

水素貯蔵材料開発の将来展望

西宮 伸幸

日本大学 理工学部 物質応用化学科

〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8-14

Prospective Developments on Hydrogen Storage Materials

Nobuyuki Nishimiya

College of Science and Technology, Nihon University

1-8-14 Kanda-Surugadai, Chiyoda-Ku, Tokyo 101-8308

Abstract: Promising hydrogen storage materials have been picked up from latest publications mainly relating to the disclosed presentations of DOE's Basic Energy Research, and have been classified to be comparatively evaluated. Composites and nanoconfined materials would particularly play important roles in the near future.

Keywords: Complex hydrides, Specific surface area, Metal hydrides, Nanoconfinement

1. はじめに

水素エネルギー協会は 2013 年に設立 40 周年を迎える。そして、我が国の水素吸蔵合金の開発にはそれとほぼ同じ長さの研究開発の歴史がある。高比表面積材料、有機ハイドライド、錯体水素化合物などが加わって水素貯蔵材料の研究は今や百花繚乱の観を呈しているが、ニッケル水素電池の負極材料として AB_5 型合金が実用化されている以外は、目立った活用事例が無い。この 40 年という期間の他の分野の進展、例えばコンピューター技術や人工心臓技術などと比べると、水素貯蔵材料およびこれを用いたシステムの開発は停滞していると言わざるを得ない。

ここ 10 年ほどは、移動体用の燃料電池に水素を供給する目的を最上位に置いて水素貯蔵材料が開発されてきた、と言えよう。しかし、燃料電池自動車 (FCV) の一般ユーザーへの普及が始まる 2015 年 [1] に FCV に搭載されるのは、70 MPa の高圧水素タンクである。安全性で上回るはずの水素貯蔵材料は、おもに軽量化が達成できなかったため、FCV 実用化のタイミングに間に合わなかった。水素貯蔵材料を FCV に搭載するには、「システム 1 kg あたり水素 0.06 kg」という水素貯蔵密度を、圧力 0.1–1 MPa および温度 298–393 K (P-T ウィンドウ) で達成する必要があり、米国エネルギー省 (DOE) はこれを明確な数値目

標としてきた [2]。材料としてではなくシステムとして 6 mass% という 2010 年目標値は、世界的に未達である。P-T ウィンドウ条件に合うものは水素貯蔵密度が足りないため重く、水素貯蔵密度が高く軽い材料は水素放出に高温を必要とするという二律背反が克服できなかった。

この間、例えば MgH_2 を持ち出し、この水素化合物は 7.7 mass% の水素貯蔵量を有するから、水素放出温度 (平衡圧が 0.1 MPa に到達する温度と定義しておく) さえ低下させられれば FCV に搭載できる、と主張する向きもあったが、状態図に載っているあらゆる Mg 基金属間化合物の水素化後の水素放出温度が 520 K を下回らないことは 1970 年代中ごろには既に公知となっていた。非平衡材料やクラスターなどで新規な Mg 基金属間化合物を提案するのでなければブレークスルーにつながりそうにない。

そんな中、数値目標を掲げた以上は何が何でもそれに向けて研究する、という迫力が見えるのが DOE の BES (Basic Energy Science) である。毎年行われている Annual Merit Review での発表内容が WEB で公開されている [3] が、まだまだ「マル秘」でもよさそうな内容が含まれていて、迫力がある。本稿では、場合によると DOE 目標の達成につながるのではないかと考えられる研究事例を BES やその関連分野から広く拾い集め、それをもとにして今後の材料開発の方向を展望したい。

2. 水素貯蔵材料の分類の観点から

水素貯蔵材料そのものではなく、各々の水素貯蔵材料を使用したときの水素貯蔵システムとしての水素密度が、アルゴンヌ国立研究所によってまとめられている [4]。取り扱う水素量や容器の材質、安全係数の取り方などによって結果は大きく変わるが、図 1 は 5.6 kg の水素を貯蔵できるシステムについての評価結果を示す。図中、Type 3 および Type 4 と示されているのは、それぞれ、アルミ容器を炭素繊維で強化した軽量容器およびプラスチック容器を炭素繊維で強化した容器を意味する。また、MOF は Metal-Organic Framework の略称であり、「有機金属骨格体」というほどの意味である。図に示された MOF システムの密度は、Type 3 容器の使用および 77 K 以下のクライオ条件での操作が前提とされている。このクライオ条件を圧縮水素に適用すると、液化水素を用いるシステムを超える貯蔵密度が得られ、FCV への搭載が前提の DOE の 2010 年目標に接近していることが図から読み取れる。なお、図中の目標値は文献記載の値 [2] に準拠している。また、図中の「有機液体」は主として有機ハイドライドを表す。

