

「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」

事後評価報告書

平成24年11月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

研究評価委員会

平成24年11月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構  
理事長 古川 一夫 殿

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構  
研究評価委員会 委員長 西村 吉雄

NEDO技術委員・技術委員会等規程第33条の規定に基づき、別添のとおり  
評価結果について報告します。



## 目 次

はじめに	1
分科会委員名簿	2
審議経過	3
評価概要	4
研究評価委員会におけるコメント	7
研究評価委員会委員名簿	8
第1章 評価	
1. プロジェクト全体に関する評価結果	1-1
1. 1 総論	
1. 2 各論	
2. 個別テーマに関する評価結果	1-22
2. 1 金属系水素貯蔵材料の基礎研究	
2. 2 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	
2. 3 水素と材料の相互作用の実験的解明	
2. 4 計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価メカニズム解明に関する研究	
2. 5 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	
3. 評点結果	1-37
第2章 評価対象プロジェクト	
1. 事業原簿	2-1
2. 分科会における説明資料	2-2
参考資料1 評価の実施方法	参考資料 1-1
参考資料2 評価に係る被評価者意見	参考資料 2-1
参考資料3 分科会議事録	参考資料 3-1
参考資料4 評価結果を受けた今後の取り組み方針について	参考資料 4-1

## はじめに

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構においては、被評価プロジェクトごとに当該技術の外部専門家、有識者等によって構成される研究評価分科会を研究評価委員会によって設置し、同分科会にて被評価対象プロジェクトの研究評価を行い、評価報告書案を策定の上、研究評価委員会において確定している。

本書は、「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」の事後評価報告書であり、第31回研究評価委員会において設置された「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」（事後評価）研究評価分科会において評価報告書案を策定し、第33回研究評価委員会（平成24年11月13日）に諮り、確定されたものである。

平成24年11月  
独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構  
研究評価委員会

「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」

事後評価分科会委員名簿

(平成24年7月現在)

	氏名	所属、役職
分科 会長	うちだ ひろひさ 内田 裕久	東海大学 工学部 原子力工学科 教授
分科 会長 代理	にしみや のぶゆき 西宮 伸幸	日本大学 理工学部 物質応用化学科 教授
委員	いけだ てつふみ 池田 哲史	水素供給・利用技術研究組合 技術本部 技術副本部長 兼 F C V・インフラ実証部長
	いのうえ ひろし 井上 博史	大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻 教授
	かさい ひであき 笠井 秀明	大阪大学 大学院工学研究科 精密科学・応用物理学専攻 教授
	すぎもと ひでひこ 杉本 秀彦	中央大学 理工学部物理学科 教授
	みやざき じゅん 宮崎 淳	岩谷産業株式会社 常務執行役員 技術部長 兼 水素エネルギー部長

敬称略、五十音順

## 審議経過

### ● 第1回 分科会（平成24年7月30日）

#### 公開セッション

1. 開会、分科会の設置、資料の確認
2. 分科会の公開について
3. 評価の実施方法について
4. 評価報告書の構成について
5. プロジェクトの概要説明
6. プロジェクトの詳細説明

#### 非公開セッション

7. 実用化の見通し

#### 公開セッション

8. 全体を通しての質疑
9. まとめ・講評
10. 今後の予定、その他、
11. 閉会

### ● 第33回研究評価委員会（平成24年11月13日）

## 評価概要

### 1. 1 総論

#### 1) 総合評価

新規水素貯蔵材料を探索、開発するためには、基礎基盤に立ち返った研究の必要性の認識から、材料の構造解析と解析手法の開発、金属系、非金属系水素化物の物性に関する基礎研究を中心に本プロジェクトが実施された。材料開発、物性評価、計算科学、構造解析という多岐に渡るテーマを連携させながら、高性能かつ先端的水素貯蔵材料の開発に必要な基本原理の解明や水素貯蔵材料の応用技術に必要な基盤研究に関して多くの学術的成果が得られた。

本プロジェクトは基礎・基本に立ち返り、将来的に産業界が活用する、実用化に資する水素貯蔵材料そのものの開発を行うものではなく、産業界の材料開発に貢献しうる成果を求める事業であった。しかし、産業界が求める実用化に向けた課題解決、材料開発指針提示という視点、方向性に対して、産業界はどのように基礎研究成果を評価しているのか明確ではなかった。基礎研究成果が産業界に対して寄与した成果をより具体的、効果的に研究者および産業界から説明することが求められる。

#### 2) 今後に対する提言

本プロジェクトで得られた基礎研究成果と産業界が必要とする情報との間にはギャップがある。今後、同様の材料開発プロジェクトを進めるのであれば、産業界との連携を強化して、産業界が必要な情報、課題解決手段を提供するような基礎研究が行われるべきである。また基礎研究成果であっても、実用化への繋がりについてもっと丁寧な説明をすべきである。また、マーケット、法規制、国際標準化などといった産業界の視点がみえない。次の展開があるならば、実用的な技術開発からみた課題、研究指針、成果の標準化を明確に設定し、政策科学的視点も入れた戦略的内容のプロジェクトにすべきである。

本プロジェクトは、全般に知的財産に対する戦略性に乏しかった。特許取得など積極的な知財戦略を期待したい。

### 2. 各論

#### 1) 事業の位置付け・必要性について

最近の原発事故や石油需給状況から見て、水素貯蔵材料の実用化の必要性は高まっている。しかし、内外の技術開発の現状は、その実現にまだ高い障壁が存在していることを示しており、新規貯蔵材料の開発、探索には基礎研究は不

可欠である。NEDO の事業で基礎研究を実施することはチャレンジングな取り組みであるが、得られた研究成果を適切に公表し、利用を促すことができれば、民間の活動では達成できない公共性の高い事業となる。事業目的も明確であり、民間企業では、基礎的な研究開発は難しく、公的な予算を投じての実施は妥当と考える。

しかしながら、今後のプロジェクト展開では、企業側と十分に連携し、実用化をイメージした研究課題を考慮するべきである。

## 2) 研究開発マネジメントについて

水素の貯蔵機構の原理を解明し、水素貯蔵材料の開発指針を提供するという目標は妥当であり、この目標達成のための研究要素を取り上げてプロジェクトリーダー、研究グループ等、適切な実施体制が組まれた。

しかしながら、研究グループ間の有機的な連携がみえず、共通性のある研究課題を進める場合に、衆知を集めた新規な展開をめざすダイナミックなマネジメントが望まれる。成果の受け取り手である産業界の具体的要請が十分に研究実施者に伝わらず、実用化シナリオが各機関の研究者には十分に理解されていなかったという印象である。実際に材料を使う立場にある企業との連携不足はマネジメント不足が原因と言わざるを得ない。理論の信頼性をどのように確保するのかについても、プロジェクト内で合意ができていなかった印象を受ける。研究の価値観の擦り合せができていたかどうかも含めて、マネジメントの見直しが必要である。

## 3) 研究開発成果について

新規水素貯蔵材料の基礎的知見を得ることに成功している。成果は基礎研究成果であり、学術的成果としては世界初、世界最高水準といえるものが出ており、高く評価できる。また、最先端の分析技術による構造解析を組み合わせた総合的な成果のボリュームとしては、世界に例を見ないものとして高く評価できる。

しかしながら、実用的な視点からみた課題への繋がりが全体として不足し、市場創造には直接繋がらない。産業界とより密に連携し実用的な課題も十分に把握し、今後の展開に生かすべきである。

また、論文投稿や学会発表は多数行われ、学術的成果の普及には広く寄与したが、知的財産権等の取得及び標準化の取組みが不十分である。知財に関しては、「基礎研究であるから知財は出にくい」とはいえず、新規材料創生のヒントとなりうる成果、大型装置の開発と解析手法の確立など、NEDO として明確な知財に関する指針をプロジェクトスタート時に明示しておく必要がある。本分野

は、今後日本が世界をリードして行くことが可能であり、まさに国家的な戦略技術である。とくに材料については、基本的な権利を保護しながら開発を展開していく工夫が必要である。NOVA を導入した意義は大きく、今後、最大限の活用を期待する。

#### 4) 実用化の見通しについて

基礎研究成果が出ており、水素貯蔵材料の基本的特性を理解することにより、さらに特性向上を狙うというイメージはあった。耐久性に関する解析技術は、実用候補材料を持っている企業での材料開発に有用な指針を与えるものと予想される。

一方、新規水素貯蔵材料の開発、探索という出口イメージはあったようだが、成果と実用化イメージへの繋がり、説明は明確ではない。基礎研究でありながらも、実用化イメージをプロジェクトリーダー、参加研究者がしっかりと意識して、研究課題、実験条件などを設定し、成果についても吟味すべきであった。今後、当面の FCV 車載容器の主流である 70MPa 高压容器との競合、定置用あるいは輸送用の水素貯蔵など他のアプリケーションを考慮し、実用化の見通しをより明確にイメージできる具体的な目標設定、課題設定が要求される。

## 研究評価委員会におけるコメント

第33回研究評価委員会（平成24年11月13日開催）に諮り、本評価報告書は確定された。研究評価委員会からのコメントは特になし。



## 研究評価委員会

委員名簿（敬称略、五十音順）

職 位	氏 名	所属、役職
委員長	西村 吉雄	技術ジャーナリスト
委員長 代理	吉原 一紘	オミクロンナノテクノロジージャパン株式会社 最高顧問
委員	安宅 龍明	元一般社団法人ナノテクノロジービジネス推進協議会 企画運営推進会議 副議長
	伊東 弘一	学校法人早稲田大学 理工学術院 総合研究所 客員教授（専任）
	稲葉 陽二	学校法人日本大学 法学部 教授
	尾形 仁士	三菱電機株式会社 社友
	小林 直人	学校法人早稲田大学 研究戦略センター 教授
	佐久間一郎	国立大学法人東京大学大学院 工学系研究科 附属医 療福祉工学開発評価研究センター センター長・教授
	佐藤 了平	国立大学法人大阪大学 大学院工学研究科 マテリア ル生産科学専攻（システムデザイン領域担当） 教授
	菅野 純夫	国立大学法人東京大学 大学院新領域創成科学研究科 メディカルゲノム専攻 教授
	宮島 篤	国立大学法人東京大学 分子細胞生物学研究所 教授
	吉川 典彦	国立大学法人名古屋大学 大学院工学研究科 マイク ロ・ナノシステム工学専攻 教授

## 第1章 評価

この章では、分科会の総意である評価結果を枠内に掲載している。なお、枠の下の「○」「●」「・」が付された箇条書きは、評価委員のコメントを原文のまま、参考として掲載したものである。

## 1. プロジェクト全体に関する評価結果

### 1. 1 総論

#### 1) 総合評価

新規水素貯蔵材料を探索、開発するためには、基礎基盤に立ち返った研究の必要性の認識から、材料の構造解析と解析手法の開発、金属系、非金属系水素化物の物性に関する基礎研究を中心に本プロジェクトが実施された。材料開発、物性評価、計算科学、構造解析という多岐に渡るテーマを連携させながら、高性能かつ先端的水素貯蔵材料の開発に必要な基本原理の解明や水素貯蔵材料の応用技術に必要な基盤研究に関して多くの学術的成果が得られた。

本プロジェクトは基礎・基本に立ち返り、将来的に産業界が活用する、実用化に資する水素貯蔵材料そのものの開発を行うものではなく、産業界の材料開発に貢献しうる成果を求める事業であった。しかし、産業界が求める実用化に向けた課題解決、材料開発指針提示という視点、方向性に対して、産業界はどのように基礎研究成果を評価しているのか明確ではなかった。基礎研究成果が産業界に対して寄与した成果をより具体的、効果的に研究者および産業界から説明することが求められる。

#### 〈肯定的意見〉

- 新規水素貯蔵材料を探索、開発するためには、物質の基本的な性質を根本から研究する必要があるという視点から、材料の構造解析と解析手法の開発、注目される金属系、非金属系水素化物の物性に関する基礎研究を中心に本研究プロジェクトが実施された。金属系材料に関しては、バルクの視点から合金構成元素の役割を、水素貯蔵量、水素化物としての安定性、繰り返し水素反応による耐久性、特性向上を追求した成果は実用化を念頭に置いたアプローチであり、また学術的成果も高く評価できる。また材料表面における構造変化や酸化被膜の挙動など、基礎研究の視点から行われた成果も一部ある。
- 本事業の目標にもなっている、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵材料に関する基本原理の解明や水素貯蔵材料の応用技術に必要な基盤研究に関して数々の新しい知見が得られており、実験設備や装置等に大きな予算がつき込まれているが、それに見合う成果が得られている。
- 日本が世界をリードする本分野で、材料開発、物性評価、計算科学、構造解析という多岐に渡るテーマを連携させながら実施し、世界最高レベルの水素貯蔵率の見通しをつけるだけでなく、構造解析や構造変化の解明等、今後のブレークスルーにつながる成果を、複数のグループで達成できたこ

とは、極めて大きな意義がある。

- 基礎基盤に立ち返った研究の必要性の認識から、エネルギー問題解決に重要な役割を担うと期待される水素貯蔵材料の原理解明に力点を置いて研究プロジェクトを実施し、一定の成果を得たことを評価する。得られた成果は、高性能水素貯蔵材料開発の指針として事業実施のグループごとにまとめられており、水素貯蔵材料開発の基盤知識として、活用が期待できる。
- 2015年に燃料電池自動車市場に投入されようとしている今、水素タンクは70 MPaの高圧水素で決まりではなく、低圧にして安全性を高めた水素貯蔵材料に置き換えていく必要がある、というメッセージを明確に発することができており、サイエンスを徹底的にやっているという姿を国民に示すことを通して、水素に対する不安感を少しでも軽減する役割を果たしている。
- FCVの本格普及に向けては、水素タンクの小型・軽量化、コストダウンが不可欠であり、本プロジェクトによる水素貯蔵材料の開発を、様々な視点より、また基礎研究を十分に実施して実用化を目指すことは大いに評価できる。
- 我が国の緊縮財政の状況下で、本プロジェクトに46億円もの予算を投入できた点は評価できると思われる。とくに、NOVA等の最先端大型実験設備導入に貢献した点では評価したい。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- 全体として、基礎研究として学術的成果は多く得られているが、産業界が求める実用化に向けた課題解決という視点、方向性がプロジェクトの指針および成果の説明に反映されていない。具体的には、金属系グループの場合、現実には合金表面が水素化反応の速度を律することは周知の事実であり、拡散などのバルク反応プロセスよりも、水素分子の解離、表面からバルク内部への侵入などの表面反応過程は、全体の水素反応速度を決める重要な反応過程である。実用条件下では、表面状態の把握、表面改質技術が極めて重要であり、実用化イメージから予想される水素反応の律速素過程についてもバルク拡散プロセスの追求と同時に行われるべきであった。本プロジェクトでは、表面反応を特定の材料に限定して、表面構造変化の研究を行っているが、実用化をイメージした実際の反応速度制御に言及できるレベルの成果ではない。実際に水素貯蔵材料が使われる状況を十分に把握していたとはいえない。
- 非公開の産業界からの評価委員会における「実用化見通し」の報告でも、本研究プロジェクトの基礎研究成果がどのように生かされたのか、一社か

らわずかにしか示されたにすぎなかった。

- 全体として、水素貯蔵材料を使う実用化イメージと産業界の具体的課題から、どのような課題を設定すべきかという検討が不十分であったと思われる。基礎研究成果がどのように現実の課題解決に繋がるのかという成果の展開について、もっと明確に説明すべきであった。
- 取り上げられた4課題の価値は燃料電池自動車の実用化・普及という目的に対して同等ではない。まずは水素吸蔵量および水素化物の安定性が最重要であることを明確に認識し、DOEのP-Tウィンドウのような制約の中で最大水素貯蔵量をどうやって達成するのか、という形で、実用をにらんだ材料開発指針を提示してほしかった。一例をあげると、Mgベース合金からの水素放出温度はどこまで低温化できるか、という40年来の疑問に答えを出し、Mgベース合金が燃料電池自動車に搭載できるようになるのかどうかについて、見通しを示してほしかった。
- 「水素貯蔵材料の基本原則」というもののブレークダウンおよび深化が不足している。水素吸蔵量、水素化物の安定性、繰り返し耐久性および反応速度を重要課題として取り上げているのは妥当であるが、「水素貯蔵材料の基本原則」がこの4課題の個々のものにおいて独立に存在するのか、あるいは相互依存的に存在するのかが明示的に考察されていないほか、この4課題以外においても「水素貯蔵材料の基本原則」が存在すると考えているのかどうか、不明確である。
- 材料内部の水素の状態と材料内部に水素が存在するために生じる材料の変化についての研究がこの事業の中心になっている。外部からの水素の侵入と内部からの水素の放出を支配する重要な因子の一つに材料の表面付近（表層）での水素の振る舞いがある。この表層水素の研究はまだ不十分な状況であり、水素貯蔵材料の基本原則の解明と高性能な材料の実現には、この領域の研究が必要である。今後の課題である。
- プロジェクトの開始直後に「水素化アルミニウムの高圧下直接合成に成功」という成果が得られたが、その後数年たったにもかかわらず、アルミニウム合金の水素化については限定的な成果を挙げたにとどまった。これを個別の事案と見るのではなく、研究目標を機動的に見直すことが必要だったという反省点ととらえ、今後の改善の突破口としてほしい。
- NOVA、SPRING-8等の大型研究施設を導入することは、様々な解析に利用することができ意義深いと考えるが、今回の研究期間ではまだ十分な成果が出ておらず、次期プロジェクトで十分その活用を図らなければならぬと考える。
- 本事業の成果を活用して実用化を目指すとしてされた「水素貯蔵システム」は、

それ自体、重量や容積等の極めて限定された数値しか示されておらず、不明確なイメージであったことは否定できない。

- 全般的に研究成果に具体性が乏しい。改善を期待したい。

〈その他の意見〉

- ・ 海外の水素貯蔵材料の開発の現状を調査すると、水素化アルミニウムのスラリー化および水素放出後の再水素化、アンモニアボランのイオン液体との複合化および水素放出後の再水素化などへ DOE が注力していることや、MOF、 $\text{NaAlH}_4$  などを水素貯蔵システムの中に組み込む評価を EU が進めていることなど、我が国と異なるアプローチが目につく。ハイレベルの国際協定を結んで分業できるものならばそれも可とするが、それができない場合は、研究目標や研究範囲の見直しを随時行うことが必要ではないか。この意味で、ロスアラモス研究所のみと共同したことが国策として妥当であったか否か、検証する必要がある。
- ・ 基礎研究成果については、幅広く、注目すべき水素貯蔵材料、あるいは関連元素について実用化イメージとは離れたところで学術的に評価できる多くの成果が出ており、その点は NEDO として今後のプロジェクトのあり方についても再考すべき結果ではないかと思われる。
- ・ 最終の実用化目標があくまで FCV の車載タンクとなっているが、他の用途であれば活用できる可能性もあり、特に産業界への情報開示を積極的に行うべきではないかと考える。
- ・ 「水素貯蔵材料開発の素地の構築」を研究成果とするのは、ささやか過ぎるように思われて、残念である。

## 2) 今後に対する提言

本プロジェクトで得られた基礎研究成果と産業界が必要とする情報との間にはギャップがある。今後、同様の材料開発プロジェクトを進めるのであれば、産業界との連携を強化して、産業界が必要な情報、課題解決手段を提供するような基礎研究が行われるべきである。また基礎研究成果であっても、実用化への繋がりについてもっと丁寧な説明をすべきである。また、マーケット、法規制、国際標準化などといった産業界の視点がみえない。次の展開があるならば、実用的な技術開発からみた課題、研究指針、成果の標準化を明確に設定し、政策科学的視点も入れた戦略的内容のプロジェクトにすべきである。

本プロジェクトは、全般に知的財産に対する戦略性に乏しかった。特許取得など積極的な知財戦略を期待したい。

### 〈今後に対する提言〉

- 本研究プロジェクトは、最終的に燃料電池自動車搭載を目指した新規水素貯蔵材料の開発という明確な目標を掲げている。しかし、事後評価委員会で受けた報告ならびに事業原簿を視てみると、研究は主として物質の構造解析、表面構造解析、世界で注目される水素化物の基礎研究に集中しており、産業界が必要とする情報と、本プロジェクトで得られた基礎研究成果との間にはギャップがあると言わざるを得ない。基礎研究成果から見ると、学術的には非常に優れた成果が出ている。しかし、実用化イメージの視点から見ると、今後、同様の材料開発プロジェクトを進めるのであれば、産業界との連携を強化して、産業界が必要な情報、課題解決手段を提供するような基礎研究が行われるべきである。また基礎研究成果であっても、実用化への繋がりについてもっと丁寧な説明をすべきである。本研究成果は基礎研究が中心であり、新規材料開発には必要な研究ではあるが、マーケット、法規制、国際標準化などといった産業界の視点はみえない。次の展開があるならば、実用的な技術開発からみた課題、研究指針、成果の標準化を明確に設定し、政策科学的視点も入れた戦略的内容のプロジェクトにすべきである。
- 「水素放出温度の低温化が達成できれば Mg ベース合金は有望である」といった言い訳付きの材料評価とは決別し、単一相の合金なら放出温度をここまで低下させ得るという限界を、超高压合成などの極限的な実験手法で明確化することがまず必要である。その限界値でも燃料電池自動車への車載が無理なら、合金の複相化で達成できるのか、準安定相、非平衡相、ナノ化材料などへの変換で何とかできるのか、といった代替案を集中的に検証して、決着をつけるべきだと考える。上記のことは、Li ベース材料や Na

ベース材料など、安定性が高すぎる水素化物を生成する系を対象とした研究についても同様である。ほかに、Al ベース合金や ZTC などにも個々に具体的開発目標を設定し、それぞれの材料系ごとに「水素貯蔵材料の基本原理」を追求してはどうか。

- ・ 事業の研究成果をいかに高性能水素貯蔵材料の実現に結びつけていくかは、重要な問題である。この事業で開発された水素材料の評価手法を有効に活用していくには、単にその成果を公表、周知させるだけでは不十分であろう。特に、この事業で開発・設置を推進した、中性子全散乱測定装置やその場測定による構造解析技術を役立てるには、新たな視点でのプロジェクトを実施することが求められる。
- ・ 本事業は、水素貯蔵材料そのものに関する研究であったが、実用化の際には、材料を圧粉成型したり、熱の良導体とブレンドしたりすることが想定される。使用環境の変化に応じて材料物性がどう変化するのか、表面科学や界面科学をとり入れた総合科学化が今後は必要になる。
- ・ 本事業で得られた数々の技術開発指針の中から、高压水素貯蔵方式よりもコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発という最終目標に適うものを精選すべきである。また、実用的な観点からは材料コストも重要なファクターになるので、優れた性能は維持しつつ、元素戦略的な材料設計も加味する必要があるであろう。
- ・ このように技術的なハードルが極めて高い事業の実施には、複数のグループによる取り組みを継続させることは今後も必要であろう。ここで、より強い一体感を持ち、お互いの事業をうまく連携させながらシナジーを発揮させるためには、実用化に向けて、より具体的な数値目標と明確なアウトプットイメージを提示することが望まれる。
- ・ FCV 搭載用の貯蔵材料ということで、温度、圧力がマイルドな条件となっているが、例えばプレクール温度の $-40^{\circ}\text{C}$ とか、 $1\text{MPa}$  以上の高压ガスとか、条件を広めての材料開発にも取り組むべきではないだろうか。若干仕様が厳しくなっても容器、車側の対応は比較的容易と考える。
- ・ 今後、最先端大型実験設備を活用した顕著な成果が得られることを期待したい。

#### 〈その他の意見〉

- ・ プロジェクト全般に知的財産に対する戦略性に乏しい。特許取得など積極的な知財戦略を期待したい。
- ・ 個人的には、「水素貯蔵材料の基本原理」の解明から実用的な水素貯蔵材料が開発されるのは困難だと考えている。燃料電池自動車への車載が可能



な水素貯蔵材料の開発をめざす研究者の頭の中には、それぞれに「水素貯蔵材料の開発指針」があり、材料開発が試行されているはずである。材料が見つかったから振り返った時に、「基本原理」なるものが見えてくる、という道筋をたどるのが多くの材料開発の例であるように思う。この意味で、あらゆる水素貯蔵材料に適用可能な「水素貯蔵材料の基本原理」を追求するのではなく、水素貯蔵材料を幾つかのグループに分けた上で、それぞれに「水素貯蔵材料の基本原理」を解明するのが良いと考える。

- DOE の **Basic Energy Science (BES)** においては、未検証の開発指針が多数開示されている。「基本原理」までは目指しているものではないように見える。彼我の行き方に違いがあってもよいが、未検証の開発指針を開示した段階で知的所有権が保護されるような制度を米国が持っているとする、これは大きな脅威になるため、**BES** の動向には注意が必要である。
- 現状では **FCV** の燃料タンクは **70MPa** が主流であり、**2015** 年度までに先行整備する **100** 箇所の水素ステーションは、それに対応した設備となる。開発を目指している水素貯蔵容器の場合は、充填方式も自ずと変わることから、どのタイミングで実用化されるのか、それに応じたインフラ整備が必要となることから、次期プロジェクトではその当りの **FS** も実施すべきではないかと考える。
- 特定の研究者集団が本プロジェクトを形成し、実施したという指摘が評価委員からあったが、このような誤解、あるいは印象を他の研究者、研究機関に与えたことは、**NEDO** の公募方法について再考が求められる。
- 研究プロジェクトを形成し、スタートする際に、**NEDO** 担当事務局の指導的役割は重要であり、具体的なプロジェクト課題内容については、偏った課題解決にならないように、客観的評価に耐えうるような内容に調整すべきである。

## 1. 2 各論

### 1) 事業の位置付け・必要性について

最近の原発事故や石油需給状況から見て、水素貯蔵材料の実用化の必要性は高まっている。しかし、内外の技術開発の現状は、その実現にまだ高い障壁が存在していることを示しており、新規貯蔵材料の開発、探索には基礎研究は不可欠である。NEDOの事業で基礎研究を実施することはチャレンジングな取り組みであるが、得られた研究成果を適切に公表し、利用を促すことができれば、民間の活動では達成できない公共性の高い事業となる。事業目的も明確であり、民間企業では、基礎的な研究開発は難しく、公的な予算を投じての実施は妥当と考える。

しかしながら、今後のプロジェクト展開では、企業側と十分に連携し、実用化をイメージした研究課題を考慮すべきである。

#### 〈肯定的意見〉

- 最近の原発事故や石油需給状況から見て、水素貯蔵材料の実用化の必要性は高まっている。しかし、内外の技術開発の現状は、その実現にまだ高い障壁が存在していることを示している。このような状況では、エネルギーイノベーションをもたらすような水素貯蔵材料の開発には、その基礎過程を明らかにする研究が不可欠であり、水素貯蔵に関する基本原理の解明を目指す事業の実施は時期を得たものである。得られた研究成果を適切に公表し、利用を促すことができれば、民間の活動では達成できない公共性の高い事業となる。従って、NEDOの事業としては、適切なプロジェクトであると判断する。
- 水素エネルギー社会の扉を開けると目されるFCVの普及に寄与する研究開発であり、大いに推進すべき事業である。また民間企業では、基礎的な研究開発は難しく、公的な予算を投じての実施は妥当と考える。
- 新規貯蔵材料の開発、探索には基礎研究は不可欠である。基礎研究がおろそかであったという反省に基づき、大型研究設備を導入する委託先に指定し、先端計測技術を駆使して行われた研究成果は、学術的に非常に高く評価できる。今後、ここで利用、開発された物質材料の解析評価方法が、高性能水素貯蔵材料の開発に繋がることを望みたい。その意味では水素貯蔵材料の構造解析に関する基礎研究の環境整備ができたといえる。新たな中性子を利用した装置（NOVA）により、今後の新規材料開発に向けた研究開発には期待できる。
- NEDOの事業で基礎研究を実施することはチャレンジングな取り組みとして評価して良いように思われる。

- 水素（エネルギー）に関して NEDO がこれまでに果たしてきた役割を鑑みて、本事業を NEDO が実施することは妥当である。また、事業目的も明確であり、妥当である。
- 1996 年から始まった科学技術基本計画が第 4 期に入るに当たって、目的意識を明確にするとか、課題を解決するとか、当然とも思える再定義がなされつつある今、エネルギーイノベーションプログラムは「水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立」および「将来の燃料電池自動車の実用化・普及」ということに期待をにじませ、水素貯蔵材料の開発指針を産業界に提示するという目標を示し、これをある程度達成した点において、先導的な成果を挙げることができた。
- 日本の環境問題、エネルギーセキュリティー、さらに原子力の問題等もからみ、まさにタイムリーに実施すべきテーマと言える。また、このような多岐に渡り、規模も大きな事業は、民間での実施は不可能であり、NEDO が指導性を発揮して国家の最重要プロジェクトの一つとして取り組むべきものとする。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- 事後成果及び結果をみる限り、NEDO の事業としての妥当性は高いとはいえない。2015 年の FCV 商品化が世界の流れになったいま、より軽く、より高密度で水素を貯蔵できる水素貯蔵材料の開発、水素貯蔵・輸送技術は、自動車のみならず水素ステーションでも必要な技術である。その意味で、本研究が実用化のイメージと十分に整合性が取れているとはいえない。使用予算の半分が上記、大型研究設備の開発と使用に使われ、成果は学術的なものである。実用化をイメージした成果の解釈も事業原簿中には散見されるが、実験条件と実際の現場における状況とのかい離は大きい。実際に水素貯蔵材料が使われる状況から考慮した課題、例えば、表面、界面、貯蔵材料粒子サイズ、熱伝導といった材料学の基本的視点から見た実際の水素反応速度的研究は欠落している。これは企業側と十分に連携し、実用化をイメージしていれば設定できた研究課題であると思われる。その意味でも、プロジェクトスタート時に NEDO がプロジェクトの研究課題内容により強く関与、指導すべきであったと思われる。
- 21 世紀に入ってから米国が打ち出したグランドチャレンジ計画や、オバマ大統領に代わってからのグリーンニューディール政策により、米国の水素貯蔵材料の研究開発は大きく様変わりしている。DOE 目標の達成のためには、クライオ圧縮水素、水素化アルミニウムスラリー、イオン液体に溶かしこんだアンモニアボランなど、あらゆるものを排除しないという姿

勢が強い。EUもMOFに注力するなど、我が国とは異なった戦略をとっている。本事業は国際分業としてとらえるべきなのか、国際的なメガコンペティションの中のものとしてとらえるべきなのか。水素貯蔵材料の開発指針を産業界に提示するという目標そのものは良いが、これがメンバー間で共有できていたのかどうか、知見を出し論文化すれば良いという意識は無かったか、などを検証する必要がある。目標達成のためには運営体制や役割分担などを機動的に見直す必要があったかもしれない。

- 新規材料開発とその構造解明という基本原理的な開発成果を実用化に繋げて行くという事業の出口戦略の部分で、具体的な指針や将来展開等の一歩踏み込んだ目標設定が必要ではなかったか。
- 得られた知見を周知し、利用を促していくシステムが絶対的に必要である。事業期間中に成果公表は一定程度行われているが、事業期間終了後に継続的に利用を促すシステムの構築が必要ではないか。
- 2011年度までの5ヵ年で、新たな研究開発指針を出されており成果を得たとの判断で良いとは考えるが、産業界が活用するという領域にはまだ到達していないのではないかと考える。
- 研究目的に具体性が乏しく、実用化という面でも明確性に欠け、妥当性にも乏しい。

#### 〈その他の意見〉

- ・ 原子力機構および高エネ機構の世界最先端の施設に水素仕様の実験設備が整備され、課題解決を意識した研究に両機構の研究者を組み入れることができるようになった今、第4期科学技術基本計画と連動したダイナミックな水素貯蔵材料開発の新展開が期待される。
- ・ 基盤に立ち返った研究開発は、NEDOプロジェクトでないと実施し難い内容であり、その部分をきっちり抑えて欲しい。そこで示した指針、評価手法を活用することにより、結果として開発速度が加速される実例を是非示して頂きたい。
- ・ 米国エネルギー省の研究開発動向を注視するあまり、独自性が乏しいように感じられ、残念である。今後、我が国独自の研究開発を期待したい。
- ・ 上で述べた改善点は今後のプロジェクト展開で考慮されるべきものである。

## 2) 研究開発マネジメントについて

水素の貯蔵機構の原理を解明し、水素貯蔵材料の開発指針を提供するという目標は妥当であり、この目標達成のための研究要素を取り上げてプロジェクトリーダー、研究グループ等、適切な実施体制が組まれた。

しかしながら、研究グループ間の有機的な連携がみえず、共通性のある研究課題を進める場合に、衆知を集めた新規な展開をめざすダイナミックなマネジメントが望まれる。成果の受け取り手である産業界の具体的要請が十分に研究実施者に伝わらず、実用化シナリオが各機関の研究者には十分に理解されていなかったという印象である。実際に材料を使う立場にある企業との連携不足はマネジメント不足が原因と言わざるを得ない。理論の信頼性をどのように確保するのかについても、プロジェクト内で合意ができていなかった印象を受ける。研究の価値観の擦り合せができていたかどうかも含めて、マネジメントの見直しが必要である。

### 〈肯定的意見〉

- 水素の貯蔵機構の原理を解明し、水素貯蔵材料の開発指針を提供するという目標は必要かつ妥当であり、この目標達成のために必要な研究要素を取り上げて研究体制を組んでいる。成果の実用化につなげる戦略も描かれており、評価できる。
- プロジェクトリーダー、研究グループ等、適切な実施体制が組まれている。また、中間評価結果を受け、適切な実施計画の修正が行われている。
- (1)研究開発目標の妥当性：水素貯蔵量の増加を狙った材料の構造解析成果は高く評価できる。(3)研究開発実施の事業体制の妥当性：国内の高度な物質研究を行っている研究機関が参加し、本研究プロジェクトに集中した体制は評価できる。(4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性：欠けていた材料の基礎的知見を得て、新規水素貯蔵材料を開発しようとした姿勢は明確であった。
- 専門分野の異なる5つのグループからなり、それぞれに研究開発の指針となる提言を行うことを目標に個々の研究開発を進めているが、かつ、グループ間の横の連携もうまくとれ、内容によっては中心となる実施部隊を変更するなど、PLのもと、非常に良く機能した実施体制であると評価できる。
- NEDO は、プロジェクトリーダーの統率の下、各グループの特殊性・専門性を活かしながら複数のグループで実施される事業全体を俯瞰し運営管理してきた。総合的なマネジメントについては適切に行われたと判断される。

- 基礎科学志向が強い原子力機構および高エネ機構の研究者を課題解決型の研究に招き入れ、先端的な解析技術の確立に至った点は高く評価できる。
- 幅広く開発分野の研究者を取り込んだプロジェクトとして評価できる。

〈問題点・改善すべき点〉

- (1)研究開発目標の妥当性：成果が基礎研究の範囲に限定されており、現実には貯蔵材料が使われる状況への情報が十分に得られていない。特定の材料表面や内部構造の解析は行われているが、その基礎研究成果は実際に使われる条件からはかけ離れたものである。成果に対する実用化をイメージした説明が不足だったのか、参加研究者の意識として実用化イメージが念頭になかったのか不明である。いずれにせよ、基礎研究を行った研究者は論文発表、学会発表もでき、満足できたと思われるが、その先にある実用面で成果がどのように利用されるのか、このようなプロジェクトが発展的に継続されるならば根本的に改善されるべき点である。(2)研究開発計画の妥当性：本研究は基礎研究であるが、最終的に産業界が必要とする目標達成に必要な要素技術の研究および課題が欠けており、改善が求められる。また研究グループ間の有機的な連携がみえず、改善されるべき点である。(3)研究開発実施の事業体制の妥当性：実施体制、実施研究機関は、それぞれ経験豊富であり、各グループの研究成果が学会や学術論文として数多く発表されているが、各成果の有機的連携が視えない。まとめ上げるのは難しいと思われるが、各グループが得た基礎研究成果を機械的に寄せ集めたという印象は否めない。それは、成果と産業化の抱える課題との間の繋がりが明確に見えないからである。最終目的を明確に参加研究者間で共有すべきであったが、実用化シナリオが各機関の研究者には十分に理解されていなかったという印象である。成果の受け取り手である産業界の具体的要請は十分に研究実施者には伝わっていなかったと思われる。事後評価委員会で行われた非公開の「実用化の見通し」に関する企業からの報告でも、本基礎研究成果について言及はなく、産業会が抱える課題と本研究成果との関連性は不明であった。(4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性：構造解析、基礎研究に特化した成果を実用化につなげる戦略が参加研究者に十分に伝わっていなかったのではないかと。
- ZTC は、材料分類上は非金属系グループに入るべきものであるが、計算科学グループに属していた。しかし、理論は定性的な域にとどまっており、未完成と言わざるを得ない。理論の信頼性をどのように確保するのかについて、プロジェクト内で合意ができていなかった印象を受ける。研究の価値観の擦り合わせができていたかどうかも含めて、マネジメントの見直しが

必要である。

- 軽金属をベースとする貯蔵材料は金属系グループおよび非金属系グループにまたがったテーマであるにもかかわらず、両者の連携がほとんど見られなかったほか、材料物性グループが扱っている軽金属材料も前記 2 グループとの関連付けが十分ではなかった。共通性のある研究課題を進める場合に、縄張りを決めてその中で個々に研究を実施して成果を競うばかりではなく、衆知を集めた新規な展開をめざすダイナミックなマネジメントが望まれる。
- 実行した研究は材料内部の水素の状態と材料内部に水素が存在するために生じる材料の変化が主体である。高性能水素貯蔵材料の開発を目指すには、外部からの水素の侵入と内部からの水素の放出を支配する重要な因子である材料の表面付近（表層）での水素の振る舞いを明らかにする必要がある。この領域の研究に取り込む必要がある。
- 各グループの目標設定については、相応に適切なものと思われるが、これらの各目標を達成し、すべてを合わせた時に、最終目標が見えてくる設定となっているのかどうかについては、改善の余地があるように思う。
- F C V 車載用の水素貯蔵材料の開発ということが最終的な目標であり、現在、70MPa での高圧ガス容器が主流となるなか、本開発目標の見直しを行い、水素貯蔵材料の開発が将来の F C V 普及に大いに貢献する、妥当である旨をきっちりと示す方が良いと考える。
- 「高性能水素貯蔵材料開発への指針の提示」を研究目標としているが、投下予算から見て、妥当とは言い難い。

#### 〈その他の意見〉

- ・ 研究開発マネジメントをプロジェクトリーダーだけに求めるだけでなく、本来ならば中間評価で、産業界とのより密接な連携、および現実の使用状況から鑑みた研究課題を導入するマネジメントを NEDO は初めの段階で指導すべきだったと考えられる。本来、文部科学省が支援すべき基礎研究を NEDO が支援したが、産業界への繋がりが明確に視えない成果が結果として得られたと社会から見られる危惧がある。
- ・ 今般の研究開発期間 5 ヶ年では、研究開発の指針は提言されたものの、それに基づいて民間独自で推進するのはまだ難しい状況と考える。従って、本研究開発の指針に沿った具体的な研究開発を次期 NEDO プロジェクトとして実施（支援）すべきではないかと考える。
- ・ 米国や EU の研究動向を研究者自身が調査して互いに報告し合い、事業の最終目標を微調整するワークショップが公開で行われれば、さらに良い成

果につながったと思う。

- 本プロジェクト公募時の応募件数が少なく、必ずしも相応しい研究者が選ばれているとは言い難い。



### 3) 研究開発成果について

新規水素貯蔵材料の基礎的知見を得ることに成功している。成果は基礎研究成果であり、学術的成果としては世界初、世界最高水準といえるものが出ており、高く評価できる。また、最先端の分析技術による構造解析を組み合わせた総合的な成果のボリュームとしては、世界に例を見ないものとして高く評価できる。

しかしながら、実用的な視点からみた課題への繋ぎが全体として不足し、市場創造には直接繋がらない。産業界とより密に連携し実用的な課題も十分に把握し、今後の展開に生かすべきである。

また、論文投稿や学会発表は多数行われ、学術的成果の普及には広く寄与したが、知的財産権等の取得及び標準化の取組みが不十分である。知財に関しては、「基礎研究であるから知財は出にくい」とはいえず、新規材料創生のヒントとなりうる成果、大型装置の開発と解析手法の確立など、NEDOとして明確な知財に関する指針をプロジェクトスタート時に明示しておく必要がある。本分野は、今後日本が世界をリードして行くことが可能であり、まさに国家的な戦略技術である。とくに材料については、基本的な権利を保護しながら開発を展開していく工夫が必要である。NOVAを導入した意義は大きく、今後、最大限の活用を期待する。

#### 〈肯定的意見〉

- (1)目標の達成度：成果は新規水素貯蔵材料の開発に不可欠な基礎研究を通して、材料の基礎的知見を得ることに成功している。(2)成果の意義：本研究成果は基礎研究成果であり、市場の創造に直接つながる内容ではないが、学術的成果としては世界初、世界最高水準といえるものが出ており、高く評価できる。(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組：本研究は基礎研究であり、知的財産権取得の数は多くないが、学術的成果が十分に成果をカバーしていると考えられる。(4)成果の普及：論文、学会発表は多数行われ、学術的成果の普及には広く寄与したといえる。
- 個々のテーマについては、世界初という成果が多く達成され、その意義は極めて大きい。また、材料開発だけでなく、最先端の分析技術による構造解析を組み合わせた総合的な成果のボリュームとしては、世界に例を見ないものとして高く評価できる。
- 成果については、文面からは概ね達成されていると思われるが、目標値が数値化されていないこともあり、明確な判断が難しい。得られた成果については、学問的には世界初や世界最高水準の成果もたくさん得られており、また産業界への成果の還元も積極的に図っており、本事業の費用対効果も

十分高いと思われる。

- 計算科学的手法を構築し、構造解析の実施により、高圧水素下などにおける水素貯蔵メカニズム等の解析に大きく寄与し、水素貯蔵材料開発に対する有益な指針を提供しており、これらの指針を活用することにより、貯蔵密度の高い新しい貯蔵材料の開発を加速するものと期待できる。
- 高性能水素貯蔵材料開発に対する指針が得られており、目標は達成されている。成果の普及を目指した論文の発表など適切な公表が行われている。公表された成果をもとに、新たな高性能水素貯蔵材料の実現へと結びつく研究開発がおこなわれることが期待される。
- 最先端大型実験設備を導入し、水素貯蔵材料先端基礎研究事業に関する世界初の知的財産が生まれる可能性が出てきた点は評価できる。
- 世界最先端の成果が多くあげられている。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- (1)目標の達成度：基礎的研究成果は成果として得られているが、実用的な視点からみた課題への繋ぎが全体として不足していた。実用的な課題も十分に把握し、今後の展開に生かすべきである。(2)成果の意義：本研究で得られた基礎研究の成果は、世界最高水準とみなすことはできるが、市場創造には直接繋がらない。投入予算の半分が大型研究施設の使用に使われ、基礎的な知見、解析手法の確立を集中的に得ることができたと思われる。しかし、実用面からみた課題と、成果の関連性が欠落しており、産業界とより密に連携し、市場を意識すべきであった。(3)知的財産権等の取得及び標準化の取組：知的財産権の取得を基礎研究成果に求めるならば、新規解析手法の確立、新規水素貯蔵材料の発見であろう。しかし本研究プロジェクトでは、すでに世界の研究者が注目している材料へ研究を集中しており、新規な材料開発の創製に結びついたとは言い難い。また、大型装置を用いた新たな解析手法も確立されたという報告であり、これは一般に公開してゆくということであるが、ノウハウとして NEDO が維持することも可能ではないのか。
- 知的財産権等の取得及び標準化の取組みが不十分である。今後に期待したい。
- 成果として示された材料開発指針の多くは、材料開発研究者の頭の中に既にあるものがほとんどである。他者が思いつかないことを開発指針として出し得たという自負があるものについては、これを積極的に特許化すべきであったが、その動きが不足していた。企業秘密という部分が存在することは認めるが、その場合でも特許申請後に開示するなどして、納税者に成

果を還元してほしい。

- 各グループの個々の成果は基本原理的、学術的な要素が強く、全体としてどの方向を向いているのかが、わかりにくい。もう少し対象を絞り込んで、材料と構造解明、構造と貯蔵性能等の連関がうまく説明できるような連携を模索する必要があるだろう。
- 特許出願が全体で8件となっているが、2分野では0件であり全体としても少ないという印象を受ける。出願費用負担の問題もあろうかと想像しますが、もう少し特許を出願すべきではないかとの印象をもつ。
- 特許等の知的財産権の取得が投入された予算に比して、少ないようにみえる。しかし、この事業の目標が水素貯蔵機構の解明であり、開発指針の提供であることから、やむを得ないことなのであろう。

#### 〈その他の意見〉

- ・ 知財に関しては、「基礎研究であるから知財は出にくい」とはいえず、新規材料創生のヒントとなりうる成果、大型装置の開発と解析手法の確立など、NEDOとして明確な知財に関する指針をプロジェクトスタート時に明示しておく必要がある。
- ・ 複数のグループで実施する事業において、知財の取り扱いは難しいことは理解できるが、本分野は、今後日本が世界をリードして行くことが可能であり、まさに国家的な戦略技術である。とくに材料については、基本的な権利を保護しながら開発を展開していく工夫が必要と思われる。ぜひ、産・学・官で知恵を絞って、重大な損失とならないよう手を打ってほしい。
- ・ NOVAの導入ということ自体が成果とは言えないであろうが、NOVAを導入した意義は大きいと考える。今後、NOVAの最大限の活用をご検討頂きたい。
- ・ 本研究プロジェクトは基礎研究が主体であり、成果も基礎研究成果になることはNEDOも当初から予想していたのではないかと思われる。これを仮定すると、評価の項目についても再考すべき課題がある。またはプロジェクトリーダーがはじめから各研究グループに対して、成果と受け取り手の関連性を明確に意識させる必要があった。
- ・ 原子力機構や高エネ機構の世界最先端の解析結果の中に、その解析手法の専門家から見ると言いすぎであったり、信頼性不足であったりするものが混在している。材料開発者は解析手法の専門家ではないことが多いが、だからこそ、解析手法の専門家の集まりでの批評に堪える解析内容のみを材料開発者に示すようにし、材料開発者が解析結果を誤解して合理的ではない選択をすることがないように留意してほしい。

- 成果の発信について、本事業は基礎研究中心で学術的にも非常に優れた成果が得られているので、**Nature** や **Science** などの誰でも知っているようなジャーナルへの掲載があれば、さらにインパクトのある情報発信ができたように思う。
- プロジェクト期間中に発生した福島・宮城大震災の影響下で、開発目標の達成を目指したことは評価できる。

#### 4) 実用化の見通しについて

基礎研究成果が出ており、水素貯蔵材料の基本的特性を理解することにより、さらに特性向上を狙うというイメージはあった。耐久性に関する解析技術は、実用候補材料を持っている企業での材料開発に有用な指針を与えるものと予想される。

一方、新規水素貯蔵材料の開発、探索という出口イメージはあったようだが、成果と実用化イメージへの繋がり、説明は明確ではない。基礎研究でありながらも、実用化イメージをプロジェクトリーダー、参加研究者がしっかりと意識して、研究課題、実験条件などを設定し、成果についても吟味すべきであった。

今後、当面の FCV 車載容器の主流である 70MPa 高压容器との競合、定置用あるいは輸送用の水素貯蔵など他のアプリケーションを考慮し、実用化の見通しをより明確にイメージできる具体的な目標設定、課題設定が要求される。

#### 〈肯定的意見〉

- (1)成果の実用化可能性：各グループで、基礎研究成果が出ており、水素貯蔵材料の基本的特性を理解することにより、さらに特性向上を狙うというイメージは明確であったといえる。(2)波及効果：基礎研究成果の波及効果は容易に測れない。多くの若手研究者がポストクなどで研究できるチャンスを提供した点で、人材育成には寄与があったと考えられる。
- 耐久性に関する解析技術は、実用候補材料を持っている企業での材料開発に有用な指針を与えるものと予想される。
- 高性能水素貯蔵材料を実用化する対象として、燃料電池自動車を想定しており、実用化に必要な水素貯蔵材料の性能は明確になっている。この事業で得られた成果をもとに引き続き研究開発が行われる状況になっており、評価できる。
- 将来の FCV 車載用水素貯蔵材料の開発時期、実用化の具体的な目標が明確になっており、今般の指針を活かしてそれをより具体的な内容に落とし込んだ研究開発を推進できる段階となった。
- 基礎研究が主体であり、その成果は関連分野への応用展開が期待できるとおもわれる。また、若手の人材育成も積極的になされており、今後もこの分野の研究者の裾野が広がっていくことを期待する。
- 個々の目標とその達成度という観点で見れば、おおむね目標を達成しており、水素吸蔵量のレベル等、実用化への入り口が見通せる領域まで到達した成果もある。
- このプロジェクトを終えて、プロジェクト実施者の取組み次第では、今後の普及効果が期待できる。

〈問題点・改善すべき点〉

- (1)成果の実用化可能性：新規水素貯蔵材料の開発、探索という出口イメージはあったようだが、多様な研究グループ成果をまとめ上げながらも各グループの成果と実用化イメージへの繋がり、説明は明確ではない。基礎研究でありながらも、実用化イメージをプロジェクトリーダー、参加研究者がしっかりと意識した研究課題、実験条件などを設定し、成果についても吟味すべきであった。
- 当面の FCV 車載容器の主流である 70MPa 高压容器、またその為に実用化が進められているインフラ設備が標準となりつつあり、新しい貯蔵材料開発はそれとの競合というモードにならざるを得ず、状況把握を十分しつつ開発を推進する必要がある。
- 出口イメージとしての「水素貯蔵システム」は、それ自体、重量や容積等の極めて限定された数値しか示されておらず不明確であり、より具体的な目標設定が必要と思われる。
- 非公開資料に基づいて実用化の見通しを述べた自動車 2 社の見解によれば、水素貯蔵材料の実用化には一定の質量%以上の貯蔵密度が必要とか、貯蔵システムの革新が必要とか、本事業の前提として示された認識と変わりが無い。整合しているとして喜ぶべきものではなく、水素貯蔵材料をどのようなやりかたで車に積むのかが、材料開発側と材料利用側とで共有できていないことを問題視すべきである。
- 原発事故や温暖化の炭酸ガス増加犯人説への疑念がでてきているといった状況変化が現在起っている。この状況を考えると、固定型のエネルギー貯蔵システムに使う水素貯蔵材料の開発がむしろ重要な課題である。実用化イメージとしては、このシステムの開発を重視すべきかもしれない。
- 本プロジェクトは基礎研究であり、高性能水素貯蔵材料開発への指針を示したのみであり、実用化の可能性は不明瞭である。

〈その他の意見〉

- ・ 本研究開発の成果を FCV 車載容器に限定せずに、定置用の水素貯蔵あるいは輸送用の水素貯蔵等々、他のアプリケーションへも広く展開できるように産業界への情報開示、提言をお願いしたい。
- ・ 「実用化の見通し」をより明確にイメージできる課題設定が今後要求される。
- ・ 本プロジェクトが、博士研究員のキャリアパスになりえたかどうか、明確でない。出口はどうだったのだろうか、疑問が残る。

- 本プロジェクトで得られた成果の実用化イメージを一つの図にまとめたらわかりやすいと思う。

## 2. 個別テーマに関する評価結果

### 2. 1 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

既存の水素貯蔵材料について、X線回折、中性子回折、陽電子消滅法による水素貯蔵材料の局所的構造、欠陥構造の特定、In situ 測定による構造解析技術を確立したことは非常に高く評価できる。中でも、積層構造を持つ金属間化合物による水素貯蔵の研究結果は特筆される。これらの技術は、高性能水素貯蔵材料の実現に重要な役割を果たすと期待される。

しかしながら、成果の学術的な価値は、世界トップレベルであるが、どのようなアプローチで実用化レベルまで持って行くか見えてこない。実用化を十分にイメージし、現実の使用条件を考慮した表面・界面の追及、また微粉体の熱伝導に関わる研究課題も同時に考慮されるべきであった。提案されている開発指針が一般性のあるものかどうかを検証して、実用化に向けてどのパスが現実的な解となり得るのか、絞り込みが必要である。

#### 〈肯定的意見〉

- X線回折、中性子回折、陽電子消滅法を用いて、水素貯蔵材料の局所的構造、欠陥構造の特定、その場観察による水素吸蔵・放出に伴う相変化、構造変化を追求する手法を確立したことは非常に高く評価できる。バルク反応プロセスについても拡散挙動を追求し、興味深い優れた学術的成果を出している。
- 水素の吸蔵は、母体の金属の構造を変化させ、条件によっては多量の格子欠陥を生成することが知られている。このような性質は、水素貯蔵材料の性能に大きく関与していると考えられる。その場測定による構造解析技術の確立は、この問題を明らかにする有力な手段を与える。また、乱れた材料、ナノ材料などや格子欠陥まわりの局所構造の解析が可能な手法を確立したことは、貯蔵材料の機能評価を可能にすることになり、高性能水素貯蔵材料の実現に重要な役割を果たすと期待される。
- 積層構造を持つ金属間化合物による水素貯蔵の研究結果は、学術的には面白く良いと思われる。
- 目標は概ね達成されている。既存の水素貯蔵材料についての精密構造解析から新たに有益な知見が得られている。
- In situ 測定による構造解析技術は世界トップクラスである。中でも、積層構造を持つ金属間化合物が水素を吸蔵する際に、水素原子がどのセルのどの位置に入り込むかを明確にしたことが特筆される。
- X線回折、陽電子消滅、固体 NMR の3つの測定技術において、各々のその場観察を実施するという、世界初の試みは高く評価される。また、陽電



子消滅法においては、合金の結晶中の格子欠陥を初めて同定する等の画期的な成果を収めた。

- 構造解析、反応機構解析により水素吸蔵に伴う結晶構造変化や局所構造変化と水素化特性の関係を確認し、合金材料の構造等が水素化特性に効果を与える要素を示すことができ、それにより新たな研究開発指針を示すことができた。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- 成果の学術的な価値は、世界トップレベルであるのは言うまでもないが、一方でこの金属系材料の水素吸蔵量を、どのようなアプローチで実用化レベルまで持って行くかについては、見えてこない。
- 水素貯蔵材料の反応速度という非平衡反応の速度は、物質中の水素拡散速度よりも使用される環境に依存した表面状態に最も影響されることは周知の事実である。したがって研究の指針の中にある「反応速度の向上」には、現実の使用条件を考慮した表面・界面の追及、また微粉体の熱伝導に関わる研究課題も同時に考慮されるべきである。実用化が十分にイメージされていなかった結果であると思われる。報告では「実用化の見通し」で、車載用タンクの紹介があったが、高圧水素ガス条件下であっても、不純ガス、表面状態変化、熱伝導は水素反応速度に大きく影響する要因である。今後の展開の可能性があるならば、こういった実用化イメージを十分に考慮した成果に関する丁寧な説明も必要である。
- V系合金の死蔵水素の現象は、新規に開発された空孔解析技術によって理解が深まったが、**lower hydride** の安定性が高すぎるという材料固有の性質が主因であることを改めて確認したという皮肉な結果になった。死蔵水素を減らすための方法論に直接的には結びつかないのではないかと。空孔解析の結果に基づいてサイクル特性向上のための指針が提案されていること自身の意義は認められるが、最大関心事である死蔵水素低減策が量的考察に基づいて示されていない点に改善を求めたい。
- Li、Mg、Alなどの軽金属を含有する合金系水素化物の研究を、非金属グループと連携してさらに強力に推進したほうが良かった。また、材料物性グループとの連携においては、超高压合成を積極的に取り入れるなどして、開発指針の例証にまで進んでほしかった。
- 様々な合金についての解析を実施されており、特段問題点ではありませんが、更にもその含有物質割合の違いにより詳細な解析が成されれば、また新たな発見があるのではないかと期待する。
- 材料への水素の導入や放出の特性は、材料の表面付近（表層）の構造やこ

の領域での水素原子の存在状態が関与する。確立した構造解析の手法のこの領域へ適用を考える必要がある。

- 積層構造を持つ金属間化合物の水素吸放出において、表面から吸収放出される過程の解析が行われていないのが問題である。

(今後に対する提言) 〈その他の意見〉

- ・ 開発指針として構造設計、安定性制御、繰り返し特性等、いくつかの提案がなされているが、実用化に向けてどのパス（あるいは組み合わせ）が現実的な解となり得るのか、今一度絞り込みが必要ではないだろうか。
- ・ 提案されている開発指針が一般性のあるものかどうかを検証する必要がある。
- ・ 空孔を動かすことによってサイクル特性が向上するのなら、温度を高くしなくても空孔が動きやすくなるような局所環境を、例えば異種元素の添加によって実現させることを考えてはどうか。
- ・ 積層構造を持つ金属間化合物の水素吸蔵メカニズムを解明したことを生かして、状態図で確認された合金の枠を超えて、人工格子合金や金属クラスターなどの設計に進んでほしい。
- ・ 民間の研究機関との連携により、実用化イメージに近い形で研究開発を推進しており、今後更にこれら機関との連携を強化した研究開発の推進に期待している。
- ・ 確立された各種の構造・欠陥解析法を駆使して、今後の新材料開発に役立てるべきである。
- ・ 研究結果は学術的には面白いが、実用性は未知数であると思われる。

## 2. 2 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

ナノ複合化水素貯蔵材料の作製、解析、その場分析を総合的に研究し、新しい知見を得た。TEMにより、水素放出を *in situ* に観察することにも成功している。また、独自の低温複合化技術で、アンモニアボランと水素化アルミのナノ複合化により、理論的にはシステムとして 7.5%を超える高い水素貯蔵性能を有することを見出し、脱水素特性の改善だけでなく再生の可能性を示せたことは非常に興味深い。水素貯蔵材料としての今後を期待させる。

しかしながら、これらは全て基礎研究成果であり、開発された水素貯蔵材料を燃料電池自動車に搭載したらどういシステムになるのか、この成果が実用に供する材料になるのか、あるいは実用化に供するならば、どのような条件、装置が要求されるのか、こういった具体的な成果の整理が不足している。研究者だけの視点だけではなく、ユーザーである企業側の視点からも可能性を具体的成果として示し、実用化への課題を明確にして指針の中に盛り込んでほしい。国内の産学の専門家を巻き込み今後の開発指針を整理して行くことが必要である。

### 〈肯定的意見〉

- ナノ複合化水素貯蔵材料の作製、解析、その場分析を総合的に研究し、新しい知見を得ることに成功していることは高く評価できる。水素化物の安定性を熱力学的に明らかにし、TEMによるその場観察で水素化物からの水素放出を観察することに成功していることも高く評価できる。またアンモニアボランと水素化アルミのナノ複合化により、車載搭載への可能性に到達した成果は高く評価できる。
- ナノ複合化によるアンモニアボランの脱水素特性の改善だけでなく、アンモニアボランの再生の可能性を示せたことは非常に興味深い。水素貯蔵材料としての今後を期待させる。
- 非金属系水素貯蔵材料については、水素化物のナノ複合化というアプローチにより、今回、アンモニアボラン、水素化アルミニウム等の材料において、理論的にはシステムとして 7.5%を超える高い水素貯蔵性能を有することを見出したのは高く評価される。
- アンモニアボランの再生に機敏に取り組んで国際競争に伍している点は良い。また、アンモニアボランからの水素放出に関しても、独自の低温複合化技術で利用可能水素量を高めた点が良い。
- 水素の吸蔵放出の際のエントロピー変化は、気相の水素分子と固相の水素原子とのエントロピー差でほぼ決まるため、この値を任意の値に制御するのは困難とされてきたが、本プロジェクトにおいて、水素化アルミニウム

のナノ複合化によってエントロピー変化の制御ができたと報告されている。事実を確認するためのデータが開示されていないため正当な評価は不可能であるが、そのエントロピー変化の制御の範囲が 20%程度に及ぶのであれば、新規な水素貯蔵材料を開発できる可能性が大きい。

- 水素化物のナノ複合材料の種々の試料を作製し、それらの水素貯蔵時の組織変化、構造変化等々の解析を行い、ナノ化することによる水素化・脱水素化への効果、構造安定性の制御技術としての利用等々、有効な指針を示すことができ大きな成果を得られている。
- 軽元素水素化物を利用した水素貯蔵材料の作成は、燃料電池自動車への搭載を考えると、実現すべき材料である。アンモニアボランや水素化アルミニウムを用いたナノ複合化の手法による水素貯蔵材料の性能改良は大きな成果であり、評価できる。
- アンモニアボラン等の非金属系材料による水素吸放出の研究成果は興味深い。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- 上記は全て基礎研究成果である。この成果が実用に供する材料になるのか、あるいは実用化に供するならば、どのような条件、装置が要求されるのか、こういった具体的な成果の整理が不足している。「FCV 車載が見通せる」というならば、研究者だけの視点だけではなく、ユーザーである企業側の視点からも可能性を具体的成果として示すべきである。
- 開発された水素貯蔵材料を燃料電池自動車に搭載したらどういったシステムになるのか、考察が不足しているように見える。たとえばアンモニアボランなら、どこでどのように再生させるのか。DOE のようにスラリー化やイオン液体複合化も視野に入れるのかどうか。ユーザーである自動車メーカーがシステム化の部分を担当するという分業になっているとしても、材料開発者がプロジェクト内で売り込みをかけ、完成イメージを共有するのが良いのではないか。
- 材料としてのポテンシャルを示すことは可能だが、実用材料として本当に使える材料になり得るのかについては判断が難しい。実用化への課題を明確にして指針の中に盛り込んでほしい。
- 基本計画に「水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立」という期待が示されているということは、定置式水素貯蔵のための材料開発も除外されず、 $MgH_2$  の脱水素化反応のその場 TEM 観察も興味深い成果を挙げていると言えるが、燃料電池自動車の実用化・普及のための材料開発がより重要であるとすれば、マグネシウムベース材料からの水素放出の低温化こそ

が重要課題となる。将来の水素貯蔵材料容器として構想されている、「重量 70 kg 以下、容積 70 L 以下、コスト 10 万円以下」に対して、どのマグネシウムベース材料なら利用できる可能性が残っているかを明らかにして、その材料に特化した解析を行うべきではないか。

- 本グループ成果には、表面酸化物と金属の界面に水素が集中して存在することを示したという報告があるが、これは酸化物結晶と金属結晶の非整合的な界面に水素原子が集中的にトラップされる現象として遷移系金属などでは従来からよく知られている現象であり、新知見とはいえない。ただし、その場観察の手法確立は評価できる。
- アンモニアボランの再生に関わる研究は、米国ロスアラモス国立研究所への共同研究という形で実施されたということだが、共同研究先の役割、研究成果への寄与の割合が明確でなく、より詳細に報告すべきであった。今後、我が国の独自性を出してもらいたい。
- ナノ複合材料の吸蔵・放出サイクルの繰り返し実施による耐久性確認、その見通しを示して欲しい。
- 更なる改良が望まれる。

(今後に対する提言) 〈その他の意見〉

- ・ 吸蔵ポテンシャルを有する材料ではあるが、出口が見えにくいという課題を抱えている。国内の産学の専門家を巻き込み今後の開発指針を整理して行くことが必要ではないか。
- ・ 電解チャージは超高压水素下合成とならぶ極限的な水素化手法であり、整備すべきものであるが、プロジェクト内で横の連携が無いのが残念だった。電解チャージの取り組みを  $\text{AlH}_3$  合成のみにとどめず、たとえば材料物性グループと共通の水素化物を構想して、これを超高压合成と電解チャージの両方から攻めるといったやりかたで新材料を開発してはどうか。
- ・ アンモニアボランと水素化アルミニウムによるナノ複合材料は水素貯蔵システムとして 7.5mass% 以上を満足しており、ぜひとも早期の試作タンクによる性能評価試験への取り組みをお願いしたい。また、新たなナノ複合化による性能改良を大いに期待する。
- ・ アンモニアボラン再生反応の効率ならびに選択性（完全に元に戻るか）の評価ならびに水素放出ー吸蔵サイクルの性能評価が必要である。
- ・ 複数の特許出願が行われており、さらなる研究開発の実施により実用化を期待したい。
- ・ その場 TEM 観察は今後の材料開発に生かしてほしい。

## 2. 3 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基礎研究

ナノメートルのサイズで水素原子位置も含めた局所構造を決定できる本研究で開発された中性子全散乱装置および中性子全散乱法を用いた解析手法は非常に優れた手段である。特に短時間で測定できる NOVA を用いた手法の確立と成果は、今後の新規材料開発に重要な役割を果たしうる。今までは全く不可能であった表面構造の解析も可能であることが示されている。今後の本格運用により革新的な構造解析や水素吸蔵に係るメカニズムの解明等、水素貯蔵材料開発に大きな威力を発揮すると期待する。

しかし、装置の性能評価のために行った実験は、重水素化した試料の測定が中心になっている。水素の試料について、どの程度の測定が可能であるかを明らかにする必要がある。

一方、測定環境の整備が行われ装置運用はこれからという状態である。これから多種多様な材料研究にも適用させ、世界に向けた成果発信が求められる。

また、この規模の装置の運用には、メンテナンスも含めて莫大な費用がかかる。今後の分析対象については関係者で相互に連携して、費用対効果の観点から効率的かつ現実的な運用に努めていただきたい。

### 〈肯定的意見〉

- 物質中の水素原子の位置を特定し、水素と材料構成原子との相互作用、水素反応前後の構造変化を調べる上で、本研究で開発された中性子全散乱装置および中性子全散乱法を用いた解析手法は非常に優れた手段である。特に短時間で測定できる NOVA を用いた手法の確立と成果は、今後の新規材料開発に重要な役割を果たしうることを示しており、高く評価できる。
- 中性子全散乱法による観測でナノメートルのサイズで水素原子位置も含めた局所構造を決定できる装置の開発・設置を行った。この装置により、水素-水素関連の観測や乱れた構造を持つ水素化物の構造解析が行えることが示された。また、今までは全く不可能であった表面構造の解析も可能であることが示されている。この装置の利用により、水素貯蔵材料の正確な評価や水素の吸収・放出過程の解明が可能になると期待される。
- 水素貯蔵材料の構造解析に威力を発揮できる中性子全散乱装置の建設と性能実証を完了したことは高く評価される。今後の本格運用により革新的な構造解析や水素吸蔵に係るメカニズムの解明等、飛躍的な成果が期待できる。
- J-PARC に高強度中性子全散乱装置を開発、建設し世界トップレベルの性能を有することを実証し、それにより、貯蔵材料内での水素の存在状態を明らかにすることが可能となった。また、液体やアモルファスの構造解析

も可能となり今後の水素貯蔵材料開発に大きな威力を発揮するものと期待する。

- 中性子全散乱装置(NOVA)の整備は、今後の研究開発に役立つことが期待される。初期実験結果で水素位置精密測定が試みられた点は評価できる。
- *in situ* 中性子全散乱測定－PDF解析をPC曲線の測定と同時に行えるようになったのは、おそらく世界最高レベルである。
- NOVAの性能やこれを用いて何ができるかについては本事業で検証できたと思うので、今後に期待したい。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- この規模の装置の運用には、メンテナンスも含めて莫大な費用がかかるものと思われる。今後の分析対象については関係者で相互に連携して、費用対効果の観点から効率的かつ現実的な運用に努めていただきたい。
- 装置運用はこれからという状態であり、測定環境の整備が行われたという結果である。これから多種多様な材料研究にも適用させ、世界に向けた成果発信が求められる。
- 装置の性能評価のために行った実験は、重水素化した試料の測定が中心になっている。水素の試料について、どの程度の測定が可能であるかを明らかにする必要がある。
- 材料開発のための指針が提出されていない。基本計画によれば「中性子散乱法を確立する」のが目標であるため、指針なしでも非難される筋合いではないが、指針提供を他のグループに任せていては、お手伝い研究になる可能性がある。たとえば、この構造が見えれば良い水素貯蔵材料になる、ということも指針といえる。「基本原理」にとらわれず、ノウハウレベルの成果も発信してほしかった。
- 水素貯蔵材料の構造解析データと水素吸蔵・放出等の材料特性データとの相関をより明確にすることで、更に方向性のはっきりとした材料開発を推進できることと考える。
- 地震の影響により、実験研究の成果における完成度が低いように思われる。

#### 〈今後に対する提言〉〈その他の意見〉

- ・ 開発された本装置と手法を利用して、これまで得られなかった水素－水素相互作用、水素と貯蔵物質原子との相互作用、また表面構造の解析など、今後期待でき、生かすべき成果である。
- ・ 水素の空間配置を決定する重要な手法が確立された今、その配置の安定性

を実験と理論の両面から求めて対応付けをはかるとともに、実用上有望な空間配置を設計してそれを実現させる材料創製技術の開発につなげてほしい。

- NOVA の整備は水素貯蔵材料の開発以外、例えば今後の新エネルギー分野での機能性材料開発に大きく寄与するものと思われる。より良い活用の方法を検討すべきである。
- このような画期的な特殊設備の運用については、幅広く有識者の意見を集め、国家全体としての有効な活用法の議論を展開してはどうか。
- 水素を重水素に置き換えることによって、材料の性質に大きな変化が生じる場合がある。同位体効果が水素貯蔵材料にどのように現れるかを調べる必要がある。
- 多額の予算がつぎ込まれているので、産官学との共同研究をしやすいなど、有効活用していただきたい。
- 今後の実験研究の推進を期待したい。



## 2. 4 水素と材料の相互作用の実験的解明

SPring-8 に高圧水素仕様および *in situ* 測定手法を適切に持ち込み、Al の水素化を中心に高温・高圧でのその場観察手法を確立し、酸化被膜に関する反応機構、構造解析など、新たな情報が得られた。また、数万気圧の超高圧力下で高水素貯蔵材料の探索を行い、高密度高圧下での直接反応によるアルミニウム水素化合成の成功、Li を B 成分とする  $AB_5$  型合金が超高圧で合成され、水素放出温度が LiH よりも遥かに低温で起るようになったことが特筆される。

一方、実用化に向けて大きなポテンシャルをもつ新規材料の創製に関する成果はでていない。局所的な解析の重要性は認められるが、その成果を出口イメージに具体的にどのようなにつなげようとするのか不明確である。指針として示された、「異種金属置換による新規アルミニウム系水素化物」は、ほとんど何も言っていないに等しい。材料物性の立場からの踏み込みが一步も二歩も不足している。高温高圧合成チーム以外の各チームの最終目標を「〇〇の知見を得る」という形に設定した適否を含めて、マネジメントの検証が必要である。また、特許出願件数が 1 件と少なく、知的財産戦略についても検討が必要である。

今後、開発した先端計測技術が有効であることを、既に開発されている実用的材料の評価で示すとともに、企業がこの技術を容易に利用できる体制の構築が求められる。

### 〈肯定的意見〉

- 世界で注目されている Al の水素化、酸化被膜に関する反応機構、構造解析、その場観察など、新たな情報が得られたことは評価できる。
- Li を B 成分とする  $AB_5$  型合金が超高圧で合成され、水素放出温度が LiH よりも遥かに低温で起るようになったことが特筆される。
- SPring-8 に高圧水素仕様および *in situ* 測定手法を適切に持ち込み、世界最高水準の解析ができるようになった。
- アルミニウムハイドライドを中心に高温・高圧でのその場観察手法を確立し、水素供給パスによる水素化挙動解明等の成果は、高く評価できる。
- 高密度高圧下での直接反応によるアルミニウム水素化合成の成功は評価できる。
- 放射光測定技術を中心にした先端計測技術を開発し、モデル物質を用いてその技術の有効性を示した。また、数万気圧の超高圧力下で高水素貯蔵材料の探索を行い、新規水素吸蔵材料の合成に成功する等、多くの成果を得ており、評価できる。
- Al の水素化反応と水素化過程の解明により、水素化反応における水素供給パスの導入で内部まで水素化することに成功する等 Al 基材料の反応速

度および水素化効率向上のための指針を得る等の成果をあげている。

- $\text{AlH}_3$  や  $\text{EuH}_{2+x}$  のように GPa という超高压でしか安定に存在できない水素化物の合成ならびに放射光を利用した物性評価法による水素化過程の解明等、非常に有用な成果が得られている。
- 放射光を利用した水素化・脱水素反応のその場観察手法の確立についても画期的な成果である。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- 中間評価後にグループに加わった高温高压合成のチームが顕著な成果を挙げた一方で、先端計測手法のチームは設備整備に終始した観がある。高温高压合成チーム以外の各チームの最終目標を「〇〇の知見を得る」という形に設定したことの適否を含めて、とくに先端計測手法を担当したチームが水素貯蔵材料の開発指針をどのように提供しようとしていたのか、マネジメントの検証が必要である。
- 「水素貯蔵材料の基本原理」の解明を行うのであれば、水素化アルミニウムを高圧化で合成した後も多様なアルミニウム合金を次々と水素化して比較研究する中から解に至るのが自然の成り行きと考えられたが、これに関しては一部を除いて成果報告には含まれていない。事業終了時に産業界へ提供する指針として示された、「異種金属置換による新規アルミニウム系水素化物」というものは、ほとんど何も言っていないに等しい。「異種金属」がチタンを意味するのなら、原子半径が同じということに意味があるのかどうか、「異種金属」がガリウムを意味するのなら、単体としての融点が合金化後の局所構造にどう影響するのか、こういった材料物性の立場からの踏み込みが一步も二歩も不足している。「異種金属」としてマグネシウムを想定するのなら、40 年余にわたって行われてきた数々の Mg-Al 系合金に関する先行研究のどこが超高压合成で大きく変わるのか、ポイントを示してほしかった。
- 水素と材料の相互作用という視点から、いろいろな手法による研究成果が羅列されているが、実用化をイメージした際に必要な情報という視点から見ると、新しい知見は何なのか明確ではない。実用化に向けて大きなポテンシャルをもつ新規材料の創製に関する成果はでていない。局所的な解析の重要性は認められるが、その成果を出口イメージに具体的にどのようにつなげようとするのか不明確である。例えば、希土類元素が二水素化物、三水素化物相を形成することはよく知られている。LaH 相、EuH<sub>3</sub> 相について同定を正確に行ったことは状態図や結晶学という学問分野からは評価できるが、実用化という出口イメージとの関係性がみえない。本研究プ

プロジェクトが目指す実用化イメージをもっと意識した成果の展開との説明付けが必要である。

- 開発した先端計測技術がモデル物質以外の実用材料の評価にも有効であることを示すとともに、企業がこの技術を容易に利用できる体制の構築が求められる。
- 特許出願件数が1件と少なく、知的財産戦略について検討が必要である。
- 既に開発されている実用的材料の評価も積極的に実施することにより、提言された計測手法・技術の有効性を確認できると考える。
- アルミニウムハイドライド系であれば、今後どのような手段で実用的な材料に持って行くか等、本成果が実用面でどのような形で活用されて行くかについては、具体的なパスが示されておらず、非常に見えにくい。

(今後に対する提言)〈その他の意見〉

- ・ 実験事実に基づいた定量的な考えを推し進めるには、多大な労力・時間を要することになると思うが、従来あまり手をつけられていなかった環境下、例えば超高压下あるいは超低温下等での材料開発の可能性についても何等かの可能性を示していただきたいと期待する。
- ・ 実用を意識した目標値(水素貯蔵量、放出温度等)を満たす可能性のある新規化合物の設計を目指すことにより実用化イメージを明確化する方が良い。そのような化合物を合成するために超高压法をどう生かすかも課題であるように思う。
- ・ 多くのテーマがあり、難しいこととは思われるが、各研究機関が得意な技術を使って出した成果を寄せ集めてあり、まとめ上げると出口イメージとどのように関連するのかを明確にする必要がある。
- ・ Li-Ni-H系水素化物の合成に成功し水素放出温度を低温化させたことを突破口にして、超高压合成を使うとMgベースでどこまでの低温化が可能か、実験的に明らかにしてほしい。
- ・ 本当に使えるような材料となり得るか、有識者や民間企業サイドの意見も参考に出口戦略を議論してはどうか。
- ・ 実用化に向けた、より一層の研究開発が望まれる。

## 2. 5 計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究

計算科学的手法により、これまでに得られている実験データや知見を再整理し、多くの研究成果を利用できる可能性をもっている。カーボン系材料、非金属系の分子結合状態の計算など、実験グループとの協力によって、水素貯蔵のメカニズム解明における計算科学的手法の有効性が示され、新規材料開発へと繋がる可能性をもっていると考えられる。

しかしながら、計算科学法が興味深いポテンシャルをもっている半面、現状では本手法の有効性は十分に確立できていない印象がある。異常な現象を異常な計算で終わりにするのではなく、徹底的に現象解明していく姿勢が望まれる。計算結果で得られた予測を実験によって補完し、計算手法の信頼性、より精度向上を図ることが重要であるが、実際に実験を行い検証するという重要な部分について、効果的な体制で連携が十分に取れていたか不明である。

### 〈肯定的意見〉

- 計算科学的手法により、これまでに得られている実験データや知見を再整理し、また新たな現象を見出しうる可能性も示され、多くの研究成果を利用できる可能性をもっている。例えば、ナノ構造化材料中の水素拡散機構と構造変化の推定を行い、また水素貯蔵材料の統計熱力学的アプローチによる貯蔵量増大の指針を与え、カーボン系材料、非金属系の分子結合状態の計算など、得られている実験データをベースに新規材料開発へと繋がる可能性をもっていると考えられる。
- 炭素系材料を用いた、水素貯蔵のメカニズム解明における計算科学的手法の有効性が示されたことは評価できる。
- 電子状態の第一原理計算や古典分子動力学法により、貯蔵特性の評価や材料の水素化の動的な振舞いの解明を行い、いくつかの注目すべき結果を得た。また、実験グループとの協力によって、計算で得られた効果を実験結果と比較し、計算結果の妥当性の評価や実験で観測された現象の機構解明を行っている。また、新規貯蔵材料の提案も行っており、計算手法の有用性を示している。
- 計算により各種水素貯蔵材料の特性評価を行い、それをベースに貯蔵特性向上の指針を提言されており、非常に有益な情報であると考えられる。水素吸蔵材料量の開発に向けては貯蔵量や温度速度、耐久性等々様々な課題があるが、これらを計算科学的手法により水素貯蔵特性の推算と貯蔵メカニズムの解明ができ、開発速度を加速するものと期待できる。
- 水素貯蔵材料として多様なものが考えられる、そしてそれが計算科学的に

現象解明できる、ということを示すことにより、実験化学的に材料開発を続けている研究者にインスピレーションを与えることができた。

- 本テーマは、水素吸蔵材料の新規な提案に結びつく重要な手段と位置づけられる。とくに ZTC+Pt 系の材料で予測された貯蔵量の増大が、実験的にも一定の検証ができたことは注目に値する成果である。
- 既存の結果の計算科学的な理解だけでなく、計算科学的な予測を新たな材料設計に生かしている。

#### 〈問題点・改善すべき点〉

- 計算科学法が興味深いポテンシャルをもっている半面、評価委員会で報告された ZTC+スピルオーバー水素による貯蔵量増大データは「アピール値」であるという中途半端な事後評価委員会口頭発表時における回答から判断すると、本手法の信頼性が大きく問われる。各種貯蔵材料の高性能化指針として提案しているが、現状では本手法の有効性は十分に確立できているとはいえない印象がある。
- ZTC は室温付近で異常に多くの量の水素を収着するため、その収着機構を理論的に解明することは重要な課題であるが、計算科学で得られた吸着エネルギーの曲率依存には量的な問題がある。物理吸着にしては吸着エネルギーが 2 桁近く大きい。異常な現象を異常な計算で終わりにするのではなく、曲率を実験的に変えて理論と照合したり、物理吸着以外の可能性を  $H_2$ - $D_2$  交換反応で追究したり、徹底的に現象解明していく姿勢がほしかった。
- 計算科学で得られた指針を、実際に実験を行い検証するという重要な部分について、効果的な体制で連携も十分に取れているのかどうか、見えにくい。
- 水素の問題では、水素原子の量子効果と水素と近傍原子との相互作用によって生じる近傍原子の変位の効果を適切に取り入れることが必要である。水素が占有するサイトの近傍原子の変位とそこでの水素の零点振動エネルギーの効果を取り入れているが、この扱いだけでは水素の拡散の活性化エネルギーを正しく求めるには十分でない。鞍点 (saddle point) でのまわりの原子の変位によるエネルギー変化とそこでの零点振動エネルギーの効果を取り入れる等が必要となる。水素原子の量子性を取り入れた計算コードの開発が望まれる。
- 本研究開発では、第一原理計算、分子動力学計算等がベースとされているが、他の科学的計算手法についての取捨選択もふくめた整理が必要と考える。

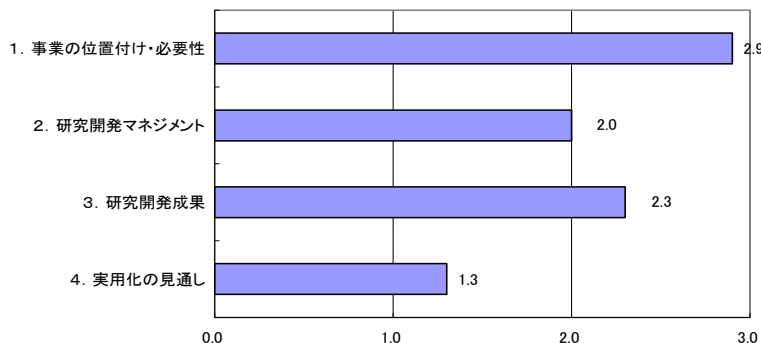
- クラスレートのヘルプガスについて新規な貯蔵材料を探索する前に、THFクラスレートのような解明済みの系に理論を適用して、まずは理論の信頼性の確認から始めるべきである。
- データ処理の精度が不十分である。つねに、実験と比較検討を心がけてもらいたい。
- 知的財産戦略が脆弱と感じられる。

(今後に対する提言) 〈その他の意見〉

- ・ 計算結果で得られた予測を実験によって補完し、計算手法の信頼性、より精度向上を図ることが重要である。計算手法の真の確立までは時間を要すると推測するが、この手法が信頼、確立されることが開発速度加速につながると期待する。
- ・ ZTC+Pt 等の材料系が実際に有望で使えそうなものかどうか、ぜひ真剣に関係者で議論し、実用化への一歩となるような次のフェーズに進んでほしい。
- ・ 計算科学では実際のデータと整合性をもった興味深い結果も出ており、成果がどこまで工学に適用できるのか見極める必要がある。
- ・ 積極的な特許出願が望まれる。

・ 3. 評点結果

3. 1 プロジェクト全体



平均値

評価項目	平均値	素点 (注)						
		A	A	A	A	A	A	B
1. 事業の位置付け・必要性について	2.9	A	A	A	A	A	A	B
2. 研究開発マネジメントについて	2.0	A	A	B	B	C	C	B
3. 研究開発成果について	2.3	A	A	A	B	B	B	C
4. 実用化の見通しについて	1.3	C	C	B	A	C	D	C

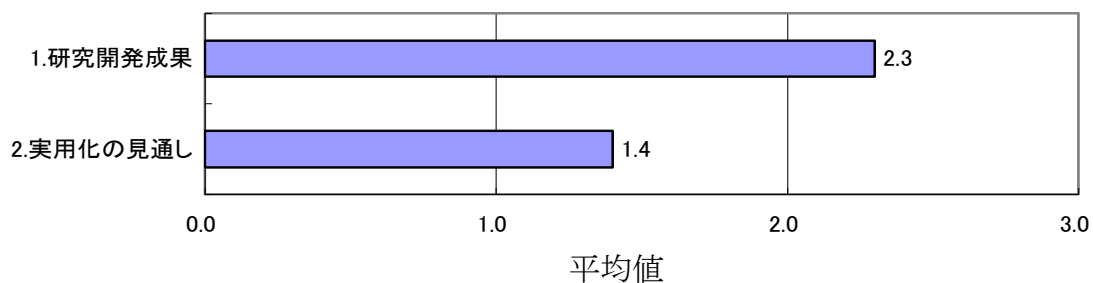
(注) A=3, B=2, C=1, D=0 として事務局が数値に換算し、平均値を算出。

〈判定基準〉

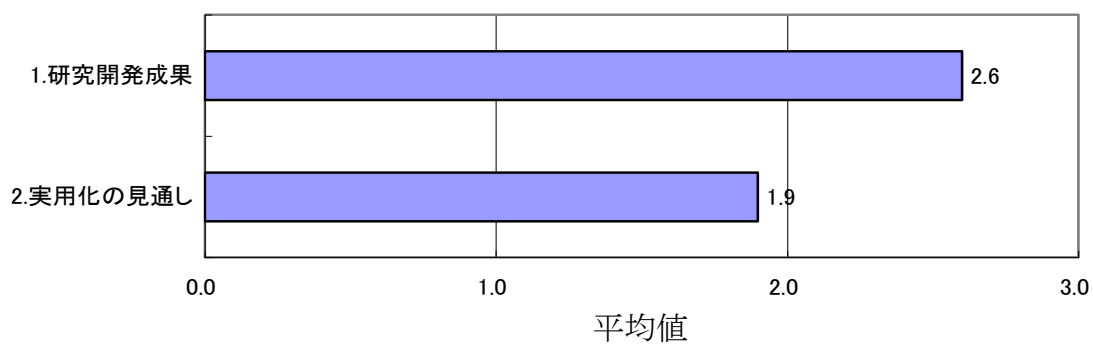
1. 事業の位置付け・必要性について	3. 研究開発成果について
・非常に重要 →A	・非常によい →A
・重要 →B	・よい →B
・概ね妥当 →C	・概ね妥当 →C
・妥当性がない、又は失われた →D	・妥当とはいえない →D
2. 研究開発マネジメントについて	4. 実用化の見通しについて
・非常によい →A	・明確 →A
・よい →B	・妥当 →B
・概ね適切 →C	・概ね妥当であるが、課題あり →C
・適切とはいえない →D	・見通しが不明 →D

### 3. 2 個別テーマ

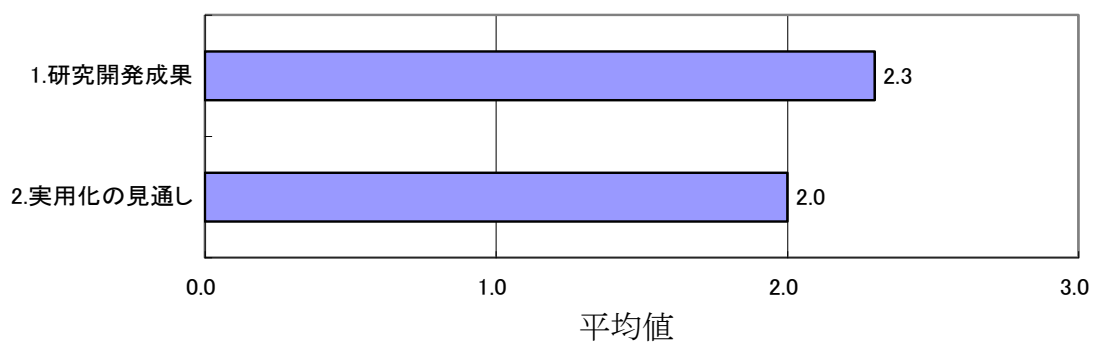
#### 3. 2. 1 金属系水素貯蔵材料の基礎研究



#### 3. 2. 2 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

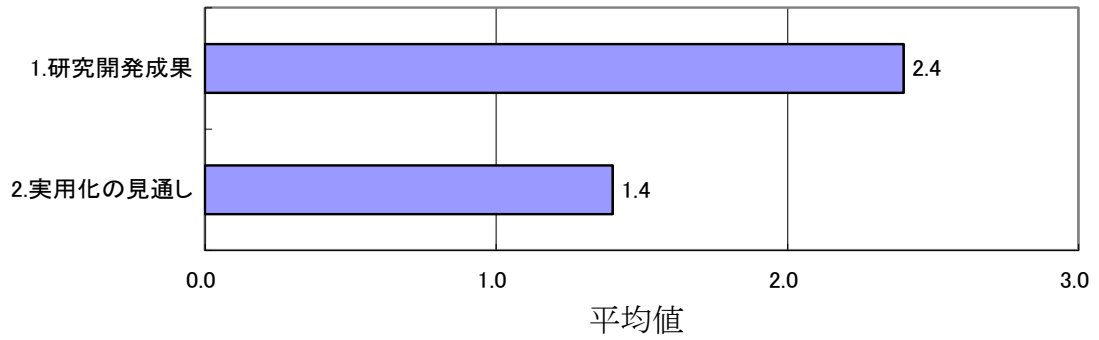


#### 3. 2. 3 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

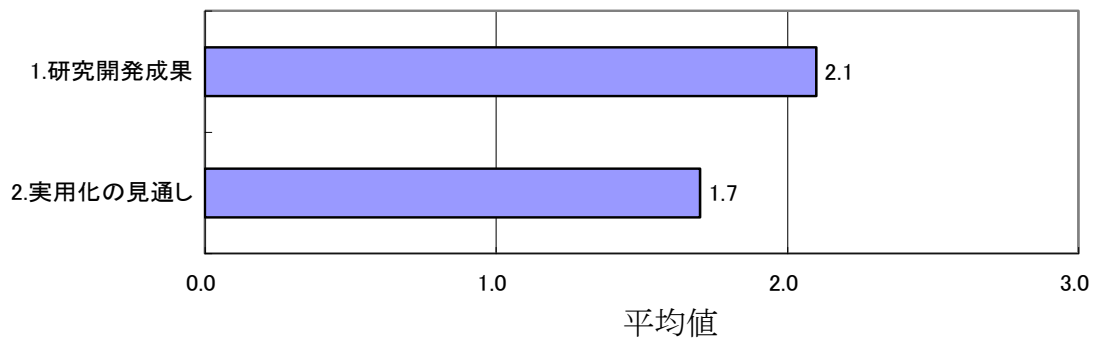




### 3. 2. 4 水素と材料の相互作用の実験的解明



### 3. 2. 5 計算化学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究



個別テーマ名と評価項目	平均値	素点 (注)							
3. 2. 1 金属系水素貯蔵材料の基礎研究									
1. 研究開発成果について	2.3	A	A	A	B	B	B	C	
2. 実用化の見通しについて	1.4	C	B	B	B	C	C	C	
3. 2. 2 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究									
1. 研究開発成果について	2.6	A	A	A	B	B	B	A	
2. 実用化の見通しについて	1.9	C	A	A	A	C	D	B	
3. 2. 3 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究									
1. 研究開発成果について	2.3	A	B	A	A	B	B	C	
2. 実用化の見通しについて	2.0	B	B	A	B	B	C	B	
3. 2. 4 水素と材料の相互作用の実験的解明									
1. 研究開発成果について	2.4	A	A	A	B	C	B	A	
2. 実用化の見通しについて	1.4	C	C	B	B	C	C	B	
3. 2. 5 計算化学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究									
1. 研究開発成果について	2.1	A	A	A	B	C	C	B	
2. 実用化の見通しについて	1.7	B	A	B	B	C	D	B	

(注) A=3, B=2, C=1, D=0 として事務局が数値に換算し、平均値を算出。

〈判定基準〉

1. 研究開発成果について	2. 実用化の見通しについて
・非常によい	→A ・明確
・よい	→B ・妥当
・概ね適切	→C ・概ね妥当であるが、課題あり
・適切とはいえない	→D ・見通しが不明

## 第2章 評価対象プロジェクト

## 1. 事業原簿

次ページより、当該事業の事業原簿を示す。

# 「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」

## 事業原簿(公開)

担当部	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー部
-----	------------------------------------

# 目次

## 概要

### プロジェクト用語集

#### I. 事業の位置付け・必要性について

1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性	I-(1)
1.1 NEDOが関与することの意義	I-(1)
【政策上の位置付け】	I-(1)
【研究開発政策上の位置付け】	I-(2)
【NEDO 事業としての妥当性】	I-(3)
【本事業に向けたNEDOの準備】	I-(5)
【NEDO 関与の意義】	I-(6)
1.2 実施の効果(費用対効果)	I-(6)
【経済効果】	I-(6)
【費用対効果】	I-(7)
【CO <sub>2</sub> 削減効果】	I-(7)
2. 事業の背景・目的・位置付け	I-(8)
2.1 事業の背景	I-(8)
【我が国におけるFCVの動向】	I-(8)
【我が国における水素貯蔵システム(タンク)の動向】	I-(11)
【海外における水素貯蔵システム(タンク)の動向】	I-(13)
【標準・規格・基準に係る状況】	I-(18)
2.2 事業の目的	I-(19)
2.3 事業の位置付け	I-(19)

#### II. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標	II-(1)
【事業全体の研究開発目標】	II-(1)
【研究開発項目毎の研究開発の目標】	II-(1)
2. 事業の計画内容	II-(3)
2.1 研究開発の内容	II-(3)
【研究開発の実施期間】	II-(3)
【研究開発予算】	II-(3)
【研究開発全体の計画内容】	II-(4)
【研究開発項目毎の計画内容】	II-(7)
2.2 研究開発の実施体制	II-(33)
2.3 研究の運営管理	II-(37)
2.4 研究開発の実用化に向けたマネジメントの妥当性	II-(43)
【実用化に向けたマネジメント】	II-(43)
【知財マネジメント】	II-(44)
【平成24年開始調査研究の検討】	II-(44)
3. 情勢変化への対応	II-(45)
【体制】	II-(45)
【加速財源】	II-(45)
4. 中間評価に対する対応	II-(47)
5. 評価に関する事項	II-(49)

### Ⅲ. 研究開発成果について

1. 事業全体の成果	Ⅲ 1-(1)
1.1 目標の達成度	Ⅲ 1-(1)
1.2 成果の意義	Ⅲ 1-(1)
1.3 知的財産等の取得	Ⅲ 1-(7)
1.4 成果の普及	Ⅲ 1-(8)
2. 研究開発項目毎の成果	Ⅲ 2.1-(1)
2.1 研究開発項目①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」	Ⅲ 2.1-(1)
【研究開発の概要】	Ⅲ 2.1-(2)
【中間目標】	Ⅲ 2.1-(2)
【最終目標】	Ⅲ 2.1-(2)
【本研究開発の構成】	Ⅲ 2.1-(2)
【成果の概要】	Ⅲ 2.1-(3)
【これまでの成果】	Ⅲ 2.1-(5)
2.1.1 結晶構造および局所構造の解析..(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)	
2.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)	
2.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析.....(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)	
2.1.4 水素貯蔵材料の研究動向および先端的測定手法に関する調査..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)	
2.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門－再委託 米国ロスアラモス国立研究所)	
2.1.6 豊田中央研究所との共同実施..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門 －共同実施 豊田中央研究所)	
2.1.7 微細構造および欠陥構造の解析..... (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門－再委託 九州大学)	
【成果の意義】	Ⅲ 2.1-(59)
2.2 研究開発項目②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」	Ⅲ 2.2-(1)
【研究開発の概要】	Ⅲ 2.2-(1)
【中間目標】	Ⅲ 2.2-(1)
【最終目標】	Ⅲ 2.2-(1)
【本研究開発の構成】	Ⅲ 2.2-(1)
【成果の概要】	Ⅲ 2.2-(2)
【これまでの成果】	Ⅲ 2.2-(4)
2.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析..... (広島大学 先進機能物質研究センター)	
2.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析..... (北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料学研究室)	
2.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の創製と反応機構解析..... (上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)	
【成果の意義】	Ⅲ 2.2-(48)
2.3 研究開発項目③「水素と材料の相互作用の実験的解明」	Ⅲ 2.3-(1)
【研究開発の概要】	Ⅲ 2.3-(1)
【中間目標】	Ⅲ 2.3-(1)
【最終目標】	Ⅲ 2.3-(1)
【本研究開発の構成】	Ⅲ 2.3-(1)
【成果の概要】	Ⅲ 2.3-(2)
【これまでの成果】	Ⅲ 2.3-(4)
2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究.....(日本原子力研究開発機構)	

2.3.2	水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究	
2.3.2.1	表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究.....	(日本原子力研究開発機構)
2.3.2.2	水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析.....	(兵庫県立大学)
2.3.2.3	水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析.....	(神戸大学)
2.3.2.4	水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究.....	(大阪大学)
2.3.3	水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究	
2.3.3.1	水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究.....	(日本原子力研究開発機構)
2.3.3.2	水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究.....	(高輝度光科学研究センター)
2.3.4	水素貯蔵材料の電子物性の研究	
2.3.4.1	硬X線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究.....	(広島大学 理学研究科)
2.3.4.2	放射光分光法による電子構造と磁性の研究.....	(日本原子力研究開発機構)
2.3.5	水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究	
2.3.5.1	水素吸蔵合金の超高压環境下の電気的・磁気的研究.....	(大阪大学)
2.3.5.2	高压力下の光スペクトロスコープによる金属水素化物の光電子物性の研究.....	(岐阜大学)
2.3.6	水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解析.....	(東北大学 大学院工学研究科)
2.3.7	超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究.....	
2.3.7.1	超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究.....	(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室)
2.3.7.2	超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究.....	(再委託 産業技術総合研究所)
	【成果の意義】.....	Ⅲ 2.3-(201)
2.4	研究開発項目④「計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価 とメカニズム解明に関する研究」.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【研究開発の概要】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【中間目標】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【最終目標】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【本研究開発の構成】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【成果の概要】.....	Ⅲ 2.4-(1)
	【これまでの成果】.....	Ⅲ 2.4-(4)
2.4.1	第一原理計算に基づく水素貯蔵材料の特性評価に関する研究.....	(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)
2.4.2	水素貯蔵メカニズムに関する分子動力学的研究.....	(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)
2.4.3	水素貯蔵材料の構造安定性に関する分子動力学的研究.....	(物質・材料研究機構)
2.4.4	新規水素貯蔵材料のシミュレーション探索研究.....	(東北大学 金属材料研究所)
2.4.5	水素貯蔵物質の電子状態と動的挙動解析.....	(広島大学大学院 総合科学研究所)
2.4.6	ゼオライト鋳型炭素をモデル物質とするスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明.....	(東北大学 多元物質科学研究所)
2.4.7	非金属系水素貯蔵物質の電子状態と構造安定性.....	(大阪大学産業科学研究所)
	【成果の意義】.....	Ⅲ 2.4-(57)
2.5	研究開発項目⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」... Ⅲ 2.5-(1)	
	【研究開発の概要】.....	Ⅲ 2.5-(1)
	【中間目標】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【最終目標】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【本研究開発の構成】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【成果の概要】.....	Ⅲ 2.5-(2)
	【これまでの成果】.....	Ⅲ 2.5-(3)
2.5.1	中性子検出器システムの開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)



2.5.2 中性子ビーム制御デバイスの研究開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.3 全散乱装置の研究開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.4 放射線安全設備の開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.5 装置制御・データ解析ソフトウェアの研究開発.....	(高エネルギー加速器研究機構)
2.5.6 水素貯蔵材料の構造研究.....	(高エネルギー加速器研究機構)
【成果の意義】.....	Ⅲ 2.5-(45)

IV. 実用化の見通しについて.....	IV-(1)
1. 成果の実用化について.....	IV-(1)
2. 波及効果.....	IV-(3)

(添付資料)

- ・プログラム基本計画 : エネルギーイノベーションプログラム基本計画
- ・プロジェクト基本計画 : 水素貯蔵材料先端基盤研究事業基本計画
- ・技術戦略マップ(分野別技術ロードマップ)
- ・事前評価関連資料(事前評価書、パブリックコメント募集の結果)
- ・水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO☆STAR)活動記録
- ・特許・論文・発表・プレスリリース・受賞・その他リスト

概要

最終更新日 平成24年5月30日

プログラム (又は施策)名	エネルギーイノベーションプログラム						
プロジェクト名	水素貯蔵材料先端基盤研究事業	プロジェクト番号	P07002				
担当推進部/担当者	新エネルギー部 担当者氏名：細井敬、橋本秀昭、藤井千弘 (H24年2月) 新エネルギー部 担当者氏名：細井敬、中山博之、藤井千弘 (H23年1月～) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：青塚聡、中山博之 (H22年4月～) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：青塚聡、山本祐義 (H20年4月～) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：玉生良孝、青塚聡 (H20年1月～H20年3月) 燃料電池・水素技術開発部 担当者氏名：玉生良孝、山下隆志 (H19年6月～H19年12月)						
0. 事業の概要	燃料電池自動車の実用化に向けて重要となる水素貯蔵材料の開発のために、各種実験的検証と計算科学的検証を多角的・融合的に実施することにより、水素貯蔵の基本原理の解明、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにして、開発指針を産業界へ提供することを目指す。						
I. 事業の位置付け・必要性について	本事業は、新エネルギー技術の開発等によってエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO <sub>2</sub> )等地球環境問題の解決、新規産業・雇用の創出、水素エネルギー社会の実現等を図ることを目的とする「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施する。 現在、燃料電池自動車に大量の水素をより安全・簡便・効率かつ低コストに輸送・貯蔵するための技術として「水素貯蔵材料(水素を吸蔵することが可能な合金等)」が注目を浴びているが、実用化・普及のためには水素吸蔵能力の大幅な性能向上が必要とされている。 このような情勢を踏まえ、本事業では各種実験的検証と計算科学的検証を多角的・融合的に実施することにより、水素貯蔵の基本原理の解明、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにして、開発指針を産業界へ提供することを目指す。 そして、本事業により得られた成果を水素貯蔵材料の開発指針として産業界に提供することにより、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を促進すること及び将来の燃料電池自動車の実用化・普及を図ることが期待できることから、本事業の必要性は高い。						
II. 研究開発マネジメントについて							
事業の目標	水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を実施して、高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。						
事業の計画内容	主な実施事項	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	
	金属系材料の基礎研究	結晶構造等解析手法開発			▽金属系評価手法確立		
						材料評価による指針▽	
	非金属材料の基礎研究	ナノ構造材料解析手法開発			▽非金属系評価手法確立		
						材料評価による指針▽	
	水素と金属の相互作用の研究	装置導入・手法開発			▽SP8活用評価手法確立		
		典型金属・合金水素化物評価				水素貯蔵材料評価 高濃度化水素化物指針▽	
計算科学研究	計算手法開発・動力学解明				計算科学的手法確立▽		
中性子基盤研究	中性子散乱装置の開発・製作			▽中性子散乱装置の立上げ			
					中性子散乱法確立▽		
成果のまとめ				▽中間評価			

開発予算 (単位:百万円)	会計・勘定	H19fy	H20fy	H21fy	H22fy	H23fy	総額
	一般会計	0	0	0	0	0	0
	特別会計(需給)	757	908	1,000	843	580	4,088
	加速予算	0	210	269	0	0	479
	総予算額	757	1,118	1,269	843	580	4,567
開発体制	経産省担当原課	資源エネルギー庁 省エネルギー・新エネルギー部 新エネルギー対策課・燃料電池推進室					
	プロジェクト リーダー	秋葉悦男 (独立行政法人産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 客員研究員)					
	委託先	(独)産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門(再委託先:米国ロスアラモス国立研究所、九州大学、共同実施先:豊田中央研究所)、広島大学先進機能物質研究センター(再委託先:米国ロスアラモス国立研究所)、北海道大学、上智大学、(独)日本原子力研究開発機構、兵庫県立大学、神戸大学、大阪大学、岐阜大学、広島大学理学研究科、(財)高輝度光科学研究センター、東北大学大学院工学研究科、東北大学大学院工学研究科エネルギー情報材料科学研究室(再委託先:産業技術総合研究所)、産業技術総合研究所計算科学研究部門、(独)物質・材料研究機構、東北大学金属材料研究所、広島大学大学院総合科学研究科、東北大学多元物質科学研究所(再委託先:日産自動車(株))、大阪大学産業科学研究所、高エネルギー加速器研究機構(再委託先:(独)日本原子力研究開発機構、京都大学、山形大学、福岡大学、九州大学、新潟大学、共同実施先:米国ロスアラモス国立研究所)					
情勢変化への対応	平成21年7月に、高エネルギー加速器研究機構(中性子グループ)の共同実施先として、ロスアラモス国立研究所を追加。これは、両者が既に包括的に結んでいる覚書(MOU)に基づくものであり、それぞれのノウハウや研究手法の有効活用を通して、中性子散乱法による水素貯蔵材料の構造・状態解析を高度化することが目的。 平成21年10月に、広島大学(非金属系グループ)の共同実施先として、ロスアラモス国立研究所を追加。これは、両者が既に包括的に結んでいる覚書(MOU)に基づくものであり、アンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料に関する基礎研究を行うことが目的。						
評価に関する事項	事前評価	18年度実施 担当部 燃料電池・水素技術開発部					
	中間評価	21年度実施 担当部 研究評価・広報部					
Ⅲ. 研究開発成果について	事業全体及び個別テーマ毎に研究開発目標と目標に対する成果を記載(目標未達の場合は、目標達成までの課題と課題解決の方針等を付け加える事)						
	投稿論文	266件					
	特許	「出願済」8件(国内)					
	その他の外部発表(プレス発表等)	プレス発表:6件、受賞:28件					
Ⅳ. 実用化、事業化の見通しについて	高性能な水素貯蔵材料の開発に必要な基盤技術の確立を目的として、先端的な計測評価技術を開発し、材料の評価を行うことで、水素貯蔵等に係る基本原理を解明し、産業界に水素貯蔵材料の高性能化への開発指針を提示した。今後は、本事業で策定した開発指針や、計測評価技術を産業界が活用することで、高性能な水素貯蔵材料の開発が加速される。						
Ⅴ. 基本計画に関する事項	作成時期	平成19年3月 制定					
	変更履歴	平成20年7月 改訂 (イノベーションプログラム基本計画の制定により、「(1)研究開発の目的」の記載を改訂) 平成21年3月 改訂 (中間目標、最終目標の詳細化、研究開発項目の分類変更等による改訂)					

## プロジェクト用語集

### 研究開発項目①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

用語	説明
エネルギー分散型X線スペクトル (EDS)	電子線を照射して試料から発生した特性 X 線を直接半導体検出器で検出し、電気信号に変えて分光分析する手法。波長分散型 (WDS) と比べ軽い元素 (B: ボロン以下) は分析できないが、検出効率が高い。定量精度は 0.5~5% である。略称は EDS であるが EDX ともいう。
拡散の活性化エネルギー	原子が材料中で拡散 (ジャンプ) するために必要なエネルギー。金属系水素貯蔵材料の場合、水素は結晶格子間サイトを占有するため、水素原子の拡散の活性化エネルギーは材料の結晶構造および水素占有サイトの種類などによって変化する。
金属間化合物	2種類以上の金属元素が整数比で混合してできる化合物。固溶体合金と併せて合金と総称される。一般に、異なる元素の原子どうしは規則的に配置する。(この点で固溶体合金と区別される)
固溶体合金	2種類以上の金属元素が互いに固溶してつくる合金。固溶可能な組成範囲では、連続的に組成を変化させることができる。
残存水素または残留水素	ある条件で水素を吸蔵・放出させた後に、材料中に残存(残留)する水素のこと
斜方晶	単位格子の3辺の長さがすべて同じで、3つの角がすべて 90°である結晶系
積層合金	2種類のサブ単位格子(セル)をある方向に積み重ねてつくられた「積層構造」をもつ合金
時分割測定	時間的に変化する特性を短時間に区切って測定すること。時間分解測定ともいう。
スピナー格子緩和時間	外部磁場の急な変化を与えたとき、核スピン状態の分布に変化が生じてから新しい熱平衡に達するまでの時間を緩和時間といい、とくにスピン系と格子系との間のエネルギー交換により緩和する時間をスピナー格子緩和時間という。金属中の水素の場合、水素原子が格子間サイトをジャンプする頻度と NMR 装置の測定周波数が等しくなったとき、スピナー格子緩和時間は最小値をとる。
双晶	一つの結晶粒の中で、結晶格子の構造は同じであるが、ある一定の面(双晶面という。)を境界にして、互いに鏡面对称となっているような結晶。

その場観察 (in situ) 法	材料に水素を吸蔵させ平衡状態を保ったまま、観察または測定する方法。試料セル (ホルダ) に水素を導入し、吸蔵時の圧力・温度を保持したまま測定する。
中性子 (X線) 全散乱	中性子 (X線) 散乱実験のうち、回折ピークだけでなく、ピークの裾野やバックグラウンドなどの散漫な散乱も精密に測定する手法。このデータから、二体分布関数を導くことができる。
転位/転位密度	格子欠陥の一種で、結晶格子がずれ変形を起こしている部分と、正常な部分との境界が線状 (転位線) になっているもの。転位密度は、結晶の単位体積当たりに含まれる転位線長さの総和、すなわち単位面積当たりを貫通する転位の本数。
同時係数ドップラー幅広がり (CDB) 法	陽電子の消滅ガンマ線のエネルギースペクトルを高精度に測定し、陽電子の消滅相手の電子が属する元素を同定する手法。欠陥周りの元素を同定することで、詳細な欠陥構造解析が可能。
二体分布関数 (PDF)	2原子間の距離の分布を表す関数で、全散乱データからフーリエ変換により導かれる。距離 $r$ に対する強度の関数。共同は、距離 $r$ をもつ原子のペアの数と、該当する元素の (中性子またはX線に対する) 散乱能に比例する。
マジック角回転法(MAS)	試料を強い磁場の中に入れ、磁場の方向に対して 54.7 度傾いた軸の周りで高速回転する方法を言う。固体試料の NMR シグナルは非常に線幅が広くスペクトルの分解能が低いが、マジック角回転法を用いて測定することにより、線幅の狭いシグナルとなり、高分解能スペクトルが得られる。54.7 度のことをマジック角と呼び、立方体の対角線が各稜線となす角に相当する。MAS は、 <b>Magic Angle Spinning</b> の略称である。
ミスフィット転位	格子面間隔の異なる界面で整合性を保つために歪み応力が生じ、これを緩和するために一定の間隔で余分な面が挿入されたり、逆に取り除かれたりしてできる転位。
ラーベス相(ラーベス合金)	二種類の金属 A および B からできる合金で $AB_2$ の組成比をもち、原子半径比が約 1.2:1 である一連の化合物
陽電子消滅法	電子の反粒子である陽電子をプローブとし、物質内の欠陥構造や電子の運動量分布を調べる手法。陽電子が物質中の電子と対消滅するとき発生するガンマ線を検出し、陽電子が消滅するまでの寿命 (陽電子寿命測定) や消滅相手の電子の運動量 (同時係数ドップラー幅広がり測定) を計測する。
リートベルト法	粉末回折データから結晶構造を精密化する方法。結晶構造のモデルをもとに、格子定数や原子位置などの構造パラメータから回折パターンを計算し、そのパターンが実測パターンに近づくようにパラメータを最適化する。
リバースモンテカルロ法	液体や非晶質のような乱れた構造をもつ物質の原子配置をモデリングする方法。ある大きさの箱の中に原子を配置し、

	この配置から導かれる PDF パターンが実測から得られたものに近づくように原子の位置を動かして最適な配置を決める。
立方晶	単位格子の3辺の長さがすべて同じで、3つの角がすべて90°である結晶系
BCC 構造	Body Centered Cubic (体心立方) 構造
CBD 比率曲線	研究対象の材料のドップラー幅広がり (CDB) スペクトル(消滅ガンマ線のエネルギースペクトル)を構成元素単体,または基準とする化合物のスペクトルで規格化した曲線。この曲線には陽電子の消滅相手の電子の属する元素の特徴が反映される。
CDB	Coincidence Doppler Broadening の略 (「同時係数ドップラー幅広がり (CDB) 法」を参照)
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy の略 (「エネルギー分散型 X 線スペクトル(EDS)」を参照)
ex situ 法	水素化物試料をある温度・圧力下で合成した後, 試料を合成容器から測定セル・測定装置等に移し替えて測定する方法。その場観察(in situ)法と対比する言葉として用いる。
in situ 法	その場観察法、その場測定のこと。測定セルに試料を入れて任意の条件で水素化し, その状態を保ったまま測定する手法。(「その場観察 (in situ) 法」を参照)
MAS	Magic Angle Spinning の略 (「マジック角回転法 (MAS)」を参照)
P-C 曲線または P-C-T 曲線	圧力(P)-組成(C) 等温線の呼称。水素貯蔵材料の一定温度下での水素吸蔵・放出平衡特性を示す。
PDF/PDF 法	PDF は, Pair Distribution Function の略 (「二体分布関数」を参照)。PDF 法は, 散乱データから導いた PDF データをもとに構造解析を行う手法。

## 研究開発項目②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

用語	説明
イオンビーム分析	試料表面に加速したイオンビームを照射し、散乱されたイオンや原子核、X線、中性子を測定することで、サンプルの構成元素を分析する手法。注目元素の深さ分布測定も可能である。
X線吸収端構造分析(X-ray absorption near edge structure)	X線吸収スペクトル上でX線の吸収端付近に見られる固有の振動構造を解析する手法。吸収端領域のピーク構造を解析することでX線を吸収する原子の電子状態を知ることができ、様々な物質の比較によってキャラクタリゼーションを行う。

X 線光電子分光分析 (XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy)	試料表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析する手法。物質のごく表面(数ナノメートル)の元素分布がわかる。また、アルゴンエッチングを適宜行うことで深さ方向の元素分布を知ることができる。
X 線全散乱測定(X-ray total scattering)	X 線散乱実験のうち、回折ピークだけでなく、ピークの裾野やバックグラウンドなどの散漫な散乱も精密に測定する手法。このデータをフーリエ変換することで二体分布関数を導くことができ、原子間距離の情報が得られる。
粉末 X 線回折	X 線が規則的な結晶格子によって回折を示すことを利用して、物質の結晶構造を決定する手法。とりわけ、粉末のように多数の微小な単結晶の集合と考えられる試料の X 線回折測定をいう。通常、未知試料の同定に使われる。
ラウエ写真	微小単結晶試料を固定した状態で連続 X 線を照射して前方に置かれた平面フィルムにラウエ斑点(X 線回折点)を記録する方法。結晶が持つ対称要素の判定や結晶軸の方位の決定に利用される。
拡散性水素、非拡散性水素	材料中に吸蔵された水素の分類方法の一例。室温で放出されやすい水素を拡散性、されにくい水素を非拡散性と呼ぶ。
核磁気共鳴分析 (Nuclear Magnetic Resonance; NMR)	外部静磁場に置かれた物質中の原子核が固有の周波数の電磁波と相互作用する現象を利用した分析手法。原子核の内部構造、物質の分析、同定的手段として用いられる。共鳴の緩和時間を利用し、コンピューター断層撮影法に応用したものが核磁気共鳴画像法 (MRI)として医療に使われている。
化学シフト	核磁気共鳴(NMR)分析において、測定核の化学的環境の違いに起因する共鳴周波数の変化のことである。化学シフトから分子の結合状態が分かるため、試料の構造情報として利用することが可能である。
環境セルホルダー	電子顕微鏡観察においては試料を真空中に入れ、電子線を透過するなどして拡大像や微少 X 線を分析するが、環境セルホルダーは隔膜の中に試料を置き、ガス環境することにより、電子線を丸ごと通してガス反応を観察しようとするものである。現在までは生体細胞などの含水物質の応用が考えられていたが、最近はガス反応の直接観察の試みが始まっている。
透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope)	観察対象に電子線を照射し、それを透過してきた電子が作り出す干渉像を拡大して観察する電子顕微鏡。対象物質は電子が透過できる程度の薄片である必要がある。
高分解能電子顕微鏡法	透過型電子顕微鏡で原子配列を直視できる方法である。結晶の多波干渉を利用して、0.1 ナノメートルレベルで原子配列を観察できる。これにより、水素化物の形成・分解反応を原子レベルで知ることが出来る。
熱重量・示差熱分析 (Thermogravimetry-differential thermal analysis)	試料の温度を一定のプログラムで変化または保持させながら、試料の質量(熱重量分析)、及び試料と基準物質の温度差(示差熱分析)を温度または時間の関数として同時に測定する分析手法。

	熱分解に伴うガス放出反応による重量変化や反応熱変化を調べるのに用いられる。
昇温脱離ガス分析法	水素を含む試料を一定速度で連続加熱することにより放出される水素をガスクロマトグラフあるいは質量分析器により検出して温度に対する水素の放出速度の変化を測定する方法。測定結果を水素放出曲線と呼び、そこに現れるピークのスペクトラムから材料中の水素の存在状態を推測する。
走査トンネル顕微鏡観察 (STM; Scanning Tunneling Microscope)	非常に鋭く尖った探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、流れるトンネル電流から表面の原子レベルの電子状態、構造など観測するもの。条件により気体中や液体中での観測も可能である。
第一原理計算	既存の実験結果などの経験的パラメーター等を一切用いない、あるいは実験結果に依らずに行う数値的計算。特に第一原理バンド計算のことを指す。
バンド計算	系の電子状態(バンド構造、電荷密度、状態密度、全エネルギー)を求める計算。第一原理計算とほぼ等価。
ミリング(ボールミル)	試料を粉碎、混合、反応させる方法の一つ。試料とボールと共に容器に入れ、振動あるいは回転運動させることで機械的エネルギーを与え、試料を合成する。
単結晶	結晶のどの位置であっても、結晶軸の方向が変わらないもの。シリコンの単結晶が半導体製造に欠かせないなど、工業的にも重要である。
アモルファス	結晶のような長距離秩序は持たないが、短距離秩序は有する物質の状態。熱力学的には自由エネルギーの極小にある状態のこと。非晶質ともいう。
電位-pH 図	水溶液中の酸化・還元反応の平衡電位と溶液のpHとの関係を示した図。電位とpHの組み合わせにより、材料の腐食・不導態・不変態のいずれかの反応が生じることが読み取れる。
電解水素チャージ	溶液中に二枚の電極を置き、電位差を与えると、溶液の電気分解により発生する、あるいは溶液中に存在する水素イオンの一部が負極側に置いた材料中に侵入する。これを電解水素チャージと呼ぶ。
サイクリックボルタンメトリー (Cyclic voltammetry)	電極電位を直線的に掃引し、応答電流を測定する手法。電気化学においてよく使用される測定法。
電解質	溶媒中に溶解する際に、陽イオンと陰イオンに電離する物質。
触媒毒	触媒反応において、触媒の作用を、微量の存在で著しく減退または全く失わせるような物質。
転位	固体の結晶内部で線状に生じる一連の原子の位置ずれ。格子欠陥の一種。



(原子)空孔	結晶の格子点で原子があるべきところに原子が存在しないところを指す。格子欠陥の一種。
ナノポーラス	ナノオーダーの均一サイズ孔が規則的に並んだ、ナノサイズ空間の構造をいう。ゼオライトや酸化物などは、機能分離膜や環境浄化、半導体デバイスなど、広い分野へ応用されている。
熱拡散率	物質中の温度の伝わりやすさを示す物理量であり、熱物性値の中で熱膨張係数や熱伝導率と並んで重要である。近年の電気電子機器の高性能化に伴う放熱制御技術や、熱電変換技術に幅広く要求される。
フォノン	結晶中での格子振動を量子化したもの。フォノン1つがある振動数を持つモードの単位をあらわし、振動が激しくなることはフォノンの数が増えることに相当する。フォノンの持つエネルギーは格子の熱振動エネルギーである。
非調和振動	結晶中の格子振動の様子を表す。調和振動であれば、格子は、バネにつながれた物体が振動運動するときと同様の振る舞いをする。一方、調和振動が乱された場合を非調和振動と言う。このとき、物質中の熱の伝導性が減少する減少が見られるなど、熱電変換物質の観点で注目されている。
比熱	圧力または体積一定の条件下で 1gあたりの物質の温度を 1℃上げるために必要な熱量。比熱が大きいと温まりにくく、冷めにくい。
ラマン分光分析	ラマン散乱光の振動数と入射光の振動数の差(ラマンシフト)は物質の構造に特有の値をとることから、ラマン分光分析は赤外分光分析と同様に分子の構造や状態を知るための非破壊分析法として利用されている。ラマン散乱と赤外線吸収の選択則は異なるため、赤外分光分析とは相補的關係にある。
赤外分光分析	測定対象に赤外線を照射すると、物質を構成する分子(単位)がある一定のエネルギーの光を吸収する。これを利用して、透過光あるいは反射光を分光することで対象の分子構造を調べる手法。

### 研究開発項目③ 「水素と材料の相互作用の実験的解明

用語	説明
圧力マーカー	圧力測定に用いるための標準物質。ダイヤモンドアンビルセルを利用した実験ではルビーを用い、その蛍光を測定することで圧力を測定する。
X線磁気円二色性	左円偏光と右円偏光を入射した場合に生じる X線吸収の差分スペクトル。試料が強磁性体あるいはフェリ磁性体の場合に観測される。スペクトルから電子の軌道(とスピン)磁気モーメントを検出することができる。
X線反射率法	全反射領域の近傍での単色 X線の反射率の角度分布、もしくは固定入射角度での白色 X線の反射スペクトルを測定することによって、表面のナノ形状や薄膜内部の「埋もれた」ナノ構造、特に密度(深さ分布含む)や薄膜の各層の厚さ、表

	面・界面ラフネス等の深さ方向の情報を非破壊的に得ることができる。
エネルギー分散型 X 線回折	白色 X 線を入射光とし、検出器にエネルギー分散可能な半導体検出器を用いることで、粉末 X 線回折パターンを収集する測定方法。高温高圧その場観察実験等において用いられる。
化学シフト	電子分光の用語では、原子を構成する電子が核から束縛される強さ（エネルギー）が、化合物や結晶を形成することにより、自由な状態と比較するとその値が僅かに変化すること。この化学シフトから分子の結合状態がわかる。 NMR の用語では、化学的環境の違いに起因する共鳴周波数の移動のことである。化学シフトは試料の構造情報として利用することが可能である。
核共鳴前方散乱	放射光核共鳴散乱法において、電子系との相互作用による原子核準位の超微細構造を測定する一手法。プローブ核の局所電子状態の情報（磁性や電場の偏り等）が得られる。
核共鳴非弾性散乱	放射光核共鳴散乱法において、核励起とフォノン励起の同時励起過程を測定する手法。プローブ核を含む原子の局所振動状態についての情報（フォノンの状態密度等）が得られる。
角度分解光電子分光	物質に単色光を照射し励起・放出された光電子のエネルギーと角度の分布を測定することによりバンド構造を調べる実験手法。従来は真空紫外光以下の励起光による測定が行われていたが、より高エネルギーの軟 X 線による角度分解光電子分光が近年行われるようになっている。
ガスケット	ダイヤモンドアンビルセルで試料を封入するために用いる金属板。中央に微少な穴を開けてその中に試料を入れる。
角度分散法	単色 X 線を入射して回折パターンを測定する方法。高温高圧その場観察実験では、X 線透過率の高い立方晶窒化ホウ素を圧力発生のためのピストン（アンビル）に使い、二次元検出器であるイメージングプレートで X 線回折パターンを記録する。
吸収端	L1 および K 吸収端では主に s 軌道から p 軌道への電子遷移、L2 および L3 吸収端では p 軌道から d 軌道への電子遷移が生じる。この領域で XAS を測定した場合、それぞれ遷移先の電子殻における非占有状態密度が検出される。
光電子分光	物質に一定エネルギーの電磁波をあて、光電効果によって外に飛び出してきた電子（光電子とよばれる）のエネルギー分布を測定することにより内殻準位や価電子帯の電子状態を調べる実験手法。
質量分析装置	真空装置中のガス分子をイオン化して、その質量数を区別して検出する機能をもつ装置。真空装置に装着する分析管、RF 電源、制御電源、計測用 PC から構成される。分析管では、ガス分子を電子衝撃でイオン化し、RF 交流電位を印加した六極電極中を飛行させることで質量数を選別し、検出器に入

	るイオンの数を電圧パルスの数に変換して、横軸に質量数、縦軸に計数レートを表示して質量スペクトルとする。
四面体サイト	金属格子が最密構造（面心立方、六方最密）をとる時、八面体と四面体の空間が1対2の割合で生じる。四面体の中にある水素を、四面体サイトの水素と呼ぶ。
弱（強）強磁性	磁性をもつ電子バンドはアップスピンバンド(majority)とダウンスピンバンド(minority)に偏極が生じている。強強磁性はアップスピンバンドに空きがない状態であり、弱強磁性はアップスピンバンドとダウンスピンバンドの両方に空きがある。単純金属の場合、Co と Ni が強強磁性に分類され、Fe は弱強磁性である。
集束イオンビーム化学気相成長法	原料ガス雰囲気下で集束したイオンビームを位置制御することにより、任意の材料で任意形状の立体ナノ構造を形成することができるナノ構造形成方法。ビームに用いたイオンをコアとする構造物が作成されるので、様々な機能性を付与することもできる。
昇温脱離ガス分析	試料を真空中で加熱し、表面温度を一定の速度で昇温する際に表面から脱離する原子・分子を質量分析装置で検出する分析方法。ある質量のガス分子につき、横軸に表面温度、縦軸に単位時間に検出したイオンの強度を表示したものが昇温脱離スペクトルである。吸着分子や物質の熱分解過程について情報を得ることができる。
昇温脱離質量分析	昇温脱離ガス分析に同じ。
スパッタリング	真空中で加速した希ガスや反応性のガスを表面試料に衝突させ、表面に吸着した化学種を弾き飛ばす方法。表面の清浄化に使われる。
スピン-格子緩和時間	緩和とは NMR により励起された系がエネルギーを放出し、熱平衡状態に戻る過程である。スピン-格子緩和は、磁気モーメントが格子にエネルギーを放出しておこるため、原子拡散などの内部運動の時間的な変化に強く依存する。この時間を測定することにより、原子のジャンプ頻度を導くことができ、原子の拡散の指標として用いることができる。
高圧セル	高圧合成では試料・試料容器・加熱用ヒータと電極および圧力媒体からなる、高圧実験パーツ群のこと。セルのデザインにより到達可能温度圧力が変わるため、実験に条件に合わせた最適化が常に必要となる。
全電子収量法	内殻光吸収の測定法。光吸収により試料から放出された電子の総量をエネルギー選別せずに測定する。
走査型トンネル顕微鏡	非常に鋭く尖った金属探針を導電性の物質の表面または表面上の吸着分子に近づけ、探針に流れるトンネル電流から表面の電子状態、構造などを原子レベルで観測する装置。

ダイヤモンドアンビルセル	1 対のダイヤモンドを用いて、その間に試料を挟み込んで試料を圧縮する装置。加圧できる試料の大きさは他の加圧装置と比較して微少であるが、数 100 万気圧までの加圧が可能である。
弾性反跳分析法	MeV 程度の高エネルギーイオンを固体試料に入射すると試料中の原子が反跳される。反跳原子は質量に対応したエネルギーをもつ。それゆえ、反跳原子のエネルギーを測定すると、試料を構成する原子の質量を決定でき原子種を同定することができる。RBS では水素の含有量を求めることができないため、本法が用いられる。
超音速分子線	数気圧のガスを直径 0.1mm 以下程度の小穴から真空中に噴出させて得られる高速の分子ビーム。噴出する際にガスが断熱膨張するため、ガス分子の振動・回転エネルギーが極低温になり、その内部エネルギー減少分が並進運動エネルギーに転化されて高速化する。その極低温での音速に比べて分子ビームの速さが数十倍になるため、「超音速」分子線と呼ばれる。
低速電子線回折	試料表面に 200eV 以下の低い速度エネルギーの電子線を入射させ、後方散乱された電子の回折パターンから表面構造を観測する方法。
内殻光吸収分光	単色光の照射により内殻から非占有準位へ電子励起された光吸収のエネルギー分布を測定し、非占有準位の電子状態を調べる実験手法。
内部磁場	核共鳴散乱測定におけるプローブ核の準位の分裂をもたらしている核位置の磁場のこと。プローブ核の局所磁気モーメントや外部から印加した磁場に連動して変化する。
内部転換計測法	核共鳴散乱過程において生じる、内部転換電子を計測する手法。原子核準位の超微細構造が測定できるため、プローブ核の局所電子状態の情報(磁性や電場の偏り等)が得られる。
ナノコンポジット材料	数種の材料を複合（コンポジット）化して、その組織や材料間の界面がナノレベルで制御された、各々の材料単体では現れない革新的な特性を持つ材料のこと。
軟 X 線	約 0.1 - 2keV のエネルギーを持つ電磁波。この領域の光をエネルギー連続的に供給できるのは、シンクロトロンだけである。軟 X 線は元素の内殻励起を起こすために非常に反応性に富み、透過性が弱い。
八面体サイト	金属格子が最密構造（面心立方、六方最密）をとる時、八面体と四面体の空間が 1 対 2 の割合で生じる。八面体の中にある水素を、八面体サイトの水素と呼ぶ。
発光分光	単色光励起に伴った光学遷移により放出された光を分光し、物質の電子状態を調べる実験手法。
パリ・エディンバラ式高压装置	機械的な固体圧縮の手法で 1 GPa 以上の超高压を発生させるための高压装置の一種。1 対のアンビルと呼ばれる超硬材料で作られた円錐台形状部品に試料を挟み、小型の油圧プレス

	で圧縮する。アンビルやガasket形状、プレス強度など、多くの工夫がなされており、放射光や中性子と組み合わせて多くの研究が行われている。パリ大学とエディンバラ大学の研究者が共同開発したところから、この名称がある。
反結合軌道	原子間における電子の結合形態の一つ。水素原子の場合、位相が反転した 1s 波動関数の重ね合わせで生じた結合が反結合軌道であり、これは励起状態である。位相が同じ波動関数の重ね合わせは結合軌道とよばれ、こちらが基底状態となる。
バンド構造	結晶中の電子が取ることの出来るエネルギーと波数との関係を示した曲線。
フェルミエネルギー	フェルミ統計に従う粒子系の絶対零度での化学ポテンシャル。
部分状態密度	物質を構成する元素の各サイト・軌道からの状態密度への寄与を示したもの。
ポリクロメーター	回折した X 線が焦点を結ぶように湾曲させた分光結晶のこと。Si 結晶が用いられている。エネルギー分散型 XAFS 測定で使用される。
マシニングセンタ	主として回転工具を使用し、工具の自動交換機能（タレット形を含む。）を備え、工作物の取付け替えなしに、多種類の加工を行う数値制御工作機械。(JIS 規格 工作機械—名称に関する用語(JIS B 0105)より抜粋)
メスバウアー分光	原子核から反跳を伴うことなく $\gamma$ 線が放出され、同種原子核により同じく反跳なしに共鳴吸収される現象でドイツの物理学者メスバウアーが Ir について発見した現象で、彼は 1961 年にノーベル物理学賞を受けた。核準位は固体中の電子状態（原子配置、結合状態）によってわずかに変化を受けているから、放射体か吸収体の一方を mm/s の桁の速度で動かし、ドップラー効果によって共鳴吸収の位置、幅、あるいはスペクトルが求められる。スペクトルは励起準位の寿命を示す幅をもったローレンツ型成分からなり、ドップラー速度を横軸にした吸収曲線で表現される。吸収に次ぐ放射 $\gamma$ 線、X 線あるいは内部転換電子を測定して発光スペクトルを得ることもある。スペクトルは試料の核位置の s 電子密度を示す異性核シフト、核スピンの周囲から受けた内部磁場による核ゼーマン分裂、核 4 極子モーメントが結晶電場勾配によって生じる 4 重極分裂 (quadropole split) などの量を含み、固体の結合に関する電子状態、原子配置、相の分布や比率、電氣的、熱的、磁氣的状態を知る手段となる。
ラザフォード後方散乱法	ヘリウムなどの軽元素イオンを加速器を用いて高速で試料に衝突させて、試料中の原子核に衝突してはね返ってきたイオンのエネルギーの大きさを測定することで、相手元素やその分布などを分析する方法。標準試料なしで絶対定量が可能

	だが、水素は後方散乱しないために測定できない。
ラマン散乱	光が物質に入射した時、固体や分子中の原子振動等により光が変調され、原子の振動数だけ、もとの光の振動数とは異なる振動数の光として観測される。振動数のずれ（原子の振動数）はラマンシフト/cm-1 で表される。材料中の、水素の振動を観測することにより、金属—水素の相互作用に関する情報が得られる。
ルビー蛍光測定装置	ダイヤモンドアンビルセル中の発生圧力を測定する装置。微小なルビー片を試料と一緒に封入して、ルビーにレーザーを照射したときに発生する蛍光を測定することで圧力を測ることができる。
レナード・ジョーンズ・ポテンシャル	2つの原子間の相互作用ポテンシャルエネルギーを表す経験的なモデルから決められるポテンシャル。
DAC	Diamond Anvil Cell の略称。ダイヤモンドアンビルセルのこと。
DXAFS	Energy Dispersive XAFS の略称。エネルギー分散型 XAFS。ポリクロメーターの焦点に試料を置き、位置敏感型検出器で XAFS スペクトルの測定を行う。ミリ秒の時間分解能での測定が可能である。
ERDA	Elastic Recoil Detection Analysis の略称。弾性反跳分析法のこと。
FEFF8.4	多重散乱理論による X 線吸収スペクトルをシミュレーションする計算コード。
FIB-CVD	Focused Ion Beam-Chemical Vapor Deposition の略称。集束イオンビーム化学気相成長のこと。
HXPES	Hard X-ray photoemission spectroscopy の略称。硬 X 線を励起光として用いた光電子分光のこと。
JRR-3	Japan Research Reactor No.3 の略称。日本原子力研究開発機構東海研究開発センター内に設置されている研究用原子炉施設。初の国産研究炉で、出力 20MW。種々の中性子ビーム実験、原子力燃料・材料の照射試験、ラジオ・アイソトープやシリコン半導体の製造などが行われている。
NEXAFS	Near Edge X-ray Absorption Fine Structure の略称。X 線吸収端近傍微細構造。X 線吸収の内、吸収端付近に現れる微細構造、または分光法を指すこともある。対象元素の価数など電子状態の情報を得ることができる。
RBS	Rutherford Backscattering の略称。ラザフォード後方散乱法のこと。
SXPES	Soft X-ray Photoemission Spectroscopy の略称。軟 X 線を用いた光電子分光のこと。

white-line	白色線。一般に狭いエネルギー範囲で大きな吸収が生じるスペクトル構造をいう。主に L2 および L3 吸収端の X 線吸収スペクトルで観測され、d 電子の非占有状態密度に対応する。
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure の略称。X 線吸収微細構造。X 線吸収スペクトルで吸収端近傍から高エネルギー側に出現する微細な構造のこと。吸収端近傍を NEXAFS、吸収端より数十 eV より大きなエネルギー領域のものを EXAFS (Extended XAFS) という。EXAFS には近接原子間距離、配位数などの局所構造の情報が含まれる。
XAS	X-ray Absorption Spectrum の略称。X 線吸収量の X 線エネルギー依存性。X-ray Absorption Spectroscopy (X 線吸収分光法) の略語としても使用される。
XMCD	X-ray Magnetic Circular Dichroism の略称。X 線磁気円二色性のこと。
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (X 線光電子分光) の略称。
XRR	X-ray Reflectivity の略称。X 線反射率法のこと。

#### 研究開発項目④

##### 「計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究」

用語	説明
経路積分法	Feynman によって提案された量子力学の表式の一つ。量子系をばねでつながれた複数の古典系 (ビーズ) として扱い、量子統計平均を算出する。古典系の統計をとる手法にはモンテカルロ法や分子動力学法が用いられる。
格子欠陥	単結晶から外れた構造の乱れの総称で、欠陥の連続性によって 0 次元欠陥から 3 次元欠陥まで考えられる。0 次元欠陥 (点欠陥) には原子欠損や格子間原子、1 次元欠陥には転位、2 次元欠陥には粒界や表面、3 次元欠陥にはアモルファス領域などがある。
水素ハイドレート	ハイドレート構造内にゲストとして水素分子を含む材料。ハイドレート構造を形成するためには低温、高圧の条件を必要とするため、本事業では、形成条件を常温、常圧に近づけるための添加剤 (ヘルプガス) を探索し、それらのヘルプガスを含む系における水素貯蔵量の圧力・温度依存性を示す相図を作成した。
水素誘起アモルファス化	アモルファス (非晶質) は結晶のような長距離秩序はないが短距離秩序はある物質の状態、熱力学的には自由エネルギーの極小 (非平衡準安定) 状態にある。水素誘起アモルファスは、水

	素が吸蔵されてアモルファス化が起きる現象のこと。
スピルオーバー	気相中の水素分子が金属表面へ解離吸着し、さらに金属に接触している別の固体表面へ原子状水素（水素ラジカル）が移動する現象のこと。
ゼオライト	結晶性アルミノシリケートの総称。その多くは多孔性である。
ゼオライト鑄型炭素	ゼオライトの細孔に炭素を充填し、ゼオライトを溶解除去して得られる多孔性炭素。ゼオライトの規則構造が転写された構造をもつ。
ハイドレート	ガス分子を中心にして周囲を水分子が囲んだ形になっている固体結晶。低温かつ高压の条件下で、水分子は立体の網状構造を作り、内部の隙間にガス分子が入り込み氷状の結晶になっている。本プロジェクトでは水素分子を取り込んだ水素ハイドレートを扱い、ハイドレート構造の安定性、添加剤分子を入れたときの水素分子数の圧力依存性などを調べた。
分子動力学法	原子配置から各原子間に働く力を計算し、運動方程式を解くことによって原子の位置と速度の時系列データを得る方法。原子に働く力を古典ポテンシャル関数から求めるのが「古典分子動力学法」、第一原理的に求めるのが「第一原理分子動力学法」である
ミクロ孔金属錯体物質(MOM)	適切な剛直有機配位子と配位方向が規定された金属クラスターを選択することにより得られる、金属イオンまたは金属クラスターを剛直な有機分子で繋ぎポーラスを持つ結晶性化合物。大きなポーラス、単位重量あたり大きな表面積をもつなどガス貯蔵材料として適しているが、水素分子の吸着が物理吸着であり、実用化にはその吸着エネルギーを大きくする課題がある。 (有機金属構造体(MOF)と同様)
モンテカルロ法	シミュレーションや数値計算を乱数を用いて行なう手法の総称。分子シミュレーション分野では各原子の座標を乱数で発生させるモンテカルロ法がよく行われる。
有機金属構造体(MOF)	適切な剛直有機配位子と配位方向が規定された金属クラスターを選択することにより得られる、金属イオンまたは金属クラスターを剛直な有機分子で繋ぎポーラスを持つ結晶性化合物。大きなポーラス、単位重量あたり大きな表面積をもつなどガス貯蔵材料として適しているが、水素分子の吸着が物理吸着であり、実用化にはその吸着エネルギーを大きくする課題がある。 (ミクロ孔金属錯体物質(MOM)と同様)
有機 Pt 錯体	有機基や有機分子を配位子とする Pt 錯体。カーボン担体と疎水性相互作用するため、従来の無機系 Pt 錯体より高分散で担持することができる。
ラーベス相	ある組成の金属の組み合わせで生じる金属間化合物の相である。ドイツの鉱物学者、フリッツ・ラーベスから名付けられた。2



	種類の金属 A、B の原子半径の比が $r_A/r_B=1.225$ に近いとき、金属 A と金属 B の間に $AB_2$ の組成の金属間化合物の結晶が生じる。
粒界	2つの単結晶領域が接する界面のこと。2つの異なる結晶方位（あるいは結晶構造）が接するため、粒界では必ず構造の乱れが伴う。原子配置の整合性が良い場合には界面エネルギーは低く安定で、界面の構造は単純な転位列等で記述できる。対応粒界や対称傾角粒界がそれに当たる。整合性が悪い場合はランダム粒界と呼ばれ、原子配列の乱れが厚さ 1nm 程度の領域まで及び、界面エネルギーは高い。
EAM	Embedded Atom Method（原子埋め込み法）の略で、主に金属原子間の相互作用を表す多体ポテンシャル関数の一つ。自分の周りの原子が作る電子密度と、そこに自分自身（原子）を埋め込む際のエネルギーを「埋め込みエネルギー」として記述する。一般に二体項と組み合わせて用いる。
PCT 曲線	圧力-組成等温線。水素貯蔵材料においては、ある温度において、水素圧に対してどれだけ水素が入るかを示す曲線。
Pt ナノ粒子	塩化白金酸やジニトロジアンミン Pt 錯体など無機系 Pt 錯体を還元して調製される。粒径は通常 1~5 nm 程度である。
Pt 超微粒子	粒径 1 nm 以下の極めてサイズの小さい Pt 金属粒子

#### 研究開発項目⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

用語	説明
結晶構造解析	中性子線、X線または電子線が、試料の原子配列により回折される様子を観測し、回折の強弱により生じるパターンから原子配列を決定する解析。原子配列に規則性がある場合、つまり結晶に適用される。
生体遮蔽体	中性子線やガンマ線等の放射線を遮蔽し、環境の放射線レベルの増加を防ぐもの。中性子の遮蔽には、コンクリート、ホウ素、鉄等が用いられ、全散乱装置本体の周辺に設置される。
大強度陽子加速器施設（ <u>J</u> apan <u>P</u> roton <u>A</u> ccelerator <u>R</u> esearch <u>C</u> omplex, J-PARC）	茨城県那珂郡東海村において、高エネルギー加速器研究機構と日本原子力研究開発機構が共同で建設した世界最大級の陽子加速器施設。パルス中性子源施設のほか、ミュオン施設、ハドロン施設、ニュートリノ施設等からなり、宇宙の起源を探る基礎研究から材料開発を念頭にいた材料研究まで、幅広い研究が展開される。
ディスクチョッパー	一部に中性子遮蔽を塗布した円盤状の回転体を、パルス中性子の発生周期に同期させて回転させることで、不要な長波長中性子を除去するデバイス。

T0(ティーゼロ)チョッパー	鉄系の遮蔽体をパルス中性子の発生周期に同期させて回転させ、高速中性子を除去するデバイス。
中性子回折	中性子は波の性質を持つので、原子をかすめた時に、幾何学的に直進せずに回り込む現象が起きる。これを中性子回折と呼ぶが、原子の配列と波長がブラッグの条件またはラウエ条件を満たす方向に強い回折線が現れる。
中性子全散乱法	中性子による回折パターンをフーリエ変換することで、二体分布関数を求め、原子間距離や配位数を導出する手法のこと。原子配置に規則性のない液体やガラスの研究に主に用いられてきたが、結晶における乱れや揺らぎの解析方法としても適用されはじめている。
同位体置換法	中性子に対する原子の散乱断面積は、同位体によっても異なる。これは、散乱断面積が原子核の構造に依存するためである。同位体の化学的性質が近い事を利用し、試料中の元素を同位体で置換すると、異なる回折パターンを得る事ができ、パターンの変化から特定の元素の位置の特定が可能である。中性子回折に特有の手法で、主に液体やガラスの構造研究で用いられる。
2体分布関数 (Pair Distribution Function)	ある原子を座標原点としたときに、原子間距離をパラメーターとして他の原子の存在頻度を表す関数。
飛行時間法	中性子源において中性子が発生した時間を原点として、検出器により検出されるまでの時間を測定すると、中性子源から検出器までの距離が既知であるので、中性子の速度が計算できる。中性子はドブロイ波であるので、速度から波長、波数、運動量遷移量やエネルギー遷移量等が計算できる。ただし、どのような値が測定できるかは、測定装置に依存する。
パルス中性子源	加速器により加速された電子または陽子を物質に照射し、核破砕反応により中性子を取り出す中性子源のこと。照射に同期して中性子が発生するため、時間に対してパルス状に中性子が発生する。パルス状に発生するため、発生から検出までの中性子飛行時間を測定でき、中性子の速度が求められる。ちなみに原子炉中性子源では、連続的に中性子が発生する。
フェルミチョッパー	パルス中性子源から発生する白色中性子を単色化するデバイス。回転体に中性子遮蔽材で構成するスリットを挿入した形状で、これを中性子の発生に同期させて回転させ、スリットが中性子ビームラインの平行になったときにのみ、中性子がスリットを透過する。回転位相を、必要な中性子の速度(=波長)に合わせることで、任意の中性子を単色化できる。
ヘリウム-3(He-3)中性子検出器	中性子を、検出器内のヘリウムガス(He-3)が吸収し、陽子とトリトンを放出することで荷電粒子に変換し、電気信号として検出する。

