 9 GPa 以上の極めて反応性が高い流体水素は, 不動態の効果を抑制して, アルミニウム内部までの水素化を可能としていることを示している[12,13]。

2.2 水素化反応のその場観察

高温高圧下での水素化反応の様子を放射光粉末 X 線回折測定によりその場観察する。X 線では水素に関する情報を得ることは困難であるが, 水素化

物生成に伴う金属格子の構造変化を検出することは可能である。合成条件の決定やその最適化を迅速に進めることが可能となる。高温高圧下での水素化とその放射光その場観察はキュービック型マルチアンビルプレスを用いて行う[14]。マルチアンビルプレスを使った水素化実験の手法は深井らによって開発されたもので[15]、遷移金属の高圧水素化挙動の研究[10,16,17]、新物質合成などに広く利用されている[18]。近年では中性子回折法によって金属の重水素化反応をその場観察する技術も実現している[19,20]。

3. 鉄錯体水素化物の高温高圧合成

3.1 YLiFeH₆ の高温高圧合成

Y₂Mn₂ 合金の水素化反応との類推から鉄錯体水素化物の合成を試みた[21]。MgCu₂ 型構造を有する Y₂Mn₂ は常圧近傍で金属格子中に水素が侵入した Y₂MnH_x ($x < 4.5$) 水素化物を形成する[22,23]。5 MPa 以上の水素圧力下ではさらに水素化反応が進行し、[MnH₆]⁵⁻ 錯イオンを含む Y₂MnH₆ 錯体水素化物を形成する[24,25]。Y₂Mn₂ 合金の水素化反応過程との類推から、同型の結晶構造を有する YFe₂ 合金についても既知の侵入型水素化物 YFe₂H_x ($x < 5$) をさらに水素化することで、Fe 錯イオンを含む錯体水素化物が合成できるのではないかと考えた。

上述の合成方法を検証するために水素ガス圧で到達可能な MPa 領域で YFe₂ の水素化を試みたが、Fe 錯体水素化物を得ることはできなかった。ここで、もし仮に Fe が錯イオンを形成した場合、Mg₂FeH₆ や Ca₂FeH₆ などの既知の Fe 錯体水素化物との類推から、Fe は [FeH₆]⁴⁻ 錯イオンとなっている可能性が高いと予想される。一方、Y は Y³⁺ で存在すると考えられる。Y³⁺ と [FeH₆]⁴⁻ の組み合わせでは 18 電子則を満たしていない。18 電子則を満たしていないことが Y₂Mn₂ の水素化過程と異なり、YFe₂ から錯体水素化物が得られない原因と考えた。

YFe₂ を出発物質として 18 電子則を満たす錯体水素化物を合成するために、価数調整を目的として Li⁺ を加えることを考えた。すなわち YFe₂ に等モル数の LiH を加え

Fig. 2. (Color online) Crystal structure of theoretically predicted YLiFeH₆.

の水素化反応が進行するのではないかと考えた。このとき YLiFeH₆ 中ではそれぞれの構成元素の価数は Y³⁺Li⁺[FeH₆]⁴⁻ となり 18 電子則を満たしていると予想した。実際に合成実験を行うのに先立ち、第一原理計算による合成予測を行った。

第一原理計算により YLiFeH₆ の構造最適化を行った。得られた結晶構造を Fig. 2 に示す。得られた結晶構造は K₂PtCl₆ 型構造であり、立方晶の単位格子中に 4 個の [FeH₆]⁴⁻ 錯イオン、および、同数の Y³⁺, Li⁺ を含む。Y³⁺ と Li⁺ のイオン半径差を反映してそれぞれのイオンは規則的に配置している。次に(1)式の右辺と左辺それぞれの安定性を比較し、熱力学的には反応が右辺側に進行することを確認した。以上の結果から YLiFeH₆ の合成が可能であるとの理論予測を得た。

