

# 放射光その場観察と高温高压技術を 組み合わせた Ti 系合金水素化物に関する研究

遠藤 成輝<sup>1)</sup> 齋藤 寛之<sup>2)</sup>  
町田 晃彦<sup>2)</sup> 片山 芳則<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

新規材料探索において圧力というパラメータを加えることで、材料探索の自由度を増すことができる。それは圧力を印加することで構成元素の価数、物質の融点、結晶および電子構造などに変化がもたらされ、常圧下とは異なる熱力学的平衡状態が実現されるためである。現在までに様々な分野で高压合成によって常圧近傍では得ることのできない新奇物質が報告されている<sup>(1)-(3)</sup>。

キュービックマルチアンビルプレス(以下マルチアンビルプレス)を用いた金属水素化物の高温高压合成は、これまで Li 系<sup>(4)</sup>や Mg 系<sup>(5)</sup>を中心に多数報告されてきた。本稿では高压を 1 GPa(1 万気圧)を超える圧力領域とする。この圧力領域では水素の分子間距離が短くなり、水素はガス(気体)としてではなく水素流体として存在する<sup>(6)</sup>。水素の化学ポテンシャルが急増し、常圧近傍(本稿では数十 MPa 以下の圧力領域とする)では水素化しない難水素化金属も水素化物を形成するようになる。また、高压下ではファントホッフの関係より水素化物の熱力学的安定性が増すため、常圧近傍では脱水素や不均化(水素吸蔵による分解)を生じる高温でも水素化物が安定に存在できるようになる。常圧近傍よりも高い温度で水素化が可能となり、良く知られた水素吸蔵合金であっても高温高压下特有の水素化反応を生じ新規水素化物を形成することも考えられる。

本稿では CsCl 型構造を有する Ti 系合金の高温高压水素化反応について紹介する。CsCl 型 Ti 系合金の中で水素貯蔵

材料として最も多くの研究がなされているのが TiFe 合金である<sup>(7)</sup>。TiFe 合金は LaNi<sub>5</sub> と並び典型水素吸蔵合金の 1 つであり、その優れた水素吸蔵放出特性以外に構成元素が Ti と Fe からなるため安全で安価・資源量が豊富というメリットも有している。最近では主に定置式水素貯蔵装置システムに組み込む貯蔵材料として着目され、初期活性化の改善や耐久性の向上等の研究開発<sup>(8)-(10)</sup>が精力的に行われている。

われわれが TiFe 合金を選んだ理由は CsCl 型構造に注目したためである。図 1 に示すように CsCl 型構造の単位格子は体心立方晶(BCC)に類似した構造をとる。この図では体心の位置に Ti 原子、コーナーの位置に Fe 原子が配置している。この単位格子中に水素が侵入する格子間侵入サイトは、金属原子 1 個当たり八面体(O)サイトが 3 個、四面体(T)サイトが 6 個存在する<sup>(6)</sup>。TiFe 合金の常圧近傍の水素化では水素は全て O サイトにのみ侵入し、水素吸蔵量が金属原子 1 個当たり 1 個程度(H/M~1)の  $\gamma$  相と呼ばれる水素化物を形成する<sup>(11)</sup>。つまり残りの 8 個(O サイト 2 個, T サ

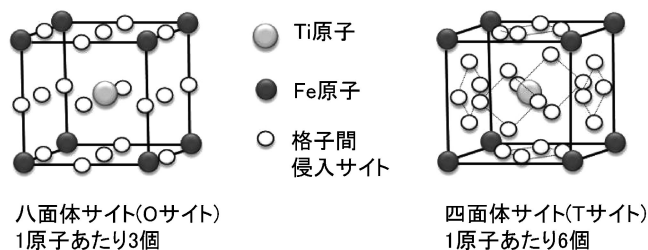


図1 CsCl 型 TiFe 合金の単位格子と水素の格子間侵入サイト。

\* 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 高密度物質研究グループ; 1) 博士研究員 2) 研究副主幹 3) 副部門長(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)

Researches on Ti-alloy Hydrides under High Pressure and High Temperature with the Aid of In-situ Synchrotron Radiation X-ray Diffraction Measurements; Naruki Endo, Hiroyuki Saitoh, Akihiko Machida, Yoshinori Katayama (Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Sayo, Hyogo)

Keywords: metal hydrides, synchrotron radiation X-rays, in-situ measurements, high pressure synthesis, TiFe

2013年12月28日受理[doi:10.2320/materia.53.94]