リートベルト解析	回折パターンに対して、結晶構造パラメーター(分率座標、占有率、原子変位パラメーター)と格子定数を最適化する方法。初期値となるパラメーターを与える必要がある。
リバースモンテカルロ (Reverse Monte-Carlo、RMC)法	計算機上で原子配置を構成し、原子配置から計算される回折パターンと実測を比較し、モンテカルロ法により原子位置を変えながら実測パターンを再現する原子配置を求める方法。
EPSR (Empirical Potential Structure Refinement) 法	主として溶液の構造解析に用いられる構造モデリング手法で、原子や分子間位置の最適化に経験的ポテンシャルを用いる。
GEM (Gas Electron Multiplier) 検出器	ホウ素により中性子をアルファ粒子に変換し、電気信号として検出する。ポリイミドにホウ素の同位体 ( $^{10}\text{B}$ ) を蒸着して使用しているのが特長。ヘリウムガスではなく、ホウ素の用いることで空間分解能や計数率の向上を実現している。
PDF 解析	全散乱装置のデータから、PDF (2 体密度相関関数、the atomic pair-density correlation function) を導出し、結晶構造解析を行う手法のこと
Placzek 効果	水素のような軽元素は、中性子と質量が近いために、中性子が原子より散乱される際に生じる反跳がおきやすい。散乱過程で生じる反跳により回折パターンが変形してしまうことを Placzek 効果と呼ぶ。特に液体や気体のように原子が自由に動く事ができる状態の構造解析では Placzek 効果が無視できない。Placzek 効果は、軽水素と重水素でも程度が異なり、一般的には重水素の方が補正が容易である。

## I. 事業の位置付け・必要性について

### 1. NEDOの関与の必要性・制度への適合性

#### 1.1 NEDOが関与することの意義

##### 【政策上の位置付け】

資源に乏しい我が国が将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となることを目指し、「エネルギーイノベーションプログラム基本計画」(別添1)が2008年4月に制定された。「水素貯蔵材料先端基盤事業」(以下、本事業という。)は、その「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施した。

我が国におけるエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO<sub>2</sub>)・交通量の多い都市部等における地域環境問題(NO<sub>x</sub>、浮遊粒子等)の解決のためには、国全体として省エネルギーを推進するとともに、新エネルギー技術の開発、コスト削減及び利便性・性能の向上に積極的に取り組むことが極めて重要である。燃料電池は、上記の目的達成に向けたキーテクノロジーとして、その実用化への期待が高い。

「新・国家エネルギー戦略」(経済産業省、2006年5月)では、2030年に向け運輸部門の石油依存度が80%程度となることを目指し必要な環境整備を行うことを目標として、燃費改善、燃料多様化とともに、電気・燃料電池自動車等の開発・普及促進が掲げられている。

「Cool Earth - エネルギー革新技術計画」(経済産業省、2008年3月)では、世界全体の温室効果ガスの排出量を現状に比して2050年までに半減するという長期目標を達成するために選定された、エネルギー分野における21の革新的技術開発に、燃料電池自動車、水素製造・輸送・貯蔵が含まれている(図I-(1))。

「環境エネルギー技術革新計画」(内閣府、2008年5月)では、低炭素社会実現に向けた我が国の技術戦略において、需要側技術として燃料電池自動車を、また、水素利用については効率的な水素貯蔵・輸送技術、化石燃料に依存しない水素製造の低コスト化等を、開発の必要な技術として位置付けている。

「低炭素社会づくり行動計画」(2008年7月)では、排出量のうち約2割を占める運輸部門からの二酸化炭素削減を行うため、次世代自動車(ハイブリッド自動車、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、燃料電池自動車、クリーンディーゼル車、CNG自動車等)について、2020年までに新車販売のうち2台に1台の割合で導入するという目標の実現を目指すとしている。

「エネルギー基本計画」（経済産業省、2010年6月）では、エネルギー源のベストミックスを確保するためには燃料電池の技術開発の促進と内外への普及拡大によって天然ガスシフトを推進すべきであること、燃料電池の普及に向けた最大の課題であるコストの低減に向けて水素製造・輸送・貯蔵のための基礎的な部分も含めた技術開発を推進するとしている。

「新成長戦略」（内閣府、2010年6月）では、燃料電池分野において日本が技術的優位性を有しており、戦略的な国際標準化を進めるとしている。

いずれにおいても、燃料電池自動車が、運輸部門からの二酸化炭素排出を削減する次世代自動車の一つとして位置付けられるとともに、その普及と表裏一体をなす水素の製造・輸送・貯蔵技術が重要課題と位置付けられている。

**「Cool Earth-エネルギー技術革新技術 技術開発ロードマップ」**  
**【出典：経済産業省】**



出典：経済産業省「Cool Earth-エネルギー革新技術計画」

図 I -(1) 重点的に取り組むべきエネルギー革新技術

**【研究開発政策上の位置付け】**

経済産業省は、政策を踏まえて、全ての研究開発プロジェクトを7つの「イノベーションプログラム」の下で体系的に推進しているが、前記したように、本事業はそのうちの一つ「エネルギーイノベーションプログラム」に含まれている。

我が国が持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及により世界に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組むことが不可欠であるが、エネルギー技術開発には長期期間と大規模投資を必要とするとともに将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的に取り組むことは容易ではない。「エネルギーイノベーションプログラム」は、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方が方向性を共有し、長期にわたり軸のぶれない取組の実施を可能にすることを目指して、制定されている。

「エネルギーイノベーションプログラム」は、5つの柱、総合エネルギー効率の向上、運輸部門の燃料多様化、新エネルギー等の開発・導入促進、原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保、並びに、化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用から構成されている。本事業は、運輸部門の石油依存度を2030年度までに80%程度とすることを旨とする、運輸部門の燃料多様化のための研究開発施策として位置付けられているとともに、他の3つの柱、総合エネルギー効率の向上、新エネルギー等の開発・導入促進、化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用にも寄与する研究開発施策として位置付けられている。

### 【NEDO事業としての妥当性】

FCV・水素インフラおよび定置用燃料電池はこれまでにない製品・エネルギーの普及であることから技術開発に留まらず、技術実証、制度の整備（規制見直し）、標準化が必要であり、図 I -(2)に示すように、NEDO はこれらプロジェクトを産学官協調の下、一体的・総合的に推進している。

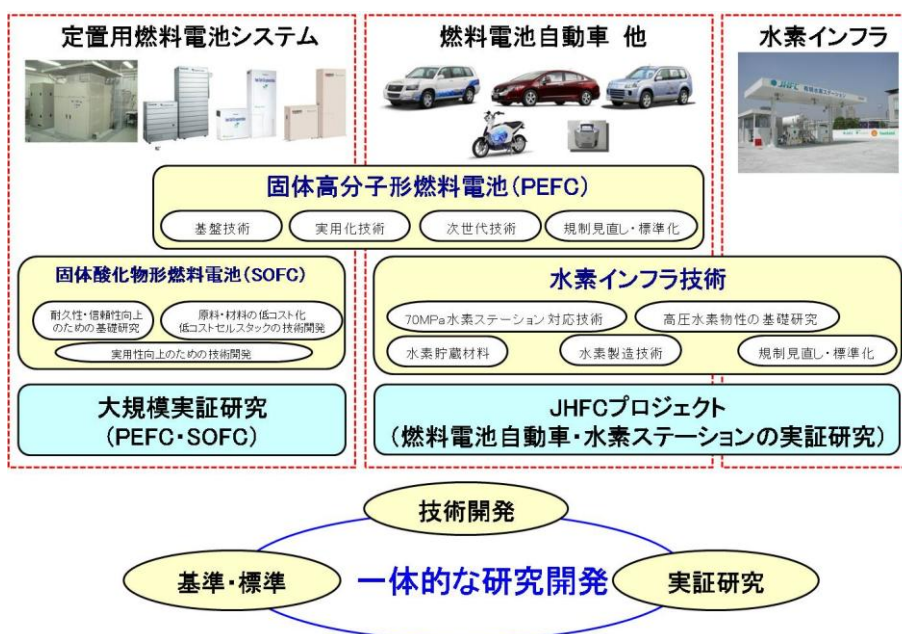


図 I -(2) NEDO における燃料電池・水素分野の取り組みの概要

表 I -(1)に NEDO の燃料電池・水素技術分野のプロジェクトの年度展開を示す。水素利用・供給技術に関しては、本事業と並行し、「水素安全利用等基盤技術開発」(2003～2007 年度)では、水素の安全性に係るデータの取得に基づく安全技術の確立、水素の製造・輸送・貯蔵・充填等に係わる技術開発を行い、その後継事業である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」(2009～2013 年度)では来るべき水素エネルギー普及のための水素供給インフラ市場立上げ(関係産業界要望を元に平成 27 年/2015 年頃を想定)に向け、水素製造・輸送・貯蔵・充填に関する低コストかつ耐久性に優れた機器及びシステムの実用化検証、要素技術開発、次世代技術開発及びシナリオ策定等調査研究・フィージビリティスタディを行い、水素エネルギーの導入・普及に必要な一連の機器及びシステムに関する技術を完成させることを目的としている。

「水素社会構築共通基盤整備事業」(2005～2009 年度)では安全の確認、規制の再点検に必要な技術開発、データ収集、規制当局へのデータ提供等を行うとともに、社会的受容性、水素ステーションコストの試算等を NEDO が調査を行ってきた。「水素先端科学基礎研究事業」(2009～2013 年度)では水素物性等に係る基礎的な研究を実施し、高度な科学的知見の集積を行い、水素社会到来に向けた基盤整備を行うことを目的に、高压化状態における水素物性の解明や材料の水素脆化にかかる基本原理の解明及び対策検討など、高度な科学的知見を要する根本的な現象解析を実施している。

また、2015 年の FCV の一般ユーザー普及開始に向けて、実使用に近い条件で FCV ・水素供給インフラに関する技術実証を行うと共に、ユーザー利便性、事業成立性、社会受容性等を検証し、普及開始に向けての課題を解決する。さらに、水素供給インフラの画期的な低コスト化に繋がる技術実証、地域特有の技術や資源を活かした水素供給インフラの技術実証・調査等を行い、将来における地域への水素供給インフラの導入可能性を明らかにすることを目的とした「地域水素供給インフラ技術・社会実証」(2011 年～2015 年度)を実施している。

これら関係する複数のプロジェクトは連携・整合して進める必要があり、民間企業の活動のみでは効果的・効率的な研究開発が見込まれないことから、新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントする NEDO の関与が不可欠である。

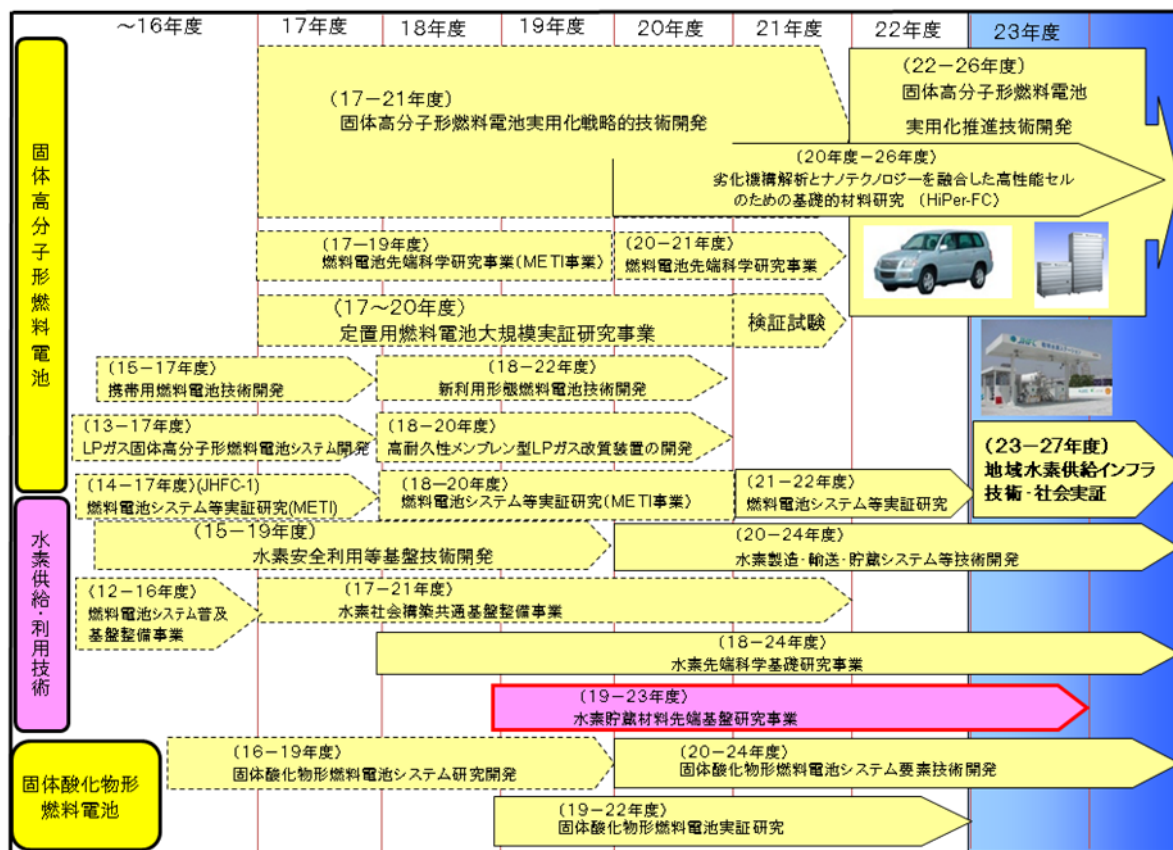
また、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」、「水素先端科学基礎研究事業」等の関連事業の委員会には、各プロジェクトリーダーが相互に乗り入れる等により、緊密な情報交換の手段を講じて連携の推進を図っている。

燃料電池自動車の普及、水素供給インフラストラクチャの確立は、我が国一国だけで成し遂げられるものではなく、また、世界的な広がりがあるからこそエネルギー・環境に大きな効果をもたらすものである。国際的な関係の構築においても、NEDO の関与は有効である。例えば、本事業においては、NEDO 燃料電池水素技術開発部、産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門、米国ロスアラモス国立研究所水素燃料電池研究所の間で情報交換等に係る覚



書を締結していたが、NEDO は米国エネルギー省担当部署との折衝を経産省と連携して担った。また、国際エネルギー機関の水素協定に NEDO が参加し、その協定の annex の一つにおいて、日本側責任者として秋葉 PL が水素貯蔵材料に係る情報交換等をリードするとともに、必要に応じて関係者に情報を展開している。

表 I -(1) NEDO の燃料電池・水素技術分野のプロジェクトの年度展開



### 【本事業開始に向けた NEDO の準備】

NEDO は、「水素安全利用等基盤技術開発」（平成 15 年度～19 年度）においても、水素貯蔵に係る技術を網羅的に取り上げて絞り込んでいくという方式を採用し、十以上のテーマを NEDO が個別に委託して実施した。そのため、いくつかのテーマについては世界水準と同等あるいは先行するレベルの研究開発成果を實現しているとの評価を受けた一方で、研究管理体制について工夫が必要であるとの指摘を受けた。また、個別委託先の技術レベルは向上するものの、委託先間の連携・情報交換が弱いことから、日本全体としての基盤強化には直接的には効果が薄いと反省があった。

一回の水素供給による自動車走行距離が 500km という最低限の目標が、高圧水素タンクの技術開発進展によって達成されるに至った。ただし、コスト低減、エネルギー効率向上の観点から高圧水素タンクを越える技術の必要性を、産業界より要望された。



水素貯蔵技術に関する取組を検討するために、NEDO は、平成 17 年 6 月に関係者含み 50 人規模での連絡会を開催、平成 17 年 11 月から平成 18 年 5 月にかけて 20 名規模の懇話会を 3 回開催し、平成 18 年 11 月に専門家による意見交換会を開催した。これらを踏まえて、研究内容、技術課題等に対する意見を当該分野に関連する専門家の方を中心として幅広く求めることを目的としたワークショップを、平成 19 年 1 月に開催した。なおその場において、本事業のプロジェクトリーダーとして、NEDO が産業技術総合研究所秋葉氏を指名した。

これらの検討過程を通じて、NEDO は次の 3 点に留意して、本事業の計画・体制の構築に努めた。水素貯蔵技術にブレークスルーをもたらすためには基礎に立ち返った研究が必要であること、強力なプロジェクトリーダーの存在が有効であること、機関の壁を越えて可能な限り情報交換・研究交流を行うこと、である。

### 【NEDO 関与の意義】

新エネルギー・省エネルギーに係る国家プロジェクトをマネジメントする、並びに、燃料電池と水素製造・貯蔵・輸送の開発・普及に係る複数の研究事業を連携・整合して進めるとの観点から、NEDO の関与は不可欠である。また、燃料電池自動車の普及、水素供給インフラストラクチャの確立は、世界的な広がりがあるからこそエネルギー・環境に大きな効果をもたらすものであり、国際的な関係の構築において NEDO の関与は有効である。さらに、本事業の立ち上げの検討を主体的に担ってきた NEDO が関与することが最適である。

## 1.2 実施の効果

### 【経済効果】

2010 年に(株)富士経済が実施した国内市場規模の予測によると燃料電池・水素分野の国内市場規模は 2015 年で 1,823 億円、2025 年で 2 兆 3,433 億円と予想されており、我が国への期待は大きく、本事業はその一翼を担う。FCV の国内市場規模の予測について図 I -(3)に示す。市場は 2015 年頃から立ち上がり、2020~2025 年に普及が拡大すると予測されている。2025 年 FCV の市場規模は、約 9,900 億円 (45 万台/年) と予測されている。2025 年時点で、燃料電池自動車の生産台数を 45 万台と仮定し、自動車搭載の水素貯蔵システムが 10 万円 (現状では 100 万円程度) とすると 45 億円となる。2010 年の世界の自動車生産台数が約 7,200 万台であることから、燃料電池自動車が更に普及すれば、年間数百万台の生産は期待できることから、水素貯蔵システムの市場規模も数千億円となり、経済効果への期待も大きい。

また、自動車用途以外でも例えば欧米で既に市場が確立しつつある PEFC フォークリフトへの水素貯蔵システム等についても市場が立ち上がる可能性がある。

さらに、水素貯蔵材料はニッケル水素電池用の電極材料として商品化されており、同材料の最大市場となっている。その市場規模は、ニッケル水素電池として、2010 年は 1,161 億円

となる見込みである（(株)富士経済の調査結果より）。

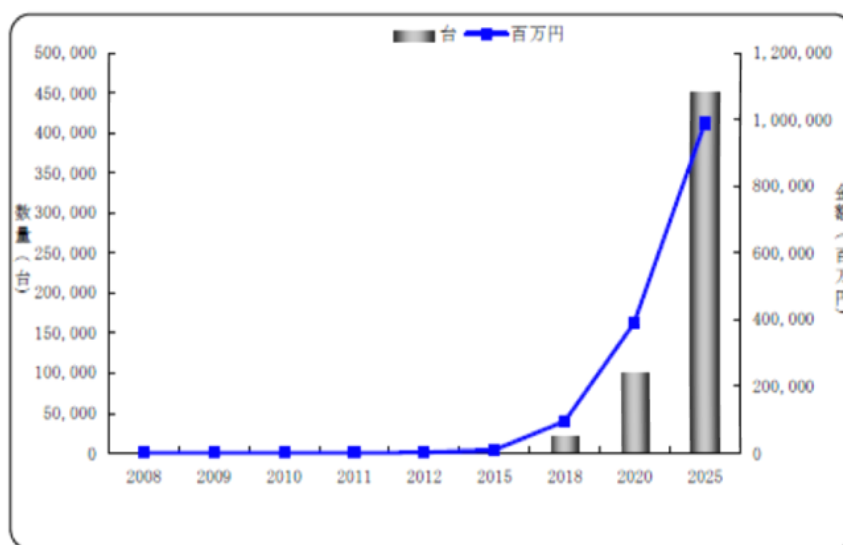


図 I-(3) 2025 年の FCV の市場規模

出典：「2010 年度版 燃料電池関連技術・市場の将来展望」（株式会社富士経済）

### 【費用対効果】

本事業の開発予算を、表 I-(2)に示す。H19 年度～H23 年度までの 5 年間の予算総額は、約 46 億円である。これまでに、研究設備としては、J-PARC に構築した中性子全散乱装置関連、SPring-8 のビームライン用実験装置（高圧実験用など）、各研究機関における実験室系の分析・試料作成装置群、ならびに計算装置等が導入された。このように、主に水素貯蔵材料の構造物性測定用や反応機構解析用などを初めとする実験装置群、ならびに計算科学的なアプローチを進展させるためのハード群といった、水素貯蔵材料に関する基本原理を解明するための研究環境が着実に整えられ、実質的な研究活動に活用されており、上記のとおり経済効果からすると十分な費用対効果があると言える。

表 I-(2) 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 予算 (百万円)

会計・勘定	19 年度	20 年度	21 年度	22 年度	23 年度	合計
特別会計（需給）	757	908	1,000	843	580	4,088
加速財源	0	210	269	0	0	479
合計	757	1,118	1,236	900	595	4,567

### 【CO<sub>2</sub>削減効果】

「燃料電池システム等実証研究」における試算結果では、図 I-(4)に示すように、FCV の

CO<sub>2</sub> 排出量（1 次エネルギーの採掘から車両走行に至る全エネルギーを考慮した際の CO<sub>2</sub> 排出量）はガソリン車の約 1/3 となっている。一方、運輸部門の CO<sub>2</sub> 排出量を 257 百万トン/年（2005 年度：「長期エネルギー需給見通し」による）の 9 割が自動車によるものとし、保有台数を約 7,500 万台とすれば、自動車 1 台当たりの約 3 トン-CO<sub>2</sub>/年となる。したがって、FCV1 台当たりの CO<sub>2</sub> 削減量は約 2 トン-CO<sub>2</sub>/年となる。これに前記した 2025 年の FCV の市場規模（導入台数 45 万台/年）を当てはめると、年間 90 万トンの CO<sub>2</sub> 削減効果が期待できることになる。

また、「定置用燃料電池大規模実証研究」において実測された家庭用 PEFC システムの CO<sub>2</sub> 削減量は、系統電力とガス給湯器の組み合わせに対して 1 台当たり約 1.2 トン-CO<sub>2</sub>/年となっている。これに前記した 2025 年の家庭用 PEFC の市場規模（導入台数 70 万台/年）を当てはめると、年間 84 万トンの CO<sub>2</sub> 削減効果が期待できる。

FCV と家庭用 PEFC を合わせると、2025 年における CO<sub>2</sub> 削減効果は年間約 174 万トンとなる。

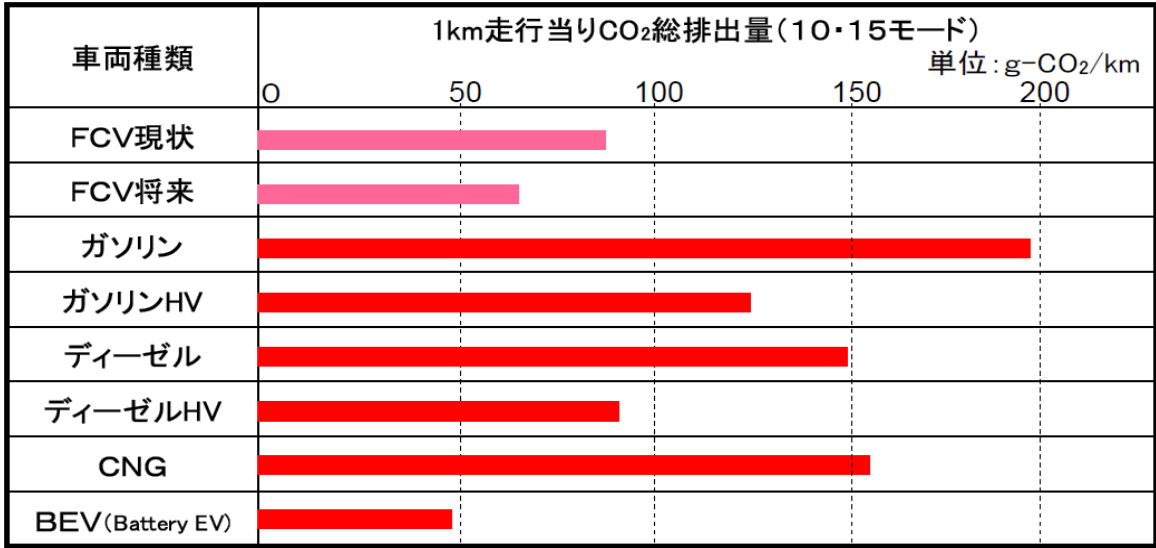


図 I -(4) 各種車両の Well to Wheel の CO<sub>2</sub> 排出量

2. 事業の背景・目的・位置づけ

2.1 事業の背景

【我が国における FCV の動向】

我が国においては FCV の普及を目指し、2002 年より JHFC プロジェクト（水素・燃料電池実証プロジェクト：Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project）が経済産業省の直轄事業として開始されており、FCV の公道走行試験や水素ステーションの運用等が行われてきた。

図 I -(5)に JHFC プロジェクトの概要を示す。

その結果、FCV の燃料電池スタックや燃料電池システムの改良が進み、表 I -(3)に示すように、我が国自動車メーカーの FCV の航続距離は 500km 以上、最高速度 150km/h 以上となり、性能は内燃機関車と遜色ないレベルに到達している。



図 I -(5) JHFC プロジェクトの概要

表 I -(3) 各自動車メーカーの FCV

	トヨタ FCHV-adv	ホンダ FCX Clarity	ニッサン X-TRAIL FCV 2005モデル	GM Chevrolet Equinox	Daimler B-class F-cell
車両重量	1,880 kg	1,625 kg	1,860 kg	2,010 kg	
航続距離	830 km	620 km	500 km以上	320 km	400 km
最高速度	155 km/h	160 km/h	150 km/h	160 km/h	174 km/h
燃料電池出力	90 kW	100 kW	90 kW	93 kW	80 kW
水素充填圧力	70 MPa	35 MPa	70 MPa	70 MPa	70 MPa

トヨタ自動車は 2008 年 6 月に FCHV-adv の型式認証を取得し、9 月よりリース販売開始している。ホンダは 2008 年 6 月に FCX クラリティの第 1 号車 (米国仕様) をラインオフし、日米合わせた販売計画台数として年間数十台、3 年間で 200 台程度を予定していることを公表している。日産自動車は 2008 年 8 月に新開発の燃料電池スタックを発表し、出力を従来の

90kW から 130kW に向上させながら、体積を 3/4 にして高出力密度化を実現している。

また、2008 年 7 月、我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等が参加する燃料電池実用化推進協議会（FCCJ）によって、2015 年に商用の水素ステーションの設置を開始し、FCV の一般ユーザーへの普及開始を目指すという普及シナリオ（図 I -(6)）が発表されている。さらに、2010 年 7 月には、このシナリオをさらに発展させものとして、2025 年時点で FCV を 200 万台程度、水素ステーションを 1,000 箇所程度普及させ、その後は経済原理に基づいて自立的に普及させていくとのシナリオ（図 I -(7)）が発表されている。

また、2011 年 1 月、我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等の計 13 社が、燃料電池自動車（FCV）の国内市場導入と水素供給インフラ整備に関する共同声明を発表した。この共同声明では、自動車メーカーが FCV 量産車を 2015 年に 4 大都市圏（首都圏、中京、関西、福岡）を中心とした国内市場への導入と一般ユーザーへの販売開始を目指すこと、水素供給事業者が、FCV 量産車の初期市場創出のため、2015 年までに FCV 量産車の販売台数の見通しに応じて 100 箇所程度の水素供給インフラの先行整備を目指すこと、普及支援策や社会受容性向上策等を含む普及戦略について官民共同で構築することを表明している。

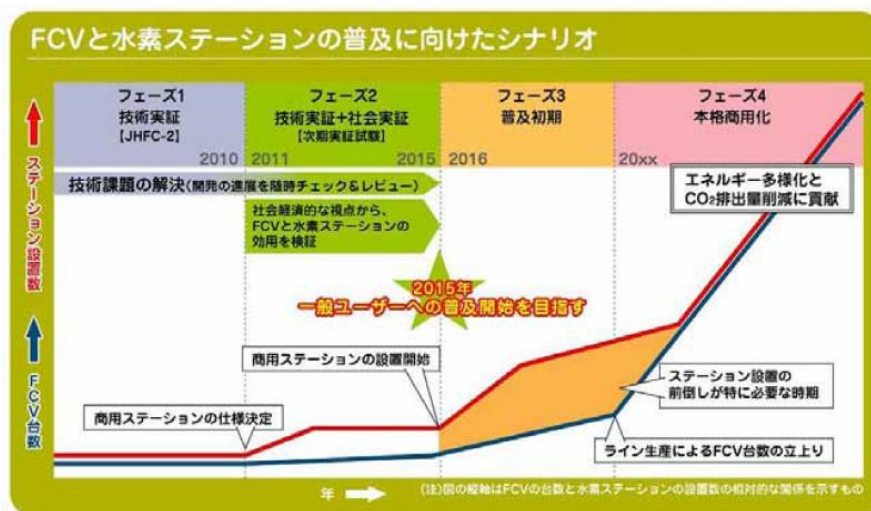


図 I -(6) FCV と水素ステーションの普及シナリオ（2008 年 7 月 FCCJ 発表）

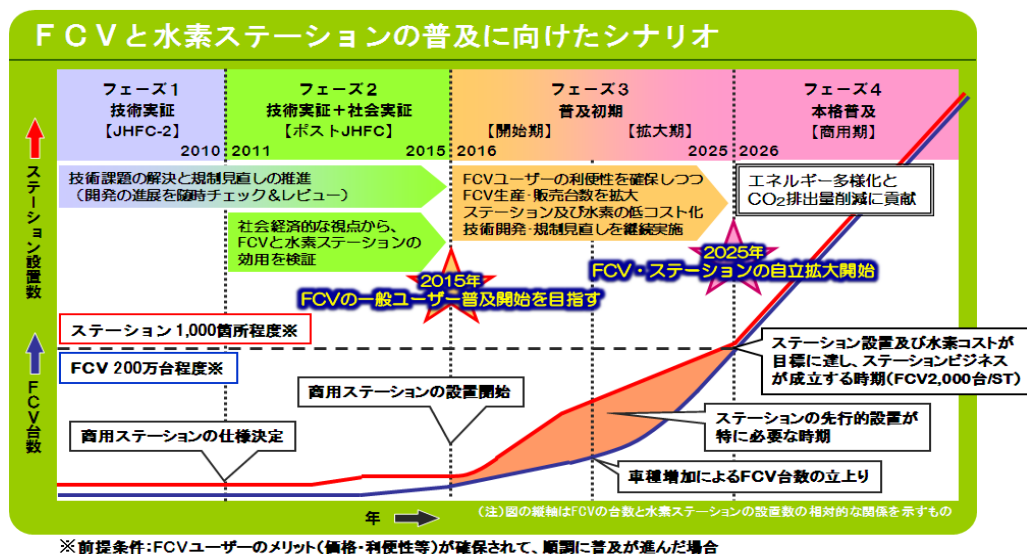


図 I -(7) FCV と水素ステーションの普及シナリオ (2010 年 7 月 FCCJ 発表)

### 【我が国における水素貯蔵システム (タンク) の動向】

前述のとおり、2015 年からの F C V 販売に向け、我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等が FCV、および水素インフラの開発に注力している。FCV 販売に向けた大きな課題として FCV のコスト低減が求められている。コスト高の大きな要因としては、稀少材料である白金を用いたスタックと水素貯蔵システム (タンク) にある。水素の体積エネルギー密度はガソリンのわずか三千分の一程度であるため、自動車のような限られた空間に搭載するためには、水素をコンパクトに輸送貯蔵する技術の確立が必要とされる。コンパクトに水素を貯蔵するための方法としては大きく下記の 3 種類の手法が検討されている。

- ① 高圧水素容器 (35MPa、70MPa)。
- ② 液体水素容器。
- ③ 水素貯蔵材料を用いたハイブリッド容器。

しかしながら、高圧水素容器 (35MPa、70MPa) のみが、現時での唯一の実用可能技術であることが実状である。すでに世界各地で実証試験行われており、2015 年の FCV 販売開始時に国内自動車会社は全て高圧水素容器を用いた F C V を市場に導入することで進められている。しかしながら、高圧水素容器は強度と耐久性を確保するための炭素繊維 (CFRP) が非常に高コストなため、現状、70MPa 容器のコストは 300~500 万円とされており、その 80% が炭素繊維の価格とされている。2025~2030 年の F C V 普及期での水素貯蔵システム (タンク) の開発目標を表 I -(4) に示す。水素貯蔵システム (タンク) コストは 10 万円程度となることが求められているため、炭素繊維使用量の大幅な低減や、炭素繊維に代わる高強度材料の開発が望まれる。また、F C V が 500km 走行するために必要とされる水素 5kg を搭載するための容積がガソリン車の燃料タンクに対して容積で約 2.5 倍、重量で約 1.5 倍となっており、車両設計に大きな制約を与えている。その



ため、FCVの本格普及に向けては水素貯蔵容器の軽量化、コンパクト化及び低コスト化が実現できる水素貯蔵システムの開発が必要である。

表 I -(4) FCV 用水素貯蔵システムの開発目標

車載水素貯蔵容器・システム					
総重量	総体積	吸蔵速度	温度範囲	耐久性	コスト
70kg以下	70ℓ以下	5kg/3分	100℃以下	1,000回以上	10万円程度

そこで、FCV 普及期に向けた低コストかつコンパクトな水素貯蔵システムを達成するため、水素貯蔵材料を用いたハイブリッドタンクが期待されている。ハイブリッド容器とは圧縮による水素貯蔵と、水素貯蔵材料による水素貯蔵を同時に行うシステムのことである。このようなハイブリッドタンクは水素貯蔵材料を用いるため、体積貯蔵密度が高く、コンパクト化が実現可能であり、また、低コストな水素貯蔵材料、汎用的な水素タンク（20MPa 程度）を用いることでコストの低減が見込まれる。

しかしながら、水素貯蔵材料を用いた車載用ハイブリッドタンクの実用化・普及のためには、7.5 質量%以上の高い水素貯蔵量、水素貯蔵に最適な水素化エンタルピー（水素化反応の反応熱）、実用に足る反応速度および十分な耐久性などが高い性能が求められている。表 I -(5)にこれまでに開発された水素貯蔵材料の一例を示す。着実に材料性能の向上は見られているが、実用化までのハードルは以前高い。また、水素貯蔵材料に求められるコストは 1000 円/kg 程度とされているが、近未来に有望視されている水素貯蔵材料の中で上記コストを満たすことができる材料はなく、実用化に向け大きな課題が存在しているのが実状である。

表 I -(5) FCV 用水素貯蔵システムの開発目標

材料種	重量比有効水素貯蔵量 (wt%)	体積比有効水素貯蔵量 (kg/ℓ)	水素放出温度 (°C)	備考	
目標値	7.5以上 <sup>※)</sup>	0.07以上 <sup>※)</sup>	100以下	NEDOロードマップ2030年目標値	
合金系	BCC合金	3.2	0.19~0.22	120	-
	ラーベス	1.7	0.10~0.12	25	-
	Mg <sub>2</sub> Ni	3.6	0.09	250~300	-
金属水素化物	MgH <sub>2</sub>	7.6	0.11	300~400	300℃以上で再吸蔵が可能
	AlH <sub>3</sub>	10.1	0.15	100	500℃以上、5GPa以上で再吸蔵が可能
ホウ素系	Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 系	10	約0.1	300以上	300℃以上で再吸蔵が可能、水素放出速度が遅い
アミド系	Mg(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -LiH系	4.5~5.0	約0.045~0.05	150	200℃以上で再吸蔵が可能

※)水素貯蔵システムとしての目標値

## 【海外における水素貯蔵システム（タンク）の動向】

### a. 米国

米国ではPlug Power社、Ballard Power System社、Hydrogenics社、Nuvera社等がPEFCを商品化しており、出力が数kWから数十kWのフォークリフト、非常用電源等で数kWから市場が形成されつつある。また、FCVについてはカリフォルニア州の燃料電池パートナーシップを中心に実証試験が継続されており、2010年時点で州内に26カ所の水素ステーションの設置と250台のFCVを導入した。2014年までに46カ所の水素ステーションと4,300台のFCVの導入を見込んでいる。

表 I -(6)に示すように、米国エネルギー省（DOE）は水素・燃料電池に関する支援を継続して実施しており、水素・燃料電池に対する強い期待が伺える。

DOE/EERE（エネルギー効率・再生可能エネルギー局）の燃料電池プログラムの2013年度予算要求額は8000万ドル（2012年度は1億362万ドル）。（表 I -(6)）。

表 I -(6) 水素燃料電池プログラムの予算

<b>EERE FCT Funding (\$ in thousands)</b>			
<b>Key Activity</b>	<b>FY 2011 Allocation</b>	<b>FY 2012 Appropriation</b>	<b>FY 2013 Request</b>
<b>Fuel Cell Systems R&amp;D</b>	<b>41,916</b>	<b>44,812</b>	<b>38,000</b>
<b>Hydrogen Fuel R&amp;D</b>	<b>32,122</b>	<b>34,812</b>	<b>27,000</b>
<b>Technology Validation</b>	<b>8,988</b>	<b>9,000</b>	<b>5,000</b>
<b>Market Transformation</b>	<b>0</b>	<b>3,000</b>	<b>0*</b>
<b>Safety, Codes &amp; Standards</b>	<b>6,901</b>	<b>7,000</b>	<b>5,000</b>
<b>Education</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Systems Analysis</b>	<b>3,000</b>	<b>3,000</b>	<b>3,000</b>
<b>Manufacturing R&amp;D</b>	<b>2,920</b>	<b>2,000</b>	<b>2,000</b>
<b>Total</b>	<b>\$95,847</b>	<b>\$103,624</b>	<b>\$80,000*</b>



**FY 2013 Request = \$13M**  
**FY 2012 Appropriation = \$17.4M**

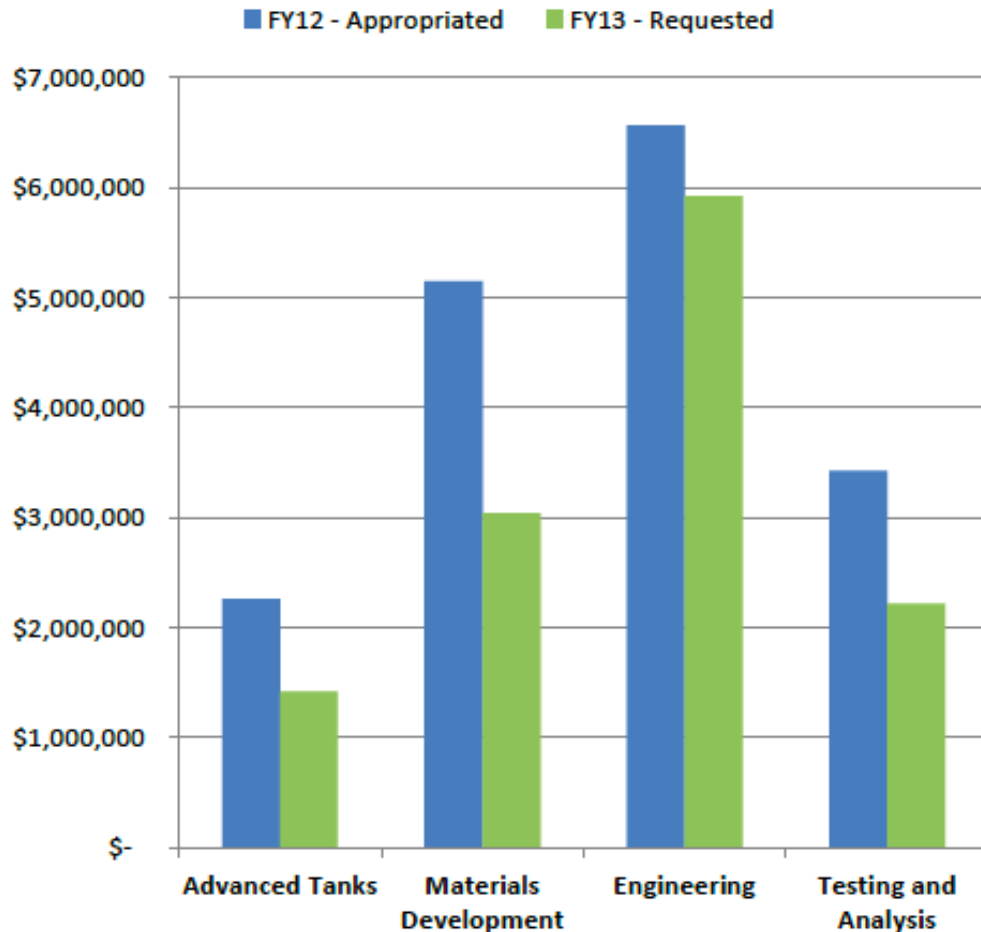


図 I -(8) 水素貯蔵に関する予算

水素貯蔵材料についても開発が進められており、2013年度予算要求額は1300万ドル（2012年度は1740万ドル）となっている（図 I -(8)）。主な目標（2017年目標）は、水素貯蔵密度5.5%以上、体積貯蔵密度40g/L以上、約100°C以下で水素を放出可能である（表 I -(7)）。2010年度で材料開発を目指した3つのセンター・オブ・エクセレンス（CoE）、（金属水素化物CoE、化学的貯蔵CoE、水素吸着CoE）の5年間の活動が終了した。現在は、材料に関わるCoEが開発した材料を実際にタンクに搭載することをミッションとするエンジニアリングCoEが研究開発を進めている外、独立プロジェクトおよびBES（基礎エネルギー科学局）予算による水素貯蔵材料研究が進行中である。

2011年度の主な成果としては、エンジニアリングCoEにてタンクに搭載する材料二種を選択し

たことである。具体的には、液体の化学的水素貯蔵材料および吸着材料である。

表 I -(7) 水素貯蔵材料を利用したシステムのターゲット

Storage Targets	Gravimetric kWh/kg (kg H <sub>2</sub> /kg system)	Volumetric kWh/L (kg H <sub>2</sub> /L system)	Costs* \$/kWh net (\$/kg H <sub>2</sub> )
2010	1.5 (0.045)	0.9 (0.028)	TBD (TBD)
2017	1.8 (0.055)	1.3 (0.040)	TBD (TBD)
Ultimate	2.5 (0.075)	2.3 (0.070)	TBD (TBD)

Current Status	Gravimetric (kWh/kg sys)	Volumetric (kWh/L sys)	Costs (\$/kWh)
700 bar compressed (Type IV) <sup>a</sup>	1.7	0.9	18.9
350 bar compressed (Type IV) <sup>a</sup>	1.8	0.6	15.5
Cryo-compressed (276 bar) <sup>a</sup>	1.9	1.4	12.0
Metal Hydride (NaAlH <sub>4</sub> ) <sup>b</sup>	0.4	0.4	11.3
Sorbent (MOF-5, 200 bar) <sup>b</sup>	1.7	0.9	18.0
Off-board regenerable (AB) <sup>b</sup>	1.4	1.3	NA

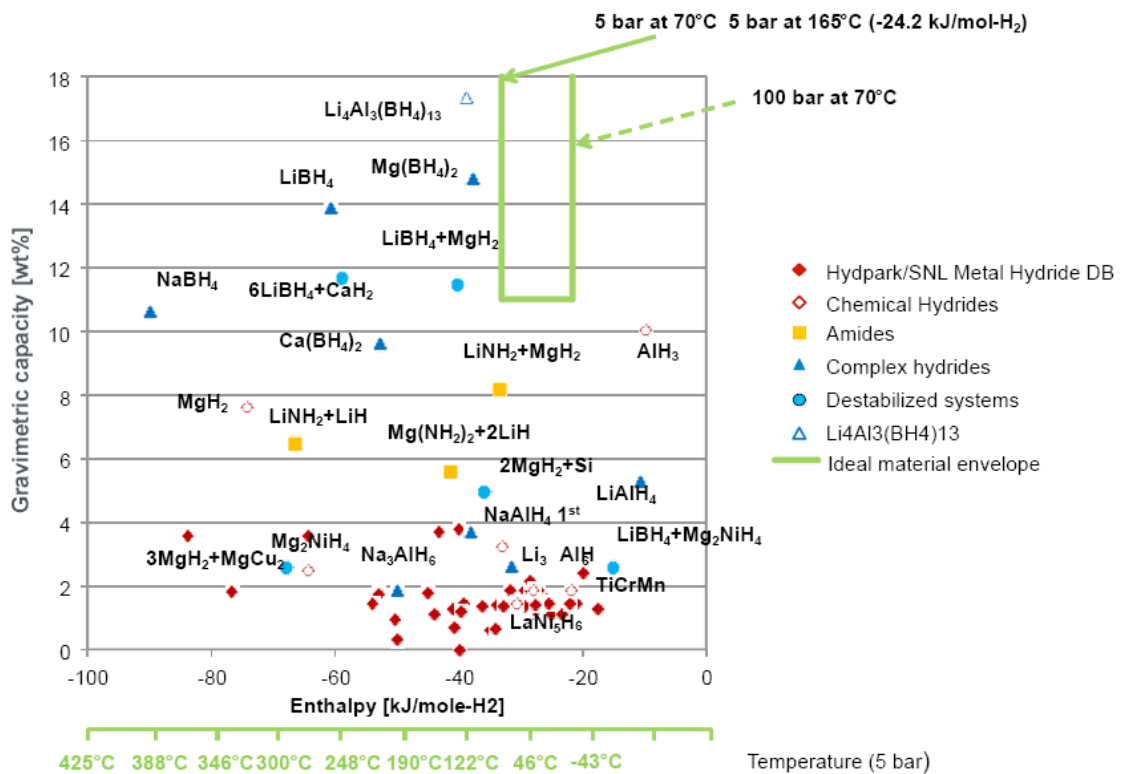


図 I -(9) DOE の水素貯蔵目標値と水素貯蔵マップ

## b.欧州

欧州では、燃料電池・水素の EU プロジェクト（FCH JTI）により燃料電池の研究開発が進められており、本プロジェクトには 4 億 5000 万ユーロ（2008～2013）の予算が投入されている。

EU プロジェクトとは別に、ドイツ政府は 4 省（交通建設住宅省、経済技術省、環境省、教育省）が協力した水素・燃料電池技術革新プログラム（NIP）を立ち上げ、官民がリスク負担し、FCV・水素エンジン車および水素供給インフラの技術開発、実証、規格・標準化等を推進している。実証の中心的な事業はベルリンおよびハンブルグ市の公共交通機関、国内主要自動車メーカ、エネルギー事業者が参加して 2002 年にスタートしたクリーンエネルギー・パートナーシップ（CEP）であり、2008 年に水素動力車両の走行距離は 50 万 km に達している。

NIP の予算規模は 10 年間で 14 億ユーロとなっている。図 I -(10)に示すように、特に自動車分野に多くの予算を割り当てている。また、NIP の FCV（自動車）分野のロードマップを図 I -(11)に示す。2010 年までの第 1 期が既存技術の改良発展段階、それ以降 2015 年までの第 2 期が市場向け製品開発のための実証期間とされている。

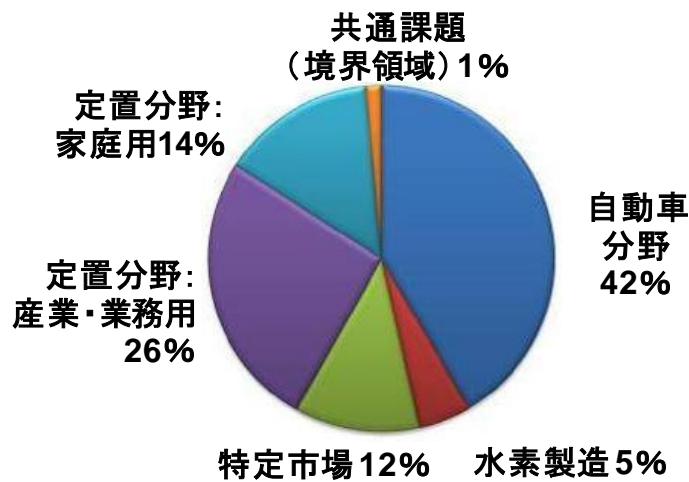


図 I -(10) 独NIPの燃料電池・水素関係の予算内訳

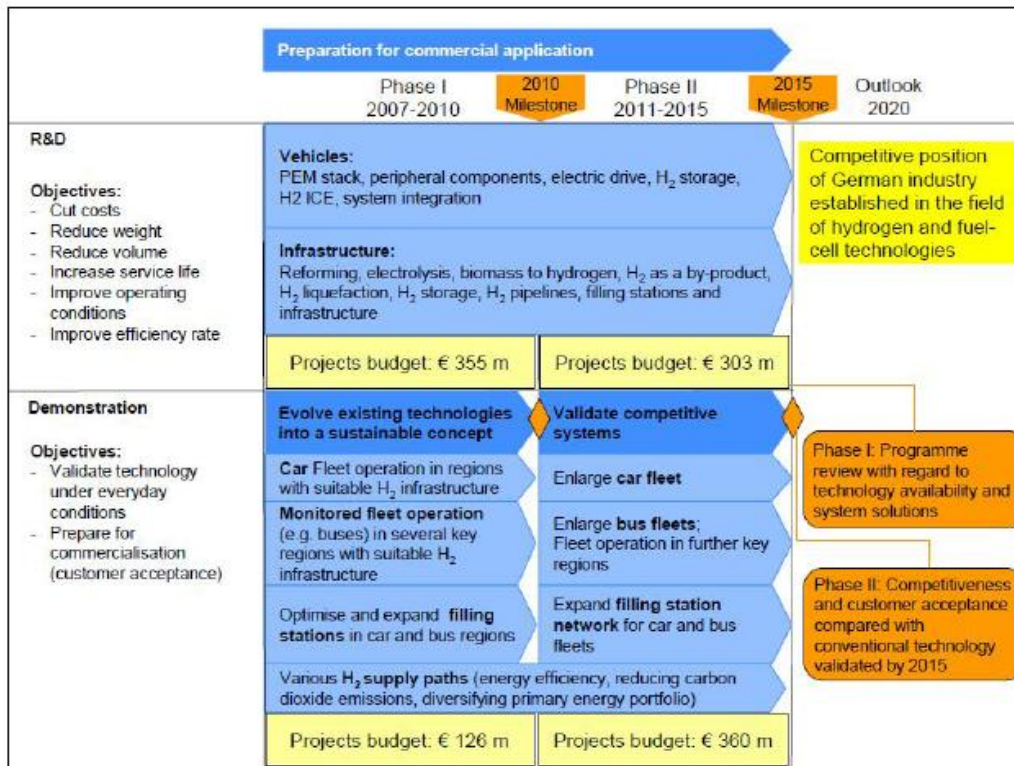


図 I -(11) 独NIPのFCV分野ロードマップ

また、EUの第6次研究開発フレームワークプログラムの一環として2004年3月～2008年8月まで実施されたEUの自動車向け水素貯蔵に関する研究開発プロジェクト「StorHy」では、水素の貯蔵方法に関して、貯蔵方法、貯蔵材料、製造技術、車両上でのタンクのモニタリング方法、自動車事故時の水素タンクの安全性等、広範囲に渡り実施されている。このプロジェクトの総予算1,870万ユーロのうち、1,070万ユーロがEU第6次研究フレームワークプログラムから拠出されている。

水素貯蔵材料についても検討が進められており、ノルウェーのエネルギー技術研究所率いるStorHyの固体貯蔵サブプロジェクトは、水素貯蔵材料の有望な候補として、複合アラネイト（AlH<sub>4</sub>化合物）を挙げ、その物理的および化学的挙動に関する基本的な理解等を進めてきた。

しかしながら、固体貯蔵は現在のところ、自動車への適用の機が熟しているとは言えず、FCVの次世代モデルは70 MPaの高圧、または極低温水素貯蔵システムを搭載したものとなっている。

水素貯蔵材料を用いた定置式水素貯蔵装置が商品化されている。Mg水素化物を用いて水素を大量かつコンパクトに貯蔵できる装置で、既に一定数販売されている。わが国へも一台輸入されて試験に供されている。

## 【標準・規格・基準に係る状況】

### a. FCV の状況

FCV の国際標準化については ISO (International Organization for Standardization : 国際標準化機構) の中に設置された TC22 (Technical Committee 22 : 第 22 専門委員会) /SC21 (Sub-committees 21 : 分科委員会) および TC197 で進められている。規格化の活動については ISO/TC22/SC21 (電気自動車) の中に設置された WG1 (安全) と WG2 (性能) の 2 つの WG (作業会) および TC197 (水素技術) の中に設置された WG5 (水素充填コネクタ)、WG6 (車載用圧縮水素容器)、WG12 (FCV 用水素製品仕様) の 3 つの WG 中でそれぞれ検討が行われている。日本は前記の WG のうち WG2(性能)および WG12 (FCV 用水素製品仕様) のコンビナを担当しており、ISO の審議において日本がリードし国際標準化を進めている。ISO 規格として、これまでに 6 件 (WG1 : 3 件 (電池・機能・電気)、WG2 : 2 件 (燃費・EV 排ガス燃費試験法)、WG5 : 1 件 (水素充填コネクタ 35MPa)) の IS (International Standard : 国際規格) が発行されている。

また、2 件 (WG6、WG12) の TS および 1 件 (WG2/TF1 : 最高速) の TR (Technical Report : 技術報告書) が発行されている。今後も、NEDO で取得する技術データを活用する等、産学官連携による国際標準化活動を推進し、日本が国際会議の議論をリード等してゆくことが益々重要となる。

FCV の国内規制見直しについては、FCV に搭載する車載用圧縮水素容器および付属品について、貯蔵圧力のさらなる高圧化 (70MPa) および軽量・低コスト化のために技術基準の見直しを検討し、規制適正化を進めている。

### b. 水素インフラの状況

水素インフラの国際標準化については ISO の中に設置された TC197 (水素技術) で進められている。規格化の活動については TC197 の中に設置された WG5 から WG15 の 10 の WG、および 1 つの Ad-Hoc (水素部品) グループの中でそれぞれ検討が行われている。水素インフラ関連の国際標準化の取り組みは比較的遅れていたが、近年 3 つの WG (WG12 : FCV 用水素製品仕様、WG13 : 水素検知器、WG14 : 定置用 FC 水素製品仕様) で日本がコンビナとなり、国際標準化を推進している。

ISO 規格として、これまでに 4 件 (WG8 : 水電解水素製造装置、WG9 : 改質器、WG10 : MH 容器、WG13 : 水素検知器) の IS が発行されている。今後も、NEDO で取得する技術データの活用や水素インフラ関連業界との連携強化等、産学官連携による国際標準化活動を推進し、国際会議の議論に日本の意見を反映させてゆくことが益々重要となる。

水素インフラの国内規制見直しについては、FCV の導入に向けて 35MPa 充填対応水素スタンド等の水素インフラに係わる規制見直しが実施されている。今後の FCV の普及拡

大に向けて更なる高圧化（70MPa）への対応が必須であり、70MPa 充填対応水素スタンドの技術基準策定のためのデータ取得が実施されている。

## 2.2 事業の目的

燃料電池自動車の燃料として期待されている水素は、様々なエネルギー資源から製造されるエネルギー媒体である。水素は圧縮ガスとして現在は輸送貯蔵される場合が多いが、室温で数十気圧以上の圧力では超臨界状態となり、圧縮する効率が圧力と共に低下することが知られている。また、圧力容器に使われている材料には高価かつ再利用しがたいとされるものもあって、圧縮ガスよりもより優れた水素の輸送貯蔵法が求められている。

燃料電池自動車に大量の水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送するための技術として、水素貯蔵材料の有用性に関しては論を待たないが、実用化・普及のためには水素貯蔵能力等の大幅な性能向上が必要である。車載用には 7.5 質量%以上の高い水素貯蔵量、水素貯蔵に最適な水素化エンタルピー（水素化反応の反応熱）、実用に足る反応速度および十分な耐久性などが求められる性能である。また、水素貯蔵材料は 1970 年初頭にその概念が示された材料であり、そのわずか 20 年後にはニッケル水素電池用の電極材料として商品化されたという経緯がある。短期間で商品に結びつける必要に迫られて、材料としての基礎研究は発見以来の 40 年弱の間、十分になされてきたとは言いがたい。これらの材料開発にあたり水素貯蔵材料に関する基本原理から解明し、それに基づいて応用技術の発展を図らなければ、ブレークスルーはもたらされない。

本事業では、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明及び材料の応用技術に必要な基盤研究を幅広い分野で横断的に行い、水素貯蔵材料の基本原理の解明、計算科学等材料研究への応用技術の基礎を確立する。それにより得られた成果を水素貯蔵材料の開発指針として産業界に提供することにより、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を促進することを目的とする。

## 2.3 事業の位置づけ

NEDO は、平成 23 年度現在、本事業の他、「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」「水素先端科学基礎研究事業」「地域水素供給インフラ技術・社会実証」と併せて、4 つの事業を推進している。水素貯蔵材料・貯蔵システムについては、「水素安全利用等基盤技術開発」（平成 19 年度終了事業）および後継事業である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の中で実施されていた（水素貯蔵材料及び水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵システムに関する事業については平成 22 年度終了）。本事業は後者の水素貯蔵材料関連プロジェクトと密接に連携しつつ、推進した。

産業界等における水素貯蔵材料の開発を通しての代表的な実用化・応用先としては、燃料

電池自動車（FCV）用の水素貯蔵容器を想定している。具体的には、「NEDO 燃料電池・水素技術ロードマップ 2010(平成 22 年 7 月)」の「水素貯蔵技術ロードマップ」（図 I -(12)）に示すとおり、燃料電池自動車の、水素貯蔵材料を内蔵した高压水素容器、すなわちハイブリッド容器である。NEDO はこのロードマップにおいて、本事業を革新的な水素貯蔵材料に必要とされる貯蔵メカニズムを解明するための基盤研究に位置づけている。

本事業は、水素貯蔵技術にブレークスルーをもたらす基礎的な研究開発を実施する事業である。また、これにより、水素貯蔵材料に関する世界トップレベルの我が国の技術力を、一層強化することも見通している。

国内研究機関を結集した緊密かつ柔軟なネットワークを基盤に集中的な研究開発を実施し、また、若手研究者、計算科学・放射光や中性子を初めとする分析科学などの異分野の研究者を積極的に登用し、さらに国外トップラボである米国ロスアラモス研究所との共同研究・連携により、水素貯蔵材料の構造解析等に「大強度陽子加速器（J-PARC）」や「Los Alamos Neutron Science Center:(LANSCE)」といった量子ビーム施設の相互活用やシミュレーション技術等を補完することも含めて、強力な実施体制を構築して研究開発課題に取り組んでいる。水素貯蔵材料の構造物性測定や反応機構解明の基礎となる基盤研究を高度化することを通して、材料科学・技術の進歩に対しても大きく貢献するものであり、J-PARC における中性子全散乱装置による高度な材料解析手法の構築を初めとする様々な研究成果については、その汎用性・応用性が極めて高いといえる。

水素貯蔵材料は実用化までのハードルが依然高いため、「水素貯蔵ロードマップ」に示すとおり、長期的及び段階的に推進する必要がある。本事業で得られた開発指針や先端的評価解析手法を産業界が活用することで、水素貯蔵材料の開発を加速し、2025 年頃の水素貯蔵材料容器システムとしての実用化を目指す。



# 水素貯蔵技術ロードマップ

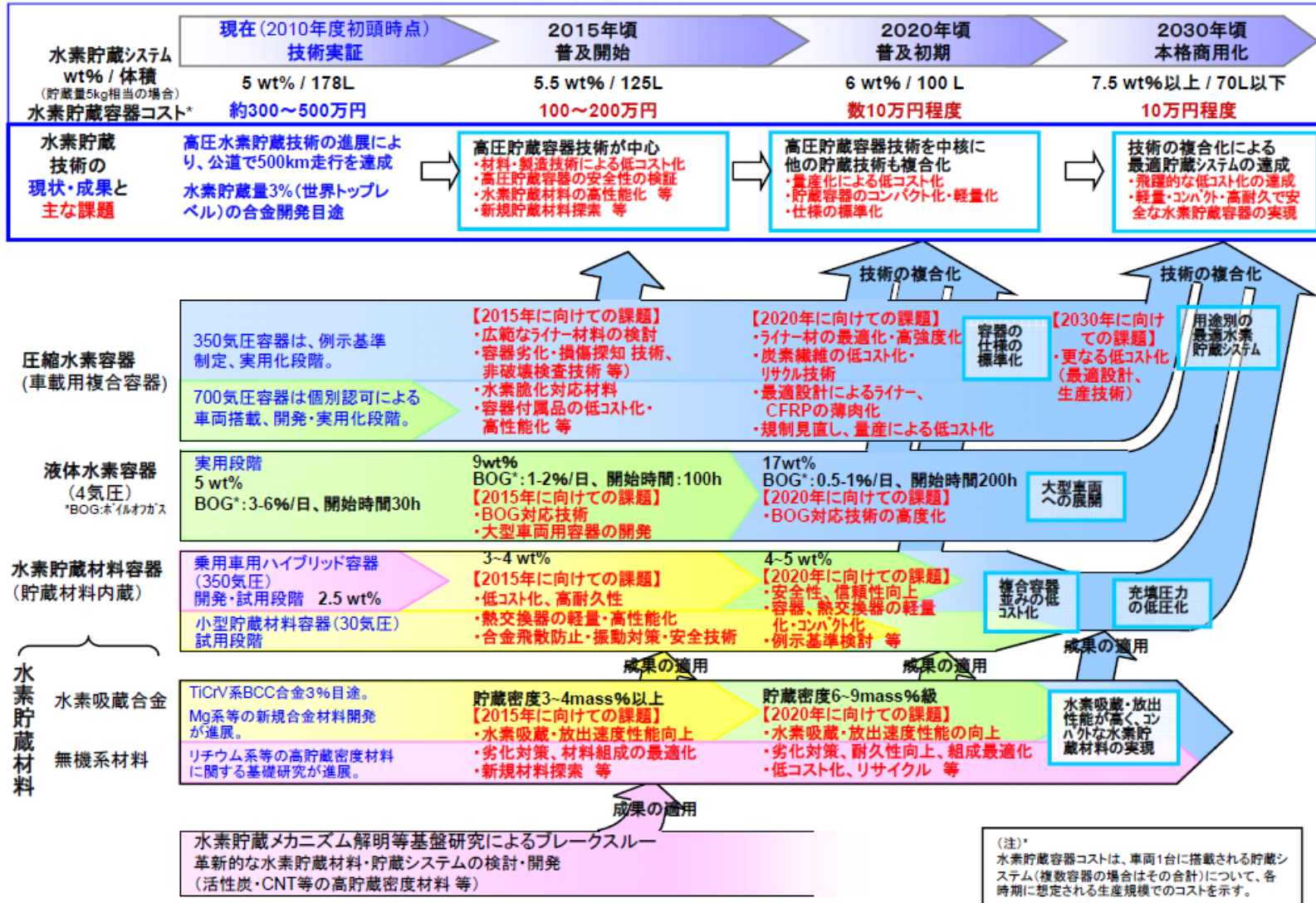


図 I -(12) 水素貯蔵ロードマップ (2010年7月)



## II. 研究開発マネジメントについて

### 1. 事業の目標

本事業では、水素貯蔵材料の応用技術に必要な知見を得るための基礎研究を幅広い分野で行い、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理を解明するとともに、その成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供することによって、水素社会の真の実現に貢献する。

将来の燃料電池車の技術動向・市場動向を見通すと、官民を上げて燃料電池車の普及開始を目指す2015年以降の中長期的な視点においては、高圧水素貯蔵方式よりもコンパクトで効率的な水素貯蔵システムに対するニーズはより高まるものと想定される。そのため、それに応えうる実用特性を有する水素貯蔵材料が必要とされる。

本事業の具体的な目標設定にあたっては、貯蔵材料の実用特性値などについて材料開発的な数値目標等を設定するのではなく、それぞれの研究開発項目毎に得意とする基礎研究アプローチによって、水素貯蔵材料の実験・解析手法の高度化を通して基礎的知見を獲得し、開発指針を提供することに重点をおいた。

以上を踏まえて、本事業全体の研究開発目標と、研究開発項目毎の目標について、中間目標（平成21年度）、最終目標（平成23年度）を以下のように設定した。

#### 【事業全体の研究開発の目標】

##### 中間目標（平成21年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進め、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。

##### 最終目標（平成23年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を実施して、高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。

#### 【研究開発項目毎の研究開発の目標】

##### 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

中間目標：金属系水素貯蔵材料の構造解析を高度化し、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明への道筋を見出す。

最終目標：金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

##### 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

中間目標：ナノ複合水素貯蔵材料の反応機構解明のための指針を得るとともに、電子状態や

構造安定性を解明する。

最終目標：非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

### 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明

中間目標：水素と材料との相互作用により出現する構造の変化などの研究から、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定めるための基礎知見を獲得する。

最終目標：高濃度水素化物の開発指針を提示する。

### 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究

中間目標：種々の水素吸蔵材料について、電子密度分布、最安定な水素位置等を明らかにし、吸蔵特性等に寄与するマイクロ構造等に関する指針を得る。

最終目標：計算科学的手法による開発指針を提示する。

### 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

中間目標：J-PARCにおける中性子全散乱装置の運用を開始し、中性子全散乱装置の性能を実証するとともに、水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する。

最終目標：基盤技術としての中性子散乱法を確立する。

## 2. 事業の計画内容

### 2.1 研究開発の内容

#### 【研究開発の実施期間】

本事業の研究開発の期間は、平成 19 年度から平成 23 年度までの 5 年間である。

#### 【研究開発予算】

表Ⅱ-(1)に、研究開発項目毎の予算の推移を示す。特に、中性子Gについては、国内初となる中性子全散乱装置の建設に潤沢な投資が必要であり、初期の3年間で約10億円をかけて、本格供用に向けた準備を整える等、国内初となる大型研究設備を導入する委託先に予算を重点配分した。

表Ⅱ-(1) 研究開発予算（研究開発項目毎） (百万円)

研究G	会計・勘定	19年度	20年度	21年度	22年度	23年度	合計
金属系 G	特別会計（需給）	149	148	273	184	78	829
	加速財源	0	11	40	0	0	51
	小計	149	158	313	184	78	880
非金属系 G	特別会計（需給）	146	99	114	142	84	585
	加速財源	0	30	5	0	0	35
	小計	146	129	119	142	84	620
材料物性 G	特別会計（需給）	166	160	155	223	178	882
	加速財源	0	64	22	0	0	86
	小計	166	224	177	223	178	968
計算科学 G	特別会計（需給）	98	117	167	126	139	647
	加速財源	0	0	80	0	0	80
	小計	98	117	247	126	139	727
中性子 G	特別会計（需給）	198	384	291	168	103	1,153
	加速財源	0	105	122	0	0	227
	小計	198	489	413	168	103	1,380
合計	特別会計（需給）	757	908	1,000	843	580	4,088
	加速財源	0	210	269	0	0	479
	合計	757	1,118	1,269	843	580	4,567

## 【研究開発全体の計画内容】

本事業では、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明、および材料の応用技術に必要な基盤研究を幅広い分野で横断的に行う。特に、材料と水素の相互作用・構造等の解明のため大型放射光施設（SPring-8）及び大強度陽子加速器（J-PARC）のような世界に誇る大規模量子ビーム施設を活用した極めて高度な解析技術を確立し、材料の個々の性質に即した水素貯蔵材料の基本原理の解明、計算科学等材料研究への応用技術の基礎を確立する。

研究開発の全体構成としては、以下の5つの研究開発項目を担当するグループが、プロジェクトリーダー（PL）のもと相互に連携しながら、総合的かつ一体的に事業を推進する。

- 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究・・・・・・・・・・金属系材料 G
- 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究・・・・・・・・・・非金属系材料 G
- 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明・・・・・・・・・・材料物性 G
- 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究・・・・・・・・・・計算科学 G
- 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究・・・中性子 G

図Ⅱ-(1)に、研究開発グループの相互関係について示す。プロジェクトを推進する上で、金属系 G と非金属系 G は、それぞれの保有する水素貯蔵材料に関する材料科学的基礎研究アプローチを活用するとともに、材料物性 G の保有する放射光による構造物性の研究アプローチ、中性子 G の構築する全散乱測定による研究アプローチ、ならびに計算科学 G の保有する材料の特性予測などの研究アプローチを相互補完的・融合的に活用して、プロジェクトの成果最大化を図る。

本事業の研究開発計画を、図Ⅱ-(2)に、プロジェクト全体のマスタープランとして示す。5つの研究グループは、それぞれの保有する研究アプローチによって、水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進めるにあたって、研究用試料や材料評価・計算結果の受け渡しによる相互補完・協力のみならず、研究手法そのものを共同構築することなどを通して、中間目標としての水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。さらに、構築した研究手法をフルに活用して材料の評価・解析等を進め、最終目標としてのコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針提供を目指す。

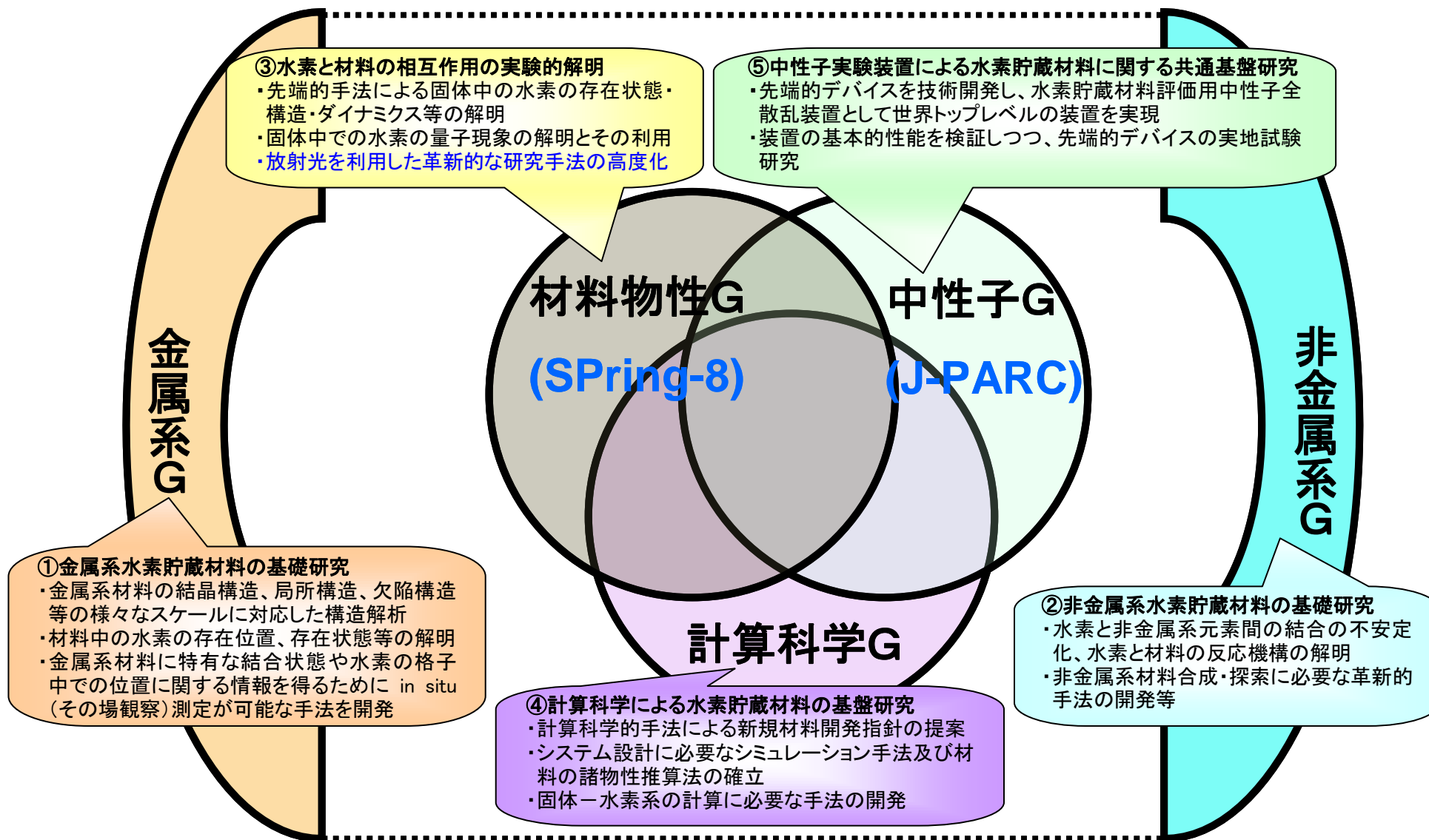
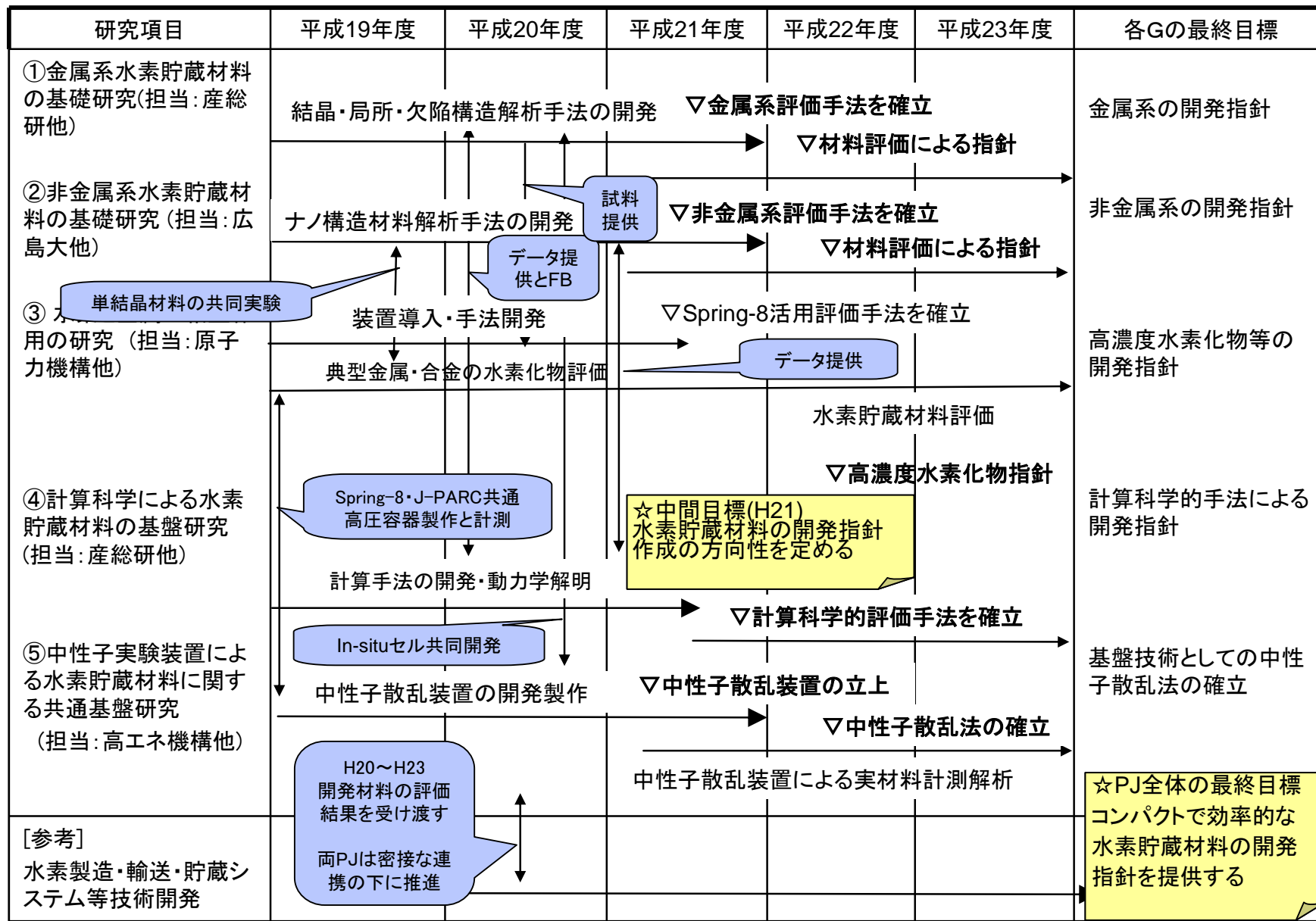


図 II-(1) 研究開発グループの相互関係



図II-(2) プロジェクト全体の研究マスタープラン

## 【研究開発項目毎の計画内容】

### 2.1.1 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

金属系材料を対象とした実験的アプローチによる基礎研究を行う。種々の高度な測定手法を駆使して、結晶構造、局所構造、欠陥構造等の様々なスケールに対応した構造を解析する。反応中の「その場観察法」によるキャラクタリゼーションの結果をもとに、水素吸蔵特性を考える上で重要な因子の特定、反応機構の解明等を進める。より詳細な情報を得るための測定および解析方法の高度化、中でもその場観察法、またはそれに準じたリアルな状態での測定を実現するための手法開発を併せて行う。X線/中性子回折・散乱法、陽電子消滅法、透過電子顕微鏡および核磁気共鳴法など、有効な構造解析手法の高度化を図るとともに、これらのうち複数の手法を用いて、例えば BCC 合金、ラーベス相合金および積層合金などから選択した材料系の構造と反応機構について多面的な解析を進める。得られた解析結果をもとに、主に、結晶格子の膨張挙動、水素の占有分布、格子欠陥の種類・密度などの重要な構造因子と水素吸蔵・放出特性との間の相関を詳細に検討することにより、高性能貯蔵材料の開発指針を導出する。また、ロスアラモス研究所とは中性子全散乱法を用いた「その場観察」測定環境の構築と、産総研において合成した試料の結晶構造・局所構造解析を実施する。また、X線と中性子を相補的に活用した構造解析、乱れた構造のモデリングなどの手法を検討することにより、構造解析の高度化を図る。

#### 2.1.1.1 結晶構造および局所構造の解析（産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門）

X線回折法および中性子回折・散乱法により、水素吸蔵材料の結晶構造および局所構造を調べる。水素の情報を得るための限られた手法である中性子回折・散乱法を利用して、水素の位置を含めた結晶構造解析および水素原子周りの局所構造解析を進める。そのために、本事業において J-PARC 内に建設される中性子全散乱装置などを用いる。また、SPring-8 のグループとの協力により、高輝度 X 線を活用した精密回折測定および反応を追跡する時分割測定にも着手する。しかしながら、これら量子ビームを利用できる機会は限られているため、これを補完する手段として、実験室用の高性能な X 線構造解析装置を導入し、合金試料および水素化物試料について、金属格子に関する詳細解析、および種々の水素化条件による構造変化の測定などを行う。その場 X 線回折のための水素導入試料室を製作し、より高い平衡圧力をもつ水素化物相の構造解析を可能とする。また、中性子グループ、ロスアラモス研との連携により、中性子回折・散乱法における「その場」測定の高度化を図り、X 線構造解析の結果と併せて、材料中の水素の占有状態に関するより詳細な知見を導く。

### 2.1.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

核磁気共鳴法(NMR)を用いて、水素の存在位置、存在状態等を調べる。水素(H, D)および金属元素の NMR を駆使し、X線・中性子を用いた構造解析を相補的に用いることにより、より詳細に局所構造および水素の存在状態を検討する。また、緩和時間等の測定により、金属中の水素の拡散挙動を調べる。水素雰囲気での測定が可能な試料セルの試作を行うとともに、金属水素化物に適した測定方法の探索、その場観察手法、またはそれに準じたリアルな状態での測定手法の開発等を行う。さらに、その場 NMR 測定を用いて水素化物相中の水素の状態の解析を進める。とくに V 基水素化物の水素圧力依存性を中心に詳細に調べる。また、マジック角回転法 (MAS) によるデータの高精度化を図り、水素化物中に含まれる水素の相の帰属、占有サイトの同定および水素量の評価を行う。

### 2.1.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析 (産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)

金属系材料が水素を吸蔵する際に導入される転位や空孔などの格子欠陥の詳細、および欠陥生成のメカニズムについて、陽電子消滅測定、電子顕微鏡観察などの手法を用いて調べる。その結果に基づき、欠陥生成を考慮した水素化反応のメカニズム、欠陥生成が水素化特性に及ぼす影響等について検討する。さらに陽電子消滅法を用いて、水素化時に導入される空孔の周りの原子配置に関する解析を進める。また、透過電子顕微鏡観察を用いて二相共存状態の詳細観察、脱水素過程のその場観察などを試み、水素化・脱水素化の機構の解明に繋げる。

上記 2.1.1.1~2.1.1.3 において研究対象としては、 $AB_5$  系、 $AB_2$  系、それらを組み合わせた積層構造をもつ系、BCC または類似構造をもつ系を中心に異なる複数の手法を組み合わせることで多面的な解析を進め、主に結晶格子の膨張挙動、水素の占有分布、格子欠陥の種類・密度などの重要な構造因子と水素吸蔵・放出特性との間の相関を詳細に検討することにより、高性能貯蔵材料の開発指針を導出する。

### 2.1.1.4 水素貯蔵材料の研究動向および先端的測定手法に関する調査

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

水素貯蔵材料の海外における研究開発動向および本研究の推進に必要な先端的測定手法に関する情報を得るために、米国、欧州等での海外調査を適宜実施する。

### 2.1.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門—再委託 米国ロスアラモス国立研究所)

水素貯蔵材料の革新的性能向上に必要な条件等を明らかにすることを目指し、産業技術総合研究所とロスアラモス国立研究所は、以下の4つの内容について国際共同研究を実施する。



- ・ロスアラモス国立研究所が保有する世界トップレベルの量子ビーム（中性子線）施設であるロスアラモス中性子科学センター（LANSCE）を活用し、水素貯蔵材料のための高度な構造解析手法の研究を行う。とくに、中性子粉末回折装置（NPDF）を用いた結晶構造・局所構造の解析手法を、当プロジェクトでの中性子実験装置による研究へ応用し、発展させることを目指す。
- ・ロスアラモス国立研究所が得意とする中性子回折に関するソフトウェア技術を活用し、本事業で建設する中性子散乱装置からのデータ取得とその解析に適宜反映させる。
- ・中性子全散乱法を用いた「その場観察」測定環境の構築を行い、これを用いて産総研で合成した試料の結晶構造・局所構造解析を実施する。
- ・X線と中性子を相補的に活用した構造解析、乱れた構造のモデリングなどの手法を検討することにより、構造解析の高精度化を図る。

#### 2.1.1.6 豊田中央研究所との共同研究

（産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門  
—共同実施 豊田中央研究所）

燃料電池自動車に搭載する水素貯蔵材料の性能向上に必要な条件等を明らかにすることを旨とし、産業技術総合研究所と豊田中央研究所は、以下の内容について共同研究を実施する。

- ・上記 2.1.1.1～2.1.1.3 において構築した産業技術総合研究所の解析技術を用いて、豊田中央研究所において合成および性能評価された水素貯蔵材料の構造解析を行い、その結果をもとに共同で水素貯蔵性能の支配因子を検討し、性能向上への方策を見出すことを目的とする。

#### 2.1.1.7 微細構造および欠陥構造の解析

（産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門  
—再委託先 九州大学）

透過型電子顕微鏡を用いて得られる知見に基づく材料開発の指針の提示を目的として、金属系水素貯蔵材料の微細構造および欠陥構造の解析を行う。透過型電子顕微鏡により、微細構造として水素化物生成時の界面の状態など、欠陥構造として格子欠陥の種類や密度の反応に伴う変化などを解析する。解析結果と各水素貯蔵特性、たとえば水素吸蔵量、平衡水素圧力、繰り返し吸蔵特性などとの間の相関性を検討し、微細構造や欠陥生成が水素貯蔵特性へ及ぼす効果を明らかにし、効果発現のメカニズムを解明する。その結果に基づき、材料開発のための指針を導出する。

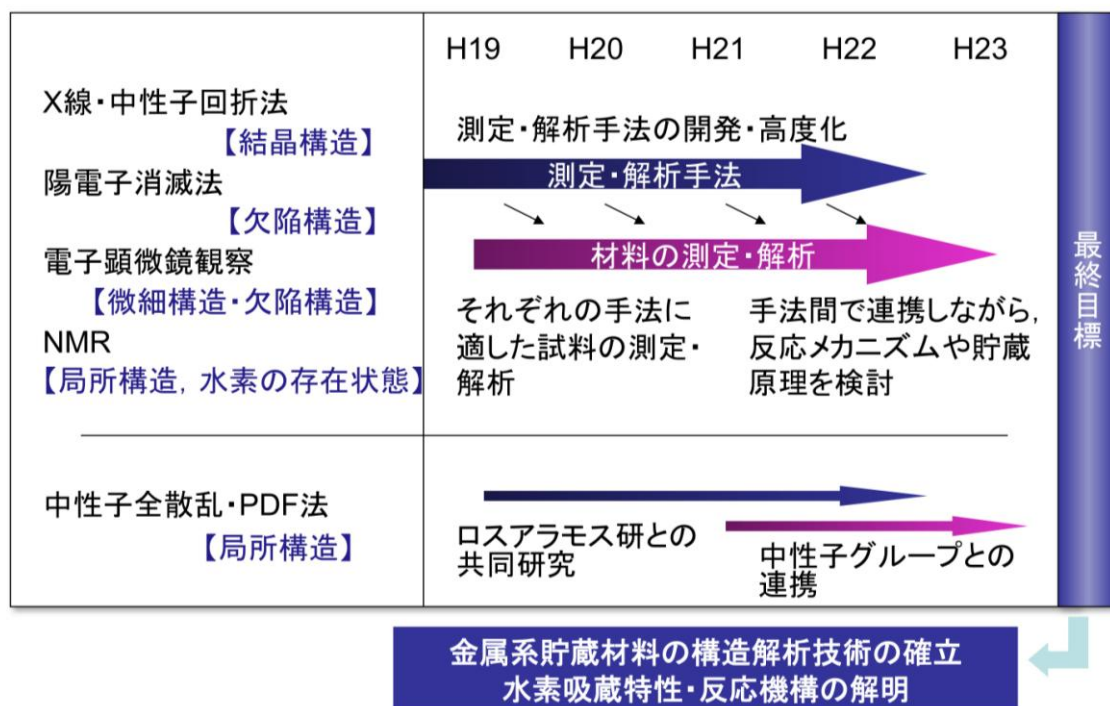
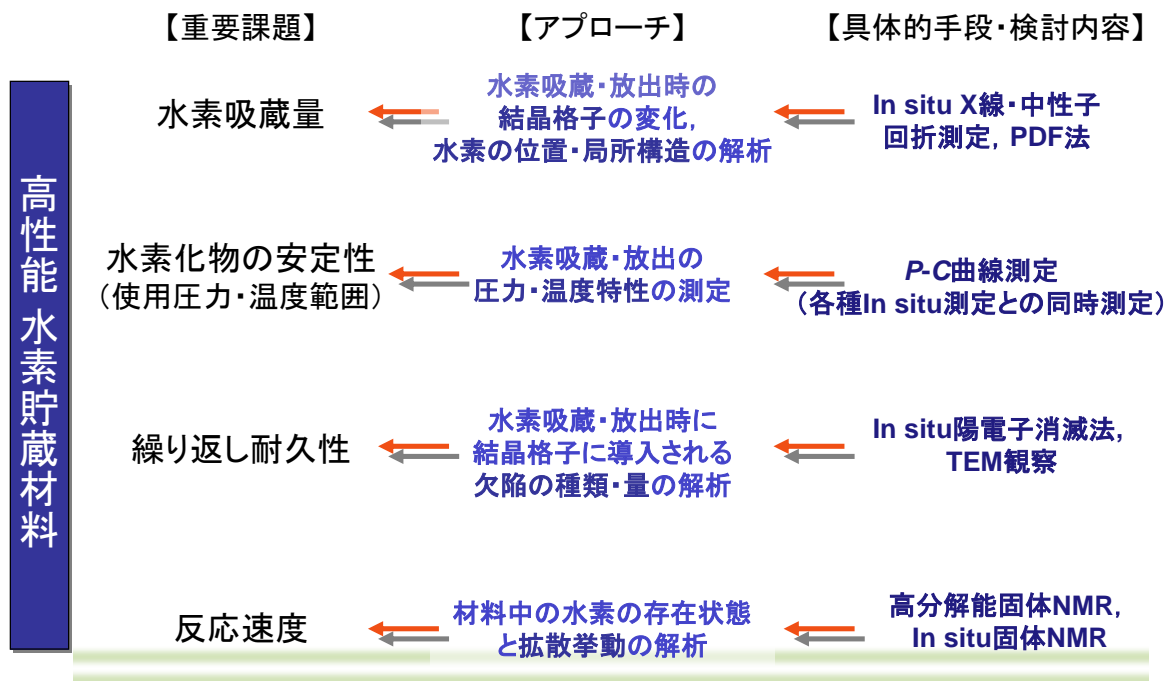


図 II-(3) 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」の研究開発計画

## 2.1.2 「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

軽元素系水素貯蔵材料( $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Li-Mg-N-H}$  等)の重量水素密度は水素吸蔵合金に比べ大きく、水素貯蔵タンク軽量化をはかることが可能である。しかし、これらの材料の水素吸蔵・放出速度、反応温度および水素貯蔵量は実用的な水素貯蔵材料として不十分である。燃料電池自動車には水素吸蔵・放出速度が速く、不安定（生成熱の絶対値が小）で、水素貯蔵量の多い材料が必要である。このような特性は従来の軽元素材料のみでは達成できず、触媒や複数の水素化物等のナノ複合化によって可能になるものと考えられている。ところが、ナノ複合水素貯蔵材料の研究は試行錯誤的に行われてきており、水素貯蔵機構を明らかにすることが高性能水素貯蔵材料開発には不可欠である。そこで、本研究開発では非金属系水素貯蔵材料（ナノ複合水素貯蔵材料）の反応機構を解明し、高性能水素貯蔵材料として応用するために必要な基盤技術の原理を確立する。さらに、アンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料等高容量非金属系材料を作製してその場観察・分析や放射光、中性子散乱、を駆使することによる組織、構造、物性の解析を行う。また、水素化物薄膜や単結晶を作製して、解析を進め、ナノ複合材料、単結晶、薄膜試料の解析結果を有機的に結合して反応機構解明を進め、反応速度と構造安定性を制御するための指針を得る。なお、放射光、中性子散乱を用いた解析では材料物性グループ、中性子グループと連携し、計算科学グループから第一原理計算による解析支援を受ける。

### 2.1.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析

（広島大学 先進機能物質研究センター）

広島大学の実験研究グループはナノ複合水素貯蔵材料を合成するための極限反応技術とその場(in situ)分析技術を確立する。その場分析技術を用いてナノ複合水素貯蔵材料の種々の吸蔵状態での形態変化、組織変化、構造変化、触媒の化学状態変化等を解析し、反応機構解明のための指針を得る。広島大学の理論グループは、第一原理手法により非金属系水素貯蔵材料（ナノ複合水素貯蔵材料）の動的挙動の解析、電子状態や構造安定性を解明する。また、ロスアラモス国立研究所とはアンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料に関する基礎研究を行う。

### 2.1.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析

（北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料学研究室）

透過電子顕微鏡を用い、アンモニアボラン系、 $\text{MgH}_2$  系、 $\text{NaAlH}_4$  系等のナノ複合水素貯蔵材料を中心として加熱分解過程と水素化過程のその場観察と反応機構解明を目指す。

電子顕微鏡内で水素吸蔵材料の形成過程をその場観察するために、従来の環境セルに機能を付加した加熱型環境セルを作製し、表面活性な水素吸蔵材料の生成と分解の過程を電子顕

微鏡内でその場観察するために、電子顕微鏡用試料を高度の不活性雰囲気内で装着が可能な不活性試料装着システムを開発、整備する。

また、室温から 100°C程度の温度領域で実用され得る水素吸蔵材料の研究には室温以下の水素化挙動も重要であり、小型冷却循環装置の付随した冷却型環境セルを製作し、各種吸蔵材料の生成反応を解析する。さらに反応過程に対応する微量ガスの分析を可能とし、可逆反応のその場観察を行うために隔膜の改良を行う。

さらに、その場加熱実験による各種吸蔵材料の分解反応を解析すべく、触媒や複数の軽量水素化物をナノレベルで分散させたナノ複合材料に対して真空中の加熱分解過程を高分解能電子顕微鏡で観察し、水素化物の熱的安定性から反応機構の解明を目指す。

### 2.1.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の創製と反応機構解析

(上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)

電解水素チャージによる水素貯蔵材料創製技術を確立し、この手法によって、ナノ複合水素貯蔵材料の構造解析、水素吸蔵放出特性評価を行い、反応機構解明にせまる。また、材料を変形させることにより、格子欠陥密度を変え、水素吸蔵量や水素化物生成促進も試みる。

本研究項目では、軽元素に対して電解水素チャージ法を確立し、これによって水素貯蔵材料の創製に向けた基礎的知見を蓄積し、その反応機構解析を行う。電解水素チャージで合成した非金属系水素貯蔵材料はプロジェクト内で相互評価する。合成した非金属系水素貯蔵材料をグローブボックス中で取り扱うことにより、試料表面の酸化物を取り除いたり、表面形状を変化（表面粗さ計で評価）させて、反応速度を評価する。また、物理的手法（電解水素チャージや機械的変形）により反応速度と熱力学的安定性を変化させたナノ複合水素貯蔵材料の構造解析、水素吸蔵放出特性評価を行う。これらの研究を通して、非金属系水素貯蔵物質の反応速度と生成熱を制御する技術の基盤を作る。

高性能水素貯蔵材料

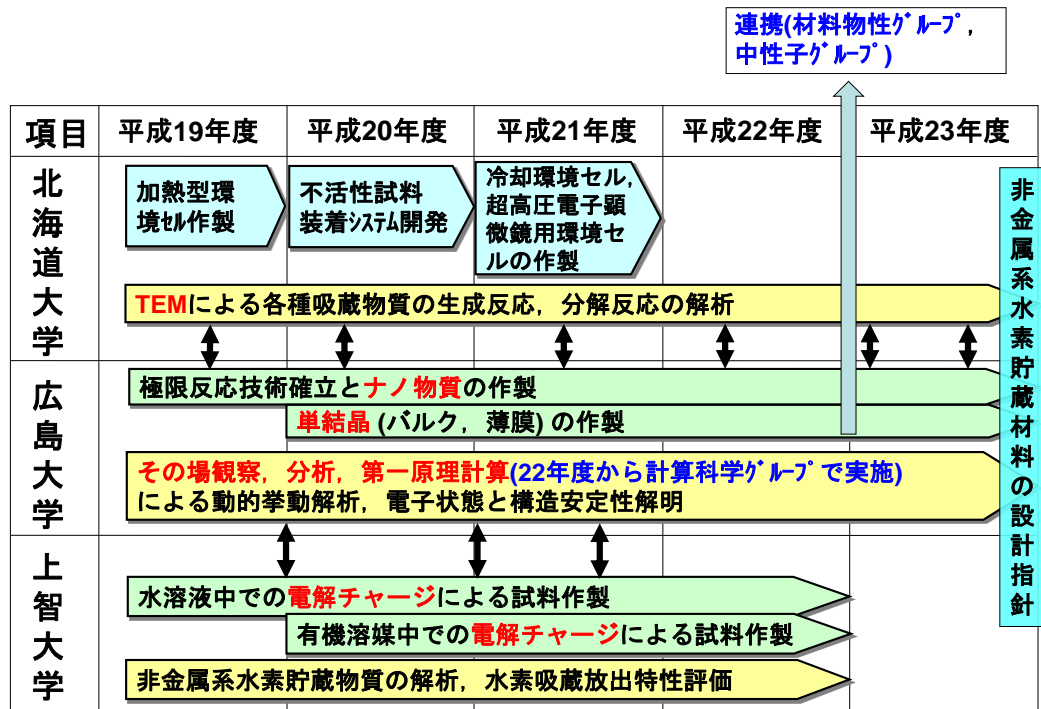
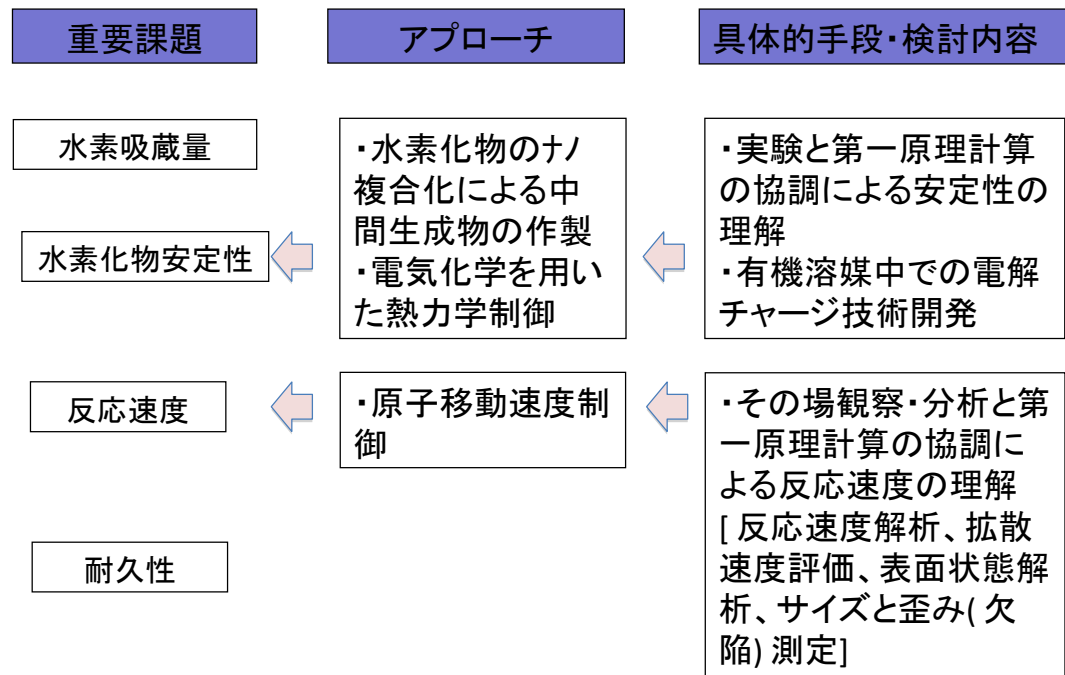


図 II -(4) 「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」の研究開発計画

### 2.1.3 研究開発項目③「水素と材料の相互作用の実験的解明」

水素と材料の相互作用の実験的解明のために。高密度水素化物の構造物性、水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関、水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化、水素貯蔵材料の電子物性、水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性、水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解析を行う。平成 22 年度からは中間評価結果を受け超高压合成法を用いた水素吸蔵合金の合成に関する研究も新たに実施する。本研究開発項目では主に SPring-8 の高輝度放射光を利用し、各種の放射光利用分析機器を有効活用する。また、SPring-8 に加えてそれぞれの物性測定に相応しい、先端的かつ独自性の高い計測装置を用いる。放射光 (X 線) と中性子は相補的な関係にあるので、下記 2.1.5 の中性子グループとの連携も進め、放射光と中性子の相補的・協奏的研究基盤の構築を図る。

#### 2.1.3.1 高密度水素化物の構造物性研究

(日本原子力研究開発機構)

水素化によって金属-絶縁体転移、構造相転移など特徴的な水素-金属相互作用を示す希土類金属 (La、Y 等) の 2 および 3 水素化物を対象に、原子間距離の圧縮に伴う構造相転移の探索と転移機構の解明研究を行う。また、高压下で融点降下が報告されている遷移金属水素化物を対象に、高温高压下で液体状態を実現し、液体中での金属原子の近距離及び中距離秩序を解析することにより、水素の高密度凝集構造を明らかにする。さらに、高温高密度水素流体を用いた直接水素化反応によってアルミニウムの高密度水素化物  $\text{AlH}_3$  を合成し、結晶構造及び熱安定性などの基礎物性について研究するとともに水素化反応メカニズムの解明研究を行う。高压下における金属格子の連続変形及び構造相転移に伴う水素位置の変化測定から水素-金属原子及び水素-水素相互作用を解明するために、放射光 X 線回折実験と合わせて、中性子グループと共同して中性子回折により水素原子位置を決定する実験を行い、高密度水素化物の精密構造解析を行う。これらに研究により高濃度水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。また、水素化・脱水素化反応過程における構造変化を研究するため、金属系グループと協力して、放射光 X 線回折による水素化・脱水素化反応過程における構造変化を測定する。水素化・脱水素化過程を時分割測定することで、反応過程における結晶構造の変化を詳細に調べ、水素吸蔵・放出速度向上指針に繋げる。

#### 2.1.3.2 水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究

##### 2.1.3.2.1 表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究 (日本原子力研究開発機構)

水素貯蔵合金において水素は結晶中に貯蔵されるが、脱離や吸蔵は結晶表面を介して起こる。そのため、水素の脱離温度特性や吸蔵に関わる圧力、温度などの条件は表面皮膜の膜厚や膜質に大きく左右される。

そこで、水素貯蔵合金の水素脱離温度特性を評価するために、水素貯蔵合金の表面に存在

する自然皮膜を真空中で取り去り、改めて酸化膜等の人工的な皮膜を形成する方法を開発し、金属・合金毎に最適条件を見出す。また昇温脱離分析によって自然皮膜や人工皮膜を介した水素脱離温度特性の差異を評価する。

水素貯蔵合金の表面化学状態を評価するために、単色化した軟 X 線放射光を活用した X 線光電子分光法を適用する。それによって自然皮膜および人工皮膜の構成元素の光電子スペクトルを測定し、その化学シフトを観測することによって他の構成元素との化学結合状態を評価する。また光電子分光と昇温脱離分析との同時測定を実現し、表面皮膜の膜質と水素脱離温度特性との相関関係を評価することで水素放出特性向上に向けた指針に繋げる。

一般にガスと材料との化学反応によって結晶の構造や電子状態が変化する。その時間変化を観測する研究は緒についたばかりである。特に水素が表面皮膜を介して材料結晶から脱離、あるいは、結晶中に吸蔵される過程の水素材料の結晶構造や電子状態変化について、エネルギー分散型 XAFS (DXAFS) システムを用いた水素貯蔵材料の時間分解構造解析および電子状態解析によって評価する。また XAFS と水素脱離曲線との連続同時測定を実現し、錯体水素化物への添加物効果の解明に適用することで、水素貯蔵材料高性能化へ向けた (添加物) 触媒の開発指針へ繋げる。

また水素吸着・吸蔵により誘起される表面超構造の X 線構造解析を実施する。水素の吸着・吸蔵によって誘起される金属単結晶の最表面から表面数層にわたる原子の変位を評価し、従来提案されている水素吸着・吸蔵モデルの妥当性を検討する。

#### 2.1.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析 (兵庫県立大学)

水素貯蔵材料の貯蔵能は材料の表面物性に大きく依存する。大きく表面物性を変えることができるイオン照射や反応断面積の大きい軟 X 線放射光照射を用いて水素貯蔵材料の表面改質を行う。また表面物性を遷移金属の化学状態解析に有効な軟 X 線光電子分光および炭素原子の局所構造・化学状態解析に有用な吸収端近傍微細構造の測定から評価を行い、表面近傍の化学状態と水素吸蔵の関係を把握する。

#### 2.1.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析 (神戸大学)

水素化 DLC は原子数比で 40%を超える水素原子を膜内に貯蔵していることが知られており、材料内部に貯蔵された水素の放出特性、特に表面層の効果を研究するには適した材料である。そこで、水素化 DLC をモデル材料として、表面皮膜と水素放出特性・利用効率に関して調査することで、水素貯蔵材料の表面変性層制御に関する研究指針を得る。

#### 2.1.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究 (大阪大学)

チタン(Ti)表面における水素の吸着構造や吸着量を原子レベルで調べ、水素貯蔵の初期吸着

機構についての知見を得るため、水素貯蔵合金表面構造の解析システム製作の一環として、実空間構造を観察する走査型トンネル顕微鏡(STM)と表面層間距離を厳密測定できる低速電子回折装置(LEED)を組み合わせた独自の構造解析システムの開発を行う。また、昇温脱離スペクトル(TDS)を併用することにより水素の吸収・放出の動的挙動と構造変化を明らかにするシステムを構築する。これらの実験システムを活用して、水素の挙動と表面構造変化を評価し、水素貯蔵合金設計のための指針を追究する。

また、NiTi 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を、高分解能 X 線光電子分光を用いて調査し、吸着に関する構造変化(金属の析出過程)の検出の可能性を検討する。

### 2.1.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

#### 2.1.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究 (日本原子力研究開発機構)

水素貯蔵材料の高圧下磁気特性評価および複数元素に対するメスバウアー分光法の開発を行い、水素貯蔵物質について、メスバウアー分光(核共鳴散乱)測定を用いて、水素を貯蔵する宿主物質(原子)と水素との相互作用が局所的電子状態(および磁気状態)に及ぼす影響や、それと高圧環境下での宿主物質の状態変化との関連性を明らかにする。また、核共鳴非弾性散乱法を用いて、高い振動数で局所的な振動を行っていると考えられる水素と結合している宿主原子の振動状態の測定も行う。これらの結果に基づいて、水素との結合による状態変化についての基礎物性的知見を得る。

また、水素化による構造や電子、磁気状態の動的変化をその場観察するためのメスバウアー実験環境整備を実施し、水素吸蔵合金開発に資する知見を導くことを目指す。

#### 2.1.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究 (高輝度光科学研究センター)

金属水素化物に対して高圧・低温下での X 線回折実験と実施するためにダイヤモンドアンビルセル(DAC)を収納可能なクライオスタットを利用する。同クライオスタットを搭載するために、高耐加重型ゴニオステージを導入し、低温・高圧 X 線回折実験と放射光メスバウアー分光測定で利用する。また、DAC を使用した超高压下での X 線回折またはメスバウアー分光(核共鳴散乱)を行う際の高密度 X 線ビームを発生させるために、光硬化性樹脂製 X 線屈折レンズを使用した X 線集光光学系及び X 線コリメーターを開発し、水素貯蔵物質の精密結晶構造を高精度、かつ効率良く測定する。金属水素化物に対して多重極限・複合物性測定が可能なクライオスタット搭載用 DAC を開発する。これらの一連の装置・手法開発を通じて、金属水素化物に関する精密構造解析と磁気構造解析の研究を実施し、得られた知見を下に高濃度極限の探索、積極的な新奇水素化物の合成や構造固定化への展開を試みて、新規材料設計への指針へと繋げることを目標とする。



#### 2.1.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

##### 2.1.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究

(広島大学 理学研究科)

高濃度水素化物である希土類水素化物と、反対に水素化が困難な遷移金属水素化物において、水素と金属との相互作用によって引き起こされる電子・磁気状態変化およびその相違を、硬 X 線分光法を用いて解明する。得られた知見から、これらの物質の中間に水素化の安定性を有する水素貯蔵材料開発への指針を得る。

希土類水素化物の希土類  $L$  吸収端 X 線吸収分光 (XAS) 測定を行い、水素による電荷移動の有無や価数 (水素がアニオンかカチオンかの評価) など、水素-金属間の結合様式を明らかにする。また、平成 21 年度までは発光分光を XAS の結果に対して相補的に用い、電子状態のプローブとして有効であるかの可能性を調べた。

金属水素化物では水素化によって格子の膨張や構造相転移が生じる。X 線磁気円二色性 (XMCD) の特長である元素選択性と電子殻選択性を活用すると、金属水素化物の磁気状態に関する知見が得られる。本研究では代表的な強磁性体である遷移金属 (Fe、Co、Ni) の高圧水素化物や希土類金属 2 水素化物の磁気状態を XMCD から調べる。

これらの X 線分光法を用いた電子状態の研究から水素-金属結合状態に関する研究を通して高性能水素貯蔵材料開発の課題の一つである安定性に繋がる知見を得る。

##### 2.1.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究

(日本原子力研究開発機構)

水素化物の電子構造を精密測定するために、希土類や合金等の水素化物に対し、内殻吸収分光測定を行い、スペクトル形状や結合エネルギーの変化から、水素化による母体元素の価数変化や水素原子との電荷移動方向を調べる。さらに、光電子分光法を適用し、価電子帯の電子構造に関する詳しい情報を得る。また単結晶試料の角度分解光電子分光によるバンド分散・フェルミ面形状の実験的決定について検討する。

水素化物の元素選択的磁気状態を精密測定するために、特に強磁性を示す水素化物に対して、大型放射光施設 SPring-8 の BL23SU において、軟 X 線吸収磁気円二色性(MCD)測定を行い、元素及び電子軌道を選択的に調べる事により、磁性の内部構造の磁場及び温度依存性の詳細を知る。

絶縁体である  $\text{AlH}_3$  やアミド系水素化物等の電子状態を調べるために軟 X 線領域における内殻吸収分光及び発光分光測定を適用し、価電子バンド及び伝導バンドの部分状態密度の直接観測を行う。

上記測定で得られた電子状態に対し、水素化物電子構造計算装置を用いたバンド理論による第一原理計算やモデル計算による解析を行い、水素化物の電子構造に関する理論的な解釈を与える。放射光分光測定により水素化物の電子構造や磁気構造を決定する。放射光電子分

光法で得られた実験結果とバンド理論計算の結果との相互比較から、水素-金属結合に関する知見を得る。

### 2.1.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

#### 2.1.3.5.1 水素吸蔵合金の超高圧環境下の電氣的・磁氣的研究 (大阪大学)

低温式水素流体充填装置の製作・導入し、超高圧環境下における研究手法の充実を図る。また、水素充填中の発生圧力のその場測定が正確な吸蔵圧力条件の設定や測定には欠かせないため、ファイバー式ルビー蛍光測定装置を導入する。液化水素流体を水素吸蔵合金に圧力をかける際の圧力媒体としても機能させる。これらの取り組みによって、水素吸蔵の過程における電気伝導率や光学特性などの物性変化が、より高精度で観測できる強力な研究ツールとなるので、金属-絶縁体転移や圧力下での再金属転移の過程を解明に活用する。

希土類水素化物の高圧下電気伝導を評価する。水素吸蔵に伴って金属-絶縁体転移が起こるが、さらに圧力を印可することで絶縁体-金属転移が起こるとされている。それらの転移機構を調査し、金属-絶縁体転移や圧力下での再金属転移のメカニズムを総合的に明らかにする。その結果から金属-水素結合状態変化に対する材料安定性に関する知見を得て、材料開発指針へ繋げる。

#### 2.1.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究

(岐阜大学)

ラマン散乱による振動分光測定、及び可視紫外光の吸収分光測定を用いて、代表的な金属水素化物である  $MH_3$  や  $MH_2$  における、水素と金属材料 (M) の振動状態の直接観測によるそれぞれの位置 (構造) と動き、および、エネルギーバンド等の電子状態に関する情報を得る。圧力誘起の構造相転移や金属化転移現象を研究し、水素と材料の相互作用を解明する。金属-水素結合状態および結晶構造を母体金属の原子半径により整理し、高濃度水素化物の開発指針へ繋げる。

#### 2.1.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解

(東北大学 大学院工学研究科)

水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御 NMR プローブの開発を行う。既存の高温プローブには検出コイル周りにテフロンやプロトンを含有する接着材が用いられており、スペクトルにこれらがプロトンのバックグラウンドを与える。そこで、プロトンフリーな材料で構成され、かつ、水素吸放出を *in situ* 観測できるプローブを開発する。

NMR 及び電子状態計算に供する試料は、 $YH_3$  等の  $H/M=3$  の配位をとれる水素化物、高压合成で得られる Mg 基水素化物、BCC 系材料、Li 系水素貯蔵材料である。水素貯蔵材料の

NMR による評価・解析法の条件を検討し、材料の化学シフトや緩和時間を測定結果から、NMR の観点から水素の存在状態についての知見を得る。

また、NMR の測定結果との対応をとるために、NMR 測定に供する試料の電子状態計算を行う。その結果からフォノン解析、有効電荷の計算も実施する。

さらに、NMR分光と電子状態計算から得られる知見（シフト量、緩和時間、有効電荷等）と水素吸放出特性（平衡圧や放出温度）の相関図を作成し、水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。

### 2.1.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

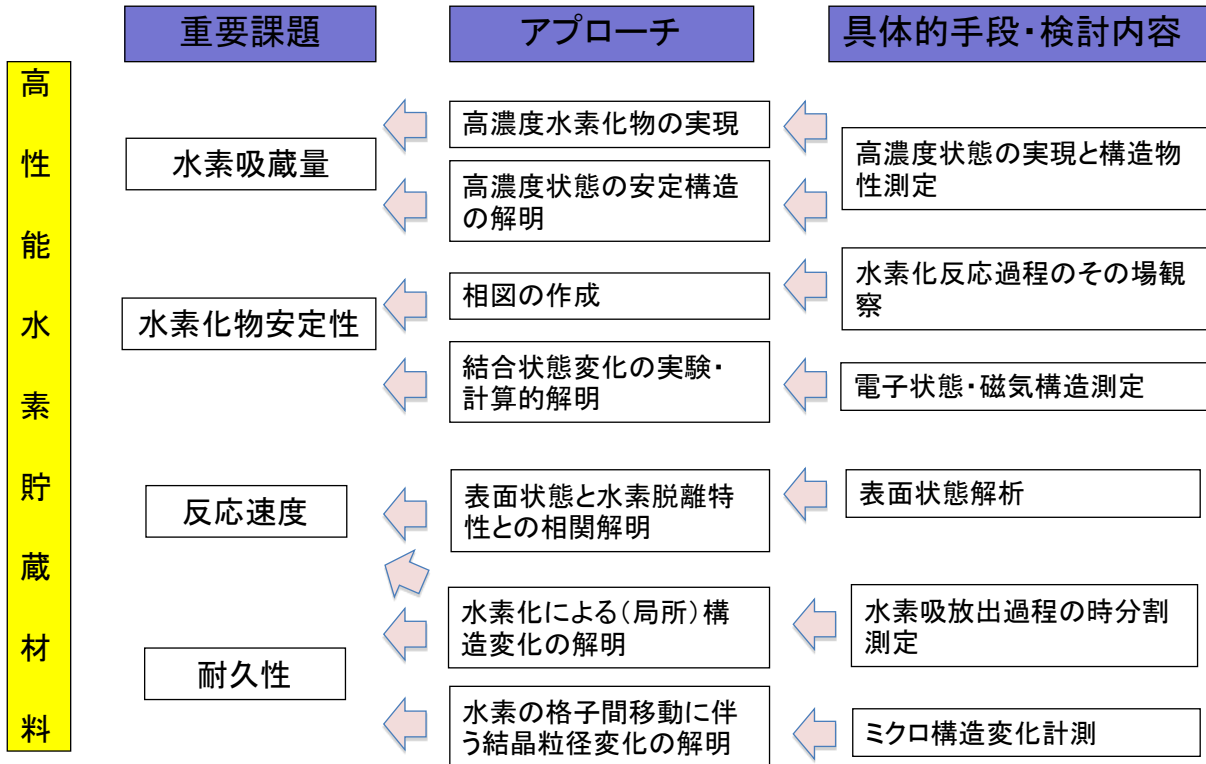
#### 2.1.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

（東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、再委託：産業技術総合研究所）

東北大学 大学院工学研究科において、リチウム（Li）元素を構成元素の軸として希土類、遷移金属の他、軽元素の添加も探索範囲とし、超高压合成法を用いて新規 Li 合金系水素貯蔵材料の探索を行う。アンビル式超高压プレス装置を用いて超高压雰囲気下で Li 系新規水素化物の合成を試み、組成分析（SEM-EDX 分析及び水素溶解抽出法）及び粉末 X 線回折により生成相の同定を行う。それらの結果を元に新規 Li 系水素化物の探索指針について提案する。また超高压水素雰囲気下で Li を含有させて希土類三水素化物高压相が安定化する機構解明に取り組み、新しい水素貯蔵材料の探索指針の提案をする。

再委託先である産業技術総合研究所においてマグネシウム（Mg）元素を構成元素の軸として遷移金属、軽元素（アルカリ金属、Al、Si、B）の添加も探索範囲とし、超高压合成法を用いて新規 Mg 合金系水素貯蔵材料の探索を行う。アンビル式超高压プレス装置を用いて超高压雰囲気下で Mg 系新規水素化物の合成を試み、組成分析及び粉末 X 線回折により生成相の同定を行う。また得られた新規相については、水素含有量、水素吸蔵・放出温度や反応速度、水素平衡解離圧や可逆水素吸蔵量などについて評価することで、新規水素貯蔵材料としての性能実証を行う。このような新規物質の特性評価と放射光などを利用しての新物質の精密構造解析と水素貯蔵機構の解明を系統的に行い、実用に展開できる高密度水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。

# 本事業における最終目標へのアプローチの手法



研究項目	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	各担当の最終目標
①高密度水素化物の結晶構造と物性の相関研究 (担当：JAEA)			▽放射光・中性子を利用した高密度構造を解明			高密度状態における水素-水素、水素-金属間相互作用に関する知見を得る。
②水素貯蔵材料表面の化学的制御(酸化・表面改質)と材料の水素吸蔵放出特性の相関研究 (担当：JAEA, 兵庫県大(-H21), 神戸大(-H21), 阪大(-H21))		高密度構造の知見を適宜受け渡す。	▽放射光等を利用した表面状態測定法と時分割測定法の開発	極限環境下の構造の知見を適宜受け渡す。		表面状態が水素吸蔵放出特性に与える影響の知見を得る。
③水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究 (担当：JAEA, JASRI)		電子状態の知見を適宜受け渡す。	▽放射光を利用した多重極限下局所構造測定法の開発	電子状態・磁気構造の知見を適宜受け渡す。		水素と金属の相互作用によって受ける局所的な構造・電子状態に関する知見を得る。
④水素貯蔵材料の電子物性の研究 (担当：広島大, JAEA)			▽放射光を利用した電子・磁気状態精密測定法の開発			水素と金属の結合状態と物性との相関に関する知見を得る。
⑤水素吸蔵合金の極限環境下(高圧・低温)における電子光物性(電気抵抗、光学特性など)の研究 (担当：阪大, 岐阜大)		高密度状態の物性の知見を適宜受け渡す。	▽高密度状態の電気伝導・光学特性等の解明			高密度状態における電子状態・振動状態に関する知見を得る。
⑥水素貯蔵材料におけるM-e-H間相互作用のNMR分光解析 (担当：東北大)		合成試料の構造評価を適宜行う。	▽プロトンフリーなNMRプローブの開発			化学シフト、緩和時間等と水素吸蔵放出特性との相関に関する知見を得る。
⑦超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究(H22-) (担当：東北大, 再委託：産総研)				▽高温高压法による新規水素貯蔵材料の合成		超高压合成法による新規Li及びMg系水素化物の探索指針について提案する。
			☆中間目標(H21) 測定法の開発と典型金属における結合状態の知見を得る		☆G全体の最終目標 水素-金属(元素)結合状態とその再編機構を解明し、高密度水素貯蔵材料開発へ向けた先端基礎的な研究基盤を構築する。	

図 II-(5) ③「水素と材料の相互作用の実験的解明」の研究開発計画

## 2.1.4 「計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究」

計算科学的アプローチによる水素貯蔵材料の構造や特性に関する研究を行う。まず、第一原理計算を用いて、種々の水素貯蔵系における最安定水素位置、電子密度分布、電子構造、水素吸蔵過程のダイナミクス解析等を行う。一方、より大規模な空間・時間スケールの現象を扱える古典分子動力学法を用い、貯蔵材料内での水素の拡散と格子欠陥との相互作用、多元系結晶の構造安定性と組成依存性等について解析する。また、新しい水素吸蔵材料として着目されているマイクロ孔金属錯体物質(MOM)とクラスレートハイドレート为例として、探索用高度第一原理計算をメインとした計算手法の確立により、様々な条件に対応できる水素貯蔵材料の候補とその構造的特徴を明らかにする。さらに、水素貯蔵材料中の水素原子・水素分子のより詳細な解析に基づき、水素貯蔵特性を向上させるための研究を行う。計算対象として金属・合金系、非金属系、カーボン系、ハイドレート、有機材料、ナノスケール構造体等の幅広い水素貯蔵材料を想定し、実験系グループの結果とも比較検討しながら解析を進め、水素貯蔵特性向上のための条件や構造的特徴、貯蔵特性予測、新規貯蔵材料提案など、水素貯蔵材料開発における計算科学のおよび実験的立場からの材料設計指針を提示する。

### 2.1.4.1 第一原理計算に基づく水素貯蔵材料の特性評価に関する研究

(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

量子力学に基づいた電子状態の第一原理計算では、系を構成する原子とその配置が分かっている場合には、そのポテンシャルエネルギーを、経験的パラメータを用いることなく、求めることが原理的に可能である。本研究では、プロジェクト内の実験結果との対比を念頭に、種々の水素貯蔵系について最安定な水素位置、電子密度分布、電子構造の決定等を試みる。また、水素貯蔵系で重要となる物性データ計算の新しい手法の開発を行う。

第一原理分子動力学シミュレーションによる水素吸蔵過程のダイナミクス解析は計算機速度の制約のために難しい課題となっている。水素分子の吸着、原子解離、拡散、結晶の相変態といった過程の中で、比較的高速の素過程は大規模並列計算、オーダーN法の利用等、低速の活性化素過程は活性化エネルギーの推算手法の開発等によって解析を試みる。計算にはこれらの目的に適したコードである OpenMX 及び QMAS を用い、コード開発者から水素吸蔵系に適用するための助言を得ながら解析を進める。

これらの計算・解析環境として原子構造データをインプットし、そこから様々な物性データを推算して実験データとの比較を行う「第一原理計算解析システム」の開発とその動作実証を行う。グラフィックを用いたプリ・ポスト・プログラムを開発し、関連実験分野の研究者が使いやすいように整備する。さらに、プロジェクトの後半では、近年注目を集めているグラフェン系材料に関する第一原理計算を行う。ZTC (Zeolite-Templated Carbon) をはじめとするグラフェン系材料は新規水素貯蔵材料として有望であるが、その合成プロセスと得られ

る構造、水素貯蔵特性の関連については未知な部分が多い。そこでその構造的特徴を反映したモデルにおける材料表面への水素の物理吸着・化学吸着特性について、主に分子軌道法および経路積分法による解析を行い、東北大学多元物質科学研究所の実験グループの結果と比較検討することにより、水素貯蔵特性向上をもたらす要因を明らかにする。さらに、水素原子との相互作用に伴う格子膨張や転位・界面の生成など、安定貯蔵状態に至るまでに実際の材料中で起こるプロセスを考慮した解析を行う。基本構造として金属結晶格子考え、表面、点欠陥、転位、界面等の欠陥構造を加えたモデルについてシミュレーションを行う。これにより、水素貯蔵量や吸放出特性の向上をもたらす材料中の微視的構造の特徴を抽出し、貯蔵材料設計の計算科学的指針としてまとめる。また、研究中に開発した解析プログラム等を水素貯蔵材料解析用のツール群として整備する。

#### 2.1.4.2 水素貯蔵メカニズムに関する分子動力的研究

(産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

古典分子動力学計算は原子間の相互作用に簡略化されたモデル関数を用いることにより、第一原理計算では実現不可能な大きな空間・時間スケールの現象を追跡することができる手法で、温度等の条件を変えての計算も容易である。しかし相互作用の簡略化により絶対精度が犠牲になっているため、定性的な議論、特に材料特性発現メカニズムの解明等への利用が有効である。本研究では水素貯蔵プロセスに関連するテーマとして、貯蔵材料内での水素の拡散や偏析、水素脆化、細粒化、粒界組織形成などのメカニズムを、原子スケールから追跡する。研究手法としては産総研で開発された構造モデリング・ツール GBstudio/GRcut と組織解析用プログラムをベースに、既存の汎用可視化ソフトウェアの利用に関する外部協力者の助言も得ながら、水素貯蔵材料に対応したプログラムを新たに開発・整備して用いる。欠陥構造中の水素位置把握のために分子模型も活用する。計算は小規模クラスター計算機を導入して行う。これにより、材料内での水素の拡散、貯蔵、放出をはじめとする素過程、および材料全体の脆化や微細化に関するメカニズムを解明する。

#### 2.1.4.3 水素貯蔵材料の構造安定性に関する分子動力的研究 (物質・材料研究機構)

水素貯蔵材料の性能向上を図る上で、水素貯蔵状態での金属間化合物の構造安定性を理解することは重要である。そのためには静的なエネルギー論のみならず、動力的な考察が必要となる。そこで、静的な量子力学計算のみならず、動的な分子動力学計算を駆使して、構造安定性に関する研究を行う。また材料の構造安定性のみならず、貯蔵された水素の静的・動的安定性も検討し、水素貯蔵特性と材料安定性、およびそれらのメカニズムを明らかにする。更に水素貯蔵量を増大させるために、水素圧力-組成等温線 (PCT 曲線) の理論計算手法を確立する。統計熱力学モデルを用いて PCT 曲線を再現し、プラトー領域を支配するパラメ

ータを導入する。この現象論的パラメータの原子論的意味を、第一原理法および古典分子動力学法により解明し、水素量を制御するための知見を得る。手法としては第一原理計算による水素安定サイトにおけるエネルギー計算および物質・材料研究機構で開発された分子動力学コードによる動力学計算を行う。本研究により、多元系における貯蔵材料の構造安定性・水素拡散・貯蔵量制御のメカニズムに関する基礎理解を確立し、材料開発への指針を得る。さらに、第一原理計算によるエネルギー論および古典動力学計算により、水素貯蔵特性と材料安定性、およびそれらのメカニズムを明らかにする。特に将来有望と考えられている  $\text{AlH}_3$  や、現在利用されている希土類系化合物などの貯蔵特性を第一原理計算および古典動力学計算により明らかにし、実用化・性能向上に向けた指針を得る。また統計熱力学手法を用いて貯蔵量を予測するマクロモデルを確立し、貯蔵量増大の指針を得る。手法としては第一原理法、分子動力学法、モンテカルロ法、統計熱力学を用いる。計算はクラスタ計算機を導入して行った。本研究により水素貯蔵メカニズムに関する理解を確立し、水素貯蔵量増大、平衡水素圧の制御などの指針を得る。

#### 2.1.4.4 新規水素貯蔵材料のシミュレーション探索研究 (東北大学 金属材料研究所)

東北大学で開発されている混合基底第一原理計算コード TOMBO を用いて第一原理計算を行う。このコードは水素、炭素をはじめとした軽元素の計算を得意としており、水素吸蔵材料への適用とともに継続的にプログラム開発も行う。クラスレートハイドレートの系においては、特に重要となる水素分子と水の相互作用を高度第一原理計算手法による詳細解析をすすめる。さらに第一原理計算と格子力学を組み合わせた計算手法により熱力学的安定性を議論し、広範囲の圧力・温度領域におけるクラスレートハイドレートの相図を求め、高吸蔵量を実現する材料を探索する。ミクロ孔金属錯体物質(MOM)においてはホスト構造、リンカー元素による水素吸着能力、熱力学的安定性への影響を第一原理計算により明らかにする。計算は同大学情報シナジーセンターおよび金属材料研究所に新規導入されたスーパーコンピュータを用いて行う。また MOM の計算法や精度、クラスハイドレートの実験データや構造安定性に関して、外部有識者の助言を得ながら研究を進める。これにより、様々な条件に対応できる水素貯蔵材料の候補とその構造的特徴を明らかにする。さらに、水素ハイドレートや MOF(Metal Organic Framework:有機金属構造体)、COF(Covalent Organic Framework)、カーボン系、BN 系などの有機材料による水素分子の形で水素を貯蔵する系において、特に重要となる水素分子同士や水素分子と材料との相互作用の解析を進める。また、グラフェンに水素を吸着させたグラフェン材料のように水素原子の形で水素を貯蔵する材料も計算対象に加える。また新しい第一原理計算の計算方法や計算精度、確立されている適用範囲、最先端の水素貯蔵材料の実験データや結晶、分子構造に関して、外部有識者の助言を得ながら研究を進める。これにより、様々な条件に対応できる水素貯蔵材料の候補とその貯蔵過程の特徴を明

らかにする。

#### 2.1.4.5 水素貯蔵物質の電子状態と動的挙動解析 (広島大学大学院 総合科学研究科)

第一原理手法により水素貯蔵物質の電子状態や構造安定性を解明し、水素の動的挙動の解析を行うことで物質設計の指針を提示する。対象とする水素貯蔵物質としては、本プロジェクト内の実験グループが取り組んでいる非金属系材料（ナノ複合水素貯蔵材料）や遷移金属水素化物に中心を置くが、実験グループの進捗状況に応じて新物質へも迅速に対応する。第一原理計算手法としては全て広島大学オリジナルコードである、電子状態及び関わる物性量の計算に関しては全電子 FLAPW コードを、動的挙動シミュレーションに関しては第一原理分子動力学コード（系によっては古典手法とのハイブリッド法）を用いる。計算科学グループ（特に大阪大学産業科学研究所の研究グループ）内での情報共有・交換を行うと共に、実験グループ（特に広島大学内の非金属系グループ）との共同研究を積極的に進め、実験グループ主催の研究会や研究打ち合わせにも参加する。また、国内外学会や国際会議に参加し関連研究の情報収集に努める。

#### 2.1.4.6 ゼオライト鋳型炭素をモデル物質とするスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明 (東北大学 多元物質科学研究所)

炭素系吸着材料による室温における水素吸蔵量は約 2 wt% が限界といわれているが、「物理吸着＋スピルオーバー」の貯蔵方式にはその限界を大きく超える可能性がある。しかし、スピルオーバーのメカニズムが不明のため、材料設計の指針が立てられないのが現状であり、計算科学による原理解明および最適構造の予測が強く求められている。そこで本研究開発では、計算科学によるスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明のため、炭素系吸着材料としてゼオライト鋳型炭素 (Zeolite Templated Carbon; ZTC) を利用する。ZTC は活性炭などの複雑で乱雑な構造とは全く異なり、分子構造の明らかな規則正しい炭素骨格から成る物質であり、計算科学で取り扱う材料として理想的である。しかも、炭素系吸着材料として世界最大の水素吸蔵能 (30 °C、34 MPa で 2.2 wt%) を示す。ZTC をベースに、計算科学研究に必要な実験データを取得し、ZTC をモデル物質として用いた産業技術総合研究所ナノシステム研究部門の計算結果との比較から、スピルオーバー水素貯蔵メカニズムを解明する。最終的には計算科学が予測する理想吸蔵物質の合成実証を行うことで、水素吸蔵量 5～6 wt% を達成するための材料開発指針を得る。計算科学研究に必要なモデル炭素物質の実験データ提供および予測された最適炭素構造の合成実証は東北大学が行い、高圧下での水素吸蔵能評価を再委託先として日産自動車株式会社が行う。研究の総括は東北大学で行う。



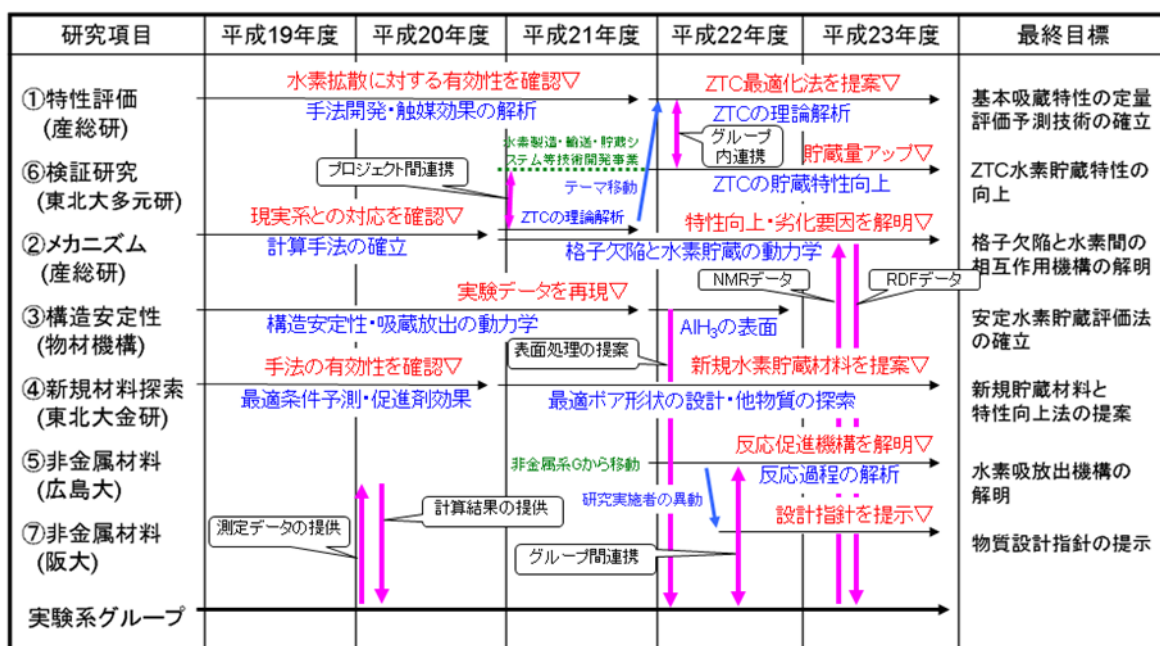
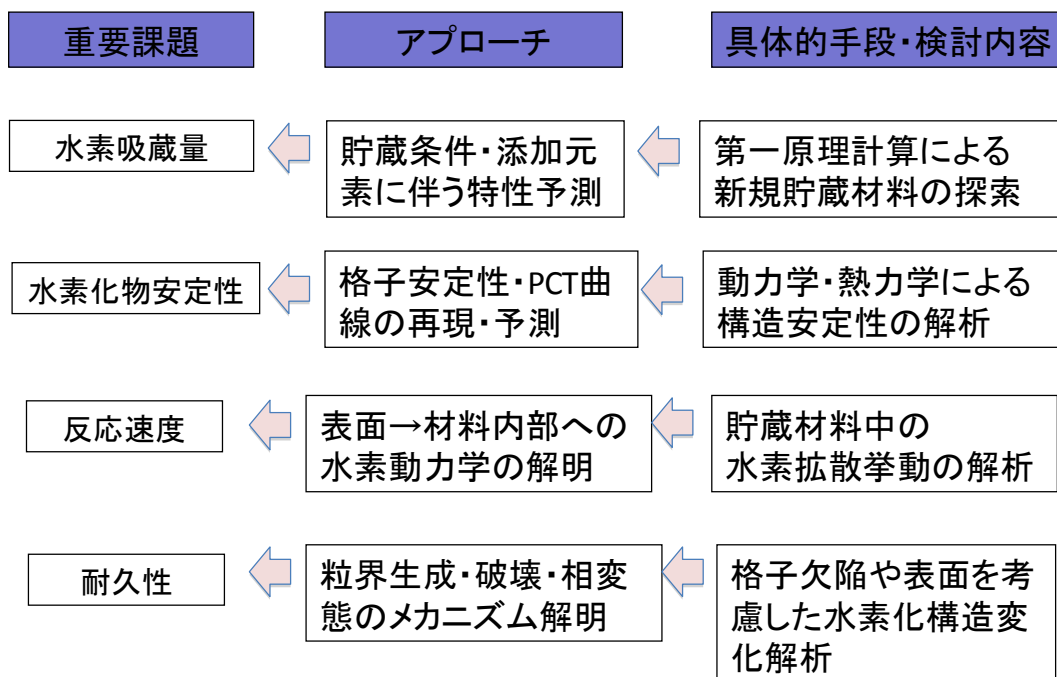
#### 2.1.4.6 非金属系水素貯蔵物質の電子状態と構造安定性

(大阪大学産業科学研究所)

本研究では、第一原理手法により水素貯蔵物質の電子状態や構造安定性を解明し、物質設計の指針を提示する。対象とする水素貯蔵物質としては、本プロジェクト内の実験グループが取り組んでいる非金属系材料（ナノ複合水素貯蔵材料）に中心を置くが、実験グループの進捗状況に応じて新物質へも迅速に対応する。第一原理計算手法としては研究グループのオリジナルコードである全電子 FLAPW コードを用いる。計算科学グループ内（特に広島大学の研究グループ）での情報共有・交換を行うと共に、実験グループ（特に広島大学の非金属系グループ）との共同研究を積極的に進め実験グループ主催の研究会や研究打ち合わせにも参加する。また、国内外学会や国際会議に参加し関連研究の情報収集に努める。水素貯蔵材料に関わる基本物質をベースとして、第一原理手法により各反応段階での電子状態や構造安定性を調べ、物質設計指針を構築する。

## 本事業における最終目標へのアプローチの手法

高性能水素貯蔵材料



☆中間目標(H21)

- ・各種水素吸蔵材料の電子状態や安定水素位置等の解明
- ・吸蔵特性等に寄与するミクロ構造等の指針

☆G全体の最終目標

- ・計算科学的手法による水素貯蔵材料の特性向上と開発指針の提示

図 II-(6) ④「計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究」の研究開発計画

### 2.1.5 「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

水素貯蔵材料の種類は、従来から知られている合金系材料（水素吸蔵合金）に加えて、無機材料、炭素系材料、酸化物系材料などへとバラエティーが増しているのが現状である。また、その性状もナノ材料や非晶質などの従来の結晶の概念では整理できないものへと拡大している。「中性子全散乱装置」は、ブラッグ反射に加えて散漫散乱も併せて測定でき、両者を使って解析することでナノ材料や非晶質の水素貯蔵材料中の水素の位置を正確に求める事ができる。もちろん、ブラッグ反射のみを用いて結晶性の高い水素貯蔵材料の詳細な構造を解析することも可能であり、水素貯蔵材料に関連する構造的基礎研究において重要な装置と位置づけられる。本研究で建設する中性子全散乱装置の特徴は、最隣接原子間相関から数十ナノメートル程度までの幅広い距離相関を一挙に観測でき、かつ短時間で測定可能ということであり、世界的にも類の無い装置となる。上記 2.1.1～2.1.4 に共通する基盤研究テーマとして、水素貯蔵材料の構造研究に加え、原子レベルでの構造ひずみ解析及び秩序—無秩序転移の観測、原子拡散メカニズム、イオン伝導メカニズム、多様な環境下での水素結合反応の構造解析等を行う。

先端的デバイスの技術開発を行い、水素貯蔵材料評価用中性子全散乱装置として世界トップレベルの装置の実現を図る。

平成 19 年度には中性子検出器システムの開発、生体遮蔽体の製作、平成 20 年度には中性子検出器システムの製作と設置、平成 21 年度には総有効検出面積の 70%程度の中性子検出器を製作及び設置、水素ガス雰囲気下（水素圧力は最大 10MPa、試料温度範囲は-220℃～200℃で制御可能）で実験を行するための試料環境整備、水素位置の精密補正のためのフェルミチョッパー製作、中性子ビームを用いた装置性能評価を開始し、平成 22 年度には性能評価をほぼ完了するとともに、水素貯蔵材料の *in situ* 実験を開始する。性能評価においては、中性子全散乱装置を用いた金属系材料水素貯蔵材料における水素の局所構造解析、非金属材料における水素放出による構造変化、そして希土類水素化物の高圧下における相転移・相分離挙動の解明について、各グループと連携を深めながら推進する。また、高温炉を用いた熔融状態の構造研究、水素位置の精密補正のためのフェルミチョッパーによる非弾性散乱測定など、各種デバイスを含む中性子全散乱装置としての性能検証を行う。水素位置の精密補正ソフトウェア開発に着手し、水素貯蔵材料への計算機を用いた構造モデリングを進め、水素貯蔵材料構造解析のための基盤技術としての中性子散乱法を確立する。また、機器全般の設計及び装置建設に際しては、全散乱装置を使った研究のエキスパートである再委託先研究者と密接連携しながら進め、共同実施先のロスアラモス研究所とは、NPDF との PDF 測定における性能比較を行い、解析ソフトウェア整備を行う。

### 2.1.5.1 中性子検出器システムの開発 (高エネルギー加速器研究機構)

高性能中性子検出器システムを開発し、性能を検証するために、測定時間をより短くし、かつ精度の高いデータを得るための検出器および検出器エレクトロニクスを開発を行う。中性子検出器システムの回路開発と基本試験を行い、その結果に基づいて、一次元位置敏感型ヘリウム中性子検出器システム製作する。また、中性子を使用せずに回路の特性を調べるためのヘリウム検出器調整回路を開発し、中性子ビームを使った補正時間を短縮する。さらに、ヘリウムガス中性子検出器システムよりも一桁以上高い計数率(200KHz以上)を有するGEM(Gas Electron Multiplier)型中性子検出器システムの開発・試作を進め、入射中性子モニターとして実用化する。実地試験結果やモニター検出器の性能を評価しながら、改良を重ねて、21年度以降に最終版を製作、設置をする。

経時変化測定用回路を開発する。J-PARCの中性子源では、40ミリ秒毎に中性子がパルス状に発生する。パルス毎に発生した中性子を識別する回路系を中性子検出器システムに組み込むことで、ミリ秒単位での経時変化測定が可能である。水素吸蔵、放出過程における材料内での水素位置の情報を、ミリ秒単位で観測するための基盤技術開発を行う。J-PARCにおける大強度中性子源を用いることで初めて可能になる実験である。こうした実験のため、21年度までに、パルス中性子発生タイミングと試料環境制御(水素圧、温度など)を関連づける回路の中性子検出器システムへの組み込み方法を検討し、平成22年度以降に、性能を検証、実験に供する。また、ガス圧力計の応答速度の制限により、数秒程度の経時変化測定を実施する。