図 1.には、典型的な水素吸蔵合金が含まれていない。アラン AlH_3 のアルミニウムをアルミニウム合金で置き換える場合や、 NaAlH_4 、 NaBH_4 などの錯体水素化物に MgH_2 をブレンドしたりする場合に水素吸蔵合金が登場することはあり得るが、アルゴンヌのグループは合金単独のシステムをまとめの図に加えなかった。本稿でもこれにない、水素貯蔵材料の分類の中の錯体水素化物および高比表面積材料を主として取り扱うが、DOE の目標

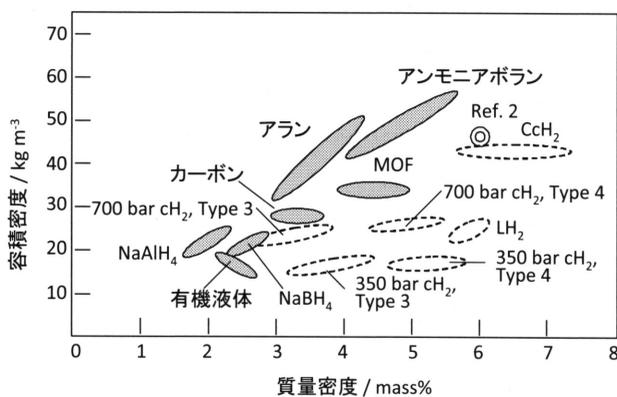


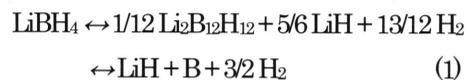
図 1. 水素を 5.6 kg 貯蔵するシステムの貯蔵密度の比較
 cH_2 : 圧縮水素、 CcH_2 : クライオ圧縮水素、 LH_2 : 液化水素、MOF: 有機金属骨格体、⊙: DOE の目標値

値を視野に入れた水素吸蔵合金であれば、積極的に取り上げるものとする。

3. 錯体水素化物に関する最近のトピックス

プロトタイプの水素貯蔵システムに大量の水素貯蔵材料が用いられているという点では、 NaAlH_4 が先頭を走っている。材料としての水素の理論貯蔵容量が 5.5 mass% であるため、図 1. に示した DOE の 2010 年目標値に及ばないことは初めから承知の上で、速度論的なデータや熱交換の最適化に関するデータが取得された。触媒として 2 mol% の TiCl_3 を加えた貯蔵材料 19 kg を米国のグループは用いており [5]、8 kg の NaAlH_4 に $\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ を触媒として加えたものを欧州のグループは使用している [6]。

図 1.にはホウ水素化物を代表して NaBH_4 が載せられているが、 NaBH_4 自体の水素貯蔵容量が 7.9 mass%、 85.5 kg m^{-3} であるのに対して、 LiBH_4 では 13.9 mass%、 93 kg m^{-3} 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ では 14.9 mass%、 113 kg m^{-3} というように NaBH_4 の水素貯蔵容量を超えるため、近年は Na 以外の多くのホウ水素化物が研究されている。また、ホウ水素化物の分解過程や再水素化過程においてアモルファス相が現れるため、ラマン分光や NMR などの研究が盛んになってきている。下記式 (1)



は、ラマンスペクトル、第一原理計算などを用いた研究 [7] によって提唱された反応経路を表すものであり、その後、ラマンの in situ 測定によって式中の $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の存在が LiBH_4 の分解過程で実証された [8]。このような知見がきっかけとなり、通常の $[\text{BH}_4]^-$ 含有錯体のみならず、 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ を含有する錯体などへ水素貯蔵材料としての関心が広がっている。