本論文で紹介する理論予測では最安定構造の網羅的な探索は行っていないため、他の構造が最安定構造として存在する可能性は排除できない。ただし、錯体水素化物はイオン結合性の材料であるため組成がストイキオメトリーからずれることがないこと、また、本論文で紹介する物質では初期結晶構造モデルを実在する水素化物の構造をもとに構築していることから、理論計算が最安定構造を予測している可能性は十分に高いと期待できる。

第一原理計算による合成予測にもとづき、実際に YFe₂ と LiH 混合粉末の水素化による YLiFeH₆ の合成を試みた。YFe₂ と LiH の混合粉末を 6 GPa, 800°C で 12 時間水素化し、常温常圧下に回収した試料を粉末 X 線回折装置で測定した。得られた回折プロファイルを Fig. 3 に示す。測定で得られたプロファイルは理論計算から得られた構造のそれと良く一致した。ここで式(1)において生成物に含ま

Fig. 3. (Color online) Powder x-ray diffraction profile of a recovered sample hydrogenated at 6 GPa and 800°C (top) and calculated one for theoretically predicted YLiFeH_6 (bottom). Bragg peaks indicated by stars were from unknown phase. Bragg peaks from Fe were also observed, which is a reaction product of reaction (1).

れる Fe のピークも観察された。ラマン分光測定の結果も計算と一致し、目的とする YLiFeH_6 が得られていることが分かった。以上の結果から予想通り YFe_2 単体の水素化では鉄錯体水素化物を得ることはできないが、適切な価数調整（この場合は Li 添加）を行うことで $[\text{FeH}_6]^{4-}$ を含む錯体水素化物が合成可能となることを実証した。錯体水素化物を合成する上では 18 電子則を満たす様に陽イオンと錯イオンを組み合わせることが重要である。

3.2 Li_4FeH_6 の高温高压合成

YLiFeH_6 の合成の成果を受けて、18 電子則を満たすように組成を変えることで、合成可能な錯体水素化物を増やすことができるのではないかと考えた [26]。ここで YLiFeH_6 の組成を見てみると、 Y^{3+} を 3 個の Li^+ で置き換えることで 18 電子則を満たしたまま、別の新規 Fe 錯体水素化物である Li_4FeH_6 が合成できる可能性が考えられた。組成から明らかとなっており、もし Li_4FeH_6 が合成できれば Fe という卑近な金属を含みながらも高い水素重量密度 (6.7 wt.%) を有する水素化物が実現できることになる。

Fe と同族の Ru の水素錯体と Li からなる水素化物 Li_4RuH_6 の合成が 1990 年代に既に報告されてい

Fig. 4. (Color online) Crystal structure of theoretically predicted Li_4FeH_6 with K_4CdCl_6 -type structure.

る [27]。 Li_4RuH_6 は LiH と Ru を水素中で焼成することで得られ、 K_4CdCl_6 型の結晶構造を有すると報告されている。この論文では Fe 錯体水素化物の合成も試みられているが、0.01 GPa, 800°C 以下の条件では水素化物は生成しなかったと報告されている。そこで YLiFeH_6 の合成の場合と同様に、まず Li_4FeH_6 の合成の可否を第一原理計算により理論予測した。

理論予測の結果、 LiH と Fe の混合粉末を水素化することで、新規水素化物 Li_4FeH_6 が合成できる可能性が示された [28]。Fe は YLiFeH_6 の場合と同様に 4 価の錯イオン $[\text{FeH}_6]^{4-}$ を形成すると仮定し、既知の Mg_2FeH_6 の結晶構造との類推から Li_4FeH_6 の初期構造を設定し構造最適化を行った。構造最適化によって得られた Li_4FeH_6 の結晶構造を Fig. 4 に示す。 Li_4FeH_6 は Li_4RuH_6 と同型の K_4CdCl_6 型構造であると予想された。次に得られた Li_4FeH_6 の熱力学的安定性を LiH と Fe, H_2 の混合物と比較し、混合粉末の水素化反応を進行させることが可能であるかを評価した。理論計算の結果は、常圧近傍でも Li_4FeH_6 が熱力学的に安定であり、上述の混合物を反応させることで Li_4FeH_6 が合成可能であることを示した。しかし既報で報告されているとおり、常圧近傍では混合粉末の水素化反応から水素化物を得ることができなかった。そこで、水素化反応が進行しやすいと期待される高温高压下での合成を試みた。合成条件を迅速に決定する目的で放射光その場観察を行った。