イト6個)は非占有で残存していることになる。われわれはこれらの残存格子間サイトへGPa級の高压と高温の極限環境を利用して強制的に水素を吸蔵させ、高水素濃度化を実現できないかと考えた。これがTiFe合金を高温高压下で水素化させる最大のモチベーションである。加えてCsCl型構造は最密充填構造に比べて低充填率であることから圧力誘起の構造相転移を生じやすい。新規高压相が水素流体と反応し、その結果として新規水素化物が形成される可能性も考えられる。

未知なCsCl型Ti系合金の高温高压水素化反応を調べる上ではTiH<sub>2</sub>の高温高压状態図がレファレンスとして必要となる。本稿では先ずTiH<sub>2</sub>の高温高压状態図の決定について紹介し、その後にCsCl型Ti系合金の高温高压水素化反応について説明する。

## 2. 実験手法

マルチアンビルプレスによる高温高压合成において放射光その場観察は極めて有力な実験技術となる。なぜなら高温高压下の試料の構造情報を迅速にその場で得ることが可能になるからである。マルチアンビルプレスによる高压発生は、試料をセットした立方体形状の圧力媒体を6方向からピストン(アンビル)で押し込むことによって行われる。圧力媒体中には試料の他ヒーター、水素発生源や水素封止材などが組み込まれる。このような種々のパーツを圧力媒体中に組み込んだ一式を高压セルと呼ぶ。試料周囲がいくつもの高压セルパーツで覆われているため、実験室系のX線回折測定装置では高温高压下の試料の構造情報を得るには長時間の測定が不可欠である。大型放射光施設SPring-8から発生される高輝度X線を利用することで高温高压下の試料の構造情報を短時間(2分以下)で得ることが可能になる<sup>(12)</sup>。図2に本研究で用いた高温高压放射光その場観察システムの模式図を示す。アンビルの隙間から放射光X線を高压セル中の試料に照射し、試料からの回折X線を検出することで高温高压下の試料の構造情報が得られる。その場観察が行えると、反応

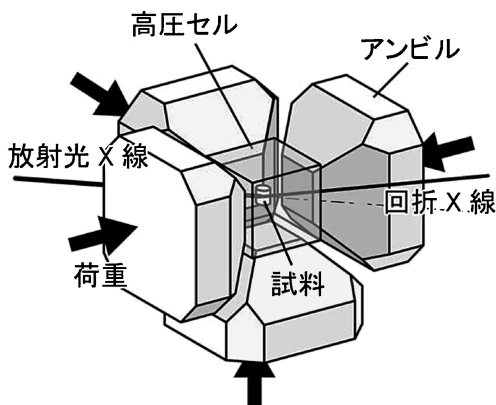


図2 キュービックマルチアンビルプレスを用いた高温高压放射光その場観察の模式図(上部と手前のアンビルは省略してある)。

の生じる温度・圧力・時間を迅速に決定でき、新規金属水素化物の合成条件を短時間で最適化できる。加えて高温高压下における試料の熱力学的安定条件も調べられ、温度-圧力反応図などの様々な知見が得られる。

このように放射光その場観察と高温高压合成を組み合わせた手法は極めて有効であるが、その実験を可能とする設備が世界的にも限られている。そのため、本手法を用いた新規金属水素化物の合成例は少数にとどまっている。われわれのグループでは本手法を駆使し難水素化金属Al<sup>(13)</sup>・Al基金<sup>(14)(15)</sup>の水素化、Fe錯体水素化物<sup>(16)</sup>ならびにペロフスカイト構造Li水素化物<sup>(17)</sup>などの合成に成功している。より詳細な実験手法については文献を参照されたい<sup>(18)</sup>。

## 3. TiH<sub>2</sub> 高温高压状態図の決定

Ti系合金の高温高压水素化反応を調べる上でTiH<sub>2</sub>の高温高压下における状態図が必要となる。それは高温高压水素化反応で生じるTiH<sub>2</sub>の生成を伴う不均化反応を検出するためである。参照できるデータが無ければ高温高压水素化反応中に生じるX線回折プロファイルの変化が、新規水素化物の形成で生じているのか、あるいは不均化反応によるTiH<sub>2</sub>の生成により生じているのか判断することが困難である。

図3にわれわれが求めたTiH<sub>2</sub>の温度圧力状態図<sup>(19)</sup>を過去の報告<sup>(20)</sup>と併せて示す。過去の報告の低压側では高温相(面心立方晶構造; FCC)と低温相(体心正方晶構造; BCT)の二相共存が約200°Cの温度範囲で観察され、高压側では全ての温度域でBCTとなっている。この状態図は測定範囲が限られ相境界も不明確なため、定量的に高温高压状態図が決定されているとは言い難い。より詳細な実験を行い、正確な相転移温度を求めることが必要であると考えた。われわれは広い二相共存領域を示す理由を加圧によって導入された歪が相転移を妨げているためと考え、各圧力での測定前に熱処理で歪を緩和させてから相転移温度を求めた<sup>(19)</sup>。その結果、