ホウ水素化物ベース水素貯蔵材料のもう一つの大きな流れは複合化に向かっており、カチオンの複合化、アニオンの複合化および両方の複合化など枚挙にいとまがなく、全貌を見渡すのが困難なほどである。 $\text{Li}(\text{BH}_4)-\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2-\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2-\text{LiH}$ 、 $\text{NaBH}_4-\text{NaNH}_2$ 、 $\text{LiBH}_4-\text{NaAlH}_4$ 、 LiBH_4-LiI 、 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ などを例として挙げる事ができる。この中で、 $\text{NaY}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}_2$ においては、その分解温度が $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ と NaBH_4 の中間であると報告されている [9]。

図 1. で DOE の目標値に最も近い位置にあるアンモニ

アボラン NH_3BH_3 は、水素放出後の再水素化が困難だとされていたが、水素 2 モルを放出しただけの試料であれば、液体アンモニア中でヒドラジンと反応させることによって再生可能であることが見いだされた [10]。アンモニアボランの分解の程度や速度はイオン液体の中で扱うことによって増大することが知られており [11]、その後の研究で 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリドを 20% 加えた系では 393 K で 11.2 mass% の水素を放出し、これがアンモニアボラン単独の熱分解時の 9.9 mass% を上回ることがわかったため [12]、再生可能となったこととあいまってアンモニアボランはにわかに関心を浴びている。

さらに、アミンボラン RNH_2BH_3 とすることによって再水素化を容易にしたり [13]、 $\text{LiBH}_4\text{-NH}_3\text{BH}_3$ のような反応性水素化物複合体として水素放出温度を下げたりする研究も活発に行われており、例えば $3\text{LiH-3NH}_3\text{BH}_3/\text{LiBH}_4\cdot\text{NH}_3$ 系は 373 K 以下で 10 mass% の高純度水素 (> 99.9 mol%) を放出すると報告されている [14]。ただし、再水素化に関する記述は無い。ここで、 $\text{LiBH}_4\cdot\text{NH}_3$ は室温で両成分を付加させたものを意味し、 $\text{LiH-NH}_3\text{BH}_3$ とのブレンドはアルゴン中での粉砕混合によって行われる。

アンモニアボランの類縁系であるヒドラジンボラン $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ やヒドラジンの水素を金属で置換した形のリチウムヒドラジド LiNHNH_2 などにも関心が持たれている。分解反応の際にアンモニアなどの異種ガスが放出されるのが問題であるが、リチウムヒドラジドの場合、これにアルカリ金属水素化物を添加すると異種ガス放出が抑制されることが示されており [15]、水素放出温度が 370 K より低いという特長が今後活用される可能性がある。

アランは、材料としての水素貯蔵容量が 10.1 mass%、 148 kg m^{-3} と高いが、合成に手間がかかることと再水素化が困難であることから、水素貯蔵材料と見なされることは少なかった。歴史的には有機溶剤中で合成し、脱溶剤によって単品を得ていたが、最近、アラネートとハロゲン化アルミニウムをクライオミリングすることによって合成できることがわかった [16]。この方法では、ジエチルエーテル中での反応として常用されてきた下記式 (2)



の反応よりは、 NaAlH_4 や AlBr_3 を用いたほうが収率が高い。副生成物であるハロゲン化アルカリの分離が今後の課題となろう。アランを脱水素した後の再水素化については、Graetz らの良い総説がある [17]。典型的な再水素化は図 2. のようにジエチルアミンの介在下で行われ、ジ

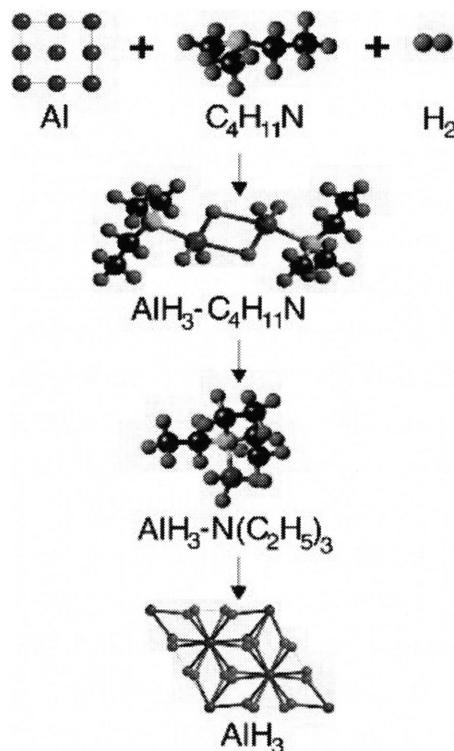


図 2. アランの再生手順 [17]