### 2.1.5.2 中性子ビーム制御デバイスの研究開発 (高エネルギー加速器研究機構)

中性子ビーム整形機器として、中性子ビームのサイズを決定する機器(コリメーター、スリットなど)、波長範囲を決定する機器(ディスクチョッパー、T0チョッパーなど)等、試料に照射される中性子ビームが実験に最適になるように整形する機器、高エネルギー中性子によるバックグラウンドを低減するための機器等を製作する。

水素位置情報の精密解析手法を確立するために、以下の研究開発を行う。中性子による軽水素原子( $1\text{H}$ )の構造観測において、非干渉性散乱と呼ばれる原子の構造情報を含まない散乱がバックグラウンドとなるため、構造観測の精度を向上させるためには適切なバックグラウンド補正が必要となる。非干渉性散乱補正の困難さは、中性子が試料中原子とエネルギーをやり取りする非弾性散乱に起因しているため、非弾性散乱を測定することの有効性が期待できる。強度損失は同程度であるが、経時変化はなく、波長依存性も解析可能になる。そこで、非弾性散乱デバイス(フェルミチョッパー)を用いた非干渉性散乱補正について検討し、計算や実験を行いながらデバイスの仕様を策定し、平成21年度に作製する。さらにフェルミチョッパーを用いて非弾性散乱実験が行える事を確認し、水素貯蔵材料へ適用する。また、フ

エルミチョッパー制御ソフトウェアの開発を行い、フェルミチョッパーによる非弾性散乱データを用いた精密補正ソフトウェア開発と検証を行う。

### 2.1.5.3 全散乱装置の研究開発 (高エネルギー加速器研究機構)

全散乱装置の研究開発にあたっては、利用研究のエキスパートである再委託先研究者と密接連携しつつ、以下の分担で進める。

「中性子検出器配置の最適化設計」(再委託：京都大学原子炉実験所)

「全散乱装置真空槽の開発」(高エネルギー加速器研究機構)

「全散乱装置の性能評価」(高エネルギー加速器研究機構)

「PDF 解析法による結晶性水素貯蔵材料の構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：日本原子力研究開発機構)

「PDF 解析法によるナノ構造体またはバルク結晶材料の構造解析による全散乱装置性能の

実証」(再委託：日本原子力研究開発機構)

「水素貯蔵非晶質金属、水素貯蔵ナノ複合材料の構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：京都大学原子炉実験所)

「イオン伝導物質をモデル物質に用いた構造解析による全散乱装置性能の実証」

(高エネルギー加速器研究機構)

「酸化物ガラスをモデル物質に用いた構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：日本原子力研究開発機構)

「有機溶液および水溶液中の水素位置の構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：山形大学)

「大量の水素を含む生体分子をモデル物質に、それに特有な水和構造解析による全散乱装置

性能の実証」(再委託：福岡大学)

「金属ガラス、単純金属液体等のガラス状態あるいは液体状態の金属をモデル物質に用いた

構造解析による全散乱装置性能の実証」(再委託：九州大学・日本原子力研究開発機構)

「液体金属、半導体金属等のモデル物質を用いた構造解析による全散乱装置性能の実証」

(再委託：新潟大学)

### 2.1.5.4 放射線安全設備の開発 (高エネルギー加速器研究機構)

中性子線という放射線を安全に利用するための、生体遮蔽体やインターロック等の安全設備を 20 年度の前半までに完成させる。生体遮蔽については、19 年度に設計を開始し全体の 2/3 を同年度内に製作・設置し、残りの 1/3 を 20 年度前半までに製作・設置する。中性子発生時に生体遮蔽体内に人が立ち入らないようにするためのインターロックについては、20 年度に設置を完了する。再委託先の日本原子力研究開発機構と密接に連携し、設計、建設を進

める。

## 2.1.5.5 装置制御・データ解析ソフトウェアの研究開発（高エネルギー加速器研究機構）

### <装置制御ソフトウェアシステム開発>

高性能検出器システムや経時変化測定を始めとするハードウェアの制御は高度な操作が要求されるため、計算機ソフトウェアシステムの成否は、装置性能を決定する大きな要因である。従って、根幹となる装置制御ソフトウェアは J-PARC 物質生命科学実験施設で開発された汎用ソフトウェアを利用することとし、19年度に全散乱装置の中性子検出器システムを制御するソフトウェアを整備し、20年度に開始する中性子散乱実験に供する。その実験において判明した問題点や経時変化測定を始めとする本装置の実験に特化した機能について 22年度にソフトウェアに修正・改造を加えて、完成させる。

### <データ解析ソフトウェアシステム開発>

本装置の測定データ量は数十ギガバイトから数百ギガバイトに達すると予想され、大規模データの高速処理が可能なデータ処理ソフトを開発する必要がある。さらに、より精度が高く処理速度の速いデータ解析ソフト、複雑な構造変化を可視化するためのソフトウェア等に関して動向調査を行い、20年度よりデータ解析ソフトウェアを開発する。下記の項目を各研究機関が分担して実施する。なお、データ解析ソフトウェアについては、これまでのグループ員の豊富な経験・ソフトウェア資産をベースに自作、もしくは既存ソフトウェアを有効活用する予定である。下記の項目を各研究機関が分担して実施する。

「全散乱装置による結晶水素貯蔵合金の詳細構造解析のため、J-PARC 全散乱装置に特化し

た 2 体分布関数のモデル計算プログラムの開発」(再委託：京都大学原子炉実験所)

「PDF 解析法とリートベルト解析法の特徴を使った解析システムの構築」

(再委託：京都大学原子炉実験所)

「水素貯蔵ナノ結晶材料の PDF 解析法の開発」(再委託：京都大学原子炉実験所)

「PDF 解析法を用いたナノ構造体またはバルク結晶材料の構造解析法の開発」

(再委託：日本原子力研究開発機構)

「モンテカルロ法を用いた構造シミュレーション（リバースモンテカルロ法）のガラス物質への適用」(再委託：九州大学・日本原子力研究開発機構)

「モンテカルロ法を用いた構造シミュレーション（リバースモンテカルロ法）の液体物質への適用」(再委託：新潟大学)

「経験的ポテンシャルを用いた構造シミュレーション（EPSR 法）の水素系物質への適用」

(再委託：福岡大学)

「同位体置換を用いた精密構造解析法の水素系物質への適用」(再委託：山形大学)

#### 2.1.5.6 水素貯蔵材料の構造研究 (高エネルギー加速器研究機構)

水素貯蔵材料の構造や水素を吸蔵放出する反応に伴う構造変化を調べるための試料周辺機器(水素雰囲気制御型試料セル並びに試料温度調節機器等)の開発を21年度に行う。中性子全散乱装置に特化した設計と2.5.1.の経時変化測定用回路と組み合わせた実験のための開発も合わせて行い、22年度以降における水素ガス雰囲気での *in situ* 実験に資する。また③「水素と材料の相互作用の実験的解明」により製作された高圧発生装置の予備実験を21年度に実施する。さらに試料環境制御ソフトウェアとして、試料環境とデータ集積を統合的に行うためのソフトウェア開発を行う。

また、中性子実験を行う水素貯蔵材料については、金属系グループや非金属系グループと連携しながら選定・構造解析を進める。また、物性グループと放射光を相補的に用いた構造解析を進めるとともに、得られた構造モデルの評価について計算グループと連携する。

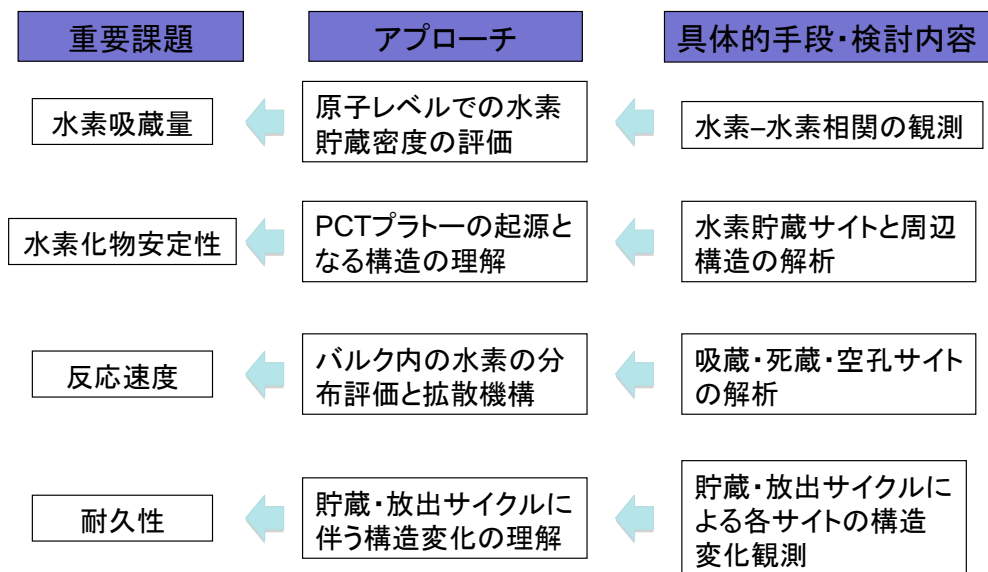
#### 2.1.5.7 水素貯蔵材料の PDF 解析

(高エネルギー加速器研究機構-共同実施 ロスアラモス国立研究所)

中性子散乱実験によって、無機系水素化物等の水素の放出・貯蔵に伴う構造変化を観測するため高温炉を整備する。複雑な構造を有する無機系水素化物等を対象に、J-PARC 中性子全散乱装置により構造変化の概要を観測し、ロスアラモス国立研究所に設置されている高空間分解能中性子全散乱装置を用いて精密な構造解析を行うため、必要な実験環境を整備する。

また、結晶 PDF 解析での実績を有するロスアラモス国立研究所の中性子グループと共同で、NOVA の結晶 PDF 解析性能を検証する。さらに、NPDF と J-PARC 中性子全散乱装置の性能比較を進め、PDF 解析ソフトウェアの整備を進める。

## 本事業における最終目標へのアプローチの手法



研究課題	平成19年	平成20年	平成21年	平成22年	平成23年
ハードウェア建設			検出器増設・機器改良		
その場測定実験		機器開発	実験		
解析ソフトウェア開発	既存ソフト	調査・開発	ソフト改良		
水素貯蔵材料実験*		実験内容の検討		実験実施	

図 II-(7) ⑤ 「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」



## 2.2 研究開発の実施体制

本事業では、(独)産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 副部門長 秋葉悦男氏をプロジェクトリーダーとし、その下に、①金属系材料、②非金属系材料、③材料物性、④計算科学、⑤中性子の5つの研究グループを形成している。本事業は、基礎の立ち返り、かつ、広い分野の研究者の協同によって新たなブレークスルーをもたらすことを目指していることから、サブリーダーとしては、比較的若手であって、各研究分野の第一線で活躍する研究者を登用した。

NEDOは、委託先公募に先立って開催したワークショップ(平成19年2月)にてリーダーとして秋葉氏を指名した。そのことによって、広く、研究者と研究アイデアがプロジェクトリーダーの下に集約されることを意図したものである。ただし、採択審査に当たっては、利害関係のない外部有識者による審査によって、公平性、公正性を担保した。

秋葉氏をプロジェクトリーダーとして指名した理由は、大きくは以下の4点である。当該分野において世界第一線の研究者であること、優れたマネジメント能力を有していると認められること(「水素安全利用等基盤技術開発」プロジェクトの水素貯蔵関連の研究実施に当たってリーダー的な役割を果たしている)、国際的にも優れた研究者のネットワークのハブとなっていること(国際エネルギー機関の水素協定の下で ANNEX、米国ロスアラモス国立研究所との研究協力において日本側の研究責任者として指名されていること)、本事業の背景・目的等を熟知していること(本事業立ち上げに際して NEDO が設置した水素貯蔵材料懇談会等において、検討をリード、整理した)。

PLの役割や実績は、研究計画の策定と見直し(重要案件の加速等)、予算作成/配分検討(補正予算などの加速財源による重要課題の選定)、実施計画の推進/進捗状況の管理(事業内の成果報告会等)、成果発信、事業の認知度向上(学会や産業界における積極的な認知活動)、成果の普及(産業界を交えた技術検討会議の開催、ロスアラモス研とのワークショップなど)、産業界との連携推進(技術検討会議による連携、並行事業との連携、公募による連携)である。

プロジェクトを推進する上で、金属系Gと非金属系Gは、それぞれの保有する水素貯蔵材料に関する材料科学的基礎研究アプローチを活用するとともに、材料物性Gの保有する放射光等による構造および物性に関する研究アプローチ、中性子Gの構築する全散乱測定による研究アプローチ、ならびに計算科学Gの保有する材料の特性および反応予測などの研究アプローチを相互補完的・融合的に活用して、プロジェクトの成果最大化を図る。5つの研究グループは、それぞれの保有する研究アプローチによって、水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進めるにあたって、研究用試料や材料評価・計算結果の受け渡しによる相互補完・協力のみならず、研究手法そのものを共同構築することなどを通して、中間目標としての水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。さらに、構築した研究手法をフルに

活用して材料の評価・解析等を進め、最終目標としてのコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針提供を目指した。また、委託先間での議論の活発化や、外部協力機関との議論を開始するために、委託先間で秘密保持契約を締結し、議論の活性化に努めた。

上記事項に従い、本事業は（図Ⅱ-(8)）に示すとおり、委託先 16 機関、再委託先 6 機関で研究開発を実施した。平成 21 年に中間評価を受け、指摘を受けた事項について体制の見直しを実施した。具体的には、材料研究への取り組みを充実させるため、材料物性グループには極限下で大量の水素を貯蔵する材料の合成、物性解析及び水素吸蔵特性評価に関する研究機関、計算科学グループには計算結果を合成実証するための研究機関について新規公募を行い、3 件の委託先（再委託先：1 件）を追加した。また、材料物性グループで実施していた表面化学分野の研究については原子力機構に 1 本化し、整理・集約して推進すると共に、非金属系グループの一部で実施していた計算分野については、計算科学の研究者間の連携を密にするため、計算科学グループへ移籍することとした。計算科学グループへは、炭素系高性能水素貯蔵材料の合成と評価に関する委託先および再委託先を追加し、計算科学と実験研究の高度な連携を図ることとした。上記等の見直しを実施することで、事業終了時には、（図Ⅱ-(9)）に示す委託先 16 機関、再委託先 7 機関での実施となった。

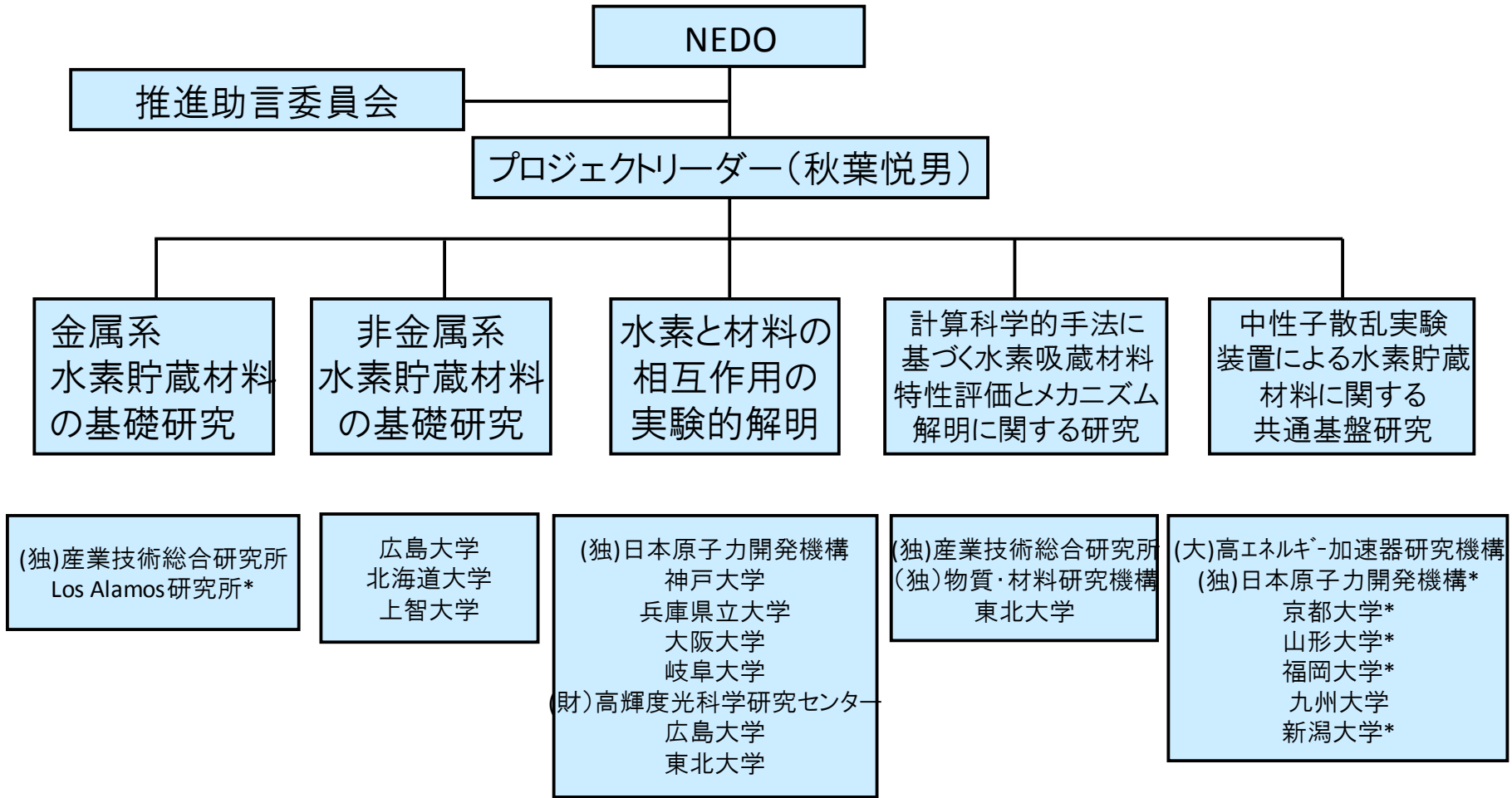


図 II-(8) 研究開発の実施体制（事業開始時）

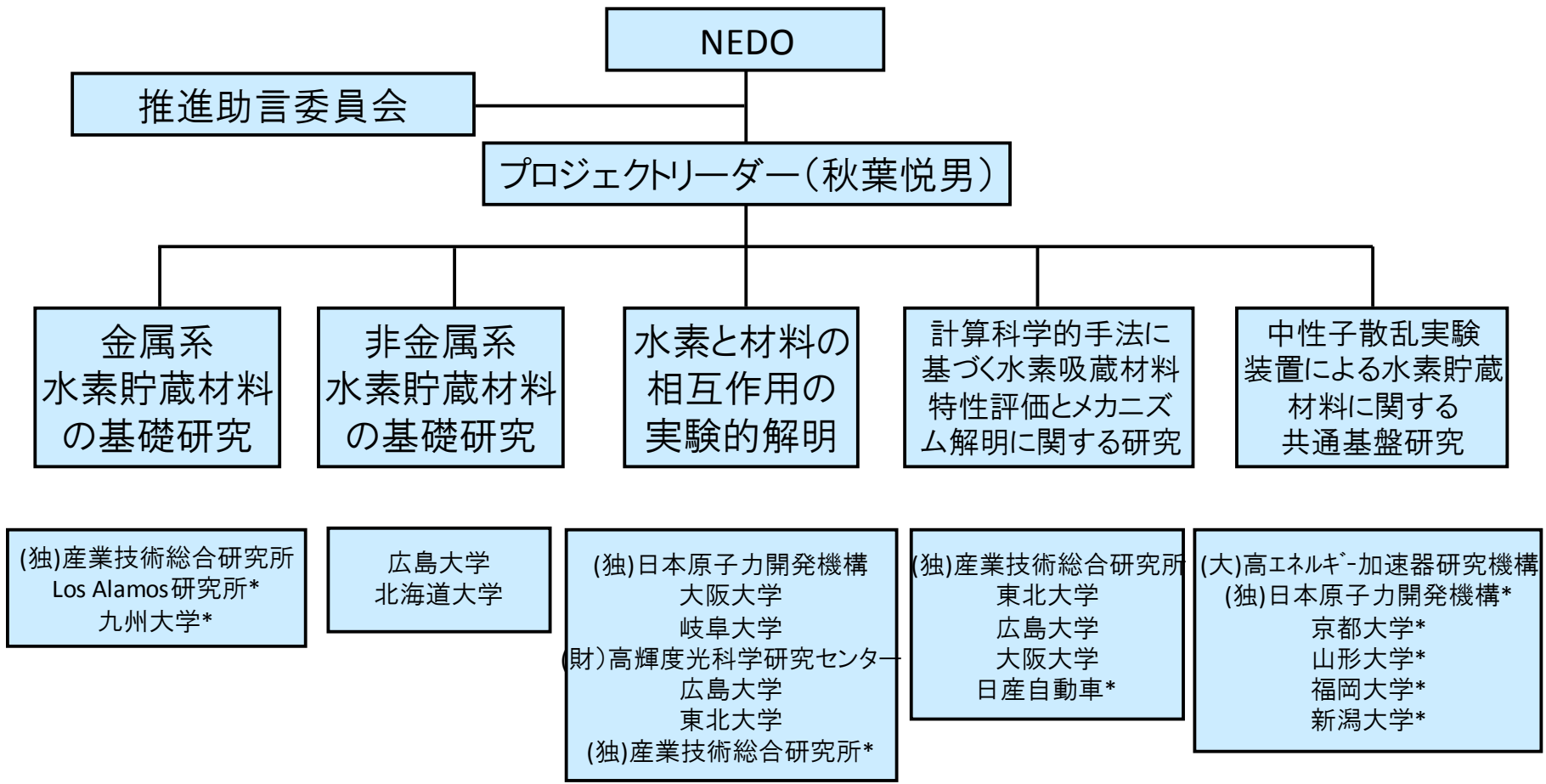


図 II-(9) 研究開発の実施体制（事業終了時）

## 2.3 研究の運営管理

NEDO は、経済産業省及びプロジェクトリーダーと密接な連携を持って、目的及び目標に照らし、適切に運営管理することを目指している。

まず、プロジェクト内の検討の場として、リーダー・サブリーダー会議をこれまでに合計 9 回、各グループ内の連絡会議およびグループ間の意見交換会等を合計 90 回以上開催し、最新の進捗状況を共有するとともに研究討議を通して、推進を図った。(詳細は、巻末の添付資料を参照)

一方、外部有識者のアドバイスを得る観点から、推進助言委員会を設置している(表 II-(1))。委員は、水素貯蔵に係る有識者、関連プロジェクトに関わる有識者、関連企業の研究者、関連業界の技術者より構成している。第 1 回を平成 20 年 5 月 26 日、第 2 回を平成 21 年 6 月 2 日、第 3 回を平成 22 年 3 月 12 日に開催し、特に以下のような指摘を受けて、研究計画等に反映させている(表 II-(2))。

表 II-(1) 「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」推進助言委員

	所属	氏名
委員長	東京大学大学院工学研究科・教授	堂免 一成
委員	早稲田大学 名誉教授	南雲 道彦
委員	九州大学 副学長	村上 敬宜
委員	横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門・教授	太田 健一郎
委員	(独)産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門 新エネルギー媒体研究グループ・グループ長	栗山 信宏
委員	(社)日本自動車工業会燃料電池自動車分科会 分科会長	河津 成之
委員	トヨタ自動車 FC技術部 部長	小島 康一
委員	(株)本田技術研究所 基礎技術研究センター第1研究室・主任研究員	市川 政夫
委員	新日本石油(株)研究開発本部 中央技術研究所 水素・新エネルギー研究所 水素グループ・プリンシパルリサーチャー	小堀 良浩
委員	日本重化学工業(株)小国事業所 金属事業部 開発部・部長	角掛 繁
委員	(株)日本製鋼所 室蘭研究所・研究副所長	岩本 隆志
委員	高圧ガス保安協会 機器検査事業部 審議役	竹花 立美

表 II-(2) 推進助言委員会の指摘内容と反映事例

指摘内容	NEDO の対応	反映事例
「金属系材料の水素貯蔵メカニズム解明を通して、貯蔵限界を超えるための方策を明確にすべき」	原研 Sprin-8、高エネ研 NOVA 等、研究基盤追加の重点加速を実施した。	【H20 年度成果の展開事例】 AlH <sub>3</sub> の高圧下直接合成に成功 →配位数 2(H/M=2)の壁を超えるために、高圧環境下における水素化挙動をブレイクスルーとすべく、研究を展開した。

<p>「水素貯蔵材料の実用化上の技術課題を念頭に、材料開発指針の提示に向けたアプローチが大切（水素貯蔵能、耐久性、吸放出温度、吸放出速度）」</p>	<p>アプローチの具体化を図るべく実務者レベルの推進会議を主催し、実用化上の技術課題の共有化を促進した。</p>	<p>実験系Gのみならず、計算科学Gも実用課題を意識した展開</p> <p>①吸放出温度を予測するための PCT 曲線の平衡計算を実施した。</p> <p>②耐久性向上のための格子欠陥等を考慮した水素吸蔵挙動解析を実施した。</p> <p>③吸放出速度向上のため、材料中の水素拡散挙動の解析を実施した。</p> <p>④温度及び圧力特性を考慮した新規材料探索を実施した。</p>
--	--	---

また、研究成果を公表し、広く外部からの意見を伺う観点から、「Hydro☆Star 講演会」等の情報発信の機会を設けている(表 II-(3))。特に、平成 20 年 2 月 24 日には、「水素貯蔵材料フォーラム 2009」を開催し、並行事業「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の 6 つの水素貯蔵材料関連プロジェクトと本事業の報告による情報交換の機会を設けるとともに、関係産業界からの要望を交えたパネルディスカッションを実施し、両事業の連携にむけた課題共有を図った。本フォーラムによって、NEDO が推進する水素貯蔵材料開発の方向性と連携について、一般に広く知ってもらうための機会を提供するとともに、本事業の成果の活用についても、NEDO が機会を提供することを公表した。そして、本事業で構築された高度な実験・解析技術を活用して、産業界との研究開発の連携を図るために、本事業の委託先からの公募によって、広く産業界から先進的な水素貯蔵材料の提供を受けるための、スキームを構築した。

事業外部については、平行事業である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の中の、車載システム開発や水素貯蔵材料開発の PJ との連携を図るべく、平成 21 年 7 月 8 日に発足させた同事業の「水素貯蔵材料 WG」との、研究の最新状況の進捗共有や意見交換を実施した。

また、平成 23 年 5 月 27 日に行った「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 検討会」では、水素貯蔵材料の開発に関して、シーズである本プロジェクトの成果とニーズ側である自動車メーカーからの要望と期待を紹介し、今後の水素貯蔵材料の技術開発の展開について議論を行った。

さらに、平成 24 年 1 月 26 日に行った「水素貯蔵材料先端基盤研究事業 最終報告会」では、プロジェクトの 5 年間の成果報告を行い、本事業で得られた開発指針や評価解析手法を産業界を中心とした材料開発機関に発信した。

国際的には、米国ロスアラモス研究所 (LANL) との共同研究、国際水素貯蔵フォーラムや

日中水素貯蔵フォーラム等の機会を通して、本事業の研究成果を積極的に発信して、国際的な研究水準を高め、先導する役割を果たしている。特に、LANL との共同研究については、中性子散乱による水素の構造物性解明のための重要なアイテムとして、双方のもつ研究上の得意なポイントを活かして、着実な進展が図られているところである。年1回ペースで開催する LANL-AIST/NEDO ワークショップをはじめとして、数多くの LANL との研究交流の機会を通して、産総研の持つ水素雰囲気 In-situ 測定技術と LANL の持つ高度なデータ解析技術を駆使して、水素貯蔵材料の研究の高度化を図った(表 II-(4))。

表 II-(3) プロジェクト推進のために開催した主要な会議及びイベント (国内案件)

主な会議・イベント名 開催日, 場所 参加人数	概要
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 水素貯蔵材料フォーラム 2009</li> <li>・ H21.2.24, 台場</li> <li>・ 約 150 名</li> </ul>	<p>水素貯蔵材料の研究開発を推進するために、本事業と並行事業の水素貯蔵材料関連 PJ についての研究報告と、産業界からの要望を交えたパネルディスカッションを実施。</p> <p>関連 PJ 間の連携推進のための、水素貯蔵材料 WG 開催と、産業界との連携のための本事業実験解析技術の活用のための、共同研究案件の公募を実施。その成果についても、今後発信していく予定。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Hydro☆Star 講演会</li> <li>・ H21.3.24, 産総研つくば</li> <li>・ 約 30 名</li> </ul>	<p>招待講演による研究者の刺激、および研究成果を発信し、外部からの聴講者と討議。</p> <p>貯蔵材分野で著名な Donald SIEGEL 博士の講演や、実施者以外の研究者からの活発な討議により、研究の進め方の一助とされた。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ アルミハイドライド研究者会議</li> <li>・ H21.6.22, 産総研関西</li> <li>・ 約 10 名</li> </ul>	<p>超高压水素環境下で直接合成に成功したアルミハイドライドの研究方針について、国内の有力研究者が集結して討議。</p> <p>関係者で秘密保持契約を締結し、研究進展のために活動継続を確認。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ Hydro☆Star 全体会議</li> <li>・ H21.7.3, 台場</li> <li>・ 約 65 名</li> </ul>	<p>本事業の 16 委託先研究機関が集結し、ポスター等による情報共有と研究討議を通して、事業内の研究連携を強化。</p> <p>プロジェクトの最終目標である水素貯蔵材料の開発指針を得るための具体的な共同可能性を模索する機会。</p>

<ul style="list-style-type: none"> <li>・水素貯蔵材料関連WG（並行事業）</li> <li>・H21.7.8, 佐賀大学</li> <li>・約 15 名</li> </ul>	<p>ハイブリッド水素貯蔵タンクの技術実証や材料開発上の課題を共有し、HYDRO☆STAR 事業の活用展開について討議。P Lが参加し、情報・技術課題・要望等を共有。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・水素貯蔵材料フォーラム 2011</li> <li>・H22.3.1, 台場</li> <li>・約 180 名</li> </ul>	<p>プロジェクトの取り組みや研究成果の報告と、産業界からの要望を交えた産学官の有識者によるパネルディスカッションを行う。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・水素貯蔵材料先端基盤研究事業 検討会</li> <li>・H23.5.27, NEDO 日比谷</li> <li>・約 50 名</li> </ul>	<p>水素貯蔵材料の開発に関して、シーズであるプロジェクトの成果とニーズ側である自動車メーカーからの要望と期待を紹介。今後の技術開発の展開について議論した。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・水素貯蔵材料先端基盤研究事業（HYDRO☆STAR）最終報告会</li> <li>・H23.1.26, 台場</li> <li>・約 160 名</li> </ul>	<p>プロジェクトの 5 年間の成果報告と、産業界の有識者による講演を行う。</p>



表Ⅱ-(4) プロジェクト推進のために開催した主要な会議及びイベント（国際案件）

主な会議・イベント名 開催日，場所 参加人数	概要
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 日米燃料電池・水素技術ワークショップ 第1回</li> <li>・ H19.10.30～11.1，台場</li> <li>・ 日本 34 名、米国 17 名、オブザーバー等含め計約 100 名</li> </ul>	日米の水素貯蔵材料の最新の研究内容を共有して共同研究への展開の可能性を模索するとともに、既に実施中のロスアラモス研との中性子利用に関する共同研究を推進。  中性子関連については、実質的な共同研究により、MgCo系などの結晶・非結晶複合材料の解析が進展。非金属系材料の共同研究の可能性も協議され、今後の協力関係の進展に向けて情報交流が継続中。
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 日米燃料電池・水素技術ワークショップ第2回</li> <li>・ H20.9.11～9.13，サンディエゴ</li> <li>・ 日本 26 名、米国 35 名、オブザーバー等含め計約 70 名</li> </ul>	同上
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 国際水素貯蔵フォーラム</li> <li>・ H20.2.27，台場</li> <li>・ 約 140 名</li> </ul>	本プロジェクトの内容及び成果を広く一般に紹介し、国内外の研究者から先進的な研究成果報告を実施。産業界からの要望を含む講演と討議を通じ研究交流の場を提供。
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 第3回日中水素貯蔵材料セミナー</li> <li>・ H20.2.26，台場</li> <li>・ 日本 35 名、中国 27 名</li> </ul>	日中それぞれの世界の第一線で活躍する研究者が講演を行い、中国における最新の研究動向を発信すると共に、研究者間の交流を促進。
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 第4回日中水素貯蔵材料セミナー</li> <li>・ H21.4.10-12，広州</li> <li>・ 日本 7 名、中国 33 名</li> </ul>	同上
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials</li> </ul>	アモルファスと結晶およびその中間に存在するナノ構造を含めた最先端の構造解析の問題について、中性子と放射光 X 線の区別なく議論を行うことにより、水素貯蔵材料先端基盤研究事業内の交流を促進。

<ul style="list-style-type: none"> <li>・ H20.1.10～1.11, 東海</li> <li>・ 51 名 (海外より約 9 名)</li> </ul>	<p>材料物性 G (放射光分野) と中性子 G の研究交流が促進された結果、SPRING-8 と J-PARC という、我が国を代表する量子ビーム施設を活用した水素貯蔵材料の構造物性研究が、協同的に進展している。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 第 4 回 LANL-NEDO-AIST ワークショップ</li> <li>・ H21.12.4, ボストン</li> </ul>	<p>日米の水素貯蔵材料に関する最新の研究内容および成果を共有して、互いに実施中の研究の推進を図った。Los Alamos 国立研 (LANL) は米国化学的水素化物 CoE の中心であり、その成果は HYDRO-STAR の推進に参考となった。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ LANL-AIST/NEDO ワークショップ</li> <li>・ H22.2.25, J-PARC</li> </ul>	<p>HYDRO-STAR に参加している中性子全散乱に関する専門家が J-PARC 初めとする国内および Los Alamos 国立研から集まり、NOVA の高度な活用法などについて検討した。この成果は NOVA の運用に極めて有効であった。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 第 2 回国際水素貯蔵フォーラム</li> <li>・ H22.3.1, お台場</li> </ul>	<p>「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」および「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の中の、水素貯蔵材料ならびに水素貯蔵システムの研究開発を始めとする国内の状況と、同分野における米国および中国の研究開発状況について情報発信を行った。米国エネルギー省 (DOE)、中国科学、HYDRO-STAR からそれぞれ、各国の『水素貯蔵材料研究開発状況』と個別課題について最新の研究成果が紹介された。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 第 5 回日中水素貯蔵材料セミナー</li> <li>・ H22.3.2, お台場</li> <li>・ 約 80 名</li> </ul>	<p>水素貯蔵材料の基礎基盤研究などをテーマに、中国および韓国から合わせて 20 名の研究者を招待し、日中両国の最新の成果報告と、それに基づいた議論が交わされました。</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 第 5 回 LANL-AIST/NEDO ワークショップ</li> <li>・ H22.8.17, サンフランシスコ</li> <li>・ 約 30 名</li> </ul>	<p>米国ロスアラモス国立研究所 (LANL) をはじめとする米国の研究機関、NEDO、産業技術総合研究所 (AIST) および HYDRO-STAR に参加している研究者等がした。今回から、従来の LANL-AIST-NEDO MOU (研究協力覚書) に係わる研究者に加え、日米グリーンエネルギー技術アクションプランに参画している研究者も交えて、水素貯蔵材料に関するより幅広い議論を行った。</p>

## 2.4 研究開発の実用化に向けたマネジメントの妥当性

### 【実用化に向けたマネジメント】

水素貯蔵ロードマップ(図 I -(12))のシナリオに示したように、水素貯蔵材料の基盤研究によってもたらされるブレークスルーは、合金系や無機系の水素貯蔵材料の開発に活用され、低コスト・軽量・コンパクト・高耐久で安全な水素貯蔵容器の実現が図られることを想定している。このような成果の受け取り手としては、先にも述べたように、NEDO が「水素製造輸送・貯蔵システム等技術開発」の中で実施している 6 つの水素貯蔵材料開発プロジェクトや、水素貯蔵材料を開発している産業界である (図 II -(10))。これらの実用化開発の担い手に対して、積極的に関与を求めるために、本事業の中核的研究機関である産総研を初め委託先が、先進的材料や実用的材料の提供を求め、評価・解析の研究対象とするための公募を行った。これによって、産業界の材料開発を促進する役割を担うとともに、本事業内の貯蔵原理を解明するための実験解析技術を更に高度化するなどの相乗効果を狙ったものである。

その結果、金属系 G では、(株)豊田中央研究所との共同実施を行い、同社から提供された金属系水素貯蔵材料について産総研で開発した評価手法を用いて評価、解析を行い、材料の構造等に係る情報を提供してきた。また、中性子 G では、中性子全散乱装置 (NOVA) を用いた評価について、(株)本田技術研究所等から材料の提供を受け、その評価結果を提供し、材料開発の促進に努めてきた。以上のような取り組みを実施し、事業期間中から産業界での実用化に向けた水素貯蔵材料の開発に積極的に貢献してきた。さらに、計算化学 G では、日産自動車 (株) が東北大学多元物質科学研究所と共に参画し、吸着系材料の開発を加速した。

## NEDOが推進する連携体制 水素貯蔵材料関連PJ



図 II-(10) NEDO が推進する連携体制 水素貯蔵材料関連プロジェクト

### 【知財マネジメント】

知財については、材料開発を中心とする機関では、開発成果である指針（材料設計手法）を必要に応じて特許化した上で広く公開し、水素貯蔵材料開発を促進した。一方、解析評価を主体とする機関では、本事業で開発した解析評価手法について産業界を中心に幅広く活用してもらうため、知財の取得は行わない方針で実施した。

### 【平成 24 年開始調査研究の検討】

前述のとおり、本事業では、高性能な水素貯蔵材料の開発に必要な基盤技術の確立を目的として、先端的な計測評価技術を開発し、各種材料の結晶構造、局所構造、欠陥構造等の解析及び、材料中の水素存在位置、存在状態等の解析等を行って水素貯蔵等に係る基本原理を解明し、産業界に対して水素貯蔵材料の高性能化への開発指針を提供してきた（本事業の成果については後述）。

今後は、本事業で策定した開発指針や計測評価技術を産業界が活用し、高性能水素貯蔵材料の開発を加速するものと予測される。そこで、NEDO では水素貯蔵材料容器システム（水

素吸蔵合金等の水素貯蔵材料を容器に組み込んだシステム) の実用化をより早期に確実にすることを目的として、平成 24 年度に「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」を実施することとした。当該調査では、水素貯蔵材料容器システムの実用化をより早期に確実なものとするを目的として、本事業で開発した分析技術等や開発指針を有効に活用し、現に我が国で開発されている水素貯蔵材料について開発課題の抽出、開発の方向性の明確化等を行い、これらを開発ロードマップとしてまとめる。

本調査研究の終了後、得られた開発ロードマップに基づき、実用化に資する水素貯蔵材料の開発を行うとともに、車載システム開発、充填プロトコル開発等を経て、2025 年頃に水素貯蔵材料容器システムの実用化を図る予定である。(図 II-(11))

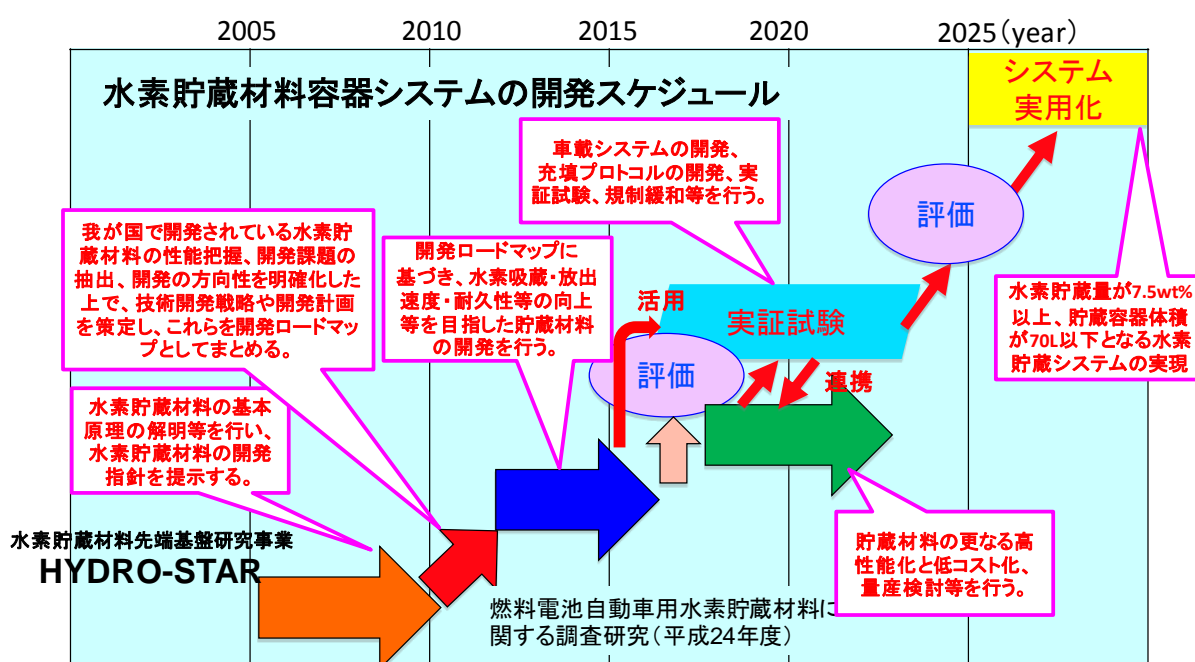


図 II-(11) 水素貯蔵材料容器システムの開発スケジュール

### 3. 情勢変化への対応

#### 【体制】

平成 21 年 7 月に、高エネルギー加速器研究機構（中性子グループ）の共同実施先として、ロスアラモス国立研究所を追加した。これは、両者が既に包括的に結んでいる覚書（MOU）に基づくものであり、それぞれのノウハウや研究手法の有効活用を通して、中性子散乱法による水素貯蔵材料の構造・状態解析を高度化することを目的としている。

具体的には、中性子散乱実験によって、複雑な構造を有する無機系水素化物等を対象に、J-PARC 中性子全散乱装置により構造変化の概要を観測するとともに、ロスアラモス国立研究所に設置されている高空間分解能中性子全散乱装置を用いて精密な構造解析を行うものであ

る。

また、平成 21 年度に材料研究を強化するため、産業技術総合研究所（金属系グループ）で公募を行い、(株)豊田中央研究所を共同実施先として追加した。

さらに、平成 21 年度に実施した中間評価の結果を受け、体制に関して以下の 3 点を実施した。

①材料物性グループの表面科学部門を日本原子力研究開発機構に集中的に実施することとした。これにより、兵庫県立大学、神戸大学、大阪大学の一部は当初の目的を完了し終了とした。

②計算科学関連部門の集約のため、非金属系グループ、広島大学の計算部門を計算科学グループに移動した。これにより、非金属系グループと計算科学グループとの連携強化を図った。

③材料研究を強化するため、公募を行い、東北大学（再委託先：産業技術総合研究所）を材料物性グループに、東北大学 多元物質科学研究所（再委託先：日産自動車(株)）を追加した。

平成 22 年度末には、当初の目標を達成したとして、非金属系グループ 上智大学と計算科学グループ 物質・材料研究機構を終了することとした。

平成 23 年度には透過型電子顕微鏡を用いて微細構造や欠陥生成が水素貯蔵特性へ及ぼす効果を明らかにし、効果発現のメカニズムを解明するため、産業技術総合研究所（金属系グループ）で公募を行い九州大学を再委託先として追加した。

以上の変更を行い、当初の研究体制（図Ⅱ-(8)）が事業終了時には図Ⅱ-(9)のような体制となっている。

### 【加速財源】

平成 20 年度には、第 1 次補正予算により、2.1 億円を投入して、主に、水素雰囲気その場測定・観察に関わる研究開発の加速・充実を図った。具体的には、高圧水素雰囲気中の X 線回折測定（産総研）や、SPring-8 のビームラインにおける水素雰囲気中測定試験への設備的対応と X 線検出器や時分割測定の実験（原研）、超高圧電子顕微鏡の水素雰囲気中測定用セル（北大）、水素雰囲気中の中性子測定のための機器（高エネ研）などである。これによって、世界に類を見ない水素貯蔵材料研究の高度化が図られつつあり、また産業界への活用機会の提供についても、その実現をめざすところである。

また、平成 21 年度には、第 1 次補正予算により、国際協力に基づく研究案件の加速を図るために、2.7 億円を投入する。これによって、ロスアラモス研との共同研究案件を加速するための研究開発内容を充実させることとしている。具体的には、無機系水素化物等の水素の放出・貯蔵に伴う構造変化を観測するための中性子散乱実験用高温炉や検出器を整備すること

(高エネ研)、産総研と高エネ研が実施するロスアラモス研究所との共同研究内容を相補的に検証するために、電解放射型電子銃付き透過電子顕微鏡の軽元素分析機能追加や、水素雰囲気中 NMR 精密測定など、実験室系研究手法の充実を図るものである。

#### 4. 中間評価に対する対応

NEDO は、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について、外部有識者による中間評価を平成 21 年度に実施し、同評価結果や評価時のコメント等を平成 22 年度以降の本事業の推進・研究開発に反映させた。

総合評価：

燃料電池自動車をはじめとする運輸関係の燃料多様化を実現するためには、水素利用の道を切り開くことは重要である。とりわけ、安全・簡便・効率的かつ低コストの水素貯蔵材料技術の確立が強く望まれている。本事業は、そのための基盤科学技術を扱っており、世界的に見ても同等なプロジェクトはほとんどなく、その存在意義は大きい。特に、本事業で立ち上げている中性子実験装置 (NOVA) は世界的な新規装置であり、今後この装置による水素貯蔵材料の優れた研究開発成果が期待される。本事業のように民間企業では実施できない大規模で高度な開発は、国や NEDO の関与が必須である。個々のグループでは、それぞれ世界的にも注目される成果を出しつつあり、高く評価できる。また、水素貯蔵容器への適用を想定した新規物質の可能性に関する研究は、世界的に見てもトップクラスのものである。さらに、これらの物質の水素貯蔵特性を評価するために開発された種々の評価法や技術も世界をリードするものである。しかしながら、グループ間の連携によって得られた成果が現時点では見えにくい。計算科学グループと実験グループの連携という意味では、必ずしも効果を上げているとは言い難い。研究グループ間のより密接な連携が課題である。

上記評価の内容およびその対処方針を表 II-(5)に示す。また、各サブグループ間の連携については、装置が完成した中性子全散乱装置 (NOVA) を含め、グループ間の連携強化を計った。具体的なグループ間連携の一例を表 II-(6)に示す。

表 II-(5) 中間評価結果とその対処方針

評価結果	対処方針	計画等への反映
<p>・本事業は、安全・簡便・効率的かつ低コストの水素貯蔵材料技術を確立するための基盤科学技術を扱うものであり、世界的に見ても同等なプロジェクトはほとんどなく、その存在</p>		

<p>意義は大きい。特に、中性子実験装置（NOVA）は世界的な新規装置であり、今後この装置による優れた研究成果が期待される。このような民間企業では実施できない大規模で高度な開発は、国やNEDOの関与が必須である。個々の研究グループでは、それぞれ世界的にも注目される成果を出しつつあり、高く評価できる。また、新規物質の可能性に関する研究や、新たに開発された種々の評価法や評価技術も世界をリードするものである。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・中間評価の現段階では、まだ5つのサブグループの相関、シナジー効果などが若干弱い。研究テーマ間の連携により水素貯蔵メカニズムの解明を進めることにより、ブレークスルーが期待できるため、最終段階に向けてお互いの協調体制をさらに強めて進めてほしい。</li> <li>・基礎研究成果から水素貯蔵材料の開発指針を求める最終目標の間には、依然、ギャップがあるように思える。現在行われている5つのグループの成果をまとめるだけでは、この目標を達成することは必ずしも容易ではない。</li> <li>・本研究は先端基盤研究ではあるものの、エネルギー・環境問題の重要性を考えると、さらに加速すべきである。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・グループ間連携により既に幾つかの成果を上げているところであるが、これらの連携成果を論文等で積極的に発信していくと共に、今後もグループ間の討論会を活性化させつつ、連携の拡大と深化に努める。例えば、計算科学によって提案された金属錯体系やクラスレートなどの新規水素貯蔵材料を実験によりに合成する実証的アプローチを進める。</li> <li>・最終目標達成のために、現在までは5つのグループに対して主に基礎研究成果を求めてきたが、今後は高性能水素貯蔵材料開発指針を最重要な4つの課題（①水素吸蔵量、②水素化物の安定性、③反応速度、④耐久性）にブレークダウンし、それぞれについて基礎研究で得た知見を指針へ具体的に結びつける。また、実用化に際しての指針や問題点等の具体的な利用法を踏まえるものとする。</li> <li>・先端基盤研究としての本事業をさらに加速するために、研究体制の再構築・強化を実施する。特に、新たに先進的な水素貯蔵材料の研究等をおこなうとともに、材料物性Gの表面化学分野の研究機関は原子力機構に一本化し、整理・集約して推進する。</li> </ul>	<p>平成22年度実施方針に反映</p> <p>平成22年度実施方針に反映</p>
---	---	---



表 II-(6) 各サブグループ間の連携の一例

連携グループ	連携内容	連携による効果
非金属系G 中性子G、材料物性G	非金属系Gの作成した水素化物試料を中性子GがJ-PARC、材料物性GがSPring-8にて同一の条件で計測/評価した	LaHxを対象として水素が占有するサイト位置を解析評価することによって、最大水素吸蔵量を達成するための水素吸蔵プロセスを解明した
金属系G、計算科学G	金属系Gが反応速度向上を実験的に得た結果を、計算科学Gが解析した	計算科学的手法が実験系の結果と一致することを確認し、計算で材料設計が可能であることを実証した
中性子G、材料物性G	材料物性G、中性子Gが10wt%以上の高い水素吸蔵量を有するアルミニウム水素化物の表面分析およびバルク分析を行った	J-PARCに設置した中性子全散乱装置NOVAの性能をSPring-8の分光装置と比較して、世界最高性能を有することを実証した
金属系G、材料物性G	金属系Gの作成した試料を用いて水素化・脱水素化反応のその場観察を材料物性Gが行った	SPring-8の高輝度放射光と本事業で開発した観測手法により、水素化・脱水素化反応をリアルタイムでその場観測できる技術を開発した
非金属系G、計算科学G	非金属系Gの研究対象としていた錯体系水素化物の安定性を計算科学Gが安定性および反応性を調査した	水素の放出機構を明らかにし、アニメーションによって予測した

## 5. 評価に関する事項

事前評価については、平成 17 年度に実施された。「水素貯蔵材料先端基盤研究ワークショップ」(平成 18 年 1 月 22 日開催)により、同基盤研究の内容や技術課題等に対する意見を、水素貯蔵分野に関連する専門家等から聴取して、基本計画の策定等に反映した。事前評価書は、別添のとおり(平成 18 年 2 月 22 日付)。

また、本事業に対し、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標、成果の技術的意義ならびに将来の産業への波及効果等について評価を行うと共に、研究開発項目毎に、進捗及び成果達成状況、実用化の見通し等の中間評価を行い、今後の研究開発計画・実用化見通しに反映させることとした。

### Ⅲ. 研究開発成果について

#### 1. 事業全体の成果

##### 1.1 目標の達成度

本事業全体の最終目標は、「水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を実施して高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する」ことである。

各研究開発項目の達成状況は（表Ⅲ.1-(1)）のとおりである。

事業成果として、金属系、非金属系等の水素貯蔵材料の高性能化へ向けた指針を提示し、最終目標を達成した。また、世界最高水準の中性子全散乱装置（NOVA）、SPring-8 に設置されている高圧水素下などにおける様々な in-situ 解析方法や計算科学的手法を構築し、水素貯蔵材料の各種構造・物性や反応機構を解明するための研究基盤を高度化した。更に、計算科学的手法や各種構造解析から得られた指針に基づき実証試験を行い、計算科学と実験研究を融合する事によって始めてスピルオーバー現象を活用することで吸着系材料としては世界最高レベルでの水素貯蔵量を示すことなどを確認した。

##### 1.2 成果の意義

以下、各研究グループの成果の意義について述べる。

金属系グループでは、金属系水素貯蔵材料の構造解析に必要な実験・解析技術の高度化を進めた。中でも水素圧力下における in-situ PCT-X 線回折同時測定装置、in-situ 陽電子消滅法、in situ 核磁気共鳴装置（NMR）は世界で初めて構築された研究設備である。これらの本グループが開発した先端的計測解析技術に加えて、本事業で中性子グループが建設した世界最高の測定技術である in-situ 中性子全散乱装置および SPring-8 の各種研究設備を活用して結晶構造解析を中心とする解析評価を行い、金属系材料の開発指針を提示した。提示した開発指針は従来から知られている材料の飛躍的性能向上に資するものおよび、金属系水素貯蔵材料の構造についての新しい概念を示す実用化に大いに貢献するものである。また、開発した先端的計測解析技術は金属系材料の性能向上に必須となる結晶構造変化・局所構造変化、及び格子欠陥に関する情報を与えるものであり、産業界からの関心が非常に強い。実際に、in-situ X 線回折、in-situ 陽電子消滅、in-situ NMR についてはプロジェクト外との連携を目的とし、平成 22 年度に公募を行い、応募した豊田中央研究所（株）との共同実施により、産業界で開発された材料の提供を受け、その評価を実施している。また、関連する NEDO 事業である「水素製造・輸送・貯蔵等システム技術開発／システム技術開発／車載等水素貯蔵材料・輸送容器システム技術に関する研究開発」を実施していた日本重化学工業との共同研究では、同社より材料の提供を受け、その評価結果をフィードバックしている。それ以外の企業からも解

析協力の依頼があり、今後、当研究により提示された指針と先端的計測解析技術が産業界で更に活用されることで、実用化に資する金属系水素貯蔵材料の開発が期待できる。また、本研究により得られた知見は著名な国際学会にて招待講演を受けるなど高い評価を得ている。

表Ⅲ.1-(1) 目標達成度一覧(◎:目標を大きく上回る成果、○:目標達成、△:一部未達、×:未達)

研究開発項目と最終目標	達成度	成果
①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」 構造解析技術の高度化を行う。金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	○	中性子線回折、X線回折、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した。(世界初) また、結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。
②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」 非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	○	材料開発指針としてアンモニアボラン(水素量:20mass%)と水素化アルミニウム(水素量:10mass%)にナノ複合化の手法を用いた性能改良を提示した。また、水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見した(世界初)。さらに、その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析した。(世界初)
③「水素と材料の相互作用の実験的解明」 高濃度水素化物の開発指針を提示する。	◎	超高压水素雰囲気下での水素と材料の相互作用をSPring-8の放射光にて解析した。この手法を駆使してAl水素化物の直接反応と吸放出サイクルを観測した。(世界初) また、AlH <sub>3</sub> の結合状態を実験的に調べることに成功し、その知見に基づいてAlH <sub>3</sub> とは異なる結合様式を持つAl <sub>3</sub> Ti水素固溶体の実現に成功した。希土類金属を対象とした研究については、EuにおいてH/M=2を超える高濃度状態の実現に成功した。(世界初) また、放射光を用いた時分割測定を可能とし、Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> にTiCl <sub>3</sub> を添加した際の触媒反応機構の解明、およびPt担持ZTCの水素吸着量と水素化に伴うPt微粒子生成量との相関を確認の上、高濃度水素化物の開発指針を提示した。
④「計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究」 計算科学的手法による開発指針を提示する。	○	第一原理計算および分子動力学法の双方を駆使して、様々な種類の水素貯蔵材料に関する計算を進め、金属系、非金属系、カーボン系の水素貯蔵特性とそのメカニズム解析を行い、指針を提示した。提示された指針を基に実材料での実験を行い、炭素系材料では水素吸蔵量の向上が確認できた。また、新規貯蔵材料の探索も

	<p>行い、リチウム原子で修飾したグラフェンシートおよびBNシートやヘルプガスを添加したクラスレート化合物が有用であることを計算的手法により示した。さらに、格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。</p>
<p>⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」 基盤技術としての中性子散乱法を確立する。</p>	<p>◎ 中性子全散乱装置（NOVA）の建設世界最強の中性子施設である J-PARC にて行い、ハードウェア研究開発を終了するとともにソフトウェア開発を進め、所期の性能以上の性能を有することを実証し、基盤技術としての中性子散乱法を確立した。また、データ解析ソフトウェアの整備を行い、NOVAの性能が世界最高水準であることを確認した。 更に、NOVAを用いて各種材料の構造解析を実施し、評価結果を各研究機関へフィードバックした。</p>

非金属系グループから産業界へ高性能水素貯蔵材料の候補としてアンモニアボランおよび水素化アルミニウムを提案した。これらは共に水素吸蔵量が 10mass%を越える画期的な材料である。特にアンモニアボランについては、米国エネルギー省の水素貯蔵材料に関するエンジニアリングセンターオブエクセレンスにおいて、実際に貯蔵タンクを試作して試験する対象となる二種の材料の一つとして選択されていることから分かるように、極めて有望な材料と期待される。これらの材料に関して本事業で集中的に検討したナノ構造化技術等を用いて熱力学（構造安定性）、動力学（反応速度）を更に改良することによって、高い水素貯蔵能を有しかつ低温で水素の放出が可能な複合化材料が開発でき、車載用タンク向け水素貯蔵材料としての実用化が期待できる。また、当研究グループで開発したその場 TEM 観察手法は水素環境下でのその場観察が可能であり、非金属系水素貯蔵材料の開発のみならず、二次電池等の電池反応の観察など、幅広い材料開発分野の支援が可能とである。

材料物性グループでは、当初より「水素貯蔵材料の水素吸蔵量の最大値の限界を調査する」ことによって高吸蔵量水素貯蔵材料開発を目指すとの観点で研究開発を推進した。その目標達成のため、希土類金属や鉄などの遷移金属、Al 等の軽元素の高圧下における水素化反応過程を、水素と材料の相互作用に着目して SPring-8 の放射光等を利用して検討した。Al はクラーク数が O、Si に次いで第三位と大きく資源として極めて豊富かつ安価である。金属 Al と水素との直接反応による Al 水素化物生成とその吸放出サイクルを観測したことは世界初の研究成果である。高圧水素雰囲気と放射光を用いた反応過程の解明は他の物質系への展開が大いに期待され、今後、新規水素貯蔵合金の開発などに応用できる。AlH<sub>3</sub> に関してはその結合状態を放射光軟 X 線分光によって実験的に明らかにすることに成功し、その結合状態の知見

に基づいて Al 系水素貯蔵合金水素化物の探索も進めてきた。その探索結果として、 $\text{Al}_3\text{Ti}$  合金では高温高压下で水素固溶体の形成を確認した。 $\text{Al}_3\text{Ti}$  水素固溶体は高温高压下のみで形成され、且つ水素量は  $\text{H/M} \sim 0.1$  程度と見積られるため水素貯蔵材料として利用はできないが、 $\text{AlH}_3$  とは異なる結合様式の Al 基水素化物が実現できる可能性を示したものであり、今後の物質探索が期待される。また、高温高压の極限状態を実現できることから、実用化耐水素材料の性能評価にも適用し、高压水素容器のライナーとして実用化されている A6061-T6 合金の水素化反応条件の調査を行い、一般的な使用条件ではこの合金の水素化物は生成しないことを実験的に証明した。このように、本事業で開発した手法の応用範囲は対象とする材料および現象に関して幅広いことが特徴である。また、希土類金属を対象とした研究については、Eu において  $\text{H/M}=2$  を超える高濃度状態の実現に成功したことは世界初の成果であり、国際的に著名な雑誌 (Physical Review Letters) にも掲載され、また国内では日本経済新聞(web)にも掲載されるなど、その注目度は高い。本技術を産業界で開発されている実用化への期待が高い材料等に応用し、その吸蔵量のポテンシャルを明らかにすることにより、高性能水素貯蔵材料開発の加速に対して極めて有効である。本事業で開発した高压下で放射光によって水素貯蔵材料を評価する手法は他では全く実現不可能であるため、材料開発のツールとして今後産業界において開発される材料にも利用が拡大すると期待される。また、放射光を利用した XAFS 測定と水素放出スペクトルの同時計測により、世界で初めて  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  における触媒である  $\text{TiCl}_3$  の添加効果を、また Pt 錯体担持 ZTC ではその水素吸着量と担持した Pt の状態変化との相関を明らかにし、水素貯蔵材料の高性能化に必要な物質の役割を明確にすることが可能となった。ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) については担持する Pt 錯体を改良し、Pt 微粒子の成長を抑制することで、水素吸蔵量の飛躍的な増大、ひいては実用化に資する吸着系材料の開発が可能である。

計算科学グループでは、従来に無い構造を有するとともに極めて大きな比表面積を有するゼオライト鑄型炭素 (ZTC) について、計算により提示された指針に基づき、実際に白金単原子担持を行うことで水素吸蔵量の大きな向上が見られた。その結果、従来は室温では水素を実用化できるほど吸着できないとされてきた吸着系材料としては世界最高レベルの金属系水素貯蔵材料に匹敵する性能を室温で得ることができた。今後、コスト低減を含め、炭素材料の有する曲面の曲率制御や窒素置換等による更なる改良を進め、実用化に資する水素貯蔵材料の開発が期待される。また、当研究の成果である金属単原子担持法は ZTC に限らず、他吸着系材料にも適用でき、安価でかつ高い水素貯蔵材料の開発の加速に繋がる。さらに、リチウム原子で修飾したカリクサアレーン、グラフェンシートおよび BN シートを用いた新しい貯蔵方法に関しては、今後、計算化学的手法により提案された材料に対して材料開発機関 (産業界、大学等) が実際の材料開発を行うことで、計算化学的手法の実証を行うとともに、材料開発と計算科学が連携することで、実用化に資する新規貯蔵材料の開発が促進される。

新規吸着材料の実験的手法による開発機関については現在模索中である。

また、金属系、非金属系材料についても計算科学を用いた指針に基づき開発を行うことで、金属系材料の課題である耐久性向上、非金属系材料の課題である反応速度、吸放出温度・圧力の改善に繋がる。さらに、クラストレート氷+ヘルプガスによる水素貯蔵は基本的に水を用いる水素貯蔵方法であるため、非常にクリーンな貯蔵方法であるだけでなく、貯蔵能（約4wt%）を大きく落とすことなく、-30°C程度かつ比較的低圧（50気圧）での貯蔵が可能であることから、今後、実証試験を行い、計算予測が実証されることで、寒冷地等での使用が可能となる。また、自動車用水素貯蔵のみならず、定置用での水素貯蔵方法としての利用も可能である。

中性子グループでは、中性子が水素を調べる最も有力な手法であることから、水素貯蔵材料に最適な実験装置の設計・建設・材料評価を本事業の基で推進した。水素が物質と反応して水素化物を形成する際には、構造に歪みが入ることが多いが、材料によっては結晶から非晶質や液体状態になる場合がある。また、水素化物の高性能化にはナノ構造化が有力な手法であるが構築されたナノ構造を一般的な回折法で調べる事は困難である場合がほとんどである。従って、いわゆる結晶構造を高精度で測定可能であることに加えて、非晶質、液体、ナノ構造などに対しても水素と周りの元素の位置関係を調べることができる中性子全散乱装置を製作することとした。全散乱装置では、結晶のみならず非晶質、液体、ナノ構造物質にいずれにおいても特定の元素の周辺の原子の種類、距離および数を二体分布関数として得ることが出来る。また、水素は電子の数が1個しか持たないのでX線等の電子と相互作用する解析法では、その存在状態を明らかにすることができないため、原子核と相互作用する中性子の利用が必須である。本事業では、中性子源として世界で最も強度の高いJ-PARCの23のビームラインの一つ（BL21）を占有し全散乱装置を製作することができた。建設された装置はNOVAと命名され、中性子回折実験としては世界で最も短時間での測定が可能（高強度）なこと、新規に開発された物質で作製量が少ない場合でも測定が可能（高い信号/ノイズ比）なこと、および結晶、非晶質、液体等、様々な構造の解析が可能（高汎用性）なことを実験的に確認した。また、水素貯蔵材料の水素雰囲気下その場観察が可能なような高圧装置を茨城県からの認可を得て製作した。今後、産業界を中心として提供される多様な水素貯蔵材料について解析・評価を実施することで高性能水素貯蔵材料の開発が加速されることが期待される。実際に産業界からの測定要望も高く、すでに一般公募により採択された産業界（株）本田技術研究所の実験テーマ2件を実施済みであり、得られた解析結果を各研究機関にフィードバックすることで産業界の材料開発が加速される。また、NOVAの優れた性能を活かすことで、これまで中性子実験では困難と思われていたような実験、例えば反応過程の観測や表面・界面の構造解析等を実施できる。また、2011年3月11日に発生した大震災でJ-PARCも大きな被害を受けたが、本事業終了時には再稼働することができ、実際に測定も開始された。

SPring-8は第三世代の放射光施設で世界の同等の性能を有するものは欧州の共同利用設備と米国のAPSのみである。わが国が世界に誇る世界最高性能のJ-PARCとSPring-8を有機的に利用することは本事業の世界に例の無い重要なミッションである。水素を金属に対して3原子まで吸蔵する元素Laには水素化物として $\text{LaH}_2$ と $\text{LaH}_3$ は知られているが $\text{LaH}$ は知られていなかった。水素が金属に対してどのように結合水素数を増やししながら吸蔵されていくかは、水素吸蔵量の限界を知ると共に水素貯蔵の基本的な機構の理解には最も重要な課題であるとされる。J-PARCとSPring-8が協調して高圧水素下での中性子測定と放射光測定を同じ条件で行い、そのデータを比較することで初めて $\text{LaH}$ の合成と詳細な結晶構造決定が実現した。今後、J-PARCを活用することで水素貯蔵材料のみならず、二次電池材料、燃料電池材料、太陽電池材料のようなエネルギー材料のみならず触媒や磁性材料等の様々な機能性材料研究や物質科学に貢献できる。

プロジェクト全体としては、今後、得られた各種水素貯蔵材料の開発指針や計測評価技術を産業界が活用して研究、開発が行われることで、車載用水素貯蔵材料として実用化に資する水素貯蔵材料の開発が期待される。

さらに、本事業で開発した従来にない水素貯蔵材料の超先端的な解析評価技術が更に高度化されることを通して、様々な物質の構造解析を初めとする評価技術が高度化し、新たな研究開発領域が開拓されつつ、産業利用への展開が可能である。

このように、水素貯蔵の基本原則を解明するために構築されてきた実験・解析研究基盤である解析評価手法の一群は、広く材料の研究開発への応用展開が可能であり、汎用性は極めて高い。研究基盤の具体例としては、中性子全散乱装置、XRD、TEM、NMR、光電子分光などの各種のその場測定・観察技術であり、それらを活用した応用展開が可能な材料開発の具体例としては、電池材料、触媒、超伝導材料、熱電材料等のエネルギー関連材料を初めとする機能性材料全般に渡る波及効果が期待できる。

投資対効果の観点からは、5年間で約46億円の投資に対して、将来期待される燃料電池車の市場規模は2025年に9,900億円と予想され、その後、わが国が主導して更なる巨大な新しい産業を築くことが十分に期待できるため、費用対効果の観点からも貢献度が高い。

水素の臨界点は13気圧および $-240^\circ\text{C}$ である。従って、室温で13気圧以上では気体と液体の区別の無い状態である超臨界状態であり、気体のようでありながら液体のように圧縮されにくい状態になる。そのため、燃料電池自動車を大量に普及する時期には、圧縮水素以外の技術を活用することが望ましい。燃料電池自動車の普及期に期待されるコンパクト・安全かつ効率の良い水素貯蔵システムの実現のために、水素貯蔵材料と高圧圧縮水素貯蔵システムとの組み合わせによる実用化開発が「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の並行事業の中で進められていたなど、本事業の研究成果の産業界への普及を通して貢献できる。今後、当事業で得られた開発指針、解析手法を用いて実用化に向けた水素貯蔵材料の開発の更

なる加速が可能である。

### 1.3 知的財産権等の取得

事業期間中に、合計 8 件の特許出願があり、適切な手続きにより進められた。

具体的には、広島大学からは特許出願が 4 件あった。不純物ガス ( $\text{NH}_3$ ) を水素に変換する技術が、候補材料として提案したアンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) を水素貯蔵材料として利用する場合有用と考え特許を出願した。

東北大学工学研究科 (高村研究室) が特許を出願した。東北大学工学研究科では、新規性・進歩性の高い要素・材料技術を精選し、出願する方針を取ってきた。本事業で得られた知見は、その汎用性・応用性が極めて高く、水素貯蔵材料の高性能化・実用普及化に向けた研究開発のみならず、二次電池用材料など他のエネルギー関連分野も含めて広く材料開発のための研究基盤としての波及効果が期待されるものであるため、新規水素材料の開発成果ならびに電池化技術に関して 1 件の特許を出願した。

原子力機構および他の材料物性グループの機関は知的財産の保護が必要な新規材料開発は実施しておらず、事業で得られた水素と材料の相互作用に関わる知見は広く産業界等に周知し材料開発に活かしてもらおうという方針で進めてきた。また本事業で構築した放射光などを利用した計測手法等も知的財産の保護を行わないことで産業界を含めた関係機関で広く利用でき、それによって測定手法の更なる発展や材料開発の加速が期待されるものである。したがって知的財産の取得は行わない方針で事業を実施した。

計算科学グループには実際に実験を行う機関と高性能水素貯蔵材料に関する計算を行う機関が属している。実験系の機関 (東北大学多元研) から高性能吸着系水素貯蔵材料に関する特許出願が 3 件あった。

計算科学グループでは実験系委託先では実用化に向けて特許出願を推進している。その一方で計算科学系委託先では特許出願を積極的には推進していない。その理由として具体的な材料開発が本事業の目的ではないこと、また、計算科学分野の特徴として特許取得が一般に困難であることが挙げられる。ソフトウェアに関する特許が認められるケースもあるが、実装法を指定するなど、請求範囲が限定されたものになりやすく、実利的ではないのが実情である。

中性子グループでは、水素貯蔵材料に関する知的財産は発生していない。また、装置に係わるハードウェアおよびソフトウェアについても、知的財産を確保するよりも公開し、広く装置を活用することを重視している。中性子全散乱装置 NOVA 建設にあたって製作したハードウェアについては、KEK における長年の開発成果に基づき KEK の知的財産として登録済みの技術の活用により製作したものがほとんどであり、新たな知的財産は発生していない。また、NOVA のソフトウェアについても、国内外の研究者と積極的に共有することにより、ロ



ーコストで性能の高いソフトウェアを使用可能にするという戦略のもと、知的財産としての登録や使用制限などは行っていない。

#### 1.4 成果の普及

研究成果を踏まえてタイムリーに、材料・分析・計算科学分野などを初めとする各種学会の口頭発表や、専門雑誌での論文発表を通して、成果の普及を積極的に進めている。また、特許出願についても、新規性・進歩性の要素がある基礎技術等について、精選された案件を出願している。さらに、プレス発表を通して、本事業の成果を広く一般に公表している。今後の計画であるが、本事業の成果を世界的な出版社から英語にて出版して、わが国のみならず世界へ本事業の成果を発信する予定である。

表Ⅲ.1-(2) 特許・論文件数の一覧（詳細は別紙の成果リスト参照）

		H19年度	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	合計
研究開発項目① 金属系水素貯蔵 材料の基礎研究	論文発表	0	1	8	9	24	42
	口頭発表・ポスター発表・講演	32	33	55	40	30	190
	特許出願(国内)	0	0	0	0	0	0
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	0	0	0	0
	受賞	0	1	0	0	0	1
研究開発項目② 非金属系水素貯蔵 材料の基礎研究	論文発表	2	9	15	28	6	60
	口頭発表・ポスター発表・講演	17	95	114	85	65	376
	特許出願(国内)	0	2	1	1	0	4
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	2	0	0	0	2
	受賞	1	1	2	5	1	10
研究開発項目③ 水素と材料の相互 作用の実験的 解明	論文発表	1	10	19	28	31	89
	口頭発表・ポスター発表・講演	13	60	90	72	68	303
	特許出願(国内)	0	1	0	0	0	1
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	2	0	0	2	4
	受賞	0	3	2	1	2	8
研究開発項目④ 計算科学的手法 に基づく水素吸 蔵材料の特性評 価とメカニズム解 明に関する研究	論文発表	1	15	16	16	13	61
	口頭発表・ポスター発表・講演	11	65	90	88	45	299
	特許出願(国内)	0	0	0	0	3	3
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	0	0	1	1
	受賞	0	0	1	2	1	4
研究開発項目⑤ 中性子実験装置 による水素貯蔵 材料の共通基盤 研究	論文発表	2	1	3	5	3	14
	口頭発表・ポスター発表・講演	4	15	25	22	18	84
	特許出願(国内)	0	0	0	0	0	0
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	1	0	0	1
	受賞	0	0	0	1	0	1
合計	論文発表	6	36	61	86	77	266
	口頭発表・ポスター発表・講演	77	268	374	307	226	1252
	特許出願(国内)	0	3	1	1	3	8
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	4	1	0	3	8
	受賞	1	5	5	9	4	24

次に成果普及の観点について述べる。本事業の成果の受け手は、NEDOが「水素製造輸送・貯蔵システム等技術開発」の中で実施していた6つの水素貯蔵材料開発プロジェクトや、水素貯蔵材料を開発している産業界である。

これらの実用化開発の担い手に対して、積極的に関与を求めるために、本事業の委託先が先進的材料や実用的材料の提供を求め、評価・解析の研究対象とするための公募を行った。これによって、産業界の材料開発を促進する役割を担うとともに、本事業内の貯蔵原理を解明するための実験解析技術を更に高度化するなどの相乗効果を狙うものであり、NEDOとしては初めての試みである。

また、燃料電池・水素技術に関して業界を代表する団体を窓口に有力な企業と水素貯蔵材料先端基盤研究事業間で秘密保持契約を締結して、本事業の成果の産業界への移転を図った。上記の企業と事業の委託先間で、研究成果を議論する場を設定して産業界へ成果を普及することに務めた。

上記一連の活動は、産業界や関係学術界に対して、事業の認知度を高める効果もある。認知度向上の観点からは、産総研/高エネルギー機構からのニューズレターの発行や、Hydro☆Star事業のHPによる情報発信がなされ、先述の公募も各委託先のHPと連携して実施された。この他、研究成果のタイムリーな公表を、プレスリリースやメディア対応等を通して実施している。特に、高エネルギー加速器研究機構では、「中性子全散乱装置完成披露式典」を開催し、供用開始のニュースがテレビや新聞各社により報道されるなど、効果的に周知された。

金属系グループにおいて行われた研究の成果は、水素貯蔵材料に関する記事が多く掲載され波及効果の高い国際誌に投稿し（投稿中を含め39報）、国際的にも評価された。その他、国内誌への投稿、解説記事の掲載等も行った（計3報）。学会発表も積極的に行い、成果をアピールした。とくに、成果の受け取り手と想定される企業の研究者の方々に情報が伝わるよう、国内学会での発表も多く行った（発表件数58件、うち招待講演1件、依頼講演7件）。一方、国際学会での成果発表も、招待講演を含めて多数行った。（発表件数68件、うち招待講演13件、依頼講演14件）

一般に向けての情報発信としては、産総研オープンラボ（平成20年以降毎年開催）など企業の方々が多く集まる場において、本プロジェクトの成果を広く紹介した。

非金属系グループにおいては、多くの企業関係者および研究者の目に触れる機会の多い国際的学術誌での成果の紹介を60報行った。具体的には、Chemical Communications (impact factor 5.787)に3報、Journal of Materials Chemistryに1報 (impact factor 5.099) 他56誌である。

誌上発表に加えて口頭発表を376件、国内外の学会で行った。特に、国内の学会での発表では多くの企業関係者が集まるので、できるだけ多く行った。特許出願は4件である。

一般に向けては、報道機関への発表を積極的に行った。「環境セル型電子顕微鏡による水素貯蔵反応の動的観察の成功」という題目でプレス発表を行い11誌の新聞（科学新聞、中国新

聞、室蘭民報等) および NHK を含むテレビニュースにても報道された。また、世界最大の燃料電池・水素に関する展示会 FC EXPO の NEDO ブースにて発表・講演を行った。

国際的な活動としては 2009 年 9 月 9 日に第一回 LANL-広島大学ワークショップをロスアラモス国立研究所(LANL)にて開催した。また、2009 年 11 月 12 日に第二回 LANL-広島大学ワークショップを広島大学にて開催してロスアラモス国立研究所との情報交換を行い共同研究に発展させた。

本事業に関する受賞は、MH 利用開発研究会 平成 19 年度シンポジウム (2007) 「優秀ポスター賞」、日本金属学会 2009 秋期大会「優秀ポスター賞」、平成 22 年度金属学会 「論文賞」若手部門受賞などを初めとして 10 件あった。

本事業における材料物性グループの成果は、企業関係者および当該分野の研究者の目に広くふれる国際有名誌を中心に論文として広く普及に努めてきた。具体的には、これまでに 84 報 (投稿中を含む) に及ぶ論文を報告した。中でも極めて注目度が高いか高度な成果でなければ論文が受理されない雑誌である Applied Physics Letters 誌 (3 報) や Physical Review Letters 誌 (2 報) 等に発表する特筆すべき成果を挙げている。

誌上発表に加えて口頭発表を 169 件、ポスター発表を 138 件、国内外の学会で行った。口頭発表の内、招待講演は 17 件を数え、本事業における研究やその成果が注目されていることを示している。

学術論文や学会発表以外にも成果を広く広報することに努めており、注目度の高い成果に関してはプレス発表を実施した。事業終了までに 4 件、また事業終了後であるが平成 24 年 5 月に 1 件のプレス発表を実施した。全てのプレス発表に対して新聞記事が掲載され、日経産業新聞 (1 件)、日本経済新聞 web 版 (2 件) に掲載されたことから、研究成果が注目されていることが実感された。

平成 22 年 2 月 25-26 日に委託先の一つである日本原子力研究開発機構が国際シンポジウム「JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydrides–」を開催し、放射光を中心とした量子ビームを利用による水素化反応機構等の研究の報告を行い、外国からの参加者 (米国 2 名、中国 1 名、ロシア 1 名、フランス 1 名、台湾 1 名) に対しても広く情報発信を行った。

本事業においてアルミニウムハイドライドの超高水素圧力下における直接合成に成功したことを踏まえ、アルミニウムハイドライドに関わる国内の有力研究者が一堂に会して「アルミニウム-水素系及び高压合成に関する情報交換会」を平成 21 年 6 月 22 日と平成 21 年 12 月 15 日の二度開催した。

平成 23 年 1 月に開催された第 25 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムにおいて「放射光を利用した金属水素化物研究のフロンティア」と題した企画講演を提案し、採択された。本事業で実施した放射光利用研究に関して講演を行い、各種放射光分光測定技術

の水素貯蔵材料研究への適用について情報発信を行った。

本事業の成果である開発した先端的解析設備の装置利用に関しては、当該事業で実施した水素貯蔵材料を対象とした新しい実験・解析技術の活用に係る公募を行い、1件の課題を採択・実施した。事業外の機関へ開発した設備を利用できる機会を作り、成果の実質的な普及を進めた。また、本事業に参加している他機関から多くの試料を受入れて共同で計測、解析および学会・誌上発表を行った。関係する学協会等からの受賞が8件あり、本事業にかかわる研究が注目され、その成果が広く認められたことを示している。

計算科学グループで本事業において得られた成果は、積極的に論文投稿と学会発表を行うことでその普及に努めてきた。その数は論文発表が61件、学会発表が299件であり、いずれも企業関係者や当該分野の研究者の目に触れることの多い国際誌や国内外の学会を中心に行った。

事業期間中に2回の国際ワークショップ（2010年12月12-13日（仙台・松島）、2012年1月30-31日（大阪））を主催した。ともに国内外からの50名程の参加者と15件程の口頭発表、およびポスター発表があり、本事業特に水素貯蔵材料に対して計算科学的手法を応用する点に関する関心の高さが伺われた。

産総研全体および産総研計算科学部門ドメインのホームページから研究成果等の情報発信を行ってきた。さらに当事業で開発したソフトウェアの公開も近い将来行う予定である。

東北大学多元研において開発した高性能炭素系吸着材料であるZTCの特許申請の見通しがつき次第、プレス発表を行う予定である。

中性子グループにおいて、中性子高強度全散乱装置（NOVA）の完成式典を平成21年6月2日に開催した。水素エネルギー社会実現のために必須となる水素貯蔵材料の構造解析に有効な同装置への関心は高く、水素貯蔵材料研究者を中心に70名程の参加があり、またNHK（6月2日 18:10 ニュースワイド茨城、6月12日 7:45 首都圏ニュース）、日刊工業新聞、産経新聞、茨城新聞（各紙の6月3日朝刊）により、完成式典及装置について詳しく報道された。

NOVAに関連する解説記事を7件、開発した中性子モニターに関する論文を2件、同装置を用いた構造解析の論文を4件発表した。また、国際学会での招待講演3件を含む口頭発表を51件、ポスター発表を34件行うなど、研究内容を踏まえて広く成果を普及することに努力した。

2010年2月22～23日にLANL-AIST-NEDO全散乱ワークショップ（場所：高エネ機構東海キャンパス）を開催し、米国ロスアラモス研究所の全散乱装置研究者との情報交換を行った。また、2010年11月24日には「高強度全散乱装置による水素貯蔵機構の基本原理解明」（場所：高エネ機構東海キャンパス）と題する研究会を開催し、J-PARC関係者や大学研究者にNOVAの現状報告を行った。これらのワークショップや研究会を通じて、NOVAについて研

究者に周知するとともに、得られた参考意見を NOVA の性能向上に役立てた。

本事業のプロジェクトリーダーは、本事業が世界的に注目されたことから多くの招待講演を依頼され、事業の期間中に 72 件の招待講演を行った（うち国際 35 件、国内 37 件）。また、本事業の注目度が高いことから、多くの取材を受けた。一例を挙げると、テレビ朝日「報道ステーション」の取材をうけ、それが放映された（2009 年 1 月 29 日）。また、本事業のプロジェクトリーダーとして、2008 年 4 月米国パーデュー大学よりノーベル化学賞受賞者で水素貯蔵材料の一つであるボロハイドライドの創成を行った H. C. Brown 教授の名前を冠した **Herbert C. Brown Award for Innovations in Hydrogen Research** を受賞した。更に、2010 年 5 月には、燃料電池・水素エネルギーに関する国際的な機関である IPHE から **IPHE Technical Award** を受賞した。

更に、間接経費を活用して本事業のホームページを作成した。また、年に二回程度、ニューズレターを発行した。この費用も間接経費を使用した。本事業に愛称として **HYDRO-STAR** と名付けた。産総研の費用で **HYDRO-STAR** のロゴをデザインし、特許庁へ商標登録し、全ての口頭発表等でそのロゴを使用し、本事業の成果を広く普及することに努めた。

## 2. 研究開発項目毎の成果

### 2.1 研究開発項目①「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

#### 【研究開発の概要】

水素社会の実現には、とくに水素を効率的かつ安全に輸送・貯蔵する技術が鍵となると考えられている。現状では、高効率・高容量（体積・重量あたり）・安全に関して産業界が求める性能をすべて満たす技術はなく、要求性能をクリアするのは相当に困難とみられている。

水素の利用形態の中でもとくに重要と考えられる燃料電池自動車への水素の搭載をターゲットとした場合、限られた体積、重量の中で高密度に水素を貯蔵するためには、固体中への水素貯蔵、すなわち水素貯蔵材料の利用が不可欠である。水素の充填・放出時の温度や反応速度を考慮すると、「水素吸蔵合金」とも呼ばれる金属系貯蔵材料が最適であると考えた。そこで、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発に必要な指針を提供することを目指し、要求される水素貯蔵性能を得るために必要な構造上の因子を明らかにすることにより、材料の開発指針を導くことを目標とした。

まず、金属系材料を燃料電池自動車の燃料タンクに応用する場合に要求される性能として、重量あたり 5%以上、体積あたり 50g/L 以上の貯蔵量、水素最充填が 10 分以内、吸蔵放出繰り返し 500 回を想定した。その場合、現状の材料に存在する重要な課題として、

- a) 重量あたり貯蔵密度を上げる（すべての合金系について）
- b) 繰り返し特性を上げる（一部の合金系を除いて未達）
- c) 吸蔵速度を上げる（合金系によっては未達）

が挙げられ、これらを解決するための方策として、

- a) 材料中の水素占有サイトが多くなるような局所構造・結晶構造を見出す。

この構造を軽い金属元素を含んだ組成で実現する方策を探索する。

- b) 劣化の主要因と考えられる格子欠陥の種類・構造と導入メカニズムについて明らかにする。  
この欠陥の導入を抑制する方策を、構造・導入機構の観点から探索する。

- c) 速度に関わる因子とメカニズムを明らかにする（たとえば水素の拡散速度など）。

が有効であると考えた。

検討を進めるにあたり重要となるのは、構造解析の技術である。材料は、水素吸蔵・放出の過程で構造を大きく変化させるため、任意の吸蔵・放出状態での構造をいかに決定するかが重要となるが、水素圧力下での構造解析例は必ずしも多くなく、測定技術を構築・高度化する必要があった。そこで、まず水素吸蔵・放出時の構造を解析するための「その場観察」の手法の開発に取り組み、その最適化を行いながら、種々のスケール・観点での構造解析を進め、それらがどのような水素貯蔵特性に深く関連しているかを解明した。具体的な課題と検討項目は以下の通りである。

#### ○構造解析技術の構築と高度化

- ・その場観察を可能とする装置・手法の開発、測定条件の最適化

（X線・中性子回折／全散乱、陽電子消滅、固体 NMR、走査型プローブ顕微鏡（SPM））

- ・測定試料の作成・処理条件の最適化（とくに TEM、SPM）
- ・これまで水素貯蔵材料にほとんど使われていなかった高度な解析手法の適用（X線・中性子全散乱 PDF 法、陽電子消滅 CDB 法、固体 NMR MAS 法）

#### ○構造解析・反応機構解明と反応の理解

- ・結晶／局所構造変化・水素占有位置の解析、これらと水素化特性との関連付け
- ・欠陥構造・微細構造の詳細解析、これらと耐久性との関連付け
- ・水素の存在状態、拡散の活性化エネルギーの解析、これらと水素化物の安定性・拡散速度との関連付け

#### 【中間目標】

- ・ X線回折法、中性子回折・散乱法、陽電子消滅法および核磁気共鳴法等の先端的測定手法を活用し金属系水素貯蔵材料の構造解析技術を確立する。
- ・ 金属系水素貯蔵材料の構造解析を行い、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明への道筋を見出す。

#### 【最終目標】

- ・ X線回折法、中性子回折・散乱法、陽電子消滅法、透過型電子顕微鏡および核磁気共鳴法等を用いた金属系水素貯蔵材料の構造解析技術を高度化し、構造と水素吸蔵・放出反応特性との関連および反応機構を解明する。
- ・ 高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

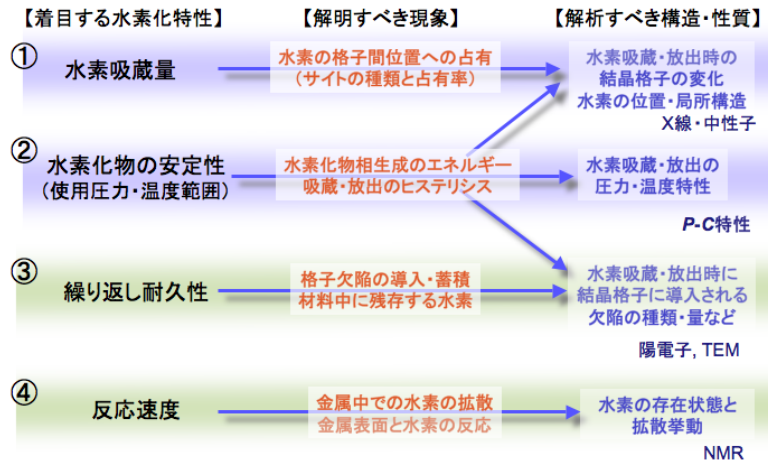
#### 【本研究開発の構成】

上記目標を達成するために、以下の項目の研究開発に重点をおいて実施した。

- ・ 結晶構造および局所構造の解析
- ・ 局所構造および水素の存在状態の解析
- ・ 欠陥構造・ナノ構造の解析

貯蔵材料に求められる特性のうち、主要なもの4つについて、必要な性能を得るための課題を、「解明すべき現象」と「解析すべき構造・性質」へとブレイクダウンした（表 III.2.1-(1)）。この右列に挙げた測定・解析を、それぞれに適した手法を用いて行うこととし、まずは必要な解析手法の開発・高度化に取り組んだ。その後、開発・高度化した手法を用いた測定および解析をすすめ、得られた結果に基づき、各要求特性を満たす材料を開発するための指針を導いた。

表 III.2.1.- (1) 材料の開発指針を得るための解析項目



## 【成果の概要】

### ○解析技術の開発・高度化

- ・ X線・中性子を用いたその場測定では、(1)P-C 曲線（平衡吸蔵・放出曲線）と同時計測可能な実験室 X線回折装置、(2)水素導入時からの非平衡吸蔵過程を追跡可能な放射光 X線時分割測定環境（町田グループと共同）、(3)水素圧力下での中性子回折・全散乱測定が可能な試料セルおよび水素導入環境（ロスアラモス研との共同）の構築を行い、水素吸蔵・放出に伴う金属格子の変化および水素位置の解析を可能とした。
- ・ X線・中性子全散乱測定および PDF 法を金属系貯蔵材料に適用し、結晶性材料だけでなく、乱れの多い材料、ナノ材料、アモルファス材料などの局所構造解析を可能とした。ロスアラモス研の中性子全散乱装置を用いて、1つのデータから結晶構造と局所構造の両方を解析し、その差異から局所的な歪みが検出可能であることを示した。
- ・ P-C 曲線と同時計測可能な陽電子消滅装置を開発した。とくに、寿命測定だけでなく、近年報告された新しい手法である同時計数ドップラー幅広がり測定（CDB 法）を初めて水素貯蔵材料に適用し、格子欠陥の周りの局所構造の解析が可能であることを示した。
- ・ その場測定可能な固体 NMR 装置の構築、水素ガス導入可能な TEM 試料ホルダの導入など、その場測定による解析環境を整えた。

### ○構造解析の結果得られた知見および指針

#### 1)水素貯蔵量・安定性に関する知見および開発指針

使用温度・圧力下での有効水素貯蔵量を大きくするためには、適度な安定性をもつ水素占有位置が金属格子中に多く形成される必要がある。そこで、既知の金属系材料の中で比較的貯蔵量 (H/M) の大きい AB<sub>2</sub>系ラーベス相合金および積層型合金 (AB<sub>5</sub>型セルと A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>型セルの積層構造をもつ合金) を対象として、水素占有位置・占有量、それらに関連する格子膨張を解析し、有効水素貯蔵量増加につながる方策について検討した。A 元素として既知材料で使用されてきた La 等希



土類元素の他、より軽量で資源的制約の小さい Ca, Mg を（一部置換も含め）選択し、適度な温度で吸蔵・放出できる材料へこれら軽金属元素が適用可能であるかについても検討した。

積層構造をつくることにより AB<sub>5</sub> 型セルと A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> 型セルが互いに拘束し合うため、単体合金には見られない新たな水素吸蔵特性が発現されることを見出した。具体的には、A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> セルに多量の水素を吸蔵し 60% 以上体積が膨張しても非晶質化が抑制される例や、単体金属では水素を吸蔵しない組成をもつセルでも積層構造に組み込むと水素を吸蔵する例を示した。また、積層合金、ラーベス相合金とも、A サイトの組成がプラトーの数を含む P-C 曲線の形状や吸蔵量、水素化物の結晶構造・局所構造に大きく影響することを見出すとともに、Ca, Mg を用いても適度な温度で利用できる材料を合成できる可能性を示した。

そこで、水素貯蔵量および安定性に優れた材料の開発に関して、下記の指針を導いた。

- ・ 多量の水素を占有する役割のセルと、水素を吸蔵しつつ全体の構造を維持する役割のセルを積層した構造を設計することにより、従来合金より貯蔵量の多い材料を得ることができる。
- ・ 組成（とくに A 元素）および局所構造の調整により、積層する各セルへの水素分布を調整し、安定性を制御することができる。
- ・ AB<sub>2</sub> 系では、Mg と他の A 元素の配列の規則度を制御し、局所的な歪みを緩和することにより、水素占有サイトの数が増加し、それに伴う吸蔵量の増加が見込まれる。

## 2) 繰り返し特性向上のための知見および開発指針

水素吸蔵時には材料の金属格子に空孔・転位などの欠陥が生成する。本研究では AB<sub>5</sub> 系金属間化合物と BCC 型固溶体合金について調べ、各欠陥の生成量は材料の種類によって異なり、吸蔵・放出繰り返しに伴う吸蔵量低減と強い相関があることを見出した。これは、欠陥周囲において水素の占有性に変化（あるサイトは占有安定化→トラップ，あるサイトは占有不安定化→占有率減少・非占有）が起これ、有効水素貯蔵量を減少させるためと考えられる。そこで、繰り返し特性向上のため、下記の指針を導いた。

- ・ 空孔の生成量を抑制することにより、放出後に試料に残存する水素量を低減し、有効水素貯蔵量を増加できる（とくに BCC 固溶体合金において有効）。
- ・ 空孔生成時の余剰原子を貯めるような局所サイトをつくり、空孔を回復する仕組みにより空孔の蓄積を抑制できる（金属間化合物において有効）。
- ・ 微細な水素化物を生成させることにより、ミスフィットによる転位形成量を抑制できる。

## 3) 反応速度向上のための知見および開発指針

V 系固溶体合金中の水素サイトおよび拡散の解析結果から、Mo の添加によって、水素占有サイトの一部が八面体位置から四面体位置に移動すること、同時に拡散の活性化エネルギーも著しく減少し、拡散速度が向上することを見出した。また、他組成との比較から、格子体積が大きいほど水素の拡散の活性化エネルギーが低下することを見出した。これらの結果から、反応速度向上のため、下記の指針を導いた。

- ・ 固溶体合金への添加元素を選択し、水素占有位置をシフトさせることにより水素の拡散速度を向上できる。

## 【これまでの成果】

### 2.1.1 結晶構造および局所構造の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)

X線または中性子を用いた粉末回折法は、結晶性の材料の構造を解析するための一般的な手法であり、金属系水素貯蔵材料の構造解析にも広く用いられてきた。とくに中性子回折法は、材料中の水素原子の位置を決めるためのほぼ唯一の方法であるため、水素貯蔵材料の結晶構造解析には不可欠な手法である。

X線または中性子回折データを水素吸蔵・放出反応に沿って測定（その場観察(in situ)）すると、水素吸蔵曲線のどの点で水素化物が生成したか、水素化物の生成時に格子がどのように変形したか、どのように格子歪みが導入されるかなどの情報を得ることができるため、水素貯蔵材料の反応機構を理解する上で重要な知見が得られる。我々は、これまで、in situ X線回折用試料室、in situ 中性子回折用ホルダを設計・作製し、圧力-組成等温線（ $P-C$  曲線）と回折測定の同時測定を他に先駆けて行ってきた。

これらの経験をもとに、本研究では、回折データと水素吸蔵量をより精密に測定可能な新しい in situ X線回折用試料室(図 III.2.1-(1))を設計・製作した。本装置は試料部に耐圧チャンバーを備えているため、10MPa までの圧力-組成等温線( $P-C$  曲線)を測定しながら、その任意の点において X 線回折測定が可能である。また、測定圧力によって異なるが、測定温度は  $-15^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$  まで対応可能である。後述のように、単に回折パターンが得られるだけでなく、リートベルト解析が可能な良質なデータが収集できるため、金属格子の詳細な構造解析が可能である (2.1.1.1 に詳述)。また、低温・高圧下での出現相の同定や高温・高圧下での相変化の観察にも成功した (2.1.1.2 に詳述)。

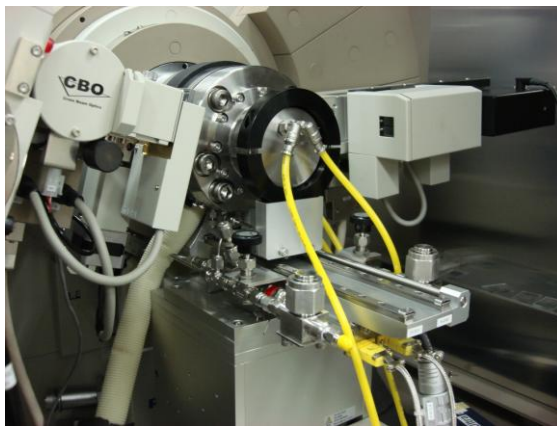


図 III.2.1-(1)  
開発した水素圧力下その場観察  
X 線回折装置

#### 2.1.1.1 積層構造をもつ合金材料の水素化特性と構造変化

$\text{La}_2\text{Ni}_7$ 系および  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 系合金は、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$ 型のセルと  $\text{LaNi}_5$ 型のセルが 1:2 または 1:3 の比で積層したユニークな構造をもつ金属間化合物である (図 III.2.1-(2))。  $\text{La}_2\text{Ni}_4$ 型セルは C14Laves 相と同じ  $\text{MgZn}_2$ 構造をとるが、この構造をもつ水素吸蔵合金は  $\text{TiMn}_2$ ,  $\text{ZrMn}_2$  など多数報告されている。一方、 $\text{LaNi}_5$ は水素吸蔵・放出特性に優れた合金として知られて

いる。これら2種類の水素吸蔵能をもつ構造を積層した場合に、どのような水素吸蔵特性および構造的特性を示すのか、具体的には、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$ セルと  $\text{LaNi}_5$ セルのどちらにどのような順序でどの程度水素が吸蔵されていくかを調べることにより、積層構造の水素化特性への効果を見出し、その知見を新規材料の探索につなげることができるのではないかと考えた。そこで、本研究では、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 系および $(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ 系合金およびその水素化物の結晶構造をその場観察(in situ)粉末 X 線回折および中性子回折により調べた。また、La など希土類元素に代わり、軽量で資源的制約の小さい Mg, Ca を用いた積層合金の探索可能性についても検討した。

### ① $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 合金の水素化特性と in situ 粉末 X 線回折による結晶構造解析

$\text{La}_2\text{Ni}_7$ 合金の水素吸蔵・放出過程の結晶構造変化をその場観察(in situ)粉末 X 線回折により調べた。1 回目の水素化過程では、まず約 0.8 H/M の水素化物相 I (図 III.2.1.- (3), No. 4) が生成し、さらに高い水素圧力ではプラトー領域を経て 1.2 H/M の水素化物相 II (図 III.2.1.- (3), No. 8) が生成した。この2つの水素化物相を in situ X 線回折にて測定し、金属格子の結晶構造を図 III.2.1.- (4)のように決定した。これまで、水素化物相は合金相と同じ六方晶と報告されていたが、我々の詳細な in situ 実験・解析によると、水素化物相 I は斜方晶、水素化物相 II は単斜晶であった。

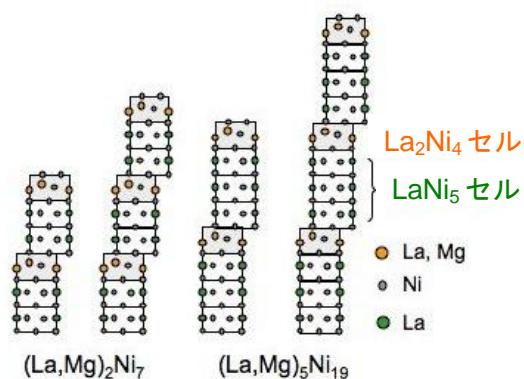


図 III.2.1.- (2)  $(\text{La},\text{Mg})_2\text{Ni}_7$  および  $(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$  の積層構造 (2H, 3R 型)

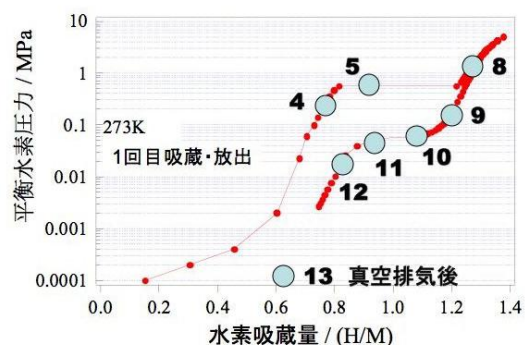


図 III.2.1.- (3)  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  の圧力-組成等温線 ( $P$ - $C$  曲線)

興味深いのは、合金相から水素化物相が生成する際の構造変化である。図 III.2.1.- (5)に示すように、水素化物相 I が生成する際には、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$ セルは 53% も体積膨張するのに対し、 $\text{LaNi}_5$ セルは 6% しか膨張しなかった。これは、水素のほとんどは  $\text{La}_2\text{Ni}_4$ セルに入ることを示唆している。膨張率の値から、このセル内に吸蔵された水素量は約 2~3 H/M に達するものと推測される。これだけ多くの水素が吸蔵され、異常に大きな格子膨張がある場合、通常は金属格子の安定性が失われて非晶質化もしくは相分離してもおかしくない。実際、同じ組成の  $\text{LaNi}_2$ 合金は水素化によって容易に非晶質化することが知られている。 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ の場合、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$ セルは  $\text{LaNi}_5$ セルと接続してその拘束を受けているため、 $\text{LaNi}_5$ セルがいわゆる「つなぎ」の役割をして構造が壊れるのを防いでいるものと考えられる。

一方、水素化物相 II が生成する際には、2種類のセルはほぼ同程度（9-10%）膨張したことから、両方のセルに水素が入るものと考えられる。放出過程では、通常の圧力-組成等温線（*P-C* 曲線）を測定する条件下では、水素化物相 II が水素化物相 I に変化するのみで、水素化物相 I が合金相へ戻る過程は観測されなかった。これは、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セルの水素占有が極めて安定であることを示している。

吸蔵・放出過程での構造変化をより詳細に調べるために、図 III.2.1.-(3) に示す *P-C* 曲線上の No. 4~13 の点において X 線回折パターンを測定した。その結果、吸蔵過程のプラトー領域にある No. 5 では、水素化物 I と II の二相共存状態が観測されたのに対し、放出過程では二相共存状態は観測されなかった。すなわち、No.10, 11 付近は *P-C* 曲線ではプラトー領域のように見えるが、水素化物 II と同じ構造の単斜晶単相のまま変化していることを見出した。No.12 付近まで同じ構造を維持するが、真空排気により強制的に水素量 0.6 H/M 付近まで水素を抜くことにより、No. 4 と同じ斜方晶に戻ることを確認された。

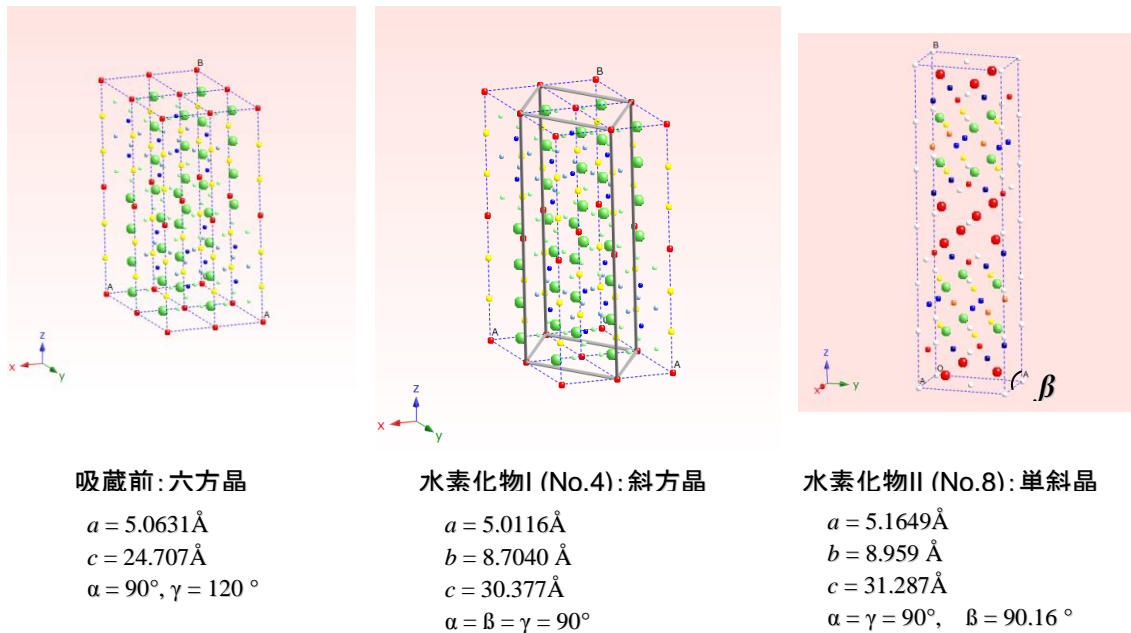


図 III.2.1.-(4)  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  とその水素化物の金属格子の構造解析結果

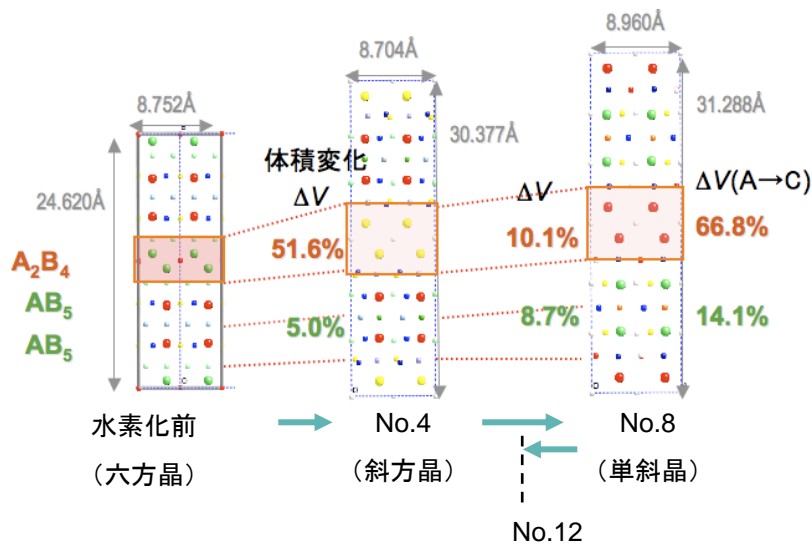


図 III.2.1.- (5)  
 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  の水素吸蔵に伴う構造変化(番号は図 III.2.1.- (3)参照)

上記の結果から、積層構造をつくることにより、1つのセルに(単体合金に比べて)多くの水素を吸蔵させても構造が失われるのを防ぐことができることが示された。課題としては、現状では  $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セルに入った水素の多くがごく安定で、室温付近では放出されない点がある。その克服のため、例えば、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セルの構造(セルのサイズや水素占有サイト)を元素置換などの手法で調整することによって、このセル内の水素の安定性を室温付近で放出可能な値に近づけることができれば、現状より多い水素吸蔵量と好ましい水素化物の安定性が両立できる可能性があると考えられる。

## ② $(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$ 合金の水素化特性と in situ 粉末中性子回折による結晶構造解析

$(\text{La},\text{Mg})_5\text{Ni}_{19}$  合金は、*P-C* 曲線では1段の広く平坦なプラトー領域を示し、約 1.1 H/M の水素を吸蔵した。Mg を置換しない  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  合金に比べ、有効水素吸蔵量が大きかった。我々は、熱処理中の Mg の蒸気圧をコントロールすることで組成比のずれを極力抑え、主相の分率を高めた  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  合金を作製し、その生成相と結晶構造を調べた。試料には、主相  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  相の他に、 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$  相と  $\text{LaNi}_5$  相が含まれていた。 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  相と  $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$  相には、六方晶と菱面体の2つの多形が存在した。Mg は  $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セルの La の 1/2 を置換することがわかった。水素化物の構造は in situ 粉末中性子回折測定から解析した。含まれている全ての相は、中間相を生成することなしに、約 1 H/M の吸蔵量をもつ水素化物相を生成することがわかった。とくに主相である  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  相の水素化物の構造を詳細に解析したところ、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セルと  $\text{LaNi}_5$  セルの両方ほぼ均等に 0.8—1.0 H/M の水素が占有し、各セルは 23—27% の体積膨張を示した(図 III.2.1.- (6))。全てのセルに同時に水素が吸蔵されることが、*P-C* 曲線での広く平坦なプラトー領域の出現につながっている。

この水素化挙動は、上記の  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  とは大きく異なる。この理由は以下のように考察される。 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  では、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セルの水素占有エネルギーが  $\text{LaNi}_5$  セルに比べてずっと低いため、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$  に水素が偏って占有し、その一部は放出過程においても残存してしまう。一方、 $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$



では、原子半径のより小さい Mg が  $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セル内の La を置換することによりこのセルが収縮し、同時に水素占有位置のサイズが小さくなる。また、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セル内の La の半分は Mg で置換されるため、占有されるサイトは  $(\text{La}, \text{Mg})2\text{Ni}_2$  サイトはもとの  $\text{La}_2\text{Ni}_2$  サイトに比べて空隙が狭くなるとともに水素との結合に参与する電子数が少なくなる。そのため、 $\text{La}_2\text{Ni}_4$  セル中の水素占有エネルギーが上昇し、 $\text{LaNi}_5$  セルの占有エネルギーとの差が小さくなり、水素が全てのセルを同時に占有できるようになる。同時に、その占有エネルギーがちょうど好ましいレベルにあるため、ほぼすべての水素が室温付近で放出可能となる

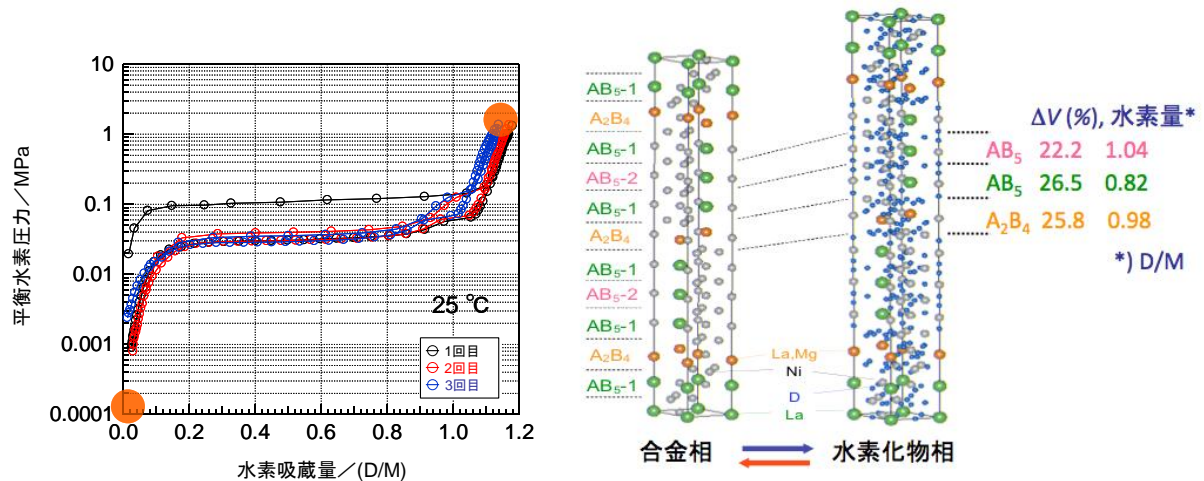


図 III.2.1.-(6)  $\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$  の P-C 曲線と水素吸蔵に伴う構造変化(図右の数値は各セルの膨張率と水素量)

### ③Mg, Ca などの軽金属元素を含む積層型貯蔵材料の水素化特性と水素占有特性

Mg, Ca などは軽量の金属元素であるとともに資源的制約が小さいことから、実用的な材料開発において、これら元素の利用は大変好ましい。そこで、これまで希土類系で検討してきた積層構造をもつ合金を Mg, Ca を含む材料へと展開できないか検討することとした。Mg, Ca を含む  $\text{AB}_3$  型材料を既報の情報を参考にして合成し、水素貯蔵特性測定と構造解析を実施した。多元系の積層合金の合成においては、容易に複数の相が生成してしまい、目的の相を得ることは容易ではない。我々は、 $\text{Mg}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_9$  合金において、合成条件を検討し、目的の相を 80%~90% 含む試料を得ることに成功した。この試料を用いて水素貯蔵特性と水素化物の X 線回折データを測定したところ、図 III.2.1.-(7), 図 III.2.1.-(8)に示すように、Mg/Ca 比によって、P-C 曲線の形状と積層構造を構成する各セルの膨張の仕方(すなわち、水素占有の仕方)が大きく異なることを見出した。その理由を構造的な観点から考察した。まず、Mg と Ca の位置についてみると、両合金とも  $\text{AB}_5$  セル内の A 元素サイトは Ca のみが占有し、 $\text{A}_2\text{B}_4$  セル内の A 元素サイトは、 $\text{Mg}_2\text{CaNi}_9$  では Mg のみが占有し、 $\text{MgCa}_2\text{Ni}_9$  では Mg と Ca がランダムに占有することがわかった。Mg と Ca は  $\text{AB}_5$  セルの膨張率は同程度だが、 $\text{A}_2\text{B}_4$  セルの膨張には差異があり、 $\text{Mg}_2\text{CaNi}_9$  の  $\text{A}_2\text{B}_4$  セルの水素吸蔵量がより少ないことを示している。これが P-C 曲線(図 III.2.1.-(7))において  $\text{Mg}_2\text{CaNi}_9$  の最大水素吸蔵量が少ない主要因と考えられる。

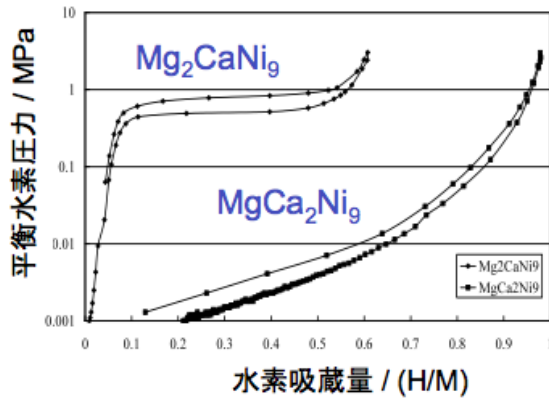


図 III.2.1-(7)  
MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> および Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub> の圧力-組成等温線 (25°C)

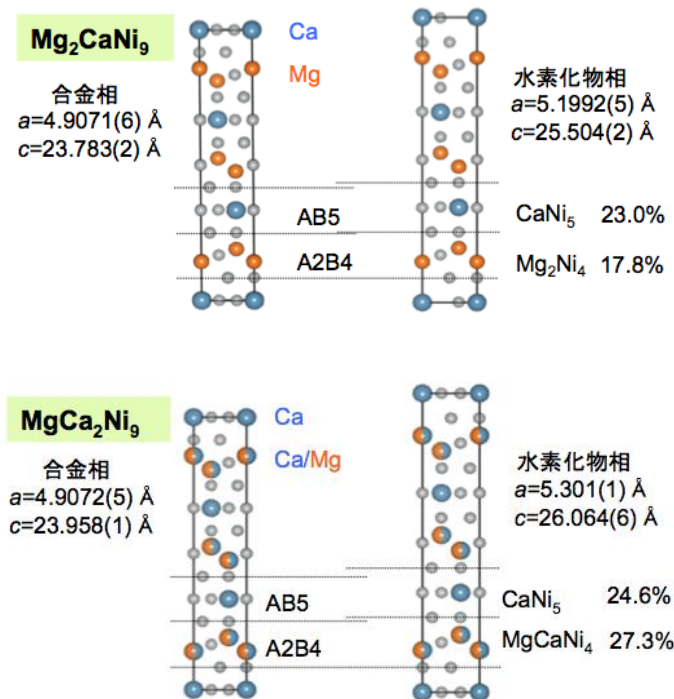


図 III.2.1-(8)  
MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> および Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub> の合金相と水素化物相の結晶構造 (金属格子) と各セルの水素化に伴う膨張率

しかしながら、単体合金の MgNi<sub>2</sub> (C36 ラーベス相) は水素を吸蔵しないことから、Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub> の MgNi<sub>2</sub> セル (C14 ラーベス相と類似構造) が水素を吸蔵かどうかは疑問であったが、今回の構造解析の結果は相当量の水素が吸蔵されることを明確に示している。すなわち、単体合金で水素を吸蔵しない場合でも、積層化によって水素を吸蔵させることが可能となるといえる (注: C14 ラーベス相と C36 ラーベス相では局所的な構造は類似しているため、ここではラーベス構造の違いによる吸蔵能の発現ではないと考えている)。一方、A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> セルの A 元素の半分を Mg から Ca に置換することにより (MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> の場合)、占有サイトの環境 (サイズ、配位元素) が変化し、吸蔵量が増加した。平衡水素圧力は、Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub> ではの場合に比べて低下している。合金相の格子定数が大きく変わらないことを考慮すると、おそらく A<sub>2</sub>B<sub>4</sub> セル内の水素占有の安定性を反映し、2 種類のセル内の占有とそれに伴う格子膨張が協調して起こっているものと推測される。これも積層化の効果の 1 つといえる。

次に、水素化物の中性子回折データを解析し、水素占有位置と占有率について解析を試み

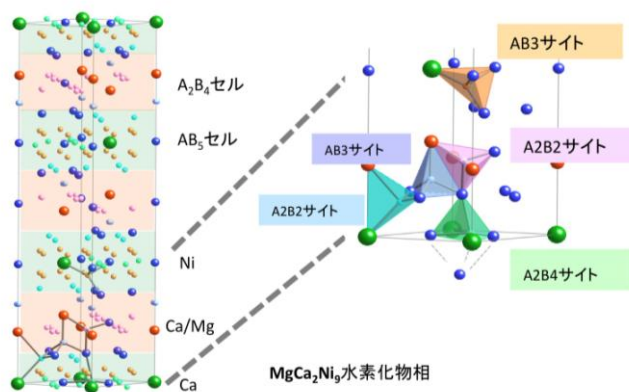


図 III.2.1-(9)  
**MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> の水素化物相中の水素占有位置**  
**(中性子回折測定により決定)**

た。MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> 重水素化物（以下、水素化物と表記）を失活化し、中性子グループにより建設された中性子全散乱装置 NOVA を用いて *ex situ* 測定により収集した。図 III.2.1-(9)に示すように、主な水素占有サイトは、MgCaNi<sub>4</sub>セル内の A2B2 サイトと CaNi<sub>5</sub>セル内の AB3 サイトであった。同じ結晶構造をとることが報告されている LaY<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> 水素化物のサイトと比較すると、上記サイトの占有は両水素化物に共通だが、MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> 水素化物の方がこれらのサイトの水素の占有数が多かった。逆に AB<sub>5</sub>セル内の別の AB3 サイトは LaY<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> 水素化物では多く占有されているが、MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> 水素化物では占有が非常に少ないことがわかった。このことから、Mg, Ca を構成元素として含む場合の特徴として、A2B4 セル内の A2B2 および AB3 サイトへの水素占有数が多くなることが挙げられ、そのため、水素化物の安定性や平衡水素化特性は A2B4 セル内の水素占有に大きく依存するものと考えられる。

上記の結果から、Mg, Ca を含む場合にも、積層化の効果によって水素吸蔵能が発現したり、セル内の組成の違いにより水素の占有性が変化し、それが P-C 曲線の顕著な変化につながったりすることが確認された。また、希土類系の積層合金と比べても、吸蔵される水素量は遜色がないことがわかった。したがって、今後、積層構造をもつ新しい合金の探索を行う際には、構成元素として Mg, Ca を含む材料も候補として有望であると考えられる。

### 2.1.1.2 ラーベス相 Mg<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> の結晶構造および局所構造変化の解析

Mg を含むラーベス相合金である Mg<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> 合金の水素吸蔵特性(吸蔵量や平衡圧)や繰り返し耐久性は、Mg/RE 比により大きく変化することが報告されている（日本重化学工業「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の成果）。そこで、水素化特性の Mg/RE 比依存性の原因を調べ、性能向上の方策を検討するため、Mg<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> 及び水素化物の結晶構造及び局所構造について、水素圧力下その場 X 線回折、中性子回折・全散乱法を用いて解析した。

#### ①その場 X 線回折法を用いた Mg<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> の結晶構造変化の解析



MgPrNi<sub>4</sub> 及び MgLaNi<sub>4</sub> の P-C 曲線は 2 段のプラトーを示し、約 1.0H/M まで水素を吸蔵することが知られている。図 III.2.1.-(10) は MgLaNi<sub>4</sub> の 273K における圧力組成等温線および水素吸蔵に伴う X 線回折パターンの変化である。水素吸蔵前は C15b 構造であったが、水素吸蔵によりまず斜方晶構造の MgLaNi<sub>4</sub>H<sub>4</sub> に相変態したことを示している。また、さらに水素を吸蔵することにより、C15b 構造の MgLaNi<sub>4</sub>H<sub>6</sub> となることがわかった。すなわち MgLaNi<sub>4</sub> は、立方晶から斜方晶に異方的に膨張した後に、さらに水素を吸蔵することで立方晶に戻ることを示している。X 線回折測定から得られたそれぞれの結晶構造を図 III.2.1.-(11) に示す。MgPrNi<sub>4</sub> でも同様の相変化挙動をすることを確認した。これまで 2 段目のプラトーが確認されていない他の希土類を用いた MgRENi<sub>4</sub> (RE = Nd, Sm, Gd) について MgRENi<sub>4</sub>H<sub>4</sub> の結晶構造を調べたところ、MgLaNi<sub>4</sub>H<sub>4</sub> 及び MgPrNi<sub>4</sub>H<sub>4</sub> と同様の斜方晶構造であったことから、より低温・高圧の条件であれば 2 段目のプラトーが出現することが期待された。そこで MgNdNi<sub>4</sub> について 40MPa までの圧力組成等温線を測定したところ、予測どおり 2 段目のプラトーが出現し、MgNdNi<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 相が生成することを見出した。Sm, Gd については計算手法による生成エンタルピーを算出したところ、現在実現できる実験条件では MgRENi<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 相は生成しないことがわかった。

一方、Mg リッチ組成の Mg<sub>1.4</sub>Pr<sub>0.6</sub>Ni<sub>4</sub> についても同様に 40MPa までの圧力組成等温線を測定したが、2 段目のプラトーは出現しなかった。この水素化物 Mg<sub>1.4</sub>RE<sub>0.6</sub>Ni<sub>4</sub>H<sub>3.6</sub> (RE = Pr, Sm, Gd) の結晶構造を水素圧力下その場観察 X 線回折装置を用いて評価した結果を図 III.2.1.-(12) に示す。水素化物の結晶構造は、斜方晶構造ではなく、合金相に比べて 15% 程度体積が膨張した C15b 構造であった。これらの結果から、Mg/RE 比の違いによる水素吸蔵特性の違い、とくに 2 段のプラトーの出現性は、最初に生成する水素化物が斜方晶構造をとるか C15b 構造をとるかに概ね相関しているものと考えられる。

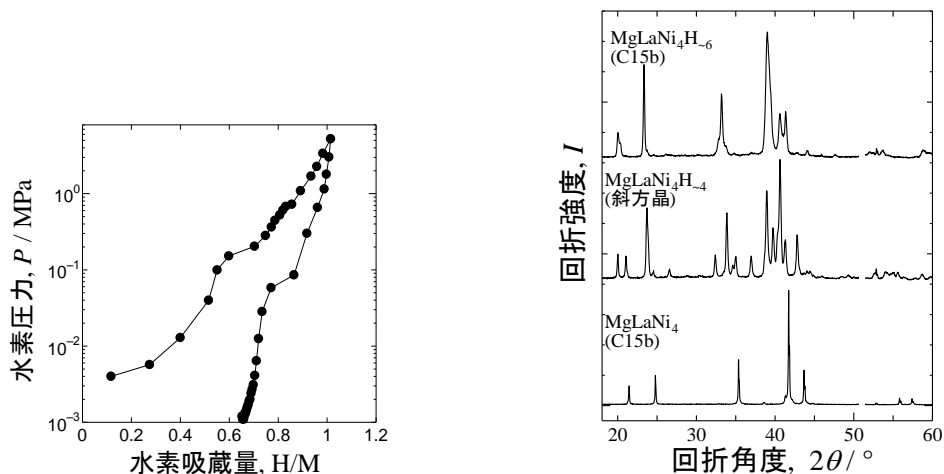


図 III.2.1.-(10) MgLaNi<sub>4</sub> の圧力組成等温線、水素圧力変化に伴う X 線回折パターンの変化

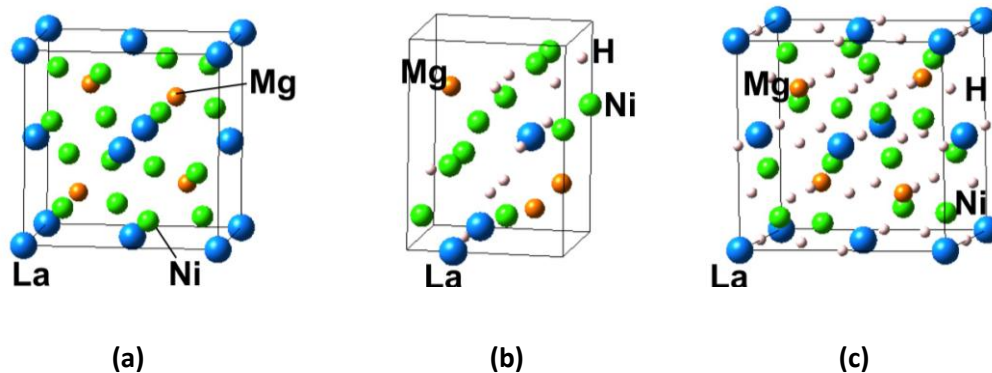


図 III.2.1.- (11) MgLaNi<sub>4</sub> の結晶構造; MgLaNi<sub>4</sub>(a)、MgLaNi<sub>4</sub>H<sub>~4</sub>(b)及び MgLaNi<sub>4</sub>H<sub>~6</sub>(c)

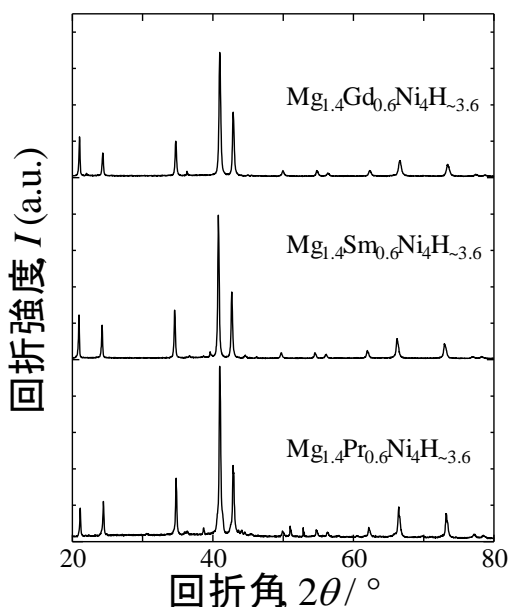


図 III.2.1.- (12)  
Mg<sub>1.4</sub>RE<sub>0.6</sub>Ni<sub>4</sub>H<sub>~3.6</sub> の X 線回折パターン  
(すべて C15b 構造)

C15 ラーベス相をもつ金属間化合物 AB<sub>2</sub> では水素吸蔵によってアモルファス化するものが多数報告されている。経験則として、青木らにより、A 原子と B 原子の原子半径比  $R_A/R_B$  が 1.37 を越えるとアモルファス化すると提案されている。 $R_A$  として Mg と Pr の加重平均をとってみると、アモルファス化することが報告されている Pr リッチの Mg<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub> の  $R_A/R_B$  は 1.37 より大きい値をとる。MgPrNi<sub>4</sub> の  $R_A/R_B$  は 1.37 と経験則の閾値と同じ値である。そこで、MgPrNi<sub>4</sub> の安定性を評価するために、MgPrNi<sub>4</sub> の 3 MPa の水素雰囲気下での温度上昇に伴う X 線回折測定を行った。図 III.2.1.- (13) に示すように、376 K では斜方晶構造の MgPrNi<sub>4</sub>H<sub>~4</sub> であった。427 K では一部が水素を放出し、MgPrNi<sub>4</sub>H<sub>~4</sub> と C15b 構造の合金相の 2 相共存となった。451 K ではすべての試料が水素を放出し、C15b 構造の合金相単相となった。MgPrNi<sub>4</sub> の  $\Delta H$  及び  $\Delta S$  はそれぞれ -42.6 kJ/mol H<sub>2</sub> 及び 127.5 J/(mol H<sub>2</sub> · K) であり、これらから見積もった 3 MPa での水素放出温度は 430 K である。今回のその場観察 X 線回折測定による構造変化はファントホ

ッププロットから算出した水素放出温度とも非常によく一致している。また、本合金は 3 MPa の水素雰囲気下で 573K まで加熱してもアモルファス化や不均化を生じず、優れた熱的安定性を示すことを確認した。

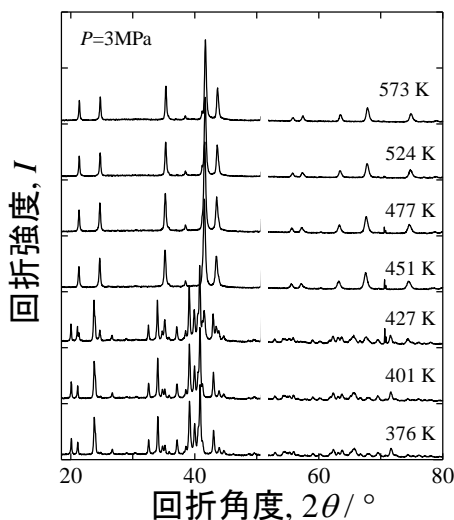


図 III.2.1.-(13)  
MgPrNi<sub>4</sub> の温度変化に伴う X 線回折  
プロファイルの変化

### ②その場中性子回折・全散乱法を用いた Mg<sub>2-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ni<sub>4</sub>D<sub>~4</sub> の結晶構造および局所構造解析

上述のように、Mg/RE 比により水素吸蔵特性及び水素化物の結晶構造が異なることを見出した。その原因を調べるために in-situ 中性子全散乱測定を行い、水素の占有サイト及び局所構造の解析を行った。測定は、2.1.5.1 に記載する米国ロスアラモス国立研の中性子施設にある NPDF 装置に構築した in-situ 測定用環境を用いて行った。室温において各合金を平衡圧以上の圧力で水素化した後、圧力を保持したまま 100 K まで冷却し、測定を行った。図 III.2.1.-(14) に Mg<sub>1.0</sub>Pr<sub>1.0</sub>Ni<sub>4</sub>D<sub>~4</sub> 及び Mg<sub>1.4</sub>Pr<sub>0.6</sub>Ni<sub>4</sub>D<sub>~3.6</sub> の中性子回折パターンのリートベルト解析結果を示す。Mg<sub>1.0</sub>Pr<sub>1.0</sub>Ni<sub>4</sub>D<sub>~4</sub> は斜方晶構造で、水素は 2 種類の Pr2MgNi2 サイトと PrNi3 サイトの計 3 種類のサイトを占有した (図 III.2.1.-(15)(a))。一方、Mg<sub>1.4</sub>Pr<sub>0.6</sub>Ni<sub>4</sub>D<sub>~3.6</sub> は C15b 構造 (立方晶) で、水素は MgNi3、PrNi3 と MgPrNi2 の 3 種類のサイトを占有した (図 III.2.1.-(15) (b))。Mg/Pr 比が増加すると、水素の占有サイトが Pr2MgNi2 サイトから MgNi3 または MgPrNi2 サイトへとシフトし、それに伴い水素化物の対称性が変化したことがわかった。

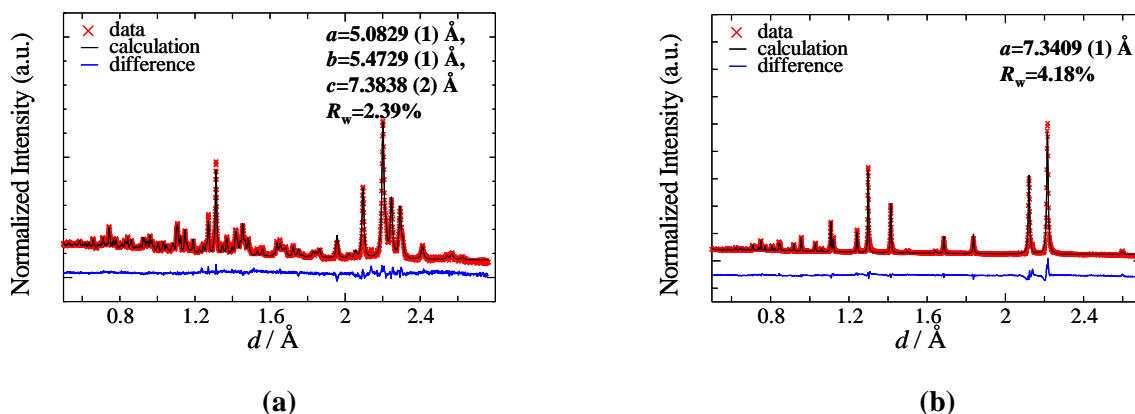


図 III.2.1.-(14) Mg<sub>1.0</sub>Pr<sub>1.0</sub>Ni<sub>4</sub>D<sub>~4</sub>(a) および Mg<sub>1.4</sub>Pr<sub>0.6</sub>Ni<sub>4</sub>D<sub>~3.6</sub>(b) の中性子回折のリートベルト解析結果

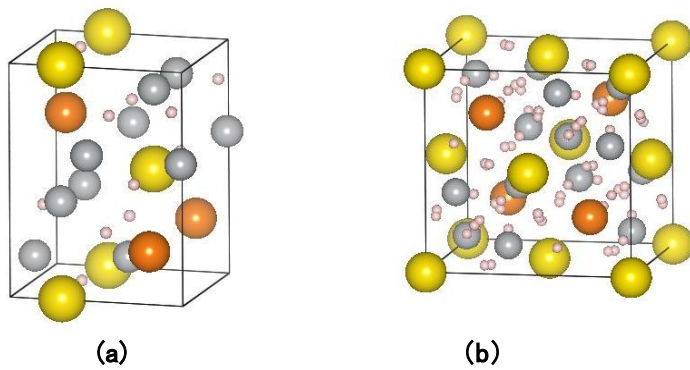


図 III.2.1-(15)  
 $\text{Mg}_{1.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Ni}_4\text{D}_{\sim 4}$ (a)および  
 $\text{Mg}_{1.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Ni}_4\text{D}_{\sim 3.6}$ (b)の結晶構造  
 (原子の大きい順に、Pr,  
 Mg, Ni, D を示す)

図 III.2.1-(16)に  $\text{Mg}_{1.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Ni}_4\text{D}_{\sim 4}$  及び  $\text{Mg}_{1.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Ni}_4\text{D}_{\sim 3.6}$  の二体分布関数(PDF)を示す。PDFとは、距離  $r$  だけ離れた位置にある原子のペアの数の分布を反映する関数である(詳細は、2.1.5 ロスアラモス国立研との共同研究の項を参照)。  $\text{Mg}_{1.0}\text{Pr}_{1.0}\text{Ni}_4\text{D}_{\sim 4}$  の PDF は、中性子回折から得られた斜方晶モデルでよくフィッティングできた。しかしながら、  $\text{Mg}_{1.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Ni}_4\text{D}_{\sim 3.6}$  の PDF は、中性子回折から得られた C15b 構造のモデルではうまくフィッティングができなかった。7 Å 以上の距離では C15b 構造モデルでよいフィットが得られたが、7 Å 以下の領域では C15b 構造モデルはフィットせず、斜方晶構造モデルでよくフィットした。このことは、  $\text{Mg}_{1.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Ni}_4\text{D}_{\sim 3.6}$  は 7 Å 以下の局所領域では立方晶配置ではなく、斜方晶へひずんだ構造をとることを示している。水素吸蔵前の  $\text{Mg}_{1.4}\text{Pr}_{0.6}\text{Ni}_4$  ではこのような局所的なひずみは確認できなかったことから、これは水素化物に特有の局所構造であると考えられる。このように結晶構造と局所構造が異なる例は水素化物ではこれまでに報告が無く、今回、結晶構造と局所構造を同じ in-situ 測定データから解析したことにより初めて見出された。

7 Å という距離は C15b 構造の格子定数に近い値であることから、単位格子内で一部の原子がある方向へ変位し、別の単位格子内では同じ原子が別の方位へ変位し、全体の平均として C15b 構造をとっているものと解釈できる。このような局所的な変位すなわち局所ひずみは、水素の占有位置や占有率に影響するものと考えられる。この合金の場合は、水素吸蔵量が約 0.7 H/M にとどまることの1つの要因が局所ひずみである可能性があり、局所ひずみを小さくする方策が水素吸蔵量の増加につながることもと期待される。

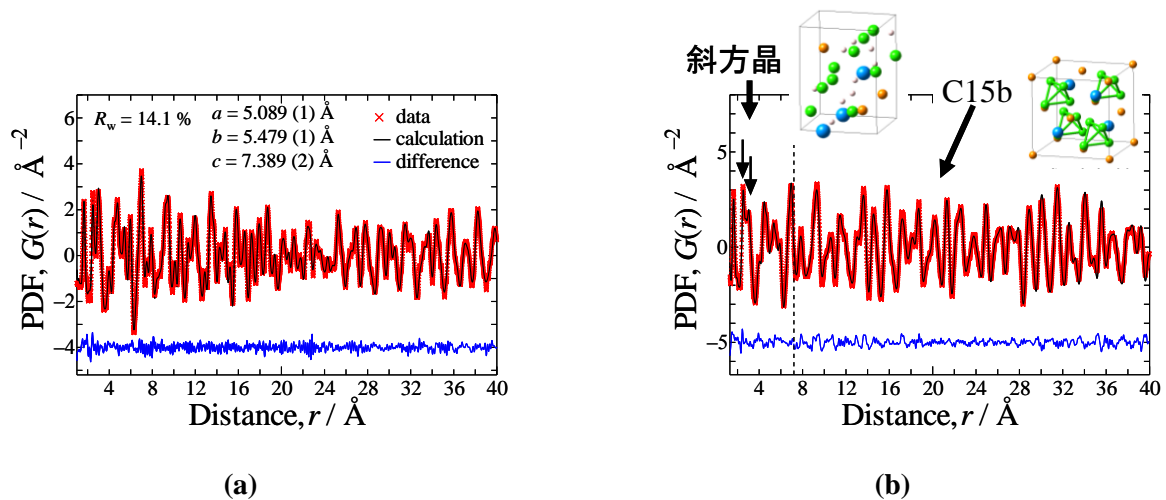


図 III.2.1-(16)  $Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni_4D_4$ (a)及び  $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4D_{3.6}$ (b)の二体分布関数(PDF)。横軸は2つの原子間の距離、縦軸は該当する原子間距離をもつペアの数を反映した強度を示す。

### 2.1.1.3 Ti-V系 BCC 合金の水素吸蔵・放出に伴う局所構造変化とサイクル特性

Ti または V 系 BCC 固溶体合金は、室温付近での吸蔵・放出特性に優れ、車載用貯蔵材料として開発が進められてきた。しかしながら、吸蔵・放出の繰り返しに伴う有効水素吸蔵量の低下、いわゆるサイクル劣化が実用上の問題となっている。我々は、後述 (2.1.3) のように格子欠陥導入の観点から、陽電子消滅法や TEM を用いてサイクル劣化の要因について解析を進めてきた。ここでは、相補的な解析として、合金が水素を吸蔵・放出した際に起こる金属格子の変化および局所構造の乱れについて、放射光 X 線回折を用いた解析を行った。BCC 固溶体合金の中でもシンプルな組成として  $Ti_{0.2}V_{0.8}$  を選択し、吸蔵 1, 5, 10, 15 サイクル目の水素化物試料を作製し、SPring-8 BL22XU ビームラインにおいて、材料物性グループ (町田 SL) の協力を得てより大きい角度範囲の測定ができるセッティングを整え回折実験を行った。これは、良質の PDF パターンを得るためには高 Q 範囲 (Q: 運動量遷移) までの測定が必要なたためである。

まず、得られた回折パターンをリートベルト法により解析した結果、図 III.2.1-(17)に示すように、広範囲にわたって FCC 構造モデルでよくフィットできた (ここでは水素の回折への寄与は考慮していない)。吸蔵・放出サイクルとともに、回折ピークのブロードニングの増加が観察された。解析で得られたプロファイルパラメータから格子歪みを解析すると、1 サイクル目は 1.5%であったのが、5 サイクル目では 3%となり、その後も微増した。プロファイルには異方性歪みは見られなかった。

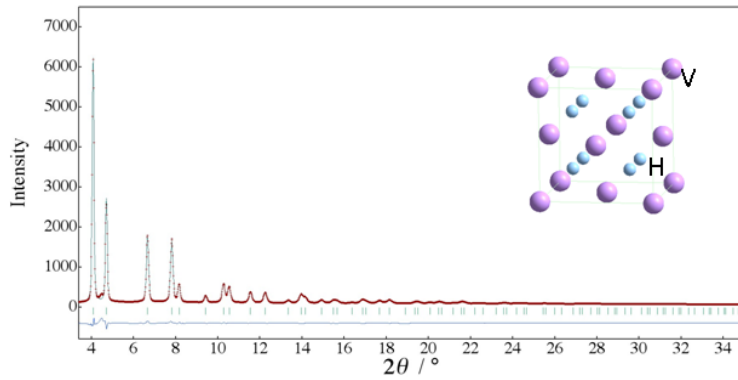


図 III.2.1.-(17)  
 $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$  の放射光 X 線回折パターンのリートベルト解析結果

次に、回折ピークのブロードニングの起源をより詳細に調べるために、回折データから二体分布関数(PDF)を導き、そのサイクル変化を調べた。得られた PDF では、距離とともに見かけ上強度が減衰する傾向にあった (図 III.2.1.-(18) (a))。しかし、図 III.2.1.-(18)(b)に示すように、実際は強度が減少するのではなく距離が大きいほどピークのブロードニングが大きくなっていることがわかった。これは、数 10~100 Å 離れた原子どうしの距離が乱れていることを示しており、何らかの格子欠陥の導入により起こるものと推測した。

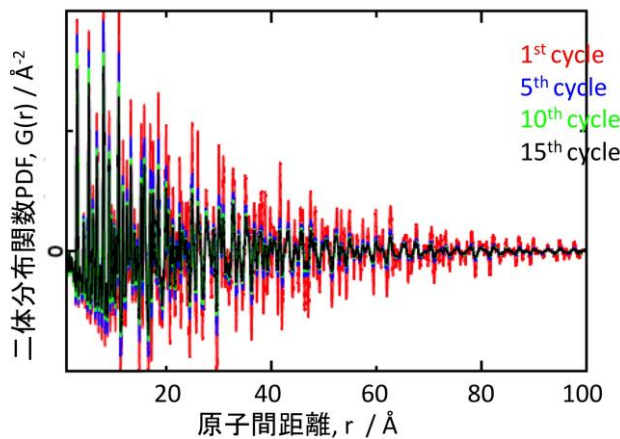
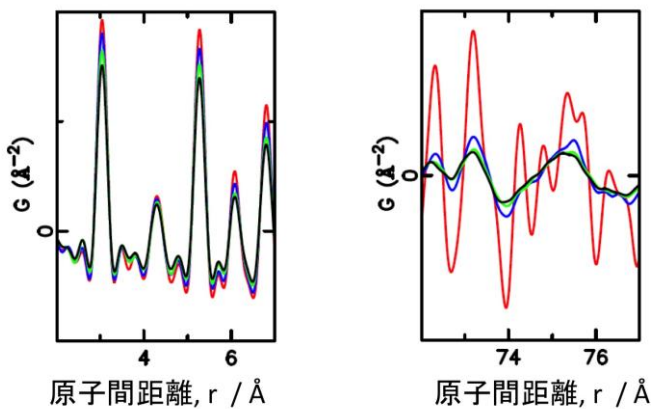


図 III.2.1.-(18)  
 (a)  $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$  の二体分布関数 (PDF). 1 サイクル~15 サイクル  
 目水素吸蔵後の試料



(b) (a)に示す PDF を部分的に拡大したもの。  
 $r = 2 \sim 7 \text{ \AA}$ ,  $r = 72 \sim 77 \text{ \AA}$  部分

2.1.3.3 に示すように、Ti-V-Mn 系 BCC 合金の透過型電子顕微鏡では、刃状転位、双晶、積



層欠陥が観察されていることから、そのいずれかが PDF に現れている原子配列の乱れの主要因ではないか考えた。双晶と積層欠陥はある決まった面に沿って導入される傾向にあるため、特定の方位の回折線のみをブロードにするはずであるが、今回そのような傾向は見られなかったことから、刃状転位の影響を検討することとした。計算グループ（小川 SL）の協力を得て、BCC 金属に刃状転位が入った場合の PDF をシミュレーションしたところ、今回観測されたものと非常に類似した PDF のブロードニングが再現された。したがって、今回 PDF で観測したブロードニングの最も大きな要因は刃状転位の導入であると考えた。

距離依存性ブロードニングをもつ PDF は、 $Q_{\text{broad}}$  というパラメータの導入によりフィットできた（図 III.2.1.-(19)）ため、PDF パターンのフィッティングからこのパラメータを評価した。Ti/V 比の異なる  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}$  や他組成の BCC 合金の 2 水素化物の PDF も、同様に解析できることがわかった。図 III.2.1.-(20) に、 $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$  の  $Q_{\text{broad}}$  のサイクル変化とサイクル特性（有効水素貯蔵量の変化）を示す。 $Q_{\text{broad}}$  は最初の 5 サイクルまでに大きく増加し、その後は微増を示した。それに対し、サイクル特性は最初の 3 サイクルで大きく減少し、その後も徐々に減少した。これらの結果から、初期 3~5 サイクルにおいて格子欠陥（現時点では転位と推測）が多く導入されることに伴い有効水素吸蔵量が急激に減少すること、また、その後も格子欠陥密度がわずかに増加するために吸蔵量は少しずつ減少すること、の 2 点が示唆される。今回の解析では転位に着目したが、とくに後半の緩やかな吸蔵量減少については、他の格子欠陥が影響している可能性もあるためより詳細な検討が必要である。また、各格子欠陥生成の組成依存性についても調べることにより、BCC 固溶体合金のサイクル特性向上に必要な因子の特定がさらに進むものと考えられる。

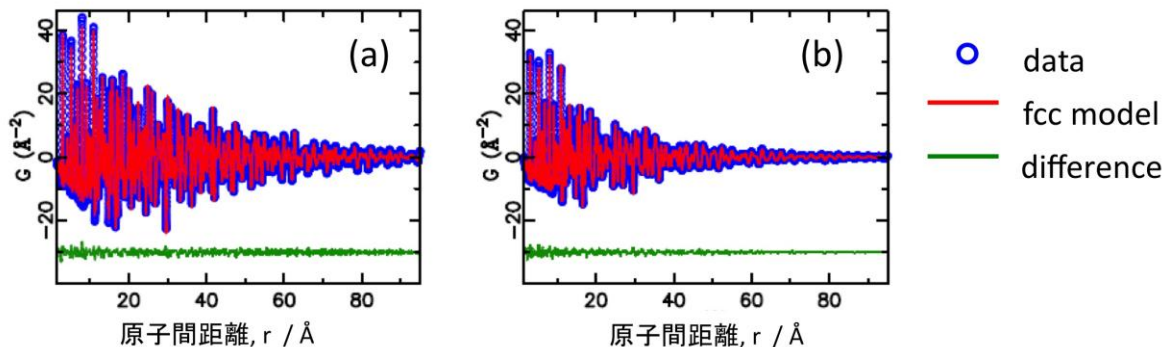


図 III.2.1.-(19) 1 サイクル目(a) および 10 サイクル目(b)の  $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$  の PDF 解析結果.