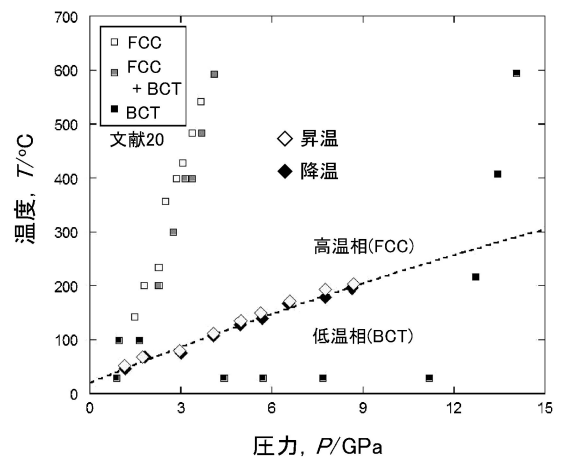


図3 放射光その場観察によって決定されたTiH<sub>2</sub>高温相と低温相の相境界(図中菱形および点線)。四角は文献(20)の報告。

図3に示すように明瞭な相境界とその圧力依存性を決定することに成功した。またTiH<sub>2</sub>の格子体積の温度圧力関係(状態方程式)を決定した。これは以下に紹介する合成実験における参照値として利用した。

#### 4. TiFe合金の高温高圧水素化反応

TiFe合金の水素化は5 GPa, 600°Cの条件で行った<sup>(21)</sup>。この温度で行った理由は、試料の表面酸化物などが水素化を阻害し500°Cまでの条件では反応が十分に進行しなかったためである。なおマルチアンビルプレスを用いた高温高圧実験では試料と空気の接触を完全に避けることができないため、試料は活性化処理を行わずに用いた。図4に高温高圧水素流体中に保持したTiFe合金から得られたX線回折プロファイルを示す。試料を600°Cに加熱した直後(図4(a))は水素を吸蔵していなかった。図4(b)の8分保持したX線回折プロファイルを見ると、110と200ブラッグピークが低エネルギー側へ僅かにシフトしている。これは格子の膨張に対応しており、水素が金属格子間に侵入し、水素固溶体(I相)を形成したことを示す。続けて水素流体中に保持すると、I相のピークが低エネルギー側へシフトすると共にその強度は低下した。またそれと併せて新たなピークがI相の低エネルギー側に出現した(図4(c))。これは新たな相(水素化物相)を形成したことを示す。この水素化物をII相とする。II相のピークは立方晶の単位格子で指数付けすることができた。このことから金属格子に歪が導入されず、立方晶を維持して水素を吸蔵していることが分かった。図4(d)から見てとれるとおり、その後続けて水素流体中に保持するとII相の格子膨張

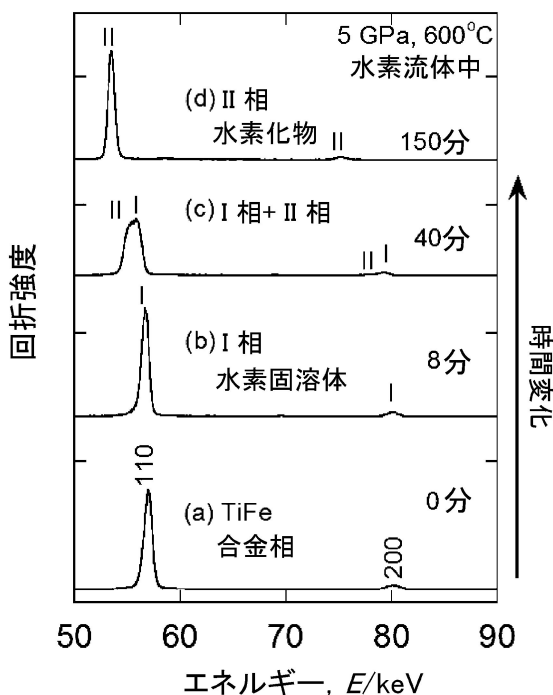


図4 5 GPa, 600°Cの水素流体中に保持したTiFe合金から得られたX線回折プロファイル。

が進み、II相単相となった。II相の格子膨張後は不均化反応を生じてTiH<sub>2</sub>とTiFe<sub>2</sub>に分解した。TiFe合金の常圧近傍の水素化では水素吸蔵に伴い水素固溶体のα相(H/M < 0.1)、水素化物の斜方晶構造<sup>(11)</sup>のβ相(H/M ~ 0.5)および斜方晶構造<sup>(11)</sup>あるいは単斜晶構造<sup>(22)</sup>のγ相(H/M ~ 1)を形成し、立方晶から大きく結晶格子を歪ませる。高温高圧下では常圧近傍の水素化反応とは異なる水素吸蔵プロセスで水素化反応が進行することが分かった。