エチルアミンをいちどトリエチルアミンで置換してから脱溶剤することによって単品のアランを得る。強力な配位のもとで再水素化反応を進行させた後、脱離困難な配位溶剤を脱離可能な配位溶剤で置き換え、満を持して単品を得るといふ、アミンの配位力の使い分けが巧みである。アランは、チタンで活性化された金属アルミニウムおよびキヌクリジンの THF スラリーに 7 MPa 以下の圧力で水素を吹き込むことによっても合成できる [18] ため、アランをスラリーのまま水素貯蔵材料として利用する研究も活発に進められている。

4. 高比表面積材料に関する最近のトピックス

図 1. に含まれている高比表面積材料は MOF およびカーボンである。MOF およびその類似体の COF (Covalent Organic Framework、共有結合有機骨格体) については本誌の特集記事に譲り、ここではカーボンについて述べる。図 1. のカーボンは高比表面積の活性炭に対応するものであるが、以下ではフラーレン C_{60} およびグラフェンを話題にする。

フラーレンが面心立方格子を形成しているフラーライトを 720 K、13 MPa 付近で水素化すると、格子内で C_{60}H_6 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$ および $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ が順々に生成して水素吸蔵量 4.8

mass%に達するものの、これ以上の水素を吸わせるとフラーレン分子間の結合が切れてフラーライト構造が破壊され、再水素化できないとされていた [19] が、ナトリウムをインターカレーションすると 3.5 mass% の水素が少なくとも 6 回は可逆的に吸蔵・放出されるようになった [20]。アジ化ナトリウムとフラーレンから合成された $\text{Na}_{10}\text{C}_{60}$ を例にとって水素化・脱水素化の様子を図 3. に示す (NaH 中の水素アニオンがナトリウムカチオンよりも小さく描かれている)。水素化条件は 473 K、20 MPa である。水素圧 0.1 MPa の条件での脱水素化は 523 K から始まり、573 K で完了する。主な水素吸蔵は C-H 結合の生成によって起るが、一部の水素は NaH の形でイオン結合している。脱水素化すると NaH は消失する。図で $y=0$ としたときの水素含有量は 3.7 mass%、 $y=4$ としたときのそれは 4.1 mass% であり、実験で求められた 3.5 mass% とは一致しない。未解明のことが多く残されているが、フラーライトへの金属インターカレーションが水素貯蔵材料として多くの可能性を秘めていることについては論を待たない。

グラフェンオキシドおよびグラフェンによる水素貯

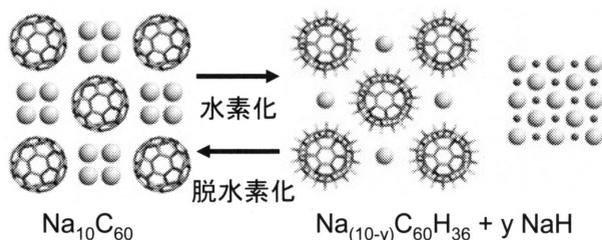


図 3. Na 修飾フラーライトの反応スキーム [20]

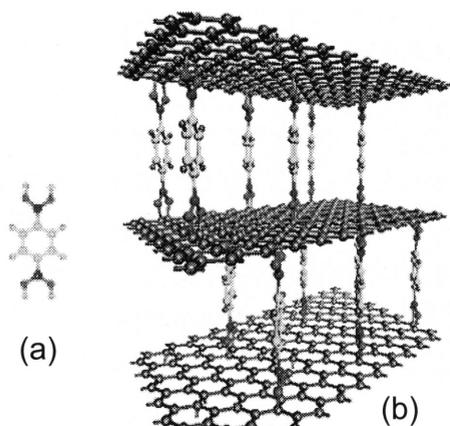
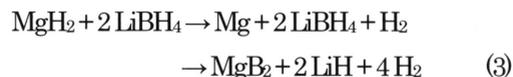