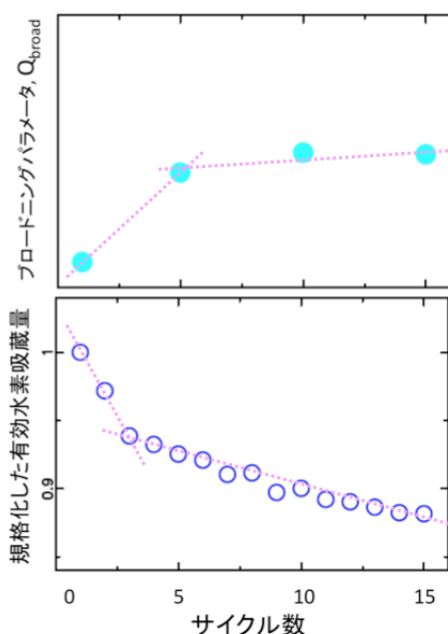


図 III.2.1-(20)

$Ti_{0.2}V_{0.8}H_2$  の PDF のブロードニングパラメータ  $Q_{broad}$  と有効水素吸蔵量のサイクル変化

## 2.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

### 2.1.2.1 水素雰囲気その場固体 NMR 測定システムの開発および各種測定技術の高度化

NMR (核磁気共鳴) 法とは核スピンによる電磁波の吸収および放出現象を捉えるものである。原子核は、核スピンに固有の角運動量、それによって生じる核磁気モーメントをもつことから、小さな磁石と考えることができる。核磁気モーメントをもつ物質は強い静磁場の下でエネルギー (電磁波) を吸収あるいは放出する。これが核磁気共鳴現象である。この現象を利用した固体 NMR 法は、原理的に核スピン  $I \neq 0$  の原子核について適用可能であり、金属原子核のみならず X 線を用いた実験などでは情報が得られにくい水素原子核 ( $^1H$ ,  $^2H$ ,  $^3H$ ) からシグナルを高感度で観測できる点に特長がある。具体的には、固体 NMR 法を用いることで金属水素化物 (あるいは水素貯蔵材料) 中の水素の拡散挙動、サイトおよび電子状態などに関する情報が得られる。これらの水素に関する知見は、材料の水素吸蔵放出反応速度の向上および水素化物の安定性の制御などを図る上で重要になるものと考えられる。

本研究では、大気圧下の固体 NMR 測定では得ることが難しい水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応に沿った NMR スペクトルの観測を行うために、任意の水素ガス圧力および温度の下で水素原子核 ( $^1H$ ,  $^2H$ ) の測定を可能とするその場固体 NMR 測定システムの開発を行った。また、水素貯蔵材料が水素を吸蔵した際の相構造あるいは相分率および水素のサイト占有率などの定量的な情報を固体 NMR 法にて得ることを試みるため、MAS (マジック角回転) 法による水素原子核 ( $^1H$ ,  $^2H$ ) の高分解能測定および金属原子核の測定技術の高度化を図った。



### ①水素雰囲気その場固体 NMR 測定システムの開発

一般に、NMR 測定において試料に静磁場を与えるには超伝導磁石が用いられる。図 III.2.1.-(21)は固体NMR測定系の概略を示したものである。図III.2.1.-(21) (a)に示されるように、試料は超伝導磁石の内側のプローブヘッドに備えられたコイルの内側にセットする必要がある、その場測定システムに必要なガス配管等を挿入するスペースの確保が課題となった。そこで本研究では、図 III.2.1.-(21) (b)に示すように、馬蹄形のコイルを備えたプローブヘッドを新たに開発し、試料管を縦方向に設置できる機構を造った。また、開発したプローブヘッドのコイルの大きさに合わせたガラス製耐圧試料管を作製した。これらを用いることで、超伝導磁石の上部から試料管への  $H_2$  (軽水素) あるいは  $D_2$  (重水素) ガスの出し入れが可能となった。その場固体 NMR 測定システムを設置した装置の磁場強度は 4.7 T であり、これは  $^1H$  (軽水素) および  $^2H$  (重水素) の共鳴周波数が 200.13 および 30.72 MHz であることにそれぞれ相当する。さらに、開発したガラス製耐圧試料管は永久磁石を備えた磁場強度 0.47 T の固体 NMR 装置へも適用可能であり、 $^1H$  の共鳴周波数が 19.65 MHz の下でもその場測定を行うことができる環境を構築した。

金属系水素貯蔵材料の測定例として、C15b 型ラーベス相  $MgPrNi_4$  合金への適用を試みた。前述 (2.1.1.2) のように、この合金は 2 種類の水素化物相を生成し、低水素圧 (低水素濃度) 側の水素化物相は斜方晶構造、高水素圧 (高水素濃度) 側のものは水素化前の合金と同じ C15b 型構造である。図 III.2.1.-(22)は 1 MPa にてその場 (in-situ) 測定した  $MgPrNi_4$  の  $^2H$  NMR スペクトルを示したものである。 $MgPrNi_4$  中に吸蔵された水素のサイト等は H と D で違いは無いものと考えてよく、中性子実験に用いた重水素化物試料と直接的に対応するため  $D_2$  ガス下での NMR 測定を行った。真空中ではシグナルは観測されなかったが、1 MPa- $D_2$  の下では、 $D_2$  ガスの成分と  $MgPrNi_4$  中の D の成分が観測された。比較のため、その場測定とは別に、低圧相および高圧相の 2 種類の  $MgPrNi_4$  重水素化物に表面処理を施して安定化した重水素化物試料の (ex-situ) 測定を行った。図 III.2.1.-(22)に示されるように、その場測定にて観測された  $MgPrNi_4$  中の D の成分は高圧相のシフトとよく一致した。このことから 1 MPa- $D_2$ 、210 K の下で重水素化した  $MgPrNi_4$  は高圧相であることが分かった。以上の結果より、本研究にて開発したその場固体 NMR 測定システムは、金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応に沿った測定を可能とし、各測定圧力下の水素の状態の解析に活用することができる。今後は、水素貯蔵システムに実際に使用される各種金属系水素貯蔵材料についても測定を実施すると共に、相あるいは水素濃度の違いが水素の拡散速度に及ぼす影響等の解明も試みる予定である。

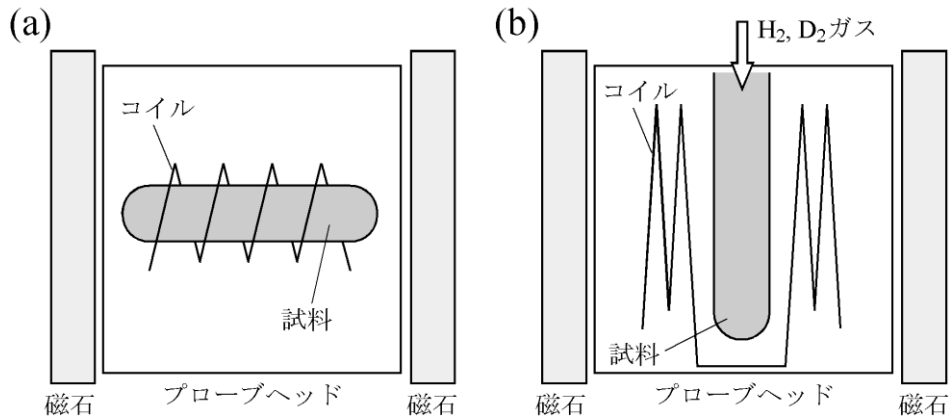


図 III.2.1-(21) 固体 NMR 測定系の概略図;(a)一般的な測定系、(b)本研究で開発したその場測定系.

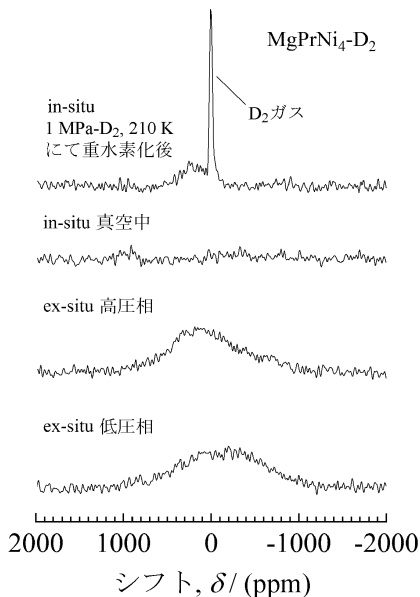


図 III.2.1-(22) 1 MPa-D<sub>2</sub>における MgPrNi<sub>4</sub>のその場 (in-situ)<sup>2</sup>H NMR スペクトルおよび MgPrNi<sub>4</sub> 重水素化物の (ex-situ)<sup>2</sup>H NMR スペクトル (測定周波数: 30.72 MHz, 0 ppm: D<sub>2</sub>O)

## ②MAS(マジック角回転)法および金属核の固体 NMR 測定技術の高度化

本研究でははじめに、固体高分解能 NMR の技術を用いて、水素貯蔵材料中における水素あるいは重水素のサイトや運動、さらには相構造に関する情報を得る手法を確立するため、バナジウム重水素化物の相構造、水素のサイトや運動について調べた。バナジウム水素化物では、軽水素化物と重水素化物の結晶構造が異なっており、同位体効果が大きい。1 水素化物では、軽水素化物が体心正方 (BCT)、重水素化物が体心立方 (BCC) 構造の金属格子を示す。水素のサイトは、軽水素化物では八面体 (O) サイト、重水素化物では四面体 (T) サイトを占める。重水素化物は軽水素化物に比べると、重水素濃度を制御することで、相あるいは水素のサイトを変化させることが容易であることから、本手法確立のモデル物質として適していると判断し使用した。

バナジウム金属の粉末と重水素ガスを反応させて、重水素濃度の異なるバナジウム重水素化物を合成し、その<sup>2</sup>H 固体高分解能 NMR スペクトルを測定した。図 III.2.1-(23)に、<sup>2</sup>H MAS

(マジック角回転) NMR スペクトルを示した。VD<sub>0.40</sub>では-49 ppm (D<sub>2</sub>O 基準、β相に帰属)、VD<sub>0.50</sub>では-45 ppm (β相) と-36 ppm (α'相)、VD<sub>0.57</sub>では-36 ppm (α'相) にシグナルが観測され、重水素の存在する相を特定することができた。また、微量に含まれている <sup>1</sup>H の MAS NMR スペクトルも観測し、<sup>2</sup>H スペクトルと矛盾しない結果を得た。さらに、TOP (Two-dimensional One Pulse) スペクトルを計算することにより、高分解能 NMR スペクトルのピーク分離を向上させることができる。図 III.2.1.-(24)は VD<sub>0.57</sub> の TOP スペクトルを示したものである。図 III.2.1.-(23)の高分解能スペクトルでは、-36 ppm (α'相) にシグナルが観測されたが、TOP スペクトルのサイドバンドから中央のピークのシフトを見積もったところ、-42 ppm (β相) にもピークがあることが分かった。この結果より、VD<sub>0.57</sub> は高分解能スペクトルからはα'単相であるものと考えられたが、TOP スペクトルよりβ相が微量に含まれることを見出した。

軽水素と重水素が混在して吸蔵された場合はさらに複雑な挙動を示すものと思われる。軽水素-重水素混在時において、同位体効果が相構造や水素のサイトにどのように表れるかを固体 NMR を用いて調べた。以前に、静止試料に対する固体 NMR 測定によって軽水素および重水素の拡散挙動を調べて報告した。本研究では、MAS 法を用いて固体高分解能 NMR スペクトル測定を行い、スペクトル上でサイトの異なる水素のシグナルを分離することを試みた。

試料は、VH<sub>0.8</sub>、VH<sub>0.6</sub>D<sub>0.2</sub>、VH<sub>0.4</sub>D<sub>0.4</sub>、VH<sub>0.2</sub>D<sub>0.6</sub>、VD<sub>0.8</sub> を用いた。バナジウム金属と軽水素ガスもしくは重水素ガスを反応させて軽水素化合物および重水素化合物をまず合成した。軽水素-重水素混合吸蔵試料は、軽水素化合物と重水素化合物を所定量混合した後、昇温 (水素放出) -徐冷 (水素吸蔵) によって均一化させて合成した。X線構造解析の結果、VH<sub>0.8</sub>、VH<sub>0.6</sub>D<sub>0.2</sub> は BCT 構造、VH<sub>0.2</sub>D<sub>0.6</sub>、VD<sub>0.8</sub> は BCC 構造を示し、VH<sub>0.4</sub>D<sub>0.4</sub> では BCT と BCC が混在していた。

図 III.2.1.-(25)に <sup>1</sup>H MAS NMR スペクトルを示した。測定周波数は 400 MHz、試料の回転数を 20 kHz とした。軽水素と重水素の混合比によって、シフト値および線幅の変化が観測された。線形を詳細に検討すると、VH<sub>0.8</sub>、VH<sub>0.2</sub>D<sub>0.6</sub>、VD<sub>0.8</sub> では 1 成分から成っていたが、VH<sub>0.6</sub>D<sub>0.2</sub>、VH<sub>0.4</sub>D<sub>0.4</sub> は 2 成分が重なっているような線形を示した。O サイトと T サイトを占める成分と考えられるが、ピーク分離を行ったところ、前者が-36 ppm、後者が-33 ppm 付近にピークを示した。O サイトのピークは VH<sub>0.8</sub>、VH<sub>0.6</sub>D<sub>0.2</sub>、VH<sub>0.4</sub>D<sub>0.4</sub>、T サイトのピークは VH<sub>0.6</sub>D<sub>0.2</sub>、VH<sub>0.4</sub>D<sub>0.4</sub>、VH<sub>0.2</sub>D<sub>0.6</sub>、VD<sub>0.8</sub> に観測された。

バナジウム水素化合物において、水素の拡散運動は一般に T サイトの方が O サイトより速い。このことを考えると、重水素の割合が高い方が水素の拡散は速くなると期待できるが、同じサイトの場合は重水素の方が軽水素に比べて拡散が遅いことを以前に報告した。水素の同位体効果に比べるとサイトの違いの方が水素の拡散速度に大きな影響を及ぼすため、重水素の割合が高い水素化合物の方が、サイトの違いにより水素の拡散は速くなるものと考えられる。

次に、バナジウム核 (<sup>51</sup>V) NMR スペクトルの測定を行い、α相、β相、α'相を分離観測して、相構造に関する定量的な情報を得ることを試みた。金属原子核の測定は、水素濃度が低い相についても適用が可能である。図 III.2.1.-(26)は VD<sub>x</sub> の <sup>51</sup>V NMR スペクトルを示したものである。シフト基準物質 (VOCl<sub>3</sub>) よりはるかに高周波数側にシグナルが観測され、シグナル

の現れる領域も 7000~5000 と非常に広がっている。このため、通常の一次元スペクトル測定ではシグナルの線形を精度良く再現することができない。それで、比較的強度の弱いパルスを使って狭い周波数領域のシグナル強度を核四極エコー法によって測定し、パルスの周波数を変化させて数十枚のスペクトルを取得した。それらのスペクトルを重ね合わせ、包絡線をとることにより、図に示したような歪みの少ないシグナル線形が得られた。

VD<sub>0.40</sub>、VD<sub>0.50</sub>、VD<sub>0.57</sub> のいずれのスペクトルも複数の成分から構成されていたため、図 III.2.1.-(26)に示したように波形分離を行った。VD<sub>0.40</sub>、VD<sub>0.57</sub> ではローレンツ関数によって波形分離できたが、VD<sub>0.50</sub> ではローレンツ型関数だけではなくフォークト関数を含める必要があった。5300 ppm 付近のピークがα相、6300~6500 ppm がβ相、6700 ppm がα'相に帰属される。NMR シグナルの強度は原理的に定量性があるので、波形分離した各ピークの面積強度はバナジウム原子数に比例している。VD<sub>0.40</sub> では、α相が 19%、β相が 81%含まれていた。VD<sub>0.50</sub> では、α相が 8%、β相が 89%、α'相が 3%であった。VD<sub>0.57</sub> では、β相が 21%、α'相が 79%であった。<sup>2</sup>H NMR では VD<sub>0.40</sub> や VD<sub>0.50</sub> においてα相が観測されなかったが、これはα相における固溶水素量が非常に低いためと考えられる。以上のように固体 NMR 測定技術の高度化を図ることで、金属原子核の NMR 観測から、水素濃度が希薄な相も含めた定量評価を行うことに成功した。

今後は、同一試料の<sup>2</sup>H MAS NMR および<sup>51</sup>V NMR の測定・解析を進め、<sup>1</sup>H MAS NMR の結果と合わせ、全体の結果を詳細に解析・検討して、水素のサイトおよび運動の変化の解明を進める予定である。さらに、Ti-V 系合金をはじめとした二元系合金および三元系以上の実用合金についても、固体高分解能 NMR の手法を適用して、相構造や水素のサイトに関して調べる予定である。

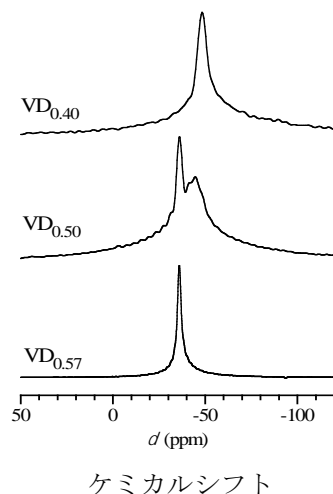


図 III.2.1.-(23)  
バナジウム重水素化物の<sup>2</sup>H MAS NMR  
スペクトル(試料を 15 kHz で回転させて  
測定)

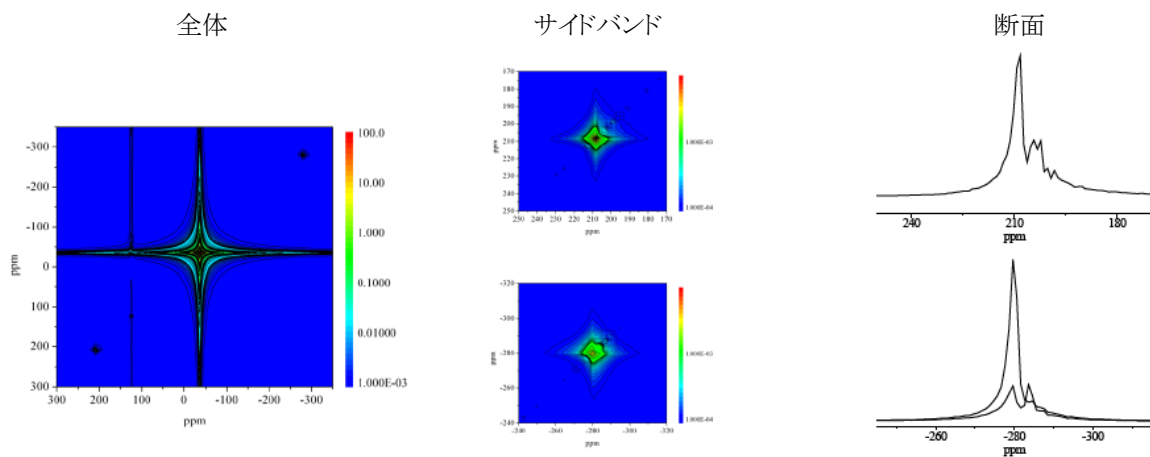


図 III.2.1-(24) バナジウム重水素化物  $VD_{0.57}$  の TOP (Two-dimensional One Pulse) スペクトル

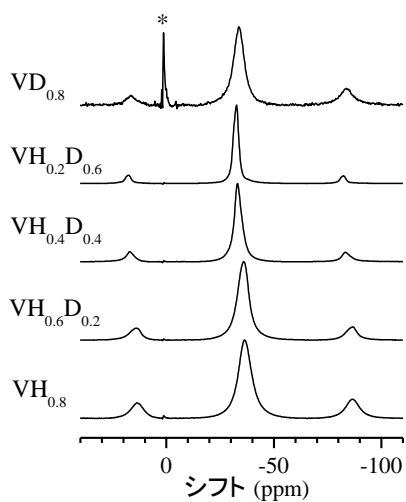


図 III.2.1-(25)  
 $^1H$  MAS NMR スペクトル (\*はバックグラウンドシグナル)

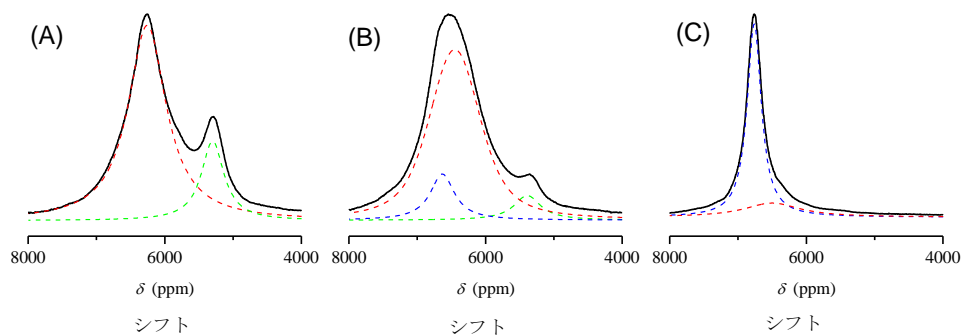


図 III.2.1-(26)  $^{51}V$  NMR スペクトル; (A)  $VD_{0.40}$ , (B)  $VD_{0.50}$ , (C)  $VD_{0.57}$ .

## 2.1.2.2 固体 NMR 法による金属系水素貯蔵材料の局所構造および水素の存在状態の解析

### ①バナジウム系水素化物中の水素の局所構造および拡散挙動に及ぼす元素添加の影響

将来の燃料電池車用水素貯蔵システムの候補として、高圧水素ガスと水素貯蔵材料を組み合わせたハイブリッド貯蔵タンクは、自動車メーカーあるいは高圧ガス容器メーカーなどによって試作されている。現段階でそれらに用いられている水素貯蔵材料は、水素貯蔵量が希土類金属ベースの合金などに比べて高いことから、V および Ti ベースの BCC 合金が主流である。BCC 合金は、Ti-V-Mn 系、Ti-V-Cr 系をはじめとして Mo、Ni および Fe などを含む多元系固溶体であることが一般的であり、その金属組成は水素化物の安定性などの水素吸蔵放出性に影響を及ぼすことが知られている。本研究では、BCC 合金の主構成元素である V について、水素化物中の水素の拡散挙動および占有サイトに及ぼす元素添加の影響を明らかにすることを目的とした。その一環として、体心正方 (BCT) 構造をもつ V、 $V_{1-x}Mo_x$  および  $V_{1-x}Cr_x$  ( $x = 0.03, 0.05, 0.10$ )合金の 1 水素化物の  $^1H$  NMR 測定を行った。V に Cr および Mo を添加すると、1 水素化物-2 水素化物間の生成熱が減少して、ある温度における平衡水素吸蔵放出圧力は上昇する。一方で、それらの金属元素添加が水素化物中の水素の占有サイトあるいは水素吸蔵放出反応速度に影響しうる水素の拡散挙動にどのような影響を及ぼすのかは明らかでなかった。本研究でははじめに、 $VH_{0.68}$ 、 $V_{1-x}Mo_xH_{0.68}$  および  $V_{1-x}Cr_xH_{0.68}$  ( $x = 0.03, 0.05, 0.10$ )の組成式で表される 1 水素化物を作製して、水素の NMR スペクトルおよびスピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性を得た。

それぞれの 1 水素化物がもつ BCT 構造の格子定数を X 線回折より得た。1 水素化物の BCT 格子体積は Cr 添加によって小さくなるが、Mo 添加によって大きくなることが示された。また、格子定数比  $c/a$  の値は Cr 添加量によりほとんど変化しなかったが、Mo 添加量の増加と共に減少することが分かった。このことから水素化物中の水素の占有サイトは Mo 添加により変化した可能性が示唆された。

図 III.2.1-(27)は  $VH_{0.68}$  および  $V_{0.90}Mo_{0.10}H_{0.68}$  中の水素の  $T_1$  の温度依存性を示したものである。1 水素化物中の水素は八面体 (O) サイトを占有するため、観測された  $VH_{0.68}$  の  $T_1$  は O サイトを占有する水素の成分に相当する。他方、 $V_{0.90}Mo_{0.10}H_{0.68}$  中の  $T_1$  には低温側に四面体 (T) サイトを占有する水素の成分も観測された。 $T_1$  の温度依存性を解析することによって、水素の拡散の活性化エネルギー  $E$  を算出した。図 III. 2. 1. -(28) (a)はその結果をまとめたものである。図に示されるように、T サイトの  $E$  は O サイトのものに比べて低いことから、水素は T サイトを占有した方が拡散は速いことが分かった。O サイトの  $E$  については、Cr 添加によって高くなるが、Mo 添加によって低くなった。また、過去に Ti 添加によって  $E$  は低くなることが報告されている。図 III.2.1-(28) (b)は O サイトの  $E$  について、1 水素化物がもつ BCT 格子の体積依存性を示したものである。この図に示されるように、格子体積が大きくなるほど格子間位置を占有する水素が運動しやすくなり、Mo あるいは Ti 添加によって O サイトの  $E$  が低くなったものと考えられる。これらのことから、Mo および Ti 添加は O サイトの水素の拡散を速くする効果をもち、Cr 添加は逆に遅くする効果をもつことが分かった。さらに、Mo 添加の場合には、O サイトに比べて速く水素が拡散する T サイトに水素の占有サイトがシフトすることを見出した。

また、燃料電池車の水素燃料タンクへの使用を想定して開発された Ti-V-Mn 系 BCC 合金についても、軽水素化物と重水素化物試料を作製して、 $^1\text{H}$  および  $^2\text{H}$  NMR 実験を組み合わせることにより、Mo を添加すると水素の拡散が促進されることを確認した。Ti-V-Mn-Mo 系水素化物中の水素の占有サイト解明などの詳細な解析をさらに進める必要はあるが、本研究によって示されたように、元素添加により水素貯蔵材料中の水素の拡散速度を向上させることが可能であるものと考えられる。

今後は、水素の拡散挙動および占有サイトに及ぼす Mo および Cr 以外の元素添加の効果の解明と、これまでに整備した水素雰囲気その場固体 NMR 測定システムおよび MAS 測定技術等を用いて、元素添加が材料の水素吸蔵放出性に及ぼす効果の機構解明を継続する。

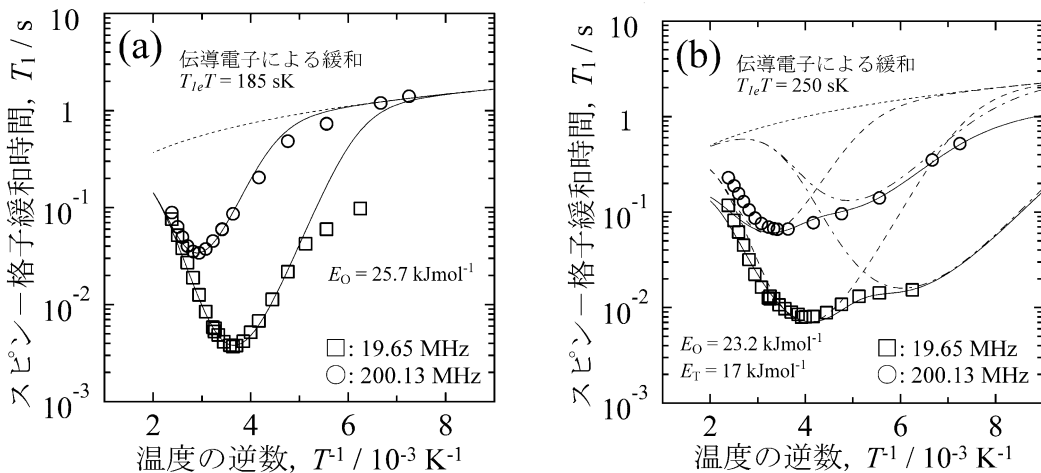


図 III.2.1-(27) (a) $\text{VH}_{0.68}$  および (b) $\text{V}_{0.90}\text{Mo}_{0.10}\text{H}_{0.68}$  水素化物中の水素の  $T_1$  の温度依存性。

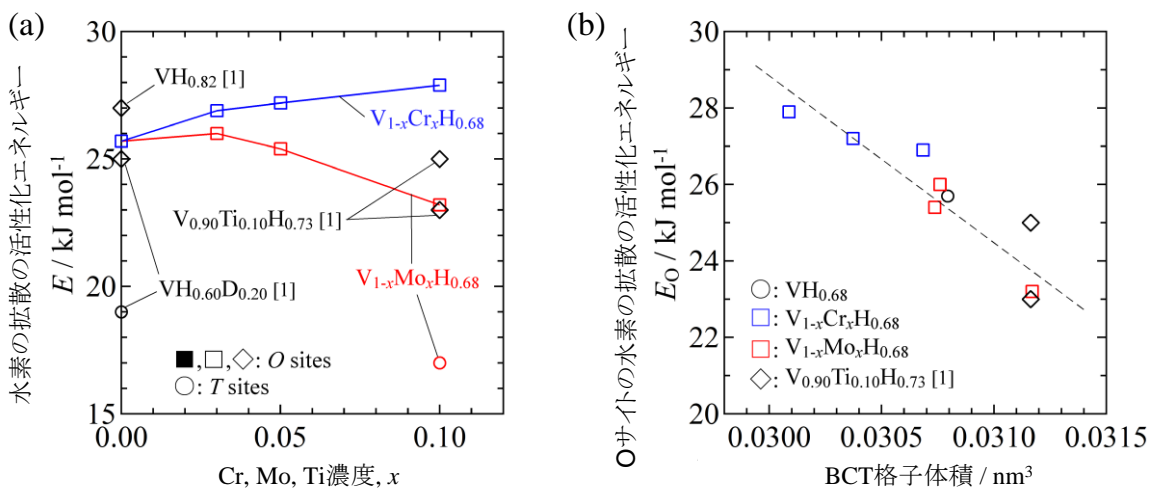


図 III.2.1-(28) V 系 1 水素化物中の水素の拡散の活性化エネルギー  $E_0$  (a) 金属元素濃度依存性、(b) BCT 格子体積依存性 (文献 [1]: S. Hayashi, J. Phys. Chem. Solids, 64 (2003) 2227-2234).

## ② 軽元素水素貯蔵材料における水素のダイナミクス

固体 NMR は水素の局所構造を直接観測できる数少ない手法であるのみならず、特に水素

のダイナミクスについては他の手法では得られない情報を与えてくれる。また、軽元素を直接観測することができる数少ない手法の1つである。本研究では、軽元素を含む水素貯蔵材料における水素もしくは水素を含む化学種のダイナミクスを明らかにすることを目的とした。3種類のアリカリボロハイドライド ( $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$ ) について、固体 NMR を用いてイオンのダイナミクスを調べた。

$^1\text{H}$  および  $^{11}\text{B}$  NMR スペクトルの温度依存性を測定して、観測された線幅と結晶構造と運動モードから推定される線幅とを比較検討することによって、運動モードを決めた。その結果、 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{KBH}_4$  のいずれにおいても、ホウ素を中心とする四面体イオン  $\text{BH}_4$  が非常に速い見かけ上「等方的」な再配向運動をしていることが示された。さらに、 $\text{LiBH}_4$  では、低温相において Li イオンの並進拡散、高温相において Li イオンの速い並進拡散と  $\text{BH}_4$  イオンの並進拡散が起きていることが示された。

次に、 $^1\text{H}$  と  $^{11}\text{B}$  のスピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度依存性を測定した。図 III.2.1.-(29) に  $\text{LiBH}_4$  の測定結果を示した。図中の実線は測定結果を理論的に解析した結果を示す。低温相の解析から、 $\text{BH}_4$  の再配向運動の運動モードと速度を決定した。2種類の運動モードが存在していることが示され、緩和時間の極小値の解析から低温側の運動モードが3回軸回りの回転 (図 III.2.1.-(30)(a)) であることが示された。高温側の運動により、見かけ上「等方的」な再配向運動 (図 III.2.1.-(30)(b)) となる。一方、 $\text{NaBH}_4$  と  $\text{KBH}_4$  ではそれぞれ運動モードは一つしかなく、等方的な再配向運動をしていた。 $\text{LiBH}_4$  の高温相では、Li イオンの速い並進拡散が起きており、緩和時間の解析からその拡散速度を決定することができた。

今後は、水素あるいは各イオンの運動モードおよび拡散速度の解明のみならず、固体 NMR 法の観点から水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応温度に影響する水素化物の熱的な安定性についても明らかにしていきたい。

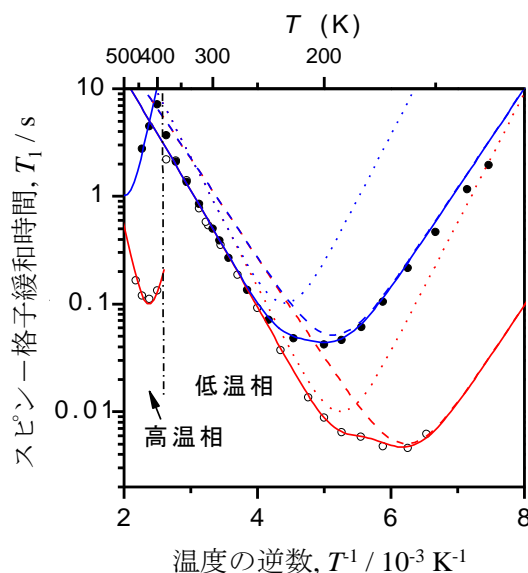


図 III.2.1.-(29)  
 $\text{LiBH}_4$  の  $^1\text{H}$  スピン-格子緩和時間; ○ (20 MHz)、● (200 MHz) は実測値、実線は理論式にフィットさせた値を示す。点線および破線はフィットに用いた成分を表す



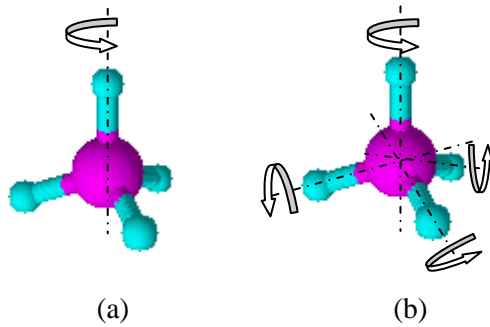


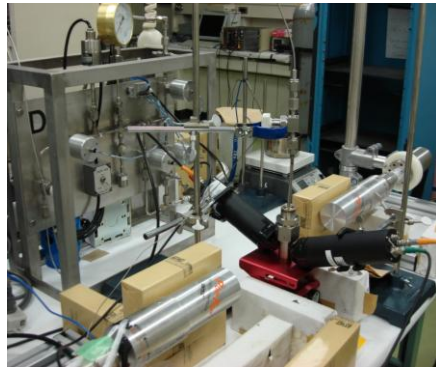
図 III.2.1-(30)  
BH<sub>4</sub>イオンの運動モード; (a): 3 回軸回りの回転、(b): 等方回転

### 2.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析

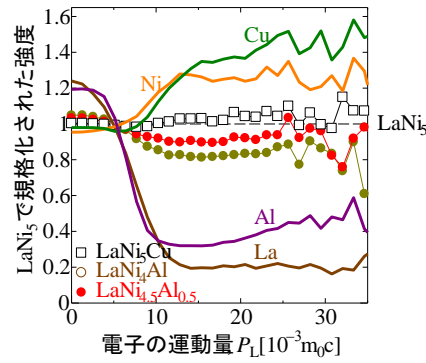
(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門)

#### 2.1.3.1 水素圧力下その場観察陽電子消滅測定装置の開発

格子欠陥は、結晶格子を大きくひずませるため、格子間の水素サイトの占有性に影響を及ぼすものと考えられる。とくに、金属系貯蔵材料の耐久性は、水素吸蔵・放出反応において導入される格子欠陥量に大きく影響されると考えられる。そのため、耐久性向上の指針を得るためには、水素吸蔵に伴う格子欠陥の形成メカニズムを解明することが重要である。そこで、格子欠陥の形成過程を高圧水素雰囲気での場観察するための陽電子消滅測定装置を開発した。開発したその場測定装置の写真を図 III.2.1-(31)(a)に示す。この装置では、格子欠陥の空隙サイズ及び濃度を評価できる陽電子寿命測定と空隙周りの元素の同定が可能な同時計数ドップラー幅広がり測定(CDB 測定)の両方が実施可能である。本装置は 10MPa までの圧力組成等温線の評価しながら、その任意の点において陽電子消滅測定を行うことができる。開発した水素圧力下での陽電子寿命測定では、従来の大気圧下での測定結果と同精度の結果が得られた。また水素圧力下での CDB 測定では、これまでに報告されているデータと同等の S/N 比のデータが得られることを確認した。図 III.2.1-(31) (b)は LaNi<sub>5</sub>に Al や Cu を置換した水素化前合金の CDB 測定の比率曲線 (LaNi<sub>5</sub>に対する比率) を示す。Al 置換材や Cu 置換材の比率曲線では、Al や Cu の内殻電子との消滅を示すスペクトル変化が観察されたことから、少量の成分にも十分敏感であることが確認できた。この装置により、水素吸蔵・放出反応過程における格子欠陥の形成・回復挙動をその場で評価することが可能となり、格子欠陥形成メカニズムの解明及びそれらが水素吸蔵特性に及ぼす影響の検討を行った。



(a)



(b)

図 III.2.1.- (31) 水素圧力下その場陽電子消滅測定装置(a)と得られた比率曲線(b)

### 2.1.3.2 陽電子消滅法を用いた格子欠陥構造の解析

#### ①Ti系 BCC 合金の水素吸蔵に伴う格子欠陥形成及び残留水素との相互作用

Ti系 BCC 合金である  $Ti_{45}Cr_{40}Mo_{15}$  の水素吸蔵に伴う格子欠陥形成および残留水素と格子欠陥の相互作用について陽電子寿命測定および熱分析法を用いて調べた。開発した水素雰囲気その場陽電子寿命測定を用いて  $Ti_{45}Cr_{40}Mo_{15}$  の水素吸蔵・放出過程における陽電子寿命変化を図 III.2.1.- (32) (a) に示す。水素吸蔵量が約 0.5 H/M の 1 水素化物相を形成する際に、陽電子寿命値が完全結晶(十分熱処理を施した格子欠陥の無い試料)の陽電子寿命値 120 ps に比べて 20 ps 程度増加した。陽電子寿命値の増加は、格子欠陥の導入を示す。さらに水素を吸蔵させると、水素化物相の相分率の増加とともに、陽電子寿命値は約 200 ps まで増加した。すなわち、二水素化物の成長とともに格子欠陥が形成されることを示唆している。水素放出後も陽電子寿命値は依然高い値であった。すなわち、1 水素化物相を形成する際に格子欠陥が導入され、1 水素化物から 2 水素化物相への相変態において、さらに高密度の格子欠陥が導入されたことを示している。また、導入された格子欠陥は、水素放出過程において回復することはなかった。すなわち、本合金系は一回の水素吸蔵反応で多量の格子欠陥が蓄積されるため、耐久性が良くないと考えられる。

水素吸蔵・放出後の  $Ti_{45}Cr_{40}Mo_{15}$  について各温度で熱処理を施した後に陽電子寿命測定を行い、多成分解析により含まれる格子欠陥の種類を同定し、各格子欠陥の熱的安定性を評価した。結果を図 III.2.1.- (32) (b) に示す。陽電子寿命値と相対強度の変化から、450 K ~ 800 K の温度範囲において空孔がクラスタリングしながら回復していることがわかる。また、転位は 1000 ~ 1400 K の温度域で回復することがわかった。また、1 水素化物までしか水素を吸蔵していない試料についても同様の結果が得られた。この結果は、水素の吸蔵・放出に伴い空孔と転位の両方が導入され、それぞれの回復温度は異なることを示している。

次に、水素吸蔵・放出後に  $Ti_{45}Cr_{40}Mo_{15}$  中に残留する水素の熱的安定性を TG-DTA を用いて評価した (図 III.2.1.- (32) (c) ) , 昇温速度 : 45 K/min)。水素の放出は 500K 付近から開始し、2 段階で進行していることを示している。異なる昇温速度でも同様の傾向が確認できた。ピ

ーク分離を行った結果、高温側の水素放出温度域は陽電子寿命測定から得られた空孔の回復温度とよく一致した。このように空孔と残留水素の回復温度が一致する現象は、 $\text{LaNi}_5$  系合金においても報告されている。TG-DTA 測定結果を Ozawa の式でフィッティングした結果、高温側の水素の放出の活性化エネルギーは一般的な空孔の拡散の活性化エネルギーより若干高い値であった。したがって、水素吸蔵・放出後に材料中に残留した水素の一部は空孔と結合してより安定な状態になっているものと考えられる。図 III.2.1.-(33)に示すように、温度上昇とともに水素は空孔と複合体を形成した状態で拡散が可能となり、表面まで複合体の状態で拡散し、表面において水素が放出されると考えられる。とくに BCC 固溶体合金においては残留水素がより多いことが実用上の問題となっているが、残留水素量を減少させるためには、試料内部に形成される空孔の濃度を低減することが効果的であるといえる。すなわち、試料内部に形成される空孔濃度を低減することにより、残留水素量の減少、および有効水素移動量の増加が実現できる。

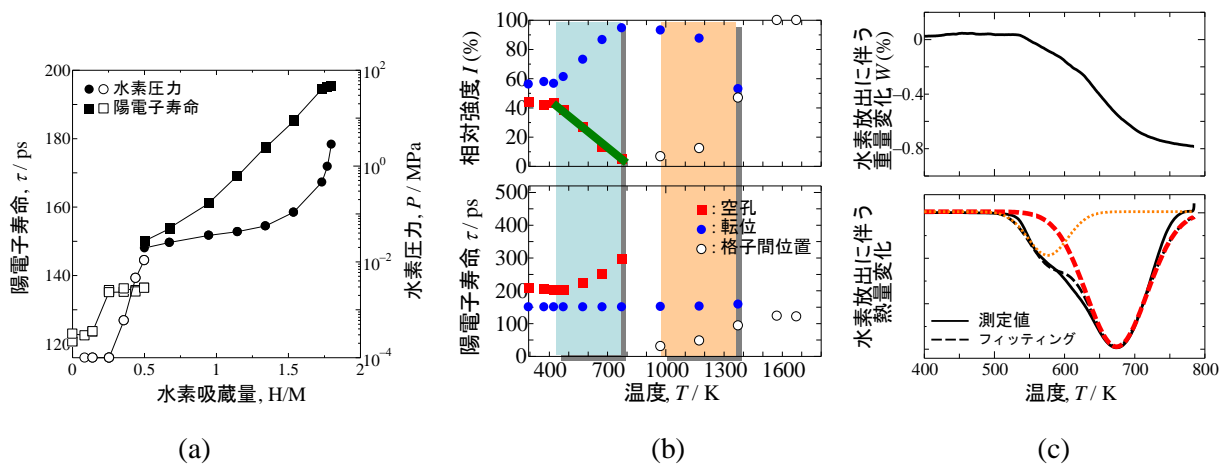


図 III.2.1.-(32) 水素雰囲気その場陽電子寿命測定及び格子欠陥と残留水素の熱的安定性の評価

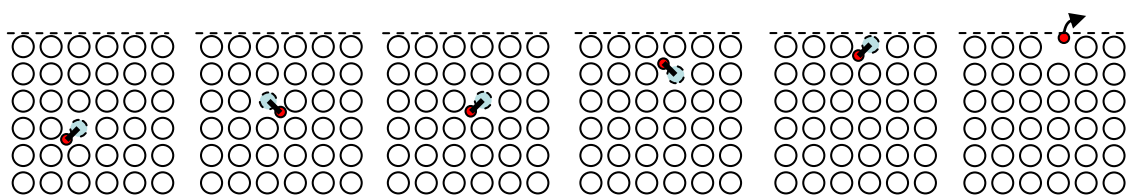


図 III.2.1.-(33) 空孔の回復挙動の模式図. 上面が合金表面. ○金属, ●水素, ●空孔

### ② $\text{LaNi}_5\text{Cu}$ 合金の水素吸蔵・放出に伴う空孔形成・回復挙動の観察

$\text{LaNi}_5\text{Cu}$  は耐久性に優れた材料として知られている。この良好な耐久性の原因を調べるために、開発した水素雰囲気その場陽電子消滅実験装置を用いて、格子欠陥の形成・回復挙動の観察を行なった。図 III.2.1.-(34)に  $\text{LaNi}_5\text{Cu}$  の水素吸蔵放出過程についてその場観察した結果を示す。図 III.2.1.-(34) (a) に示すように水素吸蔵量が 0.4 H/M を越えると陽電子寿命値が上昇した。これは水素吸蔵量が 0.4 H/M を越えたときに、空孔が形成され、水素吸蔵量とともに

空孔濃度が増加したことを意味している。また、水素放出時には陽電子寿命値が減少し、水素吸蔵前とほぼ同じ値となった。これは水素吸蔵過程で形成された空孔が水素放出とともに回復したことを示している。すなわち、水素吸蔵過程において空孔が形成されるが水素放出時に回復し、水素吸蔵前と同様の無欠陥の状態に戻ることを意味している。LaNi<sub>5</sub>Cu では他の合金系とは異なり、格子欠陥が試料中に残留しないことが耐久性を良くしている原因であると考えられる。この結果は、水素吸蔵・放出前後の試料について大気中で測定する従来の方法では観察できない現象で、その場観察手法を確立したことで初めて確認できたものである。また、形成された空孔のサイトを同定するために行なった CDB 測定結果を図 III.2.1.-(34) (b)、(c)に示す。水素吸蔵(b)・放出(c)過程の比率曲線は、水素吸蔵とともに比率曲線が純 La の曲線に近づき、水素放出とともに水素吸蔵前の状態に戻っていることを示している。このことは、陽電子の La 原子に属する電子との消滅割合が水素吸蔵とともに増加し、水素放出とともに水素吸蔵前の状態に戻ったことを意味している。LaNi<sub>5</sub> 系合金では水素吸蔵とともに La に隣接する原子位置に空孔が導入される、すなわち Ni 空孔が導入されることが、実験的に初めて示された(図 III.2.1.-(35))。本結果は、格子欠陥の蓄積を抑制する、ないしは、形成された格子欠陥を回復させることで耐久性を向上させる可能性があることを示唆している。

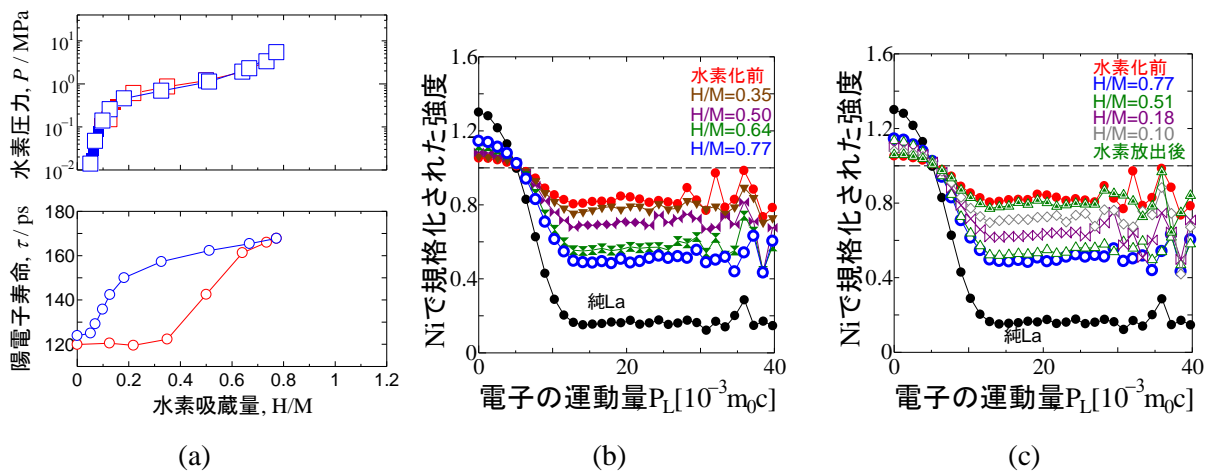


図 III.2.1.-(34) LaNi<sub>5</sub>Cu で得られた水素雰囲気その場陽電子消滅測定結果

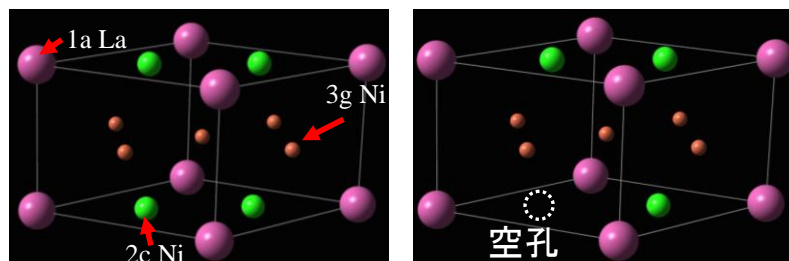


図 III.2.1.-(35)  
LaNi<sub>5</sub> の結晶構造および空孔形成サイト

### 2.1.3.3 透過型電子顕微鏡を用いた欠陥構造および微細構造の解析

金属系水素貯蔵材料では水素吸蔵・放出過程で 20% 以上もの体積変化が起こり、そのひずみを緩和するために多くの材料で格子欠陥が導入される。格子ひずみや格子欠陥の導入は、水素吸蔵・放出途中、あるいは吸放出後に多くの水素貯蔵材料で見られる X 線回折ピークのブロードニングに対応すると考えられてきた。近年では X 線や中性子回折のその場測定により、水素吸蔵・放出過程における金属-水素固溶体および水素化物の格子ひずみ・結晶子サイズの変化などが詳細に報告されている。しかしながら回折法で求められた結果は、材料が均一な組成、組織であると仮定して解析したものである。平均的な構造についての定量性には優れるが、部分的な面間隔のずれ、原子配列の乱れを含む格子ひずみ・欠陥などの実際の構造を決定するには、顕微鏡的手法を用いて評価する必要がある。

金属系水素貯蔵材料について顕微鏡的手法を用いた解析では、 $\text{LaNi}_5$  系金属間化合物について、いくつかのグループが透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、1 サイクル目の吸蔵・放出圧差の大きい系で  $\{2-1-10\}$  面に平行な転位が多数導入されることを報告している。他にはジルコニウム (Zr) やバナジウム (V) などの純金属について、水素化物の生成と成長に注目した TEM 観察が行われている。しかしながら、他の金属間化合物や合金については水素化・脱水素化途中での微細組織や、水素吸蔵・放出により導入される格子ひずみ・欠陥の構造についての情報は少ない。

本研究では、格子ひずみや欠陥の構造を決定するために最も有力な手法である TEM を用いて、 $\text{AB}_5$  や BCC 他の金属系水素貯蔵材料の組織変化を明らかにすること、特に水素吸蔵・放出後に導入される格子欠陥の構造を決定することを目的とした。 $\text{AB}_5$  は電池の負極材料などとして既に実用化されている材料であるが、水素吸蔵・放出過程の微細組織については理解されていない点も多く、また室温で速やかに水素吸蔵・放出し、置換元素・量を変えることにより、水素平衡圧と水素吸蔵量などの特性が変化するため、評価する材料として最も適当な材料であると考えた。BCC 合金は室温付近で最大 3 wt% 以上の水素吸蔵量を有し、車載用水素貯蔵タンクなどへの応用が期待されている材料であるため、評価の対象として選択した。またこれら二つの材料は結晶構造が異なる他、機械特性も大きく異なる ( $\text{AB}_5$  は脆性、BCC は延性) ため、格子欠陥導入メカニズムを比較・評価し、他の結晶構造・機械特性を持つ材料へ一般化していくために最も適当であると考えた。

#### ① $\text{LaNi}_5$ 系金属間化合物に導入される格子欠陥の詳細解析

$\text{LaNi}_5$  系金属間化合物について、アーク溶解により置換元素・量を変えた試料を作製し、熱処理による均質化処理や室温での  $P-C$  曲線測定などを行うとともに、水素吸蔵・放出前後の材料組織を TEM 観察した。その結果、1 サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい  $\text{LaNi}_5$ ,



LaNi<sub>4.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>, LaNi<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub> (0.05 ≤ x ≤ 1.2), LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x ≤ 0.1) では {2-1-10} 面に平行な a タイプ転位その他、{0001}面に平行な c タイプ転位が観察された (図 III.2.1-(36) (a), (b))。これらの転位の間隔は前者が 10–50 nm, 後者が 100–500 nm であり、この値から転位密度を計算すると、それぞれ 10<sup>11</sup>cm<sup>-1</sup> と 10<sup>10</sup>cm<sup>-1</sup> と求められた。一方、水素吸蔵・放出圧差の小さい LaNi<sub>4.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>, LaNi<sub>4.5</sub>Si<sub>0.5</sub>, LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (x > 0.1) では、水素吸放出 1 サイクル後に転位などの格子欠陥は観察されなかった。

a タイプおよび c タイプ転位はともに {01-10} 面上にバーガースベクトルを持つ刃状転位である。このことから、これらが導入された LaNi<sub>5</sub>系化合物では図 III.2.1-(36)(c)に示すように {01-10} 面が水素-金属固溶体と水素化物の界面であり、a タイプ, c タイプ転位はそれぞれ a 軸, c 軸方向の格子定数差を緩和するミスフィット転位であると考えられる。

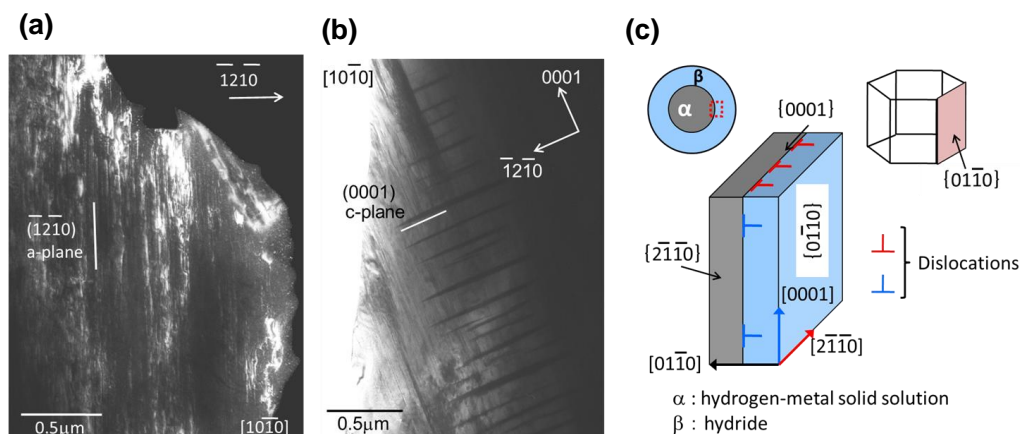


図 III.2.1-(36) 水素吸蔵・放出 1 サイクル後の LaNi<sub>4.5</sub>Fe<sub>0.5</sub> に形成されていた a タイプ転位 (a)と c タイプ転位(b)および LaNi<sub>5</sub> 系の水素吸蔵時の水素固溶体／水素化物界面の構造模式図(c).

ミスフィット転位の間隔は、界面を挟む固溶体と水素化物の格子定数差で決められ、例えば LaNi<sub>4.8</sub>Fe<sub>0.2</sub> で a タイプ転位の間隔は 8 nm, LaNi<sub>4.75</sub>Sn<sub>0.25</sub> の場合は 11.0 nm と計算される。このように LaNi<sub>5</sub> の Ni を他の金属で置換しても、水素化物と固溶体の a 面がその界面で同じ方位を持って接続していると仮定して、その格子定数差から求めたミスフィット転位の間隔は大きく変化しない。したがって、水素吸蔵・放出後の LaNi<sub>4.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>, LaNi<sub>4.5</sub>Si<sub>0.5</sub> などで転位が形成されないのは、水素化途中での水素化物と固溶体の配向性 (界面の面方位) や、水素化物の形態・サイズ等が異なることがひとつの要因として考えられた。

## ②Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金に導入される格子欠陥の詳細解析

LaNi<sub>5</sub> とは結晶構造や機械特性の異なる Ti-V-Mn 系体心立方 (BCC) 固溶体合金について、

水素吸蔵・放出前後の材料組織を TEM により観察した。

観察した試料はアーク溶解により仕込組成を変えて水素吸蔵圧、吸蔵量などの特性の異なるものを作製し、室温にて *P-C* 曲線を 5 回測定した。*P-C* 測定前後の試料について TEM 観察を行ったところ、図 III.2.1.-(37)(a)のように水素吸蔵前後のすべての BCC 相において(101)面に沿って細かいひずみコントラストが観察された。図 III.2.1.-(37) (a)の高分解能像をフーリエ変換し、(101)面からの回折点だけを抽出して逆フーリエ変換すると図 III.2.1.-(37) (b)の像が得られ、このひずみコントラストは刃状転位成分を持つ格子欠陥に相当するものと考えられた。また、ひずみコントラストはそれぞれの試料の水素吸蔵放出前後で変化は見られなかったが、V 量の多い BCC 相では 5 nm 以下の間隔で観察された箇所が多かったのに対し、他の試料では 10–20 nm 以上のやや広い間隔で観察された。エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 分析においても、ひずみコントラストの間隔が狭く、刃状転位を含む欠陥密度の高い領域では、V の多い組成であることが確認された。

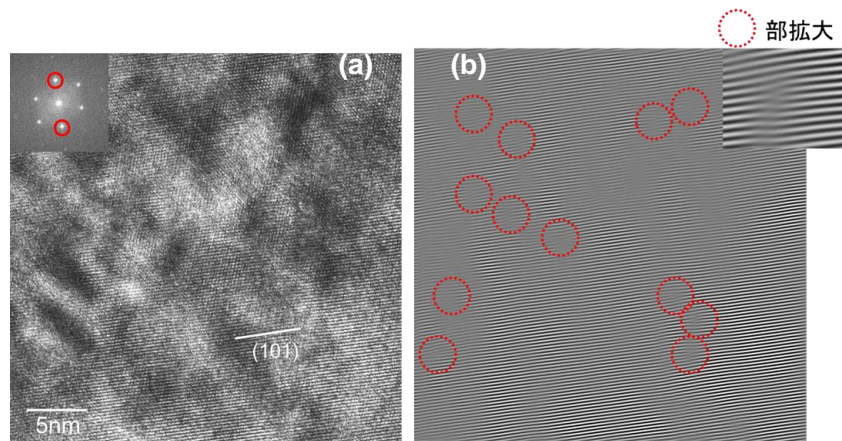


図 III.2.1.-(37) 水素吸蔵・放出 5 サイクル後の  $\text{Ti}_{0.8}\text{V}_{1.4}\text{Mn}_{0.8}$  の TEM 格子像 ( $[010]_{\text{BCC}}$  入射) (a)とその逆フーリエ変換像(b); 赤丸は刃状転位.

*P-C* 曲線測定後の試料では、細かいひずみコントラストの他、BCC 相の(101)面に平行に数 nm から数十 nm の間隔で双晶境界と積層欠陥が観察された。このことは、BCC 相が水素化する過程で $[001]$ 軸がより大きく伸びるため、せん断応力が生じてこれらの欠陥が形成されることを示している。さらに、*P-C* 曲線測定後の試料に一部含まれている面心立方 (FCC) 構造の対称性を持つ水素化物では、(1-11)面に平行に双晶境界が見られたことから、Ti-V-Mn 系の水素化反応は、BCC 相の(101)面と FCC 相の(1-11)面が平行関係を保ちながら進むと考えられる。しかしながら、一般的に双晶境界は必ずしも BCC 相と FCC 相の界面で形成されないことから、水素化時にミスフィット転位が形成される  $\text{LaNi}_5$  系金属間化合物とは水素化物の成長様式 (大きさ、分布など) が異なる可能性がある。

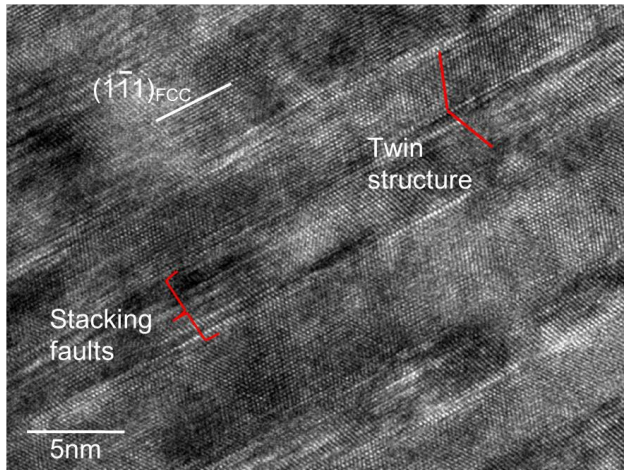


図 III.2.1.-(38) 水素吸蔵・放出 5 サイクル後の  $\text{Ti}_{0.9}\text{V}_{1.1}\text{Mn}_{1.0}$  の TEM 写真 ( $[110]_{\text{FCC}}$  入射). 双晶構造と積層欠陥が観察される.

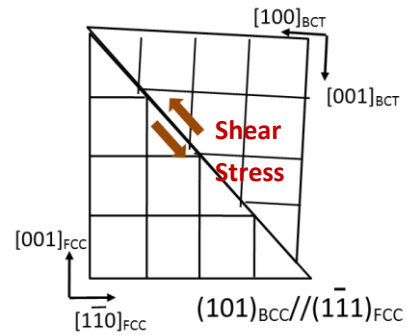


図 III.2.1.-(39) 双晶形成の模式図.  $(101)_{\text{BCC}}$  と  $(1-11)_{\text{FCC}}$  が平行関係を保ちながら水素化が進むことを表したものの.

以上の結果から、Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金では、 $\text{LaNi}_5$  系と異なり、水素吸蔵前から格子欠陥が多く形成されており、水素吸蔵・放出反応により双晶境界と積層欠陥が導入されることが明らかになった。初期欠陥が多いことは、純金属などの他の BCC 系材料に比べて活性化が容易であることなどに関係していると推察される。水素吸蔵・放出により形成される双晶境界や積層欠陥は、BCC 合金の有効水素貯蔵量や繰り返し特性に影響を及ぼすものと考えられるが、今後詳細に調べる必要がある。

#### 2.1.3.4 透過型電子顕微鏡用 Ex-situ セル付試料ホルダの開発

透過型電子顕微鏡 (TEM) でその場観察する方法は、カーボンや窒化ケイ素などの隔膜で試料を挟んで保持する「in-situ 観察用隔膜型ガス環境ホルダ」を用いて試料近辺のみにガスを導入して観察する方法と、TEM 本体鏡筒部に「差動排気システム」を設けて鏡筒内ポールピース (対物レンズ) 付近にガスを導入して観察する方法とがある。前者は主に強度の優れた隔膜の開発、後者はガス導入により電子線発生源に損傷を与えないようなシステムの開発により、いずれも大気圧付近までガス導入して観察することが可能になってきている [1,2]。しかしながら、試料近辺にガス層があると電子線が散乱され、高分解能観察が難しくなる。現状では、加速電圧 1000 kV の超高压環境 TEM で 1000 Pa 付近までガス導入して微粒子の格子像を観察した例が報告されているが [3]、金属系水素貯蔵材料の反応機構解析に適用するにはまだいくつかの課題がある。

本研究では、1000Pa から大気圧付近で水素化する金属系水素貯蔵材料を対象とし、反応過程の構造を格子レベルの高倍率で TEM 観察することを目的に、観察用ホルダに保持した試料を水素化し、TEM 観察を ex-situ で行う「ex-situ セル付試料ホルダ」とそのホルダ専用の「ガ



「環境調整装置」を開発した。このホルダは TEM に挿入した状態で、図 III.2.1.-(40)のように試料保持部を ex-situ セル内に出し入れすることができ、大気中に触れずに水素化途中の構造を TEM 観察することが可能である。Ex-situ セル内には大気圧 (0.1 MPa) まで流量を制御しながら水素またはアルゴンガスを導入することができる。また、試料付近を 500°C 程度まで加熱することができるため、ex-situ セル内で加熱して水素化させたり、鏡筒内で加熱しながら脱水素化反応をその場観察したりすることも可能である。この活用例については、2.1.7 に述べる。

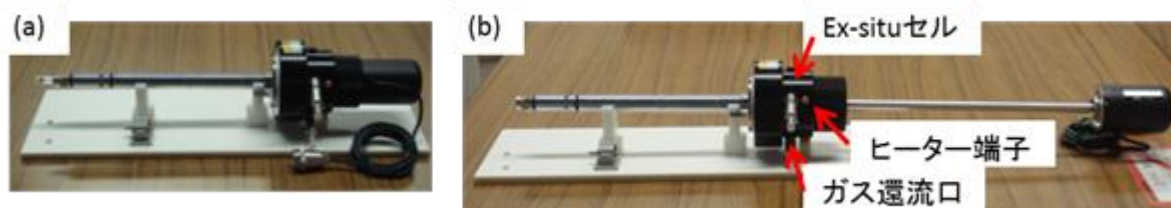


図 III.2.1.-(40) Ex-situ セル付 TEM 試料ホルダ;(a)TEM 観察時(左先端に試料), (b)先端試料保持部を Ex-situ セル内に格納した状態.

#### 2.1.3.5 走査型プローブ顕微鏡を用いたナノ構造の解析

ナノ構造の観察からは結晶粒のサイズや形状、表面酸化の有無や粒界の偏析などの、材料の反応温度、反応速度、活性などに影響する情報が得られる。そこで、これらの構造と特性の関係を明らかにするため、ナノ構造変化のその場観察手法の開発に取り組んだ。走査型プローブ顕微鏡はプローブと呼ばれる探針と試料間に発生するトンネル電流や原子間力を検出し、表面の情報を得る。原理的に電子線や真空を必要とせず、水素雰囲気中での材料観察が可能である。これまでも同手法によって水素雰囲気中で構造観察が可能なシステムが開発されており、マイクロオーダーでの構造変化の観察例が報告されている[1-2]。ただし、より微細なナノオーダーの構造変化の観察および反応の前後で一貫して同じ箇所を観察することは困難だった。また、装置システムに試料を導入する際に大気曝露することから、表面酸化の影響が無視できなかった。そこで本プロジェクトでは試料を大気曝露せずに導入できる試料交換室を開発し、ナノオーダーの構造変化を一貫して同じ箇所を観察する手法の開発に取り組んだ。

図 III.2.1.-(41)に開発したその場観察システムの写真を示す。顕微鏡本体は耐圧容器内に設置され、容器内の雰囲気は水素を 1 MPa まで加圧できる。試料ホルダには加熱ヒーターが組み込まれており、試料を 500°C まで加熱できる(真空中の場合。水素中では 200°C まで)。これにより水素貯蔵材料の反応条件に応じた温度・水素圧力にて試料を観察することができる。圧力および温度変化によって観察位置が変化するが、予備実験によって圧力変化・温度変化に応じた観察位置の変位量を求めておき、その場観察時に同じ箇所を追従して観察するノウハウを確立した。

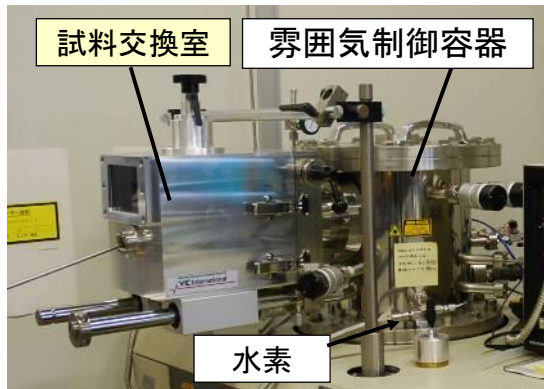


図 III.2.1-(41)  
その場観察用高圧水素中  
走査型プローブ顕微鏡

本システムを用い、水素貯蔵材料のモデル物質である Pd 薄膜の水素貯蔵・放出過程をその場観察した (図 III.2.1-(42))。Pd 薄膜は 20-50nm の結晶粒からなるが、水素貯蔵によって粒が凝集・変形する様子をとらえた[3]。これは水素貯蔵に伴って結晶格子が膨張し、結晶粒が膨張することによって互いに押し合い、粒子間に圧縮応力が発生していることを示している。水素との反応に伴うナノ構造の変化をその場観察することに成功し、本システムがナノスケールの構造変化観察に有効であることを示した。

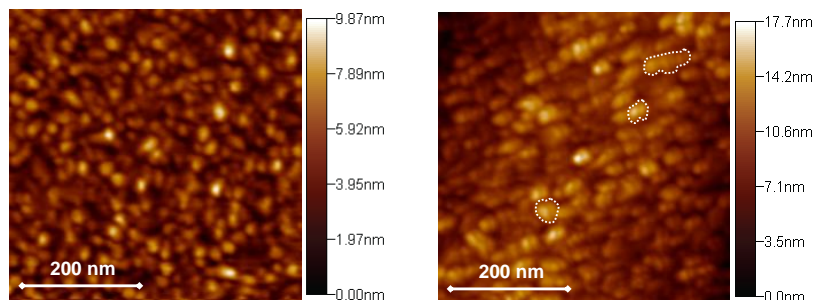


図 III.2.1-(42) 走査型プローブ顕微鏡による Pd 薄膜の表面観察像 (左:大気中、試料は直径 20-50nm の結晶粒からなる。右:水素 1MPa 中、結晶粒が変形・凝集している様子を観察。)

次に、試料交換室を用いて  $MgH_2$  ナノファイバーをシステム内に導入し、観察した[4]。 $MgH_2$  ファイバーは気相合成によって作製し、試料交換室を用いることによって大気中での表面酸化の影響を極力排除した。気相合成した  $MgH_2$  ファイバーは単結晶であり、図 III.2.1-(43)に示すように表面に亀裂や粒界はなく、連続している。水素を放出させると、粒界が発生し、多結晶化する様子が観察された。これは、水素放出が核形成・成長機構に従って進行することを示している。すなわち、 $MgH_2$  単結晶の表面に水素を放出するサイトがいくつかあり、そのサイトを起点として  $MgH_2$  が Mg へ相変態 (水素放出) している。一方で、大気に曝露し、表面に酸化膜を形成した試料は異なる水素放出挙動を示した (図 III.2.1-(44))。酸化膜に覆われた  $MgH_2$  ファイバーは多結晶化による粒界の発生が観察されず、結晶性を保ったまま水素を放出していることが分かった。これは、表面酸化によって水素放出および Mg 相の核形成・成長の起点となるサイトが減少したことを示す。これまで、水素吸蔵放出の反応機構は反応速度の解析などから推定されることが主だったが、本研究ではその場観察によって反応機構

を解明することができた。また、試料交換室を用いることによって試料表面の酸化を抑制し、酸化膜による反応挙動の差異を明確に論じることができた。以上の結果より、本研究にて開発したその場観察走査型プローブ顕微鏡システムは、結晶粒のサイズや形状などのナノ構造の変化や、表面酸化の有無による挙動の差異を観察し、反応機構の解析に有用であることを示した。

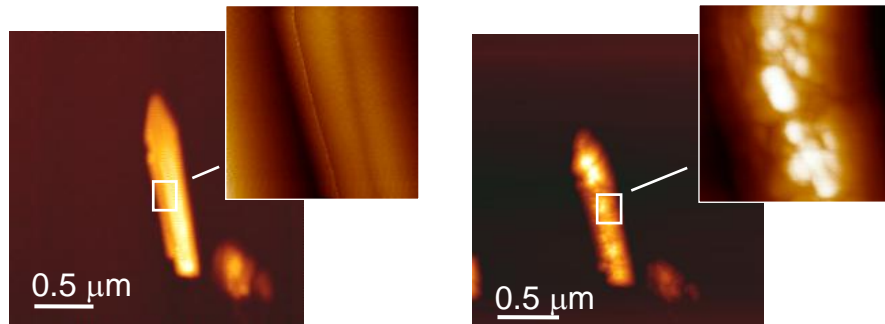


図 III.2.1-(43) 走査型プローブ顕微鏡による  $\text{MgH}_2$  ファイバーの観察像（左：真空中、室温、試料は直径 200–1000nm の繊維状単結晶である。右：300°Cにて水素放出したのち、室温に冷却した試料、真空中。多結晶化し、20–50 nm の結晶粒に分裂している様子を観察。）



図 III.2.1-(44) 走査型プローブ顕微鏡による、大気曝露した  $\text{MgH}_2$  ファイバーの観察像（左：真空中、室温、試料は直径 200–1000nm の繊維状単結晶である。右：300°Cにて水素放出したのち、室温に冷却した試料、真空中。）

[1] Y. Suzuki, H. Enoki, E. Akiba, Ultramicroscopy 99 (2004) 221–226.

[2] Y. Suzuki, H. Enoki, E. Akiba, Ultramicroscopy 104 (2005) 226–232.

[3] I. Matsumoto, K. Sakaki, Y. Nakamura, E. Akiba, Applied Surface Science 258 (2011) 1456–1459.

[4] I. Matsumoto, J. Matsuda, Y. Nakamura, E. Akiba, Materials Transactions, 52 (2011) 481–485.

## 2.1.4 水素貯蔵材料の研究動向および先端的測定手法に関する調査

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門)

### ①H19 年度

海外では、Gordon Research Conference (米国、7月)、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting (オランダ、9月)、1st Polish Forum on Fuel Cells and Hydrogen Technologies (ポーランド、9月)、MRS 2007 Fall meeting (米国、11月)の各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。米国や欧州では、重量密度ターゲットを重視した無機系材料(とくに錯体化合物)の研究開発が中心であるが、金属系としてはラーベス相合金の高圧水素化による錯体型水素化物への変化についての研究や、積層型構造をもつ合金の水素化と構造変化の研究など、新しい観点の研究も報告された。その他、Mgをナノサイズ化あるいは薄膜化することにより特性改良する試みが比較的多く報告された。実験手法としては、放射光X線を用いた解析として、錯体系化合物の熱分解反応の時間分解測定や、酸化物の還元反応の時間分解PDF測定などの報告例があり、同様の手法が金属系材料の構造解析へ応用できる可能性を見出した。エネルギー技術研究所(ノルウェー)では、中性子回折手法についての情報交換を行い、とくに石英セルを用いた水素雰囲気での測定の耐圧性とデータクオリティなどについて議論した。フリー大学(オランダ)においては、Mg系薄膜の合成および特性評価手法の最先端の情報を得ることができた。エネルギー研究所(オランダ)、ナノ材料研究所(ドイツ)においても研究動向および先端的測定手法の調査を行った。再委託先の米国ロスアラモス研において、中性子グループの大友SL、計算グループの水関氏とともに研究打合せを行い、双方のもつ技術内容や今後の研究課題などをプレゼンテーションした後、今後の協力の進め方について議論した。国内においても、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

### ②H20 年度

海外では、アメリカ中性子科学会(米国、5月)、DOE 水素プログラム Annual Merit Review (米国、6月)、金属—水素系国際会議 MH2008 (アイスランド、6月)、The Ny-Alesund Symposium (ノルウェー、6-7月)、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting (イタリア、10月)、AsiaNANO2008 国際会議(シンガポール、11月)の各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。DOEのReviewでは、DOEの開発ターゲットを満たす可能性のある材料のみが研究の継続対象となることから、無機錯体系が少なくなり、代わりにアミノボレインのような化学系と吸着材料が中心となってきている。錯体系の課題である反応低温化と反応速度の向上の方策を見出すのは未だ困難なようであった。スピルオーバー機構を活用した(と解釈されている)8重量%の吸蔵データが1つの話題となっていた。詳細はさらに検討が必要であるように見受けられた。一方、水素貯蔵材料で最も大きな国際会議であるMH2008は400名以上の参加で盛況であり、こちらでも無機系・化学系へのシフトが顕著にみられた。金属系の発表は比較的小なもので、日本の企業から、電池材料と燃料電池自動車用水素タンクの2件の招待講演があり、多くの聴衆を集めていたことから、実用可能性のある材料として研究者の興味の対象であることが伺えた。9月には、ロスアラモス国立研、NEDO、産総研が共同で第3回のワークショップを米国サンディエゴに

て開催した。米国からは化学系材料が中心の報告があり、日本からは金属系、無機系材料など多岐にわたる報告があった。中性子を活用した構造研究もメインピックの1つであった。また、エネルギー技術研究所（ノルウェー）において、研究動向について意見交換するとともに、双方で研究している La-Mg-Ni 系積層型合金の合成・水素化方法および構造解析方法について情報交換した。国内においても、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

### ③H21 年度

海外では、日中水素貯蔵材料セミナー（中国広州、4月）、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting（韓国、4月）、Gordon Research Conference（イタリア、7月）、サステナブル・グリーンケミストリー国際会議（シンガポール、8月）、アジア・パシフィック NMR シンポジウム（韓国、10月）、MRS 2009Fall meeting（米国ボストン、11-12月）などの各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。米国、欧州からの報告では、引き続き化学系、錯体系での反応温度低下と反応速度向上を狙った研究が多く、ボロハイドライドと金属水素化物の複合化、新しいボロハイドライド化合物の探索、NH<sub>x</sub> と BH<sub>x</sub> または AlH<sub>x</sub> といった複数の錯イオンを含む新しい化合物の探索などの傾向がみられた。また、Mg 系や錯体系のナノ構造化・ナノ複合化による特性改良の試み、カーボン系吸着材料の探索、AlH<sub>3</sub> の再水素化の試みなども報告された。12月には、ロスアラモス国立研、NEDO、産総研が共同で第3回のワークショップを米国ボストンにて開催した。HYDRO-STAR から金属系材料・無機系材料・計算科学の成果が報告され、米国からはロスアラモス研や他の国立研から化学系材料や中性子を用いた構造解析について報告があり、情報交換や議論が行われた。国内においても、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

### ④H22 年度

海外では、世界水素エネルギー会議（ドイツ、5月）、日米基礎科学ワークショップ（米国、6月）、金属—水素系国際会議 MH2010（ロシア、7月）、MRS 2010Fall meeting（米国、11-12月）、環太平洋化学会（米国、12月）などの各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。MH2010 には約 300 名の参加があったが、米国からの参加者が少なかったため、前回、前々回に比べて、錯体系・化学系材料の報告が減少し、金属系の報告の割合が多くなった。金属系では、積層型合金の報告(La-Mg-Ni 系、A<sub>5</sub>B<sub>19</sub>型化合物)、高圧 in situ XRD 測定など、当グループに関連のある報告があった。最初に行われた Plenary talk では、燃料電池自動車に積む水素タンクに求められる性能、高圧ガスタンクとの競争の観点から水素貯蔵材料がねらうべき性能についての自動車業界の認識と、エネルギー変換のための物質として十分なエネルギー密度を確保するためには、水素をどのような形態で含む材料が望ましいかという材料科学者側の議論が示され、求められる貯蔵密度と使用条件の両立の難しさが改めて浮き彫りにされた。8月には、ロスアラモス国立研、NEDO、産総研共同のワークショップが米国サンフランシスコにて開催された。化学系、炭素系、金属系材料の研究に加え、安全性、規格、タンク等システムの構築まで幅広い分野について報告され、議論が行われた。当グループからは、ロスアラモス研と共同で進めている中性子全散乱装置 NPDF における水

素雰囲気下での測定ができる環境の整備、そのための試料ホルダの開発と試験結果、それに加えて、Mg-Co系およびTi-V系材料のPDF法を用いた局所構造解析の結果を紹介した。国内においては、水素貯蔵フォーラムを3月に東京・台場にて開催し、成果発信および産業界からの意見収集を行った。その他、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

### ⑤H23年度

海外では、DOE水素プログラム Annual Merit Review (米国、5月)、水素・燃料電池国際会議 (ドイツ、6月)、MRS 2011 Spring meeting\* (米国、4月)、Gordon Research Conference\* (米国、7月)、国際結晶学会\* (スペイン、8月)、Positron study of defect (オランダ、8月)などの各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った(\*印の学会では、金属系グループの成果を招待講演として発表した)。MRSなど米国の学会では、アミドボレイン系、とくにメタルアミドボレインの研究が多く報告された。複数の金属元素を共存させた材料の合成、アルカリ土類ボロハイドライドとの複合化についての進展があった。Gordon Research Conferenceでは、新物質の探索として、カーボンとメタル、錯体化合物と他物質などのコンポジットを対象とするものが多く報告された。その他、錯体化合物や化学系材料の安定性の制御の方策に関する研究、ナノ粒子の合成と水素化特性に関する研究、中性子・透過型電子顕微鏡・アトムプローブ法などを用いた構造や組織の解析に関する報告、材料を用いた貯蔵タンクの設計と実証に関する報告等があった。国際結晶学会では、X線・中性子を用いた小角散乱および全散乱測定とナノ構造解析のセッションが設けられ、これら手法の材料科学への応用が1つのメインピックであった。とくに水素貯蔵材料やLiイオン電池材料などエネルギー貯蔵材料へのPDF法の適用に関して注目度が大きくなりつつある。Positron study of defectは陽電子を用いた格子欠陥に関する会議であり、様々な材料中の格子欠陥の評価例と新しい測定手法の開発についての報告があり、金属系水素貯蔵材料での解析に役立つ情報が得られた。国内においては、学会、シンポジウム、フォーラム等において、研究動向についての情報収集を行った。

#### 2.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 - 再委託 米国ロスアラモス国立研究所)

水素貯蔵材料の特性向上のための最も重要な知見の1つは、材料中の構成原子の配列、とくに水素の存在位置である。これらはX線回折、中性子回折、透過型電子顕微鏡(電子回折)などを用いて解析される。しかしながら、広く用いられるX線回折や透過型電子顕微鏡を使った構造解析の場合、水素からのシグナルは他の元素に比べてはるかに小さいため、水素の位置を決めることは困難である。一方、水素は中性子とは強い相互作用を示すため、中性子回折では水素を十分に捉えることが可能である。そのため、中性子回折は水素貯蔵材料の研究にとって不可欠な手法といえる。(実際は、軽水素Hを用いると非干渉性散乱により回折データの質が低下するため、代わりに重水素Dを用いるのが一般的である。以下に示す実験でも重水素を使用した。)



金属系水素貯蔵材料は基本的には複数の元素からなる合金であり、合金組成の調整（部分置換など）により平衡水素圧力やその他の水素化特性を調整できることが大きな特徴である。このような特性変化は、水素サイトの環境を含む水素化物の構造に起因するはずである。ただし、いわゆる「結晶構造」は平均的な構造であるため、多元系合金のような複雑な系においては結晶構造からのみではメカニズムの詳細が十分に理解できないことも多い。この場合、より重要なのは水素の周りの金属原子の配位状態、水素の局所配置などの「局所構造」である。したがって、水素も捉えることが可能な局所構造解析手法が強く望まれる。

最近発展してきた局所構造解析方法の1つは、中性子または放射光 X 線全散乱データに基づく二体分布関数法(PDF 法)である。二体分布関数(PDF)とは、距離  $r$  だけ離れた位置にある原子のペアの数の分布を表す関数である。PDF は、結晶から生じるブラッグ反射とバックグラウンドに含まれる散漫散乱の両方からなる全散乱データを、正確な補正の後にフーリエ変換することにより得られる。PDF パターンを得るには長距離の周期構造が必要ないため、これまでは主に液体、ガラス、アモルファスなどの構造解析によく用いられてきた。最近では、ナノ結晶、ナノコンポジットや乱れの大きい結晶性材料にも用いられるようになったが、これまで水素貯蔵材料への適用例はほとんど報告がなかった。今回、我々は、アモルファスに近い材料から結晶性の材料まで様々な水素貯蔵材料について PDF 法の適用を試み、この方法の適用可能性について評価するとともに、材料の局所構造に関する有意義な解析結果を得ることができた。また、PDF 解析ではとくに乱れた構造を扱うことが多いため、その構造モデルの構築や適当な改良の方法を見出すことが課題である。そこで PDF 解析により導かれた構造をベースに計算手法を用いて複数の構造モデルの作成を試み、PDF 解析へのフィードバックによる解析の高精度化の可能性を検討した。

PDF 解析を行うには、広いエネルギー範囲\*、かつ高エネルギー領域\*での統計のよいデータが必要である (\*: より正確には運動量遷移  $Q$  の範囲と高  $Q$  領域)。このようなデータは、パルス中性子源または第3世代放射光 X 線源を用いて初めて得られる。米国ロスアラモス国立研 Lujan 中性子散乱センターに設置された中性子粉末回折装置 NPDF は、とくに中性子 PDF 実験のために設計された装置であり、この装置で得られるデータは、通常の結晶構造解析と PDF を用いた局所構造解析の両方に用いることができる。我々は、NPDF において水素圧力下での「その場(in situ)測定」を可能とするための水素耐圧性試料セルおよび試料セルへのガス供給システムを開発し、水素貯蔵材料の水素吸蔵状態での結晶構造と局所構造を同時に解析できる環境を整えた。

### 2.1.5.1 中性子全散乱装置 NPDF のための in-situ 測定セットアップの構築

#### ①重水素ガス供給ライン

図 III.2.1-(45)は、試料セルに重水素ガスを供給するために構築したガスラインの写真である。基本的な構成は、P-C 曲線を測定するためのジーベルツ装置と同様で、ガスの導入側、排気側、試料セルへの供給側の3方向に備えられたバルブと、圧力ゲージ、ガスホルダ、安全のためのリリース弁である。圧力は最大 5 MPa まで使用可能である。後述のように、試料

セルの冷却も可能なため、温度および圧力変化により多くの水素化反応を捉えることが可能となった。また、このガスラインおよび試料セルの内容積をあらかじめ測定しておくことにより、P-C 曲線を測定しながら中性子回折データを測定することも可能である。測定例は 2.1.5.2 に示す。

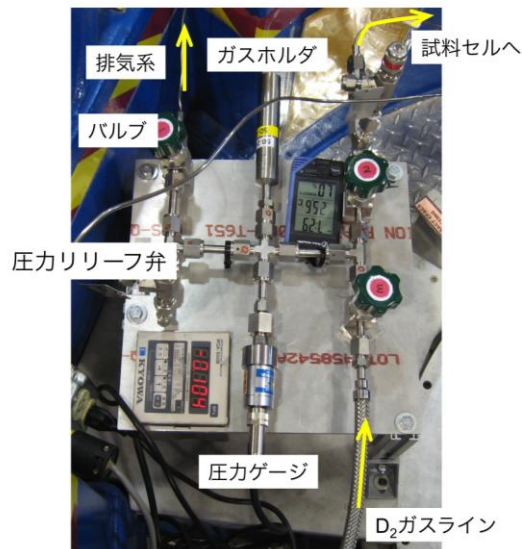


図 III.2.1-(45)  
NPDF 装置での In-situ 中性子  
全散乱実験のため構築された  
重水素ガス供給ライン

## ②中性子全散乱用水素耐圧試料セルの開発

In situ 測定により質の高いデータを収集するには、水素圧力下で使用可能な試料セルの開発が不可欠である。我々は当初、様々な材質の使用可能性を調査したが、NPDF の特徴である PDF 解析が確実にける質の高いデータを得るためには、材質としてバナジウムを用いるのが最適であるという結論に達した。バナジウムは中性子に対してごくわずかな散乱しか示さないが、他の材質ではブラッグピークまたは大きなバックグラウンドが回避できず、PDF 解析の精度を担保できないことがわかったためである。

そこで、我々は2つのタイプの水素加圧可能なバナジウム試料セルを作製した。図 III.2.1-(46)(a)はロスアラモスの NPDF チームが作製したもの(LANL セル)、図 III.2.1-(46)(b)は我々産総研が作製したセル(AIST セル)である。もともと LANL セルは低温測定用として、AIST セルは室温付近用として作製したが、どちらも低温～室温で使用可能である。セルの円筒部分の厚みとして、LANL セルは 1 mm, AIST セルは 0.5 mm と 1 mm の 2 種類を作製した。図 III.2.1-(46) (c)は LANL セルと AIST セル(厚み 0.5 mm)に試料を入れず、セルのみを測定した回折データである。どちらのデータも明瞭なブラッグピークのないパターンを示し、PDF 解析に適していることを確認した。とくに AIST セルのデータはセルからの回折がほぼ無視できるほど小さく、良質なデータの収集に適している。



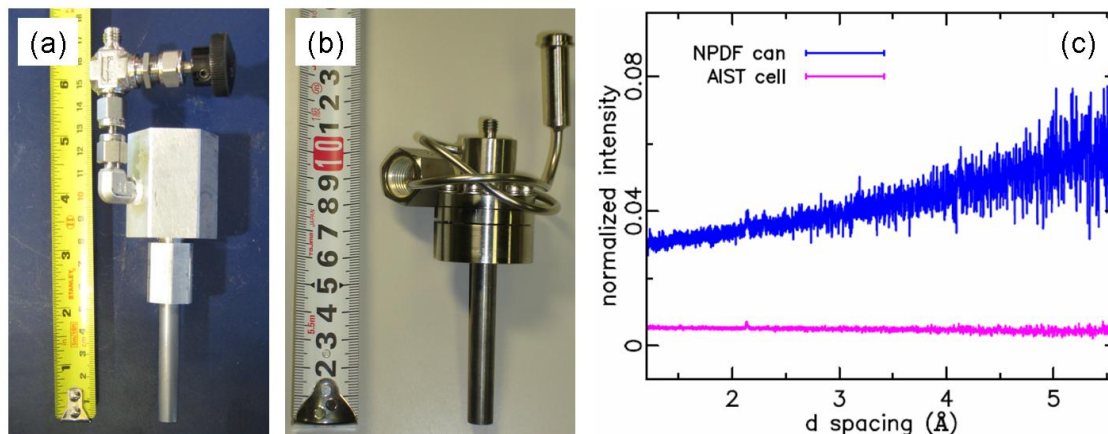


図 III.2.1-(46) 重水素ガスを加圧下での in-situ 測定のために開発されたバナジウム製試料セル。(a) ロスアラモス国立研にて作製, (b) 産総研にて作製, (c) 2つの試料セルからの中性子回折シグナルの比較

### ③In-situ 測定用セットアップ

図 III.2.1-(47) (a)に室温での in-situ 測定用セットアップの写真を示す。試料セルは図 III.2.1-(47) (b)に示すフランジタイプの試料セルホルダに取り付けられ、装置の真空槽へと導入される。低温測定用のセットアップでは、図 III.2.1-(48) (a)のように冷却部(displex)と水素導入ラインを試料セルの上部に取り付け、同様に真空槽へと挿入される。この冷却システムでは 100K まで冷却が可能である。

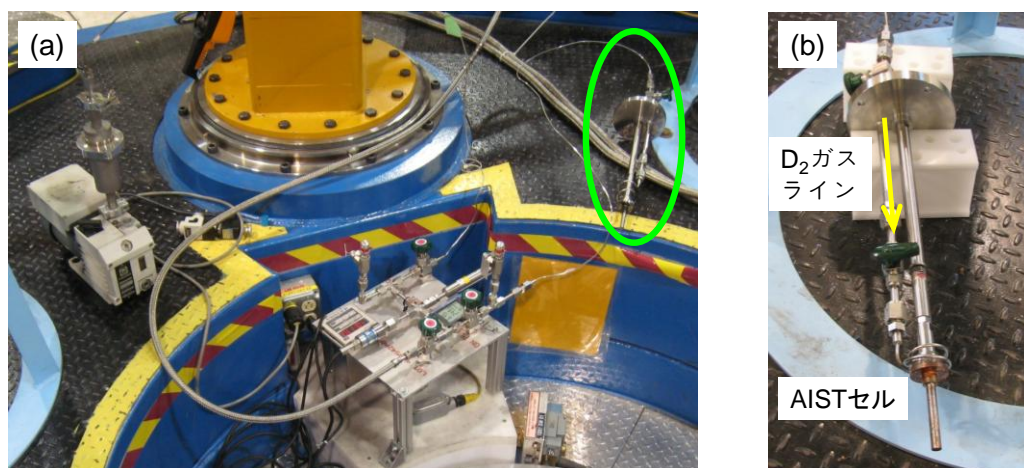


図 III.2.1-(47) (a) 室温での in-situ 測定用セットアップ. 右上の楕円で示すのがフランジタイプの試料セルホルダ. (b) フランジタイプの試料セルホルダに接続された AIST セル(拡大)

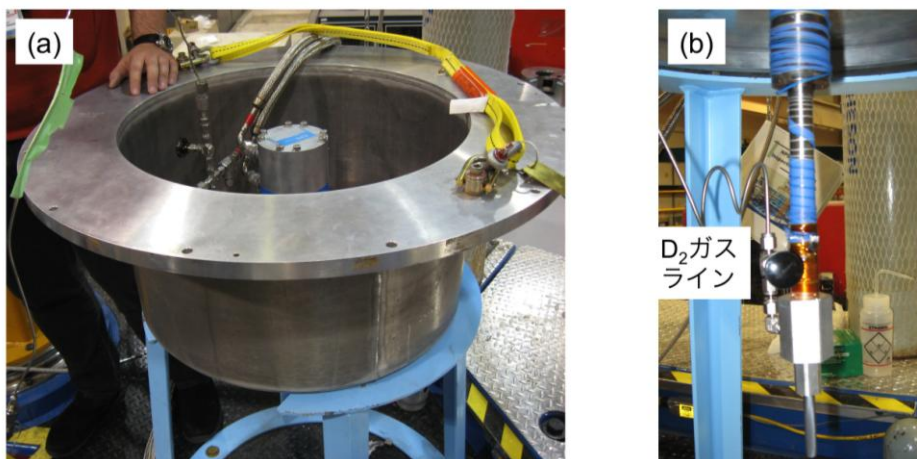


図 III.2.1-(48) (a) 低温での in-situ 測定用セットアップ. (b) LANL セルを冷却部に取り付けた様子

## 2.1.5.2 NPDF を用いた水素貯蔵材料の構造解析

### ①メカニカルアロイングで作製した $Mg_xCo_{100-x}$ の構造解析

Mg と Co をある比率で混合しメカニカルアロイングすると、 $20 \leq x \leq 63$  の範囲で準安定な  $Mg_xCo_{100-x}$  が生成する [1]。Mg-Co 2 元系状態図において唯一の化合物である  $MgCo_2$  ( $=Mg_{33}Co_{66}$ ) は水素を吸蔵しないことが知られているが、産総研は、メカニカルアロイングで作製した  $Mg_xCo_{100-x}$  ( $x > 33$ ) が室温で水素を吸蔵することを報告している [2]。Mg の多い組成ほど多くの水素を吸蔵する。吸蔵された水素は 373K の真空中においても放出されず、安定な水素化物が生成していることを示唆している。

この材料の特性を理解するために、まず  $Mg_{50}Co_{50}$  の構造と水素の占有位置の解析を試みた。実験室の X 線回折測定では、ブラッグピークは観察されずアモルファスにみられるブロードな回折パターンを示したため、構造解析が困難であった。次に高分解能透過顕微鏡により観察したところ、 $Mg_{50}Co_{50}$  のアモルファスマトリクスの中に 5 nm 以下の微結晶が観察され、約 20 nm サイズ毎の分析では、組成はほぼ均一であった [3]。電子回折パターンは BCC 構造を示唆した。

そこで、NPDF において  $Mg_{50}Co_{50}$  を測定し、PDF 解析に着手した。中性子データと相補的に利用できる放射光 X 線データをアルゴンヌ国立研にて収集し、併せて活用した。図 III.2.1-(49) (a) に示す PDF は、初期モデルとして採用した BCC 構造モデル (Mg と Co の固溶体) では説明できないことがわかった。すなわち、この材料は BCC 構造より複雑な構造をとることが示唆された。

詳細な解析の結果、中性子・X 線両方の PDF を説明できるのは、 $MgCo_2$  と  $Mg_2Co$  の 2 種類の原子配列をもつ領域 (ここではドメインと呼ぶ) が混在するモデルであることがわかった。PDF パターンがみられるのが 15 Å までであることから、それぞれのドメインのサイズは 1 ~ 2 nm であることが示唆された。このモデルでは、水素は  $Mg_2Co$  ドメインに吸蔵され、 $Mg_2CoH_5$  に近い水素化物を生成すると考えられる。

モデルの妥当性を検証するために、Mg/Co 比の異なる  $Mg_xCo_{100-x}$  試料の PDF についても調べたところ、組成の違いは、含まれる  $MgCo_2$  と  $Mg_2Co$  の比の違いで説明できることがわかった。すなわち、Mg 量が増加すると  $Mg_2Co$  が増加して  $MgCo_2$  が減少する、Co 量が増加するとその逆の変化が起こるといのように、すべての組成が 2 種類のドメインの混在モデルで説明できた。また、 $Mg_2Co$  ドメインのみが水素を吸蔵する仮定を用いて各組成の水素吸蔵量を計算したところ、計算値は実験値をよく説明できることもわかった (図 III.2.1.- (49) (c))。今回の解析により、メカニカルアロイングで合成された  $Mg_xCo_{100-x}$  は、通常解析手法から予想された Mg と Co がほぼ均一に固溶した状態ではなく、ナノレベルで混在した  $MgCo_2$  と  $Mg_2Co$  ドメインからなっていることが示された。さらに、それぞれのドメイン内での原子配列、ドメインのおおよそのサイズも知る事ができた。また、水素化物中の水素は  $Mg_2Co$  ドメインに存在することも示された。このように、PDF 解析は、通常の回折法では解析が困難な物質についても、多くの重要な構造情報を引き出すことができる。

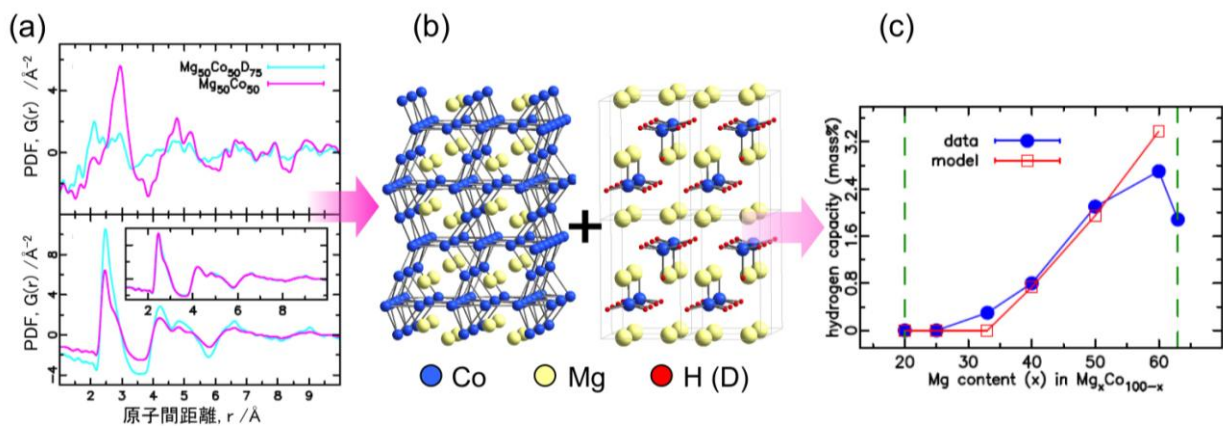


図 III.2.1.- (49) (a)  $Mg_{50}Co_{50}$  と  $Mg_{50}Co_{50}D_{75}$  の中性子(上)および X 線(下)PDF パターン. (b)  $MgCo_2$  (左),  $Mg_2CoH_5$  (右)の構造モデル. (c)  $Mg_xCo_{100-x}$  の水素吸蔵量の組成依存性. 実験(●),  $MgCo_2 + Mg_2CoH_5$  モデルに基づく計算値(○)

- [1] Zhang, Y.; Tsushio, Y.; Enoki, H.; Akiba, E. *J. Alloys Compd.* **2005**, 393, 147-153.
- [2] Shao, H.; Asano, K.; Enoki, H.; Akiba, E. *Scripta Materialia* **2009**, 60, 818-821.
- [3] Matsuda, J.; Shao, H.; Nakamura, Y.; Akiba, E. *Nanotechnology* **2009**, 20, 204015.

## ② $Mg_{2-x}RENi_4$ の結晶構造および局所構造の解析

「2.1.1.2 ②その場中性子回折・全散乱法を用いた  $Mg_{2-x}Pr_xNi_4D_{-4}$  の結晶構造および局所構造解析」に記載

## ③ $LaNi_5Cu$ の中性子全散乱-PCT 同時測定

$LaNi_5Cu$  合金では、水素吸蔵過程において吸蔵量が 0.4 H/M を越えると空孔が形成されることを in-situ 陽電子消滅実験より見出した (2.1.3.1 に記載)。In-situ X 線回折測定においても、

同程度の水素濃度以上で格子定数の変化量が変わったり、導入される格子ひずみが増加したりすることがわかった。このような空孔形成や格子ひずみの増加の原因を解明するために、 $\text{LaNi}_5\text{Cu}$  合金について PCT 測定と In-situ 中性子全散乱測定の同時測定を行い、水素吸蔵過程における結晶構造、局所構造、格子ひずみ、水素の占有サイトの変化の解析を試みた。

図 III.2.1.-(50)に中性子全散乱測定と同時測定した PCT 曲線を示す。PCT 測定と in-situ 中性子全散乱測定の同時測定に成功したのは、本研究が初めてである。本合金は相変態しないため、2 相共存領域に相当する平坦なプラトーを示すことなく水素を吸蔵することがわかっており、本測定でも同様の結果が得られた。PCT 曲線の各点において測定した中性子回折パターンおよび全散乱データを変換して得た PDF を示す。水素吸蔵量の増加に伴い、中性子回折パターンでは高い  $d$  値側にピークがシフトするだけで、新たな相の回折パターンは出現しなかった。すなわち相変態することなく、格子のみが連続的に膨張することが確認された。また、水素吸蔵量が  $0.4\text{H/M}$  を超えたところから、回折パターンのピーク幅が大きくなる傾向を示した。PDF では水素吸蔵量の増加とともに、 $1.66 \text{ \AA}$  に金属-水素関連のピークが出現し、他のピークは距離の長い方向にシフトした。また、水素吸蔵量の増加とともに二体分布関数のピーク幅が広がった。今後、より詳細な解析により、局所構造、格子ひずみ、水素の占有サイトについての情報を得る予定である。

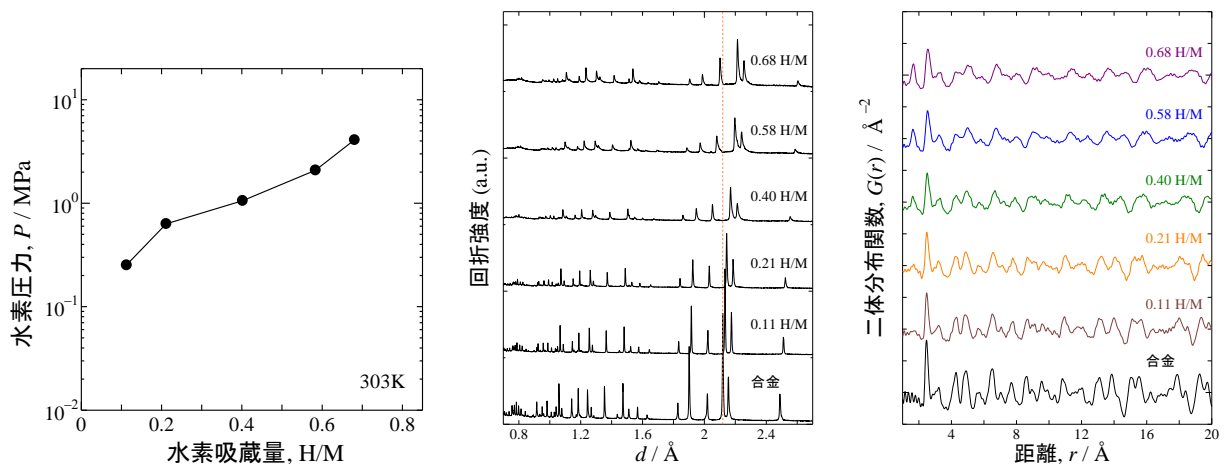


図 III.2.1.-(50)  $\text{LaNi}_5\text{Cu}$  の in-situ 中性子全散乱測定で得られた PCT 曲線(全散乱との同時測定)、中性子回折パターン及び二体分布関数(PDF)



### 2.1.5.3 計算手法を用いた構造モデリングの検討

2.1.5.2①に述べた  $\text{Mg}_{50}\text{Co}_{50}$  水素化物の局所構造解析では、 $\text{MgCo}_2$  と  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  が共存するモデルを仮定し、実験データをほぼ矛盾なく説明することができた。本節では、 $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  の構造モデルの妥当性と改良の可能性をさらに検討し結果を構造解析にフィードバックすることを目的として、 $\text{Mg}_2\text{CoH}_n (n=0\sim 5)$  について密度汎関数法 (DFT) によるモデリングを試みた。計算コードは VASP を、ポテンシャル関数としてウルトラソフト擬ポテンシャルを用いた。

まず、安定相として存在が報告されている  $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  について、既報の構造モデルをベースとして  $2\times 2\times 2$  の超格子を作成し、エネルギーカットオフ値の最適化と格子の緩和を行った結果、得られた格子定数は実験値の 2% 以内に収束し、この計算方法が妥当であることを確認した。

H の数の少ない  $\text{Mg}_2\text{CoH}_n (n=0\sim 4)$  を含めて可能性を検討するために、 $[\text{CoH}_n]^{4+} (n=0\sim 5)$  で表される錯イオンのモデリングを行った。各組成について、とりうる構造 (図 III.2.1.-(51)) についてエネルギー計算を行った。気相での最も安定な構造は、線形 ( $n=2$ )、T 字型 ( $n=3$ )、四面体型 ( $n=4$ )、ピラミッド型 ( $n=5$ ) となった。

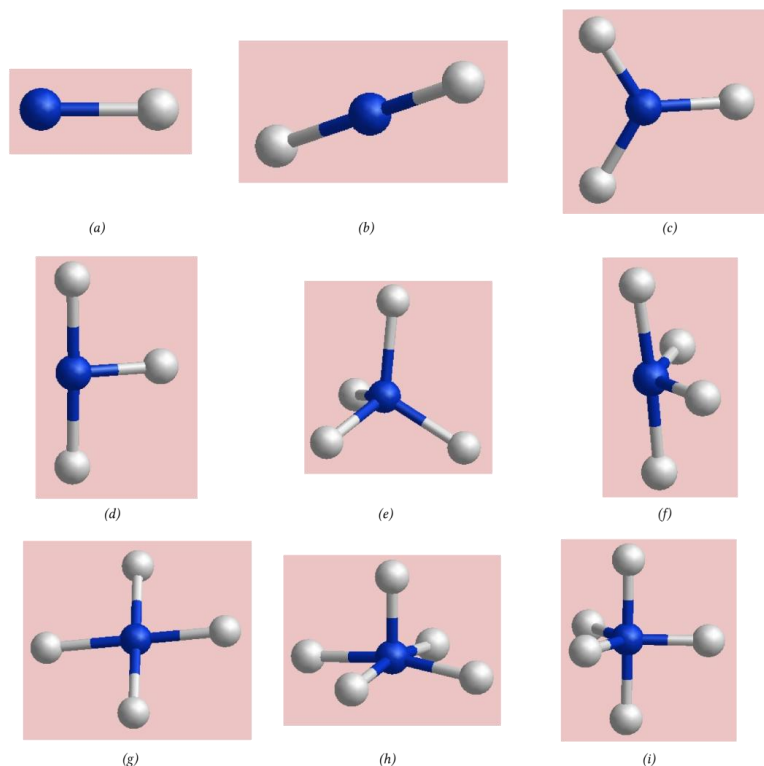


図 III.2.1.-(51)  $[\text{CoH}_n]^{4+}$  分子クラスターの構造モデル: (a) 線形 (2原子), (b) 線形 (3原子), (c) 平面三角形, (d) T 字型, (e) 四面体, (f) シーソー型, (g) 平面四角形, (h) ピラミッド型, (i) 三角両錐体.

Co-H 距離と部分電荷の値 (表 III.2.1.-(2)) は、 $n$  の値の変化に伴いある傾向に従って増加

または減少するものと予想されたが、実際は単調な変化は示さなかった。

次に、 $\text{Mg}_2\text{CoH}_5$  構造をテンプレートとして、 $[\text{CoH}_5]^+$  錯イオンを  $[\text{CoH}_n]^+(n=3\sim 4)$  で置換し、構造を緩和し安定化させた。 $n=4$  では、 $[\text{CoH}_4]^+$  が四面体型をとった場合には distortion が大きくなるためエネルギーが高くなり、 $[\text{CoH}_4]^+$  が平面四角形をとる場合のエネルギーが最も低くなることがわかった (図 III.2.1.-(52) (a),(b))。  $n=3$  では、T字型の2種類の配置 (T字が c 軸に垂直 or 平行に配列) とピラミッド型のモデルを計算し (図 III.2.1.-(52) (c)-(e))、T字型の錯イオンが c 軸に平行に配列したモデルが最もエネルギー的に安定であることを見出した。また、これらの構造モデルから得られた格子定数は構造によって異なっていた (表 III.2.1.-(3))。

表 III.2.1.-(2)  $[\text{CoH}_n]^+$  分子クラスタの Co-H 結合距離と Mulliken 電荷

	structure	r(Co-H1) (Å)	r(Co-H2) (Å)	Mulliken q(Co)
$[\text{CoH}_5]^+$	sq. pyramid	1.42	1.62	-3.5
$[\text{CoH}_4]^+$	tetrahedral	1.73	-	-3.4
$[\text{CoH}_3]^+$	t-shape	1.46	1.61	-3.7
$[\text{CoH}_2]^+$	linear	1.68	-	-3.7
$[\text{CoH}]^+$	-	1.63	-	-3.9

表 III.2.1.-(3)  $\text{Mg}_2\text{CoH}_n(n=3\sim 5)$  の格子定数および格子体積の計算値

	a(Å)	c(Å)	v(Å <sup>3</sup> )
$\text{Mg}_2\text{CoH}_5$	8.87	13.14	1034
$\text{Mg}_2\text{CoH}_4$ 4(a)	8.90	12.67	1003
$\text{Mg}_2\text{CoH}_4$ 4(b)	9.03	12.60	1027
$\text{Mg}_2\text{CoH}_3$ 4(c)	9.11	12.10	1001
$\text{Mg}_2\text{CoH}_3$ 4(d)	9.02	12.56	1020
$\text{Mg}_2\text{CoH}_3$ 4(e)	8.79	12.90	996

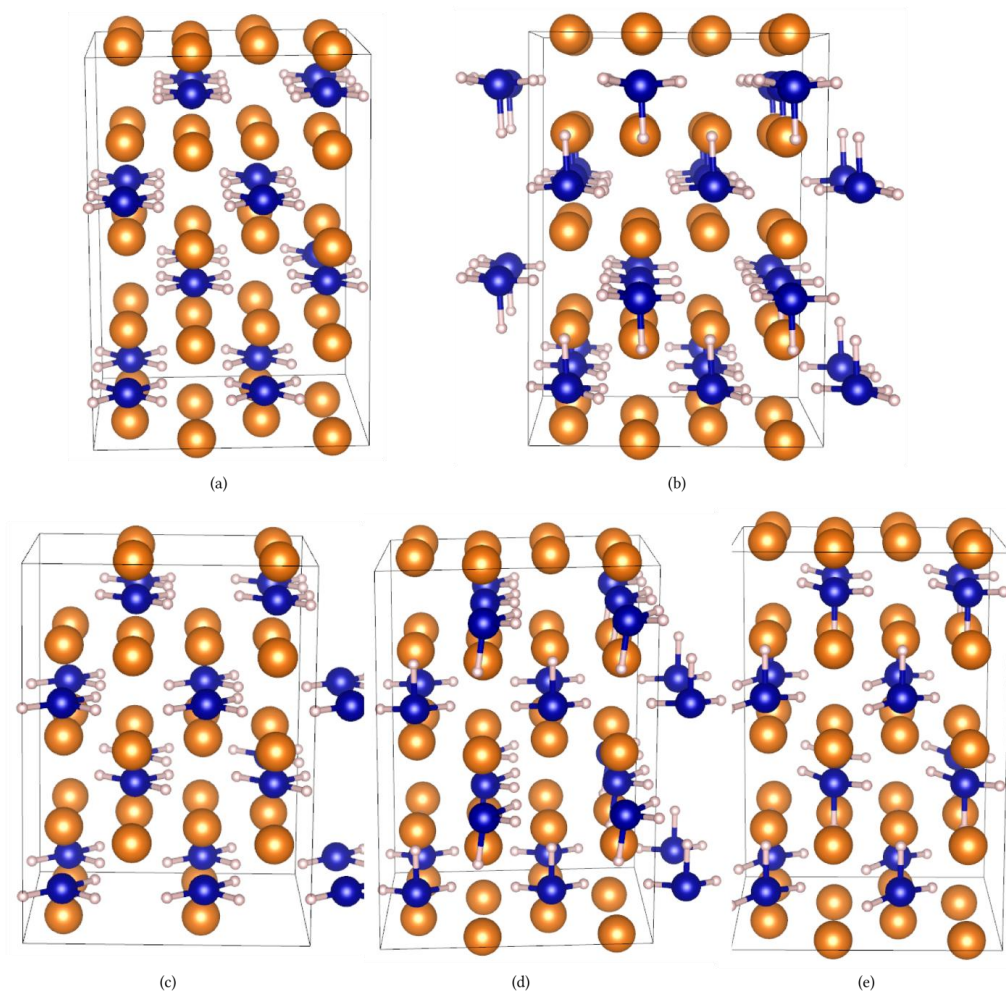


図 III.2.1-(52) 計算により導かれた  $\text{Mg}_2\text{CoH}_n$  ( $n = 3-4$ ) の構造モデル. (a)四面体  $\text{Mg}_2\text{CoH}_4$ , (b) シーソー型  $\text{Mg}_2\text{CoH}_4$ , (c) T字型  $\text{Mg}_2\text{CoH}_3$  (model 1), (d) ピラミッド型  $\text{Mg}_2\text{CoH}_3$ , (e) T字型  $\text{Mg}_2\text{CoH}_3$  (model 2).

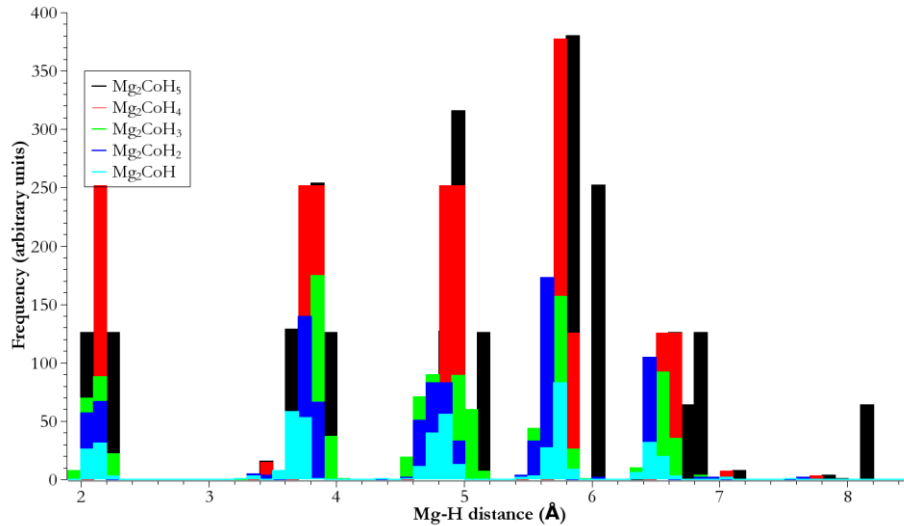


図 III.2.1.-(53)  $\text{Mg}_2\text{CoH}_n (n = 1-5)$ 各構造モデルから計算された Mg-H 距離の分布

これらの構造モデルから PDF を計算して比較することにより、局所構造モデルを改良できる可能性があるとして期待された。たとえば、格子定数値の構造モデルによる違いが十分大きければ計算 PDF パターンに反映され、実験 PDF との比較により実際の構造に近いものが選別できる。また、図 III.2.1.-(53) に示すように、各構造モデルから計算された Mg-H 距離の分布は H の数の違いによって異なり、これはとくに中性子 PDF パターン中の各ピークの形状に違いが現れる可能性を示唆している。したがって、ピーク形状もモデルの妥当性を判断する指標となりうる。しかしながら、今回の実験 PDF データ、構造の乱れに起因して PDF の質がそれほど高くなく（図 III.2.1.-(49) (a)上段の水色で示すパターン）、しかも2つの局所構造のデータの重ね合わせとなっているため、結果として微妙なピーク位置やピーク形状でのモデルの妥当性の判別は困難であった。実験的に得られる PDF のデータの質が高い場合には、今回のように計算した複数の構造モデルから確からしいものを選択し、それを出発モデルとして PDF 解析に活かすことにより、より正確な局所構造を導くことが可能であると考えられる。



## 2.1.6 豊田中央研究所との共同研究

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門、計測フロンティア研究部門  
—共同実施 豊田中央研究所)

BCC 構造をもつ合金の耐久性向上のメカニズムを明らかにするために、サイクル特性の異なる  $V_{20}Ti_{25}Cr_{50}Mo_5$ 、 $V_{65}Ti_{12}Cr_{23}$ 、 $V_{64}Ti_{12}Cr_{23}Fe_1$  を作製し、水素化・脱水素化後試料の種々の測定・解析を行った。

豊田中央研究所において、合金試料、1 回水素化後・脱水素化後、10 回水素化後・脱水素化後試料を作製した。水素化後試料は、封止処理により、水素化状態が保持されていることを確認した。また、J-PARC において、中性子グループの協力を得て中性子回折測定を行い、豊田中央研究所にて解析を開始した。産総研において、それぞれの試料の TEM、固体 NMR、陽電子消滅、X 線全散乱を測定した。

### ① $V_{20}Ti_{25}Cr_{50}Mo_5$ 合金

まず、サイクル劣化が比較的大きい  $V_{20}Ti_{25}Cr_{50}Mo_5$  について解析した。TEM では、2.1.3.3 に延べた Ti-V-Mn 系 BCC 合金と同様に数 nm 以下の周期のひずみコントラストおよび双晶が観察された。このひずみコントラストは上記合金で解析されているように刃状転位に起因するものと考えられる。固体 NMR スペクトルでは、水素化後試料では 2 水素化物相の水素に相当する非常にブロードなシグナル、脱水素化試料では 1 水素化物相の水素に相当する比較的シャープなシグナルを観測した。1 回水素化後の試料には、ブロードな 2 水素化物のシグナルの上にわずかにシャープな 1 水素化物シグナルが重なって観測され、水素化時に 1 水素化物がわずかに残存していることがわかった。10 回目水素化後の試料では、1 水素化物のシグナルの強度が数倍に増加した。サイクルに伴い 2 水素化物まで水素化しなくなる部分が増加することがわかった。陽電子消滅測定からは、1 回目の水素化により陽電子寿命値が約 120 ps から約 190 ps まで増加し、 $LaNi_5$  などと同様に、水素化により格子欠陥が導入されることがわかった。10 回目吸蔵後の陽電子寿命値は約 200 ps と増加したが、一方、放出後試料では 1 回目、10 回目とも 170 ps 近くで、ほとんど差がなかった。吸蔵後試料について、放射光 X 線を用いた PDF 解析を行った。PDF ピークは距離の増加に伴ってブロードになる傾向があり、このブロードニングを  $Q_{broad}$  というパラメータにより評価した (2.1.1.3 参照)。このパラメータは、格子欠陥、とくに転位の導入によって増加する傾向があることを別の BCC 合金において見出している。1 回目吸蔵後試料の  $Q_{broad}$  は、約 0.025 であったが、10 回目吸蔵後試料では約 0.05 へと増加した。この結果から、1 回目から格子欠陥欠陥が多く導入され、サイクルとともにそれが増加することが示唆された。

中性子を用いた水素化物の構造解析の場合、H の代わりに D (重水素) を使うのが常道であるが、V-水素系では同位体効果が知られていることから、実際に貯蔵に用いる H を用いて解析を試みることにした。H を用いると非干渉性散乱がとても大きくなるために解析が難しくなるが、リートベルト法で水素位置と占有率を解析した。概ね妥当な結果が得られた。水素放出後の試料については、水素濃度が小さいために解析の不確実性が大きく、さらに検討が必要とわかった。

## ②V<sub>65</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>、V<sub>64</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>Fe<sub>1</sub> 合金

次に、上記試料に比べてサイクル特性のよい V<sub>65</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>、V<sub>64</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>Fe<sub>1</sub> について同様の測定・解析を行った。TEM ではひずみコントラストおよび双晶が観察されたが、その密度は V<sub>20</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>50</sub>Mo<sub>5</sub> より小さかった。V<sub>65</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>の方が、V<sub>64</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>Fe<sub>1</sub> に比べて1サイクル後に双晶導入を示す電子回折線の分岐が若干明瞭に見られた。サイクル数による違いは、両試料とも明瞭には見られなかった。固体 NMR スペクトルでは、同様に2水素化物相、1水素化物相の水素に相当するシグナルが観測されたが、V<sub>65</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>では1回目吸蔵後試料にみられるシャープな1水素化物のシグナルの強度は V<sub>20</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>50</sub>Mo<sub>5</sub> 合金の場合より小さく、10回目吸蔵後でもごくわずかしか増加しなかった。V<sub>64</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>Fe<sub>1</sub>の吸蔵後試料では、1水素化物のシグナルは全く観測されなかった。陽電子消滅測定では、今回は V<sub>65</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>の吸蔵後・放出後試料のみ評価した。吸蔵後は1回目約175 ps、10回目約190 ps と、V<sub>20</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>50</sub>Mo<sub>5</sub>同様増加傾向で、一方、放出後試料では寿命値は減少傾向であった。この手法では、試料の粉碎等処理の仕方により寿命値が敏感に変化するため、試料間の比較をするためには、合金粉碎後に歪みをとる処理をする、吸蔵・放出回数依存性をみるには同一試料でその場観察を行うなど、より注意深い扱いが必要と考えられ、進め方について今後検討することとなった。V<sub>65</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>吸蔵後試料のX線PDF解析では、1回目吸蔵後試料では  $Q_{\text{broad}} \sim 0.03$ 、10回目試料では  $Q_{\text{broad}} \sim 0.04$  と、1回目試料から10回目試料への  $Q_{\text{broad}}$ の増加分が V<sub>20</sub>Ti<sub>25</sub>Cr<sub>50</sub>Mo<sub>5</sub>合金に比べて小さかった。V<sub>64</sub>Ti<sub>12</sub>Cr<sub>23</sub>Fe<sub>1</sub>の  $Q_{\text{broad}}$ は、1回目吸蔵後試料で約0.013、10回目吸蔵後試料では約0.025となり、1回目吸蔵後の値がより小さかった。

これらの結果と、2.1.1.3(PDF)、2.1.3.2(陽電子消滅)、2.1.3.3(TEM)での検討結果を考え合わせると、サイクル特性低下の原因として、

- 1) 欠陥（主に転位）の導入により、2水素化物になりきれずに1水素化物として残る部分があるため、最大吸蔵量が小さくなる
- 2) 欠陥（主に空孔）の導入により、放出時に1水素化物中に残存する水素が増加するため、放出量が小さくなる

の2つが示唆された。今回解析した合金については、とくに1について組成間で顕著な差異がみられたため、1回目水素化時の欠陥（主に転位）導入の抑制と、その後の欠陥量増加の抑制が耐久性向上により効果的であると考えられる。

### 2.1.7 微細構造および欠陥構造の解析

(産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 - 再委託 九州大学)

#### ①透過型電子顕微鏡による金属系水素貯蔵材料の構造解析

LaNi<sub>5</sub>系金属間化合物について、1サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい系では水素吸蔵放出後に a タイプおよび c タイプの転位が形成されていることを報告した。ミスフィット転

位の間隔は、界面を挟む固溶体と水素化物の格子定数差で決められるが、 $\text{LaNi}_5$  の Ni を他の金属で置換しても、水素化物や固溶体の格子定数差は大きく変化しないため、水素吸蔵・放出圧差の小さい系で転位が形成されていなかったのは、水素化途中での水素化物と固溶体の配向性や、水素化物の形態・サイズ等が異なることがひとつの要因として考えられた。

そこで大気圧より低い水素平衡圧を持ち、1 サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい  $\text{LaNi}_4\text{Fe}$  と吸蔵・放出圧差の小さい  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  について、水素吸蔵途中で取り出した試料を作製し TEM 観察した。その結果、水素量 0.3 H/M まで水素を吸蔵させて取り出した  $\text{LaNi}_4\text{Fe}$  の粒子表面では格子面間隔から水素化物と考えられる数 10 nm の結晶が観察されたのに対し、 $\text{H/M}=0.33$  の  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  では 10 nm 以下の配向性の異なる多結晶が観察された(図 III.2.1.-(54))。このように 1 サイクル目の水素吸蔵・放出圧差の大きい系では、反応途中での水素化物と固溶体の界面の向きがはっきりしていて面積も広く、ミスフィット転位が形成されやすい傾向が見られたが、水素吸蔵・放出圧差の小さい系では、水素化物と固溶体の界面は特定の面に限られず、(狭義の)ミスフィット転位以外の機構(クラック含む)でひずみが緩和されると推測された。水素化物の配向性の違いの理由としては、Ni を他の金属に置換することにより、水素化物と母相の固溶体との相対的な界面エネルギーの大きさが変化したことなどが考えられるが、これを裏付けるには計算手法等による解析が必要である。

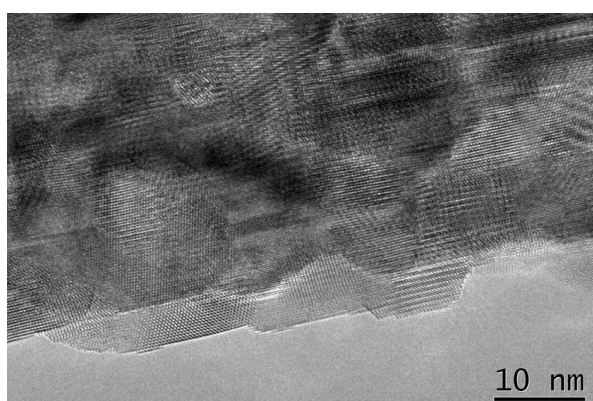


図 III.2.1.-(54)  
水素吸蔵途中で取り出した  
 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  の TEM 写真. 粒子表面  
に 10nm 前後の微結晶が観察さ  
れる

Ti-V-Mn 系 BCC 合金では、水素吸蔵前から BCC の(101)面に平行に数十 nm から数 nm の間隔で細かいひずみコントラストが観察されること、また、水素吸蔵・放出反応により双晶境界と積層欠陥が導入されることを 2.1.3.3 で報告した。本節では水素平衡圧や繰り返し特性等に大きく影響すると考えられる Ti-V 組成比の影響を調べるため、全組成領域で BCC 固溶体を形成する Ti-V 二元系について、その二水素化物の TEM 観察を行った。これは産業技術総合研究所が PDF 解析用に作製した試料の提供を受けて行い、PDF 解析結果と比較することも目的とした。

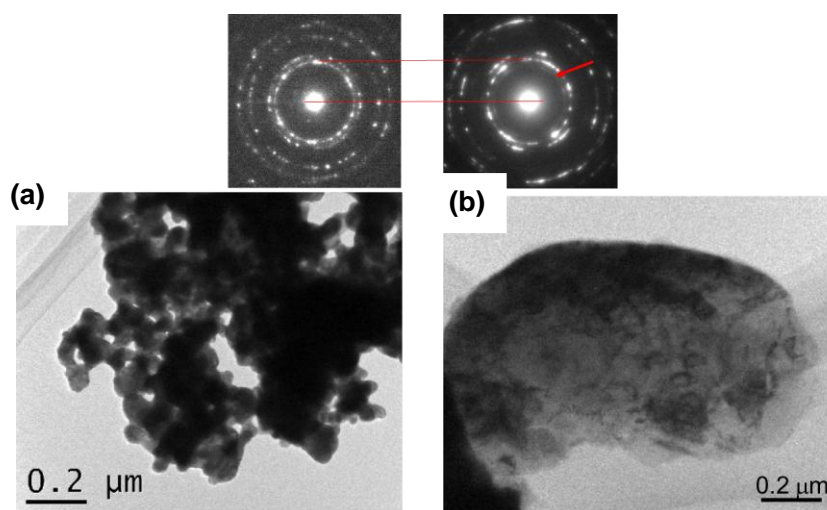
$\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$  と  $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{H}_2$  で比較すると、後者の方が FCC の(111)面に平行な双晶境界や積層欠

陥が多く観察される傾向が見られた。これに対し、数 nm のひずみコントラストは  $\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{H}_2$  の方で多く見られ、これは Ti-V-Mn 系で BCC の V 量が多い方がひずみコントラストが多く観察されることと一致していた。

Ti-V 基 BCC 合金系の TEM 観察結果をまとめると、V 量が多く比較的格子定数が小さい系では、格子ひずみ量が多く（密度が高く）、水素吸蔵・放出圧が高くなる傾向にあり、Ti 量が多く比較的格子定数の大きい系では、水素吸蔵過程で双晶境界と積層欠陥が多く形成され、水素吸蔵・放出圧は低くなる傾向が見られた。水素化途中で導入される双晶境界や積層欠陥は、水素の死蔵サイトになる可能性があるが、より詳細に繰り返し特性との関連性を調べる必要がある。

## ②透過型電子顕微鏡用 Ex-situ セル付試料ホルダの開発と応用

2.1.3.3 に述べたように、反応過程の構造を格子レベルの高倍率で TEM 観察することを目的に、観察用ホルダに保持した試料を水素化し、TEM 観察を ex-situ で行う「ex-situ セル付試料ホルダ」とそのホルダ専用の「ガス環境調整装置」を H21-22 年度に開発した。この装置により、5000 Pa 以下の水素吸蔵平衡圧を持つ金属粉を用いて、水素吸蔵前と 2000 Pa, 0.09 MPa で水素ガスをそれぞれ 30 分程度還流させ、随時 TEM 観察を行ったところ、**図 III.2.1.-(55)** のように一部で粒子が粗大化し、電子回折パターンで面間隔の長いリングが現れる様子が観察された。また、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ （平衡圧が 0.1 MPa 以下）について、0.1 MPa で水素を還流させた前後で TEM 観察を行ったところ、粒子表面に水素化物微結晶の生成が観察された。このように、常温・大気圧付近および高温・大気圧付近で水素吸蔵・放出する材料の水素吸蔵・放出過程の構造を観察することが可能となった。



**図 III.2.1.-(55) 金属粉を用いた Ex-situ セル付 TEM 試料ホルダによる観察例;(a)水素吸蔵前, (b)0.09MPa 水素環流後.**

[1] T. Yaguchi, M. Suzuki, A. Watanabe, Y. Nagakubo, K. Ueda, T. Kamino, *J. Electron Microscopy*, 60 (2011) p. 217

[2] S. Isobe, A. Ono, H. Yao, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Onuki, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) p. 223109

[3] 田中 信夫、楠 美智子、荒井 重男、齋藤 弥八、佐々木 勝寛、日本顕微鏡学会第67回学術講演会、(2011)

【研究開発項目毎の成果と目標達成状況】

※)◎:目標を大きく上回る成果、○:目標達成、△:一部未達、×:未達)

	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
2.1.1 結晶構造および局所構造の解析	1)粉末X線・中性子回折の手法を活用し、金属系水素貯蔵材料の結晶構造・局所構造解析の技術を確立する。 2)結晶構造・局所構造の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構を解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	P-C 曲線に沿ったその場X線・中性子回折測定環境の開発、PDF 法の金属系水素貯蔵材料への適用などにより、結晶構造・局所構造の高度な解析技術を確立した。解析結果に基づき、主に水素吸蔵量と水素化物の安定性に優れた材料を開発するための指針を提示した。	○  △
2.1.2 局所構造および水素の存在状態の解析	1)固体 NMR の測定・解析手法を高度化し、金属系水素貯蔵材料中の水素の存在位置・拡散挙動を解析する。 2)水素の存在状態の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	水素雰囲気下で測定可能な固体 NMR 装置の開発および MAS 法・金属核 NMR の金属水素化物への適用により、測定・解析手法の高度化を図った。水素存在位置と水素の拡散挙動の解析結果に基づき、反応速度向上に関する開発指針を提示した。	○  △
2.1.3 欠陥構造・ナノ構造の解析	1)陽電子消滅法、電子顕微鏡観察の手法を活用し、金属系水素貯蔵材料の欠陥構造・ナノ構造解析の技術を確立する。 2)欠陥構造・ナノ構造の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	P-C 曲線に沿ったその場陽電子消滅(寿命および CDB)測定装置の開発、水素雰囲気下 TEM 試料セルの作製、PDF 法による欠陥導入の解析など、欠陥構造・ナノ構造の高度な解析技術を確立した。解析結果に基づき、材料の繰り返し耐久性の向上のための指針を提示した。	○  △
2.1.4 水素貯蔵材料の研究動向	水素貯蔵材料の研究開発動向および本研究の推進に必	米国、欧州での学会を中心に、先端的測定手法に關す	○

よび先端的測定手法に関する調査	要不可欠な先端的測定手法に関する情報を得るために、米国、欧州等での海外調査および国内での調査を実施する。	る情報収集や研究動向調査を実施し、各開発項目の推進に活用した。	
2.1.5 ロスアラモス国立研究所との共同研究	ロスアラモス国立研究所が保有する中性子科学センター(LANSCE)を活用し、水素貯蔵材料のための高度な構造解析手法の研究を行う。とくに、中性子粉末回折装置(NPDF)を用いた結晶構造・局所構造の解析をすすめ、その手法を当プロジェクトでの中性子実験装置による研究へ応用し、発展させることを目指す。	ロスアラモス国立研で蓄積されてきた局所構造解析の技術を活用し、産総研で合成した材料の構造を解析した。また、NPDF装置においてその場中性子測定を可能とする水素化環境および試料セルの開発を行った。これらの成果の内容は中性子グループと共有しNOVAでのその場測定のセッティング構築およびデータ解析にも役立てている。	○
2.1.6 豊田中央研究所との共同研究	産業技術総合研究所の解析技術を用いて、豊田中央研究所において合成および性能評価された水素貯蔵材料の構造解析を行い、その結果をもとに共同で水素貯蔵性能の支配因子を検討し、性能向上への方策を見出すことを目指す。	サイクル特性の異なるBCC型材料を対象として、種々の手法を用いて構造解析を実施し、耐久性低下の要因の候補を抽出した。	○
2.1.7 微細構造および欠陥構造の解析	透過型電子顕微鏡を用いて得られる知見に基づく材料開発の指針の提示を目的として、金属系水素貯蔵材料の微細構造および欠陥構造の解析を行う。	豊田中研(2.1.6)および産総研(2.1.3)で合成されたBCC型合金・水素化物試料についてTEM観察を行い、欠陥形成の解析結果に基づき、耐久性低下の要因について検討した。	○

## 【成果の意義】

- ・ 本研究において開発された種々のその場測定技術は、世界的に見ても最高水準のものであり、産業界で開発された新規材料の解析や改良研究に役立てることができる。現在、共同実施先である豊田中央研究所より試料提供を受け、構造解析と特性改良方策の検討に共同で取りくんでいるほか、昨年度まで水素製造・輸送・貯蔵プロジェクトの実施先であった日本重化学工業からも試料提供を受け、構造解析を実施し吸蔵特性の理解につなげてきた。他社からも解析協力の依頼をいただいている。
- ・ 解析によって得られた知見の多くは、独創的かつ金属系材料の貯蔵特性の本質的な部分に切り込んだもので、国際学会においても高い評価を得ている（MRS, ゴードン会議, 国際結晶学会等の著名な国際学会にて招待講演）。
- ・ 導かれた開発指針は、今後、新規貯蔵材料を開発する上での示唆に富むものとする。しかしながら、これらの指針をもとに、目標値をクリアするための具体的な方策を見出すには、次のステップである材料探索においてさらに努力が必要になると思われる。例えば、重量あたりの水素貯蔵量を目標値（5重量%以上）に近づけるには、Mgなどの軽金属元素を多く含み、かつ常温付近で作動する新規積層型合金または新規ラーベス相合金の合成に可能性があると考えられる。遷移金属をベースとしたBCC型合金は、残存水素量の低減と耐久性の向上を図ることにより貯蔵量を4重量%に近づけることが期待できる。
- ・ クリアすべき目標値として重量あたりの貯蔵量が他より重視される傾向にあるが、材料の社会への普及を最優先に考えた場合、その値が本当に必須であるかどうか、他の特性に優先すべきかどうかについては、産業界の方々とともに再検討することも必要ではないかと考える。金属系材料は、その構成元素を考えると重量的に不利であるのは否めないが、高い体積密度、利用しやすい反応温度やオンボードで速やかに再充填可能な点など、実用化に適したいくつもの性質を備えており、これらを活かした形で重量密度の向上の可能性を図る方向で材料開発を進めるのが望ましいのではないだろうか。



## 2.2 研究開発項目②「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

### 【研究開発の概要】

軽元素系水素化物 ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NH}$  等)の質量水素密度は 4~20mass%と水素吸蔵合金(1~3mass%)に比べ大きく、圧縮水素を用いた高压水素貯蔵システムに比べコンパクト化、軽量化をはかることが可能である。しかし、これらの物質の水素吸蔵・放出速度(動力学特性)、反応温度(熱力学的安定性)は実用的な水素貯蔵材料 ( $-\Delta H: 20\sim 30\text{kJ/molH}_2$ 程度、室温付近での水素吸蔵・放出)として不十分である。このような特性は従来の軽元素系水素化物のみでは達成できず、触媒や水素化物をナノレベルで複合化したナノ複合材料(図 III.2.2-(1)) によって可能になるものと考えられている。