図5にI相とII相の格子体積を反応時間に対してプロットした結果を示す。II相は600°Cに加熱した10分後に出現した。I相とII相の共存下において、I相は格子体積を増加させるが、II相の格子体積はほとんど増加しなかった。II相が単相となる62分後から格子体積は増加し、不均化が生じる150分後まではほぼ連続的に膨張した。

ここで、I相からII相への構造変化をより詳細に見てみる。図6(a)に図4で示したX線回折プロファイルの拡大図を示す。I相のピーク強度が減少するに伴い、II相の110および200のピーク強度は増加した。一方、CsCl型構造由来の111および210ピーク強度は図6(a)矢印で示したように徐々に減少し、図6(a)上段の150分経過後ではほとんど消失した。これはII相では111および210ピークが禁制反射となるBCC構造に変化し、回折ピークが測定されなくなるためと説明される<sup>(23)</sup>。つまりTiとFe原子が定まったサイトに配置している規則相のCsCl型構造から、各原子がランダムに配置した不規則相のBCC構造へ規則-不規則転移(図6(b))を生じたことが分かった。これは高温高圧下においてもTiFe合金単体では観察されない現象で、水素化物特有の構造相転移である。本研究によってBCC構造のTiFe合金水素化物が初めて見出された。このBCC水素化物は常温常圧下に回収することはできず高温高圧下でのみ存在した。

高温高圧下で生じる水素誘起規則-不規則転移には主に2つの要因があると考察している<sup>(21)</sup>。1つは高温によるエントロピー効果の増加である。先に述べたように高圧の効果に

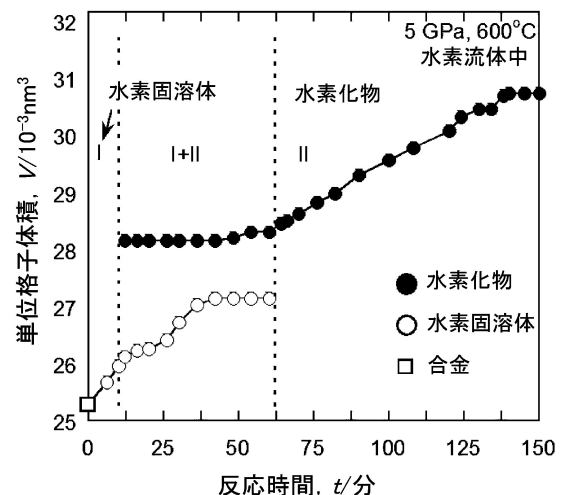


図5 水素固溶体(I相)および水素化物(II相)の単位格子体積の時間変化。

より水素化物の熱力学的安定性が上昇し、高温でも存在できるようになる。常圧近傍の水素化では水素吸蔵により結晶格子を歪ませることで系のエネルギーを下げて安定化している。一方、高温高压下ではギブスの自由エネルギーにおけるエントロピーの効果が増え、結晶格子を歪ませるよりも各原子をランダムに配置させた方がエネルギー的に有利になると考えられる。2つ目が格子膨張による拡散の促進である。高压下では合金の水素固溶度が増え常圧近傍に比べて高水素濃度の固溶体が形成される<sup>(6)</sup>。そのため水素固溶体(I相)は常圧近傍と比べCsCl型構造を維持したまま格子を大きく膨張する。すると構成元素のFeおよびTi原子が拡散し易くな

り、それぞれがランダムに配置したBCC構造を形成するようになると考えている。

BCC水素化物は水素化反応によって最大で21%ほど体積を膨張させた。これは常圧近傍の水素化で得られる最大水素量の $\gamma$ 相(H/M $\sim$ 1)の18%よりも大きな値であった。一般に侵入型水素化物では水素吸蔵量と体積膨張は比例関係にあるので<sup>(6)</sup>、この結果は水素吸蔵量の増加を示唆する。最近理論計算によってTiFeH<sub>4</sub>(H/M=2)の安定性が報告された<sup>(24)</sup>。この水素化物は常圧近傍では不安定であるため、実現するためには合金組成・温度・圧力などの制御が必要と報告されている。また常圧近傍の水素化で最大水素吸蔵量を示す吸蔵合金はTi-V系などのBCC系合金である<sup>(25)</sup>。高温高压下で実現されたBCC水素化物も、その水素吸蔵量が常圧近傍の水素化で得られる規則相である $\gamma$ 相よりも増加することが考えられる。しかしBCC水素化物は常温常圧下に回収することができず高温高压下でのみ存在するため、定量的に水素吸蔵量を評価することが困難であった。そこで間接的な評価ではあるが、水素吸蔵量が既知の $\gamma$ 相の格子体積とBCC水素化物の格子体積を同一の温度圧力条件で比較し、その大小からBCC水素化物の水素吸蔵量を見積もることを試みた。BCC水素化物の格子体積が $\gamma$ 相よりも大きければ水素吸蔵量が増加したと判断できると考えた。