LiH と Fe をモル比 6 : 1 で混合したものを出発物質として用いた。仕込み組成がターゲット組成である $\text{LiH} : \text{Fe} = 4 : 1$ に対して Li 余剰となっている。これは PBN (Pyrolytic Boron Nitride) のカプセル中を Li が拡散し散逸してしまうことがあるためであ

る。その後の実験から、Li の散逸は生成する水素化物の安定性に関係している可能性が高いとの結果を得ている。混合粉末を室温で所定の圧力まで加圧後、加熱し高温高压水素流体中に保持して水素化を試みた。高温高压水素化後の試料は常温常圧下に回収したのち、粉末 X 線回折法により評価した。

4.1 GPa で LiH と Fe 混合粉末を流体水素中に保持した時の、放射光その場観察の結果を Fig. 5a に示す。混合粉末を流体水素中で 600°C まで加熱した

ところ、Fig. 5a 中の黒丸で示した位置にわずかに新しいピークが生成することを見いだした。これらのピークは理論計算で予想された Li_4FeH_6 の単位格子で指数付けすることでき、目的とする水素化物がわずかではあるが生成していることが分かった。このデータが得られた時点での収率は体積分率で 10% 以下と極めて少なかった。収率を上げるために反応時間を 24 時間とし、温度も 800°C まで上昇させたが、水素化物の収率を上げることはできなかった。さらに温度を 850°C まで上げたところ Li_4FeH_6 の分解反応が観察された。

上述のとおり 4.1 GPa で目的とする水素化物 Li_4FeH_6 の生成が確認された一方で、その収率を上げることはできなかった。収率の向上のためには反応速度を向上させることが必要で、そのためには反応温度を上げる必要があると考えたが、4.1 GPa では 850°C で水素化物が熱力学的に不安定となり、それより高温で反応させることはできなかった。ここで、2.1 で説明したとおり、標準生成エンタルピーが負の水素化物の分解温度は圧力に対して単調に増加することを考える。圧力を上げるとより高温まで水素化物が安定に存在できるようになり、より高温で反応を進行させることが可能となると期待できる。

より高温で水素化反応を進行させるために、圧力を 9.7 GPa として水素化反応を試みたところ、 Li_4FeH_6 をほぼ単相で得ることに成功した。9.7 GPa で混合粉末を流体水素中に保持した時の放射光その場観察の結果を Fig. 5b に示す。900°C までの加熱途中で出発物質の Fe が bcc から fcc へ構造相転移する。この構造相転移の段階では水素化物の生成や原料粉末の水素化反応は進行していない。900°C に到達後流体水素中に混合粉末を保持すると、水素化反応が進行し約 30 分ではほぼ Li_4FeH_6 単相となった。水素化物は常温常圧下に回収可能であった。水素化物を実験室系の粉末 X 線回折装置で評価したところ、理論予測された Li_4FeH_6 と同じ K_4CdCl_6 型の結晶構造を有する水素化物が得られていることが確認できた。

圧力を変えて同様の実験を行い Li_4FeH_6 の単相合成に必要な条件を調べた。その結果、単相を得るためには、圧力にはほぼ依存せず 900°C 以上の高温が必要であることが分かった。それ未満の温度では速度論的な問題から単相を得ることができなかった。また、生成した Li_4FeH_6 の分解温度-圧力関係からこの水素化物の常温常圧での熱力学的安定性を評価

Fig. 5. (Color online) Series of *in situ* x-ray diffraction profile of a sample hydrogenated at (a) 4.1 GPa and (b) 9.7 GPa. Bragg peaks indicated by filled circles were from $\text{Li}_4\text{AlFeH}_6$. Bragg peaks indicated by “cell”, “fcc Fe”, “bcc Fe” were from high-pressure cell parts, unreacted iron with fcc structure, and that with bcc structure, respectively.