本研究では機械的粉碎法により、軽元素(Li, B, C, N, Mg, Na)を含む種々のナノ複合材料(アンモニアボラン系複合材料、 $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 複合材料、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 添加  $\text{MgH}_2$ , Metal-C-H, Metal-N-H, Metal-B-H) や水素化物-アンモニア系を作製し、それらの特性評価と構造解析を行った。

その結果、産業界への指針として、アンモニアボラン  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  : 水素量 20mass%)と水素化アルミニウム ( $\text{AlH}_3$  : 水素量 10mass%)にナノ複合化の手法を用いた性能改良が挙げられた。この指針によりシステムとして 7.5mass%以上の材料が開発され、燃料電池自動車への搭載が検討される。(TEM)用加熱型環境セルを世界に先駆けて開発し、非金属系水素貯蔵材料のその場観察を行った。その場観察技術は、高性能二次電池開発者が電池反応を観察するために活用できる。

### 【中間目標】

ナノ複合水素貯蔵材料の反応機構解明のための指針を得るとともに、電子状態や構造安定性を解明する。

### 【最終目標】

非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

### 【本研究開発の構成】

上記目標を達成するために、主に以下項目の研究開発に重点を置いて実施した。

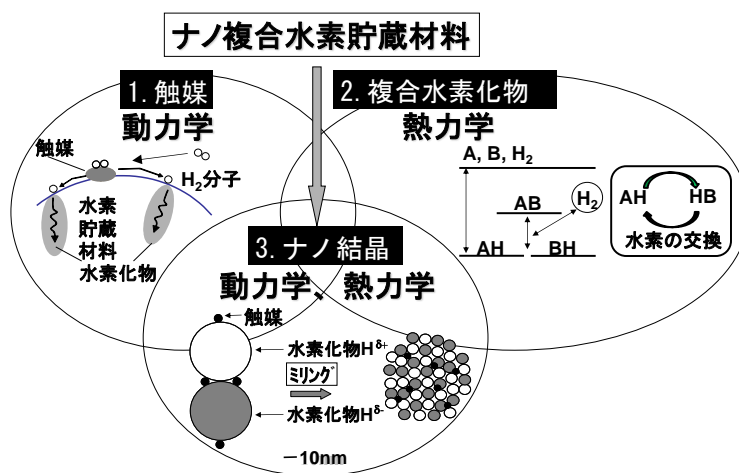


図 III.2.2-(1) ナノ複合水素貯蔵材料の概念図

- ・ ナノ複合水素貯蔵材料の創製、解析とその場分析
- ・ その場電子顕微鏡観察による反応機構解析
- ・ 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の創製と反応機構解析

## 【成果の概要】

### 2.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析

(広島大学 先進機能物質研究センター)

- (1) 水素貯蔵量が最大(20mass%)のアンモニアボランの分解特性を解析した。アンモニアボラン( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )の熱分解による水素放出時に、ボラジン、ジボラン、アンモニアが不純物ガスとして放出することを確認した。また、水素放出時に発泡が起こり、80-90%の重量減少を示した。
- (2) アンモニアボランに過剰のアルカリ金属水素化物 ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ) (水素化物/アンモニアボラン :  $>1\text{mol/mol}$ ) をナノ複合化させて、種々の水素化物-金属アミドボランナノ複合材料を作製した。この材料はアンモニアボランや金属アミドボランに比べ、水素放出時に不純物ガス発生と発泡が抑制されることがわかった。さらに、水素化物-アンモニアボラン複合材料では金属アミドボラン生成時に発生する水素も利用可能となり、 $70^\circ\text{C}$ 以下で 10mass%以上の水素放出が示唆された。
- (3) 室温で水素を放出する水素化物—アンモニアシステムの水素放出特性を解析した。アンモニアとの反応性は  $\text{LiH} < \text{NaH} < \text{KH}$  の順に大きくなった。水素化物-金属アミドボラン複合材料において、水素化物と不純物アンモニアが反応して水素に変換され、アンモニアの放出抑制が示唆された。
- (4)  $\text{NaNH}_2\text{BH}_3$  熱分解生成物の  $^{11}\text{B}$  と  $^{23}\text{Na}$  MAS NMR スペクトルから、水素放出に伴って  $\text{NaH}$  と 3 配位の  $\text{B}$  ( $\text{BN}$ ) が生成することを見出した。カリウムアミドボラン( $\text{KNH}_2\text{BH}_3$ )の  $^{39}\text{K}$  NMR 測定からは、ナトリウムアミドボラン( $\text{NaNH}_2\text{BH}_3$ )の時と同様、水素放出( $74^\circ\text{C}$ )に伴って水素化物 ( $\text{KH}$ ) 生成が明らかとなった。
- (5) ヒドラジンとアンモニアを用い、水素化  $\text{BN}$  からアンモニアボランが生成することを見出した (ロスアラモス国立研究所との共同研究)。
- (6)  $\text{MgD}_2$  と  $\text{LiBH}_4$  (モル比 1:2)の複合材料を加熱すると固相で重水素と軽水素の交換が起こることを赤外分光分析で見出した。また、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  をドーピングした  $\text{MgH}_2$  は  $200^\circ\text{C}$ 付近で水素を放出するが、 $\text{LiBH}_4$  との複合化後、構造は変化せず水素放出温度は  $300^\circ\text{C}$ 以上に上昇した。水素化物のナノ複合化により、生成熱を変えずにエントロピーが制御できることを見出した。

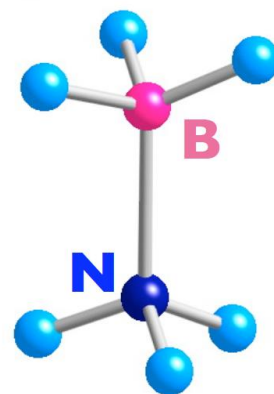


図 III 2.2-(2) アンモニアボランの分子構造

## 2.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析

(北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料科学研究室)

- (1) 触媒が添加された水素化マグネシウムの脱水素化反応を、超高圧電子顕微鏡を用いてその場観察した。脱水素化反応の進行が触媒と母材の接触面から開始する様子が捉えられた。この結果をもとに、脱水素化反応の際に水素がマグネシウム相を自由に拡散することで脱水素化反応が進行する反応モデルを提唱した。
- (2)  $\text{Li}_2\text{NH}$  は水素貯蔵量が 6.5mass% と高いことから注目されているが、その水素化機構は明らかではない。本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、 $\text{Li}_2\text{NH}$  の水素化途中における各固相の位置関係および生成物の成長過程を観察し、反応メカニズムの解明を行った。 $\text{Li}_2\text{NH}$  の水素化は  $\text{Li}_2\text{NH}$  の Li と  $\text{H}_2$  の H の交換で反応が進み、 $\text{LiNH}_2$  が  $\text{Li}_2\text{NH}/\text{LiNH}_2$  界面、 $\text{LiH}$  が  $\text{LiNH}_2$  の表面で生成することを確認した。また、 $\text{LiH}$  は反応率の増加とともに数百 nm の  $\text{LiH}$  粒子の個数を増やし、 $\text{LiNH}_2$  は微結晶として生成することが明らかとなった。
- (3)  $\text{AlH}_3$  の透過電子顕微鏡観察を行った。粒子表面に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が観察された。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚は 7 ~ 8 nm であった。

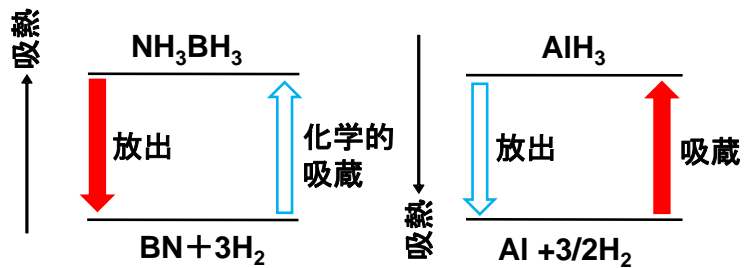
## 2.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の作製と反応機構解析

(上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)

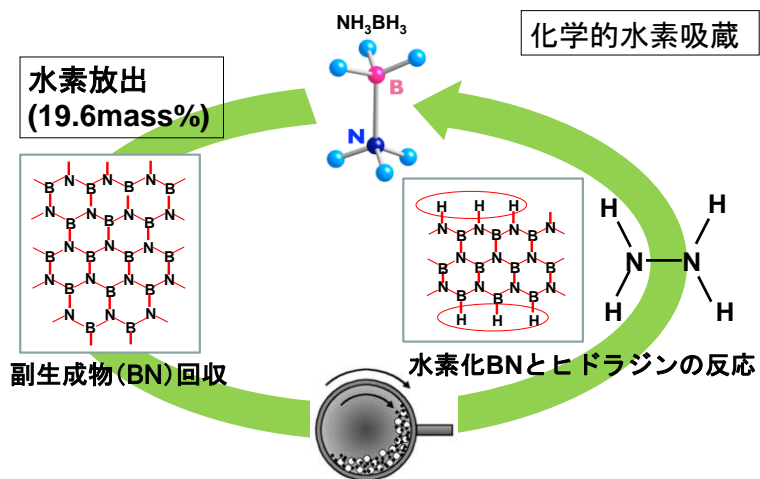
- (1) アンモニアボランを電気分解すると両極から水素が発生し、+の水素 (プロトン) と-の水素 (ヒドリド) が含まれていることが確認された。
- (2) 有機溶媒中での電解チャージ技術を構築し、この技術が安定な水素化物から不安定な水素化物を作製する有効な手法であることを見出した。
- (3) 水溶液中の電解チャージで Al 中に最大 118mass ppm (0.0118mass%) の水素が吸蔵された。

## ○非金属系水素貯蔵材料の設計指針

- (1) 種々の非金属系水素貯蔵材料を解析した結果、固体水素貯蔵材料として、アンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$  : 水素量 20mass%) と水素化アルミニウム ( $\text{AlH}_3$  : 水素量 10mass%) が 2030 年の NEDO の目標値 (システムとして 7.5mass% 以上) を満足できる有力候補として提案する。これらの材料は水素貯蔵量が多く、米国エネルギー省傘下の国立研究所 (ロスアラモス国立研究所、ブルックヘブン国立研究所、サバンナリバー国立研究所) でも積極的に研究開発が進められている。尚、その他の固体状非金属系水素貯蔵材料では 2030 年の NEDO 目標値を満足するのは困難と考える。当材料は上記のとおり非常に高い水素貯蔵能を有する一方、水素放出温度が高いこと、水素の再吸放出が困難であることが課題として挙げられる。



図Ⅲ.2.2-(3) アンモニアボランと水素化アルミニウムの水素貯蔵サイクル



図Ⅲ.2.2-(4) アンモニアボランの再生反応プロセス

- (2) アンモニアボラン、水素化アルミニウムの水素貯蔵サイクルを 図Ⅲ.2.2-(3) に、アンモニアボランの再生反応プロセスを 図Ⅲ.2.2-(4) に示す。熱力学 (構造安定性) 改良方法、改善効果として以下の項目が挙げられる。
- ① アンモニアボランに種々の水素化物 ( $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$  等) を複合化させ、中間生成物の生成による構造安定性制御、不純物ガス (ボラジン、ジボラン、アンモニア) の発生抑制
  - ② 水素化アルミニウムに種々の水素化物 ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  等) を複合化させ、生成熱は一定のまま ( $-6.6\text{kJ/molH}_2$ )、水素交換に基づくエントロピー増大による構造および熱力学的安定化 (水素放出時のエントロピー変化:  $100\text{ J/molH}_2\text{K} \rightarrow 60\text{ J/molH}_2\text{K}$ 、水素吸蔵・放出圧力の低下:  $1000\text{MPa} \rightarrow 10\text{MPa}$ )  
現状での具体的成果: 水素放出温度を解析することで、 $\text{MgH}_2$  から水素放出時のエントロピー変化は  $130\text{J/molH}_2\text{K}$ ,  $\text{MgH}_2$  - $\text{LiBH}_4$  複合材料から水素放出する際のエントロピー変化

は  $100\text{J/molH}_2\text{K}$  以下と推定され、複合材料中では水素のエントロピーが大きくなることが示唆された。参考文献 L. Zeng, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Kojima, "Superior Hydrogen Exchange Effect in  $\text{MgH}_2\text{-LiBH}_4$  System", J. Phys. Chem. C, 114, 13132, (2010)

- (3) アンモニアボラン、水素化アルミニウムの動力学（反応速度）改良方法、改善効果として以下の項目が挙げられる。
- ① 表面酸化物を取り除いた活性な表面を導入して反応性向上
  - ② 複合水素化物の結晶子サイズを小さくして、大きな歪み（格子欠陥、空孔、転位）を導入し、原子移動速度を加速
  - ③ 高活性触媒（金属酸化物:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 金属塩化物:  $\text{TiCl}_3$  等）を添加して活性化エネルギー低減
  - ④ 触媒のナノサイズ化による電子移動速度加速
- (4) アンモニアボランから水素放出後に得られる副生成物（BN）の化学的水素吸蔵方法として以下の項目が挙げられる。
- ① アンモニア中でヒドラジンと副生成物（BN）を反応させ、アンモニアボランに再生  
上記（2）～（4）により改良を行うことで、アンモニアボラン、水素化アルミニウムは再吸蔵、が可能となる。

## 【これまでの成果】

### 2.2.1 ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析

(広島大学 先進機能物質研究センター)

広島大学の実験研究グループは、ナノ複合水素貯蔵材料を作製するための極限反応技術確立した。この技術を用いて、軽元素(Li, B, C, N, Mg, Na)を含む種々のナノ複合材料(アンモニアボラン系複合材料、 $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ 複合材料、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 添加 $\text{MgH}_2$ 、金属-炭素-水素複合材料、金属-窒素-水素複合材料、金属-ホウ素-水素複合材料や水素化物-アンモニア系)を作製した。走査型電子顕微鏡、in situ光学顕微鏡、核磁気共鳴分光分析、X線光電子分光分析、X線吸収分析、赤外分光分析、熱分析法やX線回折法等を活用して構造を解析した。また、リチウムアミド単結晶の作製に成功し、この単結晶を用いてラマン分光分析や熱拡散率測定を行った。広島大学の理論グループは、第一原理計算手法により非金属系水素貯蔵材料の動的挙動、電子状態や構造安定性について計算をした。平成22年度から、広島大学の理論グループは、計算科学グループに移動して、第一原理手法により非金属系水素貯蔵材料(ナノ複合水素貯蔵材料)の動的挙動の解析、電子状態や構造安定性を解明した。平成22年度からロスアラモス国立研究所とアンモニアボラン系ナノ複合水素貯蔵材料に関する共同研究を行った。その結果、ヒドラジンと、水素化窒化ホウ素反応させることにより、アンモニアボランが生成することを見出した。

#### 2.2.1.1 極限反応技術確立とナノ複合水素貯蔵材料の作製

種々の高圧ガス雰囲気下(30MPa)での粉碎が可能な振動型ミリング装置、種々の低温ガス雰囲気下(-196°Cでの粉碎が可能な環境制御型ミリング装置)を導入した。これらの装置に使用できる試料容器を設計・開発して、複合化技術確立した。真空下での成膜が可能なスパッタリング装置を導入し、純良な表面を維持するために、不活性ガス精製装置システムを備えたグローブボックス内に設置し、水素化物の薄膜を作成した。

##### ① 触媒添加水素化マグネシウムの作製

水素化マグネシウム $\text{MgH}_2$ に五酸化ニオブ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を1mol%添加し、遊星型ボールミリング装置を用いて、1MPaの水素圧下で20時間のミリング処理を施した。得られた試料を220°C、真空下で12時間脱水素化処理し、Mg系ナノ複合水素貯蔵材料を作製した。

##### ② 活性化アルカリ金属水素化物の作製

カリウムKを反応セルに充填し、真空引きした後、 $\text{H}_2$ ガス500kPaを導入してバルブを閉め閉鎖系にした。反応セルの下部をヒーターにより650°Cまで昇温し、上部を冷却しながら24時間保持した。その後、室温まで自然冷却し水素化カリウムKHを合成した。類似の条件で水素化リチウムLiH、水素化ナトリウムNaHについても合成出来ることを確認した。得られた水素化物にミリング処理( $\text{H}_2$ 雰囲気1MPa, 10時間)を施すことで活性化ナノ水素化物を作製した。

##### ③ 水素化グラファイト-水素化リチウム複合材料

1MPaの水素雰囲気下でグラファイトのミリング処理により、水素化グラファイトを合成した。さらに、遊星型ボールミリング装置を用いて1MPaの水素雰囲気下で、水素化グ

ラファイトと水素化リチウムをミリング処理することで、水素化グラファイト-水素化リチウムを2:1の比率で複合化した試料を作製した。

#### ④リチウム-炭素複合材料の構造評価

リチウム金属とグラファイトの原子比が1:2になるように計900mg秤量し、ジルコニア製ボール20個とともにクロム鋼製容器に入れ、遊星型ボールミリング装置を用いて、アルゴン雰囲気下で3時間機械粉碎処理することによって行った。

#### ⑤鉄-炭素-水素系複合材料の作製

鉄-炭素-水素系ナノ複合材料は、Stream Chemicals社製の高純度グラファイト(99.999%)を、鋼鉄製のボールを用い、遊星型ミリング装置で1MPaの水素雰囲気下にて所定の時間ミリング処理を行い作製した。比較用として、ジルコニア製ボールを用いて同じ条件下で試料を作製した。

#### ⑥マグネシウム-炭素複合材料の作製

マグネシウム(Mg)と複合化する炭素物質として、市販品高純度グラファイト(G)、1MPaの水素、及びアルゴン(Ar)雰囲気下で遊星型ミリング装置を用いて8時間ミリング処理したグラファイト(それぞれHG, AG)を用意した。これら3種類のグラファイトとMgを、遊星型ミリング装置を用いAr雰囲気下で3時間ミリング処理を行いMg-C複合物質(Mg-G, Mg-HG, Mg-AG)を作製した。

#### ⑦金属アルミニウムアミドの合成

LiHとアルミニウム(Al)をモル比1:1で混合した。この混合粉末をミリング容器に入れて密閉後、ドライアイス/エタノール混合液を用いて容器を冷却しながらアンモニア(NH<sub>3</sub>)ガスを導入し液化させた。その後、液体NH<sub>3</sub>下で混合粉末に対して振動型ミリング装置で8時間のミリング処理を施した後に、1週間保持することで高純度なリチウムアルミニウムアミド(LiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)試料を作製した。同様に、水素化ホウ素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)とAl、KとAl、MgとAl、CaH<sub>2</sub>とAlについてもそれぞれモル比1:1、1:1、1:2、1:2で混合し、上述の合成手法を用いることでそれぞれナトリウムアルミニウムアミド(NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、カリウムアルミニウムアミド(KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>)、マグネシウムアルミニウムアミド(Mg[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)、及びカルシウムアルミニウムアミド(Ca[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)を作製することに成功した。また、これらの試料の合成の過程で<sup>15</sup>N同位体濃集試料の合成技術を確立した。

#### ⑧水素化カルシウム-ホウ化カルシウム複合材料の作製

水素化カルシウム(CaH<sub>2</sub>)、ホウ化カルシウム(CaB<sub>6</sub>)をモル比2:1で混合し、振動型ミリング装置を用いて、種々の条件(室温~300°C, 10~160時間, 水素圧力6~15MPa)で複合化処理した。

#### ⑨重水素化マグネシウム-リチウムボロハイドライド複合材料の作製

重水素化マグネシウム(MgD<sub>2</sub>)はMg粉末を1MPaのD<sub>2</sub>雰囲気下、室温で20時間ミリング処理して合成した。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1mol%)をドーブした MgH<sub>2</sub>/MgD<sub>2</sub> は、MgH<sub>2</sub>/MgD<sub>2</sub> と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物を1MPaのH<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>雰囲気下、室温で20時間ミリングすることで作製した。MgD<sub>2</sub>とLiBH<sub>4</sub>をモル比1:2で混合し、1気圧のAr雰囲気下、2時間ミリングして複合化した。同様に、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1mol%)をドーブした MgH<sub>2</sub>/MgD<sub>2</sub>とLiBH<sub>4</sub>をモル比1:2で混合し、1気圧のAr雰囲気下、2時間ミリングして複合化した。

## ⑩金属水素化物-アンモニアボラン複合材料の作製

LiH、NaHをアンモニアボラン $\text{NH}_3\text{BH}_3$ と1:1~1:3、NaH/LiH/ABを1/0.5/1のモル比で秤量したものを、遊星型ミリング装置(Fritsch, P7)を用い、1MPaの水素雰囲気下で1時間ミリング処理によって混合することで水素化物-金属アミドボラン(MH-M $\text{NH}_2\text{BH}_3$ , MH:水素化物)複合材料あるいは金属アミドボランM $\text{NH}_2\text{BH}_3$  (M=Li, Na)を作製した。また、金属アミドボランが生じる反応を抑制するために1:1モル比で液体窒素環境下での混合も行った。

MgH<sub>2</sub>とCaH<sub>2</sub>それぞれをアンモニアボランと1:1のモル比となるように秤量した後、遊星型ミリング装置を用い、0.1MPaのAr雰囲気下で10時間ミリング処理することでMH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>複合材料を作製した。

## ⑪金属水素化物薄膜の作製

LiHとNH<sub>3</sub>の反応におけるLiH表面及び内部への、窒素原子の拡散を定量的に評価するため、LiHを含む薄膜試料の合成技術を確認した。試料は全て高純度アルゴン雰囲気または高真空中で取り扱い、リチウムLiを出発物質として焼結体を作製し、マグネトロンスパッタ法を用いて水晶振動子微少天秤(QCM)の金電極上にLi薄膜の成膜を行った。このLi薄膜の成膜量は高周波誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法を用いて定量し、その結果をもとに膜厚を算出した。続いて、作製したLi薄膜に対し所定の時間H<sub>2</sub>ガスを反応させ、LiHの薄膜を作製した。

## ⑫金属アミドの作製

LiH、KH及びKHを5mol%添加したLiHを、それぞれ遊星型ミリング装置を用い1MPa水素雰囲気下で2時間機械粉碎処理することで活性化させ、NH<sub>3</sub>ガスとの反応により金属アミドMNH<sub>2</sub>を合成した。また、3LiH/KH混合粉末試料とNH<sub>3</sub>ガスを反応させることで、Li<sub>3</sub>K(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>三元系アミドの単相を合成した。

## ⑬水素化BNの合成と水素化BN-ヒドラジンの反応

窒化ホウ素(BN)の水素化は次の方法で実施した。不純物Feの効果を除くために、水素化試料(BNH<sub>x</sub>)はZrO<sub>2</sub>ボールを使い、水素化雰囲気中でhBNをミリングすることで作製した。さらに、BNH<sub>x</sub>とヒドラジンのアンモニア溶液(ヒドラジンは水素移動剤)を1週間反応させ、アンモニアボラン生成の可能性を検討した。

## ⑭リチウムヒドラジドの合成とリチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料の作製

n-ブチルリチウムのヘキサン溶液をエーテル中の無水ヒドラジンに室温で加えた。30分後、白色のリチウムヒドラジド(LiNHNH<sub>2</sub>)が得られた。エーテルで洗浄後、ロータリーポンプで溶媒を除いて、リチウムヒドラジドを乾燥させた。乳鉢を用い、LiNHNH<sub>2</sub>とLiHを1:5のモル比で5分間混合することで、LiNHNH<sub>2</sub>-LiH複合材料を作製した。

### 2.2.1.2 ナノ複合水素貯蔵材料の解析

#### ①固体NMR分析技術の確立及び標準試料測定によるデータベースの作製

600MHz核磁気共鳴分光分析(NMR)装置に固体MAS NMR用プローブ(CP-MAS用:<sup>1</sup>H-X, X=<sup>1</sup>B, <sup>15</sup>N, <sup>23</sup>Na, <sup>27</sup>Al核使用可, 中周波数MQ-MAS用:<sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>27</sup>Al, <sup>45</sup>Sc核使用可, 低周波数MQ-MAS用:<sup>14</sup>N, <sup>25</sup>Mg, <sup>35</sup>Cl, <sup>43</sup>Ca, <sup>47</sup>Ti核使用可)を導入した。比較検討用として種々の化合

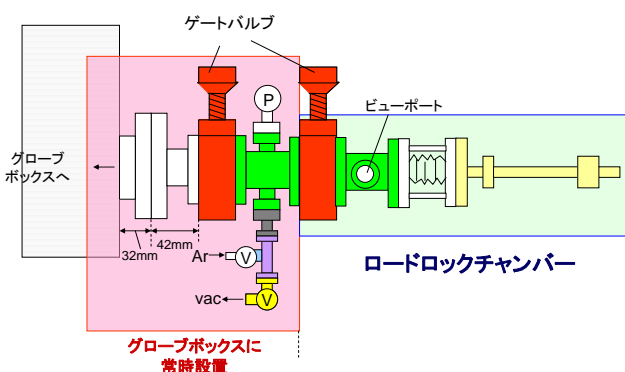


物のNMR測定を行い、データベース化をはかった。注目した核は、 $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ であり、それぞれ、 $^7\text{Li}$ 核については、 $\text{LiH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ ,  $^{11}\text{B}$ 核については、 $\text{B}$ ,  $\text{h-BN}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{AlB}_2$ ,  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\cdot 2\text{THF}$ ,  $^{23}\text{Na}$ 核については、 $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{NaH}$ ,  $^{27}\text{Al}$ 核については、 $\text{AlB}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{h-AlN}$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ ,  $\text{KAlH}_4$ ,  $^{45}\text{Sc}$ 核については、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ScCl}_3$ を測定した。これらのデータは、以下の解析で活用した。

## ②イオンビーム分析及びSTM分析用大気非接触チャンバの設計・導入等

空気や水に非接触で分析するために、イオンビーム分析用超高真空チャンバ、トンネル顕微鏡(STM)用イオン銃を導入した。また、イオンビーム分析用、トンネル顕微鏡(STM)用、X線光電子分光分析(XPS)用共通試料搬送ツールを設計・開発した(図III.2.2-5)。

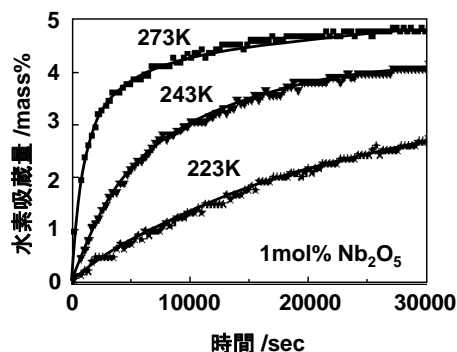
非金属系水素貯蔵材料の基本物性である熱拡散率を評価するために、熱拡散率測定装置を導入した。試料調製用にグローブボックス用精製循環器を設置した。



図III.2.2-(5) 試料搬送ツールの概念図

## ③触媒添加水素化マグネシウムの熱化学特性の解析

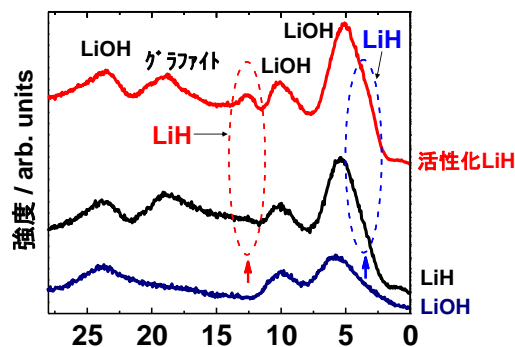
Mg系ナノ複合材料( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :1mol%)は $-50^\circ\text{C}$ でも水素を吸蔵することを見出した(図III.2.2-(6))。その水素吸蔵における活性化エネルギー $E_{\text{abs}}(\text{H}_2)$ は約40 kJ/molという結果が得られた。一方、放出過程の活性化エネルギーは $E_{\text{des}}(\text{H}_2) \sim 70$  kJ/molであり、大きく変化した。この結果は、従来考えられていた $E_{\text{des}} = \Delta H (76\text{kJ/molH}_2) + E_{\text{abs}}$ の仮定が破綻しており、水素放出と吸蔵の律速段階をそれぞれ独立に考察すべきことを示唆している。



図III.2.2-(6) Mg系ナノ複合材料の低温水素吸蔵

## ④アルカリ水素化合物の表面分析

上記の試料搬送ツールを用いて、 $\text{LiH}$ 等の活性ナリチウム化合物のXPS測定に成功した(図III.2.2-(7))。市販の $\text{LiH}$ は、X線回折では、確かに $\text{LiH}$ のプロファイルを示すが、リチウム水酸化物 $\text{LiOH}$ とほぼ同じXPSスペクトルを有することが判った。ミリング処理によって活性化したナノ $\text{LiH}$ において、水素化物由来の2本のピーク(4.5, 12.5eV)を観測した。入射エネルギーの異なる測定で、高エネルギーのとき、 $\text{LiOH}$ の成分と比較して $\text{LiH}$ の割合が増大した。以上の結果は、

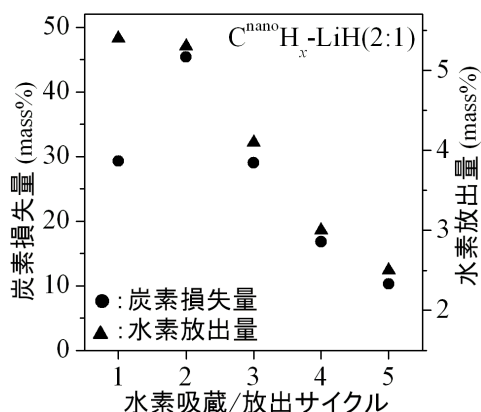


図III.2.2-(7) 活性化 $\text{LiH}$ と $\text{LiH}$ の光電子分光(XPS)スペクトル

LiH表面にLiOH層が存在すること、ミリング処理によってこのLiOH層が剥がれることでLiHの新鮮な表面が出現することを示唆する。一方、X線回折の結果からは、ミリング処理後の結晶子のサイズが、70.4nmから27.8nmに減少し、歪が0.2%から0.34%に上昇していることが示唆された。室温で水素を放出するLiHとNH<sub>3</sub>の反応性はミリングによって向上するが、その原因として、LiH清浄表面の出現と結晶子サイズの減少および歪の増加が複合的に効いているのではないかと結論付けられた。

### ⑤水素化グラファイト-水素化リチウムのガス吸放出特性解析

水素化グラファイト(C<sup>nano</sup>H<sub>x</sub>)と水素化リチウム(LiH)を複合化したLi-C-H系物質の水素貯蔵機構を明らかとするため、脱/再水素化(サイクル)処理に伴う、炭化水素の放出量及び水素吸蔵/放出特性の変化を調査した。水素化グラファイト-水素化リチウム(2:1)複合試料を、350°Cでサイクル処理を数回施した。ガスクロマトグラフ分析を用い放出された炭化水素量を評価した。炭素の損失量はサイクル初期では増加するが、3サイクル以降は減少傾向を示した。さらに、水素放出量も、炭素損失量の変化と同様に3サイクル目から減少することがわかった(図III.2.2-(8))。



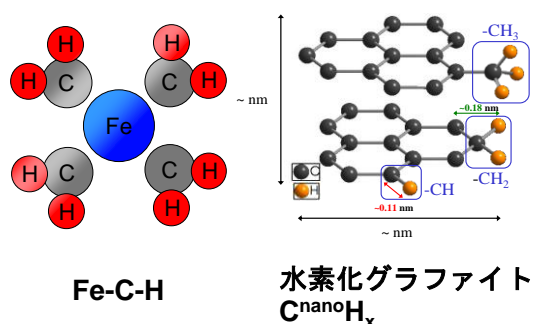
図III.2.2-(8) 炭素の損失量及び放出水素量の変化

### ⑥リチウム-炭素複合材料の構造評価

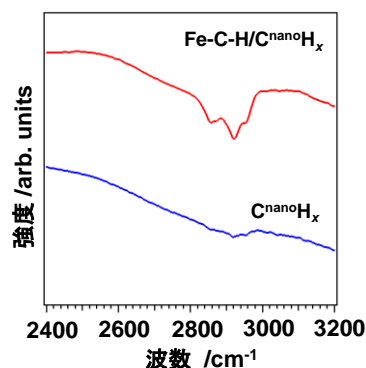
リチウム金属と高純度グラファイトから合成した化合物の粉末X線回折測定の結果から、層間化合物に起因するピークが確認された。水素雰囲気での熱処理により、この層間化合物はグラファイトへと変化し、さらにLiHが生成することが確認された。この結果は、リチウム-炭素層間化合物が水素化される際に、Li原子が脱離したことを示唆している。

### ⑦鉄-炭素-水素系複合材料(Fe-C-H)の構造評価

機械的粉碎法(ミリング)によりグラファイトに吸蔵する水素量はZrO<sub>2</sub>ボールを使っ



図III.2.2-(9) Fe-C-H と水素化グラファイトの構造モデル



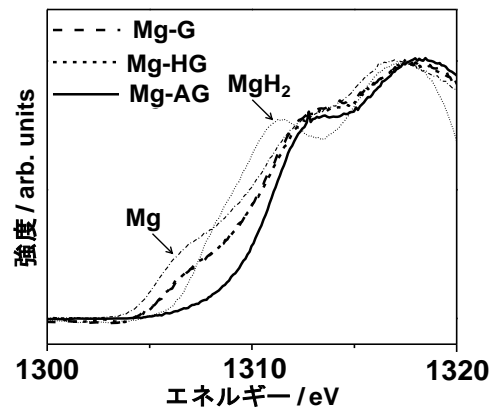
図III.2.2-(10) Fe-C-H/C<sup>nano</sup>H<sub>x</sub>及びC<sup>nano</sup>H<sub>x</sub>の赤外吸収スペクトル

た場合、水素化グラファイト( $C^{\text{nano}}H_x$ )生成により4mass%となる(図III.2.2-(9))。一方、Feボールでは7mass%と増加する。Feボールを使った場合の水素貯蔵量の増加(3mass%)は鉄-炭素-水素系複合材料(Fe-C-H)の生成に基づく(図III.2.2-(9))。Fe/Cを1と仮定して、水素貯蔵量H/(Fe-C-H)を計算すると13mass%となった。また、Fe-C-Hの熱脱離質量スペクトルにより、水素の放出ピーク温度は450°Cになり、 $C^{\text{nano}}H_x$ (720°C)に比べ低下することがわかった。

Fe-C-Hの水素吸蔵/放出特性について調査を行った。図III.2.2-(10)にFe-C-H/ $C^{\text{nano}}H_x$ 混合物と $C^{\text{nano}}H_x$ の赤外吸収スペクトルを示す。この結果から、Fe-C-H/ $C^{\text{nano}}H_x$ 混合物の方が2800~3000 $\text{cm}^{-1}$ 付近に観測される $-CH_2$ 、 $-CH_3$ に由来する吸収が大きいことが分かった。また、この吸収ピークは水素放出に伴い消失した。以上の結果から、Fe-C-Hサイトの水素は、 $-CH_2$ 、 $-CH_3$ のような炭化水素基として吸蔵されており、吸蔵された水素が昇温によるカーバイドの生成に伴い放出されると考えられる。

### ⑧マグネシウム-炭素複合材料の構造解析と熱分析

ミリング処理したグラファイトのうち、結晶性が一番低いAG(アルゴン雰囲気でもリングしたグラファイト)を用いて作製したMg-C複合材料において、アモルファス状のMg-C化合物が生成していることが示唆された。このアモルファスMg-Cは3MPa水素圧下において約400°Cで水素を吸蔵し、 $MgH_2$ と $C^{\text{nano}}H_x$ (多量の水素をエッジ部に化学結合状態として保持するナノ構造の炭素)を生成することが明らかとなった。また、水素化したMg-AG試料は、昇温に伴い、 $MgH_2$ の分解及びMgと $C^{\text{nano}}H_x$ の反応が進行して、二段階の水素放出反応が進行することが示唆された。より詳細に解析を進めるため、各Mg-C複合物質のMg K端X線吸収端



図III.2.2-(11) Mg-C 複合材料の XANES プロファイル(Mg K-edge)

構造(XANES)測定を行った(図III.2.2-(11))。Mg-G、Mg-HGのスペクトルは、MgとMg-AGのスペクトルの重ね合わせで表現できると考えられるため、これらの試料はMgとMg-AGの混相状態であると推測される。Mg-AGのスペクトルは、Mgや $MgH_2$ 等とは異なることから、Mg-C化合物の生成が示唆された。また、X線全散乱測定の結果から求めた二体分布相関関数(PDF)により、Mg-AGと $Mg_2C_3$ のデータでは3.3Å付近のピークを確認できるが、これは $Mg_2C_3$ の構造から幾何学的に求めたMg-Mg結合間距離の値とほぼ同じ位置にある。従って、Mg-AGの場合に生成した化合物は、 $Mg_2C_3$ の結合状態に近いと考えられる。

3MPa水素雰囲気において測定した示差走査熱量測定(DSC)の結果から、Mg-GとMg-HGでは、200°C付近で発熱のピークが見られたが、Mg-AGでは、より高温の400°C付近に発熱ピークが観測された。これは、Mg-AGの場合にのみ、水素吸蔵過程において高い活性化エネルギーを有する物質が生成されていることを示唆している。

### ⑨金属アルミニウムアミドの構造解析

金属アルミニウムアミド $M[Al(NH_2)_4]_x$ ( $M=Li, Na, K, Mg, Ca; x=1, 2$ )の結晶構造について、

放射光X線回折(SR-XRD)法、赤外(IR)分光法、高分解固体核磁気共鳴(NMR)分光法を用いたキャラクターゼーションを行った。SR-XRDの回折ピークから、LiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>及びNaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>に関しては既報の構造と同じであることが示された。一方で、KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、Mg[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>、Ca[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>の回折パターンに関しては過去に報告がなく、新規物質であることが分かった(図III.2.2-(12))。IR及び<sup>27</sup>Al NMRからも全ての系において生成物が金属アルミニウムアミドであることが示された。

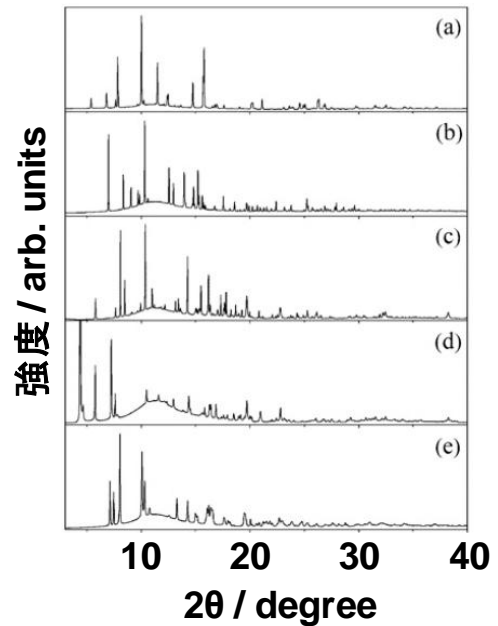
また、LiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>が熱分解過程でアモルファス化することが示されたため、アモルファスLi-Al-N-H相についての詳細な解析を行った。赤外分光ならびに<sup>6</sup>Li、<sup>15</sup>N、<sup>27</sup>Al核に対する多核高分解固体NMR測定の結果から、このアモルファス相はRouxel、Jacobs、Janotらによって提唱されたいずれの分解モデル(AIN, LiNH<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>AlN<sub>2</sub>相)も取らず、しかし一方で400°CまでLiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>結晶と同じくAlN<sub>4</sub>四面体の基本構造ユニットを保持した構造を有することが分かった。さらに、X線全散乱測定から得られた二体分布関数の解析結果から、LiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>中のアミド基(NH<sub>2</sub>)がNH<sub>3</sub>ガスとして放出されることで隣り合うAlN<sub>4</sub>基本ユニットが重合し、結果としてAlN<sub>4</sub>を保持したアモルファスLi-Al-N-H相が形成されることが示された。

#### ⑩水素化カルシウム-ホウ化カルシウム複合化材料の構造解析

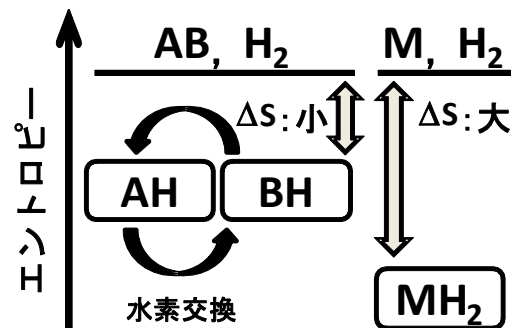
CaH<sub>2</sub>とCaB<sub>6</sub>を室温・水素圧下でミリング処理した複合材料は、赤外分光分析より、B-H結合の生成が認められた。一方、固体NMRの結果からは、ミリングによる水素化処理によって、Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>あるいは中間相と同様のケミカルシフトが観測された。このことから水素化反応が進行していたことが明らかになった。熱分析の結果からは、試料が約3mass%の水素を吸蔵していることが示唆された。

#### ⑪重水素化マグネシウム-リチウムボロハイドライド複合材料の構造評価

MgD<sub>2</sub>とLiBH<sub>4</sub> (モル比1:2)の複合材料を加熱すると固体間での重水素と軽水素の交換が起こることを見出した。その場赤外分光分析は複合物質中のB-D振動モードを検出するのに用いた。その結果、200°C付近の固相状態でB-D振動が確認できた。これは、同位体交換が固相で進行したことを示唆する。Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1mol%)をドープしたMgH<sub>2</sub>は200°C付近で水素を放出す



図III.2.2-(12) 金属アルミニウムアミドの X 線回折強度曲線 (a:LiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,b:NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, c:KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,d:Mg[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, e:Ca[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)



図III.2.2-(13) 複合水素化物中の水素交換によるエントロピーS 増大、エントロピー変化 ΔS の低下、MH<sub>2</sub>: 水素化物

るが、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ をドーブした $\text{MgH}_2$ と $\text{LiBH}_4$ の複合物質では、水素放出温度は $300^\circ\text{C}$ 以上であった。この結果から、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ をドーブした  $\text{MgH}_2$ の分解温度は水素の交換によって抑制されているものと考えられる。水素放出温度を解析することで、 $\text{MgH}_2$ から水素放出時のエントロピー変化は $130\text{J/molH}_2\text{K}$ 、 $\text{MgH}_2$  - $\text{LiBH}_4$ 複合材料から水素放出する際のエントロピー変化は $100\text{J/molH}_2\text{K}$ 以下と推定され、複合材料中では水素のエントロピーが大きくなることが示唆された(図III.2.2-(13))。

### ⑫水素化物-アンモニアボラン複合材料の水素放出特性解析

アンモニアボラン( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ , AB)の熱分解による水素放出時に、ボラジン、ジボラン、アンモニアが不純物ガスとして放出する。また、水素放出に伴って発砲する(図III.2.2-(14))。 $\text{NH}_3\text{BH}_3$ と金属水素化物(LiH,  $\text{MgH}_2$ 等)を機械粉碎(ミリング)させることにより金属アミドボラン $\text{MNH}_2\text{BH}_3$ , MAB, M: Li, Na] が報告された。金属アミドボランの水素放出温度はアンモニアボランに比べ低下するもの



(a) 発泡有り



(b) 発泡無し

図III.2.2-(14)加熱後の試料形状：

(a) AB, LiAB, NaAB, (b) 1.5NaH/AB, NaH/0.5LiH/AB

のの水素放出後に膨張し、副生ガスとしてアンモニアが発生した(図III.2.2-(14))。

アンモニアボランに過剰のアルカリ金属水素化物(LiH, NaH) (水素化物/アンモニアボラン>1)をナノ複合化させて、種々の水素化物-金属アミドボランナノ複合材料を作製した。複合材料の水素放出特性を、熱重量・示差熱・昇温脱離質量数分光法(TG-DTA-MS)、粉末X線回折法(XRD)により調査した。

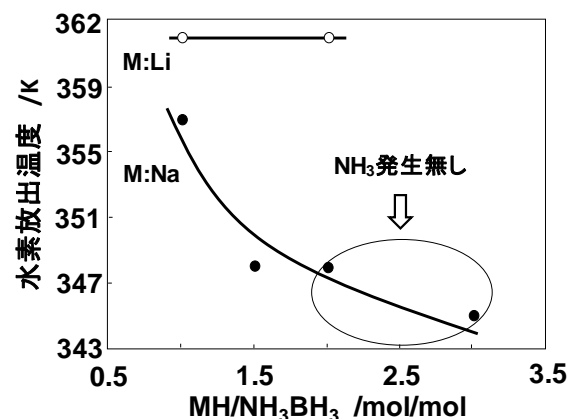
モル比で $\text{NaH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=2\sim 3$ や $\text{NaH}/\text{LiH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1/0.5/1$ で作製したアルカリ金属アミドボラン系複合材料はアルカリ金属アミドボラン( $\text{MNH}_2\text{BH}_3$ ;  $\text{MH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1$ )に比較して水素放出後の発砲が抑制されるという結果を得た(図III.2.2-(14))。

NaHと $\text{NH}_3\text{BH}_3$ の複合材料では、NaHの割合が増加するほど( $\text{NaH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1-3$ )水素放出温度は低下することがわかった(200 $^\circ\text{C}$ 以下での水素放出量: 7.2-2.6mass%, 水素放出温度: 84-72 $^\circ\text{C}$ )。

(図III.2.2-(15))。また、 $\text{NaH}/\text{LiH}/\text{NH}_3\text{BH}_3=1/0.5/1$ の複合材料では水素放出量は6.2mass%、水素放出温度は64 $^\circ\text{C}$ となった。

後述するように、水素化物と不純物アンモニアが反応して水素に変換され、アンモニア等の発生が抑制されたものと考えられる

アルカリ金属の場合、1:1モル比でMH(LiH及びNaH)と $\text{NH}_3\text{BH}_3$ を室温でボールミル処理を行うと、容易にアルカリ金属アミドボラン $\text{MNH}_2\text{BH}_3$ が合成され

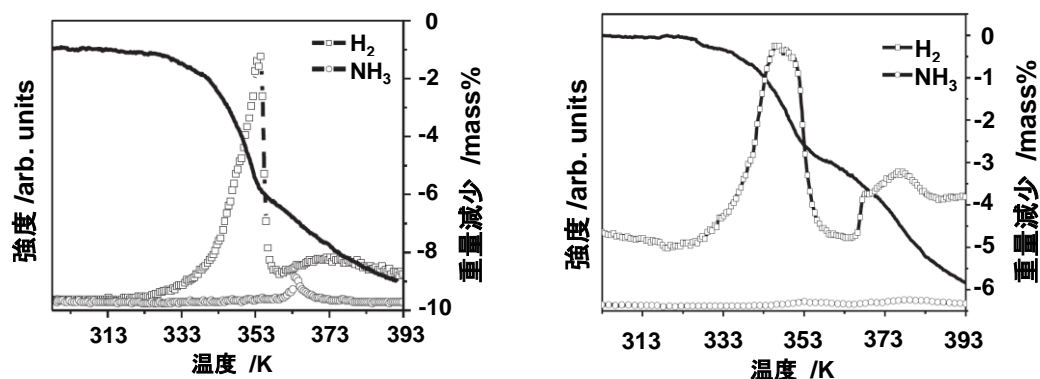


図III.2.2-(15) 水素化物-アンモニアボラン複合体(MH- $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )の水素放出温度と  $\text{MH}/\text{NH}_3\text{BH}_3$  の関係



る。しかし、その際に1モル等量の $H_2$ が失われることになる。この水素を有効利用するために液体窒素環境でMHとアンモニアボランを10分間混合した。XRDの結果からは、MHとアンモニアボランの回折ピークのみが観察され、金属アミドボランのピークは認められなかった。したがって、低温下で混合することで、金属アミドボランが合成される反応が抑制されることが分かった。低温下で混合したNaH/AB複合試料に対して75°Cまで熱重量分析(TG)及び昇温脱離質量数分析(MS)測定を行うと30°C付近から試料の重量減少及びそれに伴う水素放出が確認できた。この際できた試料のNMR測定の結果から、ナトリウムアミドボラン $NaNH_2BH_3$ が生じていることが分かった。さらに、200°CまでTG-MS測定を行うと、ナトリウムアミドボランからの水素放出が始まり、200°Cまでで11.3mass%の水素放出が確認できた。少量のアンモニアが検出されたので、更なる改善が必要ではあるが、アルカリ金属水素化物-アンモニアボラン複合材料は、比較的低温で水素の取り出しが可能で且つ極めて高容量の水素貯蔵複合材料として期待できる。

$MgH_2/AB$ 及び $CaH_2/AB$ 複合材料のTG-MS結果を図III.2.2-(16)に示す。これらの試料のX線回折では、室温でのミリング処理後に出発原料である各水素化物が確認されていることから、アルカリ金属を用いた場合にみられるような金属アミドボランは生成しておらず、複合状態であることが示された。いずれの試料においても、ABより低温である70~80°C付近に水素放出ピークが観測された。また、ABでみられるボラジン等の副生成物はほぼ確認されず、微量な $NH_3$ が観測されただけであり、発泡は抑制された。熱分解に伴う重量減少は、 $MgH_2/AB$ 、 $CaH_2/AB$ でそれぞれ約9mass%、6mass%であり、いずれも高い水素放出量を示した。従って、この複合材料の場合、水素化物とABの相互作用によって、水素放出反応の促進、副生成物の抑制といった水素放出特性の改善が実現していると考えられる。



図III.2.2-(16)  $MgH_2/AB$ (左),  $CaH_2/AB$ (右)のTG-MSプロファイル

### ⑬金属アミドボラン及びアンモニアボランの脱水素化生成物の構造解析

ナトリウムアミドボラン $NaNH_2BH_3$ は、アンモニアボランよりも低温でかつ速やかに水素を放出するため、ジボランやアンモニア等の副生成ガスの放出が抑制されることが報告されている。しかし、水素放出に伴い高分子化(アモルファス化)するため、その反応機構の詳細については明らかになっていない。そこで、ナトリウムアミドボランの水素放出機構を明らかにするため、熱分析及び $^{11}B$ 、 $^{23}Na$ 核の固体NMR測定を用いた分析を行った。図III.2.2-(17)にナトリウ

ムアミドボランの $^{11}\text{B}$ 核MAS NMRスペクトルの温度変化を示す。ナトリウムアミドボラン中の $[\text{NBH}_3]$ 化学種に由来する $-22.9$  ppm付近の化学シフトは、水素放出に伴いブロードニングすることが示された。また、 $79^\circ\text{C}$ 付近から出現する $25$  ppmの化学シフトは、3配位のBに帰属され、ベンゼン構造を有するh-BN中のB( $[\text{BN}_3]$ )、或いはポリボラジレン中のB( $[\text{N}_2\text{BH}]$ )に由来し、分解生成物が高分子化していることが示された。アンモニアボランの分解過程では、ポリアミノボラン(PAB)、ポリイミノボラン(PIB)という状態を経て、六方晶BN(h-BN)が最終的に生成する。一方、ナトリウムアミドボランの場合、PABの状態を経ず、直接PIBやh-BNに類似した状態へと直接変化する。つまり、PABのような状態を経由しないことが、副生成物の抑制に寄与していると考えられる。また、 $^{23}\text{Na}$ 核のNMR測定からは、水素放出に伴いNaHが生成することが示唆された。室温においては、NaHはアンモニアボランと反応し、より安定なナトリウムアミドボランへと変化するが、昇温過程において、NaHが再度安定相として析出するという興味深い結果が得られた。また、以上の結果を定量解析することで、新しい脱水素化メカニズムを提案した。

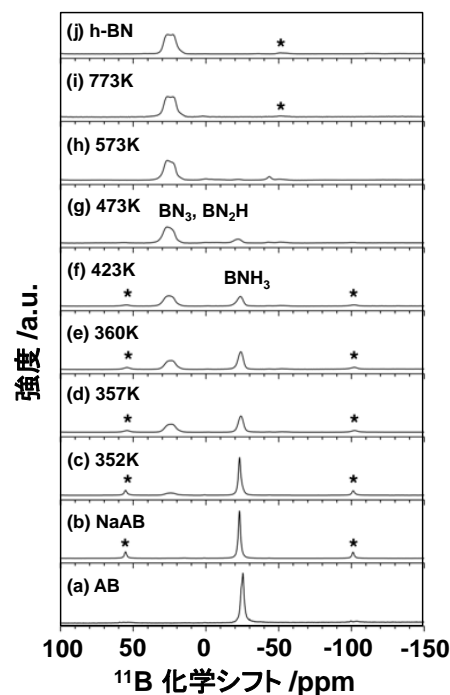


図 III.2.2-(17) NaAB の  $^{11}\text{B}$  MAS NMR スペクトルの温度変化  
\*:サイドバンド

同様に、リチウムアミドボラン及びカリウムアミドボランの熱分解生成物の $^{11}\text{B}$  NMRによる構造解析も行った。その結果、これらのアルカリ金属の金属アミドボランではすべて似たメカニズムで水素の放出が起こることが分かった。さらに比較のために、アンモニアボランのNMR解析も行ったところ、上記のPAB構造中のホウ素は複雑で多様な環境にあることが分かった。

#### ⑭金属水素化物-アンモニア複合系の解析

アルカリ金属水素化物と  $\text{NH}_3$  は発熱反応により室温で水素を放出した。また、反応生成物である金属アミドを、水素気流中で処理することにより、 $300^\circ\text{C}$  以下で水素化物と  $\text{NH}_3$  を再生可能であることが明らかとなった。室温で水素を放出する水素化物とアンモニアとの反応性は  $\text{LiH} < \text{NaH} < \text{KH}$  の順に大きくなった。また、液体  $\text{NH}_3$  と水素化物  $\text{MH}$  を反応させることにより、短時間で  $10\text{MPa}$  以上の高圧水素が製造可能であることが実証された。また、この水素生成反応は、 $0^\circ\text{C}$  以下でも進行し得ることが確認された。従って、アルカリ金属水素化物- $\text{NH}_3$  系は比較的低温で可逆的に水素の吸蔵/放出を制御できると言える。

質量水素密度の高いLi系では、Na、K系に比べ反応速度が遅いことが課題してあげられる。そこで、Li系の水素放出特性を改善するため、反応速度が劇

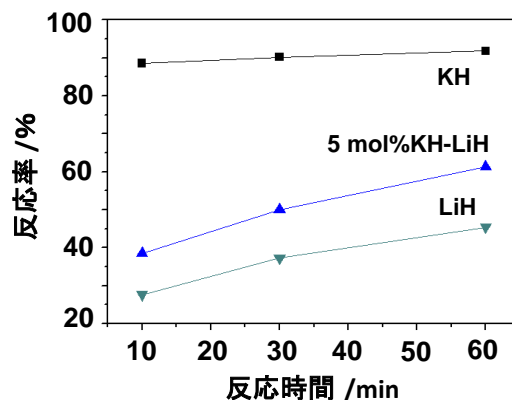


図 III.2.2-(18)  $100^\circ\text{C}$ における水素化物- $\text{NH}_3$ 系の水素生成プロファイル

的に速い KH を LiH に少量添加した試料を作製しその特性を調査した。LiH、KH、及び KH 添加 LiH の 100°C における水素生成プロファイルを示す(図 III.2.2-(18))。室温における反応では、KH 添加による効果は見られなかったが、図に示すように 100°C における反応では明確な反応速度の向上が確認された。反応後の XRD 測定により、生成物は KH 及び LiNH<sub>2</sub> であることが分かった。単純に各水素化物が NH<sub>3</sub> と反応した場合、それぞれのアミド化物が生成することが予想されたが、今回の結果では Li のアミド化物のみが観測され、これまでの研究で NH<sub>3</sub> との反応性が高いことがわかっている KH に変化はなかった。これは、反応開始直後に速やかに生成する KNH<sub>2</sub> が LiH と反応し LiNH<sub>2</sub> と KH を生成する反応が起こっていることを示唆している。各々の物質の熱力学的安定性を考慮すると、この KNH<sub>2</sub>+LiH→LiNH<sub>2</sub>+KH の反応は発熱反応で進行する。つまり、100°C において、KH と NH<sub>3</sub> の反応と KNH<sub>2</sub> と LiH の反応が速やか且つ連続的に繰り返し、その結果 LiH からの水素生成反応が促進されたと考えられる。

### ⑮水素化BNの解析と水素化BN-ヒドラジンとの反応生成物の解析 (ロスアラモス国立研究所との共同研究)

図 III.2.2-(19)にはBNH<sub>x</sub> とhBNの赤外吸収スペクトルを示す。hBNに基づくピークが3020、2800、2530、2330、780 cm<sup>-1</sup>に生じた。2つの新しいピークが3400 cm<sup>-1</sup> と2500 cm<sup>-1</sup>に観測された。これらのピークの内、3020、2800、と2330 cm<sup>-1</sup>のピークはBNH<sub>x</sub>では消失する。一方、2つの新しいピークが3400 cm<sup>-1</sup> と2500 cm<sup>-1</sup>に観測された。3440 と2520 cm<sup>-1</sup>のピークはN-Hと B-H 伸縮モードに基づく。さらに、生成物のIRスペクトルはアンモニアボラン (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) の熱処理によって生成するポリ(アミノボラン) ((NH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) に類似している。

ヒドラジン(Hz)とアンモニア(NH<sub>3</sub>)を用い、水素化BN からアンモニアボランが生成することを <sup>11</sup>B 溶液 NMR によって見出した(図 III.2.2-(20))。また、NMR 測定から、h-BN と BNH<sub>x</sub> にアンモニアボラン (AB) は含まれていなかった。しかしながら、AB の収率は5%以下である。BNH<sub>x</sub> の表面のみがヒドラジンと反応していることが考えられる。

### ⑯Li-N-H系材料に作用するTi系触媒の機能発現機構の解析

Li-N-H系材料に作用する触媒としてTiCl<sub>3</sub>が知られているが、本研究ではさらにどのような化学状態あるいは形態のTi系触媒が実際に触媒機能を発現できる

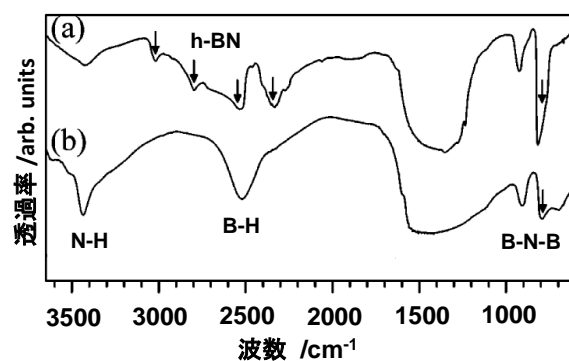


図 III.2.2-(19) (a) hBN, (b) 水素雰囲気下 80 時間ミリングで合成した水素化 BN (BNH<sub>x</sub>) の赤外吸収スペクトル

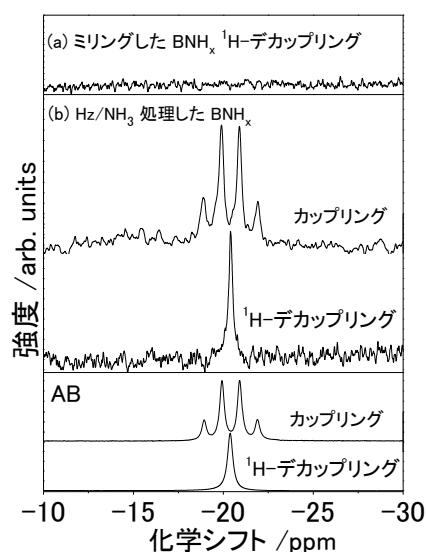


図 III.2.2-(20) 反応生成物の <sup>11</sup>B NMR

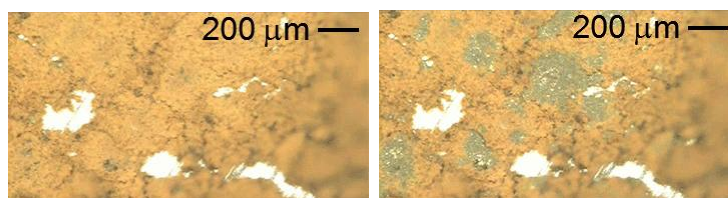


か明らかにする事を目的として、 $\text{Li}_5\text{TiN}_3$ の合成を行った。これまで触媒作用を示す $\text{TiCl}_3$ と同様に今回合成した $\text{Li}_5\text{TiN}_3$ もアンモニアを吸蔵し、アンミン錯体を形成することが明らかとなった。さらに、Li-N-H系材料に $\text{Li}_5\text{TiN}_3$ および $\text{Li}_5\text{TiN}_3(\text{NH}_3)_{1.5}$ を添加した場合、それぞれ添加に際して長時間ミリング処理した試料ほど、触媒作用が顕著に表れることが明らかとなった。これらの結果から、触媒作用が発現する機構として、添加物がより一様に分散することとアンミン錯体を形成するアンミン錯体を形成することが重要であることが明らかとなり、 $\text{TiCl}_3$ を添加した際のLi-N-H系材料と $\text{TiCl}_3$ の境界部分には、Li-T-N化合物が形成している可能性が示唆された。

### 2.2.1.3 ナノ複合水素貯蔵材料のその場分析

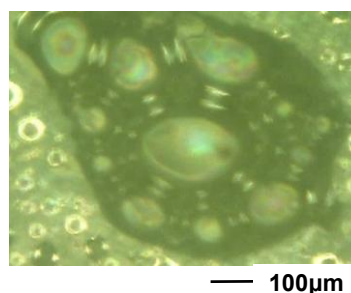
#### ①Mg系ナノ複合水素貯蔵材料のその場光学顕微鏡観察

高圧セルと光学顕微鏡を用いて、Mg系ナノ複合水素貯蔵材料( $\text{MgH}_2 + 1\text{mol}\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の水素放出反応をその場観察した。室温から $250^\circ\text{C}$ まで温度上昇に伴って、徐々に黄土色の物質( $\text{MgH}_2$ )の一部が、銀色(Mg)に変化する様子が捉えられた(図III.2.2-(21))。この結果を解析することで、脱水素化反応が始まる場所の同定が期待できる。



②アンモニアボランのその場光学顕微鏡観察 図III.2.2-(21)高圧セルを用いた光学顕微鏡その場観察による Mg系ナノ複合水素貯蔵材料の脱水素化反応 室温(左)、 $250^\circ\text{C}$ まで加熱(右)

水素貯蔵量が最大(19.6mass%)のアンモニアボランの分解特性を光学顕微鏡により解析した。窒素原子に結合している水素原子が正に帯電しプロトンの形で( $\text{H}^\delta+$ )、ホウ素原子に結合している水素原子は負に帯電( $\text{H}^\delta-$ )しプロタイド(ヒドリド)的である。ABを昇温すると熔融後、発泡により分解が進行することをその場光学顕微鏡観察で確認した(図III.2.2-(22))。また、アンモニアボラン( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )の熱分解による水素放出時にボラジン、ジボラン、アンモニアが不純物ガスとして放出することを熱脱離質量スペクトルで確認した。また、示差熱分析によると、水素放出時に発泡が起こり、80-90%の重量減少を示し、水素放出温度は $110\sim 120^\circ\text{C}$ となった。



図III.2.2-(22) アンモニアボランの熱分解挙動

#### ③金属アルミニウムアミドのガス放出特性

金属アルミニウムアミドの熱重量昇温脱離ガス質量分析(TG-MS)を行うことで、金属アルミニウムアミドの熱分解ガス放出特性を評価した(図III.2.2-(23))。 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ では $\text{NH}_3$ 放出のピークが $136^\circ\text{C}$ に観察された。 $300^\circ\text{C}$ まで昇温した際の重量減少が、36.3mass%まで到達し、Rouxelらの反応モデルから得られる理論的な重量減少値が最も近い値であることが明らかと

なった。NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>及びKAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>ではNH<sub>3</sub>放出温度がそれぞれ92℃、58℃となった。このことは金属陽イオンがLi<sup>+</sup>→Na<sup>+</sup>→K<sup>+</sup>とイオン半径が大きくなる(電気陰性度が小さくなる)に従ってNH<sub>3</sub>ガスの放出温度が下がることを意味する。同様な傾向はMg[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>とCa[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>の間でも観察された。<sup>27</sup>Al NMRの結果も考慮すると、このNH<sub>3</sub>放出温度の傾向は、金属陽イオンの電気陰性度が小さくなると、金属イオンからNへの電子供与が大きくなることでAl-N結合が弱くなり、結果としてより低温でNH<sub>3</sub>の放出が始まると考えられる。また、金属アルミニウムアミドのTG-MS曲線からは150℃以後もだだらとNH<sub>3</sub>を放出していくことが分かる(図III 2.2-(23))。この結果からLiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>、Mg[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>、Ca[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>いずれも類似した分解過程を持つことが予期される。

#### ④SEMによるその場分析

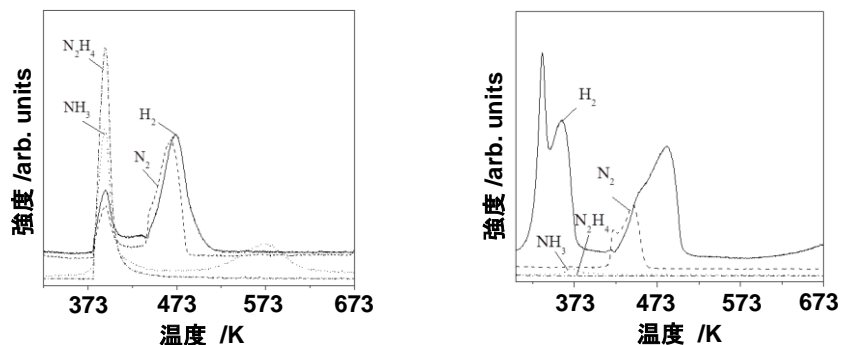
不安定な材料の微視的な構造変化に関するin situ分析を行うことを目的として、走査型電子顕微鏡(SEM)に四重極型質量分析装置を設置した。これにより、電子線の投入によって簡単に分解反応が進行するLiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>などの水素貯蔵材料について、放出ガスを確認しながら、構造変化の様子が観測可能となった。

#### ⑤リチウムアミドのその場ラマン分析

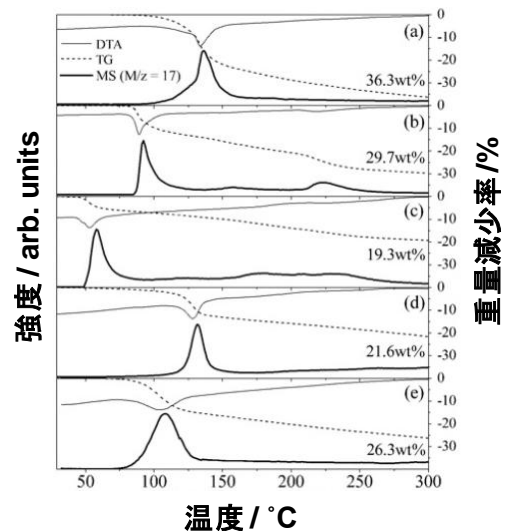
ラマン分光分析装置の光源に半導体レーザを導入して長時間安定してその場分析できるようにした。リチウムアミドLiNH<sub>2</sub>の単結晶試料を合成し、これを用いて、室温から400℃まで、約25℃おきにラマン散乱測定を行った。

#### ⑥リチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料からの水素放出

リチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料を加熱すると主にH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>を放出した。複合材料ではLiHによりN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の放出が完全に抑制された。複合材料からのH<sub>2</sub>の放出開始温度は50℃まで低下した。しかしながら、少量のNH<sub>3</sub>が80℃から120℃の温度範囲で発生した。これはLiHとNH<sub>3</sub>との反応性が十分ではなかったためと考えられる(図III 2.2-(24))。



図III 2.2-(24) リチウムヒドラジド-水素化リチウム複合材料(右)とリチウムヒドラジド(左)の熱脱離質量スペクトル



図III 2.2-(23) 金属アルミニウムアミドの熱重量/示差熱/質量分析(TG-DTA-MS) (a: LiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, b: NaAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, c: KAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, d: Mg[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, e: Ca[Al(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)

### 2.2.1.4 第一原理計算による動的挙動解析

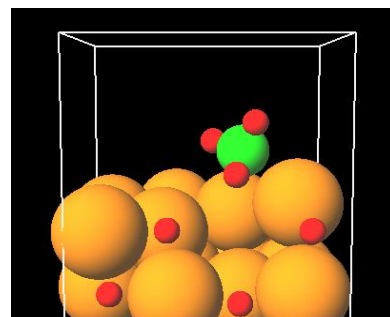
#### ①炭素-水素系結合挙動解析

ナノ構造化グラファイトのアームチュアエッジに炭化水素が結合したモデル系を考え、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。

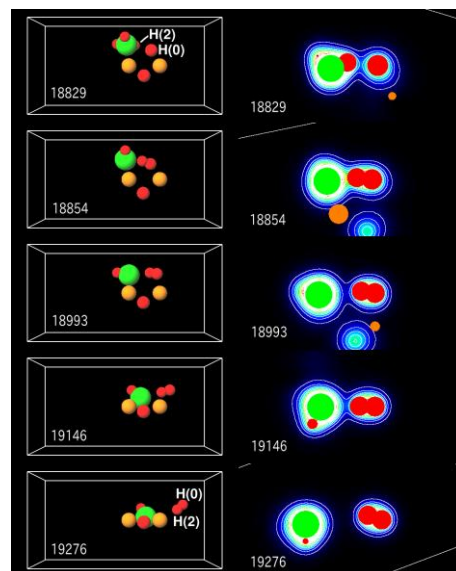
#### ②水素化リチウム-アンモニア系結合挙動解析

モデル化された LiH 表面と、NH<sub>3</sub> の相互作用について調査を行った。初期配置として、LiH をスラブ状にし、安定な LiH 表面である Li<sub>32</sub>H<sub>32</sub>(1 0 0)面、Li<sub>36</sub>H<sub>36</sub>(1 1 0)面のシミュレーションセルを作成し、LiH 表面の Li および H 上に NH<sub>3</sub> の N および H<sub>3</sub> をそれぞれ向けて、NH<sub>3</sub> 分子の常温(300 K)における分子動力学計算を行った。(図Ⅲ2.2-(25))。計算の結果、NH<sub>3</sub> 分子は N 原子を Li 原子に向けて LiH 表面上に留まり続ける一方で、H<sub>2</sub> 放出反応は起こらなかった。また、これらの LiH 表面上に原子 2-8 個程度の欠陥を作った場合も、NH<sub>3</sub> が LiH 表面上に留まる一方で H<sub>2</sub> 放出反応は起こらなかった。実験的には、室温でも反応が進行するが、シミュレーションでは①LiH 表面に欠陥を作る、②NH<sub>3</sub> に初速度を持たせる、③NH<sub>3</sub> の密度を上昇させる、といったことを行っても LiH と NH<sub>3</sub> の反応は進行しにくいことが明らかとなった。

次に、LiH の不規則な表面と NH<sub>3</sub> の反応に相当するモデルとして、Li<sub>2</sub>H<sub>2</sub> クラスタと NH<sub>3</sub> の分子動力学計算を行った。反応速度を向上させるため温度は 500、700、1000 K とし、また H 原子と N 原子の動きに注目するため Li 原子の座標は固定した。計算の結果、700 及び 1000 K において 14.4 ps 以内に H<sub>2</sub> 生成反応が起こった(図Ⅲ2.2-(26))。なお、Li 原子の座標を固定しない計算も行ったが、この場合も 700 及び 1000K で 14.4 ps 以内に水素生成反応が起こった。また、Li<sub>1</sub>H<sub>1</sub> クラスタと NH<sub>3</sub> の計算においても 1000 K で水素生成反応が起こった。H<sub>2</sub> 分子の生成においては、まず、NH<sub>3</sub> の N 原子が LiH 表面の Li 上に留まった上で、LiH 側の H<sup>δ-</sup>と NH<sub>3</sub> 側の H<sup>δ+</sup>が近づいて H<sub>2</sub> ダイマーを形成し、それと同時にダイマーを構成する H 原子の電荷が中性に近づいた。但し、ダイマー形成直後は依然各 H 原子は電荷を持っており、H<sub>2</sub> ダイマーが完全に中性になるのはダイマー形成から数十フェムト秒程度後であった。LiH と NH<sub>3</sub> から一つずつ H 原子が供給され H<sub>2</sub> 分子を形成するというモデルは、LiH と LiNH<sub>2</sub> の素反応と考えられているが、考えられる素反応に関して逆



図Ⅲ2.2-(25) 分子動力学シミュレーションでの LiH 表面と NH<sub>3</sub> 分子の初期配置(LiH の Li の上に NH<sub>3</sub> の N を向けたもの)



図Ⅲ2.2-(26) Li<sub>2</sub>H<sub>2</sub> クラスタと NH<sub>3</sub> からの水素生成反応。温度は 1000 K、左下の数字はステップ数。(1 ステップ=0.48 fs)

反応の効果を加えることにより実験の水素放出プロファイルをよく再現することができた。

### 2.2.1.5 第一原理計算による電子状態と構造安定性解明

#### ①金属アミド及び金属アラネートの電子状態解析

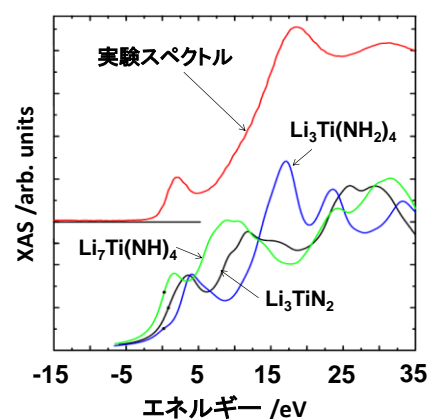
水素貯蔵物質として活発な研究が進められているアミド系とアラネート系の電子状態と振動モードについて第一原理計算により詳細に調べた。アミド系やアラネート系ではカチオンを変えることにより水素吸蔵・脱離反応に違いがあることが知られている。アミド系の $\text{NH}_2$ 及びアラネート系の $\text{AlH}_4$ 伸縮振動モードはカチオンの電気陰性度と相関があり、この振動モードに注目して計算を進めた。アミド系/アラネート系の電子状態は、孤立 $\text{NH}_2$ 及び $\text{AlH}_4$ の分子軌道が価電子状態を主として構成し、 $(\text{NH}_2)^+$ 及び $(\text{AlH}_4)^+$ としてカチオンとイオンの結合を形成していることが分かった。カチオンは第一近似的にはほぼ形式的な陽イオン状態と見られるが、その軌道は $(\text{NH}_2)^+$ 及び $(\text{AlH}_4)^+$ の価電子分子軌道状態にわずかに混成する。カチオンの種類に応じてsp軌道のエネルギー位置が異なり、混成の強さに一連の傾向を示し、混成の強い場合に $\text{NH}_2$ 及び $\text{AlH}_4$ 伸縮モードを強める機構が働くことを明らかにした。これらの結果とラマン・赤外分光で得られた振動モードとを比較し、軽元素系水素貯蔵物質の結合様式について議論した。カチオンの種類によってアミド基における軌道混成の強さが異なる理由として、結晶に含まれるカチオンの分子軌道と $\text{NH}_2$ の孤立電子対の混成度合が傾向を持つことが主たる原因であることを明らかにした。

#### ②リチウム-チタン-窒素系物質の理論XANESスペクトル解析

第一原理計算により、リチウムチタン窒化物 $\text{Li}_3\text{TiN}_2$ やリチウムイミド $\text{Li}_2\text{NH}$ のLiをTiに置換した $\text{Li}_7\text{Ti}(\text{NH})_4$ 、リチウムアミドのLiをTiに置換した $\text{Li}_3\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ といった仮想的な物質のXANESスペクトルを得た。その結果、 $\text{Li}_3\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$ の理論スペクトルは実験で測定された触媒活性状態にあるTiのK吸収端スペクトルと良い一致を示した(図III.2.2-(27))。また、計算において顕著なプレッジ構造が観察された。これは、TiがNによって四面体配置されることによる反転対称性の破れにより、軌道混成が変化したことによるものであると考えられる。これらの考察から、リチウムアミド-イミド反応においては $\text{LiNH}_2$ から $\text{Li}_2\text{NH}$ へとHがLiにより置換される過程でTiがLiサイトに入った場合にのみ、触媒効果を示すのではないかという反応機構を提案した。

#### ③ホウ素系水素貯蔵材料の理論NMR解析

第一原理計算を用いて、水素貯蔵材料の結晶構造からNMR化学シフト及び核四極子結合定数の理論的な予測及び実験スペクトルの帰属が可能であるかを検討した。その結果、理論計算によって得られた化学シフト/核四極子結合定数は実験的に得られた値とよく一致することが分かった。さらに、計算から、金属ボロハイドライド $\text{MBH}_4$ のB-H距離と化学シフトには正の線形相関があることが分かった。これら結果から、実験的な



図III.2.2-(27) 理論 Ti K 端 XANES スペクトル  $\text{Li}_3\text{Ti}(\text{NH}_2)_4$  (青),  $\text{Li}_7\text{Ti}(\text{NH})_4$  (緑),  $\text{Li}_3\text{TiN}_2$  (黒), 実験スペクトル(赤)



報告のない材料の化学シフトの予測や、複数ピークの帰属も可能であることが示された。ナトリウムアミドボランのNMR計算から、 $^{23}\text{Na}$  NMRスペクトル(実験)の複雑なシグナルが実際にナトリウムアミドボランに起因することが確認された。また、カリウムアミドボランのNMR計算では、 $^{39}\text{K}$  NMRスペクトル(実験)の2本のピークの帰属ができることが示された。

#### 2.2.1.6 非金属系水素貯蔵材料の国内外調査

2008年3月10-14日に米国ニューオーリンズコンベンションセンターで開催された米国物理学会に参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。ナトリウムアラネート、多孔性金属有機構造(MOF)に関する発表が全体の多くを占め、アメリカの国策指導の集中的研究スタイルが伺われた。その他、反応速度改良手法は触媒による表面制御から、カーボンエアロゾルを用いた粒子サイズ制御に転換しているように見受けられた。一方、水素吸放出特性のみでなくそのメカニズム解明に展開していること等、NEDO水素貯蔵材料先端基盤研究の狙いと同様の動きが見られた。

2008年6月15-19日にオーストラリアで開催されたWHEC2008に出席して、水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。水素貯蔵材料に関して、無機系材料、炭素系材料、有機系材料、MOF等について報告があった。MOFに関して、Cu錯体を骨格にしたものについて、室温で1.2mass%の水素吸着が報告された。

2008年6月23-28日にアイスランドで開催されたMH2008に参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演では、ボロハイドライドに関するものが多く見受けられた。ボロハイドライドは、アメリカ政府主導の下、集中的に研究されており、国策指導の集中的研究スタイルが伺われた。

2008年9月8-13日にサンディエゴで開催された、LANL-AISTワークショップに出席して、米国国研における、非金属系水素貯蔵材料の研究動向に関する情報収集を行った。米国では、ボロハイドライドと同様に、アンモニアボランに対する研究にも注力している様子が伺われた。また、ロスアラモス国立研究所に所属する研究員数名と今後の共同研究を視野に入れた研究打合せを行った。

2009年7月12-19日にイタリアで開催されたGordon Research Conference on Hydrogen Metal Systems(GRC)に出席して、水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。GRC2009における口頭発表では、Al系水素化物( $\text{AlH}_3$ ,  $\text{M}(\text{AlH}_4)_x$ )、ボロハイドライド( $\text{M}(\text{BH}_4)_x$ )、アミド( $\text{M}(\text{NH}_2)_x$ )、アンモニアボラン( $\text{BH}_3\text{NH}_3$ )等、軽元素で構成される水素貯蔵物質に関する研究報告が多数成されていた。中でも、 $\text{AlH}_3$ や $\text{BH}_3\text{NH}_3$ といった再生が困難とされている物質を化学的な手法で如何にして効率的に再生するかという研究報告は非常に興味深かった。

2009年11月30-12月4日に米国、ボストンで開催されたMRSに参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演では、細孔に水素化物を入れることでナノ粒子水素化物の水素放出特性の向上を試みる研究報告が多かった。その他、ボロハイドライド、アルカリ金属アミドボラン、有機金属構造体(MOF)関係の発表が目をつけた。

2009年10月18-22日に中国・上海で開催されたIUPAC 5<sup>th</sup> International Symposium on Novel Materials and their Synthesisに参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演

では、アルカリ金属アミドボランを細孔に入れることで反応速度を加速する研究が興味深かった。その他、ヒドラジンの分解による水素発生の発表が目をつけた。

2010年5月16-21日にドイツ・エッセンで開催されたWHEC2010に出席して、水素貯蔵材料とそれを取り巻く水素エネルギー社会構築に向けた様々な技術に関する講演を聴講した。会議終了後に、ドイツの水素関連のアクティビティを持つ機関の見学会が開催され、いくつかの中からMulheimのMax Planck研究所の見学ツアーに参加し、アラネート研究で先行する研究室の実験技術を知ることができた。ドイツでは水素貯蔵材料として、液体系の有機ハイドライドやアンモニアに関する研究が盛んにおこなわれていることがわかった。

2010年7月19-23日にロシアで開催されたMH2010 International Symposiumに出席して、水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。今回のシンポジウムでは、これまで水素貯蔵材料として注目されてきた物質を、新たに二次電池の電極材料や固体電解質材料としてとらえた研究が多く報告された。また、近年研究のトレンドが金属系材料から無機系材料へとシフトしつつある中で、多くの水素吸蔵合金に関連する研究発表がなされたことも今回のシンポジウムの特徴であった。

2010年8月2-6日にオーストラリア、ケアンズで開催されたPRICM7に参加して非金属系水素貯蔵材料に関する講演を聴講した。講演では、Mg-希土類金属合金、Mg-Ni-希土類金属合金、Mg-Ni合金、Mg-Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>、Mg-Mg<sub>2</sub>Cu、Mg-Mg<sub>2</sub>Ni、多層カーボンナノチューブを添加したMg-Ni合金、MgH<sub>2</sub>-LiBH<sub>4</sub>システム等、マグネシウム系水素貯蔵材料の発表が多く目を引いた。また、アンモニアボランの研究がオーストラリアでも行われており、ナノポアにアンモニアボランを含有することで、反応速度の改良が報告された。

2010年11月7-11日にソルトレークシティで開催されたAICHE2010の水素製造、貯蔵セッションに参加して、水素貯蔵材料に関する最新の動向を聴講した。このセッションで扱う水素貯蔵材料はシステムに利用できるものを主とする。ここでは、水素吸蔵合金、Li-Mg-N-H、アラネート、高比表面積炭素材料、アンモニアボラン系水素貯蔵材料及び、それらの材料を用いたタンクに関する研究発表が行われた。アンモニアボラン(AB)系材料の研究では、MgH<sub>2</sub>-AB、CaH<sub>2</sub>-AB、TiH<sub>2</sub>-AB等、水素化物とABの複合材料の発表が行われた。また、アンモニアボランから熱分解、水素放出後に生成する副生成物がヒドラジンとアンモニアを用いることにより再生することが報告された。

2011年4月25-29日にサンフランシスコで開催されたMRS春季国際会議の水素貯蔵・炭素固定技術のための材料開発セッションに参加して、水素貯蔵材料に関する最新動向についての情報を集めた。今回の会議では、MOFやアンモニアボラン/金属アミドボラン関係の発表が主であった。アミドボラン系やアンモニアボランとボロハイドライドの混合系の「新規物質探索」(例えば、Li<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)やCa(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>結晶など)の発表が興味深く、現状でアンモニアボラン/アミドボラン及びそれらの複合材料が最も有望な貯蔵物質として認識されていることが伺えた。

2011年7月17-22日に、アメリカ、イーストン、ストーンヒル大学にて開催された国際会議「Gordon Research Conference」に参加し、情報収集を行った。発表の主なトピックスとしては大部分がボロハイドライド(metal(BH<sub>4</sub>))系、アンモニアボラン(NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)系、アミドボラン

(metal(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>))系, アラネート(metal(AlH<sub>4</sub>))系の研究であった。その他には、合金系が数件、分析手法に着目した発表が数件、炭素系数件であった。

### 2.2.1.7 軽元素水素化物単結晶の作製・解析

ナノ複合水素貯蔵材料を詳細に解析するために、その構成物質である軽元素水素化物の単結晶作製技術を確立した。

#### ① 金属アミド単結晶の作製及びラマン/比熱/熱拡散率解析

Aldrich社製のLiNH<sub>2</sub>(95%)、NaNH<sub>2</sub>(95%)、LiBH<sub>4</sub>(95%)、Alfa Aesar社製のMgH<sub>2</sub>(98%)とNH<sub>3</sub>の反応で合成したMg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Soekawa Chemical社製のCaと液体NH<sub>3</sub>の反応で合成したCa(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>について、Bridgeman法、融解法、溶解法を用いた単結晶合成装置の設計及び合成条件の探索を行った。特に、反応容器については、耐NH<sub>3</sub>性且つ空気非接触下で試料調整を行える容器を設計、作製し使用した。得られた試料の写真を図III.2.2-(28)に示す。LiNH<sub>2</sub>以外は完全な単結晶の合成には成功しているとは言えないが、数mmの微結晶が集合したバルク状試料が得られており、合成方法、条件等を最適化することにより純良な単結晶の合成が可能であると考えられる。作製したLiNH<sub>2</sub>単結晶は、熱分析法やX線回折法等を用いて評価した。また、この試料を材料物性グループ(原子力機構)に提供し、共同で光電子分光測定を行った。

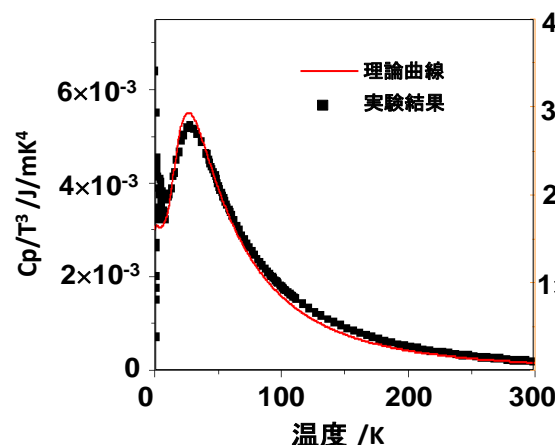


図III.2.2-(28) LiNH<sub>2</sub>(左上)、NaNH<sub>2</sub>(右上)、KNH<sub>2</sub>(左下)、LiBH<sub>4</sub>(右下)の写真

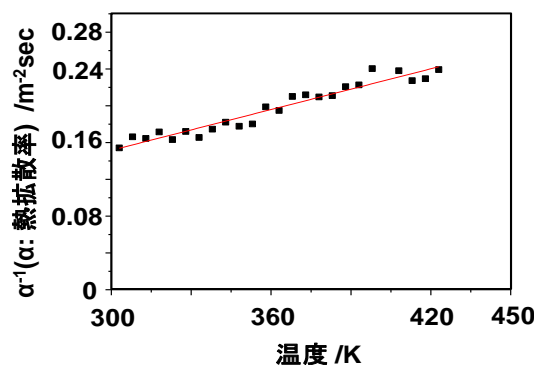
さらに、 $\text{LiNH}_2$  単結晶のラマン分光分析を行った。室温下でのラマン散乱の偏向依存性と、3.4K から室温までの温度依存性スペクトルを求めた。偏光依存性から、単結晶であることが確認出来た。温度依存性で、100K 以下では低振動数領域の新ピークが出現し、これは  $\text{NH}_2$  の回転の停止によるものと考えられる。また、Li の振動ピークが低温で低エネルギー側にシフトすることから大きな非調和振動であることが判った。

$\text{LiNH}_2$  単結晶について比熱測定を行い、理論的な視点からその振る舞いを理解することを目的とした。図III.2.2-(29)に  $\text{LiNH}_2$  の比熱( $C_p$ )の  $C_p/T^3$ - $T$  プロットを示す。実験結果が赤線で示す理論曲線とよく一致することがわかる。これは、独立振動子が存在する場合にみられる振る舞いで、一般的には、かご状構造結晶におけるゲスト原子の示す特性として知られている。 $\text{LiNH}_2$  の結晶構造は正方晶 I-4 に分類され、かご状構造とは異なるにも関わらず、このような振る舞いが見られたのは非常に興味深い。結晶構造的には  $\text{LiNH}_2$  中の Li 占有位置は 3 種類存在し、フォノンのバンド計算から、この中の 1 種類の Li が非調和型のポテンシャル中に存在することが明らかになった。つまり、この非調和振動を有する Li の存在がこのような比熱の振る舞いを示す理由であると考えられる。この Li の非調和振動の振る舞いは上述のラマン分光の結果を支持する。

$\text{LiNH}_2$  単結晶と粉末の熱拡散率を温度波熱分析(TWA)法で測定した。室温における  $\text{LiNH}_2$  単結晶の熱拡散率は  $6.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  であり、 $\text{LiNH}_2$  粉末を圧縮成形したペレットに比べ大きな値を示した( $\alpha < 5 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )。また、ペレットの成形圧力を上げると熱拡散率は低下することが認められた。粉末試料のマイクロ構造が熱拡散率を低下させているものと考えられる。一方で、単結晶/粉末試料ともに温度上昇により熱拡散率は低下した(図III.2.2-(30))。熱拡散率の温度依存性はフォノン-フォノン散乱によって説明できる。また、粉末試料の方が単結晶に比べ熱拡散率が低下するのはフォノン-欠陥の散乱で説明が可能である。



図III.2.2-(29)  $\text{LiNH}_2$  の比熱の  $C_p/T^3$ - $T$  プロット



図III.2.2-(30)  $\text{LiNH}_2$  単結晶の熱拡散率と温度の関係



## 2.2.2 その場電子顕微鏡観察による反応機構解析

(北海道大学大学院工学研究科材料科学専攻機能材料学研究室)

透過電子顕微鏡を用いてマグネシウム系，アンモニアボラン系，アラン ( $\text{AlH}_3$ ) 系，アラネイト系，ボロハイドライド系等のナノ複合水素貯蔵材料の水素化過程と加熱分解過程のその場観察と，反応機構解明を目指し，以下の項目の研究を実施した。

### 2.2.2.1 環境セルホルダの開発

#### 2.2.2.1.1 超高压電顕用環境セルホルダ開発目標

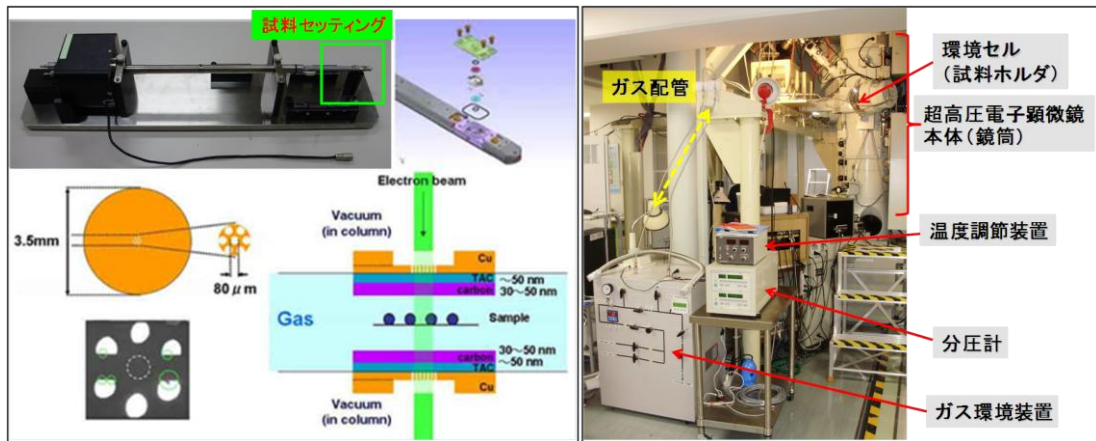
我々の使用している環境セルホルダは、上下2枚のカーボン補強高分子膜によって、水素ガス層と電子顕微鏡の鏡筒内の高真空雰囲気とを隔てる密閉式である。一般に、鏡筒は電子ビームが通るため高真空状態を保たなければならない。分解能はこの隔膜の厚さ、材質等に強く依存する。現在までにMg粒子やPa粒子の水素化反応を観察することに成功している。また、超高压電顕用環境セルで格子像レベルの高分解能を得るためには隔膜の改良が必要なが判明し、SiN隔膜の使用の検討を開始した。特に、1気圧までの高圧のガス環境、温度可変、圧力の測定・制御、容易な操作性、高い堅牢性を保証する環境セルを目指し、超高压電子顕微鏡を用いて高分解能像が得られる環境セルの開発を続けている。表Ⅲ2.2-(1)の環境セルホルダの開発目標を示す。現在のところ、ほとんどの目標は達成できているが、高分解能像が得られていないため、隔膜の改良に注力している。

表Ⅲ2.2-(1) 目標性能

ガス圧力：	最高 2気圧
ガス種類：	水素，酸素，アンモニアなど反応性ガス。Heなどの不活性ガス。 大気環境。キャリアガスを伴う水蒸気環境。
隔膜：	カーボン/TAC膜 or SiN非晶質膜
分解能：	真空時に0.2nm以下，ガス導入時の室温で0.4nm以下
温度：	室温から500℃
対象機種：	超高压電子顕微鏡（日本電子製ARM1300，北海道大学設置）
その他：	ピエゾ素子による変形・変位機能

#### 2.2.2.1.2 環境セルホルダの構造と周辺設備

透過型電子顕微鏡用の環境セルはオープン型とクローズ型の2種に大別されるが、大気圧以上の圧力で化学反応を観察し、鏡体の真空系を損なわない目標から、我々はクローズ型を開発の対象とした。図Ⅲ2.2-(31) (左) は、開発した環境セルホルダの外観、試料セッティング、隔膜付グリッドおよび断面概念図を示す。外観は通常の電子顕微鏡ホルダーと同型であり、顕微鏡の基本的な機能を損なわずに使用できる。隔膜グリッドは非常に重要な部位であり、0.2mm厚の十分な強度の銅板で、中央部に80 $\mu\text{m}$ の窓を7個配置する。このグリッド上に、約50nm厚のTAC（トリアセチルセルローズ）の高分子膜に30-50nm厚のカーボン補強した隔膜を貼り付ける。試料は通常は微粉末で、ヒーター兼用のロッドの上に保持する。

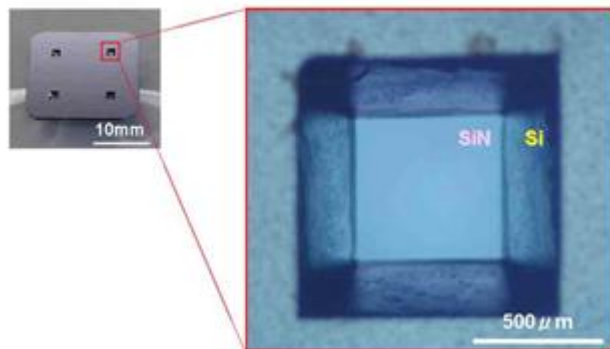


図III 2.2-(31) 環境セルホルダの概観と仕組み (左)  
超高压電子顕微鏡への装着状況 (右)

図III 2.2-(31) (右) のように、環境セルホルダは予備排気をへて、対物レンズ内の試料位置に設定される。ガスの配管の後、ガス供給装置から圧力と流量を制御する。ガス圧は隔膜の強度に大きく依存するが、現在は1気圧までの実験が可能である。

### 2.2.2.1.3 隔膜の改良と環境セル高機能化

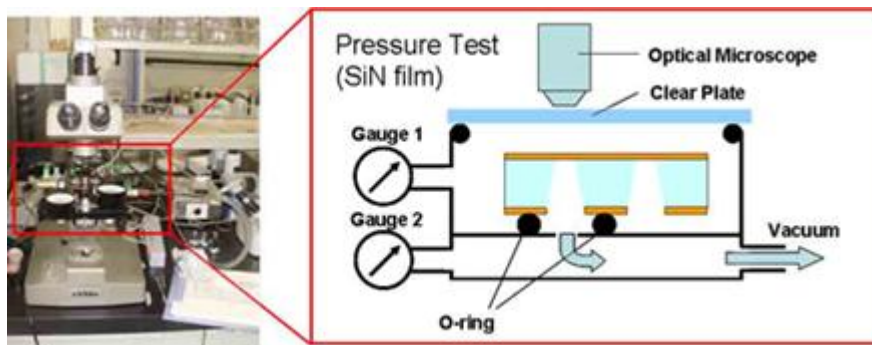
本研究のように真空の鏡体に対して試料部分を常用2気圧に保ち、かつ、電子ビームを照射しても安定な隔膜材料の候補は多くはない。我々が製作してきた環境セルではTAC（トリアスチルセルローズ）薄膜をカーボン補強している。電子ビームに対する透明性は確保できるものの、耐圧は明らかに不足しており、1気圧のガス環境でも使用できるのは10%以下である。また、厚くすると分解能が落ちるジレンマが生じる。耐熱性と化学反応性にも問題があり、加熱やアンモニアなどの腐食性のガスでもたびたび破れて鏡体がリークし、しばしば復旧に時間を要する。このような状況では観察結果の再現性と信頼性に大いに問題である。この解決のために、我々は高強度、均質、非晶質、化学的安定性に優れたSiN膜に着目し、予備実験を行ってきた。図III 2.2-(32)はSi基板にCVDでSiNを成膜し、裏側から化学エッチングしたものである。Siの{111}面はエッチングされ、{110}面にSiNが露出してウインドになることが光学顕微鏡で確かめられた。



図III 2.2-(32) Si基板の上に作製したSiN膜(15nm厚)

このSiN膜の耐圧性を自作の試験装置 (図III 2.2-(33)) により評価した結果、カーボン補強なしでも、15~50nm厚のSiNは正圧でも負圧でも大気圧に十分に耐えることが判明した。そ

の際、SiN膜は風船のように真空側に張り出すことを光学顕微鏡で確認した。現在、標準的グリッド(0.2mm厚X3.5mm径)に加工する技術の確立を進めている。この高機能隔膜の量産化が実現すれば、信頼性の高い次世代の環境セルを作ることができる。現在の技術的課題は、(a) TAC隔膜の強度と均一性が十分ではなく、耐圧(厚さ)を増すと像観察が難しい、(b)耐熱性に乏しく、ヒーターを使えない、(c)試料と隔膜が反応する場合などであり、隔膜の高機能化は最大の課題となっている。また、隔膜が破れて鏡体の真空が急激に悪化し、顕微鏡の高圧が落ちることも重大である。現在は試料質近傍の真空度を検知し、ガンバルブを瞬時に閉じる設備を追加したが、微小リークでは制御が難しい。



図III.2.2-(33) 耐圧性の評価装置と結果

反応機能の解明には、加熱や応力付加も重要な要素である。組込みヒーターを500°C程度まで加熱することは可能だが、TAC隔膜では耐熱性が低く破れてしまう。この観点からも耐熱性のSiN高機能膜の開発が望まれる。

#### 2.2.2.1.4 汎用TEM用加熱型環境セルの作製

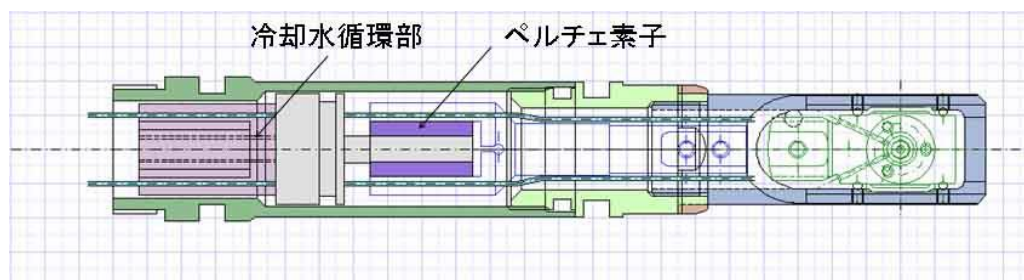
電子顕微鏡内で水素吸蔵材料の形成過程をその場観察するため、隔膜の改良と加熱機能を付加した環境セルを作製した。この加熱型環境セルの外観と先端部の拡大模式図を図III.2.2-(34)に示す。トリアセチルセルロースとカーボン補強膜を張った2枚のグリッド間に水素ガスを通す。このホルダーは200kVの汎用型電子顕微鏡(JEOL2010)用であり、2気圧の水素ガス環境でも観察が可能であることを確認した。温度は設計値で室温から200°Cである。



図III.2.2-(34) 加熱型環境セルの外観と先端部の拡大模式図

### 2.2.2.1.5 冷却型環境セル環境セルの作製

室温から100℃程度の温度領域で実用され得る水素吸蔵材料の研究には室温以下の水素化挙動も重要であり、このための冷却型環境セルを開発した。その概要は図Ⅲ2.2-(35)に示すとおりであるが、冷却に水冷したペルチェ素子を用い、10℃の冷却水の使用により-25～-30℃まで冷却が可能である。試料冷却ブロック(銅製)を支えるフレーム部分は、強度の関係で非磁性のSUSを使用する。



図Ⅲ2.2-(35) 冷却ホルダーの設計の概要

### 2.2.2.1.6 不活性試料装着システムの開発

大型の超高圧電子顕微鏡用のホルダーが扱えるようにサイドボックスを大きく、かつ水分値が-76℃以下、酸素濃度が1ppm以下とした。

表面活性な水素吸蔵材料の生成と分解の過程をその場観察するためには、電子顕微鏡用試料を高度不活性雰囲気内で装着し、輸送することが必要であり、これを可能にする不活性試料装着システムを開発、整備した。このうち、大型の超高圧電子顕微鏡用のホルダーが扱えるようにサイドボックスを大きく、かつ水分値が-76℃以下、酸素濃度が1ppm以下のグローブボックスを整備し、図Ⅲ2.2-(36)に示すように、輸送した後にプラスチックバッグを用いた電子顕微鏡に装着するシステムを開発した。これは当方のグローブボックスおよび電子顕微鏡のためにデザインしたが、他装置にも応用が可能であり、高分解能電子顕微鏡にも適用した。



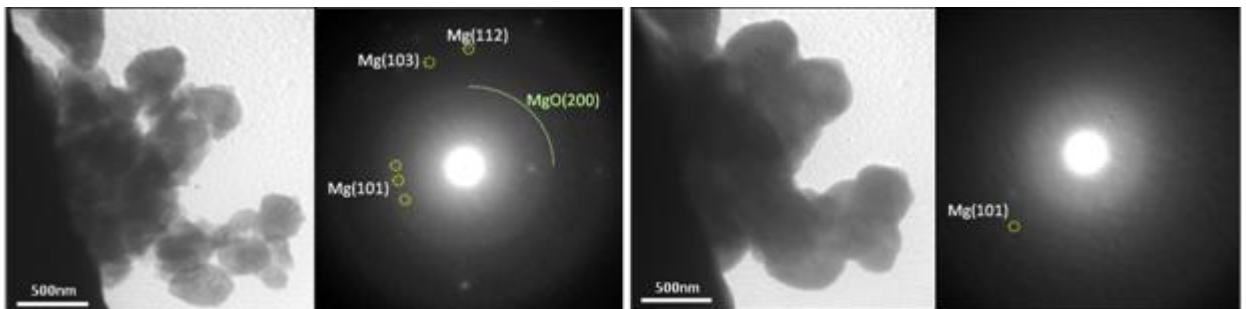
図Ⅲ2.2-(36) 不活性試料装着システム

## 2.2.2.2 各種材料の水素吸蔵放出反応の微視的研究

### 2.2.2.2.1 マグネシウムとパラジウムの水素吸蔵反応その場観察

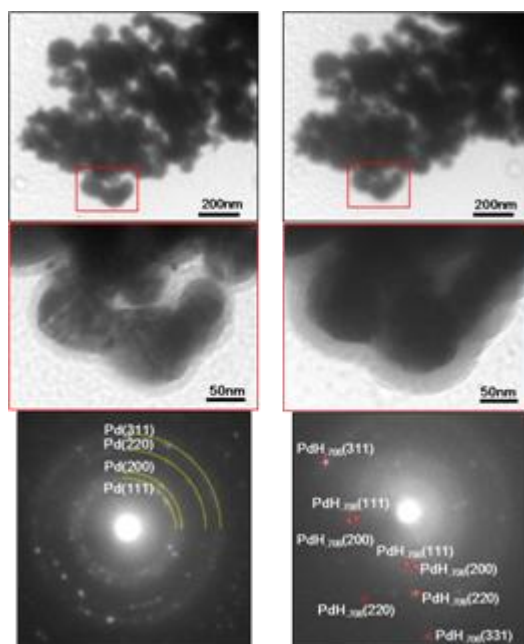


200kV汎用電顕と環境セルを用いて、マグネシウムMgの水素化における粒子の形状変化過程をその場観察した。試料は、 $\text{MgH}_2$ に $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を1mol%添加し、水素圧1.0MPa雰囲気下・室温で2時間ミリング処理した後、400°Cで14時間熱処理し脱水素化したMgの微粉末である。図III 2.2-(37) (左) に水素導入前における観察直後の明視野像と回折パターンを示す。回折パターンより、Mg の結晶の格子中における結晶面や方向を記述するための指数（ミラー指数(101) (103) (112)）、 $\text{MgO}$  (200) が検出された。図III 2.2-(37) (右) は図III 2.2-(37) (左) と同一領域の観察開始1分後の明視野像と回折パターンを示す。微粒子の膨張が確認され、回折パターンからは、Mg (101) のみが検出された。これは、観察中の電子線照射により隔膜やホルダー中の吸着物等がハイドロカーボンとして集積したものと推測される。このように電子線照射によって試料表面に不純物が付着する現象をコンタミネーションと呼ぶ。



図III 2.2-(37) Mgの観察前後での明視野像と回折パターン、観察開始時 (左) 観察1分後 (右)

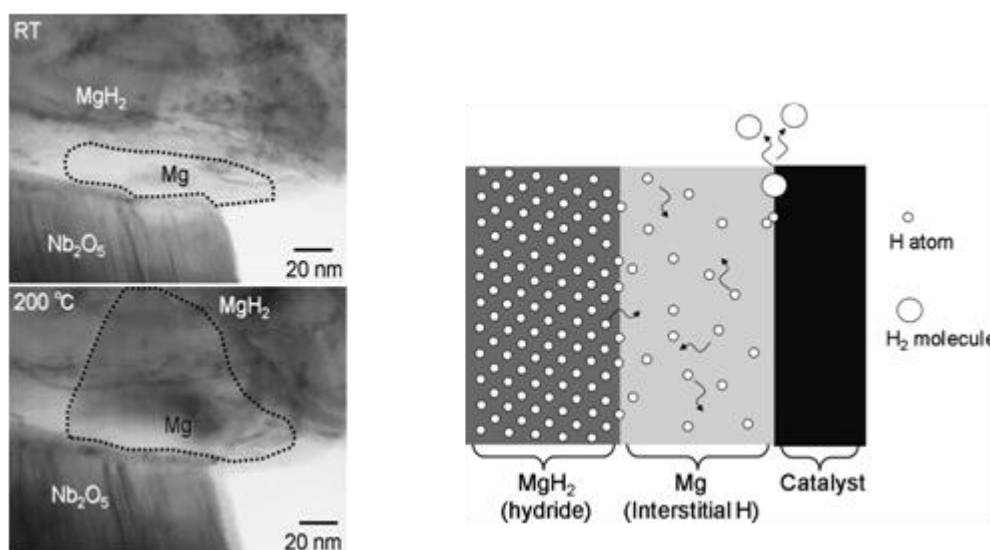
次に、パラジウムPdの水素化反応を水素ガス環境セルで観察した。図III 2.2-(38)に水素導入前の明視野像と回折パターン (左)、水素導入後(水素圧0.05MPa 60分)の明視野像と回折パターン (右) を示す。明視野像からコンタミネーションによると推定されるPd粒子の膨張が見られた。また、明視野像の粒子のコントラストの違いから、コンタミネーションで生じた不純物と粒子を区別できた。水素導入前の回折パターンでは、Pd(111) (200) (220) (311) が検出された。水素導入後の回折パターンから水素化物  $\text{PdH}_{0.706}$  (111) (200) (220) (311) が検出され、この条件でも水素化が生じたことが分かった。このことから、環境セル内の試料周囲は水素雰囲気であることが確認された。現在、超高压電子顕微鏡を用いた同様の実験で格子像の観察を試みているが、コンタミネーションが多いため成功してはいない。この結果より、コンタミネーションの抑制を目的とした隔膜の材質の改良が必要ながわかった。



図III 2.2-(38) Pd 観察の明視野像と回折パターン、水素導入前（左）水素導入 1 分後（右）

#### 2.2.2.2.2 マグネシウム系材料の触媒界面のナノスケールの水素放出その場観察

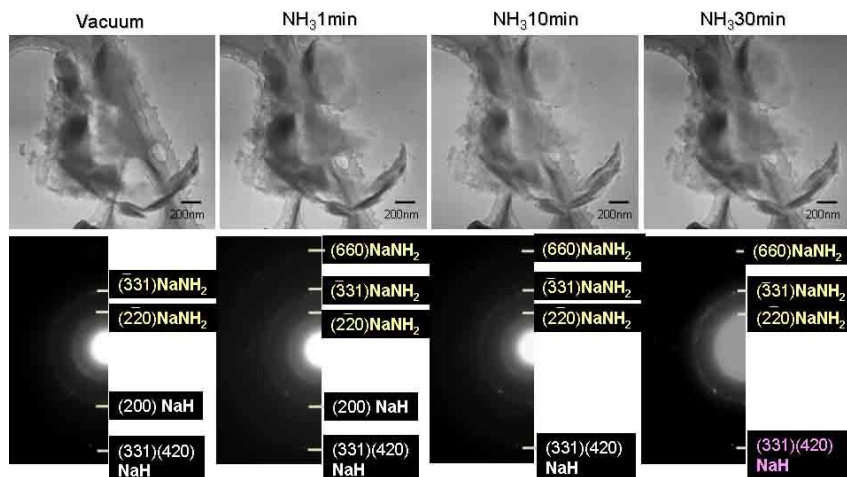
触媒添加の $MgH_2$ の脱水素化反応TEMその場観察から、その触媒効果をナノレベルの物質移動として検討した。方法は、 $MgH_2$ 粉末に $Nb_2O_5$ 粉末を混合した試料であり、超高圧電子顕微鏡(JEOL ARM-1300 1250kV)内で室温から $250^\circ C$ まで加熱し、脱水素化反応過程をその場観察した図III 2.2-(39)（左）は室温と $200^\circ C$ での高分解能の明視野像である。フーリエ変換(FFT)と逆フーリエ変換IFFTによると点線部のMgの領域は加熱により拡大することがわかった。これは、加熱中に $MgH_2$ が分解してMgになった直接的証明である。すなわち、 $MgH_2$ の分解は触媒との接触界面から開始し、水素が界面に移動することにより反応が継続する推定した。図III 2.2-(39)（右）は母材と触媒の界面で起きる水素の挙動をモデルである。



図III 2.2-(39)  $Nb_2O_5$  上にある  $MgH_2$  粉末の分解過程（左、上下）と触媒効果のモデル（右）

### 2.2.2.2.3 LiH、NaHとアンモニア系の水素放出反応その場観察

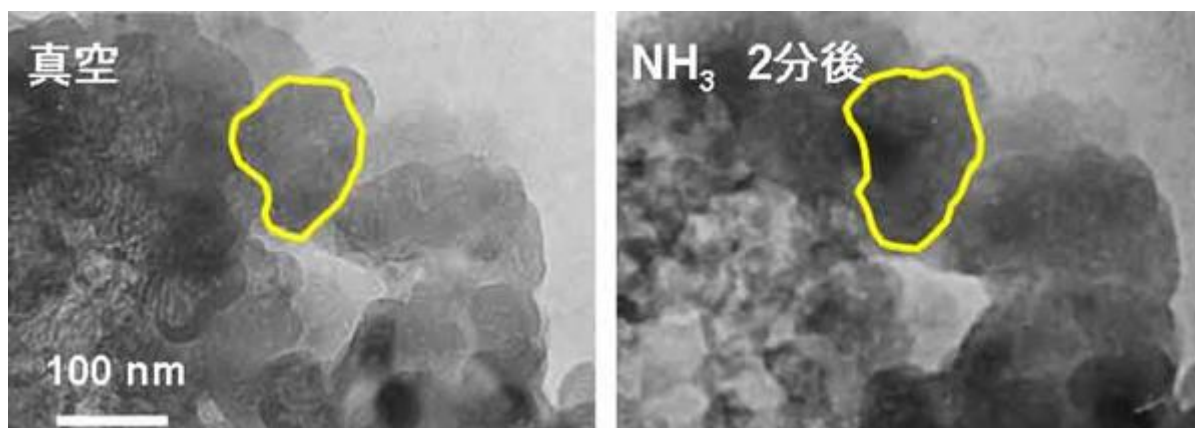
代表的軽量水素化物であるLiHとNaHの脱水素反応を、環境セル透過電子顕微鏡によりその場観察した。試料はLiHとNaHの微粉末であり、真空とアンモニアガス雰囲気（0.1MPa）での変化を連続的に観察した。



図Ⅲ2.2-(40) NaH 微粉末の水素導入前後の明視野像と電子線回折パターン（室温）

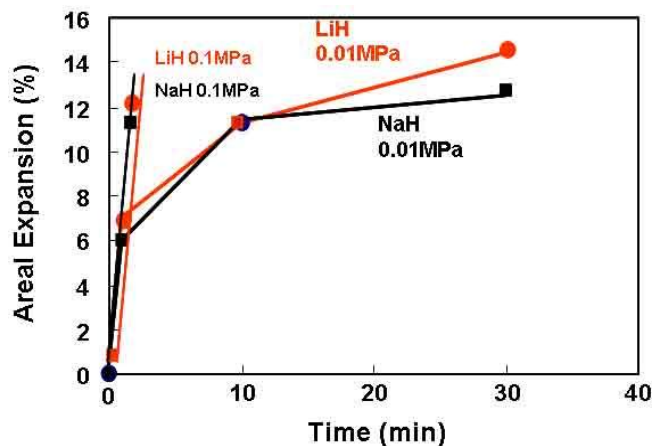
真空のLiHの観察では収束電子線に対して不安定であり今後は低ビーム強度での観察の工夫が必要である。0.1気圧アンモニア雰囲気でのNaHの明視野像と電子線回折を図Ⅲ2.2-(40)に示す。真空での回折はスポットとリングであるが、導入後は回折リングのみで径もやや大きくなる。この変化は $\text{NH}_3 + \text{NaH} \Rightarrow \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$ の反応によると判断した。LiHでも同様の結果である。

図Ⅲ2.2-(41)は、NaHのナノ粒子集合体へ、0.1MPaのアンモニアガスを導入した前後の変化を環境セルでその場観察した例である。アンモニアガス反応の結果、明確な体積の膨張が示された。



図Ⅲ2.2-(41) NaHへのアンモニアガス導入の前後での変化

図Ⅲ2.2-(42) は両試料の0.1および0.1MPaNH<sub>3</sub>ガス導入後の面積比の時間変化を示す。これは約11~12%増加することから、この脱水素化反応は0.1気圧でもその場観察できることが示された。次の課題はこの時間変化と温度依存からの反応機構の検討と短時間の記録法である。



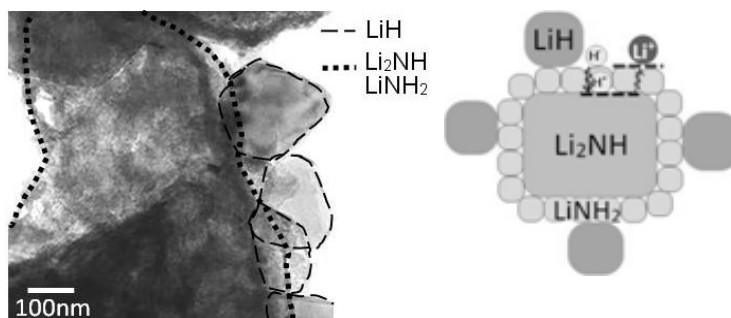
図Ⅲ2.2-(42) LiH と NaH 微粉末の水素導入による外形変化 (室温、0.1 気圧、1 気圧)

#### 2.2.2.2.4 リチウムイミド系材料の水素化過程観察

アミド・イミド系材料はP.Chenらによって水素貯蔵材料の候補材料として2002年に報告された材料系である<sup>1)</sup>。この材料系の水素放出反応メカニズムについてはいくつかの報告例があるが<sup>2, 3)</sup>、その水素化反応メカニズムは未解明である。目的は、Li<sub>2</sub>NHおよびTiCl<sub>3</sub>を添加したLi<sub>2</sub>NHの水素化過程でLiH、Li<sub>2</sub>NH、LiNH<sub>2</sub>各相の生成位置とサイズを電子顕微鏡観察してそのメカニズムを解明することである。これにより、アミド・イミド系材料の高性能化への設計指針を得ようと考えている。非金属系材料は多段反応で水素以外のガスを放出する場合があります、この系ではLiHとLi<sub>2</sub>NHおよびLiNH<sub>2</sub>の三種類の固相が関与して微量のアンモニアガスが放出されると予想される。本実験では、LiNH<sub>2</sub>の熱処理によるLi<sub>2</sub>NHを水素圧1.0MPa、200°Cで1~2000分間水素化して得た水素化率の異なる試料を観察に用いた。図Ⅲ2.2-(43) (左)はLi<sub>2</sub>NHの水素化200分後の明視野像である。回折像と暗視野像から、粒子サイズ100nm程度のLiHがLi<sub>2</sub>NHとLiNH<sub>2</sub>の表面に生成することが判明した。この結果はLiH粒子と微細なLiNH<sub>2</sub>粒子が多数生成することで水素化が進行することを示している。この結果をふまえ、水素化途中段階の反応モデル

図Ⅲ2.2-(43)

(右)を提案した。LiHが表面に生成するには、Li<sup>+</sup>イオンが核であるLi<sub>2</sub>NHから表面へ拡散しな



図Ⅲ2.2-(43) Li<sub>2</sub>NH の水素化により形成される反応生成物の位置関係

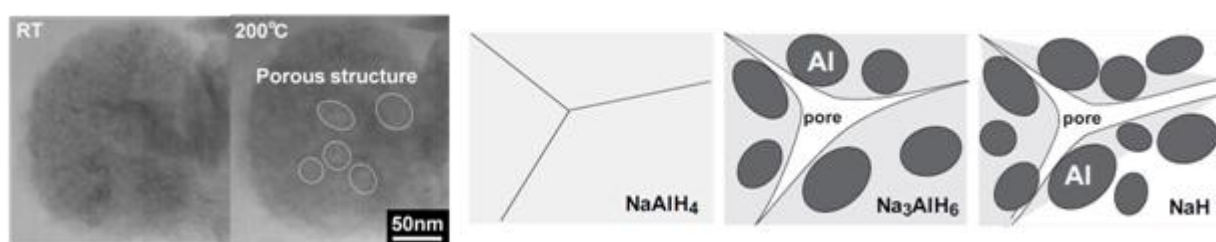


ければならない。相補的に $H^+$ イオンが核へ向けて拡散し $LiNH_2$ を形成すると考えられる。

#### 2.2.2.2.5 アラネイト系材料のナノスケールの熱分解過程

目的は $NaAlH_4$ の分解に伴うナノスケール構造変化をその場観察から明らかにすることである。 $NaAlH_4$ は電子線に対して不安定な物質である。このような物質の観察には、試料に照射される電子線の電流密度を出来るだけ下げて、熱が籠らない様に薄く小さい粒子を観察するなどの工夫を要する。方法として、市販の $NaAlH_4$ を試料として、超高压電子顕微鏡内で室温から $250^\circ C$ まで分解過程をその場観察した。

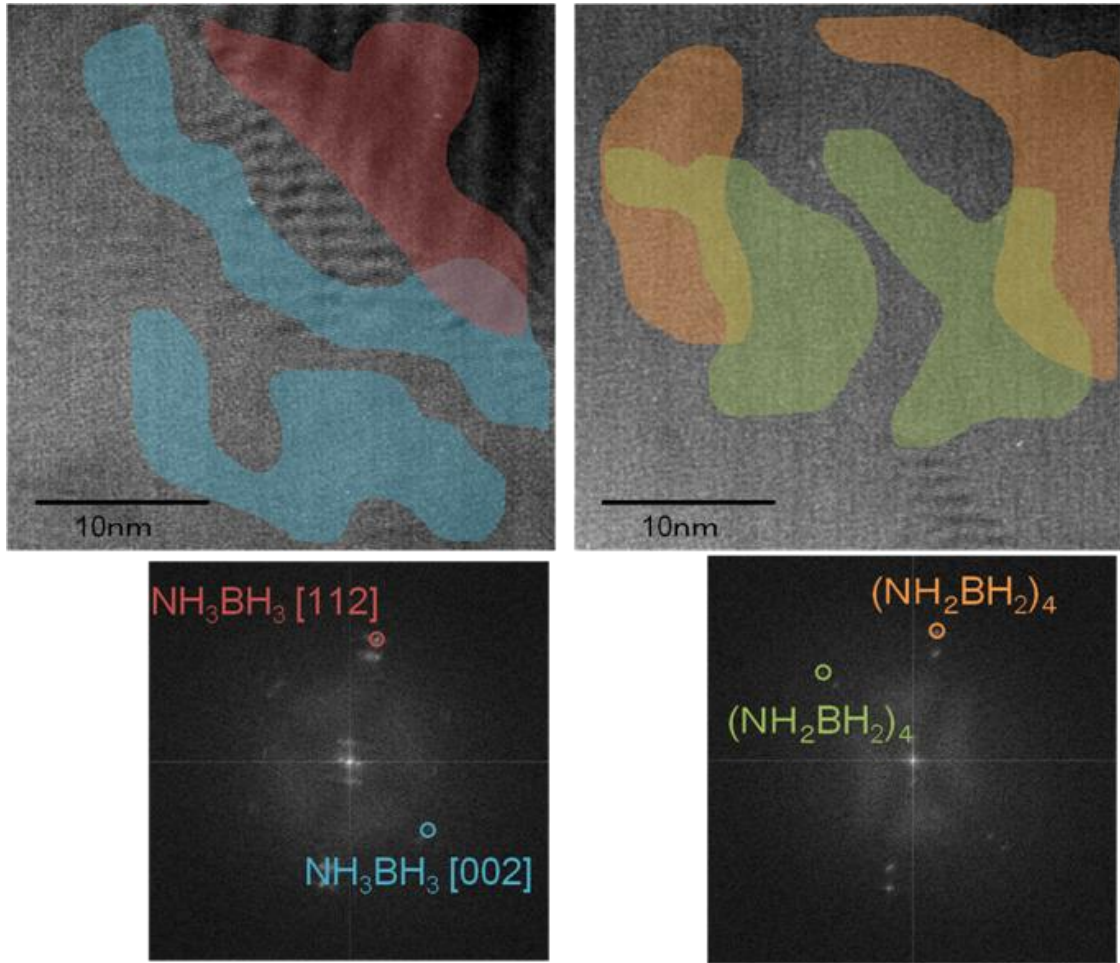
図III.2.2-(44) (左) に、分解によりナノレベルのポアが形成されてポーラス構造になった明視野像を示す。体積は理論上 35%程度減少するため、この変化は、粒子全体が収縮するのではなく、個々の結晶が収縮し、吸放出を繰り返すとナノ結晶化することを意味する。 $200^\circ C$ では $NaH$ および $Al$ であることが確認され、分解により結晶粒子径が減少した。図III.2.2-(44) (右) は分解過程のモデルである。分解に伴ってポアが生成し、その付近で $Al$ 粒子が生じている。この際、 $NaAlH_4$ と $Na_3AlH_6$ から生じる2種類の $Al$ 粒子のサイズは、 $20nm$ 程度でほとんど差異が無い。これらは $NaAlH_4$ の分解反応がほとんど拡散を伴わずにナノクラスターごとに進むナノレベルの反応であることを示している。



図III.2.2-(44)  $NaAlH_4$ の分解による組織変化、加熱前後のTEM像(左)、反応モデル(右)

#### 2.2.2.2.6 アンモニアボラン系材料のナノスケールの熱分解過程

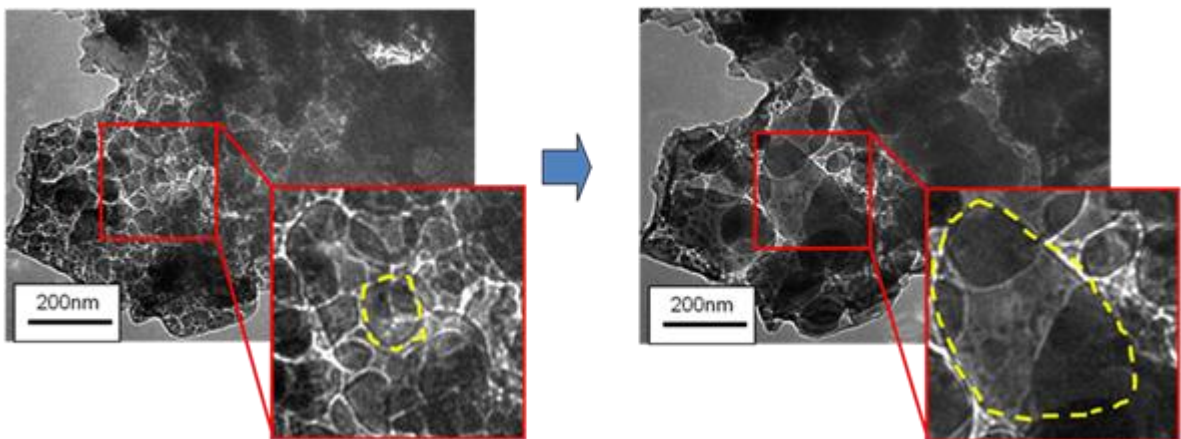
アンモニアボラン $NH_3BH_3$ の分解は $nNH_3BH_3(s) \rightarrow [NH_2BH_2]_n(s) + nH_2$ で進行し、種々の化合物が形成することが知られている。しかしTEM観察結果から $NH_3BH_3$ は $4NH_3BH_3(s) \rightarrow [NH_2BH_2]_4(s) + 4H_2$ に従って反応することがわかった(図III.2.2-(45))。この結果は $(NH_2BH_2)_4$ が優先的な反応生成物であることを示している。また室温の観察では出発物質の $NH_3BH_3$ と少量の $(NH_2BH_2)_4$ が確認された。これは、 $NH_3BH_3$ が電子線照射により分解反応を助長するためと考えられる。 $200^\circ C$ の観察では熱分解生成物である $(NH_2BH_2)_4$ が観察された。FFTパターンから、 $NH_3BH_3$ の結晶方位は $[002]$ と $[112]$ である。熱分解生成物である $(NH_2BH_2)_4$ の結晶方位のデータは知られていないが、FFTパターンからほぼ $NH_3BH_3$ の結晶方位と同様な方向に向いていることが確認できた。これらの結果より、熱分解反応の進行の際 $B$ 原子と $N$ 原子はほとんど動かず水素が放出されると考えられる。



図III.2.2-(45)  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ の熱分解過程その場観察高分解能像（上）、FFTパターン（下）

#### 2.2.2.2.7 アラン系材料のナノスケールの熱分解過程

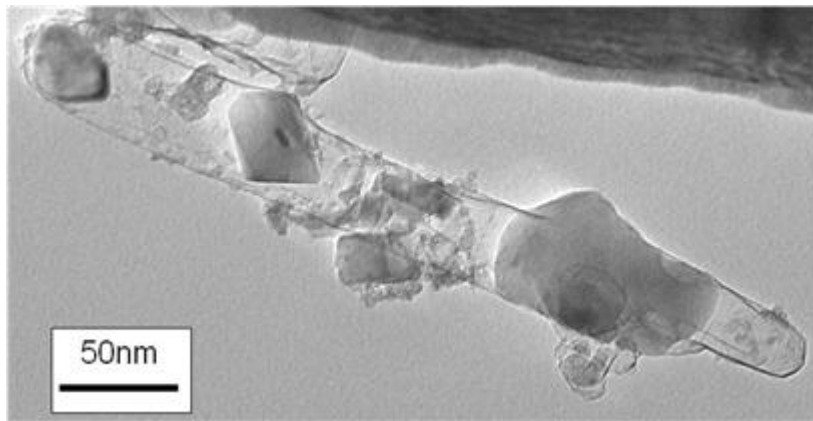
$\text{AlH}_3$  は極めて高い水素貯蔵密度(10.1mass%、 $149\text{kg/m}^3$ )を持ち、また  $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$  という比較的低い温度で  $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$  のシンプルな脱水素化反応を起こすため、水素貯蔵材料として注目されているが、反応速度が遅い。この原因として、 $\text{AlH}_3$  粒子周囲の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の影響が考えられるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜の脱水素化反応に及ぼす影響を TEM 観察結果から検討した。図



図III.2.2-(46)  $\text{AlH}_3$ の熱分解過程その場観察(室温から  $200^\circ\text{C}$ )

Ⅲ2.2-(46)は、 $\text{AlH}_3$ の室温での明視野像（左）、 $200^\circ\text{C}$ での明視野像（右）を示す。熱分解に伴って、Al粒子が凝集成長している様子がうかがえた。図Ⅲ2.2-(47)は、 $200^\circ\text{C}$ 、1時間加熱後の明視野像である。図Ⅲ

2.2-(47)では、熱分解後のAl粒子と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜を捉えたもので、Al粒子が成長し、膜を突き破って成長しているように見える。脱水素化反応の前後で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の厚さに変化は見られなかったが、膜にしわができて見える箇所は多々発見できた。このようなことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は脆弱で、亀裂が入りやすいものであることが示唆できる。



図Ⅲ2.2-(47)  $\text{AlH}_3$ を $200^\circ\text{C}$ 、1時間加熱した際の明視野像

### 2.2.2.3 水素吸蔵材料のナノ構造解析の海外調査

平成19年度は韓国とフランスで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、調査した。

平成20年度は吸蔵材料の構造解析に関する新しい情報を得るために、海外調査を行った。アイスランドでの国際会議、イギリスでのワークショップなどから電子顕微鏡技術の最近の動向に関する情報を得た。前者においてはNaHおよびLiHについての反応速度の検討、後者においてはビーム加熱効果の結果が有用であった。

平成21年度はイタリアとアメリカで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、非金属系水素貯蔵材料に関する最新の研究成果を調査した。

平成22年度はロシアとオーストラリアで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、非金属系水素貯蔵材料に関する最新の研究成果を調査した。

平成23年度は中国とアメリカで開催された国際会議の水素材料関係のセッションへ出席し、非金属系水素貯蔵材料に関する最新の研究成果を調査した。

### 2.2.3 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の作製と反応機構解析

(上智大学理工学部機能創造理工学科材料科学研究グループ)

簡便な設備で、かつ高温・高圧を要さずに水素化物を創製可能な電解水素チャージによる非金属系の水素貯蔵材料創製技術の創生に向けた指針について研究し、軽量・大容量の水素貯蔵材料の電気化学的方法による作製に必要な反応機構を実験により解析した。

大容量(10.1mass%)の水素化物 $\text{AlH}_3$ を作るAlを対象として、水溶液中でのAlの電解水素チャージ条件の検討と水素吸蔵機構と水素の存在状態の解析を行い、非金属系水素貯蔵材料創製技術の確立に向けた指針について研究した。

水素吸蔵を妨げる主たる要因と考えられる水酸化物、酸化物の生成が起こらない条件を達成できるプロトンを含む有機溶媒中での電解水素チャージによる水素吸蔵を試みた。

また、別のアプローチとして、ミリング処理を施して得られるナノ複合材料に対し、Liイオ

ンを含む有機溶媒中での電解チャージによる非金属性水素化物生成および分解過程の解析を行った。

高容量水素貯蔵材料として注目されているアンモニアボラン(19.6mass%)を用い、電気化学的手法による水素放出の解析を行った。

同様に高容量水素貯蔵材料の候補となりうる液体アンモニア(17.8mass%)の電気分解による水素発生の機構の解析を行った。

材料を変形させることによる機械的変形の付与に伴う水素吸蔵の促進と吸蔵した水素の放出を加速する機構の解析を行った。

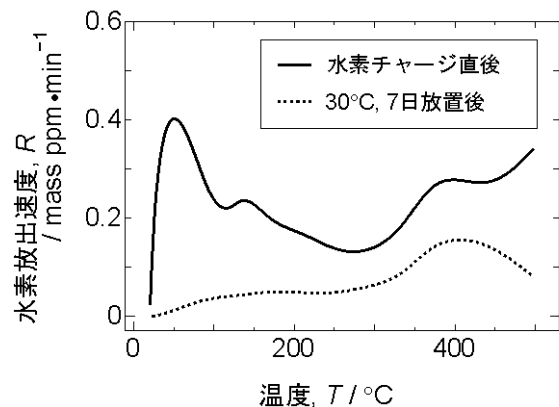
### 2.2.3.1 非金属系水素貯蔵材料の作製と解析

#### ①水溶液中での電解水素チャージ

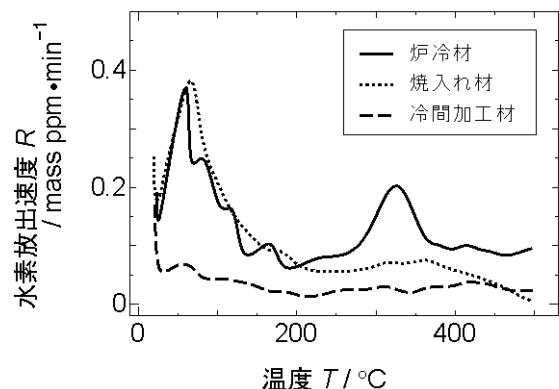
Alへの電解水素チャージ法による水素添加を行い、昇温脱離分析法による水素放出プロファイルを得て、水素吸蔵放出特性を評価した。これにより、Alと水素との反応機構を解析した。

電位-pH図中で、腐食・不動・不変のそれぞれの領域に相当する電位とpHの組み合わせの条件において、触媒毒として $\text{NH}_4\text{SCN}$ を加えて電解水素チャージを行い、水素添加を行った。水素添加後の試料に対し、昇温脱離分析法により得られた水素放出プロファイル中には特定の温度にピークが認められ、ピーク高さは水素量に依存した。さらに、これらの試料を大気中にて一定温度に保持することによりピークの高さが変化した。一例を図III.2.2-(48)に示す。低温側のピークは $30^\circ\text{C}$ 保持により消失することから、拡散性の水素がこれに含まれ、空孔あるいは転位といった弱いトラップサイトに保持されており、加熱によりトラップサイトから遊離して表面から放出されたものと考えられる。一方、高温側のピークは $30^\circ\text{C}$ 保持により消失せず、非拡散性の水素に対応すると考えられる。X線回折によりAl水素化物は認められず、表面に付着した水起源の水素ではないことも確かめられた。水素が添加された試料表面および試料内部にはブリストア(空洞)が見られることから、これらはブリストア中に保持された水素分子に起因すると考えられる。

Al中での水素の存在状態と、それらがAlの特性に与える影響を明らかにし、格子欠陥密度が水素吸蔵量を始めとする水素吸蔵特性に与える影響を検討するために、種々の加工および熱処理を加えた試料を作成し、水素放出



図III.2.2-(48) 電解チャージ法により水素添加を施したAlと $30^\circ\text{C}$ 、7日放置後の水素放出曲線



図III.2.2-(49) 異なる処理を加えたAlの水素放出曲線。炉冷材は $300^\circ\text{C}$ にて完全焼鈍後、焼入れ材は90%冷間加工後 $580^\circ\text{C}$ より急冷、冷間加工材は同じ加工後 $200^\circ\text{C}$ に加熱



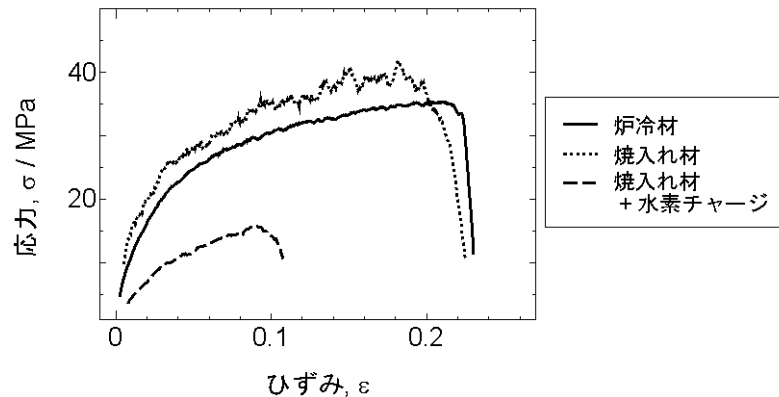
曲線により評価した。完全焼鈍を加えた炉冷材、冷間加工後に580°Cの加熱から急冷することにより転位密度を減少させ、高い空孔密度とした焼入れ材、200°Cの加熱により高い転位密度を保ったまま空孔密度を減少させた冷間加工材の水素放出曲線の例を図III.2.2-(49)に示す。炉冷材と焼入れ材の水素放出曲線はほぼ同じであるが、焼入れ材における多量の空孔が水素をトラップして、ブリストアへの拡散を妨げ、結果として炉冷材に認められた高温側のピークが生じなかったと考えられる。冷間加工材においては低温側および高温側にピークが認められず、かつ同一添加条件での吸蔵水素量は低かった。これは高い転位密度により水素の拡散が妨げられたことによると考えられる。以上により、低温側のピークに対応する水素は、主に空孔まわりに存在するものと結論された。

空孔と水素の相互作用が変形に与える影響を図III.2.2-(50)に示す。炉冷材と比較すると空孔密度の高い焼入れ材では変形応力が僅かに増す。さらに水素添加を行うと、水素が転位の易動度を増すことにより変形応力は大きく低下し、加えて転位の移動に伴い空孔が生成されることから延性も同時に大きく低下したと考えられる。

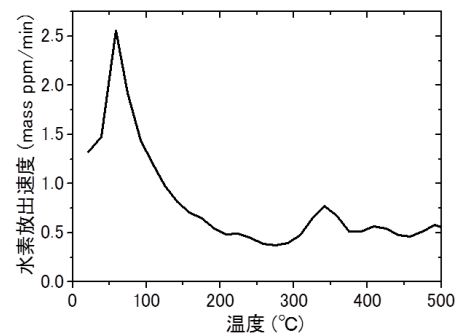
以上の結果をふまえ、さらに水

素を吸蔵させるために、電位-pH線図中で不変態域に相当するpHを得る電解質としてH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、触媒毒として0.1mass%NH<sub>4</sub>SCNを添加した水溶液を用いて、Alの板状試料に対する最適な電解水素チャージ条件の検討を行った。試料厚さ(2.0、1.0、0.2mm)および焼なまし条件(受け入れまま材、温度400、580°C)を変化させ、結果として、板厚0.2mm材で580°Cにて焼なましを施したものをを用いると吸蔵水素量が増加することを確認した。板厚の減少は拡散距離を低下させ、焼なまし温度の増加はチャージ前の試料中の

欠陥量の低下と粒径の増加をそれぞれもたらして、後に述べる水素-空孔対の拡散を容易にしたと考えられる。90°Cでの板厚0.2mm材の試料中心までの水素の拡散時間は2.5時間と見積もられ、今回の実験においてチャージ時間を6時間とすることで、飽和あるいはそれに近い状態で吸蔵特性を評価したと考えられる。上記の試料の条件に加え、チャージのパラメーターとして、温度、電位、チャージ時間、水溶液のpH値を変化させた。その結果、90°C、-2.5V、6時間、水溶液pH2.0という条件での電解チャージにより118mass ppm (0.0118mass%)の水素吸蔵がみられた(図III.2.2-(51))。電解チャージに伴って試料表面には酸化物および水酸化物の層が生じるが、水素量の測定に先立って試料表面を金属光沢が得られるまで研磨することにより、その影響を



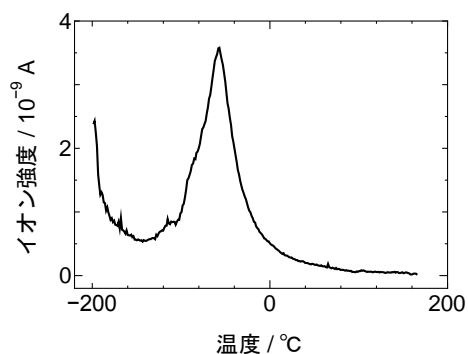
図III.2.2-(50) 異なる処理を加えた後のAlの応力-ひずみ曲線



図III.2.2-(51) 水素吸蔵量 118 mass ppm のAl試料の水素放出曲線

除いた。今回得られた結果はBirnbaumらによる高純度Alを用いたNaAsO<sub>2</sub>を加えたH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>あるいはHCl水溶液中での電気化学的手法による2000at. ppm (75mass ppm) の約1.5倍の値である。図III.2.2-(51)において、空孔あるいは転位への水素のトラップに対応する低温側での水素放出が強くみられることから、水素吸蔵は電解チャージにより試料表面で形成された水素-空孔対が試料中を拡散することで得られたと推測される。この機構はBirnbaumらも指摘したものであるが、新たな水素貯蔵メカニズムへ応用できる可能性があると考えられる。

Al中での水素の存在状態をさらに詳細に解析するために、-200℃から水素放出を測定可能な低温TDSを用いて、図III.2.2-(52)に示す水素放出特性を得た。-10℃付近に見られる顕著な水素放出は、水素を吸蔵した試料において、通常のTDSにより測定される水素放出曲線では90℃付近に現れる強い放出ピークが移動したものと考えられる。-200℃から生じる水素放出は吸着水起源のバックグラウンドである。低温からの測定により放出ピークが低温側に移動したことは、Al中の過剰空孔が室温以下の温度において消失し、それにトラップされた水素が放出されたことを示しており、水素が空孔にトラップされることにより水素吸蔵が得られることが確認された。



図III.2.2-(52) 低温 TDS による水素添加後の Al の 水素放出曲線

以上のように確認された水素-空孔対による水素吸蔵は深井らが電気メッキ成膜や高圧下で見出したように、超多量空孔の生成とその周囲に存在する水素により、数%の水素吸蔵を得る可能性はあるが、今回の研究では実用的な水素吸蔵量を得るまでには至らなかった。高温・高圧の条件下でAlH<sub>3</sub>が生成されることは知られているが、電気化学的手法により等価的に高い圧力を作り出すことのみでは水素を材料中に吸蔵させるには十分ではなく、水素化物生成に至る水素濃度が実現できないことが原因と考えられる。しかしながら、最近のAdhikariらの報告では、Alへのアルカリ環境中での水素透過実験によって、Al表面の酸化膜層の直下に水素化物が生成されることが見出されており、電解チャージによる水素化物生成には可能性があると考えられる。