図 4. ベンゼン-1,4-ジホウ酸 (a) の柱で構成されたグラフェンオキシド骨格体 (b) [21]

蔵も急激に研究開発が進んでいる。図 4. は前述の BES でも紹介されたもので、グラフェンとグラフェンの間に柱を建てて水素吸着できる空間を保証した GOF (Graphene Oxide Framework、グラフェンオキシド骨格体) の模式図である [21]。実験は予備的な段階であるが、予測とよく合う水素吸着結果が得られた。その後、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n = 2, 6, 10$) で表されるジアミノアルカン類を柱にして層間距離を変えた実験 [22] から、層間距離は 6.3 Å が最適と結論付けられている。ただし、その水素吸着量は、77 K、0.1 MPa で 0.1 mass% 程度である。このほか、グラフェン表面のエポキシ基と MOF の酸化亜鉛残基を結合させて、酸化グラフェンと MOF の構成層とが交互に積層した複合層状物質も作成されている [23]。

5. 水素吸蔵合金の使われ方

水素吸蔵合金というよりは金属水素化物というべきものではあるが、 MgH_2 は錯体水素化物と定比で複合化され、水素放出温度の低下や再水素化条件の緩和に使用されている [24]。モル比 1:2 で MgH_2 を LiBH_4 とミリングした場合、水素放出反応は下記式 (3)



のように進行する。2 段目の分解反応の際、 MgB_2 の生成反応が発熱であるため、水素放出反応の吸熱分の一部がそこから補給され、水素放出が促進されると考えられている。最終生成物からの再水素化は 523–573 K、5 MPa 程度の穏やかな条件で起ると報告されているが、反応式 (3) がそのまま逆に進むわけではないこと、チタンイソプロポキシドや VCl_3 などの添加剤を必要とすることなど、研究開発要素が多く残っている。また、反応 (3) 自身は MgH_2 の分解からスタートするため、先に述べた P-T ウィンドウにいきなりとびこむものではない。しかし、こうした反応性水素化物複合体には、まだまだブレークスルーの余地がありそうである。たとえば、 Mg_2FeH_6 を LiBH_4 とブレンドすると、718 K、3 MPa で再水素化可能、 Mg_2FeH_6 を LiNH_2 とブレンドすると水素放出温度が上記系より 100 K 下がって水素放出が 543 K からスタートする、という報告がある [25]。ただし、 Mg_2FeH_6 は $[\text{FeH}_6]^{4-}$ を含む錯体水素化物であり、 Mg_2Fe という水素吸蔵合金が存在するわけではないため、ここの記述は本来は第 3 節に含めるべきかもしれない。

金属水素化物をナノ空間に閉じ込めるとバルクのとき以上の水素吸蔵を示す可能性があり [26]、近年はナノコンファインメント **nanoconfinement** という呼び名で多くの研究が進められている。同じように閉じ込めても、以前は **inclusion** と表現することのほうが多かった。多孔体と水素化物の主客関係が、水素化物を主とするように変わってきたためであろう。例えば、SBA-15 シリカの中でジブチルマグネシウムから合成された MgH_2 の水素放出温度は 540 K で、バルクで合成された MgH_2 の水素放出温度より 65 K 低いという [27]。しかし、SBA-15 シリカからレプリカ法で合成されたカーボンテンプレートのメソ細孔に粒径 3 nm のニッケル超微粒子および粒径 8 nm の MgH_2 超微粒子を閉じ込め、温度および圧力を制御して粒径 4 nm の Mg_2NiH_4 を合成した例では、水素の吸蔵・放出の際にバルクとは異なる相挙動が認められ、これを繰り返しても粒成長しないことがわかったが、ナノコンファインメントによって熱力学的性質が変わることはなかった [28]。しかし、相挙動の変化が中間生成物だけではなく最終生成物に及べば水素の平衡圧が変わることは確実と考えられるため、今後有望な物性変更手段であることは間違いないだろう。