したところ、 Li_4FeH_6 は常温常圧で熱力学的に安定である可能性が高いことが分かった。これらの結果は、理論予測の結果 (Li_4FeH_6 が常圧近傍でも熱力学的に安定) と整合している。以上の結果を踏まえると、 LiH と Fe の混合粉末を直接水素化する方法以外の低温で実現できる合成ルートを見つけられれば、高圧を加えることなく Li_4FeH_6 が合成できると期待できる。

3.3 水素アニオンの導入と $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ の高温高压合成

上述の様に第一原理計算による合成予測にもとづき、放射光その場観察技術を組み合わせた高温高压水素化法により水素化物を合成する方針は、新規水素化物を得るために非常に効率的な方法である。特に錯体水素化物の場合は上述の例でも見てきたとおり 18 電子則を満たす様な組成に限定されるため、第一原理計算による合成予測も行いやすいという利点がある。しかし、このことは裏を返すと、組成の自由度が制限されているともいえる。

ここで $[\text{FeH}_6]^{4-}$ 錯イオンを含む錯体水素化物を考えてみる。18 電子則を満たして錯体水素化物を形成することができる陽イオン価数の組み合わせは Fig. 6 に示すとおり 4 種類となる。高水素重量密度の錯体水素化物の合成をめざす、などの条件が加わると可能な陽イオンの組み合わせは著しく限定され、

新物質の実現は困難となる。

18 電子則を満たしつつ陽イオンの組み合わせの自由度を広げるために、水素をアニオン (H^-) の形で導入した錯体水素化物の合成を試みた[29]。例えば $[\text{FeH}_6]^{4-}$ 錯イオンを含む錯体水素化物に 2 個の H^- を導入することを考える。錯イオンと 2 個の H^- とを合わせて陰イオンの価数の合計が -6 となるため、Fig. 6 に示すとおり陽イオンの組み合わせの数は大幅に増加する。この様な考え方にもとづいて、さらなる新規鉄錯体水素化物の合成を進めた。

理論計算による合成予測の結果、 H^- イオンを 2 個導入した複数の鉄錯体水素化物が安定に存在できる可能性が指摘された[30]。それらの中から鉄錯体水素化物としては最も高い水素重量密度 (7.2 wt.%) を有することとなる $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ を合成ターゲットとして選択した (Fig. 7a)。計算から LiH と AlH_3 、および、 Fe の混合粉末を水素化することで $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ が得られると予想された。そこでこの混合粉末の水素化条件を放射光その場観察により探索した。

(a) without incorporation of H^-

(b) with incorporation of H^-

Fig. 6. (Color online) Schematic of the numbers of possible combinations of counter cations in iron-containing complex hydrides (a) without incorporation of H^- anions and (b) with incorporation of two H^- anions.

(a) $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$

(b) LiAlFeH_6

Fig. 7. (Color online) Crystal structure of theoretically predicted (a) $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ and (b) LiAlFeH_6 .

放射光実験の結果、4 GPa 以上の高圧下で $\text{LiH} + \text{AlH}_3 + \text{Fe}$ 混合粉末が水素化し、 $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ を生成することが明らかとなった。得られた $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ は常圧下に回収することが可能であった。回収試料の粉末 X 線回折プロファイルと理論予測された $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ の結晶構造から計算されたプロファイルと比較したものを Fig. 8a に示す。理論予測された $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ が得られていることが確認できたが、一方で、合成条件の最適化を試みても、単相を得ることができなかった。これは低温では混合粉末の水素化反応が十分に進行できないのに対し、高温では別の水素化物が安定となってしまう、 $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ の収率が下がってしまうためであった。

9 GPa, 800°C 以上の条件で $\text{LiH} + \text{AlH}_3 + \text{Fe}$ 混合

Fig. 8. (Color online) X-ray diffraction profiles of recovered samples hydrogenated at (a) 5 GPa and 650°C and (b) 9 GPa and 900°C. Bragg peaks indicated by filled circles, open triangles, filled squares, and filled triangles were from $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$, LiAlFeH_6 , iron, and unknown phase, respectively.