### 2.2.3.2 非水溶液中での電解水素チャージ

#### ①プロトンを含む有機溶媒中での電解水素チャージ

プロトンを含む有機溶媒を用いて電解水素チャージを行った。溶媒としてエーテル系溶媒(THF、DEE)とカーボネート系溶媒(PC、EC、EC-PC、EC-EMC、EC-DEC)を用いた。電解質として、HBF<sub>4</sub>(純度60%)、HPF<sub>6</sub>(純度40%)、パラトルエンスルホン酸一水和物(p-TsOH・H<sub>2</sub>O、純度99%)、トリフルオロメタンスルホン酸(TfOH、純度99%)を用いた。これらの溶媒と電解質の組み合わせにより電解液を作成した。今回用いた電解液の系でプロトンが電極に供給され、水素化物が生成されることを確かめるために水素吸蔵が容易なTiへの電解水素チャージから実験を開始した。有機電解質のなかで水分を含まないTfOH(1M)とPCの混合電解液を用い、水分を排除した環境であるグローブボックス中でTiの板状試料を使い、電解セルの組み立てと電解チャージ実験を行った結果、3日間、-2V(vs SCE)でのチャージ後に1039mass ppmの水素吸蔵が水素

放出プロファイルから観測され、X線回折測定によりTiH<sub>2</sub>のピークが確認された。以上より、水分、酸素を含まない環境でプロトンを用いた電解チャージにより、Tiの水素化物生成が確認された。

Ti試料を用いた結果をふまえ、MgとAlの板状試料を用い、非水溶液中での水素吸蔵が容易と考えられるMgをまず試料として電解チャージを行った。Mgに対して、電解質としてHBF<sub>4</sub>、TsOHを用いると電解チャージ中に大きく腐食してしまい水素量測定までに至らなかった。HPF<sub>6</sub>を電解質として-2V(vs SCE)、3時間電解チャージを行った結果、昇温脱離分析法による水素放出プロファイルより58mass ppmの水素放出が確認された。次に、水分を含まないTfOHを電解質として用いてグローブボックス中で電解チャージを行った。その結果、-2Vで3時間、6時間のチャージ後に、それぞれ58mass ppm、127mass ppmの水素吸蔵が観測された。しかし、X線回折測定によりMgH<sub>2</sub>のピークは確認されなかった。以上の結果に基づき、Alに対しても、TfOHを電解質としてグローブボックス中で-2V、3時間の電解チャージを行ったが2.4mass ppmの水素量にとどまり、AlH<sub>3</sub>の生成は確認されなかった。

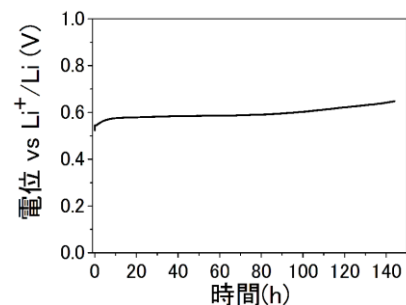
## ②Liイオンを含む有機溶媒中での電解チャージ

水素化物を電解チャージによって作る別のアプローチとして、Liイオンを含む有機溶媒中で水素化物の生成を行った。本実験では、ミリング処理を施して得られるナノ複合材料に対し、LiHを水素源にして電解チャージを用いた固相-固相反応により水素化物を得て、その水素吸蔵放出特性を評価する。

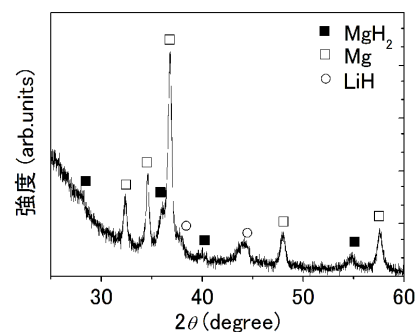
フランスのOumellalらのグループは、 $MgH_2 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Mg + 2LiH$ のアノード反応を利用することで、水素化物であるMgH<sub>2</sub>をLiイオン電池の負極材として用いることを報告している。この反応を応用して、LiH+MgからMgH<sub>2</sub>、LiH+AlからAlH<sub>3</sub>の生成を試みた。粉末状の2LiH+Mgに10時間ミリング処理を施し、バインダー材(PTFE)と導電材(アセチレンブラック)を混ぜ合わせて電極を作製した。電解液としてEC/EMC (1:1) +1M LiPF<sub>6</sub>、対極としてLi箔を用いて充電曲線を測定した。

その結果、**図III.2.2-(53)**に示すように理論値の0.53 V(vs Li<sup>+</sup>/Li)付近でプラトー電圧が見られ、 $Mg + 2LiH \rightarrow MgH_2 + 2Li^+ + 2e^-$ の反応が進んだと考えられる。充電後の試料のX線回折プロファイル(**図III.2.2-(54)**)よりMgH<sub>2</sub>のピークが観測された。この結果より電解チャージ法を用いてLiHを水素源にした固相-固相反応からMg水素物が生成できることが確認された。

次に、3LiH+Alを出発材料にして正極で $3LiH + Al \rightarrow AlH_3 + 3Li^+ + 3e^-$ の反応を起こさせることによりAlH<sub>3</sub>の生成を試みた。まず、粉末状の3LiH+Alに10時間ミリング処理を施し、バインダー材(PTFE)と導電材

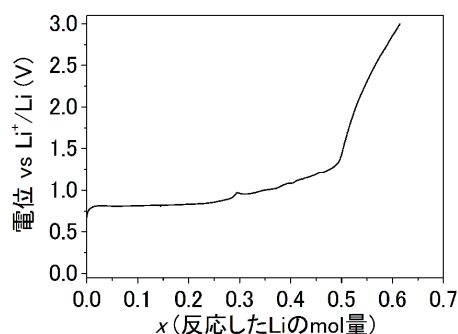


**図III.2.2-(53)** 2LiH+Mg(ミリング 10 時間)の充電曲線(電流 0.2mA)

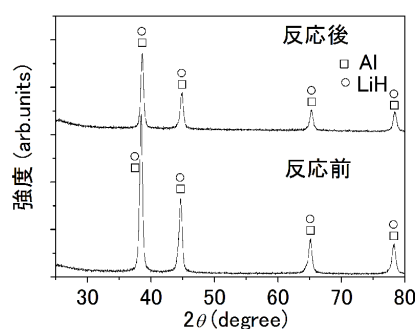


**図III.2.2-(54)** 2LiH+Mg (ミリング 10 時間) の充電後の X 線回折プロファイル

(アセチレンブラック)を混ぜ合わせて電極を作製した。電解液としてEC/EMC (1:1) +1MLiPF<sub>6</sub>、



図Ⅲ2.2-(55) 3LiH+Al(ミリング 10 時間)の充電曲線(電流 0.2mA)

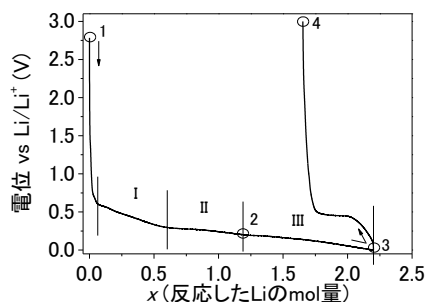


図Ⅲ2.2-(56) 3LiH+Al(ミリング 10 時間)の充電前後の XRD プロファイル

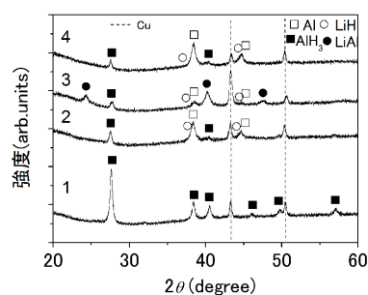
対極としてLi箔を用いて充電曲線を測定した。

その結果、図Ⅲ2.2-(55)に示すようにAl+3LiH→AlH<sub>3</sub>+3Liの理論値の0.87V(vs Li<sup>+</sup>/Li)付近で0.3 mol付近までプラトー電圧が見られ、最終的に0.6molのLiが反応した。図Ⅲ2.2-(56)に反応前後のX線回折プロファイルを示す。反応後には反応前と同じAlとLiHのピークのみが観測され、AlH<sub>3</sub>のピークは同定されなかった。しかし、Alのピーク強度が反応後に小さくなっていることから、Alは電解チャージによりなんらかの反応をしたと考えられる。AlH<sub>3</sub>のピークが確認できなかった理由として、充電後のX線回折測定準備中に分解した可能性と、AlH<sub>3</sub>は生成しているが、ナノ構造を形成している可能性が挙げられる。

上記の実験とは出発物質を変え、AlH<sub>3</sub>を出発材料にして放電-充電曲線の測定を行った。1時間のミリング処理を施したAlH<sub>3</sub>とバインダー材(PVDF)、導電材(アセチレンブラック)を有機溶



図Ⅲ2.2-(57) AlH<sub>3</sub>(ミリング 1 時間)の充電曲線(電流 0.1mA)



図Ⅲ2.2-(58) AlH<sub>3</sub>(ミリング 1 時間)の放電-充電過程の X 線回折プロファイル

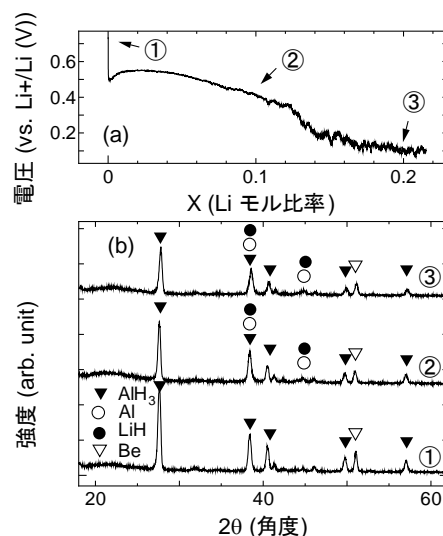
媒(N-メチルピロリドン)中で混ぜ合わせてスラリーを作りCu箔に塗布することにより電極を作製した。図Ⅲ2.2-(57)に示すように、放電は3段階のステップでおき、2段階が終わった2の点で1.2molのLiが反応した。AlとLiHのピークが観測され(図Ⅲ2.2-(58))、AlH<sub>3</sub>+3Li<sup>+</sup>+3e<sup>-</sup>→Al+3LiHの電気化学反応が起きたことが分かった。このことから、AlH<sub>3</sub>のLiHとAlへの分解反応は電気化学的に進行することが分かった。さらに3段階の反応が終わった3の点では2.2molのLiが反応した。図Ⅲ2.2-(58)に示すようにLiAlのピークが観測され、生成されたAlにさらにLiイオンが供給され



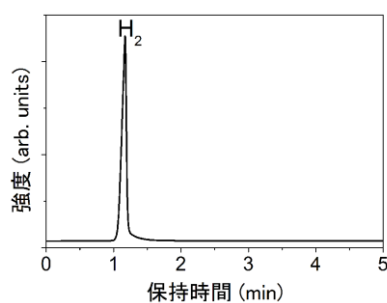
$\text{Al} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiAl}$ の反応が起きたことが示された。放電後の充電反応からは $\text{AlH}_3$ の生成は観測されなかった。

$\text{AlH}_3$ を出発物質とした放電反応特性の測定中に、その場X線回折により電気化学反応中の試料のX線測定を行い、生成物の同定と反応の分析を行った。化学合成した $\text{AlH}_3$ をバインダー材(P TFE)、導電材(アセチレンブラック)と混合して電極を作製した。電解液として1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC-E MC}$ 、対極としてLi箔を用いて放電曲線を測定した。

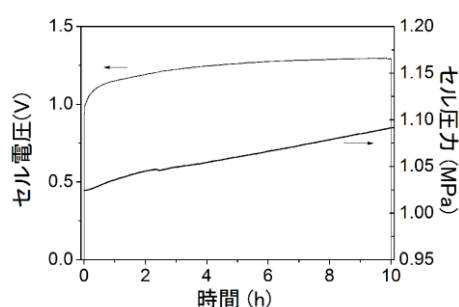
その場X線回折を行う電解セルを開発し、放電曲線を測定しながら生成物の同定を行った。また、Li量の同定のために放電前後の試料に対してICP元素分析を行った。図III.2.2-(59)(a)に示すように $\text{AlH}_3$ の放電反応が進むに従って、X線回折測定(図III.2.2-(59)(b))から、 $\text{AlH}_3$ のピーク強度が下がっていくことが確認できた。加えて、LiHとAlのピークも確認されたことから $\text{AlH}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al}$ の反応が進んだことが確認された。また、X線回折測定結果からは、LiHのピークはAlと重なりLiの情報が判別しにくいことから、ICP元素分析を行い、Alに対するLi量の定量を行った。その結果、放電前にはLiは存在しないのに対して、反応が進むにつれてLi量の増加が観測され、放電によりLiイオンが電極中に挿入されたことが明らかになった。以上のように、X線回折測定とICP元素分析の両方から $\text{AlH}_3 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow 3\text{LiH} + \text{Al}$ の反応が進んだことが確認された。



図III.2.2-(59)  $\text{AlH}_3$ の(a)放電曲線、(b)放電過程のX線回折プロファイル



図III.2.2-(60) 1M  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ +液体アンモニアのCV測定後セル内ガスのGCプロファイル



図III.2.2-(61) 1M  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ +液体アンモニアの定電流測定中のセル電圧とセル圧力変化

### 2.2.3.3 アンモニアボランの電気化学的手法による水素放出

アンモニアボラン( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )は19.6 mass%という高容量の水素量を持つため有望な水素貯蔵材料として注目されている。アンモニアボランからの水素の放出は100-150°Cにおいて生じることが知られているが、より低温からの放出を可能にする技術が求められている。さらに、水素放出反応に伴ってボラジン、ジボラン、アンモニア等の不純物ガスの発生が問題となっている

が、これらを回避しつつ $\text{NH}_3\text{BH}_3$ からの室温での水素放出を行うために電気化学的手法を用いた。 $\text{NH}_3\text{BH}_3$ を室温、10気圧下で液体になるアンモニア中に溶かし、電気分解による水素放出を行った。ステンレス製高圧用2極セル(Pt板電極)を用いて、1M  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  + 液体アンモニアに対してサイクリックボルタンメトリー(CV)測定 (0~2V、1mV/min、3cycle、25°C)を行った。CV測定後にセル内のガスをガスクロマトグラフィー(GC)測定により分析した。1M  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  + 液体アンモニアにCV測定を行った結果、自然電位である0V付近から電流が流れ始め、2Vで2.2 mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れた。またCV測定中にセル内の圧力上昇が観測された。CV測定後にセル内のガスの一部をGC測定した結果、**図III.2.2-(60)**に示すように水素のピークが観測され、水素の放出が確認された。次に1M  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  + 液体アンモニアに定電流測定を行った結果、1.2V付近で電流が流れ続け、セル内の圧力増加が観測された (**図III.2.2-(61)**)。定電流測定後にセル内の水素量の定量を行った結果、試料1mol相当の電荷量に対して水素が約0.7mol放出されたことが確認された。これは、両極から水素が放出される電気分解反応が起きている可能性を示唆している。

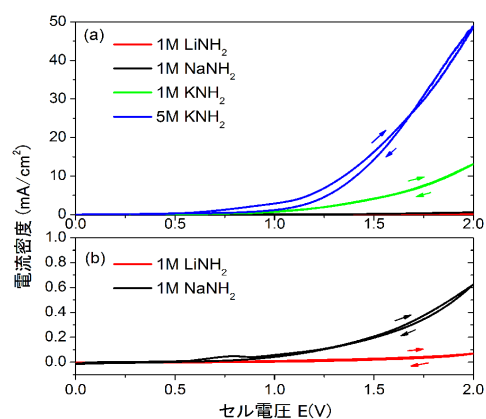
#### 2.2.3.4 電気分解による液体アンモニアからの水素発生

金属アミドを支持電解質として加えることにより、液体アンモニアの電気分解による水素放出を行った [10]。ステンレス製高圧用2極セル(Pt板電極)を用いて、液体アンモニアに1Mまたは5Mの金属アミドを添加して、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定 (0~2V、1mV/min、3cycle、25°C)と定電圧測定を行った。CV測定、定電圧測定後にセル内のガスをガスクロマトグラフィー(GC)測定により分析した。

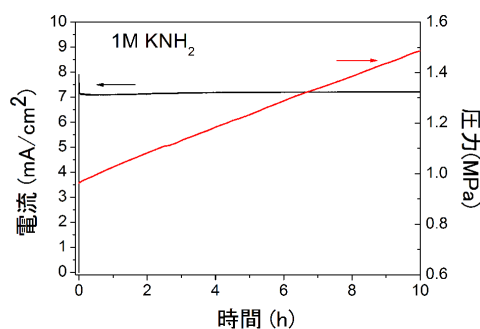
**図III.2.2-(62)(a)**に1M  $\text{MNH}_2$  (M = Li, Na and K)を示す。1M  $\text{KNH}_2$ において、セル電圧1.1Vで電流密度まで増加した。1M  $\text{LiNH}_2$  と 1M  $\text{NaNH}_2$ の電流密度は**11.2.2-(62)(b)**に示すように縦軸を拡大して見ると1M  $\text{NaNH}_2$ より大きい。これらの結果から、電圧効率に対応する電える。



液体アンモニア中での $\text{LiNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、 $\text{KNH}_2$ の溶解度はよって、液体アンモニア中での $\text{NH}_2^-$ イオン濃度が大きいほうがよくなり、アルカリ金属アミドの中で $\text{KNH}_2$ が最もよい次に $\text{NH}_2^-$ イオンの濃度を増やすために、5M  $\text{KNH}_2$ を液体アンモニアに加えた。**図III.2.2-(62)** (a)に示すように、0.7Vで1.0mA/cm<sup>2</sup>の電流密度が観測された。この結果から、 $\text{NH}_2^-$ イオン濃度を



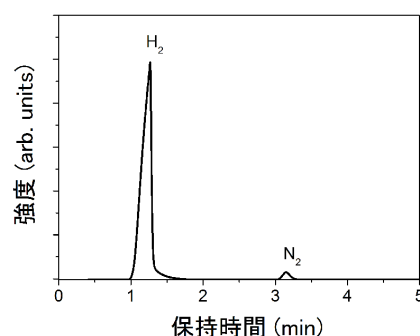
**図III.2.2-(62)** (a) liq.  $\text{NH}_3$  + 1 M  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{KNH}_2$  と liq.  $\text{NH}_3$  + 5 M  $\text{KNH}_2$  の CV 曲線。(b) liq.  $\text{NH}_3$  + 1 M  $\text{LiNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$  の(a)の縦軸を拡大した CV 曲線



**図 III.2.2-(63)** liq.  $\text{NH}_3$  + 1 M  $\text{KNH}_2$  のセル電圧 2.0 V でのクロノアンペロメトリー直線とセル圧力変化直線

増加させると液体アンモニアの電気分解の電圧効率がよくなることが分かった。

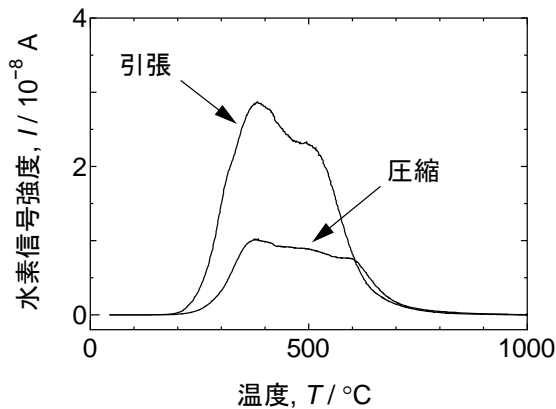
アンモニアの電気分解の電流効率を調べるためにliq.  $\text{NH}_3 + 1\text{M KNH}_2$ に対して定電圧測定を行った。図III.2.2-(63)にセル電圧2.0Vでのクロノアンペロメトリー直線とセル圧力変化直線を示す。電流密度は、10時間の間 $7.2\text{mA}/\text{cm}^2$ で一定値を示した。セル圧力は、 $25^\circ\text{C}$ でのアンモニアの蒸気圧に対応する $0.963\text{MPa}$ を示し、電気分解を行うことにより $1.486\text{MPa}$ まで直線的に増加した。電気分解後にセル内のガスの一部をGC測定により数回分析した結果、図III.2.2-(64)に示すように水素と窒素のピークが観測された。GCピークの面積から水素と窒素の平均モル比は $2.960 \pm 0.004$ と同定された。これは、 $\text{NH}_3(\text{l}) \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$ のアンモニアの分解によって放出される水素と窒素のモル比に対応するものである。さらに、放出された水素量はセル圧力変化とGC測定による水素モル比から $4.62 \times 10^{-3} \text{ mol}$ と見積もられた。一方、電気分解に使われた電荷量から計算された理想的な水素放出量は $5.46 \times 10^{-3} \text{ mol}$ となるので、電気分解の電流効率は85 %と見積もられる。



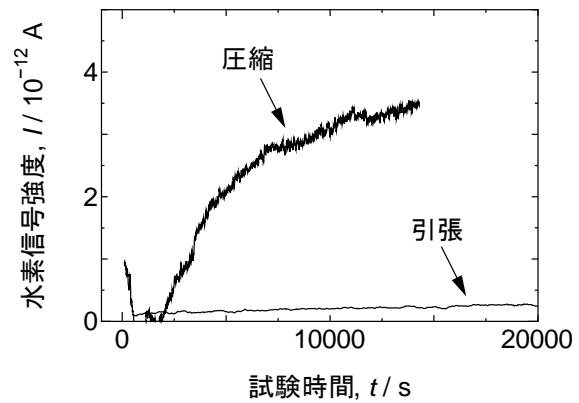
図III.2.2-(64) クロノアンペロメトリー測定後の電気分解セル中の一部ガスのGC曲線

### 2.2.3.5 機械的変形の付与による水素吸蔵・放出の促進

本研究においては、Alを用いて電気化学的手法により水素化物 $\text{AlH}_3$ を得て、これに機械的変形を付与することで水素化物の分解をうながし、水素放出を容易にすることを構想した。また、水素吸蔵についても、機械的変形の付与による材料中への空孔・転位等の水素トラップサイトの導入と、これらの存在による吸蔵の加速が生じると予測した。電気化学的方法による水素吸蔵の実験およびその過程を解析すること並行して、これらの手法の有用性の検証を目指し、Alに比較して水素化物を生成しやすく、水素吸蔵が容易なTiへの電解水素チャージ法による水素添加を行い、昇温脱離分析法による水素放出プロファイルを得た。加えて機械的変形の付与による水素吸蔵放出特性の変化を測定して、より容易に水素吸蔵および放出が行える水素貯蔵材料の創製に向けた知見を得た。



図III.2.2-(65) 電解チャージ中に引張あるいは圧縮応力を加えたTiの水素放出曲線

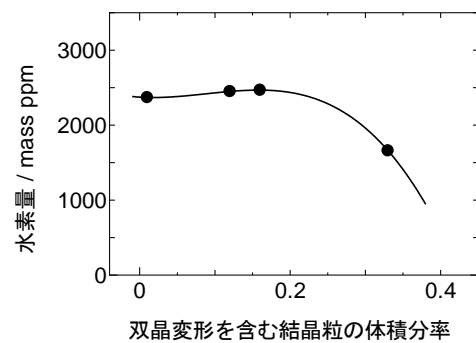


図III.2.2-(66) 電解チャージ後のTiの引張あるいは圧縮変形中の水素放出

Tiの薄板試料を用い、曲げを加えたまま電解チャージ法により水素添加を行った。この際、曲げによる圧縮応力あるいは引張応力が生じた面のみに電解チャージを施した試料の昇温脱離分析法による水素放出プロファイルの例を図III.2.2-(65)に示す。両試料のプロファイルはほぼ同じであり、試料中での水素の存在状態は等価であるが、引張応力を付加した試料の水素吸蔵の促進が明らかである。一方、吸蔵量は変形量に応じて増加する傾向が見られた。

変形中の試料からの水素放出を計測可能な引張試験装置により、水素吸蔵させたTiに対して圧縮変形中あるいは引張変形中の水素放出を測定した結果を図III.2.2-(66)に示す。引張変形中には試料中からの水素放出はほとんど見られないが、圧縮変形により試料から水素が放出される。これらは、変形に伴う応力が水素化物形成・分解の化学ポテンシャルを変化させたためと考えられる。

Ti試料において全変形量を一定とし、Tiで顕著な双晶変形量を変化させることで、すべり変形とそれに伴う転位の量を制御した試料の水素吸蔵量は、図III.2.2-(67)に示すように双晶変形がかなり多くなるまで一定であった。このことにより、水素は転位に主にトラップされて集積して水素化物を生じ、双晶は転位の移動障壁として転位の堆積を助長する、水素吸蔵にあたってのそれぞれの役割が識別できる。厚さ0.1mmのTi試料に面内圧縮応力のみを加え、曲げ直径で応力を管理して、曲げ直径の逆数が大きくなるほど面内圧縮応力は小さくなるように工夫した実験を室温において行い、図III.2.2-(68)に示す結果を得た。水素化物として吸蔵された水素は圧縮応力を加えることにより約半分が放出され、水素放出に対する圧縮応力の効果が定量的に評価された。以上のように、水素化物が生じる材料と環境であれば、機械的変形の付与により水素吸蔵・放出がともに加速されることが明らかとなった。



図III.2.2-(67) Tiの引張り変形により生じる双晶変形の量と水素量の関係

電解水素チャージにより水素化物を得るには至らなかったAlに対しても、機械的変形を付与することによる水素吸蔵特性の変化を測定した。Al板状試料に引張り変形を加えた後の電解チャージによる水素吸蔵量は、**図III.2.2-(69)**に示すように弾性応力の範囲で変形無し材と比較して増加するが、塑性変形を加えることにより減少する特性を示した。水素吸蔵量の減少は塑性変形に伴って増加する転位の存在がAlでの水素吸蔵に欠かせない水素-空孔対の運動を阻害するためであり、転位密度が増さない程度の弾性応力下での変形に伴う水素吸蔵の増加は、試料表面の酸化膜の割れに伴う吸蔵の促進によるものと考えられる。以上より、材料中に存在する欠陥に水素がトラップされることによる水素吸蔵とは異なる吸蔵機構を有するAlでは、機械的変形の付与は水素吸蔵を加速することはないことが明らかになった。

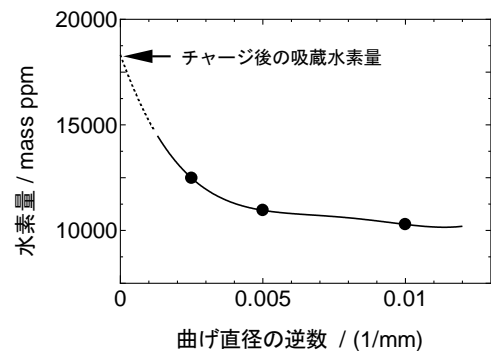
#### 2.2.3.6 非金属系水素貯蔵材料に関する海外調査

2007年11月26日から12月1日に米国ボストンにて開催された2007 MRS Fall Meetingに参加し、非金属系水素吸蔵材料に関する海外調査を実施した。本研究で使用しているAlの水素化に関する研究発表は見られなかった。非金属系水素貯蔵材料の他の候補となるMgについての研究発表については、MgおよびMg/Li水素化物の生成プロセス、およびそれらの特性に関する発表が多数見られ、現在の研究の動向が確認できた。

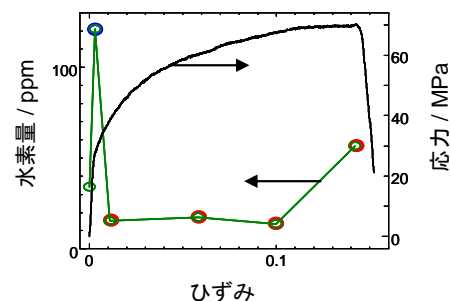
2008年6月22日から6月30日にアイスランド・レイキャビクにて開催されたMH2008 International symposium on Metal-hydrogen systemsに参加し、水素貯蔵材料の現況と今後の新展開についての情報を収集した。AlH<sub>3</sub>に第3元素を添加し、水素の拡散性を改善する試み、Liイオン電池の電極に新たにTi、Mgの水素化物を適用する試みなどが、非金属系水素貯蔵材料の研究に応用可能と考え、注目した。車載燃料電池システムの最新の開発状況の情報が有用であった。

2009年7月12日から7月17日にイタリア・ルッカにて開催されたGordon Research Conference Hydrogen-Metal systemsに参加した。本研究による研究成果の一部についてposter sessionにより発表した。水素貯蔵材料の現況と今後の新展開についての情報を収集した。AlH<sub>3</sub>を本研究とは異なる手法により電気化学的に生成させ、かつ水素吸蔵-放出のサイクルを確立した報告が注目された。2009年11月30日から12月4日に米国・ボストンにて開催された2009 MRS Fall Meetingに参加した。本研究による研究成果の一部についてposter sessionにより発表した。水素貯蔵材料の現況についての情報を収集した。

2010年7月4日から7月8日にドイツ・カールスルーエにて開催された1st international conference



**図III.2.2-(68)** 水素チャージ後に曲げにより面内圧縮応力を加えた後のTiの水素量



**図III.2.2-(69)** Alに引張り変形を加えた後の水素吸蔵量の変化

on materials for energyに参加し水素貯蔵材料の応用例に関して情報を収集した。2010年7月20日から7月24日にロシア・モスクワにて開催されたMH2010 International symposium on Metal-hydrogen systemsに参加した。本研究が対象とするアルミニウムおよびチタンの水素化に関していくつかの発表がみられ、その他の非金属系水素貯蔵材料についても有用な情報が得られた。

【目標の達成状況】

※) ◎：目標を大きく上回る成果、○：目標達成、△：一部未達、×：未達)

	目標と実施内容	成果	達成度※)
(2.2.1) ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析	<p>・ナノ複合水素貯蔵材料を作製するための極限反応技術とその場分析技術を確立し、ナノ複合水素貯蔵材料の種々の吸蔵状態での形態変化、組織変化、構造変化、触媒の化学状態変化等を解析し、非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。</p> <p>軽元素(Li, B, C, N, Mg, Na)を含む種々のナノ複合材料(アンモニアボラン系複合材料, <math>\text{LiBH}_4\text{MgH}_2</math> 複合材料, <math>\text{Nb}_2\text{O}_5</math> 添加 <math>\text{MgH}_2</math>, Metal-C-H, Metal-N-H, Metal-B-H)や水素化物-アンモニア系を作製して解析した。</p> <p>・第一原理によりナノ複合水素貯蔵材料の動的挙動を解析し、電子状態や構造安定性を解明する(2009年度から計算科学グループで実施)。</p> <p>水素化リチウムクラスター(<math>\text{Li}_2\text{H}_2</math>)と <math>\text{NH}_3</math> の分子動力学計算を行った。アミド系とアラネイト系の電子状態と振動モードについて第一原理計算により詳細に調べた。</p>	<p>・水素化物のナノ複合化は、構造安定性(エントロピー、生成熱)の制御技術として利用できる。</p> <p>・アンモニアボランは水素放出後、化学反応により再生可能である。</p> <p>・アルカリ金属水素化物添加により不純物アンモニア発生を抑制できる。</p>	◎
(2.2.2) その場 TEM 観察による反応機構解析の研究	<p>・透過電子顕微鏡を用いてナノ複合水素貯蔵材料の水素化過程と加熱分解過程のその場観察を行い、生成反応や分解反応の反応機構を解明する。</p> <p>マグネシウム系, アンモニアボラン系, アラン系, アラネイト系, ボロハイドライド系水素貯蔵材料のその場観察を行った。</p>	<p>・触媒、水素化物のナノサイズ化は水素化・脱水素化速度を加速できる。</p>	◎
(2.2.3) 電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の作製と反応機構解析	<p>・電解水素チャージ法による水素貯蔵材料作製技術を確立し、その反応機構解析を行う。</p> <p>水溶液と有機溶媒中での電解チャージによる非金属性水素化物生成および分解過程の解析を行った。</p> <p>・ナノ複合水素貯蔵材料の構造解析、水素吸蔵放出特性評価を行い、反応速度と生成熱を制御する技術の基盤を作る。</p> <p>電界チャージにより、<math>\text{LiH}+\text{Mg}</math> から <math>\text{MgH}_2+\text{Li}</math> の生成を試みた。</p>	<p>・+と-の水素を含有するアンモニアボランは高性能水素貯蔵材料の候補である。</p> <p>・電解チャージは不安定な水素化物の合成手法となる。</p>	○

### 【成果の意義】

- (1) ナノ複合化による、熱力学（生成熱、エントロピー）、動力学や不純物ガス発生抑制技術の開発は、水素貯蔵材料開発者が NEDO の 2030 年頃の目標値を満足する水素貯蔵システムを開発するための手法として活用できる。
- (2) 空気や水非接触環境下でのその場分析・観察技術は、水素貯蔵材料のみならず、高性能二次電池開発者が電池反応を観察するためにも活用できる。
- (3) アンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ : 水素量 20mass%) と水素化アルミニウム ( $\text{AlH}_3$ : 水素量 10mass%) を用い、ナノ複合化の手法を用いた性能改良によりシステムとして 7.5mass%以上を満足できる材料が開発される。これにより、産業界において燃料電池自動車への搭載が見通せるようになった。

### 【今後の課題】

- (1) 複合化アンモニアボランの水素貯蔵量改良 (11→17mass%)
- (2) BN から  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  への反応率向上(5%以下→100%)
- (3) 複合化により、 $\text{AlH}_3$  中の水素のエントロピーを増大



## 2.3 研究開発項目③「水素と材料の相互作用の実験的解明」

### 【研究開発の概要】

高性能水素貯蔵材料開発に向けて、高濃度（高密度）水素貯蔵の実現が課題の一つである。金属又は合金に着目したとき、その水素化の過程は材料表面での水素分子の解離、拡散、固溶体の形成、水素化物の形成というプロセスで進行する。表面及び格子中の水素原子は周りの金属原子と相互作用しそこである化学結合を形成するため、水素化過程は化学結合の形成・切断の繰り返しで進行するとみなせる。水素化過程の研究は貯蔵能だけでなく安定性、反応速度といった高性能貯蔵材料としての能力の向上にとっても重要な知見となる。本研究開発項目では水素化過程を結合の再編過程として捉え、高密度水素貯蔵にかかわる水素と材料（金属）との結合状態、相互作用に着目し、その精密な解析から水素貯蔵に関する基本原理の知見と高密度水素貯蔵材料開発の指針を得ることを目的としている。具体的には、高密度水素貯蔵物質（高濃度水素化物）の創成、水素化物の状態観測手法の開発、水素化反応過程のその場観察手法の開発を実施している。実験手法の開発においては高輝度放射光、中性子といった量子ビームと各種物性測定のための先端測定手法を利用した水素化物の研究基盤を整備し、原子レベルでの水素と材料を構成する元素との化学結合状態の精密な解析を目指している。特に放射光は物質中の電子に対して優れたプローブの一つであり金属原子の格子構造や化学結合状態の研究にその威力を発揮し、一方で中性子は水素原子核の優れたプローブとして物質中の水素位置などの情報を与える。本研究開発項目では、大型放射光施設 SPring-8 に設置されている各種装置を有効的に利用することで、従来では得られなかった高精度の構造及び電子状態データ取得や反応過程のその場観察を可能とする。また高圧技術を適用した測定手法の開発によって高密度状態の実現、水素吸蔵量の極限へ到達することが可能となり、金属（材料）の持つ貯蔵量のポテンシャルに関する知見を得ることができる。そこで主に典型的な金属とその水素化物を対象として、構造や電子状態研究を遂行しており、得られた結果から、水素と材料構成元素との相互作用、化学結合状態に関する知見を獲得し高性能水素貯蔵材料開発への指針に繋げる。

### 【中間目標】

水素と材料との相互作用により出現する構造の変化などの研究から、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定めるための基礎知見を獲得する。

### 【最終目標】

水素と材料の相互作用の実験的解明：高濃度水素化物の開発指針を提示する。

### 【本研究開発の構成】

本研究開発項目では主に以下の項目の研究開発に重点を置いて実施した。

- (1) アルミニウムの水素化・脱水素化反応の実現と反応過程の解明

(2) 金属水素化物の高密度状態の構造物性研究

(3) その場観察・時分割測定手法による水素化・脱水素化反応過程

(1)から(3)は主に放射光を利用した研究であり、特に(1)及び(2)は超高压発生技術を利用し高密度水素流体を用いた反応により水素化物を合成したものである。

高性能水素貯蔵材料開発に向け解決すべき重課題の内、(1)および(2)については主に水素貯蔵量や安定性、(3)については反応速度、安定性に関する知見に繋がる。

(1) は水素貯蔵材料として要求される軽量かつ高濃度水素化物の開発指針を得ることを目的として、アルミニウムを対象に直接水素化反応の実現とその反応過程のその場観察を実施したものである。反応過程その場観察実験は高温高压発生技術と放射光 X 線を利用することで初めて可能になった手法である。軽金属水素化物の熱力学的安定性や水素化メカニズムの解明から直接水素化が困難な軽金属をベースとした合金の開発指針の提示を目指すものである。

(2) では多様な水素濃度を取り、また水素濃度の増加により電子状態が大きく変化する希土類金属水素化物をモデル物質として研究対象としている。水素濃度多様性とその変化による構造・電子状態の大きな変化を示す物質は他に無く、水素と金属との相互作用を研究する上で最適である。数 GPa 以上の超高压高圧力下で高密度化した際に出現する構造を放射光 X 線回折、電子・磁気状態を放射光メスバウアー分光や X 線吸収分光などによって詳細に調べ、高密度状態における水素と金属との相互作用に関する知見を得るものである。超高水素圧力を用いることから水素貯蔵材料の持つ貯蔵能力の極限值への到達が期待され、その結果は高性能貯蔵材料にはどのような元素の組み合わせまたは構造が適しているかという指針の提示に繋げることができる。また、原子価数と水素貯蔵量の関係という電子状態を基にした水素貯蔵材料開発のアプローチの提示を目指すものである。

(3)については水素化反応メカニズムを調べるためには水素化・脱水素化反応その場観察手法の開発が必要であり、そのための手法の開発などを目的とした。構築した測定システムを用いることで、まさに水素を吸収・放出している状態を調べることが可能になると期待される。特に放射光 X 線吸収分光ではその元素選択性という特徴を活かし、微量の添加物や触媒の効果についての知見を得ることができる。その場観察、時分割測定技術を確立ことにより、詳細な反応過程の解析から反応速度や安定性の向上に向けた指針の提示を目指すものである。

#### 【成果の概要】

本研究開発項目で重点的に実施した上記研究開発項目について、その成果の概要を以下に示す。

(1)アルミニウム水素化物 ( $\text{AlH}_3$ ) は軽量かつ高水素濃度のため水素貯蔵材料として有力であるが、Al 表面の不動態層のために室温で熱力学的に  $\text{AlH}_3$  が安定な水素圧力下 (0.7 GPa 以上) においても直接反応による水素化が起らなかった。水素との直接反応条件を知ることは車載用水素貯蔵材料開発にとって必要な知見であり、本研究では中

間評価までに高温高压下での直接反応による  $\text{AlH}_3$  合成を実現するとともに、その反応条件を明らかにした。また放射光 X 線回折その場観察によって反応機構についても詳細に調べ、 $\text{AlH}_3$  の生成過程を明らかにした。中間評価後に水素化反応速度についての知見を得てその制御を試みるため、試料中に水素導入パスを設けることで水素化反応の促進を試み、実際にガリウムなど水素の透過性に優れた物質を加えることで、水素化反応の促進に成功した。さらに耐水素材料として使用されている A6061-T6 合金においても高温高压下水素化反応実験を実施し、その反応条件を明らかにした。その結果、通常使用される温度圧力条件では水素化は起こらないこと、水素化過程は添加物の影響により純アルミニウムと異なることを明らかにした。直接反応によって合成された  $\text{AlH}_3$  は不純物が少ない試料であり、電子状態など物性の研究が可能となる。放射光軟 X 線吸収・発光分光法によって Al-H 間の結合状態の測定を実施した。これまで理論計算では共有結合性とイオン結合性の相反する結果が報告されていたが、Al-H 間では共有結合が重要な役割を果たしていることを初めて実験的に検証した。その結合状態の知見に基づいて Al 系水素貯蔵合金水素化物の探索も進め、その結果として  $\text{Al}_3\text{Ti}$  合金において高温高压下水素固溶体の形成を確認した。 $\text{Al}_3\text{Ti}$  水素固溶体は高温高压下のみで形成され、且つ水素量は  $\text{H/M}\sim 0.1$  程度と見積られるためそれ自身は水素貯蔵材料として利用はできないが、 $\text{AlH}_3$  とは異なる結合様式の Al 基水素化物が実現できる可能性を示したものであり、今後の物質探索が期待される。

(2) 金属水素化物の高密度状態の構造物性研究では一般的に  $\text{H/M}=3$  まで水素が侵入する水素を吸蔵し易い希土類金属にあって  $\text{H/M}=2$  までしか吸蔵しないとされてきた Eu を対象に、高圧力下で  $\text{H/M}=2$  を超える高濃度状態の形成が可能かどうか数十 GPa まで発生可能な高圧技術を用いて放射光 X 線回折、放射光メスバウアー分光、X 線吸収分光によって詳細に調べた。その結果、高密度水素流体中での加圧によって、新たな構造の出現と Eu の価数の 2 価から 3 価への変化を捉えることに成功した。新たな構造は希土類金属 3 水素化物の高圧相として現れる構造に非常に近くまた価数も変化しているため、これまで知られていた 2 水素化物よりも水素濃度が高い状態が実現できたと考えている。この成果は格子間サイトが完全に占有されていない場合、従来知られているより高濃度な状態が実現可能であること、金属の価数によって材料の結晶構造、水素濃度がコントロールできる可能性を示している。また La 水素化物においては  $\text{LaH}_2$  と  $\text{LaH}_3$  はその存在が知られていたが、 $\text{LaH}$  という状態はこれまでに希土類金属では得られていなかった。 $\text{LaH}_2$  が高圧力下で相分離を起こした結果、 $\text{LaH}$  が形成されることを、SPring-8 の放射光と J-PARC の中性子を相補的に利用することで初めて明らかにすることに成功した。その構造は NaCl 型であり圧力によって水素の安定サイトが変化したことを示している。本成果によって異なる 3 種の水素占有状態（1 水素化物、2 水素化物及び 3 水素化物）を同じ金属格子構造で形成することができたが、これは全ての金属水素化物において初めてのことである。金属に対する結合水素数の変化は水素吸蔵の基本情報であり、その機構に関わる結合状態変化の解明に向けた重要な結果である。

(3) 高濃度化のための水素化反応メカニズムを調べるためには水素化・脱水素化反応

その場観察手法の開発が必要である。本研究開発項目では放射光を使用する X 線回折、X 線吸収分光、その他では NMR 測定を実施可能とした。特に放射光利用についてはその特長を生かした反応過程の時分割測定も可能としている。特に X 線吸収分光については  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  に  $\text{TiCl}_3$  を添加した際の水素放出温度の低下について、添加物の効果を水素放出時の Ti 吸収端変化をその場同時観察することで解明した。ボールミリングによる合成によって  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  よりも水素放出温度の低い  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  が形成されること、低温での水素放出は  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$  からだけでなく、その周辺で  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  も巻き込んで、低温で水素放出が起こっていること、及び  $\text{TiB}_2$  が形成されることにより、「水素放出触媒」としての効果が低下することが明らかとなった。本研究によって  $\text{TiCl}_3$  添加の効果についてより詳細な知見を得ることができた。特に、Ti 周辺の  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  自身の放出温度が低下していることは置換金属原子の遠距離触媒効果とみなすことができ、本研究によってはじめて明らかになったものである。また、Pt 錯体を担持したゼオライト鑄型カーボン (ZTC) における Pt 吸収端の XAFS 測定では、水素吸着量と水素化に伴う Pt 微粒子生成量との相関が見出され、微粒子化抑制が水素吸着量の増加に繋がる可能性が示された。

#### 【これまでの成果】

##### 2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究

(日本原子力研究開発機構)

###### 2.3.1.1 金属高密度水素化物の構造研究

水素と材料の相互作用を顕在化させるために高濃度および高密度の水素貯蔵金属材料を実現し、水素-水素間距離、あるいは水素-金属間距離の圧縮に伴う構造相転移の探索と転移機構の解明に向けた研究を実施した。結晶格子中の水素と材料の相互作用を解明することは高効率の水素貯蔵材料設計・開発に重要な指針を与えてくれる。特に希土類金属水素化物は 2 水素化物及び 3 水素化物を形成するため、高濃度・高密度水素貯蔵材料の研究に適している。平成 19 年度は金属格子が fcc 構造である  $\text{LaH}_2$  及び  $\text{YH}_2$  に注目し SPring-8 の BL22XU において数十 GPa の超高压力下における構造測定を行ったところ、 $\text{LaH}_2$  では 11 GPa、 $\text{YH}_2$  では 35 GPa でおよそ 6-7% 格子定数の小さな fcc 構造持つ第二相が出現することを観測した。格子定数から水素濃度はそれぞれ  $x \sim 3$  と  $x \sim 0.2 - 0.5$  と推定され、高压力による金属格子の収縮により水素濃度の不均化が生じること、水素濃度の不均化によって金属格子の大きな変形を伴うがドメイン構造は保たれていることが示唆された。この現象の解明は、結晶格子中の水素の移動機構を理解するための手掛りとなりうる。

平成 20 年度は、希土類金属の 2 水素化物及び 3 水素化物を対象に、水素原子-水素原子および水素原子-金属原子が近接する高密度状態の構造及び物性研究を実施した。平成 19 年度に約 11 GPa でユニットセル体積が 18% も異なる二相への相分離を観測した  $\text{LaH}_2$  について、赤外反射スペクトル測定を行い相分離圧力付近で反

射率の急激な減少を観測した。これは絶縁体相である  $\text{LaH}_3$  の形成を示しており、 $\text{LaH}_2$  が  $\text{LaH}_3$  と  $\text{LaH}_x$  ( $x < 1$ ) の水素濃度の異なる 2 相への相分離 (分解) 反応が起きていることが示唆された。同様の相分離反応は放射光 X 線回折実験により  $\text{NdH}_2$  においても観測され、相分離反応が起こる圧力はユニットセルの初期体積が小さいほど高くなる傾向があることが明らかになった (図 III.2.3.-(1))。

3 水素化物においては  $\text{YH}_3$  で観測された長周期構造が  $\text{TbH}_3$  でも高压下で出現することが放射光 X 線回折によって観測され、精密構造解析による構造の決定に着手した。

これらの相分離、構造相転移機構の解明は、結晶格子中の水素の移動機構や結合状態を理解するための手掛りとなるため、水素貯蔵材料の設計に対して知見に繋がると期待される。

平成 21 年度はこれまでに観測した希土類金属 2 水素化物の圧力誘起相分離に関してその相分離圧力などへの温度効果を調べるために、低温高压下における放射光 X 線回折実験を  $\text{LaH}_2$  に対して実施した。室温では 11 GPa であった相分離圧力が 200 K では 13.5 GPa となり、温度低下に伴い相分離圧力が上昇することが明らかになった。また、2 相の比率が 1 時間程度の保持時間で変化することが確かめられた。これは水素の移動度が抑制されたことが一つの原因であると考えられる。また  $\text{LaH}_2$  について、室温高压下でラマン散乱スペクトル測定を行い、20 GPa 以上で八面体サイト水素の振動モードを観測した。これは  $\text{LaH}_3$  がおよそ 20 GPa で fcc 構造から変化することと対応しており、 $\text{LaH}_2$  が  $\text{LaH}_3$  と  $\text{LaH}_x$  ( $x < 1$ ) の 2 相への相分離することがラマン散乱実験からも示された。

また、希土類金属 2 水素化物の中で一番ユニットセルの体積が小さい  $\text{ScH}_2$  にお

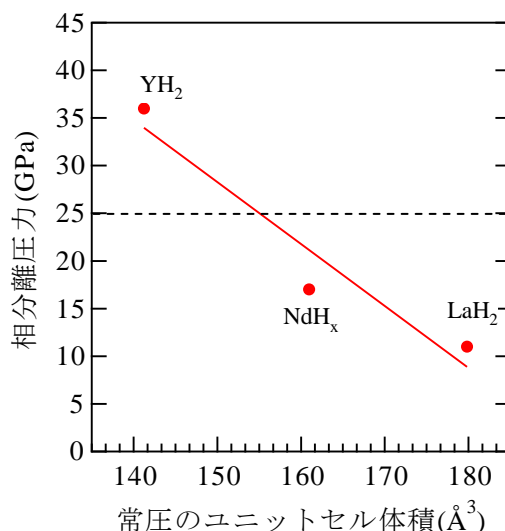


図 III.2.3.-(1) 希土類金属 2 水素化物における相分離圧力と常圧でのユニットセル体積との関係。波線は焼結ダイヤモンドアンビルを使用したときに高压中性子回折実験が可能となる圧力上限を示している。

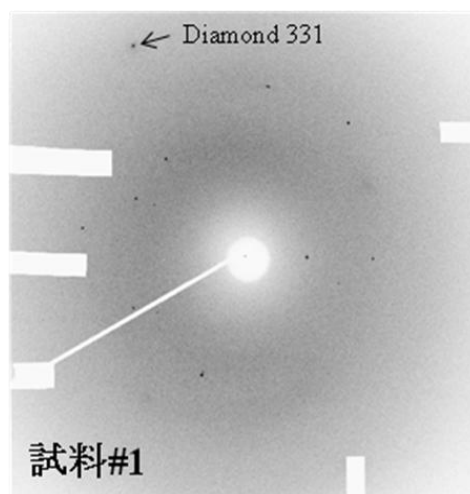


図 III.2.3.-(2)  $\text{ScH}_2$  の X 線回折パターン。

いて相分離の探索を行うため、その試料を非金属系グループ広島大小島研から提供してもらい、放射光を用いた試料のチェックを実施した。4個の結晶微小粒（20ミクロン程度）を取り出して測定した結果、X線回折パターンは非常にシャープなスポット状であり、提供された  $\text{ScH}_2$  は結晶性の良い単結晶であることが分かった（図III2.3-(2)）。

高圧下において長周期構造が示唆された  $\text{TbH}_3$  において減圧過程の放射光 X 線回折実験を実施し、減圧過程においても立方晶構造から六方晶構造の間に長周期構造を示唆する回折パターンが観測され、変化が可逆的であることが示された。ヒステリシス幅は 6 GPa 程度である。また常圧に回収した試料の X 線回折パターンは単相の六方晶構造のものであったため、 $\text{TbH}_{3.8}$  として回収できることが確かめられた。重水素化物  $\text{TbD}_3$  も同様に常温常圧で安定であると考えられるため、高密度状態における水素の状態解明に向けた中性子回折実験の候補の一つとして挙げられる。

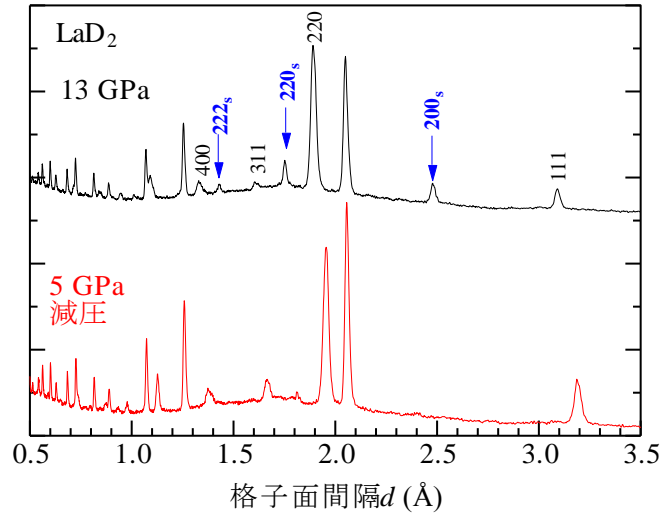
これまで実施してきた希土類金属に加えて遷移金属も対象に高密度状態の構造研究を実施することとし、その対象をバナジウムとした。バナジウムは 1 水素化物と 2 水素化物を形成し、2 水素化物は希土類金属 2 水素化物と同じく金属格子が fcc 構造を取るため比較対象として選択した。ダイヤモンドアンビルセル (DAC) 中に水素流体とバナジウム金属片を封入し、放射光 X 線回折測定を実施した。その結果初期圧 1 GPa から 4 GPa までは僅かに歪んだ bcc 構造を取っており、微量の水素が固溶している状態であると推測された。約 5 GPa で数時間放置したところ僅かに歪んだ bct と fcc の二相共存状態に変化した。これは bct-VH と fcc-VH<sub>2</sub> との共存状態と考えられ、加圧に伴って fcc 相の割合が増加することが確認された。共存状態のまま約 8.5 GPa で数日間放置したところ、単相の fcc 相が得られた。これは水素化の進行が遅いことを示唆しており、希土類金属と比べると水素化の進行が非常に遅いことが明らかになった。試料の色は目視では変化を示さないため、希土類金属とは異なり色の変化から水素量が 2 を超えて入ったかどうかは判断できない。そこで非金属系グループで作製された fcc-VH<sub>2</sub> 粉末をヘリウム中で加圧したところ高密度水素流体中で得られた fcc 相と格子定数とは大きく変わらないことが分かった。高密度水素流体中で 11 GPa までの加圧を行ったが、この圧力領域では VH<sub>2</sub> よりも水素濃度が上がらないことが示された。

平成 21 年度には希土類金属 2 水素化物の圧力誘起相分離に関して、最も原子サイズ小さい希土類金属である Sc の水素化物に対しても相分離が起こるかを確かめた。広島大小島グループによって作成された  $\text{ScH}_2$  試料の高圧下放射光 X 線回折実験を実施した結果、 $\text{ScH}_2$  において約 60 GPa で相分離が起こることを確認した。この相分離圧と常圧での体積との関係は図III2.3-(1)に示したプロットでほとんど直線状に乗ることが明らかになった。したがって希土類金属 2 水素化物で観測された圧力誘起相分離はこの系に共通の現象であり、その相分離圧力は常圧でのユニットセル体積が小さいほど高くなることが示された。希土類金属の電気陰性度は 1.1-1.2 で元素によってほとんど差がない。また、ユニットセル体積が小さいほど相分離を

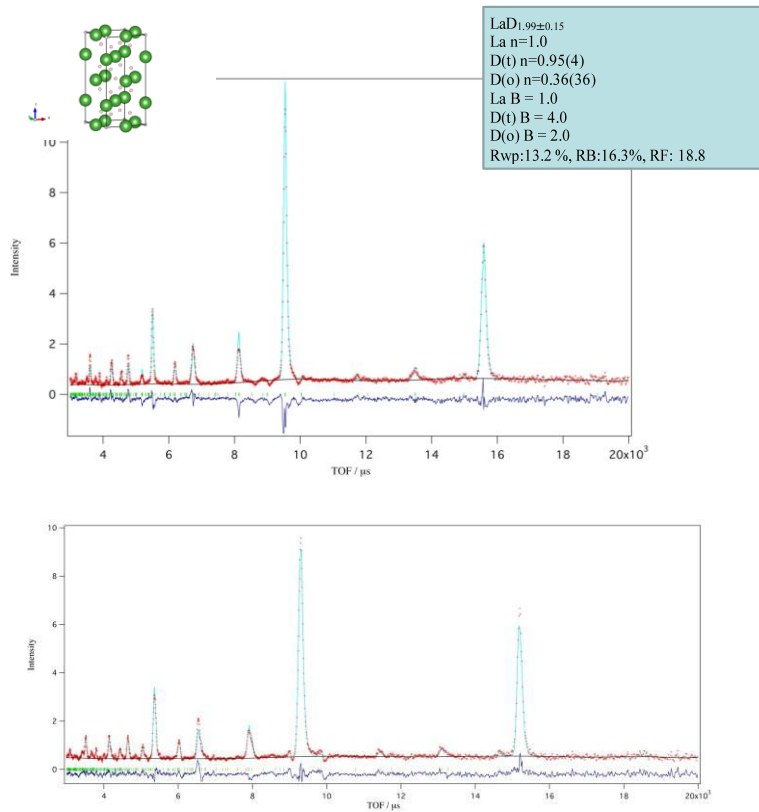
起こすのに高い圧力が必要であることは、圧力の効果としては逆の方向である。このため圧力誘起相分離はユニットセルの大小という単純な描像では理解ができないと結論付けた。

この相分離は低水素濃度相と高水素濃度相への分離であることを放射光 X 線回折実験等によって明らかにしてきた。体積変化や常圧での相図を基に、低濃度相は固溶体相であると考えたが、実験的に水素原子位置を決定するために中性子回折実験を実施した。まずは平成 19 年度に原子力機構の研究用原子炉 JRR-3 に設置されている高分解能粉末回折装置 HRPD を利用して  $\text{LaH}_x$  に対して室温及び低温における中性子回折測定の予備実験を行った。水素からの非干渉性散乱によるバックグラウンドが非常に大きく、シグナル:バックグラウンド比がおおよそ 1:1 となるが、構造が簡単な立方晶系を持つ水素貯蔵材料に関しては、数時間の測定で水素量の定量化可能であることが確かめられた。低温 (7 K、100 K、200 K) での測定を行い、結晶格子が僅かに立方晶から歪んでいることを示唆する結果が得られ、解析を進めた結果、過去に報告されている  $\text{LaD}_x$  と同じ正方晶構造で回折パターンがほぼ再現できることがわかった。平成 20 年度も解析を継続して実施したが、軽水素化物ではバックグラウンドが大きいため弱い回折線の観測が難しいため、積算時間が短い回折パターンからは水素原子の微小変位などの詳細な構造を決定することは困難であることが判明した。

平成 22 年度に J-PARC の NOVA において  $\text{LaD}_2$  の高圧下中性子回折実験を実施した。高圧下中性子回折実験に関しては、「2.3.1.4 高圧中性子回折装置の開発と水素構造研究への応用」及び中性子グループと連携して実施した。中性子実験に先立って圧力誘起相分離の同位体効果について放射光 X 線回折により調べた。 $\text{LaD}_2$  試料は非金属系グループの広島大学小島研から提供されたものを使用した。その結果室温における相分離を観測し、その相分離圧は約 11 GPa であり  $\text{LaH}_2$  の結果と一致することが分かった。 $\text{LaD}_2$  においても相分離前の正方晶への変化、相分離後の立方晶への変化が観測され、室温では同位体効果は表れないことが明らかになった。 $\text{LaD}_2$  においても相分離が確認できたので、重水素位置の決定に向けて J-PARC の NOVA で中性子回折実験を実施した。NOVA にパリ・エディンバラプレスを導入し、中性子回折パターンの測定を行ったところ約 11GPa 以上で相分離に起因する中性子回折パターンの変化を観測した (図 III.2.3.-(3))。放射光 X 線回折パターンと比較すると低濃度相に起因する回折線の中で 111、311 といった奇数の指数の回折強度が観測できていないことが分かった。これは消滅則から NaCl 型に配列している 1 水素化物で説明される。fcc 構造の 1 水素化物はアルカリ金属水素化物、遷移金属水素化物では存在しているが、希土類金属水素化物はこれまで報告は無い。したがって外部との水素の出入りが無い閉じた系における格子圧縮によって初めて形成されたものであり、また相分離によって固溶体が生成するというこれまでの予測を覆すものである。さらに圧力誘起相分離に伴って格子間水素が四面体サイトから八面体サイトへ再配列すること、すなわち圧力によって水素の安定サイトをコントロールできることを示した重要な



図III.2.3.- (3)  $\text{LaD}_2$  の高圧下における中性子回折パターン。青矢印を付けたものが NaCl 型  $\text{LaD}$  からの回折線。



図III.2.3.- (4)  $\text{LaD}_{1.99\pm 0.15}$  の常圧下 (上) 及び 1.9GPa (下) における構造解析結果。

結果である。これまで取り組んできた高密度状態の構造測定のための放射光 X 線と中性子の相補利用による研究基盤構築によってはじめて挙げることができた成果であり、高密度化した状態でも金属格子中の水素位置の決定が可能となった。また今回得られた成果は、希土類金属が全ての金属の中で唯一、1 水素化物、2 水素



化物、3 水素化物という 3 つの異なる水素占有状態を形成できることを示したものであり、本成果によって水素—金属結合状態の水素占有サイト依存性を解明するための足がかりができた。

平成 23 年度は平成 22 年度に NOVA で取得したデータ解析を進めた。水素位置の圧力応答を明らかにするために、リートベルト法による構造解析を行った。LaD<sub>2</sub> は低圧力下では立方晶から低対称化することが分かっているが、解析の結果、空間群 *I4/mmm* を持つ構造であることが明らかとなった (図 III 2.3.-(4))。この構造は、LaD<sub>2.25</sub> で報告されている低温秩序相と同じである。この構造において、八面体サイトの水素占有率が常圧のものよりも増加しているため、水素は四面体サイトから格子を変形させることにより八面体サイトへとかなり低い圧力から移動していることが示唆された。これまで研究を進めてきた高圧下における相分離では、1 水素化物の形成に伴って水素が八面体サイトへ集団的に移動すると考えられるが、低圧での変化はそれと異なり、格子を変形させることで八面体サイトに水素が徐々に移動すると推測された。本研究で低圧から高圧までの希土類金属 2 水素化物の高密度化に伴う水素位置を含めた構造変化を明らかにすることができた。「水素原子間距離が 2 Å より近づかない」という経験則が破綻する前に水素原子がサイト間移動を開始することは、水素の格子間移動の駆動力としては水素—水素のクーロン反発力以外が大きいと考えることができる。そのため fcc 構造の 2 水素化物では四面体サイトが水素の安定サイトであるが、圧力印加による格子圧縮で四面体サイトと八面体サイトでの水素の安定度が拮抗してくることが一つの要因ではないかと推測された。希土類金属 2 水素化物において圧力によって水素の安定サイトをコントロールできることが示された。これは圧力によって水素—金属間相互作用が変化していることを示しており、低圧領域での僅かな圧縮でもその相互作用が変化して水素の格子間移動が起こることを示唆している。

本項目で導入・整備した装置としては、まずは平成 19 年度に水素貯蔵金属材料試料を調製するための高性能グローブボックスのがある。グローブボックス内の雰囲気ガスは高純度アルゴンを使用し精製器により酸素と水分の除去を行っている。グローブボックスの内部には金属あるいは水素貯蔵金属材料試料 (数十 μm) を成形及び高圧セルへの封入を容易に行えるように高倍率顕微鏡及び電動マニピュレーターを配置した。マニピュレーターはグローブボックス外に設置した PC から制御することにより、操作性を向上させた。また、グローブボックス内部に顕微鏡、マニピュレーターを設置することで雰囲気の悪化が懸念されたが、設置から一ヶ月後には酸素濃度 0.1 ppm 以下、露点温度 -90°C 以下を達成し、内部雰囲気は非常に良好な状態に保たれている。平成 22 年度にはグローブボックス中で DAC 中へ封入する際の作業環境の向上を図るため、グローブボックス用顕微鏡システムを導入した。これまでのように作業者の横に設置されたモニターで観察しながらの作業では効率が悪かったが、正面を向いての作業が可能となったため作業効率が向上した。

DAC を用いた超高圧下における構造研究を有効に実施するため、SPring-8 の BL22XU の回折計に搭載する X 線集光レンズの仕様の決定、及び購入を行った。

縦集光及び横集光を組み合わせたレンズで、通常 X 線回折実験で使用する入射 X 線エネルギー (20-30 keV) において焦点距離が 41-51 cm となるように設計した。また、集光サイズが縦 0.2-1  $\mu\text{m}$  程度、横 2-3  $\mu\text{m}$  程度となるため、超高压実験用の微小試料に対して有効に X 線を照射できるようになる。また、レンズの位置微調整が可能な精密ステージも購入し立ち上げを行った。平成 20 年度には導入した X 線集光レンズと組み合わせて、DAC 中で圧縮される微小試料の構造研究をより有効に実施するための放射光 X 線回折実験用 X 線コリメーターの仕様を検討し、アパーチャー径が 15、20、40、50  $\mu\text{m}\phi$  のコリメーターを製作した。平成 21 年度より放射光実験で使用し、良質な回折パターンの取得を実現した。

さらに HRPD を利用して中性子回折による水素ガス吸脱着過程の構造測定実験の実現を目指し、平成 19 年度から水素ガス加压容器の設計及び製作を行った。粉末回折実験において容器からの不必要な回折線を出さないように、容器材料として単結晶サファイアを用い、ガスボンベからの高压ガスを減圧弁を介して容器に充填する仕様とした。容器の内径は 10 mm、高さは 100 mm であり、設計上の容器耐圧値は 100 MPa である。また平成 20 年度にはこの水素ガス加压容器を搭載して、20 K 以下までの低温に冷却し、低温高压下でのその場中性子回折実験を可能にするガス加压容器冷却装置を製作した。本装置は、冷却部として内径 140 mm $\phi$ 、高さ 250 mm の大容量を持ち、冷凍機を運転しながら (昇温することなく) 加压容器や試料の交換が可能なトップロード方式を採用することで、測定的大幅な効率化が図られた。さらに平成 21 年度には中性子回折実験による水素位置の直接観察へ向けて主に HRPD での利用する高压中性子回折実験用のピストンシリンダーの導入を行ったが、JRR-3 の運転状況により実験を実施しなかった。中性子回折実験に関しては、J-PARC の大強度全散乱装置(BL21:NOVA)が稼働し高压中性子回折実験が可能となったため、平成 21 年度以降は HRPD での高压実験を中止し NOVA での実験に注力することにした。

#### 2.3.1.2 金属水素化物の液体構造研究

高压下で著しい融点降下が報告されている遷移金属水素化物を対象に、高温高压下で液体状態を実現し、液体中での金属原子の近距離及び中距離秩序を解析するため、平成 19 年度はバナジウム水素化物  $\text{VH}_x$  の液体構造研究を実施した。バナジウムは過去の研究によって、高水素圧力下で 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の融点降下が起き、水素 85at%の液体合金が 250 $^{\circ}\text{C}$ という低温で存在する可能性があること示唆されており、水素を多量に吸蔵する全く新しいコンセプトの材料開発の可能性を探るために、その確認は重要な意義を持つ。このような高水素濃度の合金を作成するため、通常得られるもっとも水素濃度の高い水素化物である  $\text{VH}_2$  の作製を高温高压下で行った。出発物質としては市販されている  $\text{VH}_x$  ( $x$  は 0.5 程度) を、水素源としては  $\text{NaBH}_4$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の混合物を用いた。水素を封入するためには  $\text{NaCl}$  カプセルを用いた。約 5 GPa で 700 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、2 時間保持した後、冷却し脱圧して常圧に回収したところ、 $\text{VH}_2$  を作成することができた。

作製した  $\text{VH}_2$  を圧力約 5 GPa で加熱して、放射光その場観察 X 線回折実験を SPring-8

の BL14B1 において行った。約 1000°C で  $\text{VH}_2$  は、 $\text{VH}$  とと思われる相に転移した。この転移では余分の水素が放出されていると考えられるが、水素濃度の高い液相の出現は確認できなかった。その後、加熱を続けたが、報告されている 1200°C 程度で融解が起きなかった。さらに加熱すると、水素化物より先に  $\text{NaCl}$  が融解した。過去に報告されている相図に不確かさがあると考えられる。

平成 20 年度は  $\text{Fe-H}$  系に着目して研究を行った。 $\text{Fe}$  は常圧ではほとんど水素化されないが、高圧下では水素化され、融点が 600°C 降下することが報告されている。試料セル内に  $\text{Fe}$  と共に水素発生源を入れ、高温高圧下でそれを分解させて水素を放出させることで、純粋な  $\text{Fe}$  が水素化されることが、X 線回折その場観察実験による  $\text{Fe}$  の格子定数変化および相転移の測定から確かめられた。また、こうして得られた  $\text{FeH}_x$  が報告されている融点 (5 GPa で約 1100°C) 近くで融解することも確かめられた。約 4 GPa における融点直上で回折データを収集することにも成功し、 $\text{FeH}_x$  液体の構造因子を求めることができた。さらに、比較のため純粋な  $\text{Fe}$  の実験も試みた。より高温が発生でき、反応性の高くなった試料との反応を抑えた試料セルを開発することによって、純粋な  $\text{Fe}$  を融解させて X 線回折測定が可能となった。その結果、約 3.5 GPa、約 1700°C における  $\text{Fe}$  液体の構造因子を求めることにも成功した。得られた 2 つの構造因子を比較した結果、純粋な  $\text{Fe}$  と  $\text{FeH}_x$  の液体状態における  $\text{Fe}$  原子間の近距離秩序には、予想に反して、それほど大きな違いがないことがわかった。これは、 $\text{Fe}$  液体中でも、結晶固体中と同じように高密度の空孔が生成し、水素が導入されたときその空孔に水素原子が集まる可能性を示唆するものとして注目される。並行して、高温高圧下金属水素化物観察用ダイヤモンドアンビルセルに関して、高温発生が可能な材質の検討を行い、その結果を元に設計・製作した。

平成 21 年度は X 線回折実験を継続し、液体構造の圧力依存性を調べた。鉄水素合金液体では、4 GPa においては、最近接原子間距離を表す対分布関数の第 1 ピークの位置が水素との合金化によって長い距離へわずかながら移動する。温度や圧力の効果を取り入れ、固体での水素量と体積の関係を適用することによって求めた概算で求めた水素濃度は約 0.3 となり、過去の推定よりは小さいものの、合理的な範囲の値となった。液体中での空孔の存在については、その存在を確かめるには、密度測定など、回折測定とは別の測定が必要であることが明らかになった。一方、2.5 GPa 付近では、水素化による第 1 ピークの位置の変化は非常に小さく、水素濃度がより低いことが示唆された。また、2.5 GPa 付近での水素化による融点の低下も以前に報告されていたものよりは小さく、構造の変化が小さいことと矛盾しない。複数の回折角度で同時に X 線回折測定を行って測定効率を向上させるために多素子 X 線検出器を導入するとともに、測定に必要な放射型スリットの設計および製作を行い、液体構造を広い温度圧力領域で測定できるように準備した。それと平行して、ダイヤモンドアンビル中に金属バナジウムと水素を封入して加圧し、加熱することによって、高水素圧下での金属水素化物の融解の挙動を目視で観察することを試みた。加圧によって金属バナジウムが水素化されると考えられる証拠は得られたが、約 5 GPa まで加圧した後、約 250°C まで加熱しても融解は

観察されなかった。加熱によって圧力が下がっている可能性はあるものの、平成 19 年度に行った X 線回折実験の結果とあわせて、水素化バナジウムが低い温度で融解し、水素濃度の高い液体状態が実現される可能性は低いことが明らかになった。

平成 22 年度は前年度測定を行った鉄に加えて、他の遷移金属、すなわちニッケル、コバルトと水素の合金の液体構造を調べた。また、測定時間の短縮のために平成 21 年度に購入した多素子 X 線検出器での測定を可能とした。

平成 21 年度までに行った鉄水素合金液体では、4 GPa においては、最近接原子間距離を表す対分布関数の第 1 ピークの位置が水素との合金化によって長い距離へわずかながら移動することが明らかとなり、概算で求めた水素濃度約 0.3 は、過去の推定よりは小さいものの、合理的な範囲の値となった。ニッケルやコバルトでも水素源とともに容器内に封入し、高温高压下で水素を吸蔵させた試料を約 4 GPa で融解させて測定した。融点は純粋な金属の場合より低下することが確認された。また、最近接原子間距離を表す対分布関数の第 1 ピークの位置が水素との合金化によって長い距離へわずかながら移動することが明らかになった。しかし、これらの金属で、水素濃度が液体状態で顕著に増加するという事は、少なくとも回折実験では認められなかった。

複数の回折角度で同時に X 線回折測定を行って測定効率を向上させるために多素子 X 線検出器および測定に必要となる放射型スリットについては、それぞれの性能評価を行い、測定に使用できることを確認した。ただし、検出器からの信号を処理する測定器の種類が違くとスペクトルの質が変わることがわかったため、新しくエネルギー分散型 X 線回折用アナライザー 2 台を導入することによって同じような特性の測定ができるようにした。また、放射型スリットを使う場合、それぞれのスリットが見込む場所、回折計の中心、試料、X 線の 4 つの位置を合わせる必要がある。この調整の方法を確立した。これによって、複数の角度で試料を同時に測定することが可能となり、測定の効率化ができることが示された。

平成 23 年度は前年度まで測定を行った他の遷移金属、すなわち、バナジウム、鉄、ニッケル、コバルトに加え、マンガンとチタンの実験を行った。

これまでの研究で、常圧で 2 水素化物を形成するバナジウムは、約 4 GPa の高压の水素流体中でも、容器として使用している NaCl の融点以下では明瞭な融解が観察できなかった。一方、常圧下で水素をほとんど吸収しない鉄やニッケル、コバルトは、約 4 GPa の高压の水素流体中では、結晶の状態の水素を吸収し、純粋な金属より低い温度で融解した。液体水素金属合金中の金属の原子間距離は純粋な金属よりわずかに長くなった。マンガンでは、融点融点降下は顕著でなかったが、融解は確認できた。また、原子間距離も長くなった。チタンは、バナジウムと同様、常圧で 2 水素化物を形成する。また、常圧高温の液体状態でも比較的高濃度の水素を含むことが報告されている。このため、高压下でより高濃度の水を含む合金が得られる可能性があるため、2 水素化チタン  $\text{TiH}_2$  を水素源とともに高压セルに入れて、約 4 GPa の高压下で昇温した。その結果、最初の実験ランにおいて、純粋なチタンの融点よりも低い温度で、融解が観察された。しかしながら、同様の実験を 8 回繰り返したが融解を再現することができなかった。このうち

のいくつかの実験では、圧力を変えたり、試料容器をより水素が透過しやすいものに変えたり、試料の量を減らすなど工夫をしたが、いずれの実験でも明瞭な融解は観察できなかった。なぜ最初の実験で融解が観察されたのかは不明である。これらの実験を総合すると、常圧で水素化物を形成する前期遷移金属は、高圧下での融解が確認されず、常圧で水素を吸収しにくい後期遷移金属は、水素を吸収する高圧下で NaCl の融点よりも低い温度で融解が確認できた。融解が確認できた金属では、液体中の金属原子間の距離が、純粋な金属よりもわずかながら長くなっており、水素は結晶と同様、原子間に侵入型合金のような形で入っている可能性が高いこと、溶解する水素量は同じ圧力での結晶の場合と大きな違いはないと考えられることが明らかになった。バナジウムの先行研究で提案された、比較的低温で、非常に多くの水素を含む液体合金が得られるという結果は、どの金属においても確認できなかった。構造が乱雑になることによって、吸蔵される水素量がドラスティックに増加するという可能性は、今回、研究した 4 GPa 程度の圧力下での遷移金属では高くはないことが結論される。この研究を通じて、これまでほとんど研究例のなかった 4 GPa、1300°C 以上という極限環境下での金属の水素化およびその放射光その場観察 X 線回折技術を開発することができた。この技術は、将来の新規の金属水素化物の合成研究に役立つと期待される。

### 2.3.1.3 軽金属水素化物の高温高压合成

平成 19 年度は高濃度および新規水素貯蔵材料の高温高压合成実験に使用される試料セルの試作とその性能を評価した(表Ⅲ2.3.-(1))。開発におけるセルの試作段階ではパーツの作製は小型旋盤を用いて行った。はじめに所定の圧力下で安定に加熱でき、かつ可能な限り多くの試料容積が稼げるセルのサイズ決定を行った。その後ヒーターの加熱効率の測定を行い、実際の水素発生源を入れた状態でセルパーツの加工条件や材料・大きさ等のパラメータの最適化を行った。この結果、1600°C-6 GPa の温度圧力条件下で 8 時間保持可能なセルの作製に成功した。

表Ⅲ2.3.-(1) 高压セル試作のために行った高温高压実験

実験目的	実験数	温度 (°C)	圧力 (GPa)
高压下でのセルパーツの変形具合を確認	3	1000	6.5
ヒーターの加熱効率の測定	5	1000	6.5
セル設計の最適化	20	1600	6.5
バナジウムの水素化	7	700	6.5
放射光実験(圧力測定・高压下反応観察)	20	1600	6.5

試作に成功した試料セルは特殊なセラミクス製のパーツで構成されており、10 μm 以下の高精度な加工精度が要求される。このため、高精度でセルパーツの加工が可能なマシニングセンタを購入・整備した。この装置は(a)試料の最小送り単位が 1 μm、(b)主軸回転速度が最大 24000 rpm、(c)重切削にも耐えられる強固なフレームを有するなど、

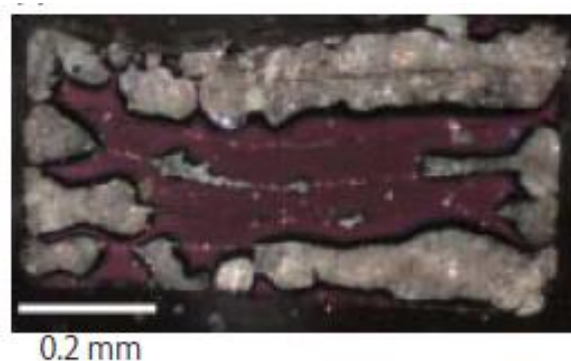
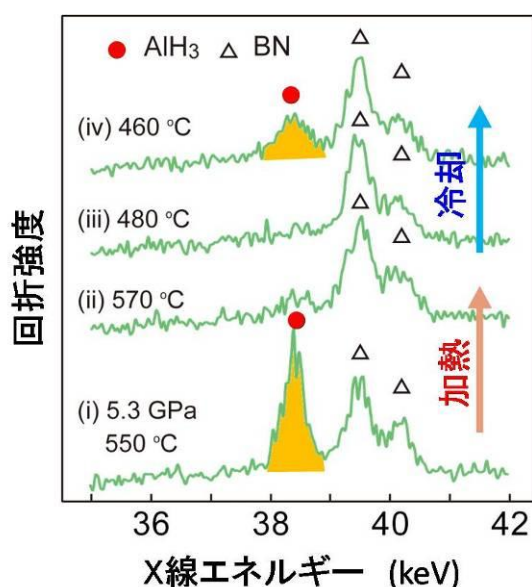
高精度のセルパーツの量産加工に適した装置である。導入されたマシニングセンタを用いて高圧実験用のセルパーツ作製するために必要な専用プログラムの作成を行った。

平成 20 年度は軽金属水素化物の直接反応による合成と、その水素化・脱水素化反応過程を明らかにし水素貯蔵材料の開発への指針を得ることを目的として主に Al 系に対して研究を行った。出発物質の調整、高圧発生セルパーツの加工、放射光による高温高圧下での水素化反応のその場観察、回収試料の分析と、これらを効率的かつ再現性良く行うための技術開発を行った。

高温高圧実験で用いるセルパーツのうち、切粉の処理や工具の摩耗により乾式切削が困難である材料を効率よく加工するために、マシニングセンタ用クーラント装置を導入した。セラミクス系材料の加工に最適な加工液、工具、試料保持具の選定とテスト、多数取りのためのプログラム改良などにより、グラファイトやジルコニアなどの乾式切削が難しい材料について、高精度の多数加工が可能になった。この結果高温高圧発生の再現性が上がり実験精度の向上に繋がった。出発物質の熱処理による水素化反応の影響などを調べるために、石英管への真空封入を行うための試料作製用真空排気装置を導入し、出発物質の調整を行うシステムを構築した。

高圧プレス装置を利用した放射光その場観察実験の測定精度の向上を図るため、高圧下における試料位置を高精度に計測する目的でレーザー変位計を導入し性能の確認を行った。繰り返し精度 $\pm 0.5 \mu\text{m}$  が達成され、従来の接触式センサーと比較して 1 桁の精度向上が実現した。本計測システムの放射光実験装置への導入を行った。

金属と水素の反応をその場観察する技術を確立するために、Al を対象に高温高圧水素化反応過程の放射光その場観察実験を行った。エネルギー分散型検出器を用いた粉末 X 線回折その場観察実験を 14 ラン行った結果、金属と水素が反応し金属水素化物を形



図Ⅲ2.3.-(6) 高温高圧合成で得られた AlH<sub>3</sub> 試料の研磨断面の偏光顕微鏡写真。白い部分が AlH<sub>3</sub> 結晶である。

図Ⅲ2.3.-(5) 5.3 GPa における AlH<sub>3</sub> の水素吸放出サイクルにおける X 線回折パターン。

成する様子をルーチンで観察できるようになった。この手法により、8.9 GPa, 600°Cの高温高压条件において水素流体中に保持された Al が、直接反応によって  $\text{AlH}_3$  を形成することを初めて観測した。さらに水素流体中において Al に高温高压処理を施した結果、5.3 GPa の圧力においても脱水素化・水素化サイクルが実現できることを明らかにした(図Ⅲ2.3.-(5))。高温高压状態における反応性の極めて高い水素流体によって Al 表面の不動態の効果が低減したためであると考えられた。適切な表面処理を施すことで更に低い圧力における Al の水素化が実現できる可能性を示した。回収された  $\text{AlH}_3$  試料は無色透明の単結晶が凝集した状態で、その結晶粒の大きさは数  $\mu\text{m}$ ~数十  $\mu\text{m}$  であった(図Ⅲ2.3.-(6))。単結晶単体を取り出すことも可能で、放射光振動写真法による単結晶試料の物性評価を行い、良質な単結晶であることを確認した。ラマン分光測定によって  $\text{AlH}_3$  単結晶の評価を行い良質のスペクトルを得ることに成功した。

出発物質の金属や生成する水素化物の結晶粒径の変化から、水素化過程・単結晶成長過程を考察することが可能となるため、結晶粒径変化による急激な回折パターン変化の全体像を観察できる角度分散法の開発を行った。5 GPa, 600°Cで粒成長した Al の X線回折像を取得することに成功した。この粒成長した Al が水素化されていく過程も本システムで観察が可能となった。

高温高压下で合成された金属水素化物の効率的な分析のために、実体顕微鏡の導入を行い、据え付け調整を行った。高压合成した試料の粒径・組織形状・収率・変形具合など、実体顕微鏡観察で直接観察できる情報は、高压下でどのような反応が起きているかを推察する上で非常に重要である。実体顕微鏡で従来よりも高倍率かつ高解像度の観察を行うことで、高压下からの回収試料を高压セルから取り出すと同時に情報が得られ、全ての回収試料を走査電子顕微鏡観察などにより精密分析する必要がなくなり、分析作業を高効率に行うことが可能となった。

回収した試料の水素量評価を行う目的でガス分析装置の導入を行った。装置の評価と操作法習得のためテスト試料として高压合成した  $\text{AlH}_3$  の分析を行った。高压合成法では得られる試料の量が少ないが、一回の合成実験で得られる量でも発生した水素ガスの検出が可能であることを確認した。発生する水素量の定量的な評価は熟天秤のデータと比較することで可能であることを確認した。

平成 21 年度は高温高压下における軽金属の水素化・脱水素化反応過程を明らかにし実用の水素貯蔵材料開発への指針を得ることを目的とし、放射光その場観察実験と回収試料の分析実験を進めた。Al と水素の反応図の決定、生成した水素化物の熱力学的安定性の評価、出発物質の処理条件による水素化・脱水素化反応の違いを調べた。これらの結果から反応機構の考察を行った。

平成 21 年度は放射光その場観察により Al と水素の反応図を決定し、高温高压下で合成される  $\text{AlH}_3$  の構造を決定した。Al と水素の反応領域は約 9 GPa, 600°Cより高温高压の領域でかつ直接反応の平衡温度圧力曲線より低温側の領域であった(図Ⅲ2.3.-(7))。平衡曲線より高温側では  $\text{AlH}_3$  は熱力学的に不安定なため直接反応は実現しなかった。生成した水素化物はいずれの温度圧力条件でも  $\alpha$  構造の  $\text{AlH}_3$  であった。 $\text{AlH}_3$  は常温常圧



下に回収可能で、熱分析装置による分析の結果、常圧下で約 200°Cで分解することが分かった。

出発物質の処理条件による水素化・脱水素化反応への影響を調べるために、バルク試料・粉末試料・金属箔試料を用いて水素化反応の比較を行った。バルク試料は表面のみ水素化された。箔試料は表面以外に、一部箔と箔の間に水素化物の形成が確認された。バルク試料と箔試料の比較から、生成した水素化物が Al

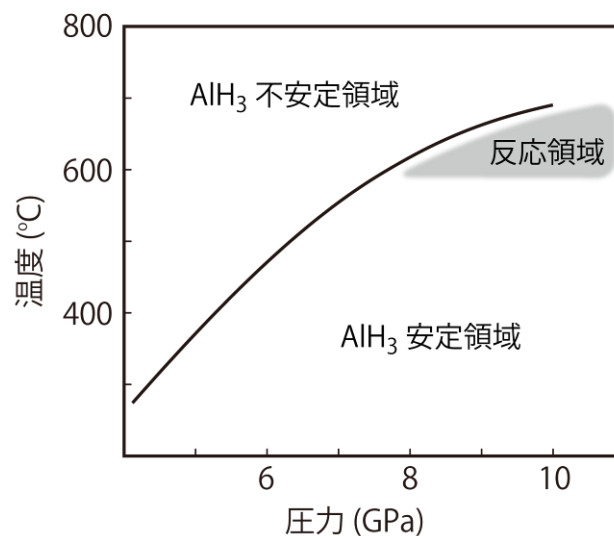
内部への水素の供給を妨げていることが推察された。また粉末試料を用いた場合は水素化物の生成量は箔試料を用いた場合と比較して顕著な違いはなかった。これは粉末 Al の表面酸化膜が水素化反応を阻害しているためであると考えられた。

金属試料の熱処理による水素化・脱水素化反応への効果を調べるために試料作製用真空排気装置付属装置を試料作製用真空排気装置に取り付け、立ち上げを行った。ペーパーレスレコーダを導入し、高温高圧下での金属水素化実験において発生荷重やプレスの進み、二次側電圧・電流を記録するシステムを構築した。これにより高圧実験時のトラブル原因解明や実験条件の最適化が可能となった。角度分散法による、Al の水素化反応その場観察を開始し、Al と生成した  $\text{AlH}_3$  の結晶サイズ変化を観察できるようになった。

平成 22 年度は、角度分散法による Al 水素化反応その場観察により、高温高圧下で粒成長した Al 試料の水素化反応過程を結晶粒径サイズの変化と共に調べることに成功した。

平成 21 年度までのエネルギー分散法による放射光その場観察実験から、Al の水素化反応が起きる温度圧力条件が明らかになった。一方、エネルギー分散法では高温高圧下で固相粒成長した Al 金属の観察や、 $\text{AlH}_3$  単結晶の生成・成長過程を解明するための情報は得ることが出来なかった。ここで角度分散法を用いることで、粗大結晶粒からの回折 X 線を測定することが可能となり、さらに結晶粒径変化に関する情報も得ることが出来るようになった。

角度分散法により 10 GPa, 650°C の温度圧力条件下で、Al 水素化反応をその場観察した。その結果、Al 水素化反応は以下の 3 つのステップを経て進行することが分かった; (1) 固相粒成長した Al 金属の水素化反応の前に起きる微細化 (2) 微細化した Al 金属の水素化 (3) 水素化により生成した  $\text{AlH}_3$  の固相粒成長。金属水素化物の微細化反応は一般的に



図III.2.3-(7) 放射光その場観察により決定された Al と水素の反応図。



観察されている現象であるが、それらは水素化・脱水素化サイクルに伴う体積変化が格子ひずみを引き起こした結果生じると考えられている。一方、今回発見された Al の微細化反応は  $\text{AlH}_3$  生成の前に起きており、他の金属水素化物とは異なる反応メカニズムで微細化反応が進行していることが示唆された。

Al 金属の微細化反応と、Al 水素化反応の関連性を調べるために、Al 水素化反応が起きない温度圧力条件である 6 GPa, 600°C で Al を水素流体中に 8 時間保持した後、水素化反応が起きる条件である 6 GPa, 400°C に降温し、そのときの試料の様子を角度分散法によりその場観察した。得られた回折パターンの変化を図 III 2.3.-(8) に示す。Al 水素化反応が起きない温度圧力条件である 6 GPa, 600°C では、8 時間保持しても微細化反応は確認されなかった(図 III 2.3.-(8) (a))。その後 400°C まで冷却すると、直後から Al のブラッグ点が広がりはじめ(図 III 2.3.-(8) (b))、微細化反応が開始されたことがわかった。さらに試料を水素中に保持すると、微細化反応の進行と共に  $\text{AlH}_3$  の生成が確認された(図 III 2.3.-(8) (c))。同様の実験を温度圧力を変えて行い、微細化反応が起きる条件をまとめた(図 III 2.3.-(9))。この図から明らかとなり、Al の微細化反応は、 $\text{AlH}_3$  が熱力学的に安定な温度圧力条件、すなわち Al 水素化反応が起きる温度圧力条件下でのみ起きた。このことから Al 金属の微細化反応が、水素化反応の前駆現象であると考えられた。

以上の実験を行う上で、Al 試料を高精度に  $\phi 0.8$  mm のディスク状に切り出す必要があったため、金属用ハンドパンチを導入した。これにより試料の仕上がり精度が向上し、バリがないきれいなディスクを得られるようになった。試料容器内の試料の充填状態のばらつきが押さえられ、再現性の高い実験が可能になった。

平成 23 年度は、これまで行ってきた純 Al の高温高压水素化技術を利用して、Al に異種元素を添加した合金系の水素化反応探索を行った。純 Al の直接水素化には熱力学的に 0.7 GPa, 室温以上の温度圧力条件が必要であり、 $\text{AlH}_3$  を貯蔵材料として利用する上での問題点となっている。金属の水素化反応に必要な温度圧力条件は、生成する水素

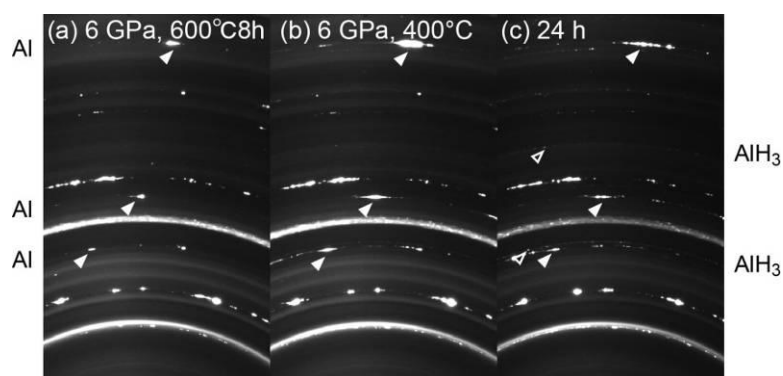


図 III 2.3.-(8) 6 GPa の水素流体中で Al 試料を処理した際の角度分散法によって得られた X 線回折パターン。白矢印と黒矢印はそれぞれ Al と  $\text{AlH}_3$  からのブラッグピークの一部を示している。

化物の標準生成エンタルピーによって決定される。ここで  $\text{AlH}_3$  中の Al の一部を異種元素に置換し水素化物の標準エンタルピーを変えることで、水素化に必要な温度圧力条件を変化させることができると考えられた。

$\text{AlH}_3$  中の Al を異種金属に置換することが可能かどうかを調べるために、Al に金属元素 M(M=Ga, Ti, Mg)を固溶させた Al 基合金を 9 GPa, 650°C の高温高压流体中に保持した。その結果いずれの合金でも純粋な  $\text{AlH}_3$  が生成し、異種金属が部分置換した水素化物は実現しなかった。竹田らによると  $\text{AlH}_3$  中の Al-H 結合は共有結合的である(Y. Takeda et al., PRB 84, 153102 (2011))と報告されている。同様の M-H 結合様式をとることのできる金属元素 M による部分置換が必要となると推察されるが、このような金属元素はまだ見つかってはいない。

高压水素貯蔵用の複合容器技術基準で規定された A6061-T6 合金について水素化温度圧力条件の決定を行った。A6061-T6 合金も水素化によって純  $\text{AlH}_3$  を生成することが分かった。この合金では添加元素の影響で水素化に必要な温度圧力条件が 6 GPa, 550°C に低下することが分かったが、これは水素化反応の熱力学的安定条件が変化したものではなく、表面酸化膜が水素化反応を抑制する影響が小さくなったためと推察された。

$\text{AlH}_3$  中の Al の部分置換とは別のアプローチとして、 $\text{AlH}_3$  と異なる結晶構造を有する Al 基合金水素化物の探索も行った。FCC 超構造を有する  $\text{Al}_3\text{Ti}$  合金が 10 GPa, 630°C で水素を固溶することを放射光その場観察により明らかにした(図 III.2.3.-(10))。

生成した固溶体相は常温常圧下には回収できなかったが、本成果は Al 基合金の水素固

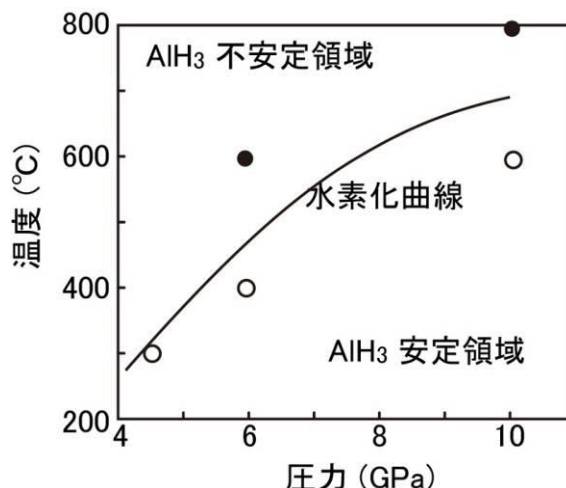


図 III.2.3.-(9) Al 微細化反応が起きる温度圧力条件。黒丸が微細化反応が観察されなかった温度圧力条件、白丸が観察された条件を示す。

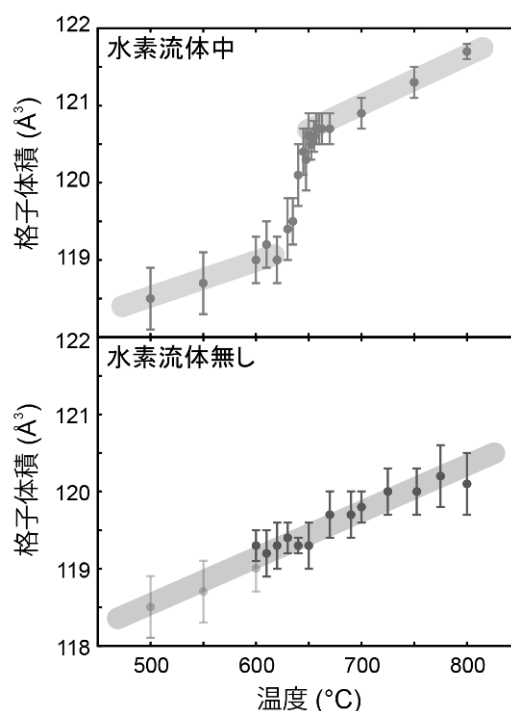


図 III.2.3.-(10) 10 GPa における  $\text{Al}_3\text{Ti}$  の水素流体中および水素流体無しの条件での格子体積の温度変化。水素流体中に保持した際には固溶体形成により格子体積の不連続な膨張が観察された。

溶体相形成を実現した初めての報告であり、新規 Al 基合金水素化物実現への指針を与えた。

本研究では放射光 X 線を利用した水素化・脱水素化反応過程のその場観察測定により、その反応機構を解明し、安定性、反応速度などに関する知見を得て高性能水素貯蔵材料開発への指針を提示することを目的とした。高密度水素貯蔵材料である  $\text{AlH}_3$  をアルミニウムと水素の直接反応により生成するためには、熱力学的には 0.7 GPa、室温以上の温度圧力条件が、さらに表面酸化膜の影響により 8.9 GPa、600°C の高温高压が必要であることを示した。純  $\text{AlH}_3$  を水素貯蔵材料として利用する場合には、化学合成によるエネルギーサイクルの実現が最も現実的であると考えられた。

実現された水素化反応過程を放射光その場観察測定により詳細に調べることで、酸化膜の影響の抑制・水素化反応の促進に成功した。この成果は Al から  $\text{AlH}_3$  が生成する最も単純な反応過程を明らかにし、得られた知見をもとにした反応制御に成功したものである。高压法以外の手法によって合成される  $\text{AlH}_3$  の反応収率の向上や、水素放出反応のカイネティクス制御においても重要な知見となるものである。

$\text{AlH}_3$  生成・成長過程を明らかにした。これらの成果をもとに、Al の軽量性を水素貯蔵材料に有効に活用させるため、 $\text{AlH}_3$  中の Al の異種金属への置換および  $\text{AlH}_3$  と異なる結晶構造を有する Al 基合金水化物の探索を試みた。前者は  $\text{AlH}_3$  中の特異な Al-H 結合のため、置換の実現が困難であると考えられた。同様の M-H 結合様式をとることのできる金属元素 M の探索を優先し、そのような金属種を見いだした後に  $\text{AlH}_3$  中への Al との置換を試みる必要がある。一方、後者は非 FCC 構造を有する Al 基合金の探索が有効であると結論づけた。以上の指針によって Al 基合金の探索が有効に進められ、新規軽金属合金水素化物実現につながる。

#### 2.3.1.4 高压中性子回折装置の開発と水素構造研究への応用

平成 19 年度は、中性子グループが開発している J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) に設置可能な小型・軽量の高压中性子回折装置の開発を行った。室温で 10 GPa 以上の圧力が発生できる高压プレス装置として、パリ・エディンバラ式高压プレスについて検討を行った結果、開口が広く、中性子を透過する貫通孔を有する VX4 型が最適であるとの結論に達し購入した。さらに、このプレスに接続する圧力自動制御用の油圧ポンプの仕様を決定し、製作を行った。テストピースを用いた試験運転では、最大荷重である 200 トンまでの加圧に成功した。

また、高压実験に必要な各種要素部品の整備をはかり、まず、高压プレス装置で使用するタングステンカーバイド製の標準的なアンビルを用意するとともに、中性子を吸収するためバックグラウンド散乱を減らすことができるキュービック窒化ボロン製のアンビルを試作した。さらに、高压中性子回折実験でガasket材として用いられるチタン-ジルコニウム合金も入手するとともに、高温実験に備えるために、加熱電源および温度制御用の計測器と波形発生器等一式の仕様を決定し購入した。「2.3.1.3 軽金属水素化物の高温高压合成」で使用している温度制御用のプログラムをこの装置で利用でき

るように改造し、試験運転及び性能確認を完了した。

平成 20 年度は、上記パリ・エディンバラ式高圧装置の技術開発を継続し、高圧装置としての性能を大きく左右するガスケット材質ならびに形状について、SPring-8 放射光を用いた実験によってその最適化を行うとともに、JRR-3 設置の HRPD に本装置を搭載した予備的実験を行い、標準試料 (Pb) および  $\text{LaH}_x$  の中性子回折プロファイルを常圧-約 2 GPa の条件下で得ることに成功した。また、J-PARC での中性子実験において必要となる出射スリットならびに可動ステージ系、高強度全散乱装置 (NOVA) に高圧装置を設置するためフランジを設計・製作した。

J-PARC が 12 月末から供用開始されたので、原子力機構の工業材料回折装置 (BL19: 匠) にこの高圧装置を持ち込み、J-PARC パルス中性子を用いた初めての実験を行った (図 III.2.3.-(11))。高圧試料室内からの標準試料による明瞭な回折ピークが観測され、本装置の有効性が確認されるとともに、中性子ビームコリメーションの手法やシールドやスリットの利用によるバックグラウンドの軽減などに関する多くのノウハウを蓄積することができた。さらに NOVA に装置を設置するための高圧プレス装置設置用フランジを設計・製作し、NOVA を利用しての実験に備えた。

平成 21 年度は前年度までに製作を終えた高圧装置システムを J-PARC 全散乱装置 (BL21:NOVA) に導入し、高圧中性子回折実験を行った。標準試料となる鉛を常圧及び高圧下 2.7GPa で測定した。図 III.2.3.-(12) に示すように試料による明瞭な回折ピークを広い  $d$  レンジにわたって取得できた。この実験結果から NOVA の装置特性を理解するとともに、バックグラウンドを減少させてより精度の高いデータを得るための方策を立てることができた。また、安定に加圧するための加圧システムの改良、高強度中性子による試料位置決め用真空カメラの放射線損傷を抑える改良といった装置改良を進めるとともに、得られたデータを解析するためのハードウェアおよびソフトウェアを準備し、高圧データ特有の補正に関する検討を行った。

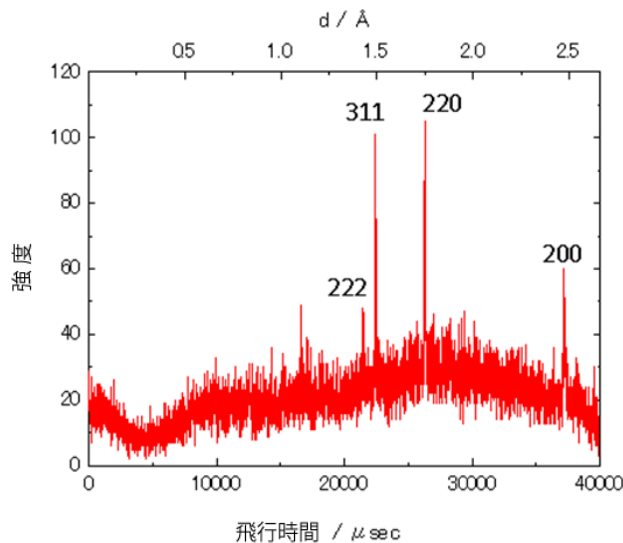
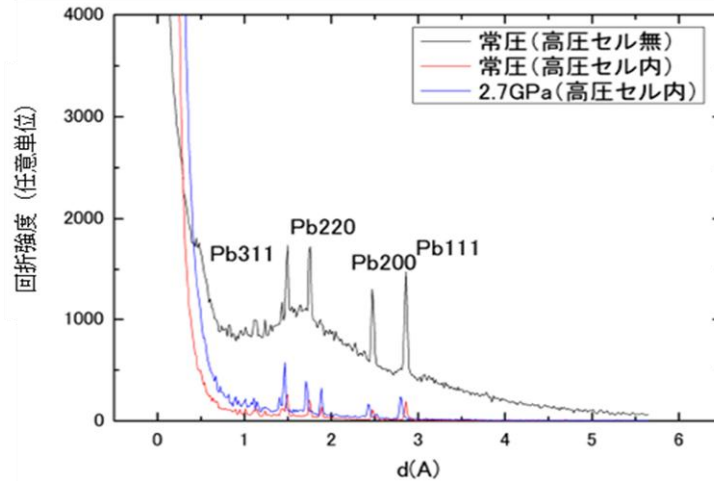


図 III.2.3.-(11) J-PARC 工業材料回折装置 (BL19: 匠) により得られたパリ・エディンバラ式高圧装置内の標準試料 (鉛) の中性子粉末回折プロファイル。



図Ⅲ.2.3.-(12) J-PARC 全散乱装置 NOVA で得られた常圧及び  
 高压下の鉛の散乱強度。高压下においても試料からのシグナル  
 が高い S/N で得られている。

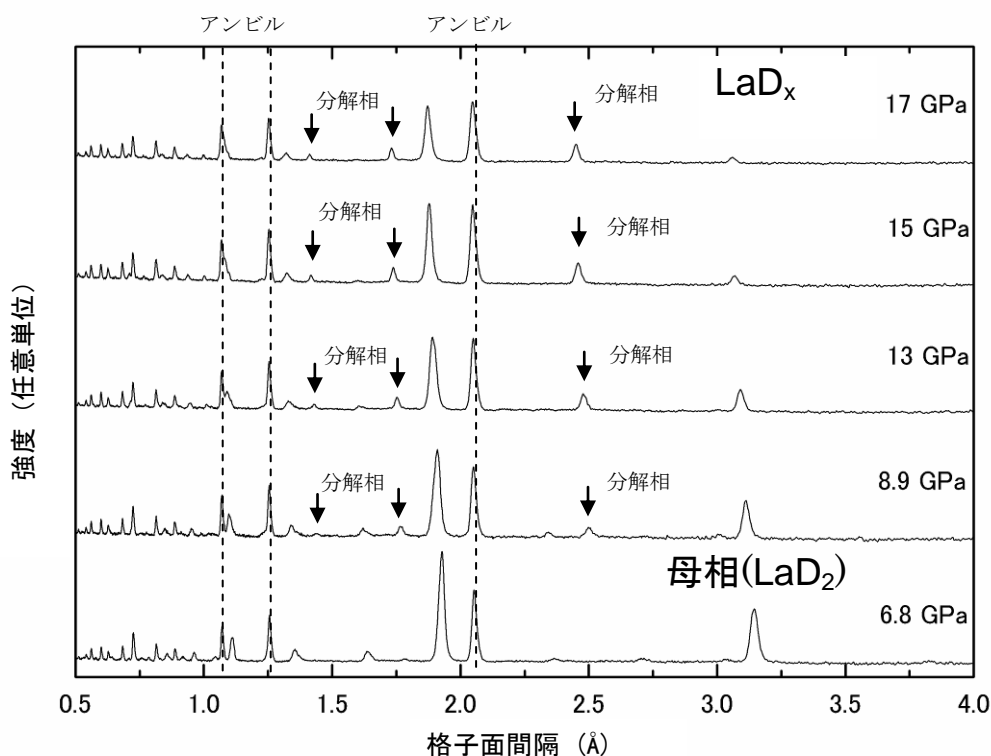
平成 22 年度は、これまでに構築した装置を改良しながら、希土類金属水素化物に対  
 する中性子回折実験を行った。対象としては、「2.3.1.1 金属高密度水素化物の構造研究」  
 の放射光実験において興味深い現象が観察されているに希土類金属 2 水素化物( $\text{LaD}_2$ )を  
 選定した。

実験実施に際して、以下に示す改良を行った。

- ・ 放射光実験において高压下で見られる現象を、中性子で見られるものと、より正確  
 に対応づけるために、圧力計をデジタルのものに変更した。
- ・ より高精度で水素位置を決定するために、入射  $\text{B}_4\text{C}$  コリメーターを導入してデータ  
 のバックグラウンドを減少させ、データの品質を上げることに成功した。
- ・ 希土類金属水素化物は、空気中の酸素や水分と反応し劣化する。試料装填時の水素  
 化物の劣化を避けるために、グローブボックスを整備した。また、高压プレスへの  
 セッティング時の試料の劣化を防ぐために、高压アンビルにクランプ機構を設け、  
 セッティング時の劣化を防いだ。

これらの開発を行い、J-PARC 全散乱装置 (BL21:NOVA) での中性子回折実験を行った。  
 その結果、国内最高圧力となる約 17 GPa 下での中性子回折実験に成功し、金属水素化  
 物 ( $\text{LaD}_2$ ) に関してこれまで放射光 X 線回折実験において金属格子に劇的な変化が見  
 られている圧力下での水素の動きを捕らえることに成功した (図Ⅲ.2.3.-(13))。

平成 23 年度は水素位置の圧力応答をより詳細に明らかにするために、平成 22 年度に  
 に取得した中性子回折データに関して、リートベルト解析を行えるよう。吸収補正やア  
 ンビルからの回折の処理などのデータ解析方法の開発を進めた。構造解析では、回折線  
 の位置のみならずその強度が重要になるが、高压実験データにおいては試料がアンビル  
 材その他で取り囲まれているために、それらによるビーム吸収を正確に補正できるかど  
 うかが、構造解析の成否を握っている。吸収補正の方法を検討し、実験で得られた回折  
 パターンに適用した。図Ⅲ.2.3.-(14)に(a)バナジウム管、(b) パリ・エディンバラ式高压

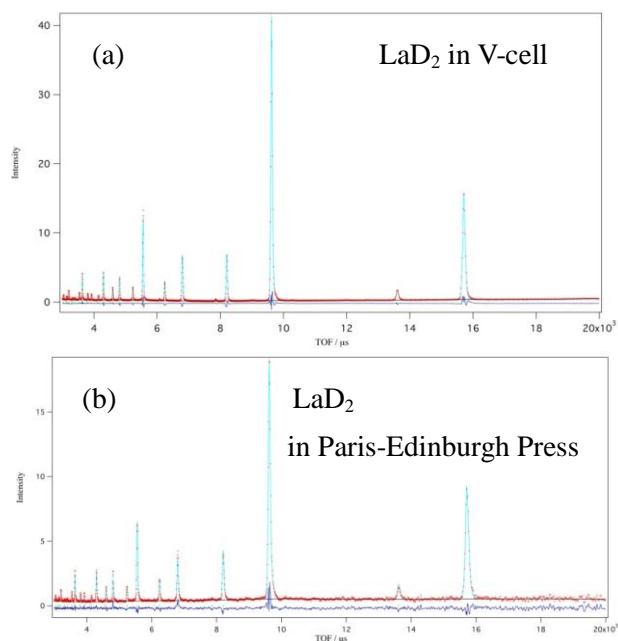


図Ⅲ.2.3.-(13) 高压における  $\text{LaD}_x$  の中性子回折パターン。下から2つ目(約9 GPa)で分解相による新しいピークが現れている。また強度解析した結果、この分解相は常圧下での報告のない、八面体サイトにのみ水素を持つ新構造であることが明らかになった。

プレス中に封入した  $\text{LaD}_2$  粉末の中性子回折パターンの解析結果を示す。バナジウム管中試料のデータについては標準的な吸収補正、高压プレス中の試料については高压プレスの構造を考慮した吸収補正を施している。解析の結果、バナジウム管中試料の重水素占有率は四面体サイト  $0.94 \pm 0.04$ 、八面体サイト  $0.09 \pm 0.06$  と求まり、高压プレス中の試料では四面体サイト  $0.95 \pm 0.05$ 、八面体サイト  $0.09 \pm 0.08$  となり、誤差の範囲で良い一致を示している。これは検討した高压セル使用時の吸収補正が妥当であることを示している。同様の補正を施した他の圧力点における回折パターンの解析も進めた。その結果については2.3.1.1項で述べたとおりである。

### 2.3.1.5 水素化・脱水素化反応過程における構造変化研究

平成20年度は放射光X線回折による水素化・脱水素化反応過程における構造変化の時分割測定を行うため、SPring-8のBL22XU実験ハッチ1に設置するBL22XU用ガス導入・排出システムの仕様を決定した。扱える水素ガス圧は10気圧未満である。実験ハッチ内、水素ガスボンベのキャビネット内、排気ダクト内に水素ガス検知器を設置し、水素ガス漏えい時には自動でガスの供給が停止される。排気ガスは爆発下限界濃度以下まで窒素ガスで希釈して屋外に放出される。



図III.2.3.-(14) (a)バナジウム管、(b)パリ-エディンバラプレスに封入した  $\text{LaD}_2$  試料の中性子回折パターンのリートベルト解析結果。解析したパターンには吸収補正を施している。

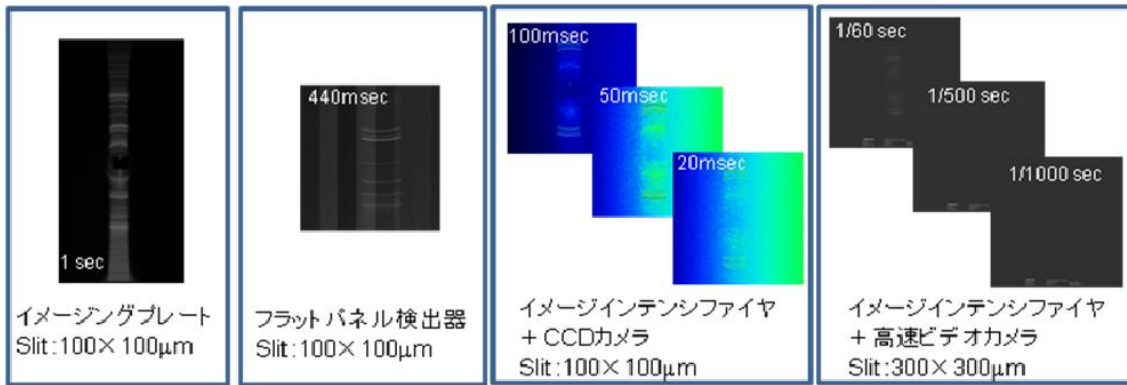
時分割測定を行う検出器として低速反応過程を観測するためのフラットパネル検出器(時間分解能1秒)と高速反応過程を観測するための高速ビデオカメラ(時間分解能1ミリ秒)の仕様の決定及び導入を行った。

平成21年度はSPring-8のBL22XU実験ハッチ1に設置するガス導入・排出システムの導入を行った。また、これに接続する水素吸放出特性評価装置を導入し、水素吸放出過程におけるX線回折その場観察実験に備えた。

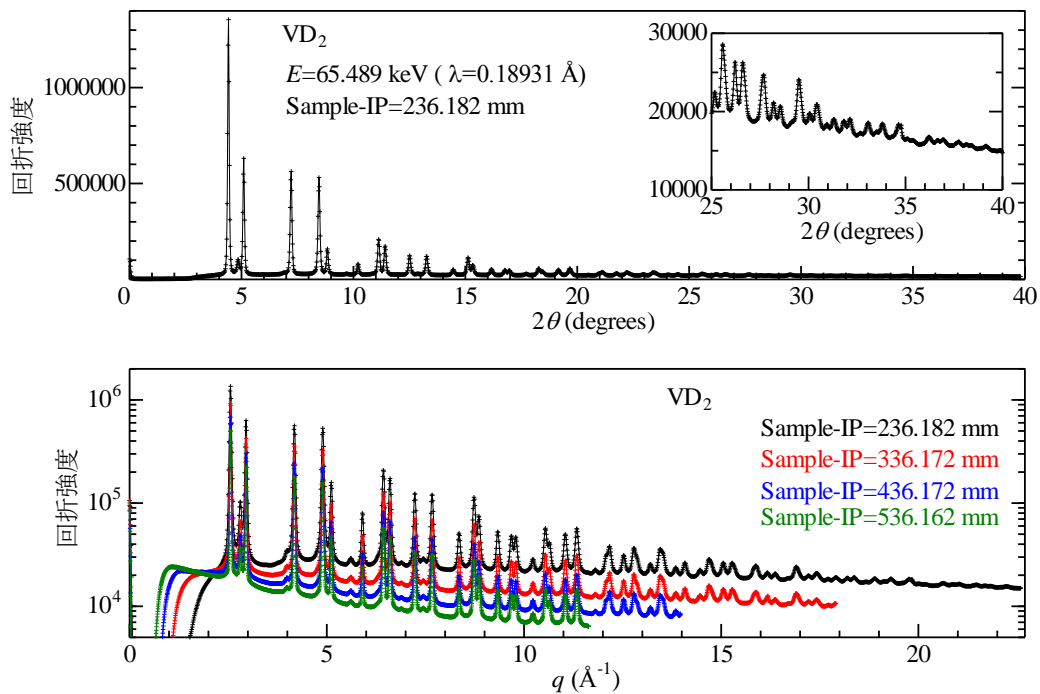
さらに時分割測定を行う検出器として低速反応過程を観測するためのフラットパネル検出器(時間分解能1秒)と高速反応過程を観測するための高速ビデオカメラ(時間分解能1ミリ秒)のテストを実施した。BL22XUにおいて30 keVの単色X線を使用したX線回折実験を標準試料のZnOに対して実施した。既存のイメージングプレート及びイメージインテンシファイヤ+CCDカメラでも測定を行い、比較を行った。その結果、フラットパネル検出器で440ミリ秒、イメージインテンシファイヤ+高速ビデオカメラで1ミリ秒の時間分解能で回折パターンの測定に成功した(図III.2.3.-(15))。実際の水素吸蔵合金試料でも十分な強度が得られるように試料の量を調整すれば、反応を追跡しつつフラットパネル検出器では十分に解析に耐えうるパターンの取得ができることが確認できた。

また中性子グループと連携した研究を実施するため、SPring-8のBL22XUにおいてNOVAで測定した同一試料の高エネルギーX線回折の予備実験を行った。試料は $\text{VD}_2$ を使用した。約65 keVのX線を用いることで高い $q$ 領域まで測定可能となる。今回の予備実験では試料とイメージングプレートまでの距離を236mmまで近づけることによ





図III.2.3.-(15) 各種検出器で測定した標準試料 ZnO の X 線回折パターン。イメージインテンシファイヤ+高速ビデオカメラで 1 ミリ秒の時間分解能での測定に成功した。



図III.2.3.-(16) VD<sub>2</sub> の高エネルギー X 線回折パターン。下図では試料とイメージングプレート間の距離を変えて測定した結果を示している。

り、 $20\text{\AA}^{-1}$ までの  $q$  領域で回折パターンを測定することができた (図III.2.3.-(16))。中性子実験と比較を行うには十分であると考えられる。今後、高エネルギー X 線を使用することによる試料からの蛍光 X 線の除去方法や高角側の強度補正など解決する必要があるが、放射光 X 線と中性子回折の相補利用による研究の一つの候補である。この結果を踏まえて金属系グループと協力して水素貯蔵合金の二体相関関数 (PDF) 測定を平成 23 年度より開始した。

平成 22 年度は SPring-8 の BL22XU 実験ハッチ 1 に設置された回折計を利用して時分



割 X 線回折実験用試料セルの評価を中心に実施した。また時分割 X 線回折測定用ビームストッパーを導入したことにより、フラットパネル検出器の検出面を効率良く利用することが可能となった。BL22XU 水素ガス導入排出システムモニタ用カメラを導入することで実験中の装置の状態をモニター上で観察できるようにしたことで、安全性の向上を図った。また実験ハッチ外水素吸放出特性評価用ブースを作製し、水素ガス検知器を備えることで放射光実験時以外でも水素吸放出特性評価ができるようにした。フラットパネル検出器を高精度ステージのある回折計に搭載するための BL22XU 時分割 X 線回折測定システム用ステージ類を導入することで測定用途による使い分けが可能となった。

試料セルとしてステンレス (SUS316L)、アルミニウム (A6061-T1)、サファイアのキャピラリの評価を重点的に行った。ステンレス、アルミニウム製は外径が 3.18 mm (1/8 インチ)、内径はそれぞれ 2 mm と 1 mm で、サファイア製は外径 3 mm、内径 1 mm で共通の試料ホルダーに取り付けて測定が可能なデザインとした。これらのキャピラリに約 100 mg の水素吸蔵合金を入れて測定を実施した。

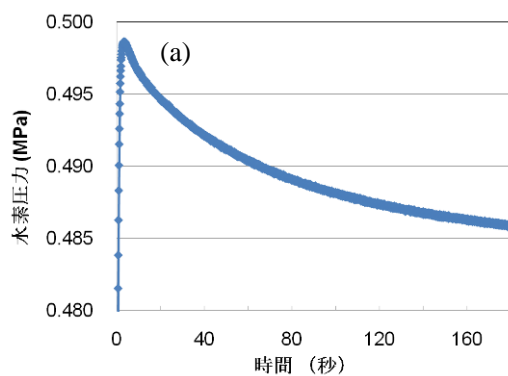
金属系グループと協力し LaNi<sub>5</sub>、LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> 合金などの水素吸蔵過程の X 線回折測定を実施した。試料となる合金は金属系グループで作製されたものである。室温での吸蔵放出圧が装置の最大使用圧力 (~0.95 MPa) よりも十分に低い合金を試料として採用した。例えば LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> の水素平衡圧力は約 0.012 MPa である。ステンレス容器を使用した試験を 70 keV の X 線を使用して実施した。高エネルギー X 線を利用することでステンレス容器を透過して回折パターンの測定が可能となった。しかしながら容器からの強い回折線が試料の回折線近くにあり、変化の傾向を得ることはできるが精密なパターンの測定には不向きであることが確認できた。アルミニウム製容器はステンレスに比べて X 線透過率が高く散乱も小さい。35 keV の X 線を利用して測定を実施した結果、アルミニウム粗大粒からの強い回折スポットが出現することが明らかになった。強い回折スポットは X 線照射位置を変えることである程度避けることが可能であることが確かめられたが、測定位置が必ずしも試料の最適位置ではなくなる可能性がある。試料の測定位置を変えることによって観測される構造変化に違いがあるかは検討する必要がある、違いがある場合は試料容器中のガスのコンダクタンスの影響がまず考えられるため、試料の充填率の最適化を行う必要がある。サファイア製容器は X 線透過率や試料が入っているかを目視で確認できる利点がある一方で高価なこと、割れ等の破損をしやすいため取り扱いが困難であるという欠点がある。またこのためデザインについては再検討が必要であると結論付けた。

試料容器近くに取り付けた圧力計で計測した圧力変化をトリガーとして時分割測定を開始するようにし、X 線回折と圧力変化を同時測定できるようにシステムの構築を行った。図 III.2.3-(17)に LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> における (a) 試料に導入した水素圧力の変化と (b) 水素化反応の過程の X 線回折パターンの時間変化を示す。アルミニウム製容器を使用し、35 keV の X 線で測定を行った。平衡圧よりも十分に高い水素圧を導入した際に、試料容器内の水素圧が増加していく過程でも水素化は進行し、最高圧に達する前に相変態がほとん

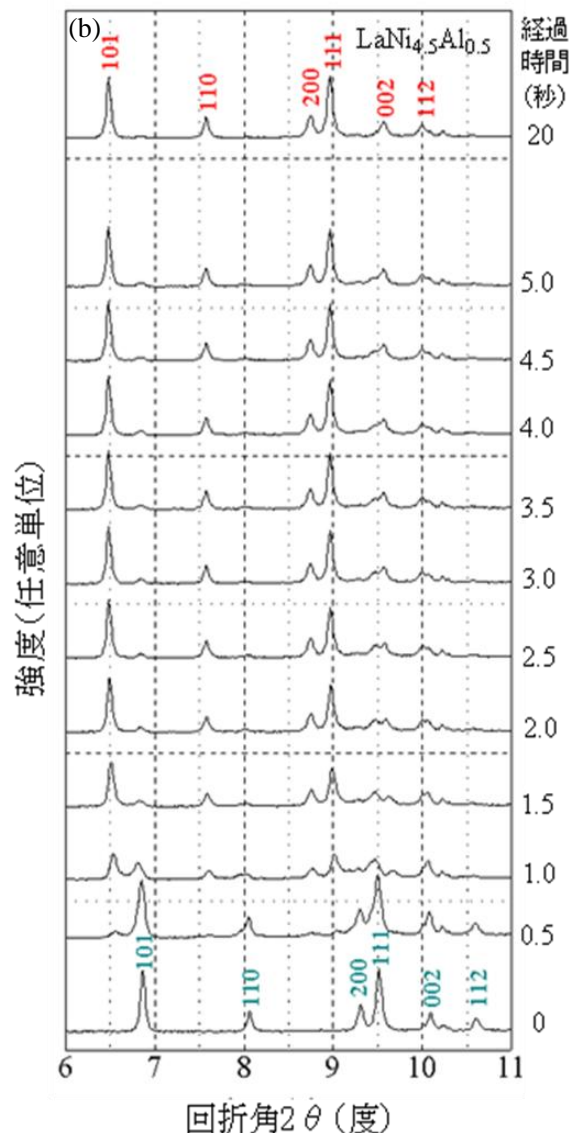
ど完了することが明らかになった。

平成 23 年度は、金属系グループでデザイン・作製されたフランジ型試料セルを用いて水素吸蔵過程の時分割 X 線回折測定を実施した。フランジ型セルの窓材としてサファイア、アルミニウム、カプトン（ポリイミド）を検討した。サファイアは試料充填時に破損し易く、またサファイアの単結晶回折パターンが出現する。アルミニウムは強度に問題は無いが、アルミニウムの粗大粒からの強い回折スポットが多数出現する。カプトンは水素ガスの密閉性が懸念されたが、実際 1MPa 未満の水素圧力下でリークは発生せず、また試料からのみの回折線を得ることが可能となった。検討の結果、カプトンが窓材として適していると結論付けた。

試料はキャピラリー型セルでの測定時と同じく  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  合金を選定した。時分割測定開始のトリガー信号を試料部と水素ガス蓄積部を仕切るバルブの開いたときに発するようにシステムを改良した。水素ガス蓄積部の圧力を 0.88MPa とし、水素吸蔵過程の X 線回折パターンの変化をフラットパネル検出器を使用して行った。フラットパネル検出



図III.2.3.- (17) (a)  $\text{LaNi}_{0.45}\text{Al}_{0.5}$  の水素導入後の圧力の時間変化。0.8 MPa の水素ガスを装置内に溜め、バルブ開で試料へガスを導入した。(b)  $\text{LaNi}_{0.45}\text{Al}_{0.5}$  の水素化過程の X 線回折パターンの時間変化。フラットパネル検出器で測定し、合金相から水素化物相への変化の測定に成功した。



器で測定した 2 次元回折パターンを積分して得られた 1 次元パターンの時間変化を図 III.2.3.-(18)に示す。試料はフランジ型セル中で活性化処理を行っているが、今回の測定ではバルブを開いてから約 80 秒後から 140 秒後の間で固溶体相から水素化物相への変化が観測された。カプトン窓を採用したことでセル構成材からの回折線の無い非常に良質の回折パターンの取得に成功した。図 III.2.3.-(18)に示すとおり水素化の進行に伴って固溶体相の回折強度が減少し、水素化物相の回折強度が増加する様子が明瞭に観測された。また、この水素吸蔵の過程で固溶体相、水素化物相のどちらでも指数付けが出来ない回折線が出現することが明らかになった。フラットパネル検出器で得られた 2 次元回折パターンは比較的均一な強度分布を持つリング状であるため、リートベルト法によるパターンフィッティングによってそれぞれの相のパターン分離を試みた。

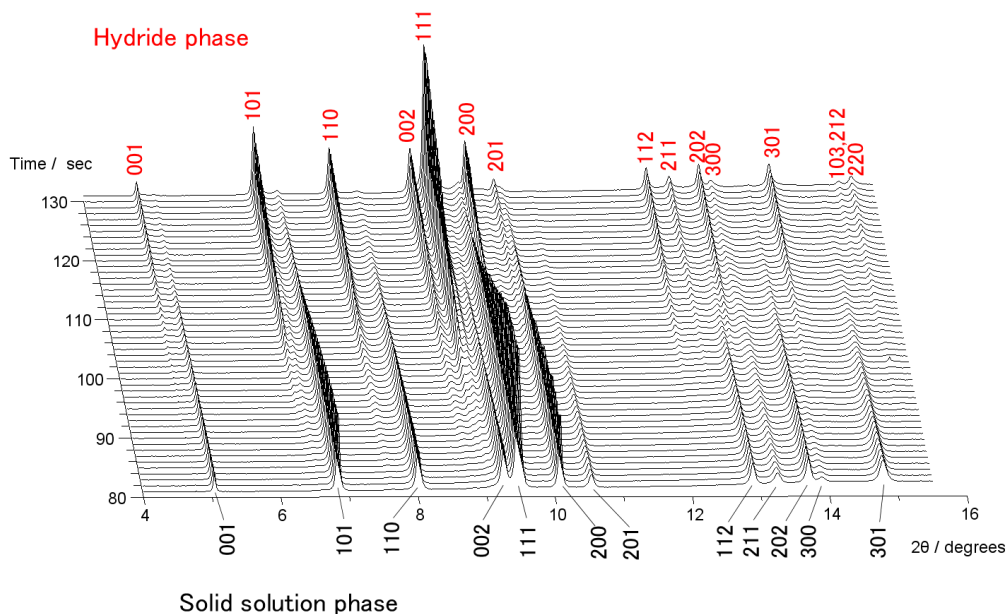
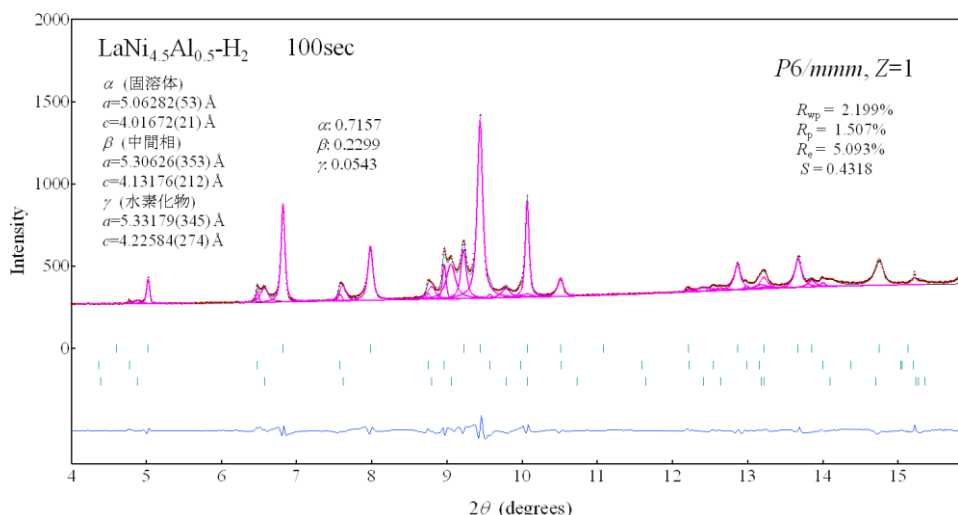


図 III.2.3.-(18)  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  合金の水素吸蔵過程における時分割 X 線回折パターン。35 keV の単色 X 線を利用して測定。測定開始から 80 秒後-130 秒後までのパターンを表示している。

水素化物形成過程における典型例として測定開始後 100 秒での回折パターンに対する結果を図 III.2.3.-(19)に示す。解析では水素原子は無視しており、金属原子のみを考慮している。固溶体相 ( $\alpha$ 相)、水素化物相 ( $\gamma$ 相) とともに金属副格子の空間群は  $P6/mmm$  ( $Z=1$ ) として解析を行っている。この 2 相だけでは実験で得られた回折パターンを再現することができないが、新たに同じ空間群で格子定数の異なる構造を加えることで、回折パターンを良く再現することができた。ここでは新たに加えた相を中間相 ( $\beta$ 相) と呼ぶことにする。 $\beta$ 相の格子定数は $\alpha$ 相と $\gamma$ 相との中間である。図 III.2.3.-(20)にリートベルト解析によって得られた水素吸蔵過程における各相の格子定数の変化を示す。 $\alpha$ 相と $\gamma$ 相の格子定数は水素吸蔵中もほぼ一定であるのに対して $\beta$ 相の  $c$  軸は時間の進行 (水素吸蔵)



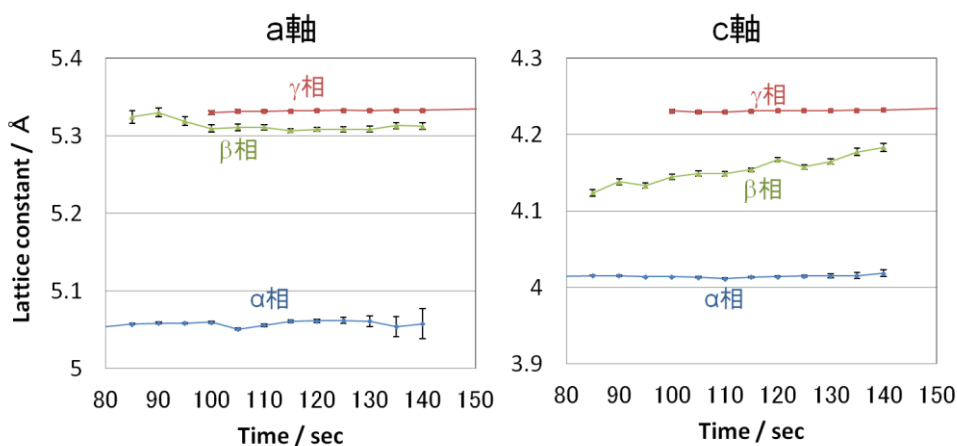
図III.2.3.-(19) LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub>合金の水素吸蔵過程における時分割 X 線回折パターンのリートベルト解析結果。測定開始から 100 秒後のパターンに対する解析結果を示している。

に伴ってその長さが僅かに伸長することが確認できた。格子定数の増加の要因としては水素量の増加と水素化の反応熱による熱膨張が考えられる。一般に水素量の増加に伴う体積膨張の方が熱膨張よりも大きいため、観測されたβ相の  $c$  軸長の増加は水素量の変化によるものと推測される。

水素吸蔵放出過程に出現する中間相は LaNi<sub>5</sub> 合金でも観測されているが、LaNi<sub>5</sub> 合金では高温における水素平衡圧力下における X 線回折実験においても中間相の存在が確認されている。しかしながら本研究で対象とした LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> 合金においては水素平衡圧力下における測定では高温領域においても中間相の存在は確認されていない。従って LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> 合金における水素吸蔵過程の中間相の形成は本項目で実施した時分割 X 線回折測定によってはじめて観測されたものである。

図III.2.3.-(20)に示した中間相 (β相) の格子変化をみると格子定数  $a$  (左図) は形成時からγ相のものに近い値を取るが、格子定数  $c$  (右図) が時間とともに伸長し、γ相のものに近づくことが分かる。これはβ相形成時には初めに  $a$  軸及び  $b$  軸方向に優先的に膨張させるような格子間位置に水素が侵入し、その後に  $c$  軸方向に伸長させる格子間位置に侵入するという順序で水素吸蔵が起こることを示唆している。

また、水素導入圧を変えて測定を行ってもβ相の形成が観測された。導入圧 0.09 MPa と比較的低い圧力で測定を行ったところ、高い圧力での測定と同様の結果が得られた。ここで低導入圧の場合に形成されたβ相の格子定数は、高導入圧の場合とほとんど一致している。これはγ相の水素量は導入圧力に依らないことを示している。したがってβ相は溶解度ギャップの高濃度側組成、すなわち最も水素濃度が低い水素化物に対応すると考えられる。 $c$  軸長が時間と共に伸長しているがこれは水素化に伴う発熱で上昇した試料の温度が冷める過程で溶解度ギャップが変化した可能性が示唆された。しかし本実験の範囲では試料の温度測定は不可能であったため、温度変化の計測は観測された構造



図III.2.3.-(20) リートベルト解析により得られた  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  合金の水素吸蔵過程における各相の格子定数の変化。

変化から水素吸蔵放出特性をより正確に評価するために必要である結論付けた。

開発した水素吸蔵放出過程の時分割 X 線回折システムを用いて  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  合金の水素吸蔵放出過程で、過渡的な中間相が形成されることを観測することに成功し、中間相の組成についても固溶度ギャップ高濃度端である可能性が示された。本システムは仕様圧力 (1 MPa) 未満であれば LaNi 系合金以外へも適用可能であるため、新規材料開発に対して反応速度の平均構造変化の側面からの律速過程を解明し、その知見から指針を得ることが可能となった。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

「2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究」では、新規水素貯蔵材料の開発指針の提示に向けて、超先端的計測手法の開発として超高压力という極端条件下におけるその場構造測定法の開発と反応過程の高速時分割 X 線回折測定装置の開発を実施した。超高压下は原子間距離を圧縮し高密度化した状態を実現するという役割と、高温高压下で反応性の極めて高い高密度水素流体と通常では水素化しない金属との反応を実現するという役割がある。反応過程や生成物を詳細に調べることによって材料の水素化特性に関わる水素と金属との相互作用に関する知見を得ることを可能とした。超高压は室温では約 60 GPa、高温高压条件では 10 GPa で数百℃を超える高密度水素流体条件下での測定を実現した。このような超高压下の構造研究は、材料の持つ水素化能や安定性の評価に有効である。材料の持つ水素化能の適正な評価は、材料設計の方針を決めるために重要な情報である。本研究項目で実施したアルミニウムの直接水素化反応の研究では、熱力学的には 0.7 GPa、室温以上の温度圧力条件が、表面酸化膜の影響により 8.9 GPa、600℃の高温高压が必要であることを示した。実現された水素化反応過程を放射光その場観察測定により詳細に調べることによって、酸化膜の影響の抑制・水素化反応の促進に成功し、また  $\text{AlH}_3$  生成・成長過程を明らかにすることにも成功している。このような成果をもとに、アルミニウムの軽量性を水素貯

蔵材料に有効に活用させるためには、 $\text{AlH}_3$ 中のAlの異種金属への置換および $\text{AlH}_3$ と異なる結晶構造を有するAl基合金水化物の探索が必要であり、以下の指針を得た： $\text{AlH}_3$ 中のAlの異種金属への置換は、 $\text{AlH}_3$ 中の特異なAl-H結合のため、実現が困難であると考えられる。この系の実現のためには、同様のM-H結合様式をとることのできる金属元素Mの探索を優先する必要がある。一方、 $\text{AlH}_3$ と異なる結晶構造を有するAl基合金水素化物の実現のためには非FCC構造のAl基合金の探索が有効であると結論づけた。超高圧下水素化反応その場観察はアルミニウムのみならず、他の材料に対してもその材料設計方針の決定に応用できる。

また、安定性の評価法としての高圧実験に関しては、水素占有サイトの安定性の評価に成功した。水素がどの占有サイトで安定するかは高密度貯蔵に関する材料開発に重要な情報となり得る。特に放射光X線と中性子の相補利用基盤を構築したことで、安定サイトの情報取得に成功した。希土類金属2水素化物を対象とした研究によって、四面体サイトの水素が安定な状態から、高圧を加えることで八面体サイト安定な状態が形成されることを明らかにすることができた。またそのような安定サイトの変化を引き起こす原因として原子間距離というパラメータだけでは説明できなことも明らかにできた。この結果により、物質設計の際に相互作用の強さを決める因子には原子サイズ以外の効果があるということを十分に検討する必要があるという指針を提案できた。希土類金属を一つのモデルとして、他の金属、合金系でも水素安定サイトの評価にこの研究手法は有効である。

放射光X線の特長を活かして水素吸蔵放出過程の構造特性を詳細に調べるための装置・技術開発を実施した。高速時分割X線回折システムを構築し、水素吸蔵・放出反応過程の構造変化をその場観察することに成功した。反応過程を時分割測定することで、結晶構造の側面から反応速度に関する知見を得ることができる。実際に $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金の水素吸蔵反応過程においては過渡的な中間相の形成を明らかにすることに成功した。開発した水素吸蔵放出過程の時分割X線回折システムは仕様圧力(1 MPa)未満であればLaNi系合金以外へも適用可能である。しかがって新規材料開発に対して平均構造変化の側面からの反応速度の律速過程へアプローチが可能であり、その知見から反応速度向上に関する指針を得ることが可能となった。

## 2.3.2 水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究

### 2.3.2.1 表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究

(日本原子力研究開発機構)

#### 2.3.2.1.1 水素貯蔵合金における表面皮膜研究の調査

平成19年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵合金における表面皮膜研究の調査を行なった。

平成20年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵合金における表面皮膜研究の調査を行い、国内外における当該研究の現状の一端を知るとともに、当該研究に応用可能な実験技術に関する情報を得た。



錯体水素化物では遷移金属化合物を添加することで、水素放出温度が下がることが知られているが、 $\text{MgH}_2$  に関しても金属酸化物を混合してボールミリングすることで水素の吸収・脱離が容易になることがポーランド軍工科大学から報告された。金属酸化物としては  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$  などが試され、特に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  で効果が顕著であったと報告された。このようなナノコンポジット材料の詳しい構造は解明されていないが、 $\text{MgH}_2$  を取り巻くような金属酸化物皮膜の形成とそれを通した水素の吸収・脱離を想像させ、表面皮膜研究との関連の深さをうかがわせるものであった。

平成 21 年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵合金における表面皮膜研究等の調査を行い、国内外における当該研究等の現状の一端を知るとともに、当該研究等に応用可能な実験技術に関する情報を得た。 $\text{TiNi}$  表面の選択的酸化 (阪大)、 $\text{Pt}$  表面での水素の解離吸着の第一原理計算 (フィリピン ラ・サール大)、 $\text{VCrTi}$  と  $\text{TiFe}$  の初期活性化 (日本重化学工業)、 $\text{TiFe}$  合金の水素吸蔵特性 (滋賀県立大)、純  $\text{Ti}$  の水素吸蔵特性に与える引張変形の影響 (上智大)、ウェブベースの金属偏析予測システム (物質・材料研究機構)、 $\text{Si}(100)$  表面での水素の吸着/脱離 (山形大)、水素貯蔵材料として  $\text{Mg}$  ナノ粒子の作製 (名大)、 $\text{MgH}_2$  の実用化 (バイオコーク技研)、燃料電池自転車の試作 (イワタニ)、炭化水素・メタノールを水素に転換させる重金属触媒表面の研究 (物質・材料研究機構)、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ni}_2$  系合金における 2 段プラトー領域の確認と水素吸蔵量の増加 (日本重化学工業)、 $\text{Ca-Mg-Ni}$  系と  $\text{La-Mg-Ni}$  系水素貯蔵材料の特性比較 (中国の安徽工程科技学院) など、国外では、水素化した  $\text{Pd}$  極薄膜の走査トンネル顕微鏡 (STM)、低エネルギー電子回折 (LEED)、低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) を用いた分析 (マドリッド・オートノマ大学、マドリッド科学・材料研究所、米国サンディア国立研究所の共同研究) が興味深い。この研究の目的は、水素化しない基板上に  $\text{Pd}$  の薄膜をのせ、それを水素化することで  $\text{PdH}_x$  の薄膜を形成することにある。20 原子層程度の薄膜では  $\text{H}_2$  に曝しても LEED の変化はないが、原子状  $\text{H}$  では厚膜でも結合長の伸長が観察された。 $\text{H}_2$  は表面で解離吸着するが、水素化  $\text{Pd}$  構造は原子状  $\text{H}$  でなければ形成されない。光電子分光 (XPS) のみならず、STM や LEED、反射高エネルギー電子回折 (RHEED)、LEEM などを用いた表面の観察に力点を置いた発表から、今後、水素貯蔵金属の表面化学研究への STM や LEED の適用を検討するに当たって非常に参考になる情報を収集できた。

平成 22 年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵材料の表面研究等の調査を行った。オランダで開催された「水素の生成と収蔵に関するナノ科学および表面科学からのアプローチ国際会議」(Nano- and Surface Science Approaches to Production and Storage of Hydrogen Conference) では、主にヨーロッパにおける水素貯蔵材料の表面科学研究に関して情報収集した。水素貯蔵に関しては、軽金属  $\text{Ti} \cdot \text{Mg}$  のナノ薄膜積層化による水素吸収特性改善の研究に加えて、 $\text{Li}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Mg}$  といった軽元素の水素化物とそれらの水素吸収・放出特性の改善策に関する情報を得ることができた。すなわち、軽元素水素化物を如何にしてナノサイズにするか、如何にしてその分散状態を保つかが水素吸収・脱離の特性改善、および、繰り返し使用のためのキーポイントである。キー