なお圧力を上げた10 GPa、600°Cの条件においても同様に、規則-不規則転移を生じBCC水素化物が形成される結果が得られた。圧力を上げた場合でもBCC水素化物の体積膨張は5 GPaと等しく21%程度であった。

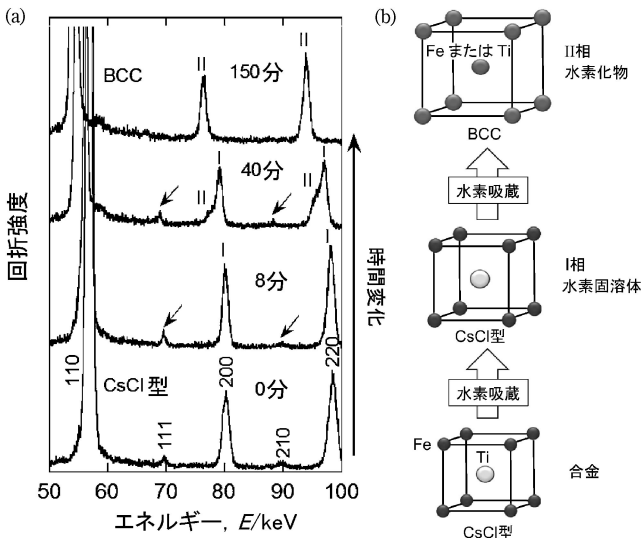


図6 (a)図4の拡大図。矢印で示したCsCl型構造由来の111および210ピークがII相形成と共に消失する過程が見て取れる。これは結晶構造がCsCl型構造からBCC構造へ変化したことを表している。(b)CsCl型構造からBCC構造への規則-不規則転移の模式図。放射光実験では水素位置を求めることができないため水素は示していない。

## 5. TiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金を用いたBCC水素化物の水素吸蔵量評価

格子体積の比較によって水素吸蔵量を見積もるためには $\gamma$ 相の調製が必要となる。しかし二元系のTiFe合金では活性化処理が煩雑で時間もかかり、 $\gamma$ 相の調製が難しい<sup>(7)</sup>。そこ

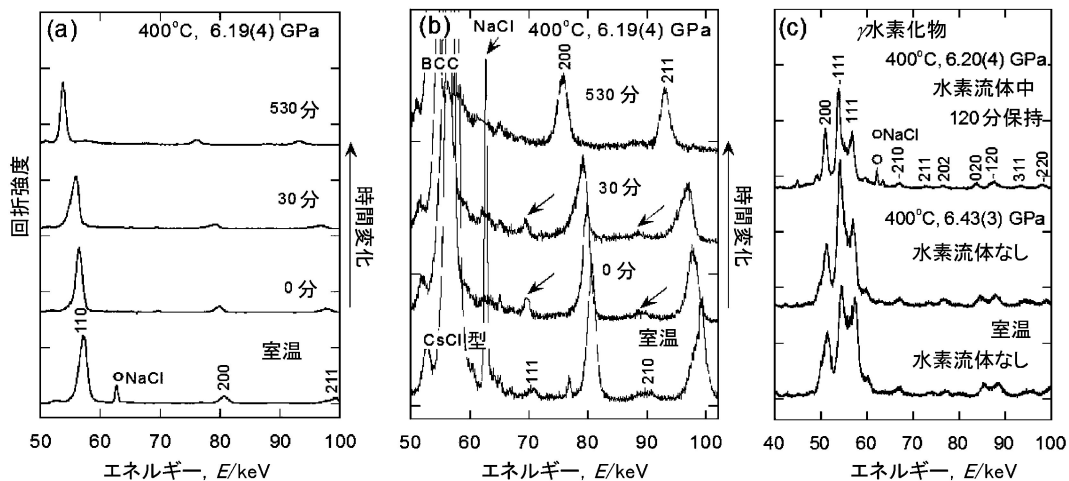


図7 (a)高温高压水素流体中に保持したTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金から得られたX線回折プロファイル。(b)図7(a)の拡大図。(c) $\gamma$ 相(H/M=0.9)の高圧下におけるX線回折プロファイル。