粉末を水素化して得られる構造相が、 LiAlFeH_6 なる別の新規水素化物であることを明らかにした。放射光その場観察で $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ 合成の最適条件を探索していたところ、9 GPa, 800°C 以上で単純な回折プロファイルを示す構造相が現れることを見いだした。このプロファイルは六方晶の単位格子で指数付けできることが分かった。佐藤らによって報告されている格子中のイオン充填率の傾向[31]にもとづき、この未知構造相の化学組成を LiAlFeH_6 と予測した。次に第一原理計算による構造最適化を行い、仮想の水素化物 LiAlFeH_6 が熱力学的に安定に存在しうることを確認した。構造最適化により得られた構造を Fig. 7b に示す。計算された結晶構造と回収試料の粉末 X 線回折プロファイルと比較したところ、両者は一致し (Fig. 8b), 9 GPa, 800°C 以上の条件では新規水素化物 LiAlFeH_6 が得られることが分かった。組成からも明らかではあるが、この水素化物は H^- イオンは含まない。 YLiFeH_6 の Y^{3+} を Al^{3+} に置き換えたものと考えることができるが、結晶構造は大きく異なっている。

4. おわりに

理論計算による合成予測と放射光その場観察を組み合わせた新規鉄錯体水素化物の高温高圧合成について解説した。18 電子則を満たしたうえで H^- イオン導入を行うという合成指針によって、合成手法の利点を最大限に活かし、多くの新規水素化物の合成に成功できていると考えている。一方で、今後の課題も明確になってきた。理論予測が極めて高精度に安定構造を予測できるのに対して、実験的には反応速度の問題で単相を得ることが困難である場合が多いことである。 Li_4FeH_6 の場合のように合成温度圧力を変えることで単相を得ることができる場合もあるが、 $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ のように競合相が複数存在し、単相を得ることが困難である場合も多い。特に H^- イオンを導入する場合、 H^- イオンの個数の異なる相も安定となる場合もある。局所的にそのような準安定相を形成してしまい、それ以上反応が進行しないといった問題が既に生じている。現在、筆者らは高温高圧合成のメリットを活かしつつ、反応速度向上を達成できるような手法を開発している。研究開発を進め、高圧合成が水素化物分野の発展に少しでも寄与できればと期待している。

謝 辞

本稿で示した結晶構造は VESTA プログラム[32]を用いて描画しました。X 線回折測定データの解析には瀬戸博士の開発された PDIndexer を使用しました[33]。本研究の一部は JSPS 科研費(25220911)、文科省光・量子融合連携研究開発プログラムの助成を受けたものです。また本研究の成果の一部は東北大学金属材料研究所における共同研究(16K0079, 17K0026, 18K0032)によるものです。放射光実験は SPring-8 BL14B1 において実施されました(課題番号 2014A3602, 2014B3602, 2015A3602)。