ワードはナノ粒子、クラスレート、ナノ閉じ込めである。具体的には、ナノサイズの空隙を持ったメソポーラス炭素材に  $\text{NaAlH}_4$  水素化物を分散させる技術や、アンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) を鎖の網のように結合させてクラスレートを形成し、水素化物ナノ粒子を包み込む分散安定化技術など、分子を操る非常に精緻な実験・理論の研究について情報収集できた。軽元素の水素化物での水素の吸収・脱離においても、表面の化学組成や酸化膜が影響することは認識されており、 $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ 、 $\text{AlH}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$  などの水素吸収特性と表面化学状態との関係がスイス・フランス・日本（東北大金研）の共同で研究され、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  では  $\text{Mg}$  酸化物の殻ができ、 $\text{AlH}_3$  ではアルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の殻が影響を与えることが報告された。

水素化物における水素の脱離メカニズムに関する発表がモスクワで開催された International Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2010 でスイス連邦材料技術研究所からなされた。 $\text{LiBH}_4$ 、 $\text{AlH}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  表面でどのように水素が脱離するかを探るため、加熱しながら X 線光電子分光分析と昇温脱離ガス分析を行うというもので、我々の目指すところと共通していた。 $\text{AlH}_3$  に関して 313K から 388K に加熱した時の  $\text{Al}2p$  光電子スペクトルを測定した結果、加熱前は表面の自然酸化膜 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) からのピークのみであったが、加熱につれて金属  $\text{Al}$  成分が増加した。昇温脱離ガス分析においても、380K 以上で  $\text{H}_2$  脱離が観測された。両者の比較から  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が一部分解した後で  $\text{H}_2$  脱離が起こると結論された。スイス連邦材料技術研究所では、光電子分光分析と昇温脱離ガス分析を同時にその場観察している。その点は先行されたが、我々は高輝度高分解能放射光を用いることで化学シフトを明確にできるという光電子分光における優位性を持っている。

平成 23 年度は文献調査及び学会・研究会参加により、水素貯蔵材料の表面研究等の調査を行った。Surface Science 誌、および、Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 誌から非常に参考になる情報を入手できた。Surface Science 誌からは原子状（重）水素照射した  $\text{V}(001)$  からの  $\text{H}_2/\text{D}_2$  分子の昇温脱離温度について、Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 誌からは酸化バナジウムの  $\text{V}2p$  準位の結合エネルギーについてのデータである。これらは本グループの実験結果を解釈する上で大いに参考になった。また、国内で開催された金属学会秋期大会、真空に関する連合講演会、表面科学国際会議 ISSS-6、表面科学学術講演会、放射光学会等、および、ロシアで開催された「第 11 回原子制御表面・界面・ナノ構造国際会議」(11<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces, and Nanostructures ; ACSIN-11) で、主に水素化に関する表面科学研究について情報を収集した。

フランス・マルセイユ大学のグループは高分解能電子エネルギー損失分光法 (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy : HREELS) がグラフェン層と下地  $\text{SiC}$  基板の間に存在する水素を検出するのに有効であることを示した。 $\text{SiC}$  結晶の熱処理によって最表面がグラフェン化することは知られている。室温では  $\text{H}_2$  分子は反応しないが、高温では  $\text{Si-H}$  の伸縮振動や  $\text{Si-H}_2$  のはさみ振動が観測されることから、水素化した  $\text{SiC}$  基板の上に水素を挟んでグラフェン層が浮き上がった構造をとると推定された。通常 HREELS は最表面の原子構造の観察に使われるが、サブサーフェイスの水素が見えると



ということが実証された点で意義がある。デンマーク・オーハス大学とイタリア・トリエステ大学の共同チームは Ir(111)上のグラフェンの水素化によって炭素が  $sp^2$  混成から  $sp^3$  混成に変化することを光電子分光で観測した。これは水素化によってグラフェンの  $\pi$  結合系が乱され、 $C(sp^3)-H$  結合が形成されるためである。C1s の光電子スペクトルで  $sp^2$  混成と  $sp^3$  混成は明確に区別できるので、水素が直接観測できなくても表面の化学結合状態の変化から水素化を間接的に観察できる好例といえる。水素はアモルファス Si や Ge 中にそれぞれ 16at%、7at% も吸蔵させることができるといわれているが、イタリア・ハンガリー・ベルギーの共同チームは赤外吸収分光法 (IR) と弾性反跳検出分析法 (Elastic Recoil Detection Analysis ; ERDA) が水素量変化の評価に有効であることを示した。IR 分光では Si-H と Ge-H を区別できるので、水素を吸蔵した Si/Ge の積層構造では、加熱による水素量の減少が Ge 層で Si 層より大きいことが見出された。ERDA では  $He^+$  イオン衝撃で反跳される水素原子を直接カウントできるため、純粋な Si 層と Ge 層それぞれに対してならば水素量进行评估できるが、Si/Ge 積層構造の水素量の評価に対しては IR 測定が有利であることが示された。燃料電池電極ではガス中に微量含まれる硫黄成分の吸着のために水素の吸収が阻害される現象が知られている。いわゆる硫黄被毒である。名大のグループは  $Mg_6Ni$  上に Pd を堆積させた水素吸蔵サンプルに  $(CH_3)_2S$  分子を吸着させ、光電子分光法と X 線吸収端微細構造解析法を適用して硫黄の吸着状態を分析できることを示した。これらの実験手法と我々の BL23SU の実験装置を比較して、数 nm の酸化膜の熱変性を高分解能光電子分光で敏感に捉えられること、および固溶状態の極微量の重水素が我々の昇温脱離分析装置で高感度に検出されること、しかもその同時計測ができることは十分に有用であると認識した。

#### 2.3.2.1.2 水素貯蔵合金の水素脱離温度特性の評価

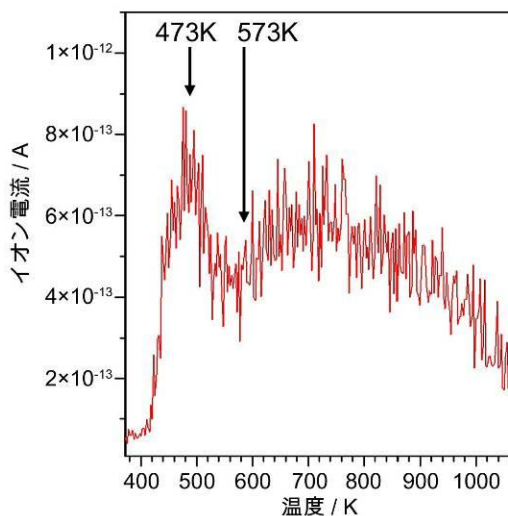
平成 19 年度は、水素貯蔵合金の水素脱離温度特性の評価を行うために、SPring-8 の原子力機構ビームライン : BL23SU に設置されている既存の装置に大型ターボ分子ポンプと小型ターボ分子ポンプを取り付けた。大型ターボ分子ポンプは 1600L/s の排気速度を有するため、水素などの軽いガスに対しても排気速度が向上した。

平成 20 年度は SPring-8 の既存の装置に昇温脱離ガス分析用質量分析装置の取り付けフランジを新設し、昇温脱離測定システム (分析システム) を設置して水素貯蔵材料の昇温脱離ガス分析を可能とした。高感度残留ガス分析装置を設置し、前年度設置のターボ分子ポンプの効果を確認する機能を付加した。BL23SU に設置されている表面化学実験装置に昇温脱離ガス分析用小型ターボ分子ポンプ、および昇温脱離ガス分析用真空ゲージを取り付け、当該装置においても水素貯蔵材料の昇温脱離ガス分析を可能とし、予備的な昇温試験を実施した。平成 21 年度上期に温度制御条件や質量分析条件などの設定を行った後、水素脱離温度特性の評価に使用した。

平成 21 年度は、既存の表面化学実験装置にロータリーポンプを設置することで、前年度までに構築した昇温脱離測定システム (分析システム) の真空排気性能をさらに向上させて、水素貯蔵合金試料の表面から脱離する水素ガスをはじめ、質量数 200 までの

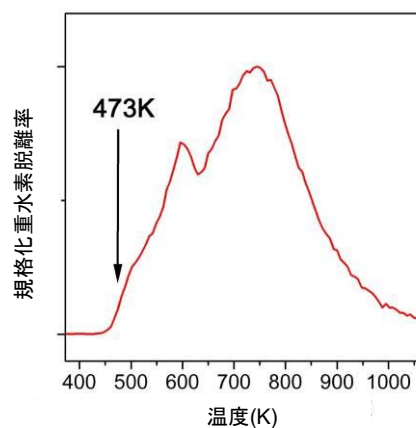
様々なガスを検知し、室温から 1000°Cまで一定速度で昇温する昇温脱離ガス分析を行った。

一例として日本重化学工業から購入した VCrTi 合金を試料とした昇温脱離ガス分析の結果を示す(図III.2.3.-(21))。VCrTi 合金表面には 5nm 程度の自然酸化膜が存在することは断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察で確認している。その膜に重水素イオンビームを照射して表層近傍を重水素化した。重水素イオンは  $D_2$  ガスをプラズマ放電させて生成し、2.5keV に加速して概ね  $10^{15}$  分子 $\cdot$ cm $^{-2}$  注入した。 $D_2^+$  分子イオンと  $D^+$  原子イオンの混合ビームとなるので両方が注入される。図III.2.3.-(21)では一定速度の昇温で 373K (100°C) から 1073K (800°C) の間の  $D_2$  分子の脱離温度特性を示している。473K に鋭い脱離ピークが観測された。



図III.2.3.-(21) 重水素イオン注入した VCrTi からの  $D_2$  分子の脱離温度特性。

平成 22 年度は主に V(001)単結晶を試料として用いた。表面から熱脱離する質量数 200 までの様々なガスを同時に検知し、室温から 1073 K まで一定速度で昇温する昇温脱離ガス分析 (TDS 分析) を放射光光電子分光 (SR-XPS 測定) と同じ超高真空装置で行えるようにした。 $Ar^+$  イオンスパッタとアニールを数回繰り返すことで V(001) 表面を清浄化した。その後、3 keV の  $D_2^+$  イオンビーム (実際には  $D_2^+$  分子イオンと  $D^+$  原子イオンの混合ビーム) を概ね  $10^{17}$  分子 $\cdot$ cm $^{-2}$  照射して表層近傍を重水素化した。SRIM 計算によればイオンの進入深さは概ね 100 nm である。結晶内で多重散乱した  $D_2^+$  イオンは原子状に解離し、室温でも結晶全体に拡散すると思われる。D 原子の濃度は  $4 \times 10^{13}$  原子 $\cdot$ cm $^{-3}$  程度と見積もられる。重水素化後に超音速  $O_2$  分子線照射 (並進運動エネルギー ; 1.5 eV) により人工酸化膜を形成した。このように調製した試料を 373 K から 1073 K まで一定レートで昇温したときの  $D_2$  脱離の温度特性を図III.2.3.-(22)に示す。473 K 付近から  $D_2$  分子の熱脱離が顕著になる特性が観測された。



図III.2.3.-(22) 重水素イオン注入後に超音速  $O_2$  分子ビームで人工酸化膜を形成した V(001)表面からの  $D_2$  分子の熱脱離温度特性。

平成 23 年度は継続して V(001)単結晶を試料とし、前年度に構築した昇温脱離ガス分析 (TDS 分析) と放射光光電子分光 (SR-XPS 測定) を同じ超高真空装置で行えるシステムを用いて、D<sub>2</sub> 分子の熱脱離特性に与える表面酸化膜厚の影響を評価した。Ar<sup>+</sup>イオンパッタとアニールを数回繰り返すことで V(001) 表面を清浄化した。その後、超音速 O<sub>2</sub> 分子線 (並進運動エネルギー ; 2.0 eV) を照射することで人工酸化膜を形成した。超音速 O<sub>2</sub> 分子線の照射時間を最長 3 時間まで変化させて膜厚の異なる人工酸化膜を形成した。また、V(001)単結晶を O<sub>2</sub> ガス雰囲気暴露して (バックフィリング)、低運動エネルギー (0.03 eV) の O<sub>2</sub> 分子でも人工酸化膜を作製した。人工酸化膜の形成後に、前年度と同様に 3 keV の D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム (実際には D<sub>2</sub><sup>+</sup>分子イオンと D<sup>+</sup>原子イオンの混合ビーム) を 4×10<sup>12</sup> 分子・cm<sup>-2</sup> 照射して表層近傍を重水素化した。このように調製した試料を 373 K から 1073 K まで一定レートで昇温したときの D<sub>2</sub> 脱離の温度特性を図 III.2.3.-(23) に示す。概ね 430 K 付近で D<sub>2</sub> 分子の熱脱離がピークになる特性が観測された。この特性は酸化膜を分子線で形成した場合とバックフィリングで形成した場合で共通している。ただし、バックフィリングの場合は 500 K 付近まで D<sub>2</sub> 脱離が顕著に観察されている点が特徴的である。文献 (Surf. Sci. 445, 343 (2000)) によれば、原子状 H を照射して水素化した V(001) 表面からの昇温脱離スペクトルでは 100 K から 500 K の間に H<sub>2</sub> 分子の脱離が観測され、600 K 以上で H 原子の 2 原子会合反応による大きな H<sub>2</sub> 脱離ピークが観察されている。我々の測定では酸化膜を形成しないで重水素化した試料では 430 K 付近の脱離は観測されず、500 K 付近に僅かに D<sub>2</sub> ピークが観察できた。これらの結果から、低温側の D<sub>2</sub> 脱離は本来 430 K 以下でも起こるため、373 K から昇温を始めた場合には、ほとんど観測にかからないと考えられる。ところが、酸化膜が存在する場合に 430 K 付近にピークが観測されたことは、酸化膜の存在が本来 100 K から 373 K の間で起こる D<sub>2</sub> 分子の脱離を妨げたためと考えられる。酸化膜付きの試料の場合に 700 K

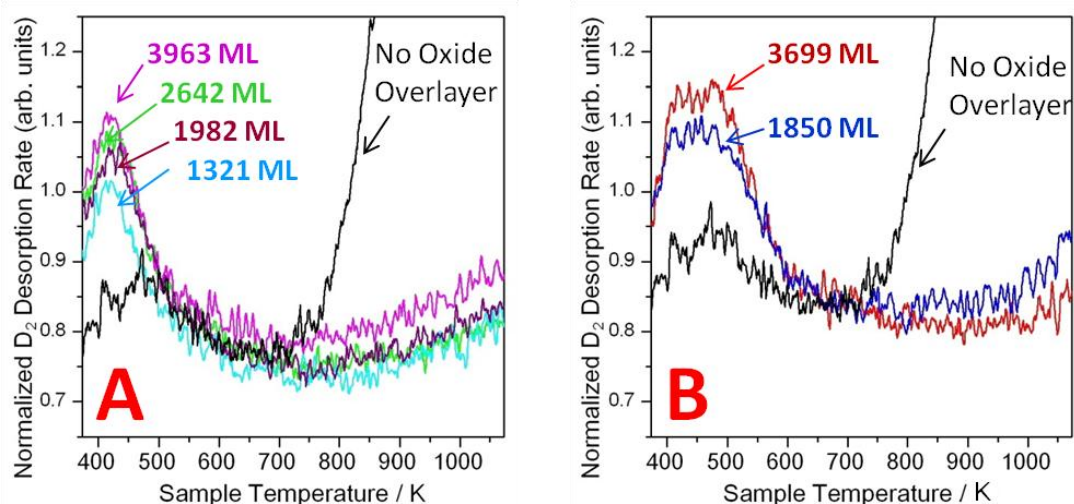


図 III.2.3.-(23) O<sub>1s</sub> 光電子分光と同時計測した D<sub>2</sub> 分子の昇温脱離スペクトル。A) 2.0 eV の超音速 O<sub>2</sub> 分子線を最長 180 分 (3963 ML 相当) 照射して形成した酸化膜付き試料、B) 最長 240 分 O<sub>2</sub> 暴露 (3699 ML 相当) した酸化膜付き試料。

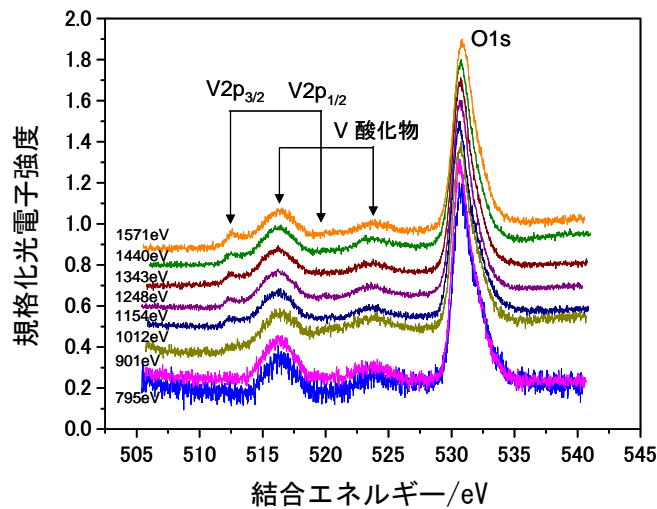
より高温側での脱離が少ないのは酸化膜の作用ではない。700 K では酸化膜はほとんど存在しないからである。重水素イオンの注入時に酸化膜と  $D_2$  分子が化学反応を起こす反応性スパッタリングのため、実際に注入された重水素量が少ないとも考えられる。一方、バックフィリング酸化で形成した酸化膜試料 B では脱離温度幅が 550 K 付近まで広がった。これは試料 A に比べて酸化膜が厚いことに対応している。酸化膜表面から  $D_2$  分子が脱離する過程は分子線形成膜でもバックフィリング形成膜でも変わらないと仮定すると、脱離温度幅の違いは酸化膜中の D 原子（あるいは分子）の拡散過程が  $D_2$  分子脱離の全過程を律速しているためと考えられる。

#### 2.3.2.1.3 水素貯蔵合金の表面化学状態の評価

平成 19 年度は、水素貯蔵合金の表面化学状態の予備実験として、軟 X 線放射光を活用した X 線光電子分光法を用いて  $LaNi_5$ 、 $TiNi$ 、 $VCrTi$  の表面電子状態を観測した。自然皮膜および超音速  $O_2$  分子線で形成した人工皮膜の構成元素の内殻光電子スペクトルを測定し、その化学シフトから自然皮膜と人工皮膜の化学結合状態とそれらの熱的安定性を評価した。 $LaNi_5$  における測定の結果、自然皮膜の成分として水酸化物の形成を示唆するスペクトルが得られ、また皮膜に炭素が混入していることが明らかになった。773 K まで昇温したところ化学結合状態の変化を示す O 1s 光電子スペクトル形状に顕著な変化が見られた。この変化は Ni 水酸化物の消失と La 水酸化物から La 酸化物への転換を示唆している。

平成 20 年度は、BL23SU 表面化学実験装置における単色化した軟 X 線放射光を活用した X 線光電子分光法を、V 系、Mg 系材料を中心に適用し、自然皮膜および超音速  $O_2$  分子線で形成した人工皮膜の構成元素の内殻光電子スペクトルを測定して、その化学シフトから自然皮膜と人工皮膜の化学結合状態、それらの熱的安定性の評価を行った。 $VCrTi$  に重水素イオンビームを照射して表層を重水素化できることを確認し、自然皮膜とその熱的安定性を X 線光電子分光で評価した。放射光光電子分光スペクトルの放射光エネルギー依存性を測定することで表面皮膜の厚さの評価を可能とした。（図 III.2.3.-(24)）。多結晶 V と単結晶 V で自然皮膜の厚さはおよそ 1.8 nm で、 $VCrTa$ 、 $VCrTi$  ではそれより厚く、4 nm 程度になることを明らかにした。また Mg の酸化膜は 1500 eV の放射光でも下地の Mg バルクが見えないほど厚く、その膜厚評価は軟 X 線光電子分光では困難なことが明らかになった。

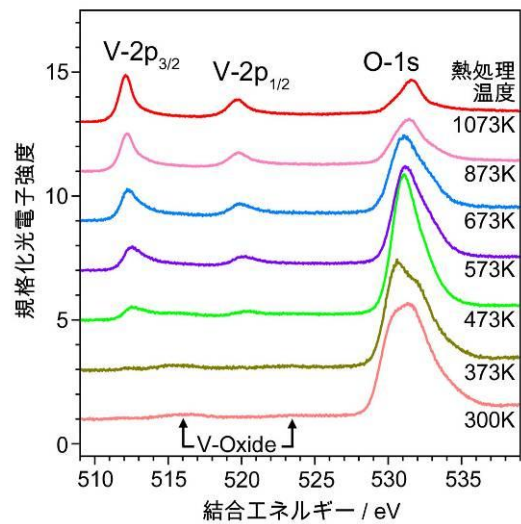
金属試料を真空中でフラッシュ加熱することで自然皮膜の熱的安定性を調べた。多結晶 V と単結晶 V では、自然皮膜は 1273 K フラッシュ加熱でほとんど消失する。C 1s ピークは 2 本に分裂し、もとのピークから新しいピークに強度が移り、1273 K 加熱により C と O をほぼ完全に除去できることがわかった。そのような表面に超音速  $O_2$  分子線照射で形成した人工酸化膜で図 III.2.3.-(24)と同様の測定をしたところ、光電子スペクトルの形状が自然皮膜と異なり、薄い膜厚の純粋な酸化膜を形成することが確認された。一方、 $VCrTa$  では Ta の酸化物が残留した。Mg では 773 K まで昇温すると O 1s と C 1s ピークは完全に消失したが、同時に激しい Mg の昇華が起こった。



図III.2.3-(24) VCrTa 自然酸化膜の V 2p 放射光光電子分光スペクトルの放射光エネルギー依存性。

以上のような自然皮膜とその熱的安定性の評価は、水素化時の初期活性化（加熱）による表面変化を推測するための基礎的な知見となる。また、加熱状態での水素の吸収・脱離と表面皮膜の化学結合状態を関連づけるための基礎的データとなる。

平成 21 年度は、イオン注入により重水素化した VCrTi 表面皮膜の熱処理による変性に関する光電子スペクトルを主に測定し、D<sub>2</sub> 分子の昇温脱離スペクトルと比較することで、表面皮膜の膜質の変化と D<sub>2</sub> 脱離温度特性との相関関係を評価した。また、TiFe 合金についても光電子スペクトルの測定によって表面皮膜の熱処理効果を評価した。図 III.2.3-(25)に一例として重水素イオン注入した VCrTi の熱処理による V-2p および O-1s 内殻光電子スペクトルの変化を示す。熱処理によって表面酸化膜が薄くなり、界面下の金属 V が顕著に観察された。しかし、1073 K の加熱でも表面に酸素がわずかに残留することがわかった。他の構成金属 Ti、Cr でも同様の変化が観察された。同様に TiFe でも熱処理によって酸化膜の減少が観察された。図 III.2.3-(25)に示したように、重水素化した VCrTi では、O-1s 光電子スペクトルは 473 K から 573 K の熱処理により強度が大きく減少した。重水素化によって酸化膜が変化する温度が高温化したと言える。これは 473 K で



図III.2.3-(25) 重水素イオン注入した VCrTi の熱処理効果の放射光光電子分光観察。O-1s、および、V-2p 内殻光電子スペクトルを示す。所定の熱処理温度に昇温後、373 K 以下に降下してから光電子分光測定を行った。



D<sub>2</sub> 脱離が起こることに対応している。すなわち、重水素化された VCrTi 表面の酸化膜は、非重水素化 VCrTi 表面に比べて熱耐性が増すが、D<sub>2</sub> の抜きをきっかけとして熱処理による酸素の減少が起こりやすくなる。一方、TiFe では重水素化することによって VCrTi と逆に低温でも酸化膜が薄くなることがわかった。

平成 22 年度は、水素貯蔵金属の表面化学状態を評価するために、単色化した軟 X 線放射光を活用した SR-XPS を適用した。それによって水素貯蔵金属表面の酸化膜の成分元素の光電子スペクトルを測定し、その化学シフトを観測することによって化学結合状態を評価した。平成 22 年度は主に V 単結晶を試料とした。V(001)表面を清浄化した後に D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビーム照射により重水素化し、その上から超音速 O<sub>2</sub> 分子ビームを照射して人工酸化膜を形成し、熱処理による表面皮膜の変性に関する光電子スペクトルを主に測定した。図 III.2.3.-(26) に一例として熱処理による V2p および O1s 内殻 SR-XPS スペクトルの変化を示す。この実験では真空中で室温から所定の温度まで加熱し（フラッシュ加熱）、373 K 以下まで基板温度が下がったところで SR-XPS 測定し、引き続いて、さらに高い所定の温度への昇温と 373 K 以下に下降後の SR-XPS 測定を繰り返した。図 III.2.3.-(26) では、熱処理によって酸化膜が薄くなるため、O1s と V-Oxide の光電子ピークが弱くなり、界面下の金属 V からの光電子強度が顕著になる傾向がある。この傾向は V(001) 特有ではなく、VCrTi でも TiFe でも共通して見られた。今回作製した試料表面では、O1s と V-Oxide の光電子ピークは 300 K から 373 K までのわずかなフラッシュ加熱でも大きく減少した。どの程度の加熱で酸化膜が変性し始めるかは表面処理法によって異なる。今回作製した V 酸化膜は加熱に対して非常に不安定であると言える。SR-XPS スペクトルと D<sub>2</sub> 分子の TDS スペクトルを比較することで、表層の人工酸化膜の加熱による変化と D<sub>2</sub> 脱離温度特性との関係を探った。図 III.2.3.-(22) の D<sub>2</sub> 分子の脱離温度特性では、473 K 付近から D<sub>2</sub> 分子が顕著に脱離するので、表層の人工酸化膜の変化と D<sub>2</sub> 分子の脱離が同時に起こるのではなく、D<sub>2</sub> 分子の脱離より酸化膜の変化の方が先に低温で起こると言える。この結果は、酸化膜の熱分解が D<sub>2</sub> 分子の脱離の引き金になっている可能性を示唆しているとも言えるが、データのばらつきもあるので、XPS と TDS の同時計測によってさらに精密に酸化膜分解と D<sub>2</sub> 脱離の関係を探ることにした。XPS と TDS の同時計測という点ではスイス連邦材料技術研究所に先行されたが、我々の実験では、D<sub>2</sub> 分子の TDS 測定中に O1s の SR-XPS スペクトルを逐次測定することに成功した。

平成 23 年度は前年度に引き続いて V(001)単結晶を試料とした。我々は高輝度高分解能放射光を活用することで XPS では優位性を持っているので、リアルタイム SR-XPS

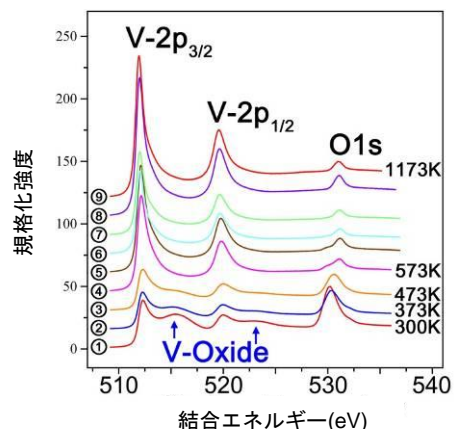
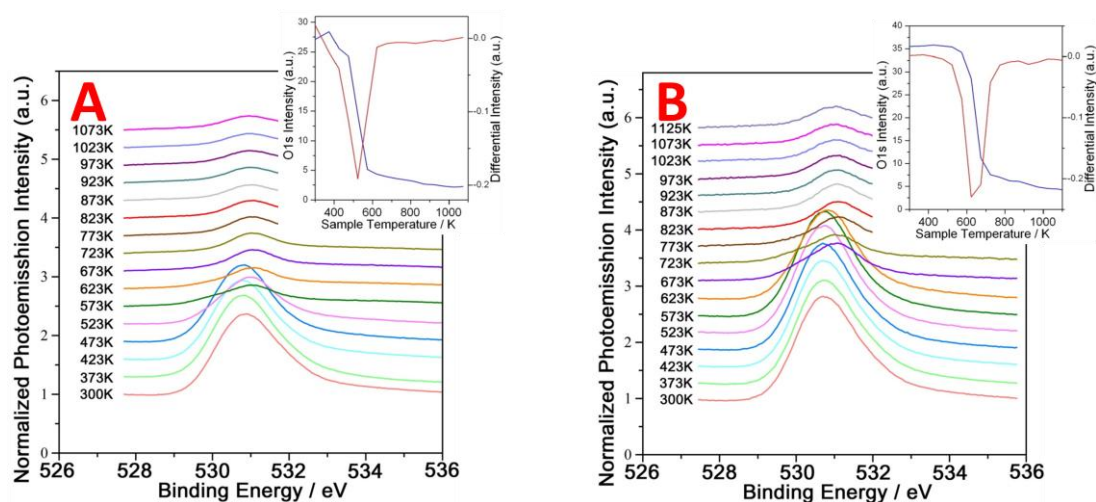


図 III.2.3.-(26) 重水素イオン注入後に超音速 O<sub>2</sub> 分子ビームで人工酸化膜を形成した V(001)の熱処理効果を示す放射光光電子分光スペクトル。

と TDS の同時計測を有効に用いることで、水素貯蔵材料の表面化学状態と脱離するガスの種類およびその温度特性の関係をより一般的に探る分野で先頭に出ることができた。V(001)表面を清浄化した後に超音速O<sub>2</sub>分子ビームを照射して人工酸化膜を形成し、その上から D<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンビームを照射して重水素化し、O1s 光電子スペクトルを主に測定することで、熱処理による表面皮膜の変性に関する情報を得た。図III.2.3.-(27)に一例として並進運動エネルギー2.0 eV の超音速 O<sub>2</sub> 分子線を室温の V(001)表面に 120 分照射して形成した酸化膜 (A) と 240 分 O<sub>2</sub> ガスに暴露して形成した酸化膜 (B) が真空中での加熱によって変化する様子を示す。D<sub>2</sub> 分子の昇温脱離スペクトルの測定と同時に放射光光電子分光法で観察した結果である。A、B 双方とも 300 K での O1s 光電子スペクトルは高結合エネルギー側に裾を引いた非対称なプロファイルを示した。これは化学シフトした成分が複数あることを示唆している。光電子スペクトルの検出角度依存性の測定から、強い低結合エネルギー成分はバルク敏感であり、弱い高結合エネルギー成分は表面敏感であることから、低結合エネルギー成分は酸化膜を構成する大部分の酸素に由来し、高結合エネルギー成分は表面近傍に局在した酸素に由来すると考えられる。A では 473 K 以上で O1s 光電子強度が急激に減衰し、623 K 以降は僅かに表面酸化状態が残る。その O1s ピーク位置 (531.2 eV) は初期の酸化膜のピーク位置 (530.8 eV) とは異なる。531.2 eV の O1s ピークが表面敏感であることと文献 (Surf. Sci. 445, 343 (2000)) から、531.2 eV の O1s ピークはサブサーフェイスに位置する酸素 (主として V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と考えられる。530.8 eV の O1s ピークはバルク敏感であり、酸化に伴って成長し、また、加熱で減衰することから酸化膜を構成する酸素原子 (主として V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) に由来すると考えられる。価数の小さい酸化バナジウム (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: V<sup>3+</sup>) と価数の大きな酸化バナジウム (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: V<sup>5+</sup>) の O1s の結合エネルギーの差は文献 (J. Elec. Spec. Rel. Phenom., 135, 167 (2004))



図III.2.3.-(27) 昇温脱離ガス分析と同時計測した O1s 光電子スペクトル。(A) 2.0 eV の超音速酸素分子線を 120 分 (2642 ML 相当) 照射して形成した酸化膜の熱処理効果、(B) 240 分 O<sub>2</sub> 暴露 (3699 ML 相当) して形成した酸化膜の熱処理効果。添付図は O1s ピーク強度の温度変化とその微分。

によれば 0.3 eV であり、我々の測定 0.4 eV とほぼ一致する。以上の結果は B でも同様である。また、O1s の減衰曲線の微分から酸化膜減衰速度は、超音速 O<sub>2</sub> 分子線で形成した酸化膜 A では 523 K で最大になることがわかる。バックフィリング (O<sub>2</sub> ガスに暴露) で形成した酸化膜 B では 623 K であった。この違いは膜厚の違いによる。やはり膜厚が厚いと分解温度も上昇した。一方、D<sub>2</sub> 分子の脱離温度は超音速 O<sub>2</sub> 分子線で形成した酸化膜 A では 430 K であり、バックフィリングで形成した酸化膜 B では 550 K 程度まで幅が広がるものの、D<sub>2</sub> 分子は酸化膜の分解の前に脱離しており、両者の間には明確な相関はない。しかし、酸化膜がなければ 300 K 以下の低温で脱離するはずの D<sub>2</sub> 分子 (表層近傍に存在すると推測される一部の D<sub>2</sub> 分子) が、酸化膜の存在によって 400 K 以上の温度で脱離するという事は、酸化膜は D<sub>2</sub> 脱離を律速するということが検証できた。

#### 2.3.2.1.4 水素貯蔵材料物性の時間分解測定に関する調査

平成 19 年度は、文献調査及び研究会等への参加により、エネルギー分散型 XAFS (DXAFS) システムを利用した水素貯蔵材料の結晶構造や電子状態測定に向けた情報を得た。また時分割測定実施に向けた装置の改良に関する有用な情報を得た。

平成 20 年度は、文献調査や研究会等に参加し、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の脱水素反応の不純物添加効果に関する情報を得た。また時分割測定法に関する情報交換も行い、ポリクロメーターの安定な温度制御を実現するための改良方法などに関する有用な議論を行った。

平成 21 年度は、文献調査や研究会等に参加し、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の不純物添加効果及び脱水素過程の可逆性に関する議論を行った。また Pd ナノ粒子やその他金属間化合物のナノ粒子の製法、水素貯蔵性能に関して情報を得ることができ、粒子径依存性や担体との相互作用を、時分割 DXAFS を利用して各元素別に明らかにすることの重要性を認識した。

平成 22 年度は、文献調査や研究会等に参加し、Pt 担持ゼオライト鋳型炭素の水素解離吸着現象という、時分割 DXAFS の適用が重要となる研究テーマを得た。

#### 2.3.2.1.5 DXAFS システムを用いた時間分解構造解析および電子状態解析

平成 19 年度は、SPring-8 の BL14B1 で DXAFS 測定用の雰囲気置換可能なバッチ式試料セル (電気炉) を新規に作製した。ヒーターを組み込むことにより 800°C までの加熱が可能となり、質量分析器を組み合わせることにより、水素放出過程の局所構造と電子状態の変化を「その場観察」することができるシステムの構築を行った。また、真空パス付きベリリウムフィルターを光路に取り付けることにより、安定した入射光を確保することができるようにした。

平成 20 年度は、DXAFS システムに DXAFS 用ターボ分子ポンプを導入し、より低エネルギーである Ti K 吸収端エネルギーでの XAFS 測定が可能になった。DXAFS 用ポリクロメーターの温度を精密に制御することにより、光学系の安定化を図った。また DXAFS 用ガス流量計を組み込むことにより、試料周りのより精密なガス雰囲気の制御を行うことを可能にした。

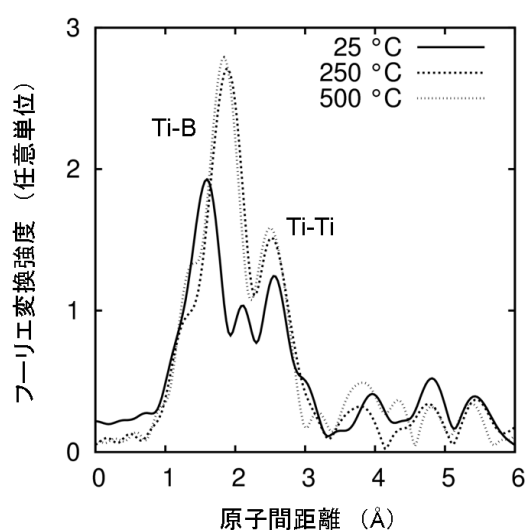


Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>はTi化合物を添加すると、水素の脱離温度が低下することが知られている。昇温による水素脱離過程で、Ti K吸収端のDXAFSスペクトルを測定し、Ti化合物の添加効果を調べた。TiCl<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>では、水素脱離温度を下げる原因が大きく異なることを示唆する結果が得られた。

平成21年度は、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>に10 mol%のTiCl<sub>3</sub>を添加した試料の通常の静的なX線吸収分光(XAFS)法と分散型XAFS(DXAFS)法によるXAFSスペクトルをSPRING-8のBL14B1において測定した。図III.2.3.-(28)にはTi K吸収端XAFSスペクトルのフーリエ変換により求められた25°C、250°C、500°CのTi周りの局所構造を示す。25°CではTi-BとTi-Tiの結合が見られるが、これは試料調製時にTiCl<sub>3</sub>と一部のMg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の反応により生成したTi(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>とTi金属微粒子であると考えられる。250°C以上ではTi-B結合はTiB<sub>2</sub>のものに変化していることが判明した。図III.2.3.-(29)には、昇温過程における水素放出スペクトル、及び同時時間軸でのDXAFSにより測定したTi吸収端位置変化を示す。Tiの局所構造は、150°C付近での第一水素放出ピークにおいて大きく変化するが、200°C以上の第二水素放出ピークの際にはほとんど変化しないことが確認された。これらのことから、150°C付近での水素放出は試料調製時に生成したTi(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>に起因すると考えられる。200°C以上ではTi(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の分解により生成したTiB<sub>2</sub>が未反応のMg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の水素放出反応の触媒として作用することが示唆される。

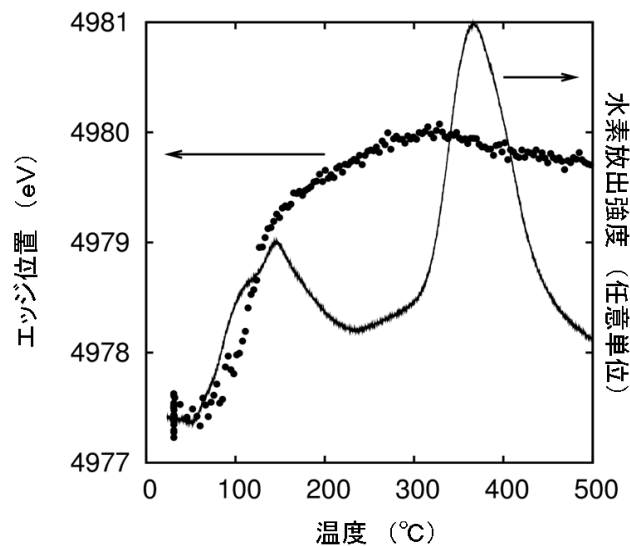
このように、XAFSを用いた原子レベルの局所構造解析により、錯体水素化物に対して中心金属を置換しやすいような金属化合物の添加が、水素貯蔵材料の性能向上に極めて有効なアプローチであるということが分かった。これは、新規材料開発に対する1つの指針であると考えられる。

平成22年度には、含浸法にて作製されたPd(4wt%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を試料セルに入れ、真空排気後に水素ガスを導入し、Pd-K吸収端のXAFSスペクトルを測定した。測定レートは50Hzで、1スペクトルあたりの露光時間は20msである。図III.2.3.-(30)にEXAFSス

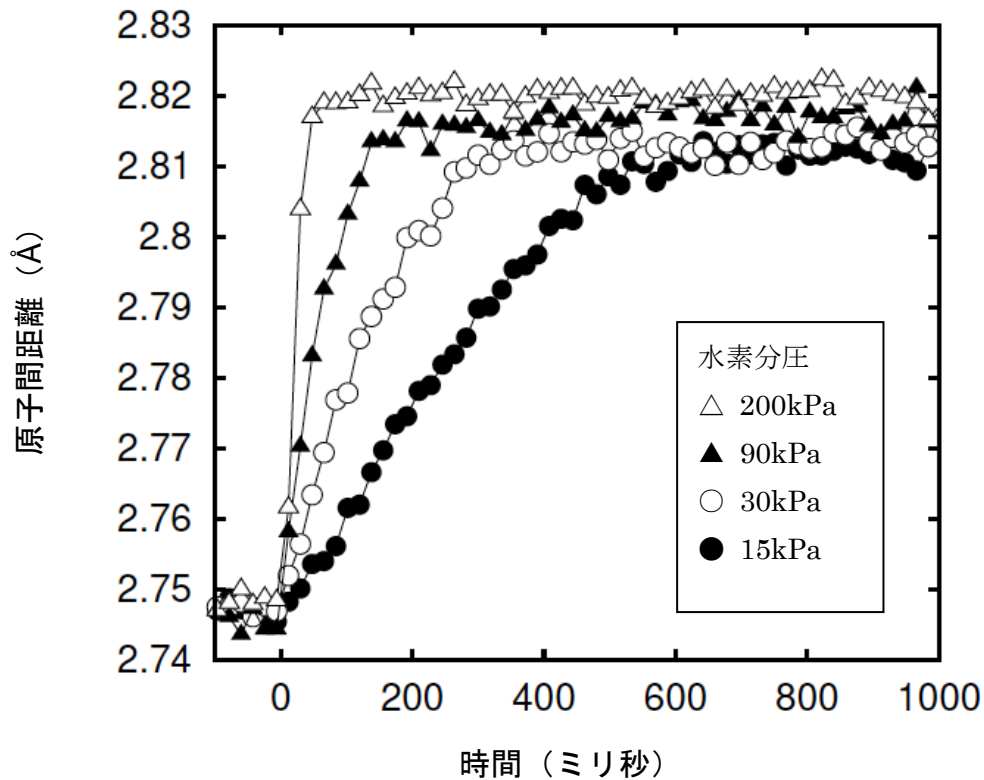


図III.2.3.-(28) 各温度のTi K吸収端XAFSスペクトルのフーリエ変換。

ペクトルの解析により得られた Pd-Pd 原子間距離の時間依存性を示す。水素分圧は 200kPa, 90kPa, 30kPa, 15kPa である。最大分圧である 200kPa では、50ms 程度の短時間で Pd 微粒子の原子間距離の膨張が生じていることが分かる。図Ⅲ.2.3.-(30)からは、飽和原子間距離と反応速度の2つが、それぞれ水素分圧依存性をもっていることが分かる。



図Ⅲ.2.3.-(29) 昇温過程での水素放出スペクトルと Ti K 吸収端位置。



図Ⅲ.2.3.-(30) 水素導入時の Pd 原子間距離変化。

飽和原子間距離の分圧依存性は、水素分圧を増すにつれて水素吸蔵量が増えていることを示している。通常の水素吸蔵量の測定は、水素の圧力測定によって行われるが、微粒子である Pd 側からでも、水素吸蔵量の評価を「その場」かつ「実時間分割」で行うことができることを示している。反応速度の分圧依存性は、反応の活性点が実験範囲の分圧において飽和していないことを示している。変化の形状は、粒子全体が $\alpha$ 相の状態であららず、速やかに $\beta$ 相に移行することを示している。速度論的解析を行った結果、反応はほぼ水素分圧に対して一次であることが示された。これは、水素の Pd 微粒子表面における解離吸着反応が、微粒子内部における拡散的吸収反応と比べて、吸蔵反応全体の律速過程になっていることを意味している。更に、粒子サイズ依存性を調べたところ、粒子サイズが小さくなるほど水素吸蔵量が減少するという、Pd の物性値そのものの変化も観察された。

平成 23 年度は Pd ナノ粒子の水素吸蔵反応のサイズ依存性を調べた。試料は含浸法で作製されたアルミナ上の Pd ナノ粒子である。Pd の担持量により、それぞれ平均サイズが 5.1 nm, 4.1 nm, 3.2 nm, 2.1 nm と評価されている。試料セルに入れ、真空排気後に水素ガスを導入して Pd-K 吸収端の XAFS スペクトルを室温で測定した。測定レートは 50Hz で、1 スペクトルあたりの露光時間は 20ms である。図 III.2.3.-(31)に EXAFS スペクトルの解析により得られた Pd-Pd 原子間距離の時間依存性を示す。水素分圧は 5, 12, 30, 62kPa である。飽和原子間距離と反応速度の両方が、それぞれ水素分圧依存性をもって

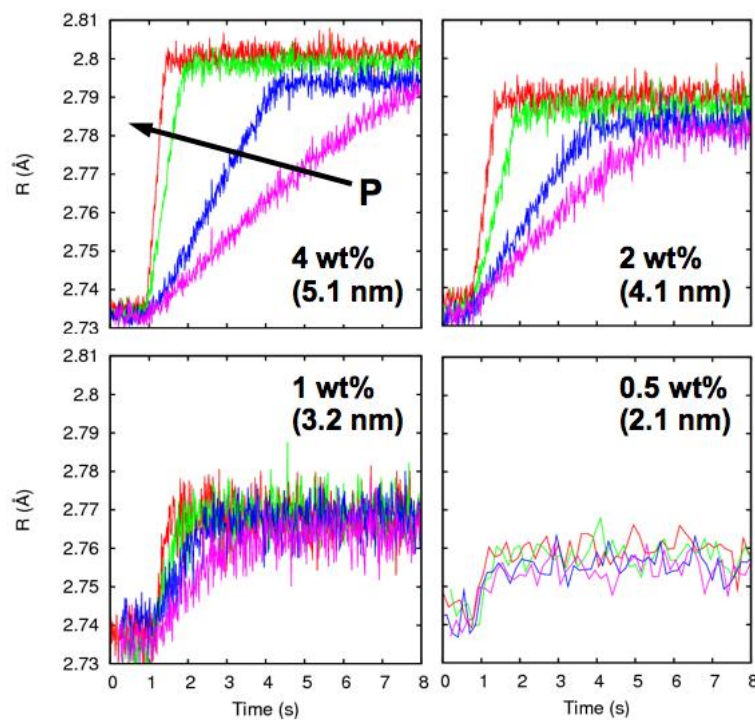


図 III.2.3.-(31) 水素ガス導入後の室温における Pd-Pd 原子間距離の時間変化：それぞれの Pd 担持量に対応して括弧内に Pd 粒子サイズを示す。また導入水素圧力は P=5, 12, 30, 62kPa である。

いる。最大の粒子サイズである 5.1 nm の Pd ナノ粒子では、飽和原子間距離の水素分圧依存性より、水素分圧を増すにつれて水素吸蔵量が増えていることを示している。また反応速度は、水素分圧にほぼ 1 次であることが示され、水素の Pd ナノ粒子表面における解離吸着反応が律速段階になっていることを意味している（前年度報告済み）。ところが、粒子サイズが小さくなるにつれて、水素分圧依存性が小さくなりながら飽和原子間距離が減少し、反応速度が増大する傾向が明らかに観察された。これは、Pd 粒子サイズ減少に伴い、水素吸蔵反応の反応次数が減少し、熱力学的効果によって水素吸蔵量が減少することを意味していると考えられ、ナノ粒子特有の現象を捉えることに成功した。

このように、分散型 XAFS システムの構築により、ミリ秒スケールで水素吸蔵反応を観察することを可能にした。速度論的観点からの反応速度の解析により、水素化反応の律速過程を明らかにするなど、化学反応の詳細な理解ができるようになった。これは、超先端的評価手法の確立に成功したものと考えている。

平成 23 年度ではまた、Pt 担持ゼオライト鑄型炭素（ZTC）の水素雰囲気下における構造変化を調べた。ZTC は比表面積が 2000 m<sup>2</sup>/g にも及ぶ極めて大きい比表面積を持った物質である。グラフェンシートが 3 次元的に畳み込まれた構造を持っており、その表面に水素を解離吸着させることで、水素貯蔵材料としての利用が見込まれている。貯蔵量が現時点では小さいという問題はあるが、表面吸着を利用しているので繰り返し性能が極めて高いことが利点である。吸蔵反応の端緒となる水素分子の解離反応には Pt 微粒子がこれまで使われていたが、Pt 錯体の形で ZTC に担持させることにより性能が向上し、100°C 1 気圧の条件下で 0.2 wt% まで水素を吸蔵することが見出された。この量は H/Pt 比で 2 に相当し、Pt の存在により解離した水素原子が ZTC 表面にスピルオーバーしていることを示唆するものである。担持された Pt 錯体が、水素をスピルオーバーさせる際にどのような構造を取っているかを、XAFS 測定によって観察した。

Pt L3 吸収端によるその場 XAFS 測定を行った結果、担持された直後の Pt 錯体は錯体構造を保っているものの、水素雰囲気下に曝すことによって微量の Pt 金属成分が生成され、水素の吸蔵量が大きい 100°C においては大部分が分散度の大きな Pt 超微粒子として存在していることが分かった。この実験結果により、Pt 錯体を利用することで、Pt 超微粒子を安定的に生成することが、Pt 担持 ZTC 系における水素貯蔵量向上の鍵になることが分かった。この研究結果は、表面吸着系水素貯蔵材料の今後の新規試料合成の戦略として、「水素との反応により金属超微粒子を後から生成する物質を添加する」という 1 つの道筋をつけるものである。また、水素雰囲気下における試料の存在状態を知るのに、その場 XAFS 測定が極めて有効であることも示している。

#### 2.3.2.1.6 水素吸着・吸蔵により誘起される表面超構造の X 線構造解析

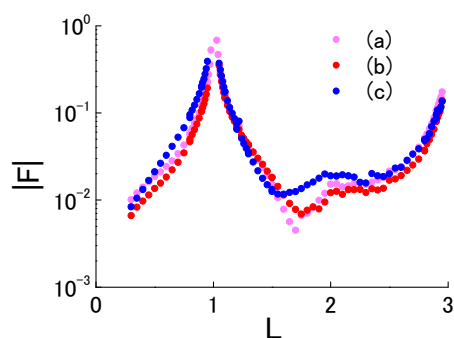
本研究は、表面 X 線回折により水素吸蔵の原子レベルでのメカニズムを解明し、高性能水素貯蔵材料開発への指針を得ることを目的とした。水素化は、材料最表面への水素分子の解離吸着によって始まり、表面第 2 層目以下の原子への水素吸蔵へと進行して

いく。この過程で水素化を容易にしている要因、逆に阻害している要因を明らかにすることは、水素貯蔵材料の性能向上に役立つ。しかしながら、実用に供されている水素貯蔵材料は、規定された単結晶表面の作製法が確立しておらず、現時点では定量的な解析は困難である。一方、Pd は、古くから研究されている水素吸蔵材料であるとともに、10 mm 以上の結晶性の高い単結晶が得られ、清浄表面を得ることも容易である。そこで本研究では、Pd 単結晶を用いた定量的な構造解析を進めた。

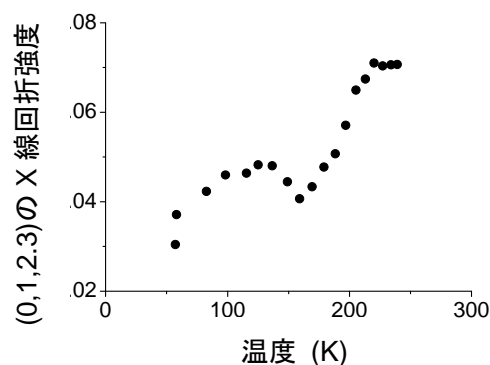
これまで、Pd(110)表面のヘリウムイオン回折・電子線回折を用いた実験によって、水素吸着・吸蔵で表面超周期構造が誘起されることが報告されている[1-4]。この際、水素原子が表面第2層目以下へ入り込むことを容易にするために、水素の吸着量に応じて、材料表面近傍の原子が再配列するというメカニズムが提案されている。しかしながら、これらの先行する研究では、長周期構造の存在およびそれにとりまなう表面形状の変調以上のことは議論されておらず、具体的な原子の配置の決定には至っていない。そのため、上記の水素吸蔵メカニズムも、概念的なモデルの域にとどまっている。もし水素吸着によって誘起された表面構造が定量的に決められれば、電子状態の測定や、第一原理計算と比較することによって、表面の構造変化と水素化・脱水素化反応との対応を非常に明確な形で実証することが期待できる。

表面 X 線回折法は、表面原子の位置を精密に決定できる確立した手法である。電子線回折に比べ、運動学的回折理論が高い近似で成立するため、決定される原子座標の精度が非常に高い。さらに、最表面ばかりでなく、より深い層にも感度を持つので、水素吸蔵にとりまなう構造変化を調べるのに適している。本研究では、このような特長を持つ表面 X 線回折法を用いて、水素の吸着・吸蔵過程での定量的表面構造解析をおこなうため、平成 22 年度より放射光施設 SPring-8 の表面界面ビームライン BL13XU[5]で実験をおこなった。市販の Pd(110)単結晶 ( $\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ) をまず 10%濃度の塩酸で電解研磨した後、超高真空槽の試料ホルダーに取り付けた。アルゴンスパッタリング・超高真空中アニールを何度か繰り返すことにより、シャープな(1×1) パターンが低速電子線回折 (LEED) により確認でき、清浄表面が得られた。続いて、水素暴露量と試料温度とをパラメータとして、Pd 基板表面の放射光 X 線回折測定をおこなった。図 III.2.3.-(32) (a) および(b)は、それぞれ、1 ラングミュア (L) の水素に暴露する前後に温度 63K で測定した Pd(110)表面の X 線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱である。水素暴露前後で、X 線 CTR 散乱に大きな変化は観察されなかった。このことは、63K においては、水素の吸着により、基板表面の原子の変位およびラフネスにほとんど変化がないことを意味する。その後 277 K まで昇温したところ、図 III.2.3.-(32) (c)のように、CTR 散乱のプロファイルが大きく変化することが見出された。変化の過程をより詳しく調べるため、1 L の水素に暴露した Pd(110)について、(0,1,2,3)の格子点の回折強度の温度変化を測定したものが図 III.2.3.-(33)である。回折強度の大きな変化が 180K 付近に見られる。この温度は、「thermal cycle」で水素が表面第2層目以下にもぐりこむ温度に一致し、吸着から吸蔵への初期過程に対応すると考えられる。

平成 23 年度は、電子線回折を主に用いた予備実験により、試料として用いる金属単



図III.2.3-(32) Pd(110)の(0,1)ロッドに沿った X 線 CTR 散乱プロファイル。(a) 水素吸着前、試料温度 63K。(b) 水素吸着量 1L、試料温度 63K。(c) 水素吸着量 1L、試料温度 277K。



図III.2.3-(33) 試料温度 57K で 1L の水素を吸着させ、試料温度を上昇させていったさいの逆格子点 (0,1,2,3) の X 線回折強度の温度変化。

結晶表面の清浄化および水素化を含む試料作製条件の最適化を進めた。続いて、放射光施設 SPring-8 の表面界面ビームライン BL13XU において、水素誘起表面超構造の放射光 X 線回折測定を実施した。本ビームラインには、X 線回折計と組み合わされた超高真空槽が備えられている。本研究では、3 台の超高真空槽のうち、ヘリウム冷凍機で 50K まで試料の冷却が可能な「低温チェンバー」を用いた。水素の吸着・吸蔵によって誘起される金属単結晶の最表面から表面数層にわたる原子の変位を定量的に解析し、「thermal cycle」モデルの妥当性を検討した。

市販の Pd(110)単結晶 ( $\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ) をまず 10%濃度の塩酸で電解研磨した後、「低温チェンバー」の試料ホルダーに取り付けた。チェンバーを真空排気した後、文献にある手順に従い、アルゴンスパッタリング・超高真空中アニールを何度か繰り返したところ、シャープな(1×1) パターンが低速電子線回折 (LEED) により確認でき、清浄表面が得られたと判断した。

続いて、水素吸着・吸蔵の「thermal cycle」をオフラインの予備実験で確認することを試みた。従来の報告と一致して、水素への暴露と加熱処理を繰り返す「thermal cycle」過程により、Pd(110)表面は、水素の表面被覆率 1 原子層に対応する(2×1) 構造と、被覆率 1.5 原子層に対応する(1×2)構造との間を行き来することが低速電子線回折により確認された。

「thermal cycle」過程を検証するため、第一の実験として、いったん 100 K で 1 Torr の水素に暴露して作製した Pd(110)-(1×2)表面を加熱していったさいの水素脱離にともなう構造変化を表面 X 線回折で調べた。基板表面の原子面の変位およびラフネスに敏感な X 線 CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱の結果によれば、水素吸着後の Pd(110)-(1×2)表面では、表面第 2 層目の原子が  $0.4 \text{ \AA}$  近い大きなバックリングを起こしていることがわかった。このことは、(1×2)表面では、水素がサブサーフェイス層まで入り込んでい

ることを示唆している。基板温度を上昇させていくと、表面第2層目のPd原子のバックリングはしだいに減少し、250K付近ではほぼPd(110)-(1×1)理想表面と変わらない回折プロファイルとなった。つまり、「thermal cycle」の前提となっているサブサーフェイス領域への水素の蓄積は確認されなかった。

そこで、第二の実験として、「thermal cycle」過程を複数回繰り返した後で表面X線回折プロファイルを比較した。100 Kでの水素暴露・200 Kまでの温度上昇を1回から3回くりかえした範囲では、CTR散乱のプロファイルはほとんど変化しないことがわかった。すなわち、「thermal cycle」を繰り返しても、Pd表面近傍に吸収される水素の量は変化しない。

「thermal cycle」を提案している過去の報告との実験上の違いとしては、水素を暴露した後、水素を昇温脱離させるまでの時間が挙げられる。過去の報告では、水素吸着後ただちに昇温脱離をおこなっているのに対し、本実験ではX線回折測定のため、1時間半程度経ってから基板温度を上昇させている。100 Kという低温ではあるが、この間に、サブサーフェイスに吸収された水素がバルク内へ拡散するなど、水素の状態が変化している可能性がある。基礎的知見を実際の水素貯蔵材料に応用する際には、ごくゆっくり進む変化にも注意が必要であると思われる。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

「2.3.2.1.2 水素貯蔵合金の水素脱離温度特性の評価」及び「2.3.2.1.3 水素貯蔵合金の表面化学状態の評価」では水素貯蔵金属の表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究を遂行するため、高分解能の軟X線放射光電子分光(SR-XPS)、原子層オーダーの検出感度を持つ昇温脱離ガス分析(TDS)、試料表面の清浄化、人工酸化膜形成(超音速O<sub>2</sub>分子線法とバックフィリング法)、水素(重水素)イオン注入などを超高真空条件で行うことができる先端的な実験システムを構築した。特にTDS測定中にリアルタイムでSR-XPSの逐次測定を可能とした。すなわち、TDSとSR-XPSの同時測定を可能にした点で新たな評価手法を確立した。それによって水素貯蔵金属表面の化学結合状態の温度変化と水素脱離との関係を高精度に研究できるようになった。この実験システムを、主として金属バナジウム表面の酸化膜とD<sub>2</sub>分子の脱離温度の関係の研究に適用して、以下に述べるようにD<sub>2</sub>分子の熱脱離に対する酸化膜の影響を調査した。それによって、バナジウム単結晶：V(001)をモデル物質とした場合の酸化膜による水素脱離制御の可能性と限界について以下の知見を得た。

V(001)単結晶では、文献によれば表面にほとんど酸化膜が存在しない場合は、100 Kから500 Kの範囲で脱離する水素と600 K以上から出始めて1000 K近傍で大きな脱離ピークをつくる水素が知られている。前者は表面ピークと呼ばれ、表層近傍の水素の脱離に対応すると言われている。後者はバルクピークと呼ばれ、固体中を拡散するH原子が会合して生成するH<sub>2</sub>分子に対応する。酸化膜が存在する場合の我々のTDS測定では、本来ピークがないはずの400 Kから500 K領域でD<sub>2</sub>脱離を検出した。この現象は水素の脱離過程が酸化膜中の拡散で律速されることを表している。このことは水素貯蔵



の初期活性化に高温加熱を必要とするという従来の認識と整合する。しかし、SR-XPS測定から酸化膜は膜厚にもよるが 500 K から 600 K で分解するため、酸化膜の存在で脱離が律速されるのは表面ピークのみであり、固溶する大部分の水素の直接的な脱離に関わるバルクピークに関しては酸化膜の影響を受けないことが分かった。言い換えると、酸化膜の膜厚・膜質を変えることで表面近傍に存在する水素の脱離を室温以下から室温以上の高温側にシフトさせることができるものの、高温で顕著になるバルクに固溶した水素の直接的な脱離に対しては、その温度領域では酸化膜は安定に存在しないため、酸化膜によって脱離温度を制御できないことが分かった。酸化膜による水素脱離の制御は表面ピーク成分にのみ限定される。

以上のように、「超先端的評価手法の確立」という点では、当初の目標を達成した。また、それを用いた「水素貯蔵金属の表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究」では、VCrTi などの水素貯蔵合金の基材であるバナジウムに関して、V(001)単結晶をモデル物質として表面酸化膜による水素脱離温度特性の制御は表面ピーク成分にのみ限定されるという知見を得ることができた。

「2.3.2.1.5 DXAFS システムを用いた時間分解構造解析および電子状態解析」では、X線吸収分光法の実時間分解測定システムを立ち上げ、また時間分割システムの高度化を実施することで、水素貯蔵材料における水素化・脱水素化反応過程を連続測定により観測することに成功した。特筆すべき性能の1つとして、ミリ秒オーダーの水素化反応の観測ができるようになり、水素化反応特有な高速不可逆反応においても、反応速度を決定して速度論的解析が可能となった。また、1時間程度の連続測定においても高い安定性を発揮されるシステムができ、脱水素化反応においては水素放出強度と X 線吸収分光による局所構造の変化との同時観測も可能になった。このように、水素貯蔵材料に対して適用可能な、超先端的評価手法を確立した。

実際に  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  に対する Ti 化合物の添加効果の解明に適用し、これまで不明であった Ti 化合物の添加による水素放出温度の低下機構を X 線吸収分光の時間分解観測によって解明することに成功した。水素放出温度の低下は、Ti 原子が添加直後に原子として  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  内に固溶し、局所的に  $\text{Ti}(\text{BH}_4)_n$  を形成していることに起因している。このような置換型固溶体構造の形成により、脱水素化反応温度の低下という特性を実現できるようになる。そこから考えられる産業界への高性能材料開発の指針は、錯体水素化物に対して、置換型固溶体の形成を目論んだ化合物の添加を行うということである。 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  に対して実際に添加されるのは  $\text{TiCl}_3$  の形であるが、これは  $\text{TiCl}_3$  として性能向上に寄与するわけではなく、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  内に Ti 原子が置換型固溶体を形成することで寄与する。 $\text{TiCl}_3$  は混合する際に、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  に対して Ti を放出する役割を果たしている。反応向上のために添加物を導入する際には、添加物内の原子が母体原子を置き換えることが可能であるかという視点が重要となるものと考えられる。また、混合反応に際してボールミリングによる混合を行なっているが、通常の化学反応による生成物と異なり、ボールミリングによる混合は準安定状態の生成物を形成することがあり、通常の化学反応では形成不可能な化合物を作成できる可能性がある。理論等による置換型固溶体形成



の際の反応形態の予想等を含めた材料設計を行なうことで、高い性能を持つ新規材料が開発される可能性があるものと思われる。

「2.3.2.1.6 水素吸着・吸蔵により誘起される表面超構造の X 線構造解析」でおこなった表面 X 線回折実験では、水素吸着によって誘起される表面第 1 層から 3 層までにおよぶ金属原子再配列を定量的に観測することに成功した。これによって、再配列後の金属格子構造が実験的に決定されたので、計算機シミュレーションで水素原子位置、占有率を高い信頼性をもって予測できる道が開けた。さらに、再構築構造での水素拡散と格子内部での拡散をシミュレーションすることにより、水素の吸着、拡散プロセスを映像化することも可能なはずである。このように、本研究では、パラジウム単結晶といういわばモデル物質を対象として、表面吸着に始まり、サブサーフェイスからバルク内部へと進行していく原子レベルでの水素化の過程を明らかにする道筋を提示することができた。これは、高性能水素貯蔵材料の開発において、性能最適化を進めるためのモデル的手法として有効である。

## 2.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析

(兵庫県立大学)

### 2.3.2.2.1 イオンおよび軟 X 線照射による表面改質技術の開発

水素貯蔵材料と気相との間の水素の授受は表面を介して行われるため、水素貯蔵材料の表面状態は水素貯蔵材料の性能に大きく影響を与えると考えられる。したがって表面の状態を変える表面改質を適切に行うことにより、水素貯蔵材料の性質を大きく向上できる可能性がある。表面改質技術の中で、軟 X 線照射は内殻電子励起が起きるために反応断面積が大きく、有効な表面改質技術として期待されており、イオン照射はエッチングやインプラネーションが同時に起きるために大きな表面物性改質効果があることが知られている。本項目ではこれらの改質技術を用いて、軟 X 線照射により材料の表面物性が変化するか、インプラントした金属イオンがどのような挙動を行って水素脱離や材料物性にどのような影響を与えるかについて検討した。

#### 【軟 X 線照射による水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の表面改質に関する研究】

軟 X 線照射は進入深さが小さく効果的に表面物性だけを変化させることができるために種々の表面改質研究が行われている。本項目では比較的水素含有量の高い数種の水素化ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon: DLC 膜を用いて軟 X 線照射を行い、水素化 DLC 膜の表面改質効果を明らかにした。DLC 膜は炭素クラスターで構成されているが、Robertson らは水素を含むことで炭素クラスターのサイズが小さくなることを見出しており、Tamor らはシミュレーションによる構造予測でこの結果を裏付けている。彼らの計算結果では、水素が炭素クラスターを終端しながら囲むことが示されており、20 at.%の水素貯蔵が可能であることを示している。炭素からなる DLC は軽量であるため、合金系の水素貯蔵材料に比して重量当たりの水素貯蔵量が多くなる利点も有しているが、DLC 膜の水素吸

蔵・水素放出過程についてはこれまで全く研究がなされていない。今後の軽量水素貯蔵材料開発に向けて DLC と水素の関係・挙動を把握することが不可欠である。

軟 X 線の照射はニュースバルビームライン BL-6 で行った。BL-6 の光源は偏向電磁石であり、2 枚の集光ミラーにより照射チェンバーに平行光で光を導入する。照射チェンバーでは赤外から約 1000 eV までの白色光が照射され、この中には炭素の K 殻励起に相当する 300 eV 付近の光が含まれる。照射量は蓄積電流と照射時間の積で表し、6000 mA・h まで行った。蓄積電子のエネルギーは 1.0 GeV、基板温度は室温で行い、基板温度の上昇は観測されなかった。

試料の水素化 DLC 膜は RF プラズマ CVD 法で Si 基板上に膜厚 200 nm で製膜し、水素含有率の異なる 3 種の膜を用意した。水素含有率の多い方から、H-DLC50, H-DLC40, H-DLC30 と呼称する。

水素化 DLC 膜に対する軟 X 線照射効果を評価するために X 線反射率(X-Ray Reflectivity: XRR)法を用いて、水素化 DLC 膜の密度および膜厚の変化を測定した。図 III.2.3.-(34)に H-DLC50 に対して 3600 mA・h の軟 X 線照射を行った試料の XRR スペクトルを未照射の H-DLC50 の XRR スペクトルとともに示す。軟 X 線照射を行った水素化 DLC 膜の XRR スペクトルでは未照射の試料に比べて、臨界角、振動周期に変化が認められた。シミュレーション解析の結果、軟 X 線照射により DLC 膜の膜厚が 300 nm から 170 nm まで減少していることが明らかになった。これは一般的な DLC 膜では起きない軟 X 線によりエッチングが高水素化 DLC 膜では起きている事を示している。また、DLC 膜の密度は 1.45 g/cm<sup>3</sup> から 1.80 g/cm<sup>3</sup> まで増加した。この密度の増加は水素の脱離により膜中の炭素原子間の平均核間距離が減少していることを示していると解釈される。すなわち、アモルファス膜である DLC 膜が水素の貯蔵・放出によって C-C 間の間隔が変化していることを意味しており、DLC 膜の水素貯蔵メカニズムを議論するためには、固定した炭素骨格ではなく、構造変化を考慮する必要があることを示している。

軟 X 線照射による DLC 膜の水素含有率の変化を、タンデム型の Pelletron アクセラレータ（神戸大学、5SDH-2）を利用してラザフォード後方散乱分光測定法（(Rutherford Backscattering: RBS)と弾性反跳分析法(Elastic recoil detection analysis: ERDA)により観測した。用いた He<sup>2+</sup>イオンの加速エネルギーは、4.2 MeV である。図 III.2.3.-(35)に各水素化 DLC 膜中の水素含有率の軟 X 線照射量依存性を示す。一般的な DLC 膜では水素含有率は全く変化しなかったが本実験で用いた高水素化 DLC 膜では製膜時の水素含有率に関わらずすべての DLC 膜で軟 X 線照射により水素が指数関数的に減少した。また、

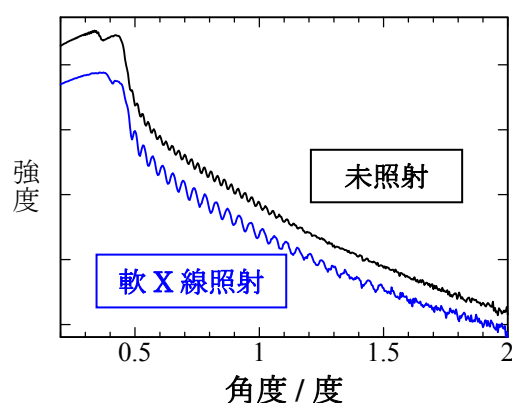
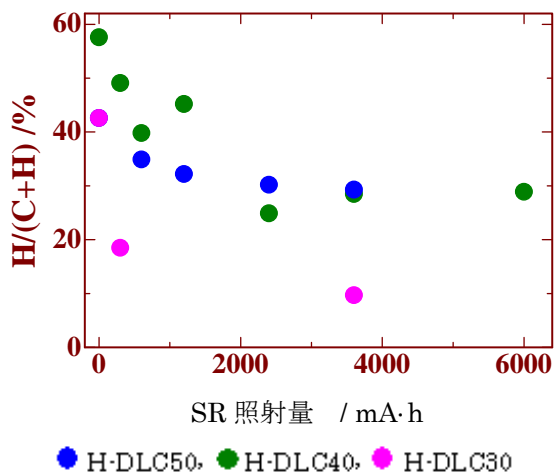
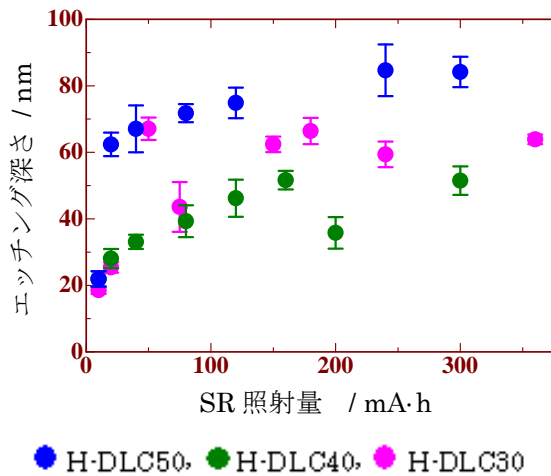


図 III.2.3.-(34) 水素化 DLC の X 線反射率スペクトル。



図III.2.3.-(35) 水素含有率の軟 X 線照射量依存性。



図III.2.3.-(36) エッチング深さの軟 X 線照射量依存性。

水素含有率の大きい膜では軟 X 線照射にしたがって水素含有率は減少して約 30 で一定となるのに対し、水素含有率の少ない DLC 膜では水素含有率は大きく変化し 10 程度まで水素含有率を減少させることができることが明らかになった。

X 線反射率の測定から高水素化 DLC 膜では水素の脱離とともに軟 X 線によるエッチングが起きていることがわかったので、エッチング速度の軟 X 線照射量依存性、水素含有量依存性を検討した。この測定のために BL-6 において Au メッシュをマスクにして水素化 DLC 膜の軟 X 線照射を行い、照射部と非照射部の段差を触針式の段差計 (ULVAC, DEKTAK) で測定した。図III.2.3.-(36)に決定したエッチング深さの軟 X 線照射量依存性を示す。軟 X 線の照射量にしたがってエッチング深さが増加しており、高水素化 DLC 膜は軟 X 線で加工できることを示している。すなわち、高水素化 DLC 膜では水素が先行して脱離し、その後炭素も脱離することでエッチングが起きていることが明らかになった。換言すると水素脱離過程とエッチング過程は競 過程にある。また、水素含有率によるエッチング速度の違いを見ると H-DLC30 と H-DLC40 ではほとんど差がないが、H-DLC50 ではこれらに対して有意に大きいことがわかった。したがって、水素含有率が大きい H-DLC50 では大幅な水素の脱離が起きていてもエッチング速度が大きいため、水素の脱離した表面がエッチングにより取り かれて新しい表面が現れ、結果的に軟 X 線照射による水素含有率の変化が少なくなったと結論される。

さらに、脱離する水素の性格を調べるために SPring-8 の BL23U に設置された昇温脱離測定システムを用いて昇温脱離スペクトル (Thermal Desorption Spectrum: TDS) の測定を行った。この装置では、差動排気した四重極質量分析計を用いて脱離種の観測を行うことができる。昇温は 373 K から 1073. K まで 87.5 K/min の速度で行った。図III.2.3.-(37) に未照射の H-DLC50 と 300 mA·h の軟 X 線照射を行った H-DLC50 の水素分子 (質量数 2) の TDS を示す。未照射の水素化 DLC 膜では 470 K 付近に大きなピークが観測されるが、300 mA·h の軟 X 線照射後はこのピークがほとんど消失する。弾性反跳分析によ

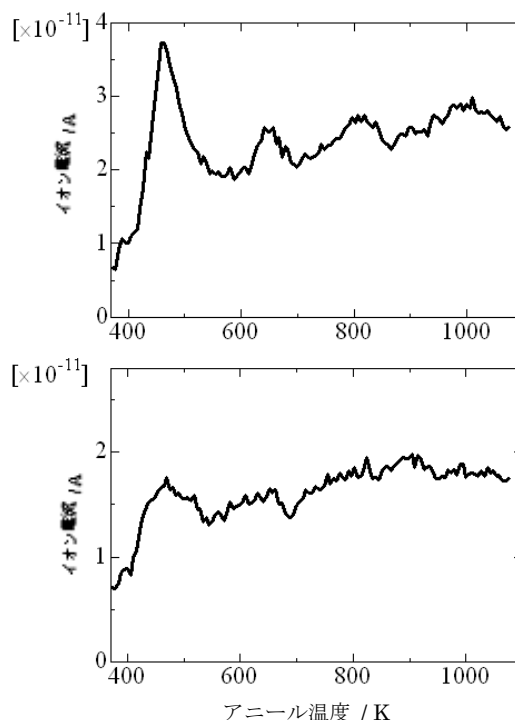
る DLC 膜の水素量測定でも 300 mA·h の照射で水素量は大きな減少を示しており、この比較的低温で脱離する水素が軟 X 線照射により脱離していると考えられる。この水素の脱離が吸収端近傍微細構造スペクトルの変化を引き起こしている。(後述「2.3.2.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の局所構造評価」)

【インプラントした金属イオンの挙動と表面物性、水素脱離の相関に関する研究】

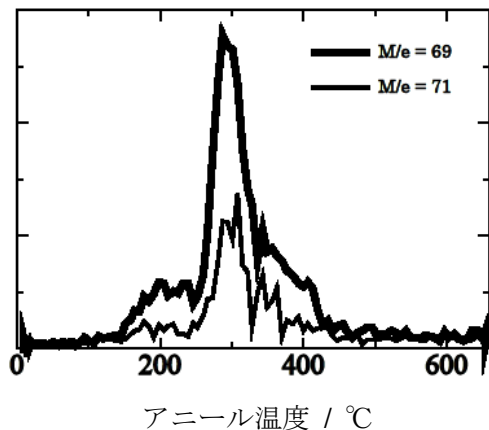
DLC 中に存在するヘテロ元素は DLC の物性や構造に大きな影響を与えることが知られている。特に DLC の耐火性向上のために金属元素やシリコン元素を添加することが注目されている。これは見方を変えると DLC 膜からの水素放出を制御して骨格を保つことであり、水素貯蔵材料中の水素と金属元素の関係が水素放出過程と密接な役割を持っていることを意味している。本項目では最小 5 nm のビーム径を持たせることができ、任意の場所にインプラントが行えるガリウム集束イオンビーム(Focused-Ion Beam: FIB)を用いて化学気相成長法(Cheical-Vapor Deposition: CVD)により作成した金属含有 DLC 薄膜を用いて、Ga 原子の挙動と DLC 膜の物性および水素の脱離の関係を解き明かした。

図Ⅲ2.3.-(38)に FIB-CVD DLC 膜からの Ga の昇温脱離質量スペクトル(TDS)を示す。Ga は質量数 69 と 71 の同位体がほぼ 2:1 の割合で天然に存在し、TDS 測定でも同様のピーク強度比を示すため、このピークを Ga に同定することが可能である。Ga の脱離温度は 300°C 付近に強いピークがあり、200°C、400°C 付近にも複数のピークが存在する。このように FIB-CVD DLC 膜中の Ga は 450°C(723 K)でほとんどが脱離することがわかる。

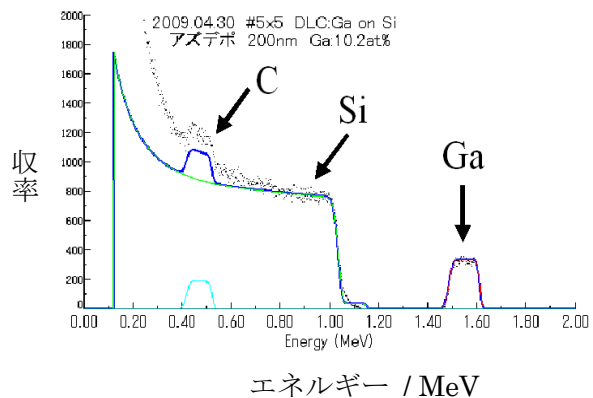
FIB-CVD DLC 中のガリウムと水素の定量を長岡技術科学大学所有の静電加速器 NT-1700HS を用いてラザフォード後方散乱(RBS)と弾性反跳散乱(ERDA)を測定して決定した。He<sup>+</sup>イオンの加速エネルギーは 2.5MeV である。図Ⅲ2.3.-(39)に製膜後、アニール前の FIB-CVD DLC 膜の RBS スペクトルを示す。C と Ga のピークは矩形で現れ、Si 基板上に深さ方向に均一の分布を持っていることを示している。図Ⅲ2.3.-(40)は Ga のプロファイルのアニール温度依存性である。全体として減少していくが中間層の Ga が最も早く移動し、表面、界面の順に脱離が遅くなることを示



図Ⅲ2.3.-(37) 水素化DLC膜のTDSスペクトル (質量数2) 上:未照射、下:300mA·hの軟X線照射後。



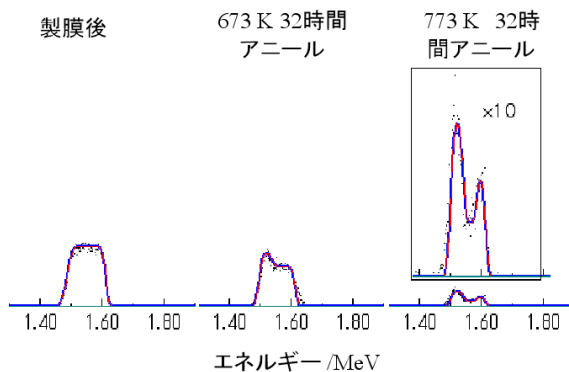
図Ⅲ2.3.-(38) FIB-CVD DLC の TDS スペクトル。



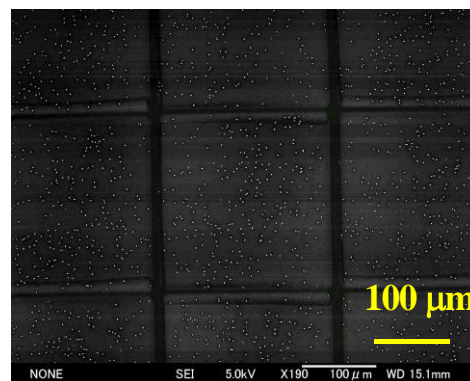
図Ⅲ2.3.-(39) 製膜後の FIB-CVD DLC の RBS スペクトル。

している。

中間層の Ga が減少を始めた 673K で 32 時間アニールした FIB-CVD DLC 膜の表面を SEM で観測した。撮影した写真を図Ⅲ2.3.-(41)に示す。表面に白い粒状のものが多数観測される。これはエネルギー分散型 X 線蛍光解析から膜底部から析出した Ga の塊であり、この Ga の塊はグラファイト殻によって覆われていることがこれまでの研究により明らかになっている。

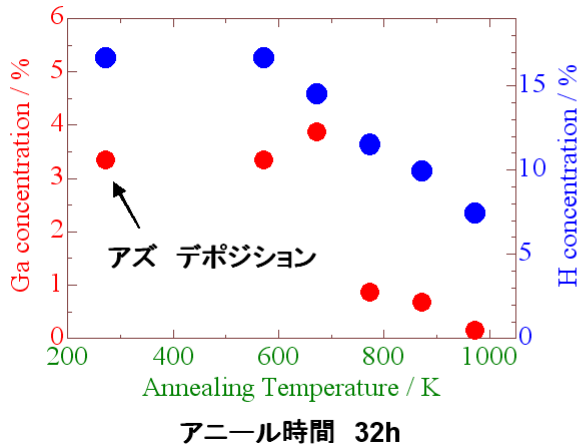


図Ⅲ2.3.-(40) Ga の RBS ピークプロファイルのアニール温度依存性。

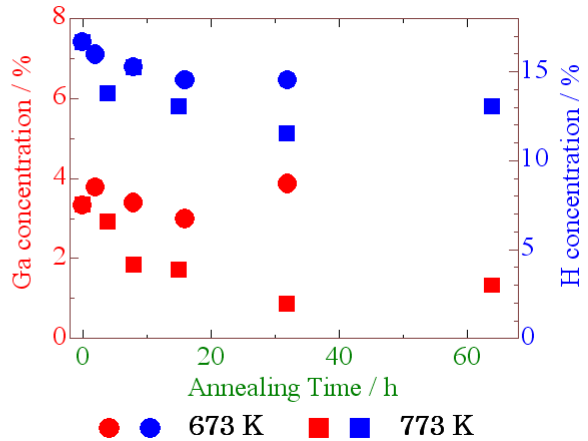


図Ⅲ2.3.-(41) 673K, 32 時間アニール後の DLC 膜表面の SEM 像。

RBS/ERDA の測定から決定した FIB-CVD DLC 膜中の Ga と H の存在量のアニール温度依存性とアニール時間依存性をそれぞれ図Ⅲ2.3.-(42)、(43)に示す。図Ⅲ2.3.-(42)のようにアニール温度が 573 K までは製膜後の膜に比べて組成の変化はないが、673K を超えると膜中の Ga、H 組成の変化が始まる。Ga は 673 K で一時的に上昇するが、773 K になると急激に減少してほとんど痕跡量となる。これは TDS の結果と一致している。水素は 673 K 以上のアニールで温度とともに減少していくが 973 K アニールでもまだ相当量が膜中に存在している。図Ⅲ2.3.-(43)にアニール温度 673 K と 773 K における組成



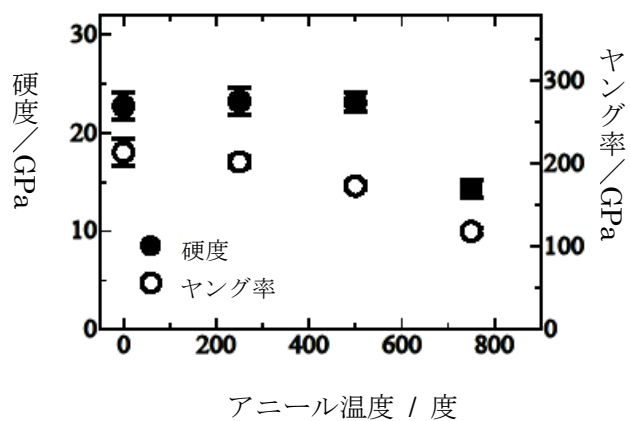
図Ⅲ2.3.-(42) FIB-CVD DLC 膜の元素組成のアニール時間依存性。



図Ⅲ2.3.-(43) FIB-CVD DLC 膜の元素組成のアニール温度依存性。

のアニール時間依存性を示した。773K のアニールでは 8 時間のアニールで Ga はほとんど痕跡量になり、水素も 13%程度の一値になる。673 K のアニールでは水素量は 16 時間アニールでほぼ一定となるが、図Ⅲ2.3.-(42)でも示したように 32 時間アニールのときに Ga の量が増加する。これは図Ⅲ2.3.-(41)で示したようにアズデポ時に底部に分布していたガリウムが表面に析出してガリウム粒を形成したため、検出感度が上がったためと考えられる。このように水素の脱離に関しては Ga の脱離と共に起きる過程と、773 K 以上で Ga が脱離した後でも起きる Ga の離脱と関係しない脱離の 2 種類が存在している。後述する NEXAFS の結果と照らし合わせると前者は Ga の移動に伴って Ga を触媒とした DLC の局所的なグラファイト化によって生じる水素脱離であり、後者は触媒のない熱による全体のグラファイト化によって脱離する水素であることがあきらかとなった。

図Ⅲ2.3.-(44)にナノインデューション法により測定した硬度およびヤング率の基板温度依存性を示す。測定試料は図Ⅲ2.3.-(35)の測定と同一試料を用いた。図に示したように DLC 膜の硬度は 500°C までのアニールでは大きく変化しないが、750°C のアニールでは大きく減少する。これは図Ⅲ2.3.-(42)、(43)の結果と合わせると FIB-CVD DLC 膜の硬度は含有 Ga の離脱ではなく、水素の離脱によるグラファイト化によって大きく変化することが明らかとなった。

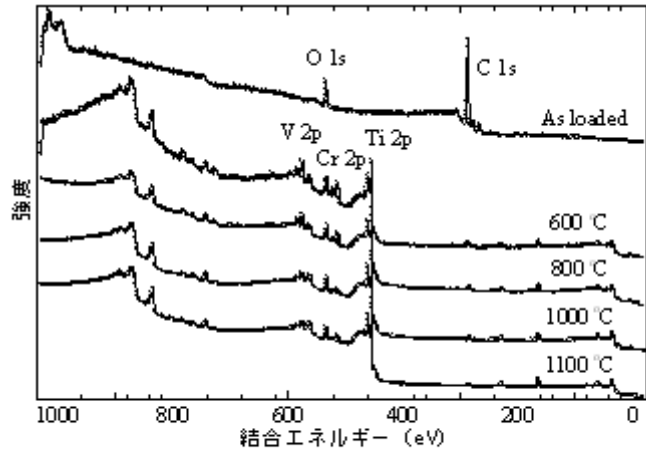


図Ⅲ2.3.-(44) FIB-CVD DLC 膜の硬度のアニール温度依存性。

### 2.3.2.2.2 水素貯蔵合金材料の高分解能光電子分光評価

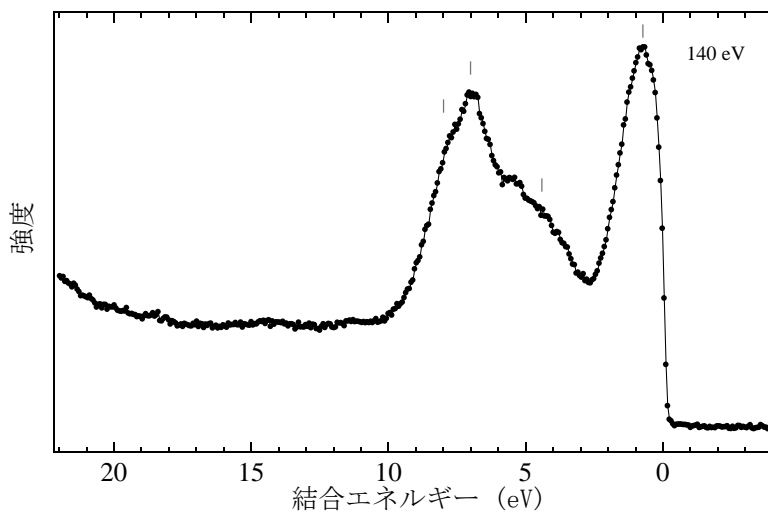
TiVCr系合金は、BCC構造を持つ固溶体型三元合金で、水素を吸蔵することが知られている。水素吸蔵量は約2.3wt%で比較的大きいことが特徴である。合金が水素を吸蔵させるためには、初期活性化により表面に吸着した酸素等の汚染物の除去が必要である。また、水素吸蔵合金の耐久性を高めるには、表面被毒の問題も改善しなければならない。このように合金表面に関する研究は、重要なテーマの一つである。我々は、TiVCr系水素吸蔵合金表面の電子状態を調べるために、光電子分光測定を行った。

図Ⅲ2.3.-(45)は、TiVCr系水素吸蔵合金の光電子スペクトルである。加熱前のスペクトルは、酸素および炭素起源のピークしか観測できなかった。これは、表面の酸化膜が数ナノメートル以上あることを示している。加熱温度を600°Cにすると、V、Cr、Tiのピークを観測することができた。加熱温度を600°Cから1100°Cに上昇させるとTi起源のピークの強度が、V、Cr起源のピークに比べて相対的に増加することを観測した。これは、



図Ⅲ2.3.-(45) 価電子帯光電子スペクトルの励起光依存性。

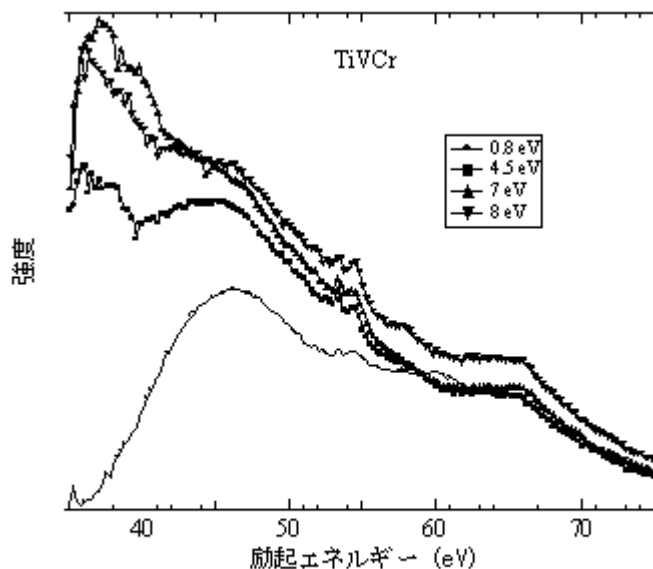
加熱によりTiが表面に拡散してくることを示している。図Ⅲ2.3.-(46)は、TiVCr系水素吸蔵合金の価電子帯光電子スペクトルである。主に4つのピークが結合エネルギー約0.8, 4, 7, 8 eVに観測された。これらの構造に対し一定始状態スペクトルを測定したので



図Ⅲ2.3.-(46) 価電子帯光電子スペクトル。



図Ⅲ2.3.-(47)に示す。これらの構造の一定始状態スペクトルは、明らかに異なる励起光エネルギー依存性を持つことが示された。0.8 eV の構造は、励起光エネルギーが 46-47 eV の時にピークを示した。これは Ti 3*p*-3*d* 共鳴による強度の増大であり、この構造が Ti 3*d* 成分を持っていることを示している。4 eV の構造も弱いながら同様なピークを示したことから、Ti 3*d* 成分を持っていると考えられる。V および Cr についても 3*p*-3*d* 共鳴が起きるはずであるが、顕著な増大は観測できなかった。これは、加熱した表面には Ti が増加し、V および Cr の割合が少ないためかもしれない。



図Ⅲ2.3.-(47) 一定始状態スペクトル。

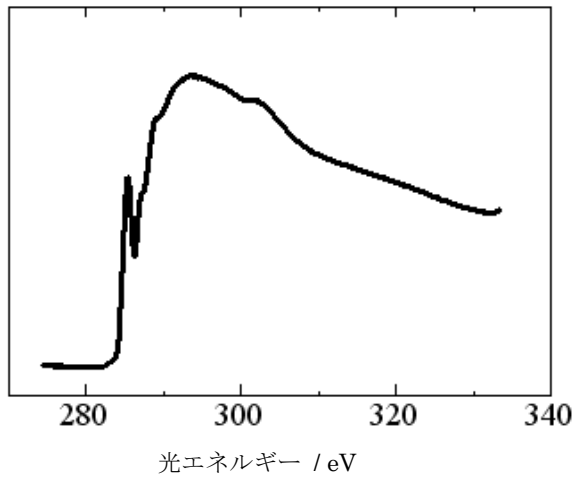
#### 2.3.2.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の局所構造評価

DLC 膜構造の基本因子は膜中の  $sp^2$  混成軌道（グラファイト構造）をとる炭素原子と  $sp^3$  混成軌道（ダイヤモンド構造）をとる炭素原子の成分比 ( $sp^2/sp^3$  比) である。 $(sp^2/sp^3$  比) を高精度で測定できる方法は現在のところ、炭素の K 吸収端近傍で測定される吸収端近傍微細構造 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: NEXAFS) 以外に存在しない。NEXAFS の測定では  $sp^2/sp^3$  比のほかに水素や他の元素による DLC 膜の化学状態の変化を測定することが可能である。本項目では DLC 膜の C K 端 NEXAFS の測定により、軟 X 線照射や含有金属イオンの移動により DLC 膜の局所構造がどのように変化するかを突き止め、水素脱離との関連を明らかにした。

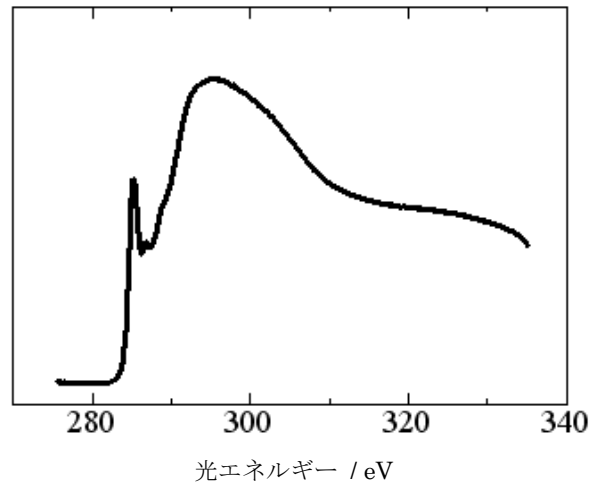
C 原子 K 端の NEXAFS 測定は NewSUBARU BL-9 で行った。BL-9 は 11 m アンジュレータと回折格子分光器を備え、高エネルギー分解能で NEXAFS 測定が可能である。測定は全電子収量法を用いて行った。

図Ⅲ2.3.-(48)に 2.3.2.2.1 で紹介した高水素化 DLC 膜 (H-DLC50) の C K 端 NEXAFS スペクトルを示す。未照射の水素化 DLC のスペクトルでは 284-310 eV 付近の  $\sigma$





未照射水素化DLC

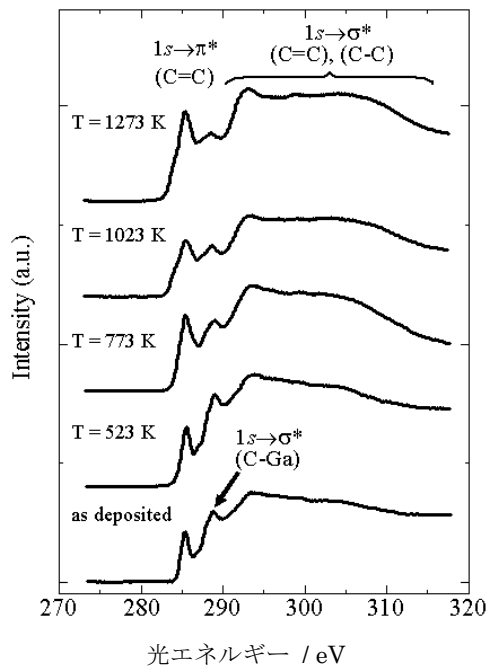


3600 mA·h照射後

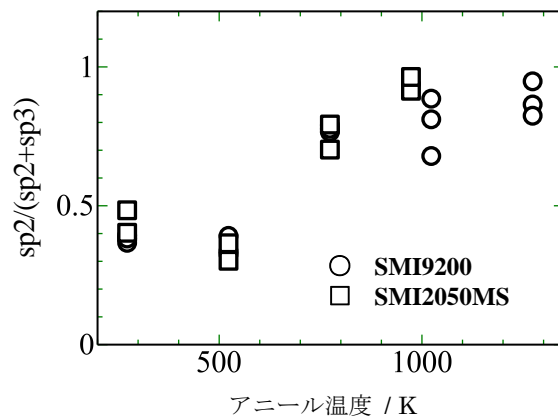
図III.2.3.- (48) H-DLC50のC K端 NEXAFS スペクトル。

領域には 3600mA·h 照射後には消失するいくつかの特徴的なピークが存在する。3600mA·h の照射後の NEXAFS スペクトルは一般的な DLC 膜のものと極めて近く、軟 X 線照射によって高水素化 DLC 膜から過剰の水素が脱離し、一般的な DLC 膜に近い構造をとっていることがわかる。これは 2.3.2.2.1 で記述した TDS スペクトルにおいて 470K 付近で脱離する水素と考えられる。

図III.2.3.- (49)に「2.3.2.2.1 イオンおよび軟 X 線照射による表面改質技術の開発」で



図III.2.3.- (49) C K 端 NEXAFS の  
アニール温度依存性。



図III.2.3.- (50)  $sp2/(sp2+sp3)$ 比  
のアニール温度依存性。

紹介した Ga を含んだ FIB-CVD DLC 膜の C K 端 NEXAFS スペクトルのアニール温度依存性を示す。製膜直後のスペクトルでは 290-310 eV 付近の  $\sigma$  領域は FIB-CVD DLC 特有の構造を示しており、DLC 膜の基本骨格がアモルファス構造であることがわかる。また 289 eV に観測されるピークは Ga に隣接した C 原子の  $1s \rightarrow \sigma^*$  遷移であり、C-Ga 結合が膜中に存在していることを示している。さらに 285.4 eV に観測される孤立したピークは  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移に由来するピークで  $sp^2/sp^3$  比の目安となる。アニール温度の上昇に連れて C-Ga 結合が少なくなり、 $1s \rightarrow \pi^*$  ピークの強度が大きく増大し、アニールによって  $sp^2$  構造成分が非常に増加していることを示している。また、 $\sigma$  領域はグラファイト特有の構造を示している。図 III 2.3.-(50) に NEXAFS スペクトルから決定した  $sp^2/(sp^2+sp^3)$  比のアニール温度依存性を示した。(図中の SMI9200 と SMI2050MS は製膜に利用した集束イオンビームの装置名である。) このように DLC 膜の構造が 500 K から 1000 K にかけてグラファイト構造に変化したことを示している。

本研究項目としてはほかに「2.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析」実施機関である神戸大学田川グループから提供された原子線ビーム照射 DLC 膜の NEXAFS 測定を行った。

本研究開発項目では、これまで行われてこなかった水素貯蔵材料の表面と水素化・脱水素化反応の関係を明らかにするために、主に軟 X 線を用いて表面改質と表面状態の評価を行った。

軟 X 線による水素化 DLC 膜の表面改質研究では、これまで強い対 X 線耐性を持つと思われていた DLC 膜も水素含有率が増加すると水素放出による改質が起きることを示し、この水素脱離とエッチングが競争過程にあることをあきらかにした。C K 端 NEXAFS の測定から、アズデポの水素化 DLC 膜では通常の DLC 膜と異なるサイトに水素が結合していることを見出し、昇温脱離スペクトルから、軟 X 線照射で脱離する水素は比較的低温で脱離する成分であり、この水素の脱離により、水素化 DLC 膜の炭素骨格が通常の DLC 膜に近づくことを明らかにした。

ガリウム含有 DLC 膜を用いた実験では、DLC 膜中の水素およびガリウム量のアニール温度およびアニール時間依存性を把握した。C K 端 NEXAFS の測定からアニールによりガリウムの移動が起き、この移動の際にガリウムが触媒となって移動経路に沿ってグラファイト化が進み、このグラファイト化に伴って水素が放出される過程と、さらに温度を上げたときにガリウムと無関係に DLC 膜がグラファイト化して水素が放出される過程があることを見出し、それぞれの温度特性を明らかにし、硬度などの物性は後者により大きく変化することを明らかにした。

TiVCr 系合金の価電子光電子分光スペクトルのアニール温度依存性の測定からこの合金では表面の酸化膜が数ナノメートル以上あることを見出し、加熱により Ti が表面に拡散してくることを明らかにした。

以上のように本研究においては軽量水素貯蔵材料として期待される DLC 膜について

その炭素骨格と水素との結合について明らかにし、アニール依存性から放出される水素と放出されない水素の存在することを突き止め、その比率を定量的に明らかにした。また、軟 X 線照射により、大きな DLC 膜の表面改質が起きることを確かめ、水素放出過程と炭素骨格の脱離過程の反応速度の比率を明らかにした。さらに DLC 膜中に存在する金属イオンが触媒として振る舞い、水素放出を促進することを明らかにした。このように軽量水素貯蔵材料としての DLC 利用に必要な各種の基盤データを揃え、開発への指針を示した。

また、TiVCr 系合金表面に対して放射光光電子分光測定を行い、表面の酸化膜の厚さ評価、加熱による Ti の表面拡散など、放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であることを実証し、DLC 膜中の炭素原子 K 端の吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) スペクトルを測定して、放出される水素の DLC 骨格に対する結合方式を決定するなど NEXAFS 測定が水素貯蔵材料としての DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証し、水素貯蔵材料開発における材料評価の超先端的評価手法を確立した。

### 2.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析

(神戸大学)

#### 2.3.2.3.1 水素化 DLC 薄膜の水素貯蔵特性評価

##### (1) ERDA による DLC の水素分析

本項目では水素化ダイヤモンドライクカーボン(DLC)に含まれる水素量を高エネルギー $^4\text{He}^{++}$ ビームを用いた弾性反跳分析法 (ERDA) により評価するとともに、昇温脱離分析法 (TDS) による水素脱離プロセスの温度特性を測定する。ERDA と TDS により水素化 DLC 内に含まれている全水素量と放出水素量を個別に評価することで、水素化



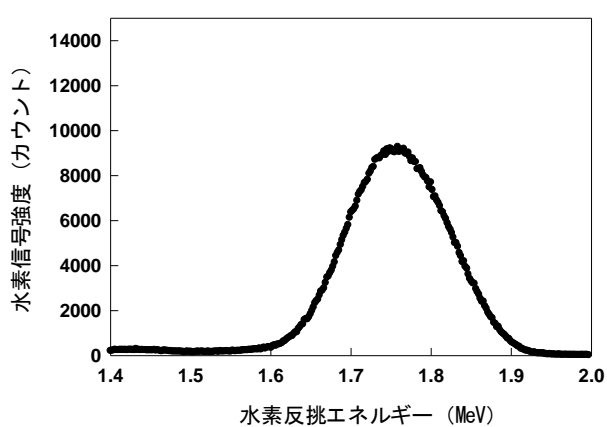
図Ⅲ2.3.-(51) 本研究で RBS および ERDA 解析に用いた 5SDH-2 静電加速器 (神戸大学大学院海事科学研究科)。

DLC に貯蔵されている水素の利用効率、水素の内部貯蔵状態と放出特性の関係等を定量的に評価し、高濃度水素化物の開発指針に資することを目標としたものである。

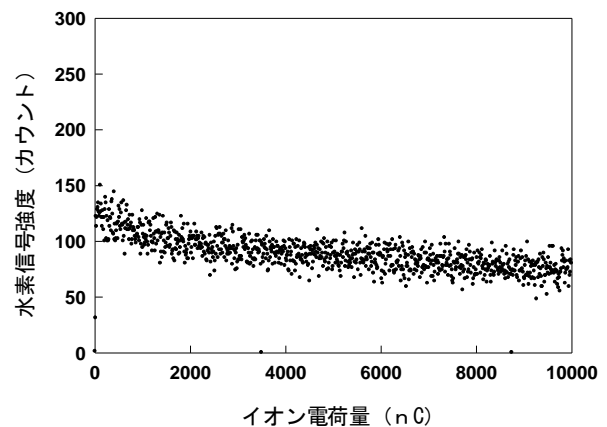
実験に用いた ERDA 装置の外観を図Ⅲ2.3.-(51)に示す。本装置は神戸大学海事科学部加速器・粒子線実験施設のタンデム静電加速器 5SDH-2 である[1]。入射ビームとしては  $^4\text{He}^{++}$  を用い、入射エネルギー 4.2 MeV、入射角度  $15^\circ$ 、検出角度  $30^\circ$ 、He イオンの SSD への入射を防ぐために  $16\ \mu\text{m}$  のアルミニウムをフィルターとして用いた。また、本装置では同時にラザフォード後方散乱分析(RBS)による解析が可能である。RBS の散乱角は  $160^\circ$  で測定を行った。図Ⅲ2.3.-(52) に本研究で作製した DLC の ERDA スペクトル測定結果を示す。解析の結果、本研究において CVD 法で作製した高水素含有 DLC 薄膜は 58 at% (約 10 mass%) 程度の水素量を含有していることが確認された。一方、図Ⅲ2.3.-(53) は ERDA 測定時の水素信号強度の経時変化を示している。ERDA 測定時の  $\text{He}^{++}$  入射電荷量が増えるに従い、水素信号強度が減少しており、ERDA 測定中に「水素抜け」が生じていることが示されている。このような「水素抜け」は 40% 程度の水素含有量の DLC では観察されないことから、DLC 内部の水素の状態は DLC の作成条件により異なり、本試料では「水素抜け」を生じ易い可動水素[2]が多いことが示唆された。

## (2) 酸素原子ビーム照射 DLC の水素分析

ノンドープの水素含有量 40 at% の DLC に対して、平均運動エネルギーを変化させた酸素原子を室温で DLC 表面に照射し、その衝突エネルギーと水素脱離反応の関連性について評価した。本研究で用いた酸素原子ビームはレーザーデトネーション法によって発生させたものである。この方法は宇宙工学におけるレーザー推進の原理を応用したもので、宇宙環境シミュレーションを目的として宇宙環境工学分野で開発された方法である[3-5]。図Ⅲ2.3.-(54) に本研究に用いた神戸大学で宇宙環境シミュレーションに用いているレーザーデトネーション型原子状酸素発生装置の外観を示す。本方式はノズル内へパルスバルブから導入された酸素ガスに高出力炭酸ガスレーザー光を集光することで、



図Ⅲ2.3.-(52) 本研究で作製した高水素 DLC 薄膜の ERDA 測定結果。



図Ⅲ2.3.-(53) 高水素 DLC における ERDA 信号強度 (水素脱離量) の電荷量依存性。

酸素分子の解離・加速を行なうものである。レーザーデトネーション法を用いた場合の原子状酸素照射条件をまとめると以下ようになる。

ビーム組成：O (50-90%) + O<sub>2</sub> (balance)

電子状態：O(3P)

平均速度：7.4 km/s

衝突方向：開き角 10 度のビーム

フラックス：1014 atoms/cm<sup>2</sup>/s ただし、パルスビーム (1 pps)

紫外線：酸素プラズマから放射される

イオン：1%以下

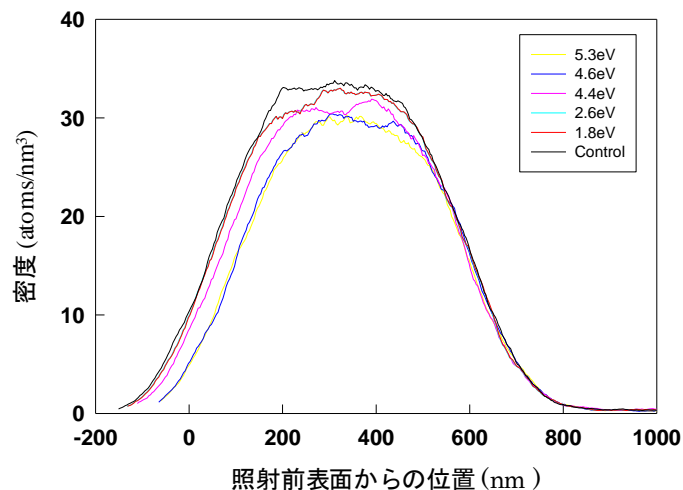


図Ⅲ2.3.-(54) 本研究で用いたレーザーデトネーション原子ビーム発生装置。

このような並進速度の大きな中性粒子ビームは他の方法では発生させることが困難であることから、本手法は低軌道原子状酸素環境の地上シミュレーション方法として、日米欧の宇宙機関や大学等で実際に用いられているものである。本研究ではこの宇宙技術をスピノフすることにより耐熱性が低く高温プロセスによる表面改質法が適用できないDLCに化学的に活性な原子をスパッタリング閾値以下のエネルギーまで加速し表面に供給し、物理的な損傷の少ない準静的な表面改質を室温で行なうことが可能となる[6]。

酸素原子を照射した水素化DLC薄膜内の水素密度分布をERDAで評価した結果を図Ⅲ2.3.-(55)に示す。図Ⅲ2.3.-(55)の横軸は酸素原子照射前のDLC表面の位置を基準に示している。DLCの水素密度は酸素原子照射前には35 atoms/nm<sup>3</sup>程度であるが、酸素原子の衝突エネルギーが増大するにつれて、DLCの表面側から水素量脱離が徐々に進行することが示されている。一方、DLCの膜厚全体にわたり水素脱離が進行した5.4および5.7eVの場合には、水素脱離後の水素密度は32 atoms/nm<sup>3</sup>程度であり、これ以上

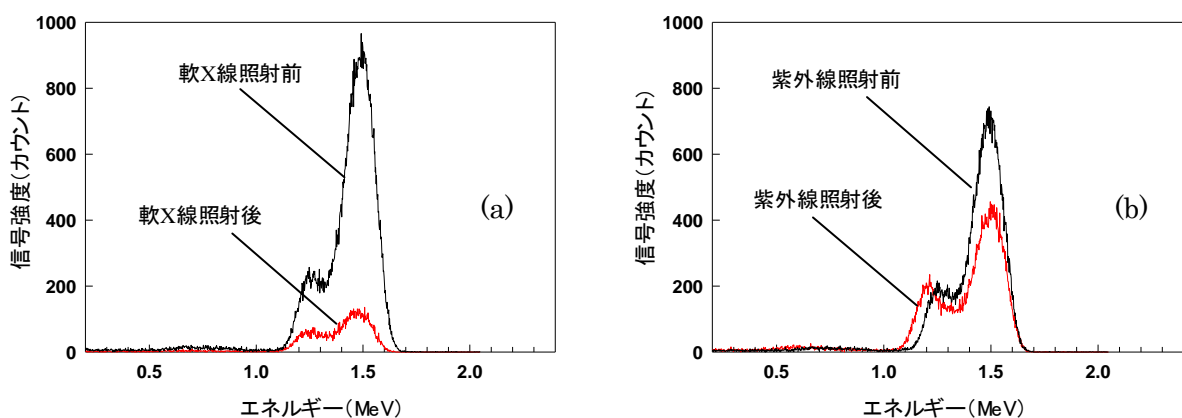
の水素脱離は観察されずに DLC の膜厚減少が生じている。この結果より、DLC 内部に含まれている水素のうち、8-9%の水素は容易に体積拡散・脱離するものの、90%以上の水素は炭素原子と強く結合しており、容易には脱離しないことが明らかになった。DLC における水素利用効率を向上させるには、この 90%の水素の利用を可能にするために、C-H 結合を切断するための外部エネルギーの付与が必要であることが示唆された。



図III.2.3.-(55) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の ERDA 測定結果。

### (3) DLC への紫外線および軟 X 線照射効果

ノンドープの水素含有量 54 at% の DLC に対して紫外線と軟 X 線照射を行い、水素量利用効率の向上を図った。軟 X 線照射は兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の神田グループの協力で兵庫県立大学放射光施設 NewSUBARU のビームライン BL6 にて行った。軟 X 線を照射する前後での水素化 DLC 薄膜内の水素量を ERDA で評価した結果を図III.2.3.-(56) (a)に、真空紫外線を照射する前後での結果を図III.2.3.-(56) (b)に示す。



図III.2.3.-(56) DLC 膜の ERDA 測定結果。(a): 軟 X 線照射効果、(b):紫外線照射効果。黒線は照射前、赤線は照射後を示す。



横軸は反跳水素イオンのエネルギーを示しており、水素の深さ分布に相当する。図Ⅲ 2.3.-(56) よりいずれの場合にも光照射により膜内水素量が減少し、水素脱離反応が生じていることがわかる。また軟 X 線照射（白色光、3600 mAh）では膜全体から水素脱離が生じているが、真空紫外線(30W D2 ランプ, 5 hr)照射の場合には試料表面側のみで膜内水素量の低下が認められる。これは波長の違いによるフォトンの試料内部への進入深さの差異に依存するものと思われる。SR-PES や RBS の分析結果からは DLC 膜自体の紫外線照射による劣化は認められず、一方、TDS では 200°C以下での水素脱離量が増加することが確認された。これらの結果から、簡便な紫外線照射によっても非破壊で効率的な水素脱離が可能であることが明らかになった。

#### 2.3.2.3.2 水素化 DLC 薄膜の原子ビーム励起表面改質効果の評価

##### (1) 酸素原子照射 DLC の RBS 解析

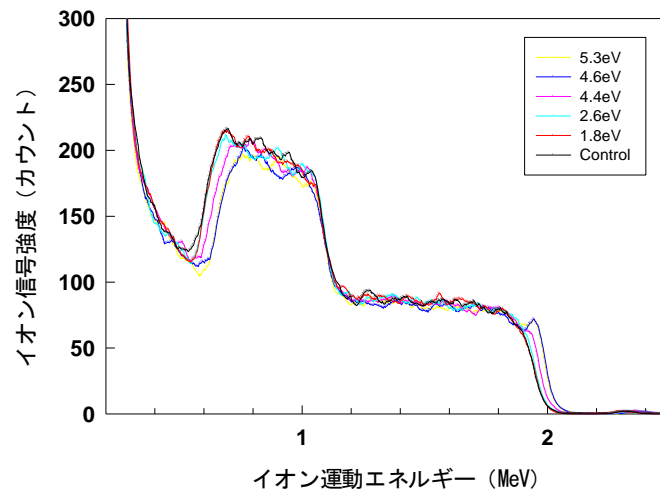
本研究においては水素チャージ状態で実験を行なうことや、含有水素量をコントロールした試料の調達が困難な水素吸蔵合金のかわりに、あらかじめ既知の量の水素を含有した DLC を試料として用いることで、表面改質が水素脱離プロセスに与える影響を観測した。しかしながら、水素化 DLC は貯蔵水素量が多い反面、耐熱性が低いため、高温プロセスによる表面改質法が適用できないという欠点がある。そこで、本項目では水素化 DLC 表面改質をレーザーデトネーション法により形成した超熱酸素原子やフッ素原子ビームを用いて室温で行なうことにより水素化 DLC に表面改質層を形成し、表面改質層が水素脱離プロセスに与える効果を検証した。本手法では化学的に活性な原子をスパッタリング閾値以下のエネルギーまで加速し表面に供給することで、物理的な損傷の少ない準静的な表面改質を室温で行なうことが可能である。レーザーデトネーション原子ビーム装置により表面改質を行った水素化 DLC 表面を、放射光光電子分光法（SR-PES）による炭素結合状態分析、XANES による炭素構造定量分析、ラザフォード背面散乱分光法（RBS）による炭素密度分布解析などにより評価し、これらの結果を ERDA、TDS 等による水素分析結果と比較した。

平均運動エネルギー1.8 - 5.3 eV の酸素原子をレーザーデトネーション原子ビーム発生装置（図Ⅲ2.3.-(54)）を用いてノンドープ水素含有量 40 at% の DLC に室温で照射した。酸素原子を照射した水素化 DLC の RBS 分析結果を図Ⅲ2.3.-(57) に示す。図Ⅲ 2.3.-(57)の横軸 0.6 - 1.1 MeV 付近に観察されるピークが炭素のピークで、このピークのエネルギー幅が小さくなっていることは表面から深い位置にある炭素原子の消失、すなわち膜厚減少を示している。図Ⅲ2.3.-(57)からは酸素原子の運動エネルギーが約 3 eV を超えると DLC 膜厚が減少することが観察されている。さらに、水晶振動子（QCM）上に成膜した DLC 薄膜の質量変化をその場測定した結果から、DLC 薄膜の膜厚減少レートは運動エネルギーに対して指数関数的に増加することが示され、DLC に対して 5eV 以上の運動エネルギーで酸素原子を照射すると急激な炭素の酸化反応を誘起することが明らかになった。一方、酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜内の水素量を ERDA で評価した図Ⅲ2.3.-(55)の結果より酸素原子の衝突エネルギーが増大するにつれて、膜

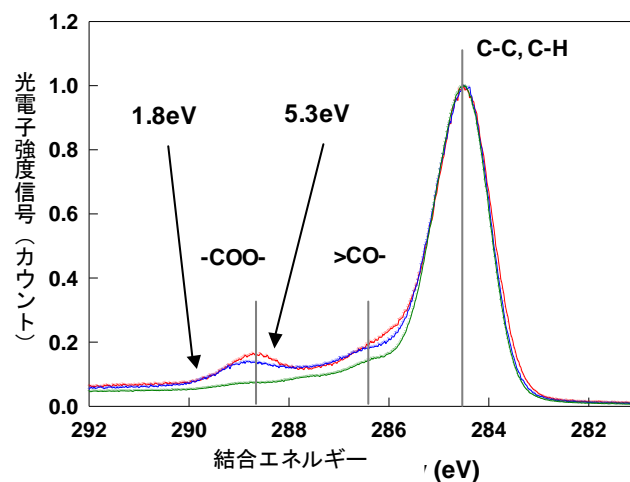
厚の減少とともに DLC 薄膜の表面側から水素量が徐々に低下することが示されている。本実験結果より衝突エネルギーを 2 eV 以下に設定することで、DLC 中の炭素の酸化を抑制しつつ、水素を脱離させることが可能であることが示唆された。

## (2) 酸素原子照射 DLC の SR-PES/NEXAFS 解析

前節で種々の並進エネルギーを持つ酸素原子を照射した DLC 表面 SR-PES により分析した。図Ⅲ2.3.-(58) に C1s 狭域スペクトルを示す。SR-PES 測定は 850 eV の軟 X 線を用いて、脱出角 70°でおこなった。図Ⅲ2.3.-(58) から酸素原子を照射した DLC 表面は照射前（緑線）に比べて酸化は進行しているが、表面酸化状態の衝突エネルギーに対する強い依存性は観察されず、表面酸化状態はほぼ一定であることが示された（赤線および青線）。これらの結果は DLC を構成する炭素原子は酸化された状態のもとで衝突励起脱離反応により表面から脱離していることを示唆する結果である。さらに「2.3.2.2



図Ⅲ2.3.-(57) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の RBS スペクトル。



図Ⅲ2.3.-(58) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の C1s SR-PES スペクトル。  
 緑：未照射、青：1.8 eV、赤：5.3 eV。



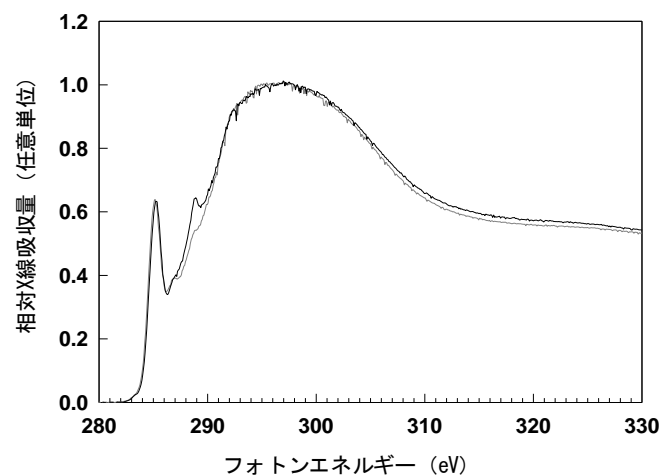
水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析」実施機関である兵庫県立大学の神田グループとの連携で NEXAFS 測定を行った。 $5 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>2</sup> の酸素原子を照射する前後での C1s NEXAFS スペクトルを図Ⅲ2.3.-(59) に示す。286 eV の  $sp^2$  構造に起因する  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移ピークが酸素原子照射後に明確に観察される[7]。これらのスペクトルを解析し、 $sp^2/(sp^2+sp^3)$ 比を計算した結果を表Ⅲ2.3.-(2) に示す。表Ⅲ2.3.-(2) から酸素原子照射により  $sp^2$  成分が減少していることが示されており、 $sp^2$  構造の選択的脱離が生じていることが示唆されている。

表Ⅲ2.3.-(2) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の  $sp^2/(sp^2+sp^3)$  比。

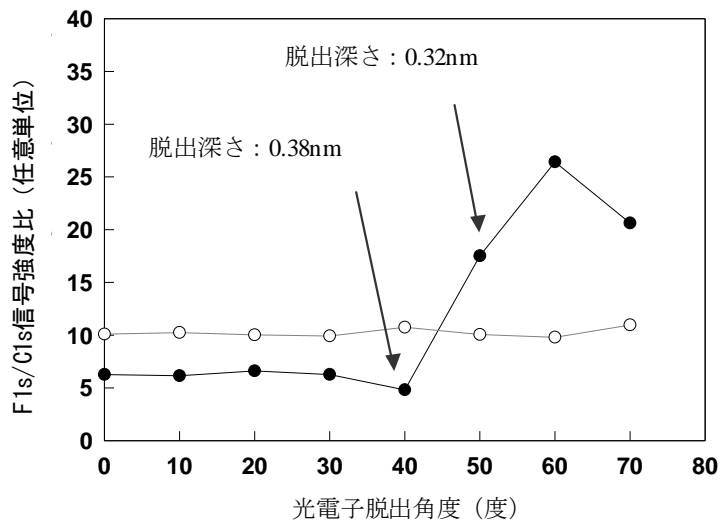
Atomic oxygen fluence (atoms/cm <sup>2</sup> )	$\pi^* / I_{all}$	$sp^2 / (sp^2+sp^3)$
Control	0.0270	0.62
$2 \times 10^{19}$	0.0254	0.59
$5 \times 10^{19}$	0.0250	0.58

### (3) フッ素原子照射 HOPG の SR-PES 解析

2.3.2.3.1 (2)節において酸素原子の衝突エネルギーが増加すると DLC 内部からの水素放出が促進される効果が観察されたが、この現象が酸素原子の衝突エネルギー誘起体積拡散によることを確認するために、モデル表面として HOPG 基底面を選び、超熱フッ素原子ビームを照射によるフッ素化反応の深さ方向分布を光電子スペクトルの脱出角度依存性を測定した。図Ⅲ2.3.-(60) に結果を示す。光電子の検出深さが HOPG 一層(0.34 nm) 程度になると F/C 比が急増することから、5-10 eV 程度の並進エネルギーを持つ超熱原子ビームと表面原子の反応は表面第一層に限定されることが確認された。このこ



図Ⅲ2.3.-(59) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の NEXAFS スペクトル。灰：未照射、黒： $5 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>2</sup>。

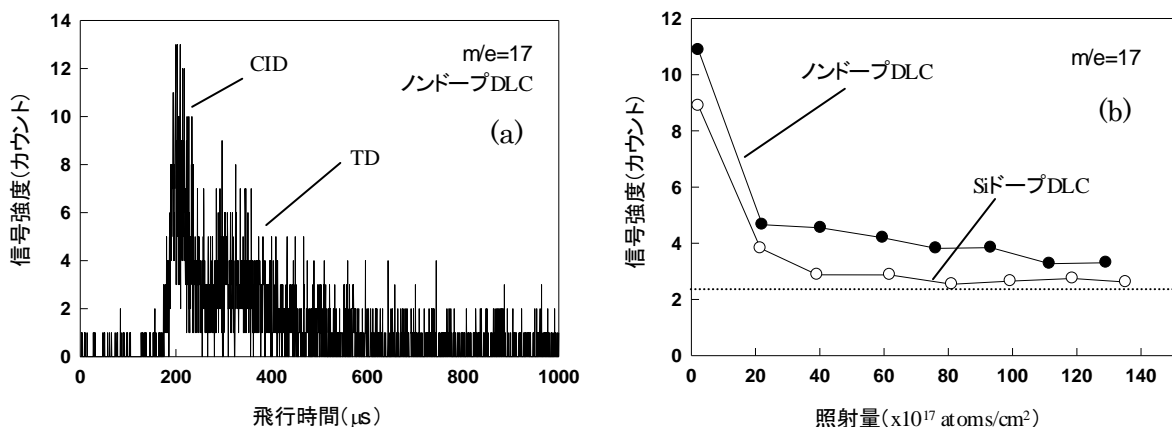


図III.2.3.-(60) 超熱原子状フッ素ビームを照射した HOPG 表面 (●) と未照射 FEP テフロン (○) の F/C 信号強度比の光電子脱出角度依存性。

とは、超熱原子ビームによる室温極表面改質の有効性を確認するとともに、2.3.2.3.1 (2) 節において観察された DLC 内部にまで達する水素脱離は酸素原子の打ち込みによる原子・原子間の衝突による直接散乱効果ではなく、入射原子の表面第 1 層における衝突により入射原子からのエネルギー移動が生じ、可動水素の体積拡散が促進されたことによるものと考えられる。

#### (4) 酸素原子照射 DLC からの気化性反応生成物解析

ノンドーパならびに Si ドープの DLC に対して酸素原子ビーム照射中の揮発性反応生成物の検出を行った。ノンドーパ DLC に対する結果を図 III.2.3.-(61) に示す。図 III.2.3.-(61) (a) には酸素原子照射中の OH 反応生成物の飛行時間(TOF)スペクトルを、図 III.2.3.-(61) (b) には TOF スペクトル強度(OH)の酸素原子照射量依存性を示す。黒丸がノン



図III.2.3.-(61) (a): 酸素原子照射中の DLC 膜からの OH の飛行時間スペクトル。(b)OH 脱離強度の照射量依存性。白丸はノンドーパ DLC、黒丸は Si ドープ DLC を示す。

ドーピング、白丸が Si ドーピング DLC の結果である。図 III.2.3.-(61) (a)より酸素原子による水素引抜反応で形成された OH の飛行時間スペクトルには 2 つのピークが認められ、Collision-induced desorption (CID)と Trapping desorption (TD)の反応経路が確認された[8]。また図 III.2.3.-(61) (b)より、CID と TD の信号強度は酸素原子の照射量が増加するにつれて、ともに減少することから、最表面のみに衝突エネルギーを付与する原子線励起脱離反応による可動水素の脱離プロセスには限界があることを示唆している。一方、CO の信号強度はノンドーピング DLC では酸素原子照射量に対して変化しないのに対して、Si ドーピング DLC では酸素原子の照射量とともに減少し、SiO<sub>2</sub> 形成による反応抑制が確認された。SR-PES による分析では酸素原子照射後の表面 SiO<sub>2</sub> 膜厚は 2 nm 程度と推定されたことから、ナノメートルレベルの表面酸化層の存在が水素脱離を抑制することが明らかになった。

### 2.3.2.3.3 水素化 DLC 薄膜へのドーピング効果の評価

#### (1) Si および Ti ドーピング DLC への酸素原子照射 (SR-PES 解析)

本項目では金属原子をドーピングした水素化 DLC の水素貯蔵・放出特性を調べることにより、膜内にドーピングした金属元素が水素貯蔵特性に与える影響について評価する。さらにドーピングした金属原子にレーザーデトネーション法で発生させた超熱酸素原子やフッ素原子を反応させることで、機能性表面層を形成し、金属系機能性表面層の存在が水素化 DLC の水素放出特性に与える影響を明らかにすることを目標としたものである。

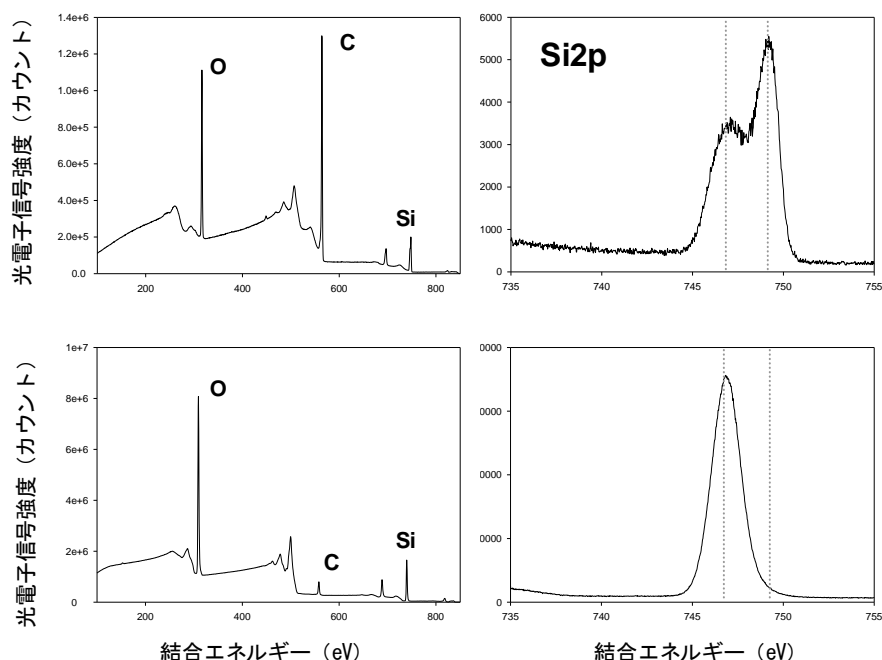


図 III.2.3.-(62) 原子状酸素ビーム照射前後における Si 含有 DLC の放射光 XPS スペクトラ。(a): 広域スペクトル照射前、(b): 広域スペクトル照射後、(c): Si2p スペクトル照射前、(d): Si2p スペクトル照射後。

Si を 10% ドーピングした金属含有 DLC (水素含有量 24%) に酸素原子を  $8.9 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>2</sup> 照射する前後での SR-PES スペクトルを図 III.2.3.-(62) に示す。図 III.2.3.-(62) から酸素原子照射により表面炭素量が減少し、また Si2p のピークシフト量から SiO<sub>2</sub> が形成されていることが確認された。Si<sup>0+</sup> と Si<sup>4+</sup> の比率から DLC 表面の SiO<sub>2</sub> 膜厚は 4 – 6 nm と推定された[9]。一方、Ti を 10% ドーピングした金属含有 DLC に酸素原子を  $2.3 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>2</sup> 照射する前後での SR-PES スペクトルを図 III.2.3.-(63) に示す。図 III.2.3.-(63) から酸素原子照射により表面炭素量の減少が確認される。また Ti2p の狭域スペクトルからは、酸素原子照射前には TiO と TiO<sub>2</sub> の混合状態であった DLC 表面の Ti 原子は酸素原子照射後には完全な TiO<sub>2</sub> が形成されていることが確認された。

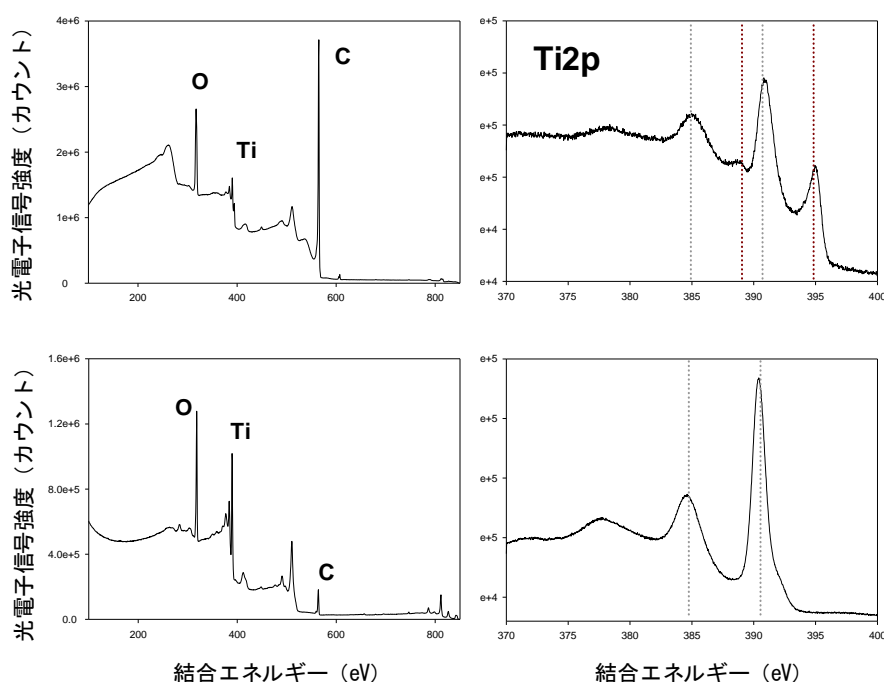
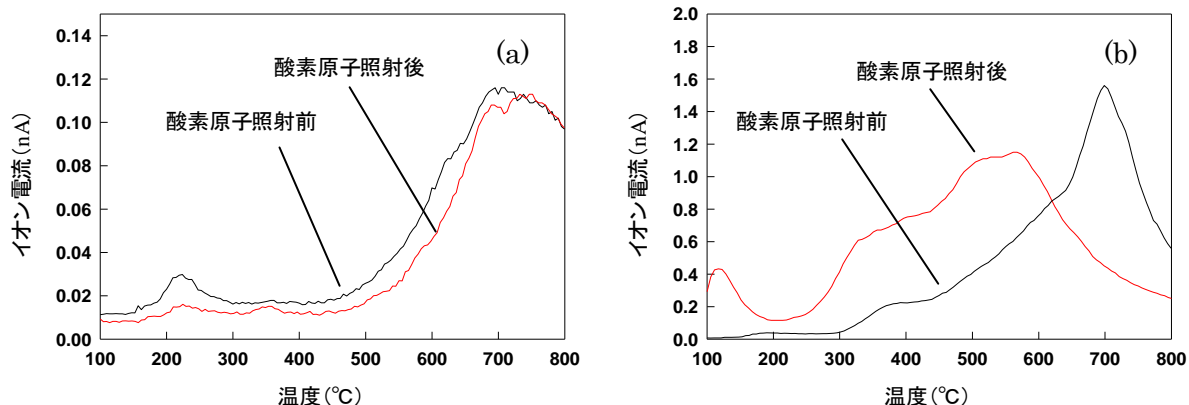


図 III.2.3.-(63) 原子状酸素ビーム照射前後における Ti 含有 DLC の放射光 XPS スペクトラ。(a): 広域スペクトル照射前、(b): 広域スペクトル照射後、(c): Ti2p スペクトル照射前、(d): Ti2p スペクトル照射後。

## (2) Si および Ti ドープ DLC への酸素原子照射 (TDS 解析)

酸素原子照射による酸化膜形成前後での TDS スペクトルを測定し、水素脱離に対する酸化膜の効果を測定した。その結果を図 III.2.3.-(64) に示す。Si ドープ DLC では酸化膜の存在により水素放出量の減少 (特に 220°C 付近の低温脱離水素) と DLC 酸化劣化の防止効果が確認された (図 III.2.3.-(64)(a))。これは前項における SiO<sub>2</sub> の結果とも一致する結果である。それに対して Ti ドープ DLC では酸化膜の存在による水素脱離量の増加と脱離温度の低温化が認められた (図 III.2.3.-(64)(b))。このような酸化膜の種類による水素脱離反応の挙動の変化には、TiO<sub>2</sub> などによる触媒反応等が水素脱離反応に寄与している可能性がある。

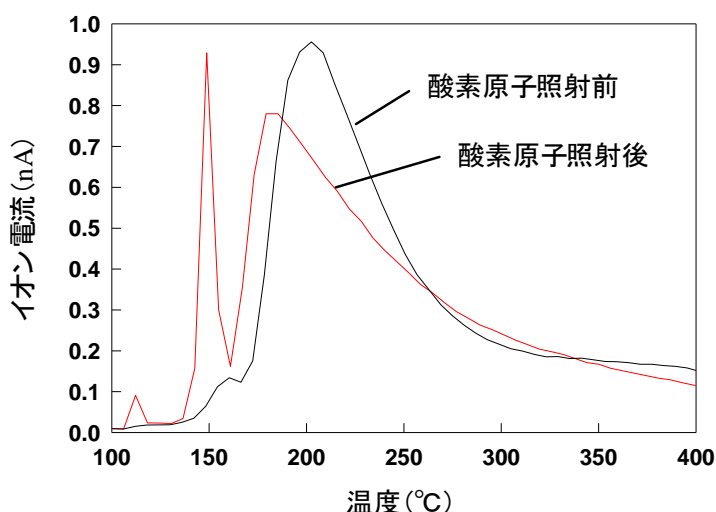


図III.2.3.-(64) DLC 膜からの TDS スペクトル。(a): Si ドープ DLC、(b): Ti ドープ DLC。黒線は原子状酸素照射前、赤線は原子状酸素照射後を示す。

#### 2.3.2.3.4 金属系／非金属系水素貯蔵材料への適用に関する調査

本項目は水素化 DLC および金属添加水素化 DLC をモデルとして行った上記の研究 方法・結果を金属系／非金属系など他の水素貯蔵材料へも適用できるかを調査し、機能 性表面層の存在が水素貯蔵材料の水素放出特性に及ぼす効果の一般的理解を目指すも のである。

TiVCr 合金を用いて、酸素原子照射前後での表面状態変化の変化とそれに伴う TDS スペクトルの変化を測定した。酸素原子ビーム照射前後での SR-PES 測定より表面炭素 濃度の減少が明らかとなった。これは酸素原子による表面コンタミネーションの除去効 果である。一方、TDS 測定結果（図III.2.3.-(65)）からは、酸素原子ビームを照射により 水素脱離温度には変化が見られない反面、150°Cにおける低温脱離水素量が大幅に増加 することが明らかになった。この結果より炭素系表面コンタミネーションの存在が



図III.2.3.-(65) TiVCr 合金からの TDS スペクトル。黒線は原子状酸素照射 前、赤線は原子状酸素照射後を示す。

TiVCr 合金における水素脱離反応の抑制要因の1つであることが示唆された。TiVCr 合金の SR-PES ならびに TDS 結果より、炭素コンタミネーションの除去を含む表面清浄性のコントロールは水素貯蔵合金の性能発揮に重要な要因であることが明らかになった。

本事業の目標は「水素と材料の相互作用の実験的解明：高濃度水素化物の開発指針を提示する」ことであるが、表面解析のみからはバルクとしての高濃度水素化物は開発できないことは自明である。したがって、本研究開発項目における方向性は水素脱離における表面の役割と表面の制御による水素脱離促進の方策を探ることであった。また、事業開始当初には水素チャージした水素貯蔵合金を入手できる見込みが立っておらず、実用材料を用いて表面分析から水素脱離のダイナミクスを研究するには困難が予想された。そのため、水素を多量に含んだ薄膜として知られる DLC を水素リザボアとし、その表面を制御することによる水素脱離への影響を評価することとした。ここで、DLC は耐熱性が低いため低温での表面処理として原子ビーム処理を行った。

本研究では、Si 酸化膜による水素脱離抑制効果や Ti 酸化膜の形成による水素放出温度の低減可能性などの結果がえられた。これらの結果より、水素貯蔵材料の表面処理による高性能化の道筋が開かれ、今後の表面設計への方向性が示された。

#### 2.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究

(大阪大学)

##### 2.3.2.4.1 水素貯蔵合金表面構造の解析システム製作

平成 19 年度から、水素貯蔵能の最適構造探索による水素貯蔵システムの構築を目指して研究を進めた。特にチタン表面における水素の吸着構造や吸着量をナノレベルで調べ、明らかとなった水素貯蔵のメカニズムから水素貯蔵合金の新たな可能性を提案した。チタンは極めて水素が吸着しやすい金属であるが、一旦表面に吸着した水素は安定であり、水素放出には多くのエネルギーが必要となり、合金化による改質が望まれる。しかし、合金化した場合には、チタンの水素貯蔵能は物質内に不純物として含まれる酸素により減少することが知られており、実用化には課題がある。そこで、水素貯蔵合金表面構造を解析することが必要となる。低速電子回折(LEED)と走査型トンネル顕微鏡を融合した表面構造解析システムの整備を始め、平成 20 年度までに接続のための部品が揃った。平成 21 年度はこれまで準備した部品を用い装置を組み立て、装置の性能評価を行った。しかし、設置場所の振動対策が十分に行えず構造解析に必要な十分な STM の分解能が得られなかった。そのため、低速電子線回折装置 (LEED) を独立に使用し、「2.3.2.4.2 水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発」ならびに「2.3.2.4.3 水素の挙動と表面構造変化の評価」を進めた。

研究の遂行にあたり、まず、Rh 単結晶表面の水素吸着における構造変化を追跡し、LEED 装置の評価を行った。Rh(111)表面に水素が吸着することにより、表面と第 2 層の原子層間距離が増加し、表面緩和が生じることが示された。この結果は、本装置におい

て水素吸着による表面構造変化を原子レベルの分解能で追跡することが可能であることを示している。水素吸着による構造変化は古くから知られているが、その変化の定量的化ならびに水素吸着位置を LEED により決定できる点で優れている。

#### 2.3.2.4.2 水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発

「2.3.2.4.1 水素貯蔵合金表面構造解析システムの製作」において立ち上げた LEED を用い、Ti および Ti 合金の水素吸蔵による表面緩和過程を系統的に調査し、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発を推進した。水素貯蔵合金設計のための指針マップとは、具体的には、実験で得られる表面緩和情報を横軸のパラメータに、水素吸蔵能を縦軸のパラメータにとることで、両者の相関を可視化するものである。2.3.2.4.1 で調整した LEED 装置において行った Rh(111)表面への水素吸着による表面構造緩和を調査した結果、当該装置において、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発が可能であることが示された。