でFeの一部をMnで置換した三元系  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  合金に着目した。この合金は活性化処理をしなくても水素を吸蔵し<sup>(10)</sup>、 $\gamma$ 相が調製可能というメリットを有している<sup>(26)</sup>。さらに水素吸蔵量は  $\text{H}/\text{M}=0.9$  と  $\text{TiFe}$  合金に近い。

本実験での水素化反応温度は  $\text{TiFe}$  合金の場合と比べて  $200^\circ\text{C}$  低い  $400^\circ\text{C}$  に設定した<sup>(27)</sup>。図7(a)に水素流体中に保持した  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  合金から得られた X 線回折プロファイルを示す。この結果から  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  合金は  $\text{TiFe}$  合金と同様に立方晶構造を維持したまま格子を膨張させていることが分かる。30分保持した回折プロファイルでピークが非対称なのは固溶体から水素化物が形成したためである。形成した水素化物相は170分ほどで単相となり、その後ゆっくりと格子を膨張させた。格子膨張は530分で終了し、不均化を生じることなく水素化物はそのまま安定して存在した。これにより  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  合金は  $400^\circ\text{C}$  でも水素化反応が進行し不均化を生じないことが分かった。 $\text{TiFe}$  合金の高温高压水素化反応が観察された  $600^\circ\text{C}$  では、わずか10分程度で格子膨張が終了し、不均化を生じた。これらの結果は Mn 部分置換効果が高温高压水素化反応でも現れたことを示している。図7(b)は図7(a)で示した X 線回折プロファイルの拡大図である。合金中に存在するラーベス相や Ti 相などの不純物からのピークが見られるが<sup>(26)</sup>、 $\text{TiFe}$  合金の場合と同様に水素化物のピークが出現して低エネルギー側にシフトすると共に CsCl 型構造由来の111および210ピークが消失していく過程が観測された(図7(b)矢印)。この結果より  $\text{TiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}$  合金においても水素誘起規則-不規則転移を生じ、BCC 水素化物が形成されることが分かった。形成された BCC 水素化物は  $\text{TiFe}$  合金の場合と同様に常温常圧下に回収できず、高温高压下でのみ存在した。

$\gamma$ 相( $\text{H}/\text{M}=0.9$ )の高压下における X 線回折プロファイルを図7(c)に示す。下段が室温における X 線回折プロファイルである。高压下における室温の構造は常温常圧下の構造と変わらず、単斜晶構造を示した。 $\gamma$ 相の構造は単斜晶<sup>(22)</sup>および斜方晶<sup>(11)</sup>の報告があるが本研究では単斜晶を採用した。なおいずれの構造で格子体積を算出しても以下の議論に影響を及ぼす違いは生じないことを確認している。中段は  $400^\circ\text{C}$  における X 線回折プロファイルを示す。加圧によって導入された歪が加熱によって緩和されピークがわずかにシャープになった。58 keV 付近の  $-111$  と  $111$  のピーク強度が低くなったが、各ピークの  $d$  値にはほとんど変化は無かった。 $\gamma$ 相は高温高压下で数時間保持しても構造は変わらず、BCC 構造に変態しなかった。これは  $\gamma$ 相を水素流体中に保持しても同様であった(図7(c)上段)。

次に BCC 構造と  $\gamma$ 相の単斜晶構造についてみていく。図8(a)に CsCl 型構造と  $\gamma$ 相の結晶構造を示す<sup>(22)</sup>。CsCl 型構造の単位格子は図8(a)上段の点線で示している。なお BCC 構造は CsCl 型構造での各原子がランダムに配置したものである。常圧近傍での水素化では水素が特定の O サイトに侵入するために、図8(a)下段に示したように水素化によって金属格子が立方晶から単斜晶に歪む<sup>(22)</sup>。図8(a)に示したと