実は、ナノコンファインメントは、SBA-15 シリカとアンモニアボランの組み合わせ [29] 以来活況を呈しており、近年は水素貯蔵量の質量%を低下させない観点からメソポーラスカーボンが多用されるようになってきている。水素放出温度が 373 K 以下に下がった例が報告されている [30] が、アンモニアボランの不安定化が進みすぎて室温での安定性が逆に不足しているというのが若干の問題である。錯体水素化物に対してはメソポーラスカーボンを中心にさらに数多くの試みが行われている。例えば、 NaBH_4 を CMK-3 メソポーラスカーボンに閉じ込めると水素放出温度が 300 K 低下し、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ では 100 K 低下する [31]。 LiBH_4 をメソポーラス酸化チタンに閉じ込めた場合にも水素放出開始温度が 653 K から 493 K へ低下する [32]。

ナノコンファインメントに頼らずに水素吸蔵合金の粒子サイズを nm 単位にした例もあるが、 ZrAl_3 や $\text{Zr}(\text{Al}_0.5\text{Co}_0.5)_2$ ではナノサイズ化による水素貯蔵容量の向上は認められていない [33]。室温、6 MPa での水素化物組成で比較すると、バルクが $\text{Zr}(\text{Al}_0.5\text{Co}_0.5)_2\text{H}_{1.05}$ であるのに対して、ミリングで 25 nm としたものは $\text{Zr}(\text{Al}_0.5\text{Co}_0.5)_2\text{H}_{0.8}$ である。合金の剪断強度が大きいときは水素化が進行しに

く、剪断強度が大きい合金は微粒子にすると水素化するだろう、という通念とは一致していない。

6. おわりに

2015 年、燃料電池自動車に搭載されるのは 70 MPa の高圧水素タンクであり、水素貯蔵材料ではない。しかし、水素貯蔵材料の中に有力候補が無いわけではない。錯体水素化物を中心に、組み合わせやナノコンファインメントなどでブレークスルーできるかもしれないし、イオン液体やスラリーの出番もあるかもしれない。しかし、ここで忘れてはならないのが、水素貯蔵材料は安全性で高圧水素を上回るのか、という問いかけである。今、多くの水素貯蔵材料はグローブボックスなしにはどうも扱えない。

また、多くの高比表面積材料は、水素吸着温度が 77 K (液体窒素温度) である。本当に燃料電池に搭載できるのか? DOE の P-T ウィンドウの「温度 298–393 K」を、使用温度ととらえず熱源の温度ととらえれば、77 K での水素吸着でも問題ないということになる。競争相手はむしろクライオ圧縮水素となるだろう。MOF のような多孔性材料の場合、細孔容積が大きすぎると高圧での水素貯蔵量が減るという問題が既に起きている。飽和吸着層を形成したときの圧力より高い圧力のクライオ水素が高密度になるためである。

材料評価にいろいろな側面が求められるが、その全てに合格し、水素貯蔵材料が実用化される日が来ることを希求する。

参考文献

1. 燃料電池実用化推進協議会; http://fccj.jp/pdf/22_csj.pdf.
2. S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas and G. Ordaz; *Catalysis Today*, **120** (2007) 246–256
3. DOE Annual Merit Review; http://www.hydrogen.energy.gov/annual_review12_proceedings.html
4. R. K. Ahluwalia, T. Q. Hua, J. K. Peng, D. Papadimas and R. Kumar; “System Level Analysis of Hydrogen Storage Options”, 2011 Annual Merit Review Proceedings (2011)
5. D. A. Mosher, S. Arsenault, X. Tang and D. L. Anton; *J. Alloys and Compounds*, **446-447** (2007) 707-712
6. J. M. B. von Colbe, O. Metz, G. A. Lozano, P. K. Pranzas, H. W.