参考文献

- [1] A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov, S.I. Shylin: *Nature*, **525**, 73 (2015).
- [2] J.U. Terrence, M. Matsuo, S.T. Wan, H. Wu, V. Stavila, V.S. Alexei, V.S. Roman, A.B. Olga, V.S. Alexander, J.R. John, A. Unemoto, H. Takamura, S. Orimo: *Adv. Mater.*, **26**, 7622 (2014).
- [3] G. Kobayashi, Y. Hinuma, S. Matsuoka, A. Watanabe, M. Iqbal, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Kamiyama, I. Tanaka, R. Kanno: *Science*, **351**, 1314 (2016).
- [4] S. Takagi, S. Orimo: *Scr. Mater.*, **109**, 1 (2015).
- [5] R. Mohtadi, S. Orimo: *Nat. Rev. Mater.*, **2**, (2016).
- [6] K. Yvon: *Chimia*, **52**, 613 (1998).
- [7] S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, K. Aoki, S. Orimo: *Angew. Chemie-Int. Ed.*, **54**, 5650 (2015).
- [8] S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, S. Orimo: *Sci. Rep.*, **7**, 44253 (2017).
- [9] K. Spektor, W.A. Crichton, S. Konar, S. Filippov, J. Klarbring, S.I. Simak, U. Häussermann: *Inorg. Chem.*, **57**, 1614 (2018).
- [10] Y. Fukai: *J. Alloys Compd.*, **404-406**, 7 (2005).
- [11] V.E. Antonov: *J. Alloys Compd.*, **330-332**, 110 (2002).
- [12] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 151918 (2008).
- [13] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 151913 (2009).
- [14] H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki: *Chinese Sci. Bull.*, **59**, 5290 (2014).
- [15] Y. Fukai, N. Okuma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1256 (1993).
- [16] Y. Fukai: *The Metal-Hydrogen System*, Second (Springer, Berlin, 2005) (ISBN: 978-3-540-00494-3).
- [17] 寺崎英紀, 柴崎裕樹: 高圧力の科学と技術, **21**, 197 (2011).
- [18] 亀川厚則: 高圧力の科学と技術, **26**, 225 (2016).
- [19] A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S.I. Orimo, K. Aoki: *Nat. Commun.*, **5**, 1 (2014).
- [20] 齋藤寛之, 町田晃彦, 青木勝敏: 高圧力の科学と技術, **26**, 108 (2016).
- [21] M. Matsuo, H. Saitoh, A. Machida, R. Sato, S. Takagi, K. Miwa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, S. Orimo: *RSC Adv.*, **3**, 1013 (2013).
- [22] M. Latroche, V. Paul-boncour, J. Przewoznik, A. Percheron-gugan, F. Bouree-Vignerion: *J. Alloys Compd.*, **231**, 99 (1995).
- [23] J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, M. Latroche, A. Percheron-Guegan: *J. Alloys Compd.*, **225**, 436 (1995).
- [24] C.Y. Wang, V. Paul-Boncour, C.C. Kang, R.S. Liu, S.M. Filipek, M. Dorogova, I. Marchuk, T. Hirata, A. Percheron-Guegan, H.S. Sheu, L.Y. Jang, J.M. Chen, H.D. Yang: *Solid State Commun.*, **130**, 815 (2004).
- [25] M. Matsuo, D. Matsumura, Y. Nishihata, G. Li, N. Hiyama, S. Semboshi, S. Orimo: *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 044101 (2012).
- [26] H. Saitoh, S. Takagi, M. Matsuo, Y. Iijima, N. Endo, K. Aoki, S.I. Orimo: *APL Mater.*, **2**, 076103 (2014).
- [27] M. Kritikos, D. Noréus: *J. Solid State Chem.*, **93**, 256 (1991).
- [28] 高木成幸, 池庄司民夫, 佐藤豊人, 青木勝敏, 折茂慎一: 日本金属学会誌, **77**, 604 (2013).
- [29] H. Saitoh, S. Takagi, T. Sato, Y. Iijima, S. Orimo: *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 22489 (2017).
- [30] S. Takagi, T.D. Humphries, K. Miwa, S. Orimo: *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 1 (2014).
- [31] T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B.C. Hauback, S. Orimo: *Sci. Rep.*, **6**, 23592 (2016).
- [32] K. Momma, F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- [33] 瀬戸雄介: http://pmsl.planet.sci.kobe-u.ac.jp/~seto/?page_id=20

[2018 年 7 月 31 日受付, 2018 年 10 月 10 日受理]

© 2018 日本高圧力学会