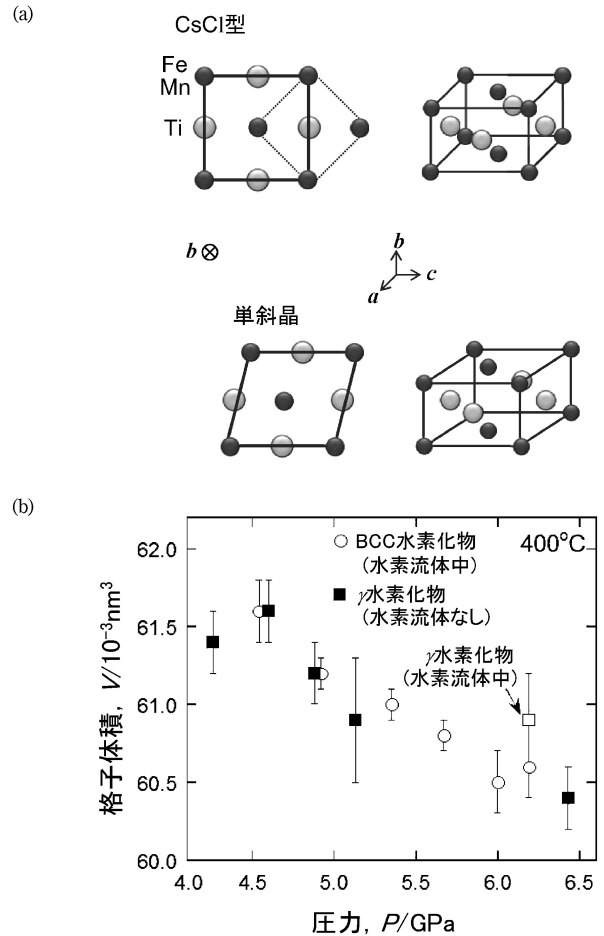


図8 (a) CsCl 型構造と  $\gamma$ 相の単位格子の比較。CsCl 型構造の単位格子は平面図中の点線で示した。(b)  $400^\circ\text{C}$ における BCC 水素化物および  $\gamma$ 相の格子体積の圧力依存性。

おり  $\gamma$ 相の単位格子を形成する原子数は、CsCl 型構造の単位格子に含まれる原子数の2倍に等しい。図8(b)に  $400^\circ\text{C}$  における BCC 水素化物および  $\gamma$ 相の格子体積の圧力依存性を示す。BCC 水素化物の格子体積は比較のため2倍した値をプロットしている。格子体積の誤差は最大で  $0.6 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$  であった。この値を水素量に換算すると  $\text{H}/\text{M} \leq 0.1$  となった。2つの水素化物の格子体積は何れも誤差の範囲内にあり、有意な差はなかった。水素雰囲気下における  $\gamma$ 相水素化物の格子体積は(図8(b))、わずかに大きな値を示したが、その差も誤差の範囲内であり有意な差はないものと結論づけた。以上より、BCC 水素化物と  $\gamma$ 相はほぼ同一の体積を有することが明らかとなった。

ここで水素流体中に保持することで合金中に導入される空孔の影響について言及する。一般に水素流体中に合金を保持すると、多量の空孔が導入される<sup>(6)(28)</sup>。合金中に多量の空孔が生成されれば、格子の収縮が観測される<sup>(6)(28)</sup>。しかし本研究では水素流体中に数時間 BCC 水素化物を保持しても格子パラメータに変化はなく、格子の収縮は観測されなかった。よって、空孔の影響は無視できると考えられる。以上の

結果から、BCC 水素化物の水素吸蔵量は  $\gamma$  相 ( $H/M=0.9$ ) にほぼ等しいと見積もられた。この結果は二元系 TiFe 合金においても同様であろうと考えている。

本稿の最後に TiFe 合金の Fe を Co および Ni で置換した  $TiFe_{1-x}TM_x$  ( $x=0.5, 1.0$ ;  $TM=Ni, Co$ ) 合金の高温高圧水素化反応について簡単に触れておく<sup>(29)</sup>。TiCo および TiNi 合金も TiFe 合金と同一の CsCl 型構造を有している。5 GPa, 500°C で水素化させると、TiNi 合金以外の合金で規則-不規則転移を生じ BCC 水素化物が形成された。TiNi 合金では水素化反応途中で不均化を生じるが、水素化物の安定性が増加する、より高圧下では規則-不規則転移が生じると考えている。これらから CsCl 型 Ti 系合金の高温高圧下における規則-不規則転移の普遍性が示唆される結果が得られている。

## 6. おわりに

本研究により CsCl 型 TiFe 系合金が高温高圧下で水素誘起規則-不規則転移を生じ、BCC 水素化物が形成されることを見出した。GPa 級高温高圧の極限環境下で水素化することにより高水素濃度化を試みたが、残念ながら常圧近傍の水素吸蔵量と同程度と見積もられる結果が得られた。しかしながら放射光その場観察と高温高圧技術を組み合わせることで、典型水素吸蔵合金である TiFe 合金が高温高圧下で新規水素化物を形成することを発見できた。これは良く知られた典型水素吸蔵合金であっても本手法を用いることで、新たな水素化物を形成する可能性があることを示している。今後、高温高圧放射光その場観察技術によって新規金属水素化物が次々に合成され、本研究分野が大きく進展することを期待している。