- Schmitz, F. Beckmann, A. Schreyer, T. Klassen and M. Dornheim: *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 2807-2811
7. S. Orimo, Y. Nakamori, N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, S. Towata and A. Zuttel: *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 021920
8. D. Reed and D. Book: *Current Opinion in Solid State and Materials Sci.*, **15** (2011) 62-72
9. D. B. Ravnsbæk, M. B. Ley, Y.-S. Lee, H. Hagemann, V. D'Anna, Y. W. Cho, Y. Filinchuk and T. R. Jensen: *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 8428-8438
10. A. Sutton, A. K. Burrell, D. A. Dixon, E. B. Garner III EB, J. C. Gordon, T. Nakagawa, K. C. Ott, J. P. Robinson and M. Vasiliu: *Science*, **331** (2011) 1426-1429
11. M. Bluhm, M. G. Bradley, B. Butterick, U. Kusari and L. G. Sneddon: *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 7748-7749
12. S. Basu, Y. Zheng and J. P. Gors: *J. Power Sources*, **196** (2011) 734-740
13. N. E. Stubbs, A. P. M. Robertson, E. M. Leitao and I. Manners: *J. Organometallic Chem.*, (2012) in press
14. Y. Tan, Z. Tang, S. Li, Q. Li and X. Yu: *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 18101-18107
15. L. Zeng, K. Shimoda, Y. Zhang, H. Miyaoka, T. Ichikawa and Y. Kojima: *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 5750-5753
16. S. Sartori, A. Istad-Lem, H. W. Brinks and B. C. Hauback: *Int. J. Hydrogen Energy*, **34** (2009) 6350-6356
17. J. Graetz, J. J. Reilly, V. A. Yartys, J. P. Maehlen, B. M. Bulychev, V. E. Antonov, B. P. Tarasov and I. E. Gabis: *J. Alloys and Compounds*, **5095** (2011) S517-S528
18. D. Lacina, J. Reilly, J. Johnson, J. Wegrzyn and J. Graetz: *J. Alloys and Compounds*, **5095** (2011) S654-S657
19. D. V. Schur, S. Zaginaichenko and T. N. Veziroglu: *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 3330-3345
20. P. Mauron, A. Remhof, A. Bliersbach, A. Borgschulte, A. Zuttel, D. Sheptyakov, M. Gaboardi, M. Choucair, D. Pontiroli, M. Aramini, A. Gorreri and M. Ricco: *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 14307-14314
21. J. W. Burrell, S. Gadipelli, J. Ford, J. M. Simmons, W. W and T. Yildirim: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 8902-8904
22. B. H. Kim, W. G. Hong, H. R. Moon, S. M. Lee, J. M. Kim, S. Kang, Y. Jun and H. J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 14217-14222
23. C. Petit and T. J. Bandosz: *Adv. Mater.*, **21** (2009) 4753-4757
24. U. Bosenberg, S. Doppiu, L. Mosegaard, G. Barkhordarian, N. Eigen, A. Borgschulte, T. R. Jensen, Y. Cerenius, O. Gutfleisch, T. Klassen, M. Dornheim and R. Bormann: *Acta Materialia*, **55** (2007) 3951-3958
25. H. W. Langmi, G. S. McGrady, R. Newhouse and E. Ronnebro: *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 6694-6699
26. N. Nishimiya, T. Kishi, T. Mizushima, A. Matsumoto and K. Tsutsumi: *J. Alloys and Compounds*, **319** (2001) 312-321
27. H. Wang, S. F. Zhang, J. W. Liu, L. Z. Ouyang and M. Zhu: *Materials Chem. Phys.*, **136** (2012) 146-150
28. C. Zlotea, F. Cuevas, J. Andrieux, C. M. Ghimbeu, E. Leroy, E. Leonel, S. Sengmany, C. Vix-Guterl, R. Gadiou, T. Martens and M. Latroche: *Nano Energy* (2012) in press
29. A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski and T. Autrey: *Angew. Chem.*, **117** (2005) 3644-3648
30. G. Moussa, S. Bernard, U. B. Demirci, R. Chiriac and P. Miele: *Int. J. Hydrogen Energy*, **37** (2012) 13437-13445
31. A. Ampoumogli, Th. Steriotis, P. Trikalitis, D. Giasafaki, E. G. Bardaji, M. Fichtner and G. Charalambopoulou: *J. Alloys and Compounds*, **5095** (2011) S705-S708
32. L. Guo, L. Jiao, L. Li, Q. Wang, G. Liu, H. Du, Q. Wu, J. Du, J. Yang, C. Yan, Y. Wang and H. Yuan: *Int. J. Hydrogen Energy* (2012) in press
33. I. Jacob, S. Deledda, M. Berezniysky, O. Yehekel, S. M. Flipek, D. Mogilyanski, G. Kimmel and B. C. Hauback: *J. Alloys and Compounds*, **5095** (2011) S794-S796