本稿で紹介した研究は NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」、「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」および JSPS 科研費若手研究 B (No.24760586) のもと行われました。本研究は産総研水素エネルギーグループや東北大学金折茂研究室など、金属学会水素セッションの多くの方々にご協力頂いて遂行しました。深く感謝申し上げます。本稿で紹介した放射光実験は SPring-8, BL14B1 (課題番号 2011A3602, 2011B3602, 2012A3602, 2012B3603, 2013A3603, 2013B3603) で実施されたものです。

## 文 献

- (1) 毛利信男: 新しい高圧力の科学, 講談社, (2003), 84.
- (2) 日本化学会: 超高压と化学, 学会出版センター, (1979), 203.
- (3) 特集: 超高压を利用した新機能材料の創製, 高圧力の科学と技術, **15**(2005), 284-323.
- (4) R. Kataoka, T. Kuriwa, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada: Mater. Trans., **50**(2009), 2069-2072 など.
- (5) A. Kamegawa, Y. Goto, R. Kataoka, H. Takamura and M. Okada: Renew. Energy, **33**(2008), 221-225 など.
- (6) Y. Fukai: The Metal Hydrogen System, 2nd Edition, Springer, Berlin, (2005).

- (7) J. J. Reilly and R.H. Wiswall: Inorg. Chem., **13**(1974), 218-222.
- (8) 天野宗幸, 佐々木靖男, 吉岡孝之: 日本金属学会誌, **45**(1981), 957-964.
- (9) L. Schlapbach and T. Reisterer: Appl. Phys. A, **32**(1983), 169-182.
- (10) 天野宗幸, 柴田美智男, 佐々木靖男: 日本金属学会誌, **51**(1987), 871-878.
- (11) L. Schlapbach, editor: Hydrogen in intermetallic Compounds I, Springer, (1998), 63-82.
- (12) W. Utsumi, K. Funakoshi, Y. Katayama, M. Yamakata, T. Okada and O. Shimomura: J. Phys.: Condens. Matter, **14**(2002), 10497.
- (13) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: Appl. Phys. Lett., **93**(2008), 25504.
- (14) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: Mater. Trans., **52**(2011), 602-604.
- (15) H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo and Y. Katayama: APL Mater., **1**(2014), 032113.
- (16) M. Matsuo, H. Saitoh, A. Machida, R. Sato, S. Takagi, K. Miwa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki and S. Orimo: RSC Advances, **3**(2013), 1013-1016.
- (17) R. Sato, H. Saitoh, N. Endo, S. Takagi, M. Matsuo, K. Aoki and S. Orimo: Appl. Phys. Lett., **102**(2013), 091901.
- (18) 齋藤寛之: 高圧力の科学と技術, **20**(2010), 166-174.
- (19) N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: J. Alloys Compd., **546**(2113), 270-274.
- (20) R. S. Vennila, A. Durygin, M. Merlini, Z. Wang and S. K. Saxena: Int. J. Hydrogen Energy, **33**(2008), 6667-6671.
- (21) N. Endo, H. Saitoh, A. Machida and Y. Katayama: Int. J. Hydrogen Energy, **38**(2008), 6726-6729.
- (22) W. Schäfer, G. Will and T. Schober: Mat. Res. Bull., **15**(1980), 627-634 など.
- (23) 早稲田嘉夫, 松原英一郎: X 線構造解析 原子の配列を決める, 内田老鶴圃, (1998), 59-82.
- (24) A. Kinaci and M. K. Aydinol: Int. J. Hydrogen Energy, **32**(2007), 2466-2474.
- (25) E. Akiba and H. Iba: Intermetallics, **6**(1998), 461-470.
- (26) J. R. Johnson and J. J. Reilly: Proceedings of the International Conference on Alternative Energy Sources, Florida, (1977), BNL-23860.
- (27) N. Endo, I. Matsumoto, H. Saitoh, A. Machida, Y. Nakamura and Y. Katayama: Int. J. Hydrogen Energy, 投稿中.
- (28) K. Watanabe, N. Okuma, Y. Fukai, Y. Sakamoto and Y. Hayashi: Scripta Materica, **34**(1996), 551-557.
- (29) N. Endo, K. Ishikawa, H. Saitoh, A. Machida and Y. Katayama: 投稿準備中.



遠藤成輝

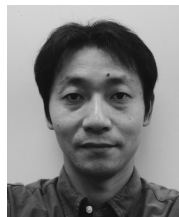
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2011年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了  
博士(工学)  
2011年4月- 現職 日本原子力機構 量子ビーム応用研究部門 博士研究員  
専門分野: 金属水素化物の高圧合成, 水素吸蔵合金  
◎高圧合成と放射光その場観察を組み合わせた技術を駆使して新規金属水素化物の合成に従事。最近は新規材料合成だけでなく水素エネルギーシステムのシステム開発にも興味を持っている。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



齋藤寛之



町田晃彦



片山芳則