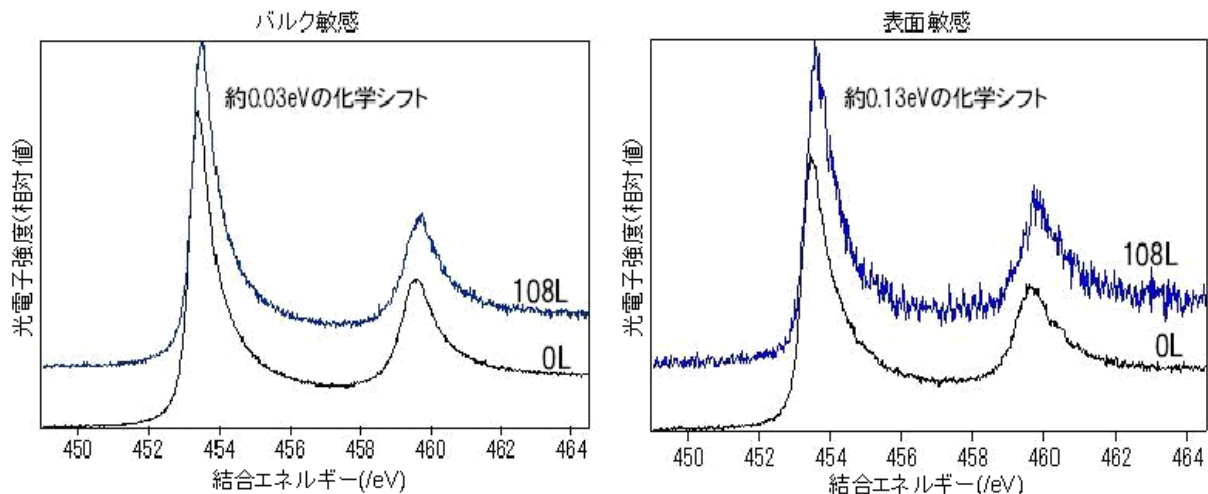
#### 2.3.2.4.3 水素の挙動と表面構造変化の評価

平成 19 年度は来年度以降に現在構築中の表面構造解析システムを用いた研究を推進するための予備的な研究として、チタン表面の酸素の吸着量に対する水素貯蔵能の変化を高分解能 X 線光電子分光により観測し、チタン表面における水素貯蔵の最適構造を解明しようとした。

全ての実験は SPring-8 内の BL23SU に設置された表面反応分析装置(SUREAC 2000)を用いて、光電子分光測定を行なった。光電子検出は表面垂直(バルク敏感)と、表面垂直に対して 70°傾けた角度(表面敏感)で行なった。チタンは代表的なチタン単結晶表面である Ti(0001)を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリングと 700°Cでの加熱を繰り返して表面洗浄化を行なった。水素と酸素は、試料温度を室温までもどした後に、反応室に導入した。表面洗浄を繰り返し行なっても、Ti 表面に酸素が僅かながら残留していたが、この酸素量は時間経過により変化しなかったため、僅かな酸素を含んだ表面をクリーン表面(I)とした。このクリーン表面を酸素に 1.2L さらして、表面に酸素を吸着させた(II)。この二種類の表面をそれぞれ水素にさらして、水素による Ti 2p 光電子スペクトルの変化を観察した。

表面(I)は水素に露出しても、Ti2p 光電子スペクトルは変化しなかった。一方、図 III.2.3.-(66)に示すように、表面(II)は、水素にさらすとバルク敏感と表面敏感ともに化学シフトが確認できた。これはチタンに水素が吸着にしたことに起因していると考えられる。またピークシフト量はバルク敏感測定に比べて、表面敏感測定で顕著になった。

Ti(0001)を 1~5 L(1 L=1.33×10<sup>-4</sup> Pa·s : 1.33×10<sup>-4</sup> Pa のガス雰囲気)に 1 秒間表面を曝したときの露出量に相当する)の酸素にさらした場合、表面酸素吸着位置はチタン最上面と、チタン第一層目と第二層目に中間位置であることが報告されている(D.P.Frikel et al,



図III.2.3.-(66) Ti(0001)に酸素を 1.2L さらした表面(II)に水素を 108L さらした表面の Ti2p スペクトル。

Physics of Metals and Metallography,85 (1998) 452.)。また今回の実験においても、O1s ピークは二つの成分に分離できるので、その二つの位置に酸素が吸着していると考えられる。酸素量が 1.2 L の時、特に表面敏感において Ti2p のピークシフトが顕著に起こるのは、酸素が(b)の位置に吸着したことによってできる表面緩和が原因である可能性がある。つまり、酸素によってできた隙間に、多く水素が吸着されていると考えられる。これは、表面構造を酸素により変化させることによる水素吸蔵能の向上の可能性を示唆している。

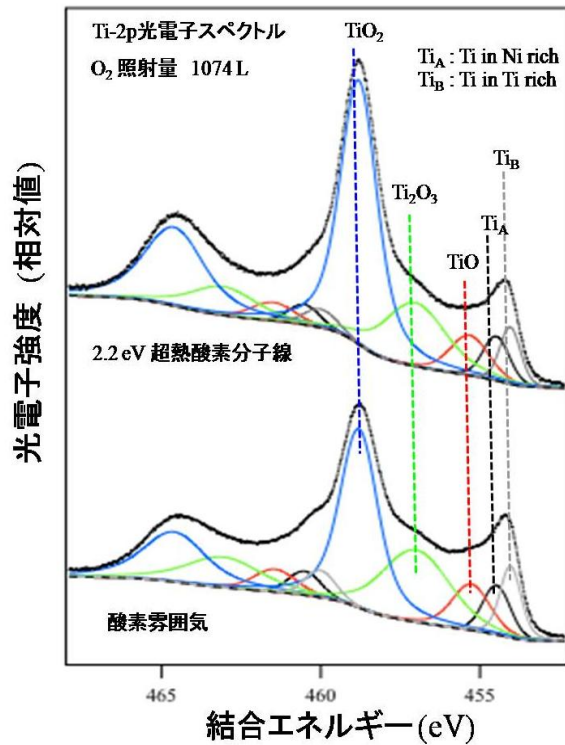
Ti の水素化による Ti2p ピークのシフトについて再現性を測定し詳細な描像を得る必要があることがわかった。また酸化の方法を変えて、酸素吸着位置による水素吸着依存性も調べる必要もあることが明らかになった。

平成 20 年度は 2.3.2.4.1 で整備する表面構造解析システムを用いた研究を推進するための予備的な研究として、NiTi 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を高分解能 X 線光電子分光により観測した。

高分解能光電子分光実験は、放射光施設 SPring-8(BL23SU)に設置された表面化学反応解析装置(SUREAC2000)を用いて行なった。表面反応室の到達真空度は  $1 \times 10^{-8}$  Pa である。試料は、NiTi 合金(多結晶：株式会社高純度化学研究所製)を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリング(1.0 kV)により表面清浄化した。清浄化した表面に 2.2 eV の並進エネルギーをもつ超熱酸素分子線を照射し、Ti-2p、Ni-2p、O-1s 各光電子ピークを SR-XPS により追跡した。また、同様の方法で清浄化した表面を酸素雰囲気に出し、各光電子ピークの酸素露出依存性を測定し、入射 O<sub>2</sub> 分子のエネルギー依存性を検討した。酸素分子は合計 1074 L(1 Langmuir =  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa·s)までドーズした。入射放射光のエネルギーは 1153.3~1153.9 eV に設定し、光電子検出を行った。また、すべての測定は試料温度 300K で行なった。

図III.2.3.-(67)に 1074 L の酸素をドーズしたときの Ti-2p 光電子スペクトルと各酸化状態をフィッティングした結果を示した。図III.2.3.-(67)から、2.2 eV の超熱酸素分子線を





図III.2.3-(67) NiTi に酸素を 1074 L さらした表面の各酸化状態をフィッティングした Ti-2p 光電子スペクトル。

用いて酸化させた方が、酸素雰囲気へ露出した時よりも、 $\text{TiO}_2$  が効率よく生成することが示された。一方、Ni-2p 光電子スペクトル分析では、Ni 原子の酸化は観測されず、酸化反応の進行に伴い光電子ピーク強度の減少のみが観測された。1074 L の酸素をドーズしたときの Ni-2p 光電子ピーク強度は、酸素雰囲気へ露出したときに比べて超熱酸素分子線で酸化させたときでは 20.1% 減少している。NiTi と酸素分子の反応では、反応過程で Ti 原子が表面に析出し  $\text{TiO}_2$  酸化膜を形成し、一方で Ni は酸化されずに表面下へ移動したと考えられる。本研究結果は、入射酸素分子の並進エネルギーを制御することにより、酸化膜生成効率を制御できることを示唆している。水素分子による特定原子析出は、相互作用が弱いことため検出が難しいことが予想されるので、酸素を吸着させ、特定原子の析出をまず調べた。吸着に誘起される原子析出に十分な感度があることがわかったので、今後水素吸着へと展開する十分なデータが得られた。

平成 21 年度は水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いた研究を相補的に推進するため、TiAl について SPring-8 放射光を用いた予備的な光電子分光測定を、上述の NiTi の酸化膜生成に関する光電子分光測定と並行して行った。TiAl 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を高分解能 X 線光電子分光により調査した。Al 水素化物は、水素を高密度で含有（水素の重量密度が約 10%）するため、燃料電池自動車などに用いる水素貯蔵材料としては最適な金属である。しかし、Al 表面に形成される不動態皮膜と呼ばれる酸化膜が活性化を妨げるため、Al は高温・高圧条件下でない水素を

吸蔵ができない。そのため、より低い温度、圧力下で水素化反応を起こす Al 合金の開発が望まれている。一方 Ti は、水素吸蔵の促進を可能にする成分として周知されており、添加することにより合金表面における活性化が改善されることが期待される。そこで、Al 水素化物生成過程において、添加する Ti の含有量やそれに伴う表面構造の変化が与える影響を系統的に調査するため、今回水素分子に吸着にともなう構造変化の調査に向けた予備的な研究として TiAl 合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を調査した。TiAl の酸化過程では、一旦酸素分子が表面に吸着して、解離する前駆体経由の反応で進行することが示された。このような反応過程において、室温では、Al と Ti が共に酸化し、Al 酸化物は表面に析出することが示された。また、上述したように実際に Al 水素化物の生成が行われている高温の領域での表面構造変化を調べるため、表面温度 650°C で TiAl の酸化反応の実験を行った。この温度では、Al の優先的な酸化が起こり、Al 酸化物が表面へ析出することが示された。水素分子による特定原子析出は、相互作用が弱いと見られるため検出が難しいことが予想されるので、上記で示すように、酸素を吸着させ、特定原子の析出をまず調べた。実験から、室温および 650°C で共に構造変化を観測することができた。これらの結果は、今後水素吸着の研究への展開が可能であることを示している。軽金属合金である TiAl を一つのモデルとして Al 系合金の酸化物生成の特性を明らかにする研究手法を確立し、その水素吸着特性解明への足がかりを創った点で、「産業界へ高性能材料開発指針提供と超先端的評価手法の確立」に貢献できた。

#### 2.3.2.4.4 水素の挙動と表面構造変化に関する海外調査

水素吸蔵過程の初期においては、水素と金属表面との弱い相互作用の物理吸着過程が引き金となり物理吸着から化学吸着そして最終的に水素貯蔵に至ると考えられる。平成 20 年 9 月 10 日から 24 日の日程でイタリア Perugia 大学に出張し、Aquilanti 教授の研究グループと、Ti、TiNi など水素貯蔵に有効な金属、合金に関して改良されたレナードジョーンズポテンシャル (ILJP: Improved Lennard-Jones potential) の理論計算法に基づき Ti、TiNi 金属をはじめとする金属表面と水素分子との相互作用を予測する量子化学計算の可能性について議論した。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発項目では合金系表面の水素挙動を追跡する実験方法を確立した。表面を固体内部への水素の出入り口と捉え、その性質を明らかにすることで、機能的に水素の出入りを制御できる指針を得ることが可能となった。例えば、表面構造を酸素により変化させることにより、水素をバルク中に導きやすくなり、水素吸蔵能が向上する可能性を示唆する結果を得ている。表面を合金化あるいは原子・分子吸着させることで、ゲートとしての性質を変化させ水素の出入りを制御できると考えられ、水素吸蔵材料開発に大いに役立つ。さらに、ここで確立した実験手法を様々の系に適用することにより、水素の出入り口としての表面の立場から、高濃度水素化物の開発への確かな指針につながる。高濃度水素化物の開発指針を提示する目標に対しては、実験方法を確立するところまで

に止まっているので、達成度は完全ではなく、一部達成になる。

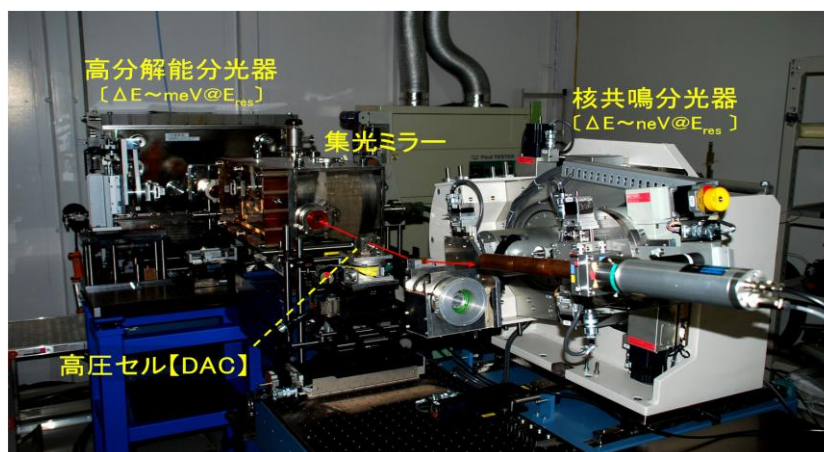
### 2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

#### 2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究

(日本原子力研究開発機構)

##### 2.3.3.1.1 局所分析メスバウアー分光法の開発

平成 19 年度は、水素貯蔵金属材料の高密度状態を実現し、水素と金属原子間の相互作用の局所構造を観測するため、高圧水素下における磁性および内部転換計測法を利用した局所メスバウアー分光法の開発を行った (図Ⅲ.2.3.-(68))。BL11XU 既設の放射光メスバウアー分光装置の超高圧実験への利用環境整備および高圧セルなどを組み込み可能な温度変化メスバウアー測定用クライオスタットの設計および製作を進めた。水素吸蔵時における宿主物質の微視的状态変化を測定するための希土類元素の核共鳴散乱測定用高分解能分光器の仕様も検討した。



図Ⅲ.2.3.-(68) BL11XU 設置の超高圧メスバウアー分光装置の外観写真。

平成 20 年度は、新規な高密度水素吸蔵合金の開発指針を得るために、DAC による GPa 級の超高圧・超高水素圧力下における金属水素化物の電子磁気物性研究を進めた。超高圧測定に必須となる高圧測定専用の放射光メスバウアー分光装置と試料位置の精密制御機構を設計・開発し、ダイヤモンドアンビルセル中のマイクロサイズの試料測定を実施した。遷移金属元素の代表である鉄と水素の相互作用に関する知見を得るため、産業技術総合研究所 (金属系グループ) および研究開発項目「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」を実施している高輝度光科学研究センターと連携協力して研究を行った。

典型的な水素貯蔵合金である  $RFe_2H_x$  (R: 希土類金属) の構成元素である遷移金属元素 Fe と水素の相互作用に関する知見を得るため、dhcp- $FeH_x$  の超高水素圧力下におけるメスバウアー分光による「その場」測定を行い、30 GPa までの加圧で dhcp- $FeH$  の圧力誘起磁気相転移 (強磁性-常磁性) が起きることを初めて明らかにした。その相転移を

ストーナーモデルで理解できることから、これまで知られていた dhcp-FeH の強磁性が水素化による体積膨張効果(3d 電子バンドのフェルミ状態位置の電子状態密度の増加)によるものであることを明らかにした。また、水素吸蔵合金の母材である GdFe<sub>2</sub> の超高压下メスバウアー分光実験を行い、300 GPa までの世界最高圧力領域でのメスバウアー測定に成功した。本実験では、GdFe<sub>2</sub> が 50 GPa 付近で C15→C14 構造相転移を起こし、約 200 GPa の超高压力領域まで磁気秩序が維持されることを明らかにした。GdFe<sub>2</sub> では Fe の 3d 遍歴電子と Gd の 4f 局在電子が磁性に寄与するが、前者が圧力敏感であるのに対して後者は圧力鈍感であることから、GdFe<sub>2</sub> の高压相における強い磁気特性は Gd の 4f 局在電子が鉄の電子バンドのスピンの極状態が維持することで保持されていることが分かった。一方、水素誘起アモルファス化 (HIA) した a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の高压メスバウアー分光では、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 中の鉄が担う磁性が 6 GPa 付近で消失することを明らかにした (図 III.2.3.-(69))。これは、水素を吸収して結晶からアモルファス相への構造変化する際、合金中で Gd と Fe がナノクラスター化する事で、Gd-Fe 間の相互作用が消失したことを示唆しており、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 合金中の鉄の内部磁場が純鉄のそれに近い圧力依存性を示したものと理解できる。これら実験により、開発装置を用いれば、従来よりも格段に高压力下のメスバウアー分光が可能となり、水素化効果 (体積膨張、構造変化) による金属原子の電子状態、磁性および原子配置に与える影響をミクロスコピックに解析できることが立証された。

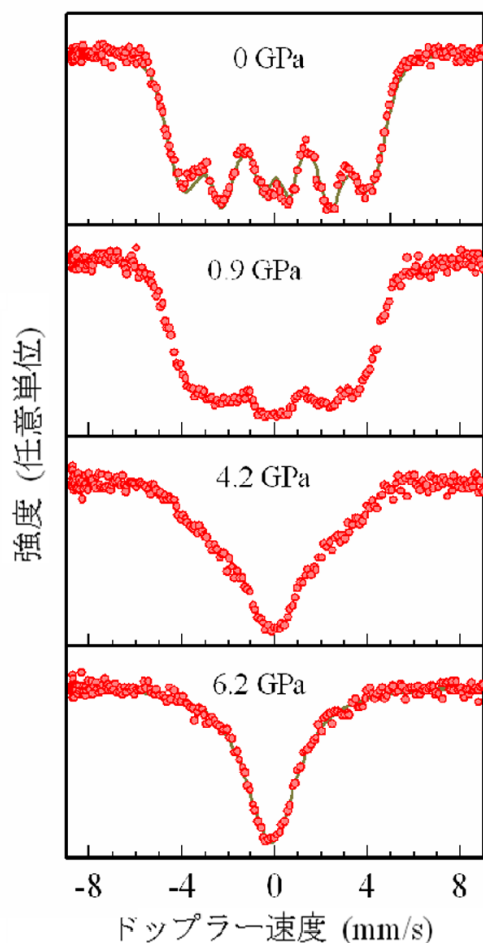
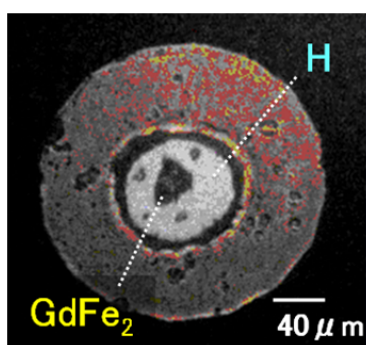


図 III.2.3.-(69) 水素誘起アモルファス化(HIA)した GdFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> の超高压下における <sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトル。水素吸蔵サイトが変化することに伴い、合金中の Fe、Gd は個別にナノクラスター化すると予想され、Fe-Gd 間の相互作用が消失すると予想される。このため、母材の GdFe<sub>2</sub> では 200 GPa まで維持される鉄元素の内部磁場が、水素誘起アモルファス化した試料では、僅か 4-6 GPa の領域で消失し、スペクトルはシングルラインの吸収パターンを示すことが明瞭に観測されている。

平成 21 年度には、新規物質として hcp 構造を有する水素化鉄の高圧合成に成功し、放射光メスbauer一分光により hcp-FeH の超微細構造相互作用パラメータの圧力依存性を調べた。その結果、純鉄の hcp 構造の高圧相では非磁性のみが観測されるのに対し、hcp-FeH では、dhp-FeH と同様の水素化効果（体積膨張）に起因した強磁性が出現することを明らかにした。また、50 GPa 付近で圧力誘起磁気転移が起きることを初めて観測することに成功した。（「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」参照）。

高圧下で高密度水素吸蔵合金を形成する RFe<sub>2</sub> 水素吸蔵合金を対象として、DAC による超高圧メスbauer一分光法を用いて高密度水素吸蔵過程の追跡と物性状態の変化を「その場」観察した。比較のために C15 ラーベス構造を保持した c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 水素化物合金の内部磁場の圧力依存性も調べた。その結果、c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> では、純鉄と同じ程度の加圧（約 15 GPa）で非磁性化することが分かった。この結果は、HIA で得られた a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の圧力誘起磁気転移と同様に水素化により Gd-Fe 間の磁気相互作用が遮蔽され、c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 中の Gd の 4f 局在電子による鉄の電子バンドのスピンの分極が消失することで非磁性化に要する圧力値が大きく低下したものと考えられる。また、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の転移圧力が c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> に比べて低いことは、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 中で nm 程度の粒子として存在する鉄クラスターが常温で超常磁性的振る舞いを示しており、キュリー温度が低下していることを示唆している。それに対して、DAC 内に液体水素と c-GdFe<sub>2</sub> を充填させて、加圧により水素と GdFe<sub>2</sub> を直接反応させた条件で放射光メスbauer一分光を測定すると、c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> よりも更に低圧力側（2~3 GPa）で非磁性化し、約 15 GPa まで加圧すると、磁気秩序が回復することがはじめて観測された（図 III.2.3.-(70)）。スペクトルの解析が



DAC内に液体水素と試料を充填させ、加圧で金属水素を直接反応させながら測定を行う。

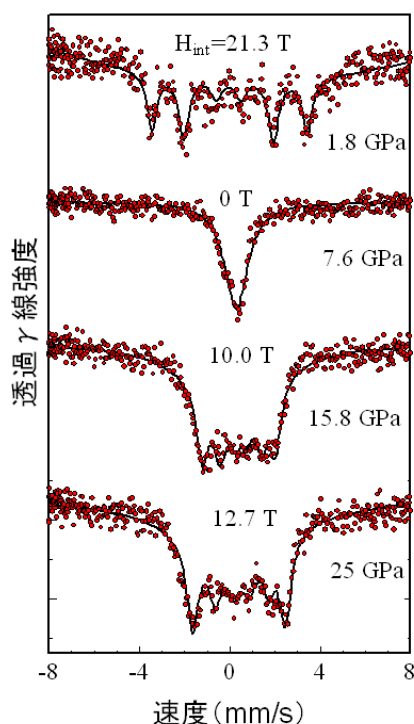


図 III.2.3.-(70) DAC による超高水素圧力下 GdFe<sub>2</sub> の放射光メスbauerースペクトル。

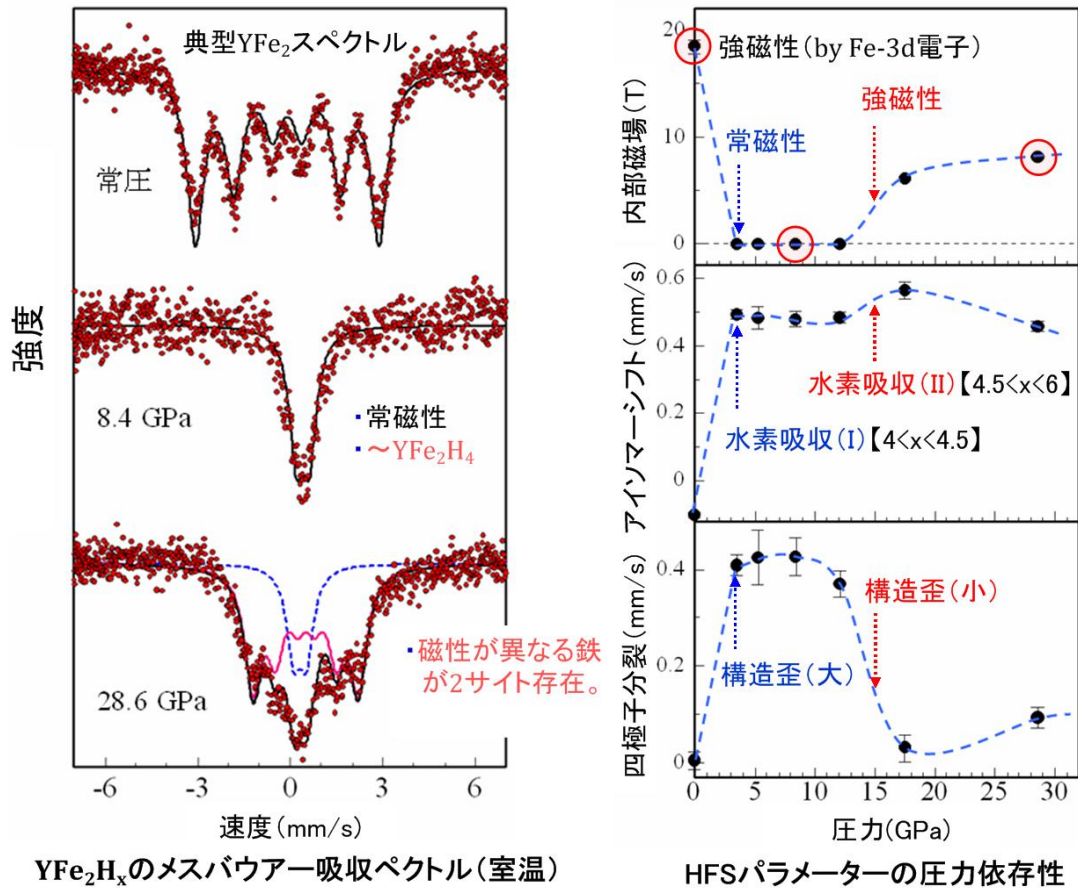


ら、非磁性化と磁気秩序が回復する圧力値で Fe-H 間の電子遷移による異性体シフトが +側へ大きく変化することが明らかにされ、これまで報告されてきた常圧の  $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  水素化物の異性体シフトとの比較から 2 回の磁気転移が起きる圧力値の水素吸収量は、 $x\sim 4.0$ 、 $x\sim 6.0$  程度になると見積もられた。本結果から、 $\text{GdFe}_2$  合金の高密度水素吸蔵現象は加圧に対して不連続な水素吸収と磁気転移を伴うものであることが判った (水素誘起逐次磁気転移)。常圧で得られたスペクトル形状との比較から、加圧時に進入する水素は、低圧力側(2~3 GPa) では侵入が容易な  $\text{R}_2\text{M}_2$  サイトに主として吸蔵されており、高圧力側 (~15GPa) では常圧時に侵入が困難な  $\text{R}_1\text{M}_3$ 、 $\text{R}_0\text{M}_4$  サイトに水素を吸蔵することで高密度水素吸蔵状態を実現していると結論された。

平成 22 年度は、引き続き高輝度光科学研究センターと共同で高圧下鉄水素化物の研究を進めた。レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルによる高温高圧法により新たに合成した fcc 構造の鉄水素化物の放射光メスbauer分光を実施した。また、重水素置換を行った結晶構造の異なる水素化鉄の内部磁場の圧力依存性を調べた。平成 22 年度は、希土類金属水素化物の研究にも着手した。高圧水素環境を利用して、水素を高密度に吸収した  $\text{EuH}_x$  の新奇水素化物の合成に成功すると共に、その価数を異性体シフト値の評価により決定した (「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」参照)。その結果、Eu 水素化物の価数が結晶構造変化に併せて 2 価から 3 価へと相転移を起こすことを明らかにした(圧力誘起価数転移)。これらの結果を他の希土類水素化物の物性と比較検討した結果、9.7 GPa 以上の  $\text{EuH}_x$  の高圧相は、これまで見つかっていなかった Eu の高密度水素化物の  $\beta$  相であることが実証され、全ての希土類高密度水素化物が 3 価の面心立方構造をとるという一般則が確立された。

高圧水素下における希土類鉄水素化物の研究では、 $\text{GdFe}_2$  と同様の C15 ラーベス構造を有する  $\text{YFe}_2$  の測定を行い、データ解析で求めた異性体シフトを指標に利用して、28 GPa までの圧力範囲における水素吸収過程を調べた(図 III.2.3.-(71))。その結果、常圧では強磁性の  $\text{YFe}_2$  が  $\text{GdFe}_2$  の場合と同じように、約 3 GPa の加圧で  $x\sim 4$  まで水素を吸収して常磁性の安定な水素化物を形成し、更に 12 GPa まで加圧すると水素を再度吸収して  $x\sim 5.5$  まで高密度に水素を吸収した強磁性相へと変化することが分かった。また、水素誘起磁気転移が起きる圧力値において、四極子分裂の値にも跳びが観測されたことから、初期の水素吸収に際しては、結晶に歪構造が発生するのに対し、二度目の水素吸収では、歪んだ結晶状態が緩和されることが判った。本結果より、超高圧による逐次的な水素吸収による高密度水素化は、C15 構造の  $\text{RFe}_2$  水素吸蔵合金に共通の現象で、本物質系で発見された磁気転移は、水素吸収量に依存した結晶の歪構造 (電子バンド構造) の変化に起因した現象であると結論された。

平成 23 年度は研究の継続と実験データの追加収集と研究成果の取りまとめを行った。鉄水素化物研究では、異なる結晶構造 (hcp-FeH、dhcp-FeH、fcc-FeH) の FeH の超微細構造相互作用パラメータを決定すると共に、転移圧力が hcp-FeH、dhcp-FeH、fcc-FeH



図III.2.3.-(71) 超高水素圧力下  $\text{YFe}_2$  の放射光メスバウアースペクトル。

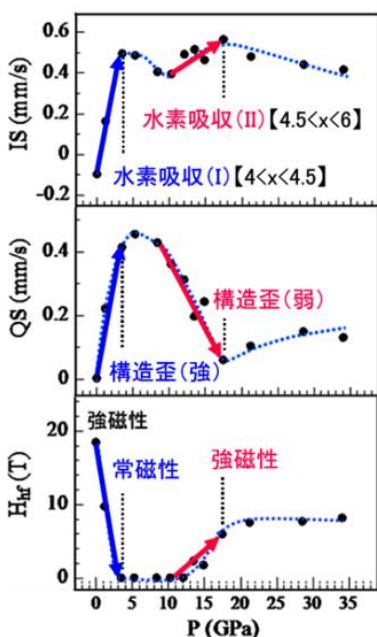
の順に低下するという第一原理計算による理論予測を実験的に検証することに成功した。異構造  $\text{FeH}$  の磁気転移は、これまで報告例が無い現象であり、 $3d$  遷移金属水素化物の遍歴電子磁性の基礎研究や水素化鉄の低温・常磁性相における新たな超伝導探索に向けた研究分野を拓いた。一連の研究で決定された水素化鉄の超微細構造相互作用パラメータは、 $\text{Fe-H}$  結合や結晶格子内の水素原子の配置を反映するため、鉄の水素脆性機構の解明に向けた研究の重要な情報になる。また、本実験では、超高圧下で鉄が水素化する際、鉄の  $s$  電子密度が減少し、異性体シフト(IS)が顕著な増加を示すという一般的な性質が確認された。この現象は、水素化反応が無い通常の加圧条件下での鉄系合金の IS 値が、加圧に対して単調に減少する性質とは対照的で、超高圧下鉄系合金の水素化反応の追跡指標に IS 値を利用できるという評価技術上の有用な知見が得られた。

希土類鉄金属水素化物の研究では、前年度に実験で明らかにした高圧水素下  $\text{YFe}_2$  合金の水素化反応過程と詳しい比較を行うために高圧水素下における  $\text{GdFe}_2$  の水素化反応過程を以前より測定点数を増やして調べた。その結果、 $\text{GdFe}_2$  の水素化反応過程も  $\text{YFe}_2$  と同様、水素吸収と磁性変化の不連続な圧力依存性を示すことが確認された。C15 構造の  $\text{RFe}_2$  ラーベス合金の高圧水素下メスバウアー分光で決定したパラメータから得

られた知見を図Ⅲ.2.3.-(72)にまとめた。一方、実用材料の観点から考えると、高密度金属水素化物の合成に要する圧力値を下げるが大変重要である。本手法により、温度等の外的要因や構成原子の異なる試料の高密度水素化過程（2度目の水素吸収）追跡を行い、合成条件を最適化することにより、高性能な水素吸蔵合金の探索が可能になるものと期待される。

本研究では、DAC と放射光メスbauer一分光法を組み合わせた新しい評価技術を確認させ、従来法では不可能な超高压環境下金属の水素化反応の追跡と電子・磁気状態の「その場」観察を達成した。遷移金属、希土類や典型的水素吸蔵合金の水素化（体積膨張、電荷移動や原子配置）が宿主側原子の電子・磁気状態を調べることで水素-金属間の相互作用と物性との関連性が明らかされた。また、材料の水素吸収量に依存した新しいタイプの磁気相転移や価数転移が複数発見され、高容量水素吸蔵材料や新奇磁性材料の設計指針として、水素化量による金属の価数や磁性制御の可能性が指摘された。

### 超微細構造定数の圧力依存性



### 得られた知見

<b>アイソマーシフト (IS)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・数GPaの加圧で水素化物を形成。</li> <li>・約10 GPaで再度水素を吸収。</li> </ul>
<b>2段階の水素吸収で高容量化する。</b>
<b>四極子分裂 (QS)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・1回目の水素吸収で強い歪構造。</li> <li>・2回目の水素吸収で歪の緩和。</li> </ul>
<b>高密度水素吸収で結晶対称性が回復</b>
<b>内部磁場 (<math>H_{hf}</math>)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・1回目の水素吸収で<b>常磁性化</b>。</li> <li>・2回目の水素吸収で<b>強磁性化</b>。</li> </ul>
<b>水素誘起逐次磁気転移が発現する。</b>

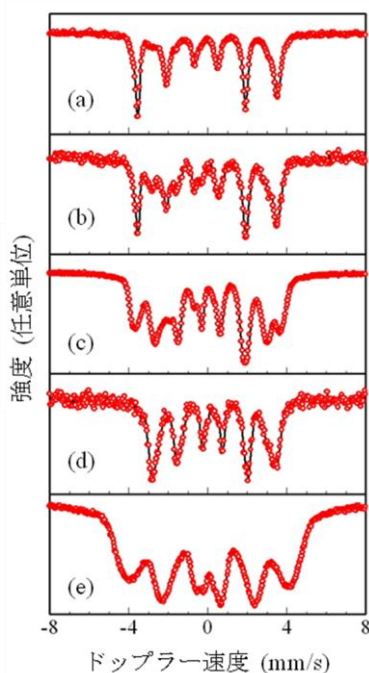
図Ⅲ.2.3.-(72) 放射光メスbauer一分光による高圧下 RFe<sub>2</sub> の水素化現象の反応追跡。

#### 2.3.3.1.2 水素貯蔵材料における局所電子・振動状態の評価

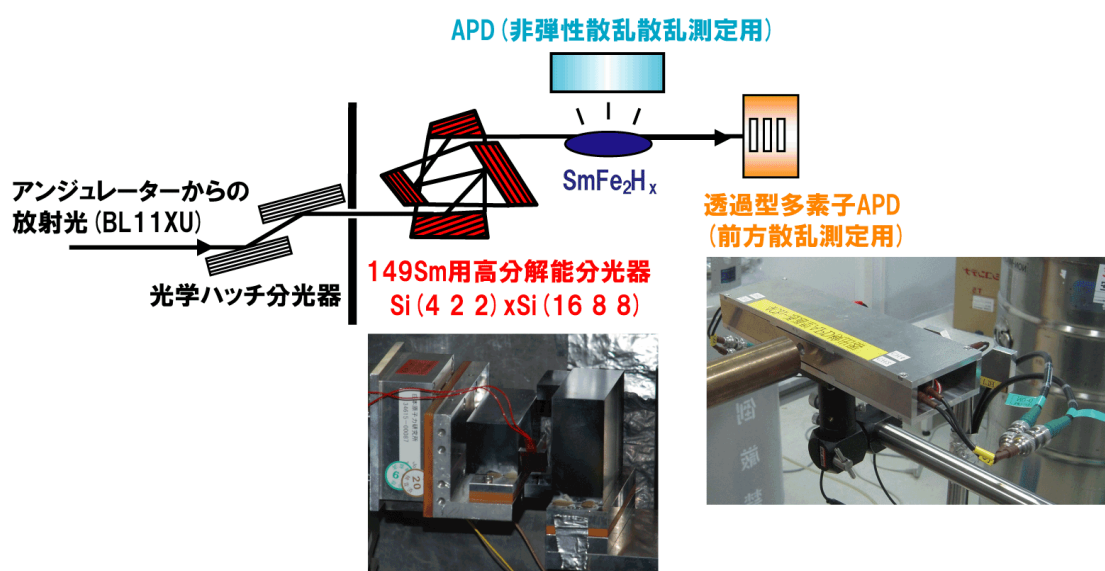
平成 20 年度は、金属水素化物の基礎物性を不定性なく調べるため、RFe<sub>2</sub> 合金の水素化物の単相試料の合成条件を産総研（金属系グループ）と共同で探索した。水素化条件を変えて作製した GdFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> の状態をオフラインメスbauer一分光で調べ、結果を製作法



にフィードバックさせ、 $RFe_2$ 合金の単相の水素化物が得られるまで繰り返し合成条件の最適化を行った。その結果、 $GdFe_2$ 合金の水素化過程で、水素吸蔵相と非吸蔵相が2相独立に共存することが観測され、水素化の進行に伴い、この比率が変化し、 $x \sim 3.0$ において単相の水素化物が得られることが分かった(図III.2.3.-(73))。得られた  $GdFe_2H_3$  単相試料の核共鳴非弾性測定では、母材の  $GdFe_2$  で観測された非弾性散乱スペクトルとの比較から、水素化により  $Gd-Fe$  原子間の結合に対応する振動モードが明瞭に減少することが明らかにされた。



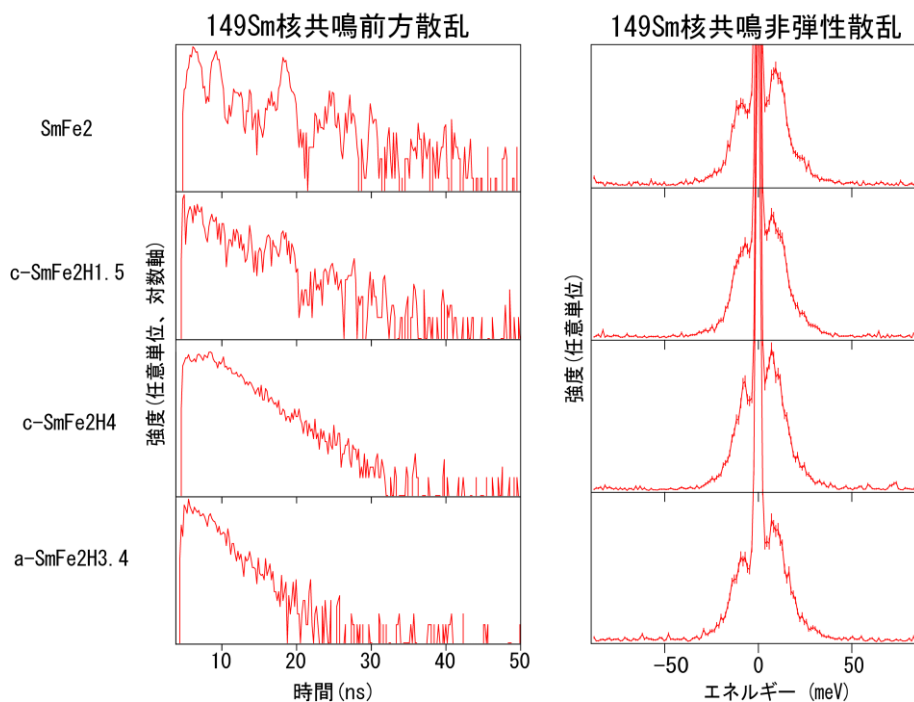
図III.2.3.-(73)  $GdFe_2H_x$  の  $^{57}Fe$  メスバウアースペクトル。  $H/M=0.11$ (a),  $0.37$ (b),  $0.51$ (c),  $1.0$ (d)。現在の我々の育成法では、 $x=3.0$  ( $H/M=1.0$ )の場合に単相の水素化物が得られる。(a)-(c)は水素化・非水素化物の混合状態、なお、(e)は水素誘起アモルファス化した状態のスペクトルである。



図III.2.3.-(74)  $^{149}Sm$  の核共鳴前方散乱、非弾性散乱の実験光学系。本実験で使用する高分解能分光器は、 $^{149}Sm$  核共鳴エネルギー (22.5 keV) の X 線を約 3 meV のエネルギー分解能で放射光から分光できる。

RFe<sub>2</sub>合金水素化物の鉄元素に注目した測定に加えて、希土類元素側の測定を可能にする核共鳴散乱用高分解能分光器を製作した。本分光器と核共鳴散乱信号を高効率計測可能な透過型及び非弾性散乱測定用の多素子 APD 検出器を併用した光学系を利用して、SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 中の Sm 原子の核共鳴前方散乱と核共鳴非弾性散乱の測定を試みた。本手法は、<sup>149</sup>Sm 核の励起準位のエネルギー幅  $\Gamma_0$ (~62neV)の分解能での測定を可能にするため、放射性同位元素による従来法と比較して超微細構造相互作用パラメータを高精度で決定できる (図III.2.3.-(74))。最初の実験では、水素化条件の異なる結晶の c-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>と水素誘起アモルファス化した a-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>を室温で測定した。その結果、母材の SmFe<sub>2</sub>が結晶状態で水素を吸蔵する場合、Sm 原子の振動状態には大きな変化が観測されなかったが、内部磁場強度が水素化の効果で低下することが観測された。一方、水素誘起アモルファス化した a-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>では、Sm 原子の格子振動状態がソフト化すると共に、内部磁場強度が広い幅を持って不均一に分布することが分かった (図 III.2.3.-(75))。ここで、a-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>において観測された格子振動のソフト化は、試料中の Sm 原子が Fe 原子と同様に水素誘起アモルファス化が起きた際、ナノ粒子化したことを示唆している。

放射光メスバウアー分光により合金の水素化・脱水素化反応過程で生じる構造及び物

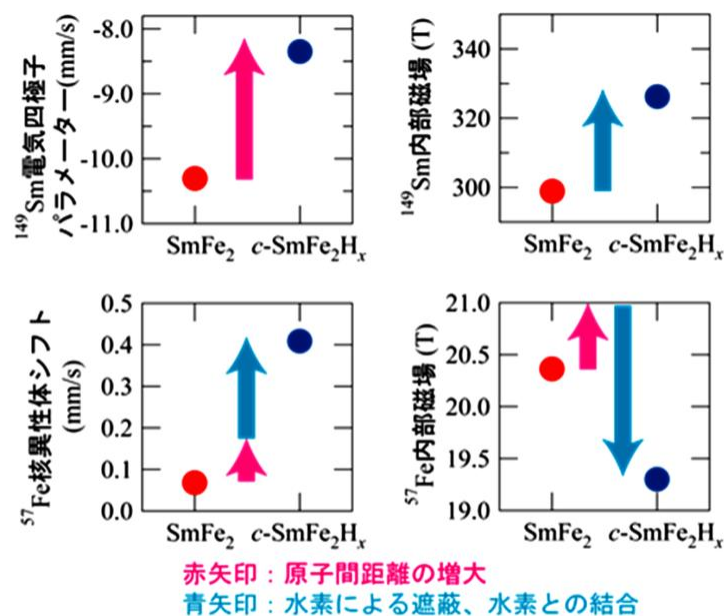


図III.2.3.-(75) SmFe<sub>2</sub> およびその水素化物の核共鳴前方散乱と非弾性散乱スペクトル非水素化物の核共鳴前方散乱スペクトルには、Sm 元素が担う磁性を反映する振動構造が現れている。水素化に伴い、その振動構造の周期が大きくなり、磁性が弱くなっていることが分かる。また、非晶質では核準位の寿命より速く強度が低下しており、磁気構造に不均一な分布が発生していると示唆される。フォノンの状態を表す非弾性散乱のスペクトルにおいては、合金の構造の変化を反映した変化が観測されている。

性変化を“その場”分析・評価を行うことを目的とし、SPring-8のBL11XUに設置する水素ガス導入・排出システムの仕様を決定した。更に、希土類メスバウアー核種の吸収スペクトル測定を可能にする核共鳴アナライザー用の精密トランスデューサーの整備を進めた。これらの装置により、金属の高圧水素ガス中での水素化反応過程で生じる電子・格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象を「その場」観測できる様にした。

平成21から平成22年度は、典型水素貯蔵合金である $RFe_2H_x$  ( $R: Gd, Sm...$ ) ラーベス合金を対象として、構成元素別に電子・振動状態を調べることで、各構成元素との結合状態や構造安定性に対する水素化効果の基礎物性的な知見を得る研究を進めた。本実験では、 $SmFe_2$  水素化物の局所電子状態の測定を試みた。 $C15$  構造を保持した単相の三水素化物  $SmFe_2H_3$  を測定し、 $^{149}Sm$ 、 $^{57}Fe$  をプローブとしたオンラインおよびオフラインメスバウアー測定を行った。その結果、20 KにおけるSmの局所磁性は水素化に伴い増大し、Sm単体金属に近い値になるが、逆にFeの局所磁性は平均的には低下することが分かった(図III.2.3.-(76))。これら現象の起源として、 $GdFe_2$  水素化物の場合と同様、水素化による格子膨張効果でSm-Fe間の磁気相互作用が低下したことが原因であると推論された。

水素吸蔵合金で金属原子と水素間の相互作用変化と物性への影響の詳細を知るには、より現実的な水素ガス雰囲気下における水素化反応過程において合金を構成する個別金属原子の電子・格子振動状態を調べることが有効である。このため、合金の水素化・脱水素化反応過程で生じる構造変化を放射光メスバウアー分光により「その場」観察・評価を行うことを目的に、SPring-8のBL11XUにガス導入・排出システムを導入した。これに併せて、放射光実験用の小型の金属水素化反応電気炉の製作および金属水素化反応の試験実験を進めた。上記の装置を利用すれば、水素ガス圧10気圧未満での金属の水素化反応過程での電子・格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象等を同時に



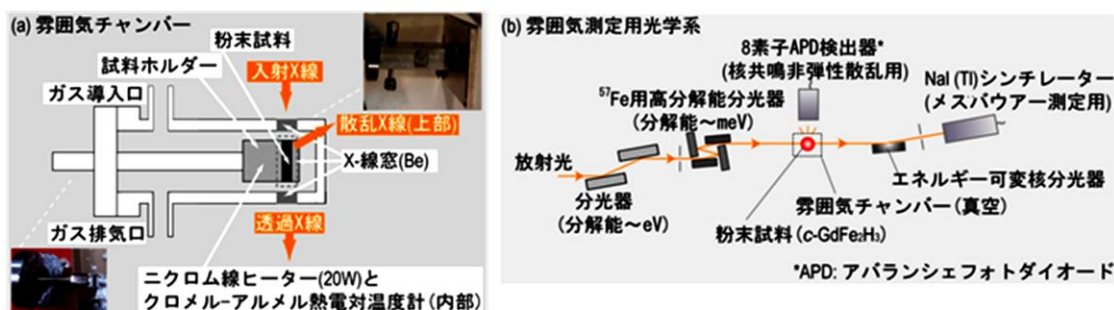
図III.2.3.-(76)  $SmFe_2$  と  $c-SmFe_2H_x$  の 20 K におけるメスバウアーパラメーター。

評価・分析できるため、水素吸蔵合金の水素化初期過程における構造の不安定性や材料劣化過程の研究への有効利用が期待される。

平成23年度は、金属の水素化・脱水素化反応で生じる構造変化を放射光メスバウアー分光で「その場」分析・評価可能な実験手法を確立することを目的として、SPring-8のJAEA専用ビームライン(BL11XU)に既設の水素ガス導入装置と放射光実験用小型金属水素化反応電気炉を利用した計測装置を開発すると共に最初の利用実験を実施した。本装置は、水素ガス圧10気圧未満の環境における金属水素化反応に伴い生じる電子、格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象を同時に評価できるものである。(図III.2.3.-(77))。

c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub>の真空での温度依存性を調べた実験では、放射光メスバウアー分光からは、脱水素過程においてIS値の減少と鉄の磁気モーメントの増加が観測され、同時測定した核共鳴非弾性散乱スペクトルからは、Fe-Gd間の結合モードに対応したフォノンピーク(±25meV)がエンハンスされることが観測された。これらの結果は、前述のc-SmFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub>水素化物の実験結果(水素化によるSm-Fe間相互作用の低下)の逆過程に対応しており、水素の(吸収/放出)で、Fe-Gd結合や磁気相互作用が(減少/増加)することが分かった(図III.2.3.-(78))。

一方、実材料の開発において問題となる水素吸蔵合金の劣化では、水素の吸収放出に伴う相互作用の形態が顕著に変化すると予想される。このため、材料の環境(温度等)を変化させて水素を吸収/放出させた場合の合金中の個別原子の相互作用を探れば、水素誘起アモルファス化のような、合金の劣化要因とその作用機構解明や有効な劣化防止策の開発にも繋がると期待される。



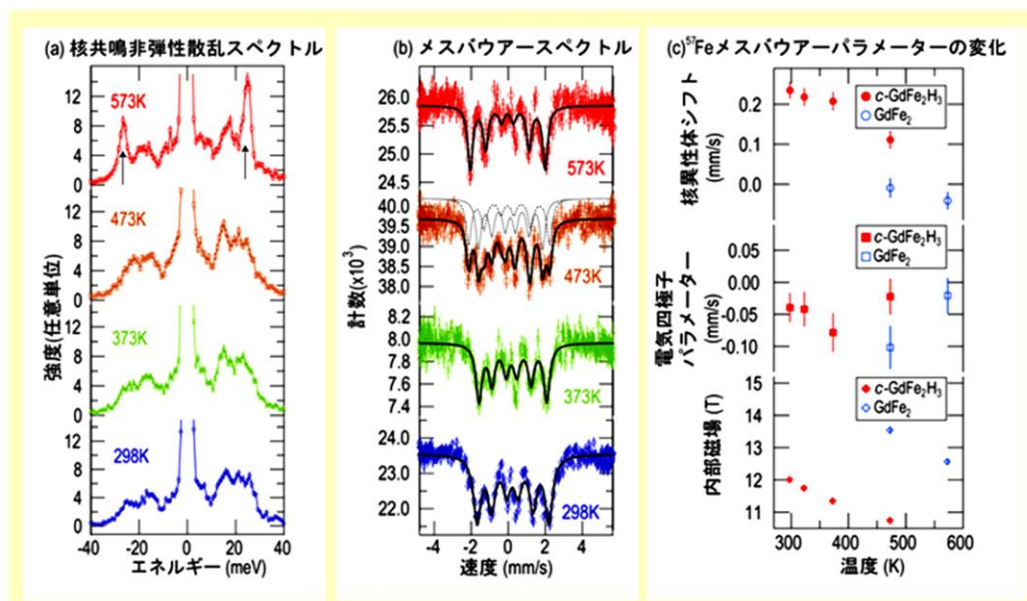
図III.2.3.-(77) 水素ガス雰囲気下圧力・温度チャンバーの詳細図(a)と BL11XU に構築した水素ガス雰囲気下核共鳴散乱測定光学系の図(b)。

本研究開発項目で得られた主な成果を以下にまとめる。

「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」では目標の一つとして「超先端的評価手法の確立」が挙げられている。本研究では、超高压下における金属水素化物の形成過程の追跡や物性評価に有用な“超先端的評価技術”として、DACを用いた先端放射光メスバウアー分析技術を確立させた。本手法では、“DACの加圧限界までの測定が可能”であり、未踏の超高压水素下における金属水素化反応の追跡とそれに伴う電子・磁気状態変化を調べることができる。応用研究では、遷移金属、希土類や典型的な水素吸蔵合金の水素化



(体積膨張、電荷移動や原子配置)が宿主側の原子の電子・磁気状態に与える物性変化の評価や高密度水素吸蔵現象の反応追跡を行い、金属-水素間相互作用と水素吸収量増加に伴う新奇な磁気相転移、価数転移を多数発見し、その成果の一部は、プレス発表、各種新聞等でも報道された。超高压合成法による高容量水素吸蔵材料や新奇磁性材料の材料開発においては、水素化量による金属の価数制御や高容量水素吸蔵物質合成の“最適条件の探査”と物性変化の「その場」観察が重要だが、本開発手法は、その強力な評価・解析ツールとして利用できる。



図III.2.3.-(78) c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> の真空下昇温における放射光メスバウアースペクトル。573 K の核共鳴非弾性スペクトルにある矢印は Gd-Fe 結合モードに対応するピークを示す。

### 2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究

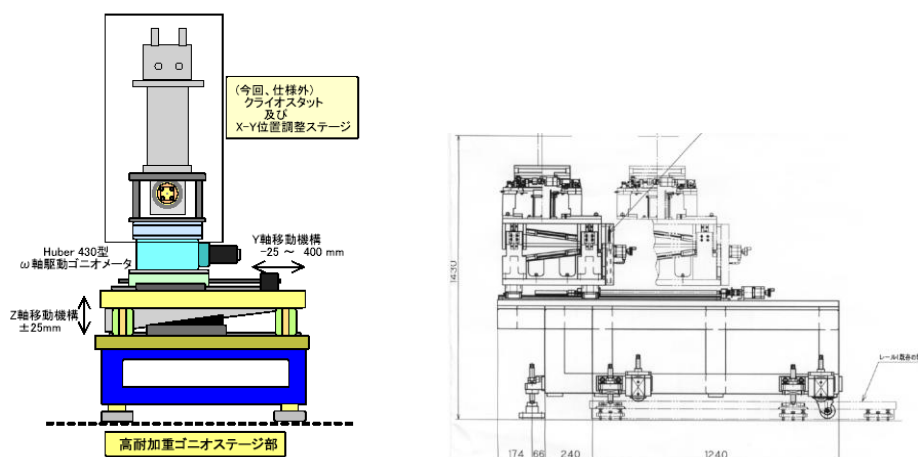
(高輝度光科学研究センター)

#### 2.3.3.2.1 高耐加重型ゴニオステージの製作

水素貯蔵物質(金属水素化物を主に研究対象とする)の高圧構造物性研究においては、高密度水素と金属、及び金属水素化物の結晶構造と物性の圧力応答(磁性、電気伝導等)に関して敏感な低温領域での実験研究を行うことが興味深い。平成 19 年度は、SPring-8 の高圧構造物性ステーションである BL10XU における高圧・低温 X 線回折(XRD)実験を実施していくための、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)収納型クライオスタットを搭載するためのゴニオメータ・自動ステージの製作(平成 20 年 3 月納入、図III.2.3.-(79)参照)を行った。搭載予定のクライオスタットは自重約 150 kg を有しており、搭載用の天板 30 cm 平方とするものである。試料となる金属水素化物に対して数十 GPa (1 GPa≒1 万気圧)を印加させる場合 DAC 内の試料サイズが 50 ミクロン以下となるため、DAC 試

料を放射光 X 線光軸(水平方向、高さ 1430 mm)に一致させるために、同ステージは Y-Z 軸(水平-垂直方向)移動に対してミクロンオーダーの位置調整精度を要求仕様とした。特に Z 軸に関しては、精密且つ剛性の高い傾斜スライド式駆動機構を採用し、この精度と高耐荷重能力(300kg 重)を実現した。また試料である DAC を収納したクライオスタットごとと揺動して、均質で高精度な X 線回折像を計測するための回転ステージを装備した。

なお、BL10XU 実験ハッチ内に配備するために、既存の複合高圧実験装置(レーザー加熱式ブリルアン散乱-X 線回折同時測定装置、共に 1 m<sup>3</sup>・自重数百 kg 重以上の規模を有する実験装置)との装・脱着を容易且つ高再現性を確保するための移動機能を施した。搭載したクライオスタットは、到達温度 4 K、メンブレン機構を有した外部圧力調整型 DAC を収納、X 線回折測定及び放射光核共鳴散乱等の分光測定に利用した。

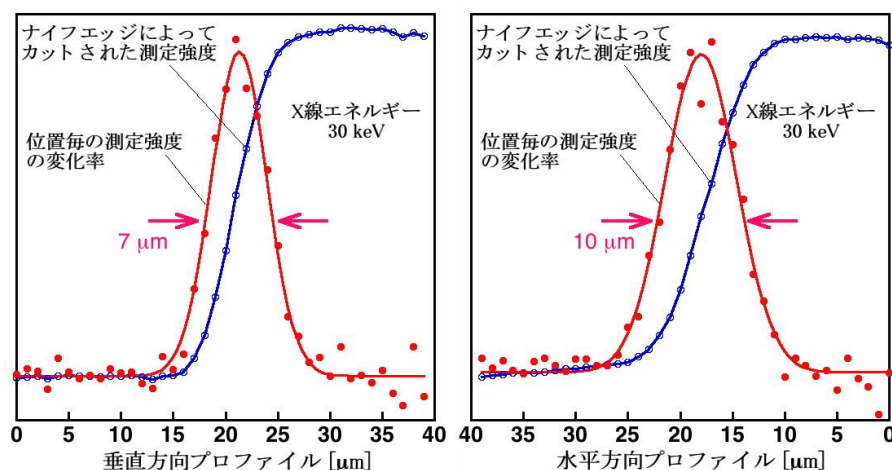


図III.2.3.-(79) 高耐荷重ゴニオステージの概念図(左)と設計図(右)。

### 2.3.3.2.2 屈折レンズ式 X 線集光光学系及び X 線コリメーターの開発

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた超高压実験では試料サイズが数十  $\mu\text{m}$  程度となるため、高密度・大強度 X 線の利用が不可欠であった。超高压下での放射光 X 線回折(BL10XU)またはメスbauer一分光(或は核共鳴散乱、BL09XU 又は BL11XU)を行う際の高密度 X 線ビームを発生させるために、光硬化性樹脂製一積層型 X 線屈折レンズを使用した集光光学系を開発した。

平成 19 年度は既に BL10XU に装備されている積層型 X 線屈折レンズ(XCRL)集光システムを利用して、今後の導入に向けた技術検討を実施した。XCRL は凹型放物面形状をした単体のレンズを多数枚直列に並べて屈折率を調整する機能(焦点距離と X 線波長に応じて調整する)を持ち、非常に屈折率の低い X 線に対する光学素子として実現され、先端科学技術的に見てもユニークなものであった。BL10XU に装備された同システムは二種類の放物面型 X 線屈折レンズを直線的に配置したもので、前段の 2 mmφ 口径のグラッシーカーボン(GC)製レンズによって X 線ビームを平行化し、後段の 150



図III.2.3-(80) BL10XUのCRL-X線集光光学システムを用いて得られた試料位置でのビーム形状。

$\mu\text{m}\phi$  口径の熱硬化性樹脂(SU8)製の精密レンズによって集光する原理を持つ。SU8 レンズは LIGA 法による微細加工技術によって整形されたもので、ドイツの ANKA 社から導入された。また、GC レンズはそれ単独でも  $100\mu\text{m}$  径程度の集光が可能で、同程度のサイズの試料(発生圧力が数 GPa 程度)からの強い回折線シグナルを測定する実験に使用した。

平成 19 年度の検討において我々は、図III.2.3-(80)に示すような半値幅  $7\mu\text{m}$ (垂直方向) $\times 10\mu\text{m}$ (水平方向)をビーム径とする X 線ビームの形成に成功し、そのひとつの性能を示す例として 27 GPa まで加圧された  $50\mu\text{m}$  径の高圧試料室内の金属水素化物試料と固体水素媒体が明瞭に分離された X 線回折像を取得することができた。

平成 20 年度においては、実際に金属水素化物に対する放射光 X 線回折(BL10XU)またはメスバウアー分光(或は核共鳴散乱, BL09XU 又は BL11XU)測定実験で使用するため、専用の光硬化性樹脂製一積層型 X 線屈折レンズ(XCRL)を設計・導入した(同開発項目実施の原子力機構との共同開発)。本 XCRL はフォトリソに利用される SU8 光硬化性樹脂を材料として、放射光を利用した大深度超微細加工技術(LIGA 法)によって整形されるもので、ドイツのカールスルーエ放射光研究所 ANKA 社から購入・取得したものである。XCRL の仕様は、平成 19 年度の技術検討の結果に基づき仕様決定された。放射光を利用した高水素雰囲気下における水素吸蔵物質や高密度状態金属水素化物の高圧その場観察実験が実施するために、水素吸蔵物質の X 線回折およびメスバウアー分光測定で使用する X 線エネルギー、焦点距離及び開口径に適したレンズ配列を計算した設計となった。

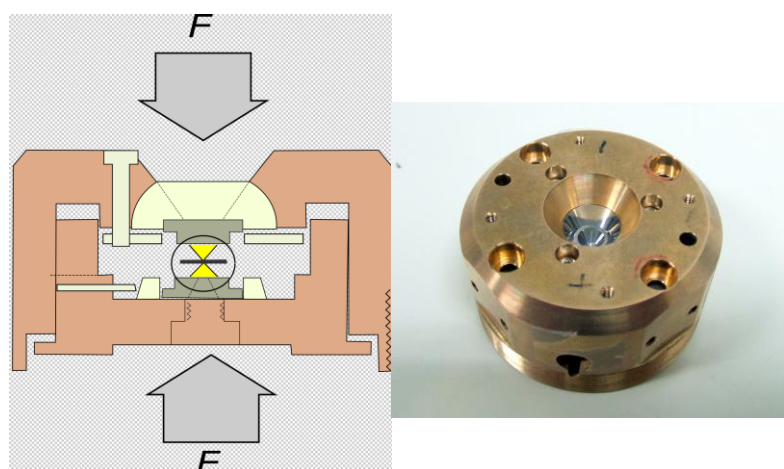
実験室の X 線発生装置に比べ放射光施設で利用できる X 線は、高輝度・高指向性な X 線であり、より小さいサイズの試料から、精密な回折データを取得することができることが特徴である。本件での XCRL を用いた X 線光学系の開発によって、

10  $\mu\text{m}$  程度までの微小サイズ試料から、高精度・高分解能の回折強度データや分光データが短時間で取得する技術が確立された。さらに、集光された 10  $\mu\text{m}$  の微小 X 線ビームにより、金属水素化物試料への X 線照射位置が自由に選択できるという別の利点もある。微小ビームによってもたらされる X 線照射位置の自由度の高さは、水素吸蔵量が不均一な試料や微小な単結晶などからのデータを収集する場合にも非常に有効に活用される。以上、放射光を利用した水素吸蔵物質の構造物性・電子物性研究を展開するための基盤測定技術として、金属水素化物の高圧実験研究が加速させることができた。

#### 2.3.3.2.3 多重極限・複合物性測定用 DAC の開発

金属水素化物に対して多重極限・複合物性測定が可能なクライオスタット搭載用ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を新たに開発し、研究の精密化・効率化を実現した。平成 19 及び 20 年度の検討結果から、新たにレーザー加熱アニール試料調整法に対応する形状であること、及び原子力機構や大阪大学(「2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高压環境下の電氣的・磁氣的研究」実施機関)に整備されている水素液化充填装置に装着可能な形状とすることを仕様追加した。平成 21 年度においては、DAC に関して、低温高压 X 線回折実験及びメスバウアー分光測定で使用するために必要な開口角を確保し、BeCu 合金をボディー素材とすること、クライオスタットに装着するためのガス駆動式圧力制御(メンブレン駆動機構)を採用し且つレーザー加熱アニール試料合成法に対応するために対称型形状( $\phi 48\text{ mm} \times$ 高さ 30 mm の円筒形状)とすること、原子力機構や大阪大学に整備されている水素液化充填装置に装着可能な形状とすることを確定仕様として作製した(図Ⅲ.2.3.-(81)参照)。本 DAC は 3 台製作され、平成 21 年度より 2.3.5.1 の実験でも使用された。

本 DAC は、試料への圧力印加実験だけでなく、合成した水素化物の保管や状態維持にも使用するため、このような研究の進捗に伴う追加導入が必要であった。また同時に、



図Ⅲ.2.3.-(81) 新規に作製した多重極限・複合物性測定用 DAC(内 1 台を撮影)。



本 DAC を「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」で開発・製作されたクライオスタット(平成 19 年度分)に搭載することを考慮したアタッチメントとして、DAC に直接装着する形式の熱電対とその配線部品等も作製・導入した。さらに水素液化充填装置への装着時に必要なアダプターも作製・導入した。本 DAC は、試料への圧力印加実験だけでなく、合成した水素化物の保管や状態維持にも使用するため、研究の進捗に伴う追加導入が必要であるため、平成 22 年度にはさらに 1 台を追加作製し、よって委託期間内に計 4 台の導入を行った。

平成 22 年度においては、同 DAC を用いた金属水素化物に関する高圧力下でのその場電気抵抗測定用の試料作製に必要な、極微小電極溶接システム (スポットウェルダ) の製作を行った。図 III.2.3.-(82) に示すように、導入したスポットウェルダは溶接電源であるパルス電圧発生部と、試料操作に関わる実体顕微鏡及びマイクロマニピュレータから構成される。導入後の調整として、電圧とパルス長を鉄試料に対して最適化を行い、微小試料に対して 4 本独立の電極を溶着することに成功した。

高圧力技術は、物質合成や新物質探索、物性測定の一手法として利用できる技術であり、物質の多様性を明らかにできるなど物性研究において重要な役割を担う実験手段となる。例えば、圧力実験では元素置換による新物質探索において生じる格子欠陥や不純物効果などの副次的効果を排除でき、体積をパラメータとして物理量の変化を調べることができるという特徴がある。新規開発設計した DAC を用いた高圧発生技術・電気抵抗測定技術と低温技術、2.3.3.2.1 および 2.3.3.2.2 で開発された要素技術を組み合わせることにより、高圧下でより精密な物性測定が可能となるシステムが構築された。本測定システムの汎用性の高さすれば、2.3.3.2.5 に示すような GPa 領域の多重極限環境における高密度水素化物や高水素雰囲気下での水素吸蔵物質についての物性研究だけではなく、燃料電池で実用化される MPa 領域や常圧/高温・低温領域での基礎評価のその場測定に

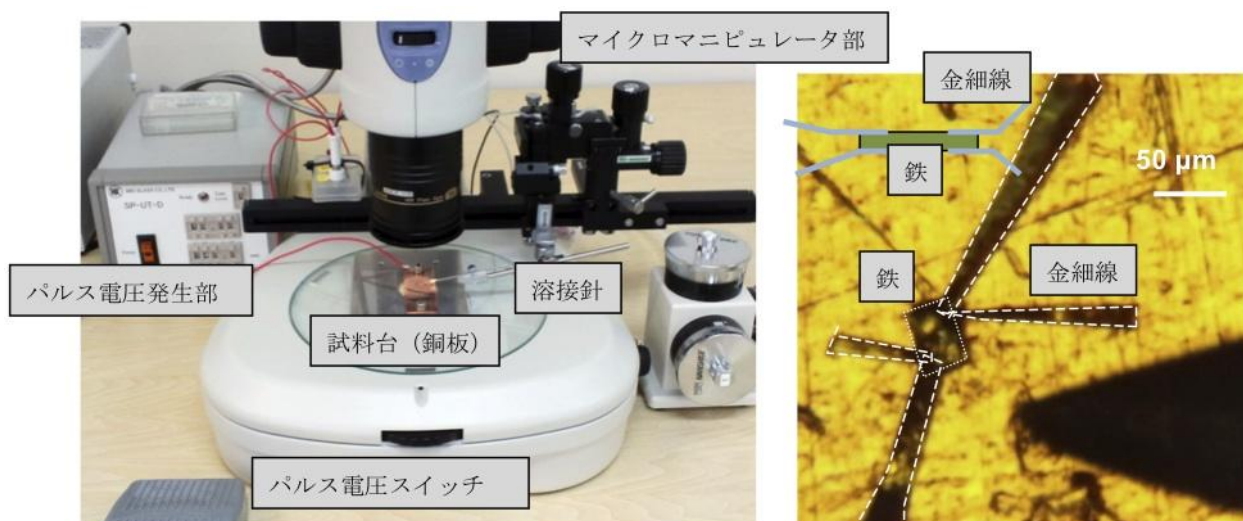


図 III.2.3.-(82) スポットウェルダー全景、右：溶接後の試料及び電極。右下は溶接針のシルエット。

においても非常に有効に活用・展開でき、物質設計を支援する有益な情報の提供が可能になることが期待される。

#### 2.3.3.2.4 金属水素化物の磁性研究或いは高圧分光測定法及びX線回折測定法の海外調査

海外の先端的・競合的な金属水素化物の磁性研究或いは放射光を利用した高圧分光測定法及びX線回折測定に関する情報調査のため、必要な国際会議への出席、及び海外研究施設の訪問を実施した。平成 20 年度は、(財)高輝度光科学研究センターが主体で実施した研究成果の発表として、MH2008 国際会議(6 月、アイスランド、レイキャビック市)に参加し 2 件の研究発表を行い、また日本国内で開催された国際会議として、第 21 回国際結晶学連合(IUCr、8 月、大阪)に参加し 1 件の研究発表を行った。特に IUCr においては、高圧下における金属水素化物や水素化合物に関して、X 線回折だけでなく、近赤外吸収分光や電気伝導測定、中性子回折など様々な手法による世界的・精力的な実験的研究の展開と、多面的に物性研究を実施する必要性が認識された。多重極限環境下におけるその場 X 線観察システムを利用した水素貯蔵材料の結晶構造や電子構造測定に向けた情報を取得した。

平成 21 年度は、高圧力科学に関する国際会議(International Conference on High Pressure Science and Technology: AIRAPT (8 月、東京))において 1 件の口頭発表、欧州での高圧力物質科学に関する国際会議(4<sup>th</sup> European High Pressure Research Group meeting (9 月、フランス、パリ市))に参加し 2 件の研究発表とそれに関連したエジンバラ大学高圧研究センター(英国)の訪問を行った。なお海外への調査ではないが、NEDO の後援による日本原子力研究開発機構が主催した国際ワークショップ(5<sup>th</sup> JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research –Material Science on Metal Hydride-) に参加して 2 件の研究発表を行った。これら海外調査において、遷移金属水素化物の磁氣的性質と電子構造における水素の役割に関して議論を行った。また水素化物に関する研究の動向としては、特に高圧研究では、実験的手法のみならず、例えば超伝導発現予測がされるなど、第一原理計算による理論的手法も展開されており、水素化物の物性発現の解明や水素吸蔵メカニズムを理解する上で、実験と理論の共同研究が重要となると認識された。

平成 22 年度は、高圧科学のゴードン学術会議 (GRC : 6 月、米国) での 1 件の研究発表とそれに関連したハーバード大学への訪問、金属水素化物に関する国際会議 (MH2010 : 7 月、モスクワ) において 1 件の研究発表、欧州での高圧力物質科学に関する国際会議(European High Pressure Research Group meeting 2010 : 7 月、ウプサラ/スウェーデン)に参加し 1 件の研究発表と関連したヘルシンキ工科大学への訪問、カリフォルニア大学物質科学研究所で行われた国際会議 (Kick-off conference on Pressure-effect : 8 月、サンタバーバラ、米国) に参加し 1 件の研究発表、とそれに関連したワシントン州立大学への訪問・調査を行った。遷移金属水素化物の結晶構造と磁性、水素吸蔵量に関する有用な情報を得ることができ、金属と水素の相互作用を構造物性と電子物性の両面から明らかにすることの重要性を認識した。また、各訪問先研究機関での高密度水素媒体の

取り扱い技術や高圧下でのその場物性測定技術に関する情報を得て、本受託研究遂行に  
応用可能か検討する事が出来た。

平成 23 年度は、米国での極限条件下での物質科学に関する国際会議(Study of Matters  
under Extreme Conditions (SMEC) 2011 : 3-4 月、マイアミ)に参加して 2 件の研究発表を  
行い、同 8 月には第 22 回国際結晶学連合(IUCr : マドリード、スペイン)に参加し 1 件  
の研究発表を行った。SMEC においては、金属水素化物に関する特別セッションが企画  
され、成果発表を行って討論した。また、IUCr では、高圧水素化物を研究する海外の  
専門家との議論を通じて、高圧力下での金属水素化物の吸蔵水素量の推定方法に関する  
データの解釈や実験技術の有益な情報を収集することができた。

本海外動向調査では、高密度金属水素化物に関連する幅広い研究分野でのグロー  
バルな研究者との学術的・技術的な議論や交流を通じて、成果研究の公開とともに、  
技術的課題の解決や新たな情報の発見・蓄積を図ることができた。本受託研究・開  
発を推進・展開する上で具体的な目標設定と測定技術構築に対して非常に有益かつ  
効果的であった。

#### 2.3.3.2.5 精密 X 線回折法による水素化物の結晶構造の研究

2.3.3.2.1 から 2.3.3.2.3 で行った実験装置・手法を用いて、それらと平行して金属水  
素化物に関する精密構造解析の実施と、開発項目「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振  
動状態の研究」にて原子力機構が実施している高圧下での磁気構造解析について共同或  
いは相補利用的な研究を行った。研究対象物質は、純鉄及び鉄原子を含む合金から出発  
する水素貯蔵物質( $\text{FeH}_x$ 、 $\text{RFe}_2\text{H}_x$ ,  $\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}, \dots$ )、及び超高圧力によって初めて実現され  
る金属水素化物(難水素化金属)とした。これらに対して放射光高圧 X 線回折構造解析に  
よる骨格金属原子の格子内配列の精密観測を行うことによって、 $\text{FeH}_x$ 、 $\text{RFe}_2\text{H}_x$  の局所的  
な電子状態ならびに振動状態との相関、およびこれらの状態が水素貯蔵に及ぼす影響、  
難水素化金属と通常水素化金属の構造・物性の相違性に関する知見を得ることを目標と  
した。以下、物質科学的視点に立ち、高性能材料に関する要素技術の開発および評価測  
定手法の確立を念頭において取り組んできた金属-水素システムおよび金属水素化物の  
物性研究内容・成果をまとめ、最後に材料開発への提言を記述する。

金属水素化物 Fe-H 系に関して既に(平成 19 年度、委託業務開始以前)室温下での  
約 80 GPa までの高圧 X 線回折実験を実施しており、体積圧縮曲線等のデータから  
2 段階の圧縮異常或は同系構造相転移の存在やその転移圧についての知見を得てい  
る(Hirao et al., 2004)。またこの同系構造相転移に関しては競合する研究者による分  
光実験(核共鳴散乱)から、磁性に強く関わる現象であることが指摘されたが(Mao et  
al., 2004)、彼らが行った実験及び解析法ではその磁性状態まで定量的な説明に至ら  
なかった。平成 19 年度においては、我々は、この Fe-H 系の高圧構造物性の総合的  
解明へと発展させて行くために、「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」  
研究課題実施班と協力して精度が良く情報量の多い放射光高圧分光測定実験を行  
い、放射光高圧分光測定のための DAC を準備するとともに、赤外線レーザー照射

によって鉄水素化物の結晶内歪みや積層不整を緩和するための試料アニールの試験実験を行った。また、2.3.3.2.2 で開発した X 線集光光学系を用いることによって今まで得られなかった精密結晶構造解析を実施するのに十分な詳細な X 線回折プロファイルの取得に成功した。構築されたシステムを利用することにより、燃料電池材料のような粉末材料について、高圧力領域での高温または低温で精密な結晶構造や相転移、化学反応、材料合成プロセスをその場観察で調べ、粉末材料の構造を精密化することにより、材料の構造と物性の関係に基づいて、材料の開発や使用条件を最適化するなどの評価測定に活用することが可能となった。

平成 20 年度においては、メスバウアー分光と X 線回折による高圧下での Fe-H 系の磁性と構造相関、及び水素化に関わる相平衡の研究、高圧下で生成される  $\text{PtH}_x$  の構造解析、その他に H イオンの基本特性を知るために LiH 結晶の圧縮特性の研究等を実施した。

・高圧下での Fe-H 系の磁性と構造相関

Fe-H 系については、過去に室温下での約 80 GPa までの高圧 X 線回折実験が実施されており、3.5 GPa において bcc 構造の Fe に水素が侵入し dhcp 構造の金属水素化物  $\text{FeH}_x(x \sim 1)$  へ相変態し、体積圧縮曲線の観察から高圧下での異常、或は同系構造相転移の存在を示す結果が得られていた(Hirao et al., 2004)。また、他の研究グループは分光実験(核共鳴前方散乱法)により圧縮異常領域での磁性変化を観測していた(Mao et al., 2004)が、その測定精度及び解析ではその磁性状態の十分な説明がなされていなかった。原子力機構グループと協力し、この dhcp- $\text{FeH}_x(x \sim 1)$  に対して、より精度が良く情報量の多い放射光メスバウアー分光測定を行った。その結果、圧力 27 GPa 付近での強磁性-常磁性転移及び磁気モーメントの消失を見出し、X 線回折実験で観測されていた圧縮異常が磁性転移に強く関連していることが直接的に示された(図 III.2.3.-(83))とともに、dhcp- $\text{FeH}_x$  の体積膨張と磁性の関連を水素原子侵入効果と磁気体積効果から議論することが可能となった。

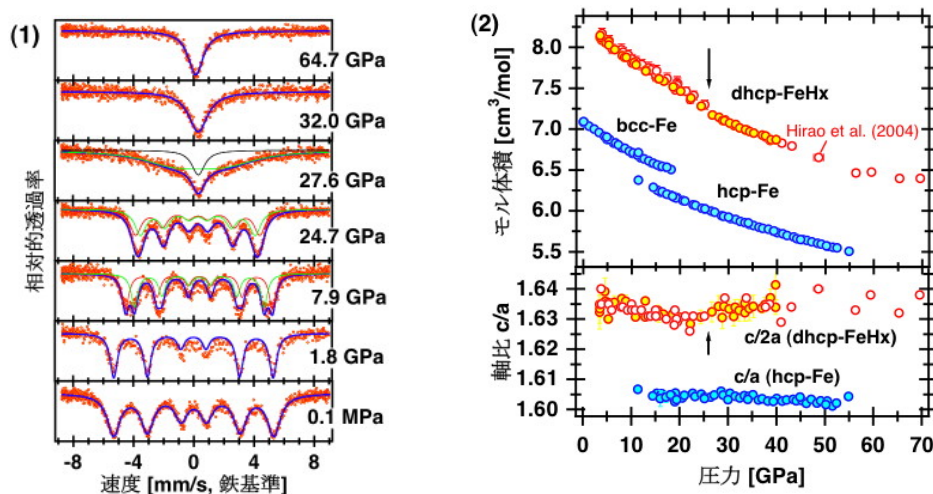
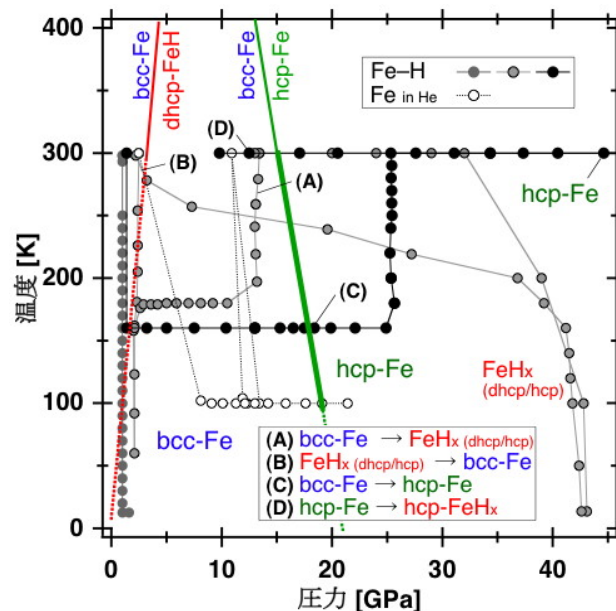


図 III.2.3.-(83) 高圧下での dhcp- $\text{FeH}_x$  のメスバウアースペクトルの変化(1)と圧縮曲線との対応(2)。



また、SPring-8 への一般研究課題申請を行って BL10XU おける低温・高圧 X 線回折実験のビームタイムを獲得し、高密度水素中での Fe の水素化とその相平衡関係の観察実験を行った (図Ⅲ.2.3.-(84))。これまで  $\text{FeH}_x$  に関して数百度にあがる高温領域における相平衡状態の研究は行われているが、特に低温領域での研究報告は全く存在しない。本実験の結果、室温において 3.5 GPa で水素化する Fe は、低温下(180 K 以下)での加圧では水素化しないまま 20 GPa 付近において hcp 構造へ結晶構造相転移する(図Ⅲ.2.3.-(84)中の経路 C)こと、室温に戻した後脱圧中、13 GPa 付近で水素化する(図Ⅲ.2.3.-(84)中の経路 D)ことを新たに見出した。ここで得られた鉄水素化物は、従来理論でのみ予想されていた hcp 構造をとる  $\text{FeH}_x$  であり、この研究によりその存在が初めて実験的に実証することができた。そのモル体積は dhcp- $\text{FeH}_x$  に匹敵し、その体積膨張から水素原子(或いはプロトン)が八面体サイトを占有する組成  $x \sim 1$  の水素化物であると考えられた。以降、実験的に初めて合成に成功した hcp- $\text{FeH}_x$  についても高圧下での構造状態の観察と磁性状態の測定を実施し、高密度状態における Fe と格子間水素との相互作用、電子・磁気状態との構造相関の解明へと進展させることが可能となった。



図Ⅲ.2.3.-(84)  $\text{FeH}_x$  の低温高圧領域における相状態図。実験で行った温度・圧力履歴を示す。

・ 高圧下で生成される  $\text{PtH}_x$  の構造解析

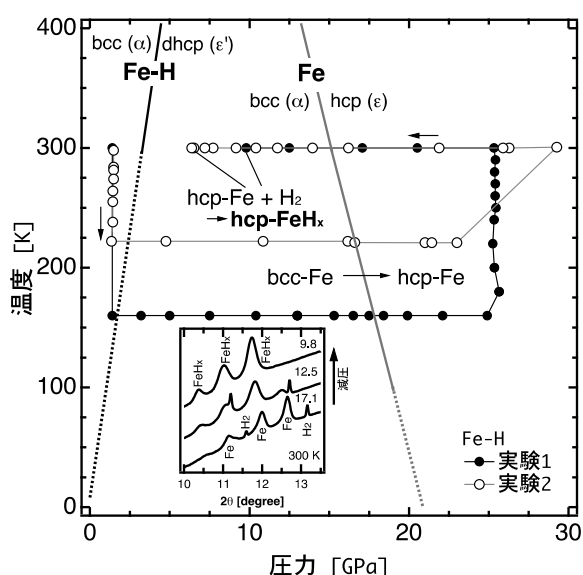
$\text{PtH}_x$  は従来水素化を行わない金属として取り扱われてきたが、平成 19 年度に我々は初めてその合成に成功し、平成 20 年度において我々はその構造決定を行なった。高圧 X 線回折実験からの精密構造解析により、27 GPa 付近で生成される  $\text{PtH}_x$  は hcp 構造であり、その体積膨張から Pt と H の割合が 1:1 であること、また少量ではあるが Pt が水素化する際に斜方晶(空間群  $Cmmm$ )相が形成されることが明らかになった (論文投稿中)。今回の結果は、この  $\text{PtH}_x$  の高圧合成は上述 hcp- $\text{FeH}_x$

の生成と同様に、超高压力技術が新奇水素化物の合成に有力で多くの可能性を有することを示すことができた。一方、Ptの構造(化学的)安定性はこれまで認識されていたものとは大きく異なり、超高压力実験で圧力マーカーや電極、熱電対として使用されてきたPtが、高密度水素雰囲気では利用できない実験的側面を提出する結果となった。

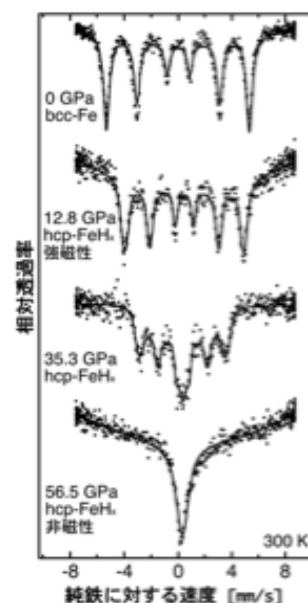
平成21年度においては、 $\text{FeH}_x$ 系の研究について、これまで未知であった低温・高压領域での構造相平衡図の作成と各相に関する構造安定性・圧縮特性、及び電子物性(磁性)と構造相関の研究を実施した。その結果、単相化したhcp相の高压下での磁性変化と構造相関に関する新たな知見を得ることに成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。また金属水素化物の結晶構造制御法として、新たにレーザー加熱による高温高压合成と急冷回収実験を行い、fcc- $\text{FeH}_x$ の構造固定化に成功した。さらに微小 $\text{Fe}(\text{FeH}_x)$ 試料に対する電極の接続手法を開発・確立し、高密度水素内且つ低温・高压条件下での電気抵抗と結晶構造変化のその場観察測定を開始した。同位体効果の観察として重水素置換した $\text{FeD}_x$ 系に関する低温高压X線回折実験も実施した。また、 $\text{EuH}_x$ 系や $\text{GdFe}_2\text{H}_x$ 系に対する高压X線回折実験を開始し、そこで発見した新結晶構造相転移に関する知見を得ることが出来た。以下に、詳細を記述する。

#### ・hcp- $\text{FeH}_x$ の結晶構造と磁性の圧力効果の観察

平成20年度、高密度水素中での純鉄Feの水素化と相平衡関係のその場低温高压X線観察実験を実施した際、我々は理論的に予想されていたhcp構造を持つ鉄水素化物 $\text{FeH}_x$ を発見した。平成21年度は、同hcp- $\text{FeH}_x$ の生成条件を検証・確立し(図III.2.3.-(85))、同条件で合成された鉄水素化物の構造と物性および水素と鉄の相互作用を解明するため、より広い圧力範囲での放射光X線回折実験および放射光メスbauer分光測定を行っ



図III.2.3.-(85) hcp- $\text{FeH}_x$ の出現と低温領域での相図。

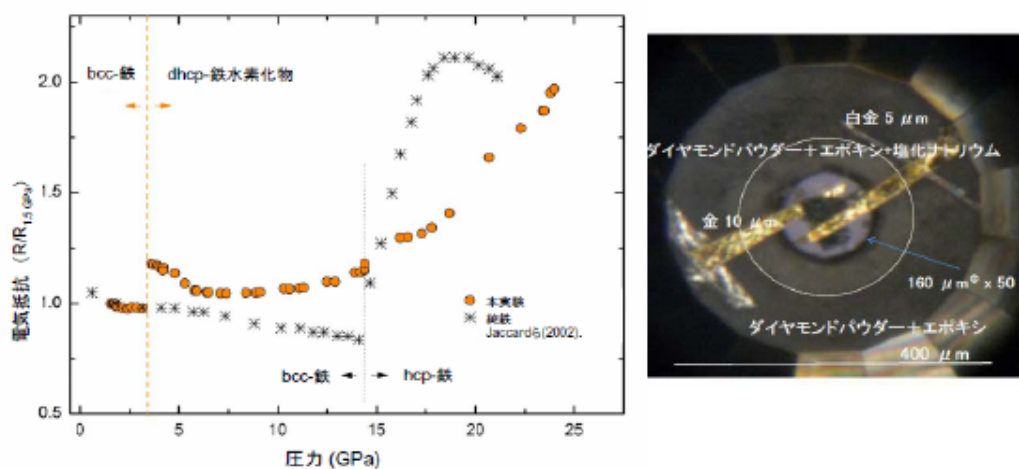


図III.2.3.-(86) hcp- $\text{FeH}_x$ の高压メスbauer分光スペクトル。

た。その結果、合成された hcp-FeH<sub>x</sub> は、dhcp-FeH<sub>x</sub> と同様に強磁性であることが明らかになった(図Ⅲ.2.3.-(86)の上から2段目の図)。hcp の鉄格子中に水素が吸蔵されて格子が膨張された結果、強磁性が発現したと考えられる。つまり、電子構造的には、格子膨張に伴い Fe-3d バンドが狭くなり、バンド構造がスピン分裂したと解釈された。これまで強磁性を示す hcp 構造の鉄および鉄系合金は発見されておらず、本測定結果は新発見にあたる。さらに高圧力下では hcp 構造は 51 GPa まで安定であったが、加圧につれ強磁性から非磁性へと磁性転移し、56.5 GPa では完全に非磁性状態へと変化する様子が観測された(図Ⅲ.2.3.-(86)の最下図)。この磁気転移は、圧力増加に伴い Fe-3d バンドが広がり、フェルミレベルの状態密度が減少したことが原因と考えられた。本研究によって、未解明であった強磁性発現機構の解明に役立っただけでなく、水素吸蔵と高圧力を利用することで原子間距離を変化させ、磁性の発現・消滅を制御できる可能性を示唆することができた。

・ dhcp-FeH<sub>x</sub> の電気抵抗その場観察

金属水素化物に対して高圧力下で誘起される物性を利用することによって、水素貯蔵・放出特性の外的制御の可能性が考えられる。鉄水素化物 FeH<sub>x</sub> に関しては磁氣的性質・結晶構造の圧力応答を観測してきたが、平成 21 年度からはさらに電氣的性質に着目して、X 線回折と電気抵抗の同時測定を開始した。金属電極を溶接した極小試料(φ50 μm × 長さ 10 μm 程度)を高圧水素流体中に封入し、高圧力下で直接電気抵抗測定するという技術開発の大きな進捗により、本年度初めて鉄水素化物の高圧力下における電気抵抗測定に成功した。同時に実施した X 線回折との測定データと照らし合わせた結果、鉄の水素化により起こる結晶構造相転移と同時に、電気抵抗が増大することが明らかとなった(図Ⅲ.2.3.-(87))。また、水素化した鉄は金属的な電気抵抗特性を示し、圧力 27 GPa 以下、温度 10 K 以上の温度圧力範囲では未だ超伝導転移を起こさないことを明らかにした。電気抵抗の温度依存性を解析した結果、25 GPa 以下で鉄水素化物は強磁性金属に特徴的な振る舞いをするが、それ以上の圧力でその特徴が失われることが示された。



図Ⅲ.2.3.-(87) FeH<sub>x</sub> の電気抵抗の圧力依存性(左)と DAC 中の試料セットアップ(右)。



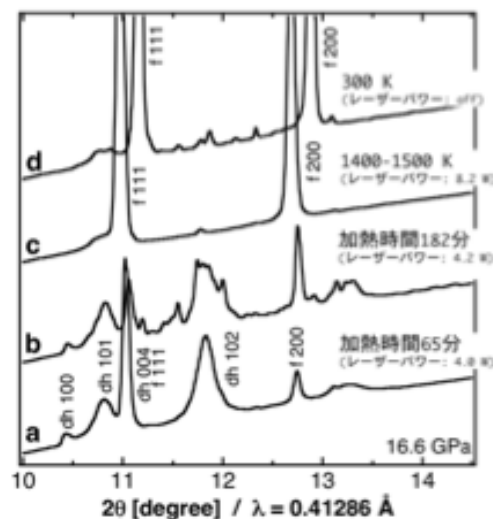
これは先行する鉄水素化物のメスバウアー分光測定の結果（長距離磁気秩序の消失）と良い一致を示すものであった。

・  $\text{FeH}_x$  の fcc 結晶相の固定化の観察

鉄水素化物の構造・電子状態の系統的な理解を得るために、高温高压条件下で出現する鉄水素化物の fcc 相に関して水素化と構造・物性の研究を開始した。従来実験的困難さから高温高压条件下での実験は非常に限られており、fcc 相に関する物性情報は皆無であった。我々はまず始めに赤外線レーザーによる fcc- $\text{FeH}_x$  の加熱合成を試み、構造固定化(温度凍結)が可能かどうかを検証した。その結果、17 GPa、1500 K で合成された fcc- $\text{FeH}_x$  は室温まで温度凍結できることが明らかになった(図Ⅲ.2.3.-(88)中の d)。このようにして得られた fcc- $\text{FeH}_x$  試料は室温条件で保管、運搬が可能となり、別ビームラインでのメスバウアー測定（「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」(原子力機構 2.3.3.1)）や XMCD 測定（「2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究」(広島大)）等が実施された。また fcc- $\text{FeH}_x$  合成実験の際、dhcp-fcc 相転移が積層無秩序過程を通して進行することを示唆する観測結果が得られた(図Ⅲ.2.3.-(88)中の b)。

・  $\text{FeD}_x$  の圧力効果

同位体効果が、金属水素化物中での金属原子と水素の相互作用、水素(重水素)の移動度、振動状態、電子-格子相互作用等として物性に变化を与える可能性を検証した。DAC 内で鉄重水素化物( $\text{FeD}_x$ )を合成し、高压力下 X 線回折測定とメスバウアー分光測定を実施した。X 線回折測定から、 $\text{FeD}_x$  も  $\text{FeH}_x$  と同じ水素圧力で水素化に伴う構造相転移 (bcc  $\rightarrow$  dhcp) を起こすことが明らかになった。一方、メスバウアー分光測定においては、dhcp- $\text{FeH}_x$  の結果との相違点が観測され、圧力によって誘起される磁気秩序の変化に同位体効果が存在する可能性が示唆された。



図Ⅲ.2.3.-(88) レーザー加熱中の  $\text{FeH}_x$  の X 線回折。dhcp から fcc 構造への相転移。

・  $\text{EuH}_{2-3}$  の圧力効果

希土類金属は多量の水素を吸蔵する材料として注目され、その物性が幅広い圧力領域

で研究されてきたが、ユーロピウム水素化物( $\text{EuH}_x$ )に関しては、高い化学反応性(酸化・水素化・水酸化)のために高水素圧中での物性研究の成功例はほとんど無かった。希土類金属と水素の相互作用を系統的に解明する上で  $\text{EuH}_x$  の高水素圧中での水素吸蔵と結晶構造状態の関係を調べることは重要である。加えて、Eu の圧力誘起価数転移 (+2 価  $\rightarrow$  +3 価) に伴う水素吸蔵量の増大が期待され、水素吸蔵材料設計の観点からも興味を持たれた。

高水素圧中での結晶構造相転移を観測するために、DAC に液体水素と  $\text{EuH}_2$  試料を封入して、高圧力下 X 線回折測定を行った。また、比較実験として、 $\text{EuH}_2$  を液体ヘリウムとともに DAC に封入して、同様の高圧力下 X 線回折測定を行った。その結果、水素媒体中の  $\text{EuH}_2$  は印加圧力の増大に伴って、7~10 GPa の狭い圧力範囲内で orthorhombic (PbCl<sub>2</sub>-type)  $\rightarrow$  hexagonal (Ni<sub>2</sub>In-type)  $\rightarrow$  tetragonal (fct)  $\rightarrow$  擬似 cubic (fcc) の順で構造相転移することが観測された。一方、ヘリウム媒体中の  $\text{EuH}_2$  は 7 GPa において orthorhombic (PbCl<sub>2</sub>-type)  $\rightarrow$  hexagonal (Ni<sub>2</sub>In-type) への構造相転移を起こすが、25 GPa まで hexagonal 相が維持されることがわかった。これらの結晶構造相転移と単位格子体積の比較から、水素媒体中で加圧された  $\text{EuH}_2$  は 7 GPa 以上で水素吸蔵量が増大し、 $\text{EuH}_x$  ( $x \geq 2$ ) が形成されたことを示唆する結果が得られた。

・その他、 $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  系等

ラーベス相  $\text{GdFe}_2$  合金は 100 GPa を超える超高圧力領域においても磁性が保持されることが最近のメスバウアー分光測定で明らかになってきた。これは、希土類元素の 4f 局在電子は圧力の影響を受け難く、その電子が担う磁気モーメントが磁気特性に強い影響を及ぼしているためと考えられている。一方  $\text{GdFe}_2$  合金を水素化させた場合、鉄-希土類原子間の  $d(\text{Fe-Gd})$  磁気相互作用が変化するため、低圧力下で磁性を失うことが明らかになってきている(「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」(原子力機構 2.3.3.1))。そこで、結晶構造の安定性を調べるため、結晶質水素化物 c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  および水素誘起アモルファス水素化物 a- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  について、それぞれ 30.8 GPa まで X 線回折実験を実施した。その結果、結晶質 c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  水素化物に関して、圧力誘起構造相転移が確認された。常圧では C15 (cubic) 構造を取っていたが、加圧に伴って回折イメージに明瞭な変化が現れた。c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  は常圧下で強磁性であるが、高圧下では非磁性になることがメスバウアー分光測定によりわかっており、それに構造も対応して変化しているものと推測された。さらに圧力 15-20 GPa 付近まで加圧すると新たな回折ピークが出現し、30 GPa では C15 とは明らかに異なる回折パターンに変化した。また常圧まで減圧すると、C15 構造に戻ることが確認された。アモルファス a- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  水素化物の X 線回折パターンは常圧、0.8、3.5、7.6 GPa の 4 点で取得されたが、加圧に伴う原子間距離の減少以外の明確なパターン変化は観られなかった。但し、常圧から 3.5 GPa までの強度・圧縮変化と 3.5~7 GPa までのそれとを比較すると、後者はほとんど変化しないことがわかった。これまでのメスバウアー分光測定において、結晶質 c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  水素化物と同様に低圧領域 4 GPa 付近で強磁性-非磁性転移を起こすことが観測されていた。これらの結果から、磁性転移に伴い圧縮特性が変化したと考えることができた。

平成 22 年度においては、単相化した hcp 相と fcc 相の高圧下での磁性変化と構造相関に関する新たな知見を得ることに成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。また、微小  $\text{Fe}(\text{FeH}_x)$  試料に対する電極の接続手法を開発・確立し、高密度水素内且つ低温・高圧条件下での電気抵抗と結晶構造変化のその場観察測定に成功し、その圧力効果に関する研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。さらに、同位体効果の観察として重水素置換した  $\text{FeD}_x$  系に関する X 線回折と磁性観察の実験も系統的に実施した。また、 $\text{EuH}_x$  系や  $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  系に対する高圧 X 線回折実験から、そこで発見した新結晶構造相転移の構造決定に成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。以下に、詳細を記述する。

#### ・ $\text{FeH}_x$ の電気抵抗その場観察

鉄水素化物  $\text{FeH}_x$  に関しては磁氣的性質・結晶構造の圧力応答を観測してきた。平成 21 年度からはさらに電氣的性質に着目して、X 線回折と電気抵抗の同時測定を開始した。顕微鏡下での観察によると鉄水素化合物は、水素化に伴って%の体積膨張にも関わらず、水素化前後での膨張以外の形状変化は見られず、金属的光沢を保ったままであった。水素化金属としてどのような物性が生じるか（生じていないか）を確かめることは非常に興味深く、我々は dhcp- $\text{FeH}_x$  についての高水素圧力・低温環境下電気抵抗測定実験を開始した。この際、電気抵抗プローブ用電極としての金線（5  $\mu\text{m}$ ）を試料に溶着したが、試料のサイズが微小であることが制限となって、2 本の電極を溶接するにとどまった。正確な電気抵抗率の算出と温度依存性の評価には、4 本の電極を独立に試料に接続した測定法（4 端子法）が必須であった。そこで、平成 22 年度は、この点を解決することを目的に、新たにスポットウェルダー（微小点溶接機）の開発・導入を行った（2.3.3.2.3 参照）。試料作製においては、箔状の鉄試料に金細線を重ね、電圧発生部と接続し先端 20  $\mu\text{m}\phi$  まで鋭利に研磨された針と金属板の間にこれを挟む形で、電圧を加えて金細線と鉄試料を溶着する方法を確立し、4 本独立の電極（4 端子）を溶着することに成功した。この試料を水素圧力下で水素化して  $\text{FeH}_x$  を合成し、極低温領域までの電気伝導特性と磁気構造との関係を解明する実験が可能となった。

#### ・ $\text{FeD}_x$ の圧力効果

鉄—水素間の相互作用を解明する上で、重水素置換効果を観測することは、一つの有力な手段である。鉄水素化物における圧縮挙動と磁氣的性質に対する同位体置換効果を観察する。同位体効果が、金属水素化物中での金属原子と水素の相互作用、水素（重水素）の移動度、振動状態、電子-格子相互作用等として物性に与えることが考えられる。平成 22 年度においては引き続いて、鉄重水素化物に関する高圧 X 線回折とメスバウアー分光による磁性観察実験を実施した。

#### ・ dhcp- $\text{FeD}_x$ のメスバウアー分光測定

平成 21 年度に観測された、dhcp- $\text{FeH}(\text{D})_x$  の同位体効果の可能性を検証するために、メスバウアー分光測定の再実験を行った。その結果、22.2 GPa 付近まで内部磁場が次第に減少した後、28 GPa までの領域で急激に磁性が失われる様子が観測された。dhcp 水素化鉄の相転移過程は内部磁場の小さな 'cubic' サイトの鉄の内部磁場が低圧力側 (~20.1

GPa) で先に消失し、その後、少し圧力の高い (~28 GPa) 領域で‘hexagonal’サイトの内部磁場が減少する。dhcp-FeH<sub>x</sub> の場合 hexagonal サイトの磁性が先に消失することと比較して、圧力によって誘起される磁気秩序の変化に同位体効果が存在すると考えられた。

- ・ hcp-FeD<sub>x</sub> の合成と圧縮挙動

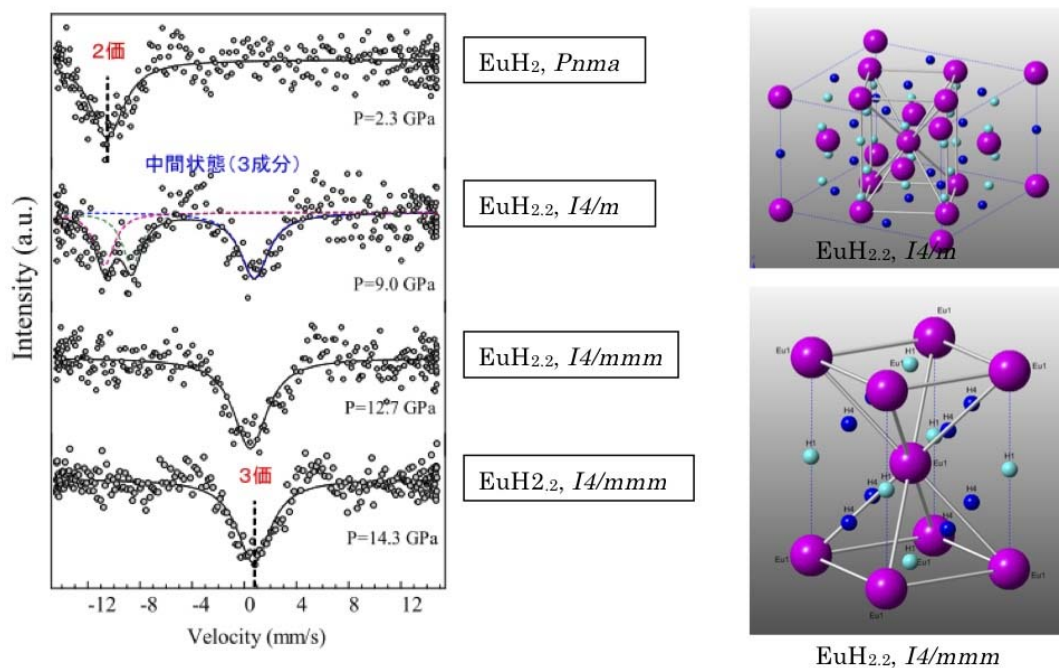
hcp-FeH<sub>x</sub> の合成と同じ温度圧力経路を経ることで、hcp 構造をもつ鉄重水素化物が合成出来ることを確認した。合成した hcp-FeD<sub>x</sub> について室温高圧力環境下で X 線回折測定とメスバウアー分光測定を実施したところ、hcp-FeH<sub>x</sub> との有意な相違は見られなかった。この点は dhcp-FeH(D)<sub>x</sub> の場合と異なることがわかった。結晶構造によって同位体効果の出方が異なっていることを示すと同時に、鉄水素化物の圧縮挙動と磁氣的性質が強く関係していることを示す結果であった。すでに得られているメスバウアー分光測定の結果においても、hcp-FeH<sub>x</sub> と hcp-FeD<sub>x</sub> の間では圧力下での磁性の変化に有意な相違が見られない一方で、dhcp-FeH<sub>x</sub> と dhcp-FeD<sub>x</sub> では磁性の圧力下での消失の様の違いが観測されており、上記の結果はこれらと対応したものであった。hcp-FeH<sub>x</sub> では水素原子の入るサイトが hexagonal-site の 1 種類である一方で、dhcp-FeH<sub>x</sub> では octahedral-site も含めて 2 種類存在する。水素の入るサイトごとに、同位体置換効果の有無が生じている可能性が考えられ、サイトごとで H と Fe 原子間の相互作用の様子が異なることが示唆された。

- ・ EuH<sub>2-3</sub> の圧力効果

平成 21 年度の研究において、水素、He 媒体それぞれの中で圧力を印加した EuH<sub>2</sub> について X 線回折測定を行い、EuH<sub>2</sub> 自体の圧力誘起結晶構造相転移に加えて、EuH<sub>2</sub> が約 8 GPa で周囲の水素と反応して、2 回の構造相転移を起こすことを発見した。引き続き平成 22 年度は、結晶構造と水素吸蔵量、メスバウアー分光測定による価数状態の解明、低温環境を用いた新結晶構造相の大気圧環境への取り出し実験を行った。

リートベルト解析と DFT 計算 (外部有識者 AIST との共同研究) により、構造相転移後の結晶構造は、8~9 GPa で *I4/m*、9 GPa 以上で *I4/mmm* であり、それぞれの相での H/Eu 比が 2.2±0.1 であることを明らかにした。この水素吸蔵量の増加は原子容膨張から推測される水素吸蔵量の増加とほぼ一致した。観測された結晶構造相転移が水素吸蔵量の増加によってもたらされたものであることが明らかになった。X 線回折測定と同条件下でメスバウアー分光測定を行い、EuH<sub>2</sub> で 2 価である Eu が、8 GPa で水素を反応して結晶構造相転移を起こした *I4/mmm* 相では 3 価に転移していることが明らかとなった。また、*I4/m* 相では中間価数状態が実現していることが観測された (2.3.3.1 原子力研究機構との共同研究) (図 III.2.3.-(89))。

以上の結果から、EuH<sub>2</sub> の *P6<sub>3</sub>/mmc* 構造が周囲の水素 (8 GPa) と反応を起こす (水素原子のユーロピウム水素化物中への侵入が起こる) と同時に、Eu 原子の価数転移が誘起され、*I4/m* 及び *I4/mmm* 相への結晶構造相転移が起こることが明らかとなった。この反応が起こった原因として、試料周囲にある水素の化学ポテンシャルの増大が水素原子の侵入を可能にしたこと、そして EuH<sub>2</sub> が *Pnma* から *P6<sub>3</sub>/mmc* 構造へ転移したことによってポテンシャル障壁が低下して水素原子の侵入が可能になったことが考えられた。3 価の Eu 原子は非磁性もしくは van Bleek 常磁性であると考えられる。今回観測された新



図III.2.3-(89) 左/EuH<sub>x</sub>の高圧下メスバウアースペクトル、右/EuH<sub>x</sub>-III相、IV相  
 紫：Eu原子、青：8面体サイトにあるH原子、水色：4面体サイトにあるH原子。  
 4面体サイトはランダムに占有されていると考えられる。

結晶構造相の形成には磁性も関与していると考えられた。

また、X線回折測定を行いながら、*I4/m*相の大気圧環境への取り出しの可能性を探索した。*I4/m*相は0°C以下の低温で1気圧環境まで取り出すことが出来ることを明らかにした。これまでH/Euが2を超えるユーロピウム水素化物は常圧環境下では得られていなかった。この結果は、中性子回折実験等で水素量の精確な同定、Eu原子のスピン状態の解明に用いることができ、高水素圧力の印加が新規水素化物の合成に有力なツールであることを示した。

平成23年度においては、前年度までの高圧下におけるX線回折測定・メスバウア一分光測定により、dhcp/hcp/fcc-FeHの合成とそれらの圧縮特性や高圧下での磁気特性を明らかにしてきた成果を発展させ、これまで実施してきた研究を系統的に統合するために以下の実験を実施した。鉄水素化物の高圧下における電気伝導特性、特に低温条件下での電気抵抗の温度依存性および超伝導転移の有無を明らかにするため、これまでに到達した35 GPaを超える高圧水素環境下でX線回折と電気抵抗の同時測定を行った。また、より実用材料に近い水素吸蔵材としてのラーベス(Laves)系合金RFe<sub>2</sub>の新規磁性材料、および軽量な材料として期待される軽アルカリ金属水素化物LiH<sub>x</sub>に関する高圧X線回折実験を行い、それらの水素吸蔵に伴う構造変化と構造・物性相関関係現象を調べた。ユーロピウム水素化物EuH<sub>x</sub>で観測された混合価数状態におけるEuH<sub>x</sub>の磁性、熱的価数揺動の可能性、高圧相における磁気転移の可能性を検証し、水素原子とEu原子間の相互作用を解明することを目的に、EuH<sub>x</sub>の高水素圧低温環境下におけるX線吸収と

XMCD 測定を行った。以下に、実施した各実験研究の結果を示す。

・ dhcp/hcp/fcc-FeH の圧縮特性や高圧下での磁気特性

平成 22 年度までに合成・固定化されてきた dhcp/hcp/fcc-FeH の圧縮特性(特に fcc-FeH) や高圧下での磁気特性について比較測定を行った。図 III.2.3.-(90) (a) は高圧 X 線回折実験によって得られたそれぞれの Fe-H 占有体積の圧縮曲線であり、dhcp や hcp に対して fcc-FeH の特に約 20 GPa 付近からの高い圧縮特性が観測された。一方、図 III.2.3.-(90) (b) には放射光メスバウアー分光測定によって得られたスペクトルを示すが、それらプロファイルの変化からそれぞれの非磁性相転移が fcc の場合 21 GPa、dhcp の場合 32 GPa、hcp の場合 56 GPa が完了している様子が観察された。fcc-FeH の磁性の消失する転移圧は圧縮曲線の変曲する圧力領域と奇妙に一致しており、fcc 構造と hcp 及び dhcp 構造間に存在する Fe と H 原子の空間的配置(対称性)即ち水素原子の入るサイトの違いがこのような強い磁性と結晶構造との相関関係を生じさせることがわかった。

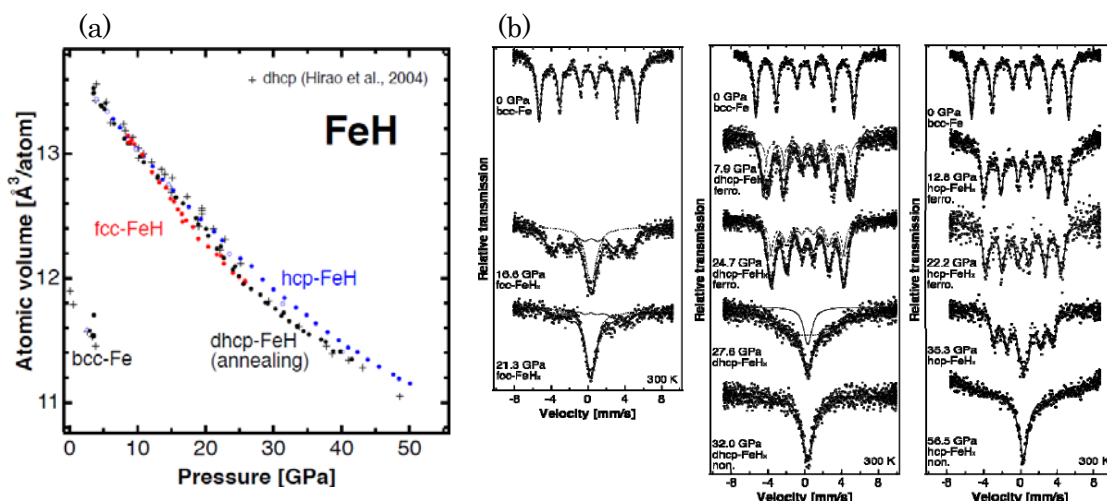


図 III.2.3.-(90) (a) fcc, dhcp, hcp-FeH の Fe-H 占有体積の圧縮曲線、(b) 左から fcc, dhcp, hcp-FeH の圧力に対する放射光メスバウアー分光スペクトル。

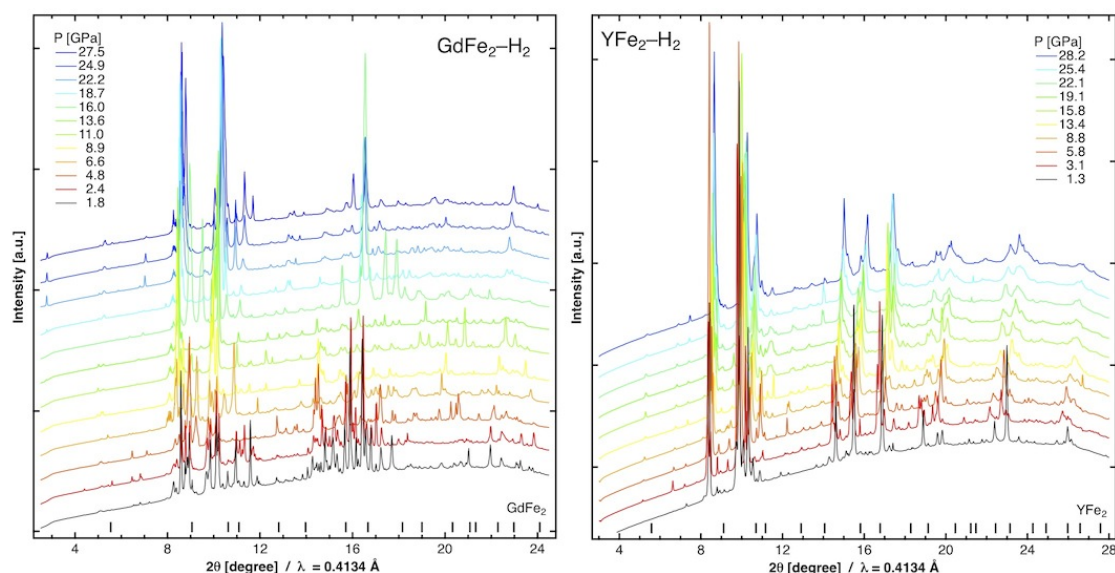
・ dhcp 相の鉄水素化物の X 線回折・電気抵抗同時測定

電極金線と箔状の鉄試料を溶接し、それを DAC 中に流体水素とともに封入して、加圧過程で X 線回折と電気抵抗のその場同時観測を行った(平成 22 年度までに確立した開発技術の適応)。3.5 GPa において dhcp-FeH が形成した際、電気抵抗は明白な増加を示し、加圧するとわずかに減少した。この電気抵抗の挙動は、これまでの測定結果と一致した。今回はじめて圧力 35 GPa における電気抵抗測定が実施された結果、その温度依存性は正の勾配であり、この圧力まで鉄水素化物が金属的な性質を保持していることが明らかになった。また 35 GPa で温度 30 K 以下において、電気抵抗が温度の五乗に従うことが確認された。これは強磁性から磁性消失への変化を反映したものと考えられる。さらに圧力 35 GPa, 4 K までの温度圧力条件では超伝導転移は観測されなかった。

・ GdFe<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系および YFe<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系の高圧その場 X 線回折実験



Laves 相合金( $\text{GdFe}_2$ ,  $\text{YFe}_2$ )を流体水素とともに DAC 中に封入し、高圧 X 線回折実験を実施した。 $\text{GdFe}_2$  と  $\text{YFe}_2$  はともに常温常圧下において Cubic 構造の C15 相であるが、水素封入後の高水素圧力 1.8 Ga, 1.3 GPa では、それと全く異なる回折パターンが観察された。その構造は非常に複雑であり、これまで知られている Laves 相合金の水素化物とは異なり、また体積膨張した構造であることが明らかになった(図Ⅲ.2.3.-(91))。これは、高圧下で  $\text{GdFe}_2$  および  $\text{YFe}_2$  ともに水素吸蔵し、水素化物を形成していることを示唆するもので、 $\text{GdFe}_2$  水素化物と  $\text{YFe}_2$  水素化物は異なる回折パターンを示しており、これはそれぞれ異なる結晶構造を有していることを提案することが出来た。また二つの試料に関して、圧力 30 GPa までの加圧過程において僅かながら回折パターンの変化が数回観測され、構造相転移していること示唆する結果が得られた。この結果、これまでメスバウアー分光測定から観測されている磁性の変化と回折パターンの圧力変化が、おおよそ対応していることが明らかになった。

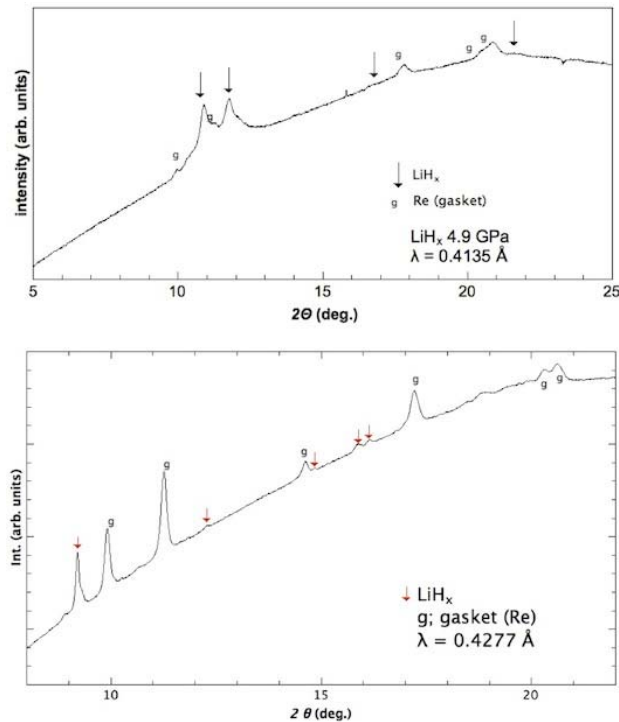


図Ⅲ.2.3.-(91)  $\text{GdFe}_2\text{-H}_2$  および  $\text{YFe}_2\text{-H}_2$  系の高圧 X 線回折パターン。数字は圧力値で、図下の棒は、それぞれ常圧下における  $\text{GdFe}_2, \text{YFe}_2$  の回折線位置を表している。

・高水素圧力環境下における軽アルカリ金属リチウム Li の X 線回折実験

DAC 中に金属リチウム Li と流体水素を封入し、圧力を増加させながら  $\text{Li-H}_2$  系の X 線回折測定を行った。その結果、二つ用意した  $\text{Li-H}_2$  系に関して、室温下でほぼ同じ圧力条件にもかかわらず、それぞれ全く異なる回折パターンが得られた(図Ⅲ.2.3.-(92))。双方の回折パターンとも Li の酸化物、水酸化物、窒化物のいずれにも該当せず、また従来知られている  $\text{LiH}$  にも当てはまらなかった。二つの試料では、試料合成(流体水素封入)の温度・圧力経路が異なる。したがって  $\text{LiH}_x$  合成の際の温度圧力条件により、形成される結晶構造(化学組成も含む)が異なることが考えられる。さらに試料を常圧付近まで減圧したが、回折パターンに変化はなく、高圧下で合成された水素化物が常圧近くまで安定に存在することがわかった。以上、新規 Li 水素化物が合成された可能性を示





図Ⅲ.2.3.-(92) 高水素圧力下で合成された  $\text{LiH}_x$  試料の X 線回折パターン。上図・下図でほぼ同じ圧力における異なる実験。矢印は  $\text{LiH}_x$  からの回折線を示している。

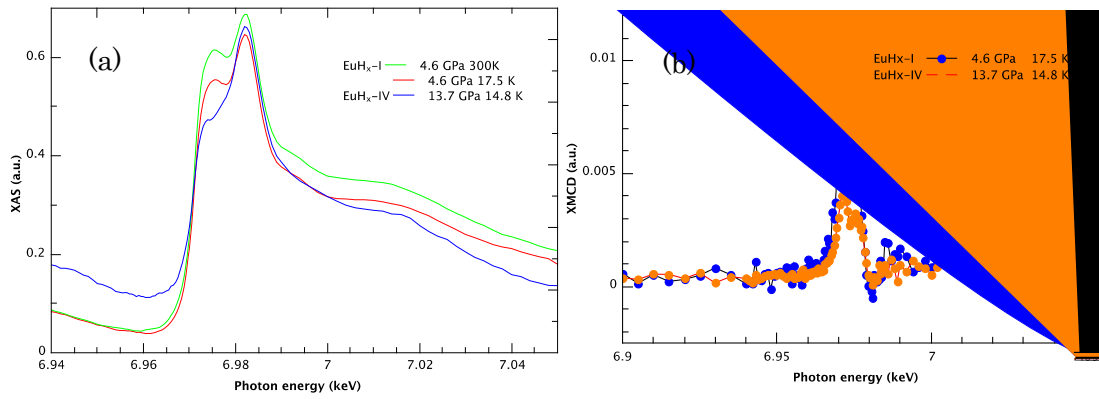
唆する結果が得られた。

・高水素圧力環境下における  $\text{EuH}_x$  の X 線吸収及び XMCD 測定実験

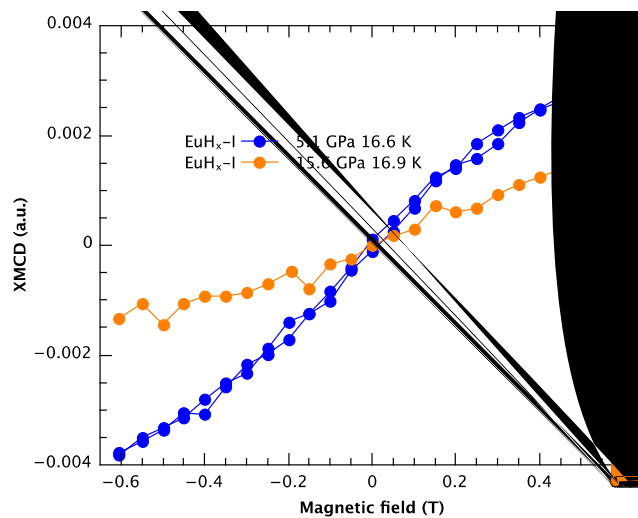
水素吸蔵量と磁性及び結晶構造の関係を明らかにするため、 $\text{EuH}_x$  の X 線吸収および XMCD 測定実験が実施された。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)に圧力媒体兼水素供給源としての流体水素と Eu 金属を封入して、 $\text{EuH}_2$  を合成した。試料は約  $5 \mu\text{m}$  の厚みの箔状である。流体水素の封入は大阪大学極限量子科学研究センターに設置された水素液化封入装置を用いて行った。図Ⅲ.2.3.-(93)に  $\text{EuH}_x$ -I 相(300 K、17.5 K)と  $\text{EuH}_x$ -IV 相(14.8 K)での Eu L3 吸収端 XAS スペクトルと XMCD スペクトルを示す。

$\text{EuH}_x$ -I 相と IV 相のスペクトルにはどちらも  $6.975 \text{ keV}$  のショルダーと  $6.982 \text{ keV}$  のピークが見られるので、両方の相において 2 価と 3 価の混合状態にあることが示唆された。IV 相における 2 価の残存はメスバウアー分光測定と異なる結果となった。スペクトルの形は低温でも変化は無く、価数混合状態は熱的価数揺動によるものではないと考えられた。一方、IV 相では 2 価の相対的な減少が観測された。なお、 $\text{EuH}_x$ -I、IV 相の双方において、XMCD スペクトルが観測された。 $\text{EuH}_x$ -IV 相では XMCD 強度が減少したがゼロにはならず、これは XAS スペクトルにおいて観測された、2 価の相対的な減少に対応する結果が得られた。

図Ⅲ.2.3.-(94)に  $\text{EuH}_x$ -I、IV 相の磁化曲線に対応する XMCD 強度の磁場変化を示す。I 相では  $0.6 \text{ T}$  付近において飽和がみられるが、IV 相では明らかな飽和はなく、I 相では



図III.2.3.-(93) EuH<sub>x</sub>-I 相(4.6 GPa, 300 K, 17.5 K)、IV 相(13.7 GPa, 14.8 K)の(a) Eu L<sub>3</sub> 吸収端 XAS、(b)XMCD スペクトル。



図III.2.3.-(94) EuH<sub>x</sub>-I, IV 相の XMCD 強度の磁場変化。

15 K 以下で強磁性であった EuH<sub>x</sub> が IV 相では常磁性に変化している可能性が示唆された。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発では、高性能水素貯蔵材料開発へ指針を提示することを最終目標とし、高圧力技術と他の機関では整備が不可能な放射光を利用した最先端その場観察測定手法を水素吸蔵物質、特に高密度金属水素化物の結晶構造や電子状態、磁氣的性質などの物性研究および新材料の創製・特性向上に適用し、材料の基礎物性や特性発現のメカニズム、水素貯蔵の基本原則など水素と材料の相互作用に関する実験的解明に取り組んできた。また、材料開発としての新材料探索と新しい原理の実証など基礎研究課題の解決に向けた研究も推進してきた。

まず、新規材料開発のキーテクノロジーとしての材料評価・観察技術の研究環境を整備するため、SPring-8 放射光の超高輝度性・高平行性といった世界一の光源性能を利用

した精密 X 線構造解析と同時物性測定技術を開発し、最先端のその場観察測定手法を確立した。この手法確立により、構造変化をその場観察および動的観察（時間的変化の観察）することが可能となり、いくつかの金属-水素システムにおいて、従来予想されなかった新たな知見が取得された。金属水素化物をはじめとする最先端の水素貯蔵材料開発研究を進展するひとつの基盤技術として、X 線構造解析と同時複合測定を組み合わせたその場観測技術をはじめ、放射光の優れた特性を活かした最先端解析技術を活用することにより、プロセス技術開発への発展的利用も期待できる。

高圧力技術を利用した高水素圧環境での実験は、高濃度水素化物も含め金属-水素系を全組成領域で系統的に調べることができる。また、物質の未知の性質にアクセスできるため、新材料の可能性を追求する有効性と潜在力の両面を有する唯一の手法である。本テーマでは、低温高圧実験装置やレーザー試料加熱装置と関連させた高圧その場 X 線回折実験を展開することにより、新奇金属水素化物の合成及び未知結晶相や構造相転移の発見(hcp-FeH<sub>x</sub>、LiH<sub>x</sub>、PtH<sub>x</sub>等)、金属水素化物での準安定構造の固定化(fcc-FeH<sub>x</sub>)と構造多形による物性変化の発見(fcc、hcp、dhcp-FeH<sub>x</sub>の磁気モーメントの格子間距離依存性と圧縮特性の異常)、EuH<sub>x</sub>を介した希土類金属水素化物に関するユニバーサルルール構築、など多岐にわたる材料の新しい知見や基礎物性情報が取得された。既知の理論や知見の蓄積をその指導原理とする研究も重要であるが、新奇高密度金属水素化物の合成などの例に見られるように、高圧力技術の利用により予知しえなかった新物質の発見がなされており、偶然性とも言える重要な要素が基礎研究、特に高圧力研究には存在する。侵入型の金属水素化物、水素貯蔵合金では、水素が極限的にはどれくらいまで入ることが可能なのかということは、材料開発を行う上で最も重要な情報であるとともに金属系材料について永遠の課題である。本研究開発項目で実施した超高圧環境下における結晶構造、物性測定はこの課題の解決に有効な手法であり、新奇金属水素化物の合成及び未知結晶相の発見によって水素濃度極限への到達の可能性を示すことに成功した。その他の侵入型金属水素化物へも測定技術の適用が可能であり、その物質に関する有用な材料特性を活用するための実用化研究へ重要な知見を提供することが可能である。

## 2.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

### 2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究

(広島大学 理学研究科)

#### 2.3.4.1.1 希土類金属水素化物の XAS 測定

多くの希土類金属は水素化によって金属-絶縁体(M-I)転移を起こす。特に希土類金属のLaやY金属は、M-I転移が水素圧力に応じた可逆性をもち、さらに絶縁体相では可視光に対して透明となる。この可逆的な光透過率の変化は「switchable mirror (スイッチャブル・ミラー)」とよばれ、実用材料として注目を集めた。一方、M-I転移や「switchable mirror」の成因には、水素と物質間の電子の相互作用について基礎的かつ重要な知見が潜在する。そこで我々はX線吸収スペクトル(XAS)を実験手法として、La水素化物(LaH<sub>x</sub>)における水素量 $x$ による電子状態の相違に着目した。XASは光吸収による分光法の一つ

であり、元素および電子殻を選別した非占有状態の電子バンドの検出を特長とする。LaH<sub>x</sub>では、H 1s電子とLa 5d電子間の電荷移動が重要と考えられているため、La 5d電子の非占有状態を直接検出するLa L<sub>2,3</sub>吸収端XASが最適な実験手法である。La L<sub>2,3</sub>吸収端XASは低エネルギー領域に位置するため物質に対するX線吸収係数が大きく、試料回りの窓材の材質や厚みに注意する必要がある。これを考慮しながらLa L<sub>2,3</sub>吸収端XASによる先端的評価手法の確立を目指した。また、La 6p電子の非占有状態を検出するL<sub>1</sub>吸収端XASも測定した。

La L端XAS測定は大型放射光施設SPring-8のアンジュレータービームラインBL39XUで行なわれた。(課題番号：2007B1512) この測定で用いた試料を、表Ⅲ.2.3.-(3)にまとめた。

今回の実験では水素量はx=2.5-2.6が最大であった。金属-絶縁体転移はx=2.8以上でみられるため、本実験は金属性のLa水素化物間の比較測定となった。なお、ここより試料の表記を、LaH<sub>1.9-2.0</sub>はLaH<sub>2</sub>に、LaH<sub>2.5-2.6</sub>はLaH<sub>2.6</sub>に簡略化する。LaH<sub>x</sub>およびLa金属は、共に酸化が激しく嫌気性のため、試料を不活性なArガス雰囲気を保つ必要があった。このためXAS用試料セルを製作した。SPring-8サイト内のグローブボックスの中で試料セル内に試料を封入し、Ar雰囲気中でのXAS測定を実行した。

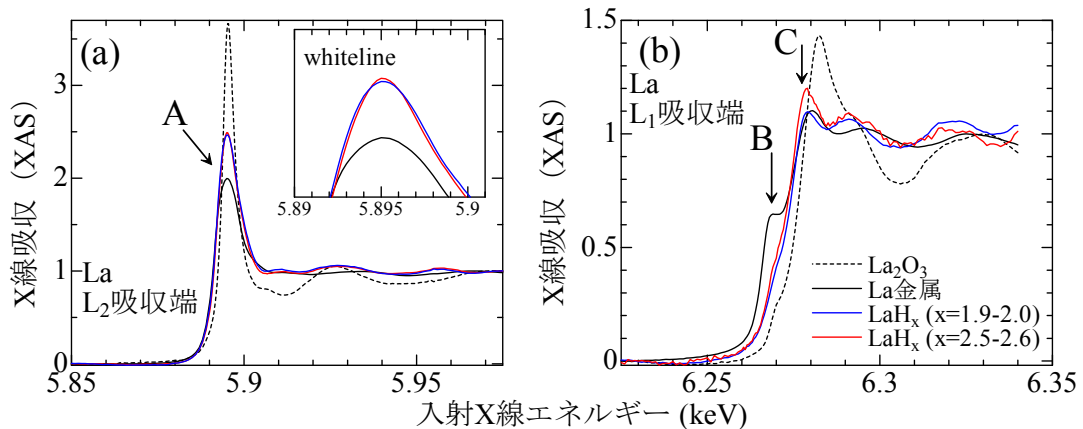
実験で得られた XAS スペクトルを図Ⅲ.2.3.-(95)に示した。図Ⅲ.2.3.-(95) (a)に示したL<sub>2</sub>吸収端 XAS では、white-line (ホワイトライン) と呼ばれる吸収端直上の鋭いピーク (矢印 A) がみられた。これは La 2p<sub>1/2</sub> 準位から 5d の非占有状態への遷移に対応する。La 金属と比較すると white-line 強度は水素化物の場合に増加した。一方、水素化物の間では、水素量が多い LaH<sub>2.6</sub> の方が、LaH<sub>2</sub> よりも white-line が増加しているが、その増加量は僅かであった。さらに 3 価である La<sup>3+</sup>イオンの参照物質として La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XAS の比較も行なった。図Ⅲ.2.3.-(95) (a)に示すように La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の white-line 強度は、La 金属および水素化物と比較してかなり大きく、さらに吸収端における高エネルギー側へのシフトがみられた。この相違は、La 酸化物がイオン性の絶縁体であり、電子状態の局在性が強いことに起因する。

得られたスペクトルを、多重散乱理論による XAS の計算コードの FEFF8 を使って解析した。実験と計算とのスペクトルの一致はよく、その結果から La 金属からの水素化によって La の 5d 電子から H<sub>1</sub> への電荷移動がみられることが分かった。

次に、図Ⅲ.2.3.-(95) (b)に L<sub>1</sub> 吸収端 XAS の結果を示す。La 金属では吸収端より低エ

表Ⅲ.2.3.-(3) La L 吸収端 XAS 測定において準備された試料のリスト。

試料	形状	入手先	備考
La金属	25 μm 厚の箔。試料セルに封入	ニラコ社	ダイヤモンドアンビルにより、厚み10 μm に成型。
LaH <sub>x</sub> (x=1.9-2.0)	powder. スコッチテープに塗布し、試料セルに封入	goodfellow 社	La金属粉末として購入。試料の酸化還元工程において、水素化された。
LaH <sub>x</sub> (x=2.5-2.6)	powder. スコッチテープに塗布し、試料セルに封入	(株)高純度化学研究所	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	powder	ニラコ社	標準試料として用いた



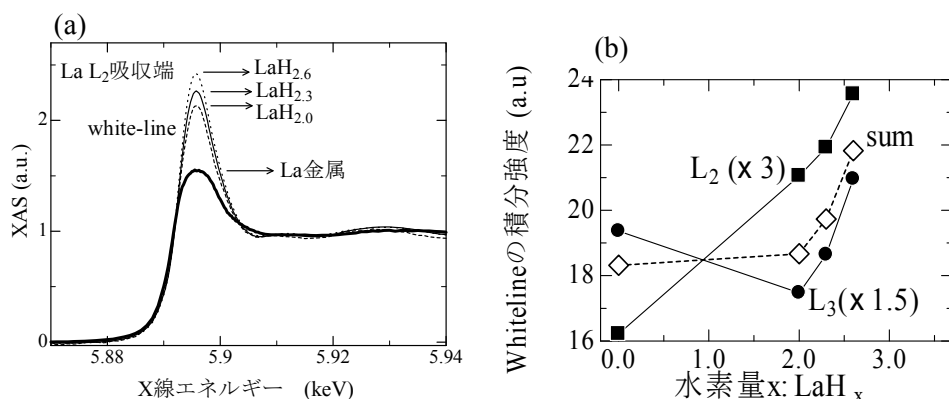
図III.2.3-(95) La  $L_2$  吸収端(a)と La  $L_1$  吸収端(b)の XAS プロファイル. 図(a)の挿入図は whiteline と呼ばれる吸収端近傍におけるピークの相違を示している。

エネルギー側に矢印 B で示した肩構造がみられる。一方、この肩構造は水素化によって消失した。また水素量の増加 ( $\text{LaH}_2 \rightarrow \text{LaH}_{2.6}$ ) によって吸収端直上のピーク (矢印 C) が増加した。このように水素化によるスペクトルの変化は、 $L_{2,3}$  端よりも  $L_1$  端の変化が大きいことが分かった。 $L_{2,3}$  端と同様に FEFF8 で XAS を計算したところ、肩構造の消失と吸収端直上のピークの増加を計算は再現しており、計算と実験の一致はよい。この計算から La 金属においてフェルミエネルギー直上を占有していた結合状態の La  $6p$  バンドが、水素化により高エネルギー側の準位に移行することが肩構造の消失の原因と考えられる。LaH<sub>x</sub> の La  $6p$  電子は H<sub>i</sub> サイトの結合に寄与する。吸収端直上のピークの増加は、反結合軌道に由来する La  $6p$  非占有バンドの変化に起因するが、その原因はまだ分かっていない。

これまで La 水素化物での電子状態は、La の  $5d$  電子と水素  $1s$  電子との相互作用で議論されてきた。しかし、今回得られた XAS 測定の結果は La の  $5d$  電子に加えて、 $6p$  電子状態の重要性も示唆している。

平成 20 年度は、水素化が進んだ LaH<sub>x</sub> 試料の XAS 測定を目的とし、非金属系グループの小島研究室の水素化装置を用いて LaH<sub>x</sub> 試料を作製した。その結果、1 MPa までの水素圧において、室温で平成 19 年度と同様の LaH<sub>2.59</sub> まで、600°C ではさらに水素化が進んだ LaH<sub>2.75</sub> 単相試料の作製に成功した。さらに高温で水素化することで  $x > 2.8$  の絶縁体試料が作製できると予測し平成 21 年度に実施し、赤褐色の絶縁体試料を得た。

XAS 測定はアピエゾンシーラ材とし、カプトン膜(25  $\mu\text{m}$  厚)に試料を挟んだ新たな密封方法によって行われた。この結果、長時間にわたり試料の酸化を防げたことから、平成 19 年度の結果より精度の高い XAS スペクトルを測定できた。本実験で得られた  $L_2$  吸収端 XAS スペクトルを図 III.2.3-(96)(a) に示す。今回、新たに作製された試料  $x=2.3$  によって、 $x > 2$  において水素化による系統的な XAS の変化が得られた。なお、 $x=2.75$  試料はこの XAS 測定には試料の作製が間に合わなかった。La 金属と比較すると



図III.2.3.-(96) (a) LaH<sub>x</sub> の La L<sub>2</sub> 吸収端の XAS スペクトル。試料名を示す矢印は、white-line の高さに対応する。(a) La L<sub>2</sub> および L<sub>3</sub> 吸収端の white-line 積分強度の水素濃度依存性。白抜きの点は平均を表す。

white-line 強度は水素化物の場合に増加した。また水素量  $x > 2$  においても white-line の段階的な増加が、今回明らかとなった。これらの増加は、La 5d 電子の非占有状態密度の増加、およびアニオンの水素の存在を示す。図III.2.3.-(96)(b)の white-line 積分強度の水素量依存性に示すように、 $x < 2$  で四面体サイトを占める水素(H<sub>t</sub>)に比べて  $x > 2$  で八面体サイトを占める水素(H<sub>o</sub>)が、La 5d 電子の非占有状態密度をより多く増加させることが初めて分かった。このことが絶縁体転移におけるエネルギーギャップの形成と関係すると推察される。また、white-line 半値幅の単調減少もみられた。この半値幅の減少は、フェルミエネルギー ( $E_F$ ) にかかる 5d 状態密度分布のエネルギー幅が狭くなることを示す。その結果、 $E_F$  近傍の状態密度が減少し、絶縁体相へ近づくものと推察される。L<sub>1</sub> 吸収端 XAS では、水素化に伴う吸収端近傍の肩構造の消失、吸収端直上のピークの増加の再現性を確認した。この結果から、水素化に伴って  $E_F$  近傍の La5d と 6p 電子の両方が変化することがわかった。これらの結果は、イタリア、カメリーノで開かれた第 14 回 X 線吸収分光法に関する国際会議 XAFS14 において発表された。(平成 21 年 7 月) この研究成果は、ピアレビューを経て平成 21 年 11 月 10 日に J. Phys: Conference Series に出版された。

平成21年度は、これまで達成できていない絶縁体相LaH<sub>3</sub>のXAS測定のために、試料作製条件を調べた。これまでの結果から、絶縁体相試料作成には600℃を超える反応温度が必要とされたことから、それを試みた。反応容器を従来のステンレス容器としたままでは高温下でLa試料と容器との反応が生じるため、今回、反応性に乏しい石英管に変更した。作製した石英製反応容器を図III.2.3.-(97)に示す。図III.2.3.-(97)に示していないが、この容器に圧力計が取り付けられ、加熱中の水素圧力をモニターすることができる。温度900℃、水素圧力1 MPaまでの反応処理を達成した。

実験の結果、0.5 MPa の水素圧力の場合、温度 800℃で赤褐色の絶縁体 LaH<sub>x</sub> 粉末を得た。(図III.2.3.-(97)の挿入図) なお、900℃の加熱でも同様の結果を確認した。図

Ⅲ.2.3.-(97)に示すように絶縁体  $\text{LaH}_x$  試料と共に黒色の金属相試料も残留するが、これは水素雰囲気と接する上端部分が優先的に水素化する結果である。目的としている XAS 測定の試料は微量で十分であるために、仕込み量を減らすことで回収率を上げる。今回作製された赤褐色の絶縁体試料は、雰囲気を水素からアルゴンに変換すると、数時間で金属相の黒色に戻るため、不安定であることが分かった。

平成22年度は、高圧水素雰囲気下での熱処理と XAS 測定を両立できる反応容器を作製し、これをテストした。この反応容器はこれまで作製した石英製の反応容器の改良型である。温度  $900^\circ\text{C}$ 、水素圧力  $1\text{ MPa}$  までの反応処理と XAS 測定を、試料を取り出すことなく実施できる。図Ⅲ.2.3.-(98)に示すように管の下端に厚さ  $150\ \mu\text{m}$  のスリット状 ( $300\ \mu\text{m}(\text{h}) \times 10\ \text{mm}(\text{v})$ ) の薄片部が設けられており、ここを X 線が透過する。薄片部があっても上記の耐圧性、耐熱性がある。

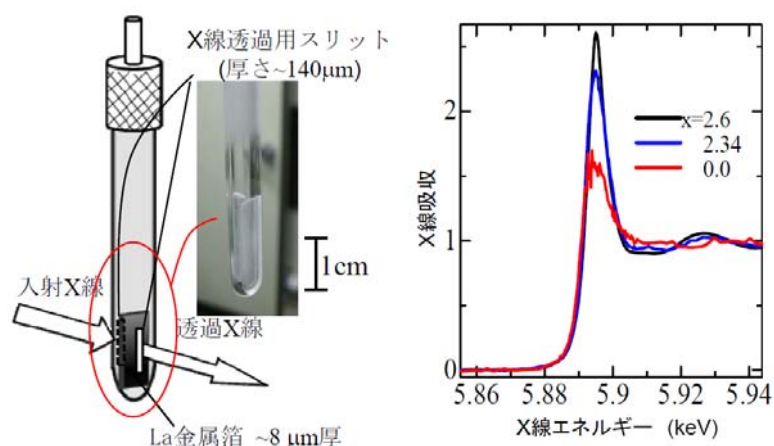
この反応容器を用いて測定された  $\text{LaH}_x$  の La L2 端 XAS スペクトルを図Ⅲ.2.3.-(98)に示す。厚さ  $8\ \mu\text{m}$  に薄く整形された La 箔を出発試料とし、これを水素圧  $0.3\ \text{MPa}$ 、 $500\text{-}200^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{-}1\ \text{h}$  の熱処理を経て水素化させた。  $\text{LaH}_{2.6}$  の XAS を比較試料として示した。水素化後の試料は  $\text{LaH}_0$  よりも white-line が増大し、水素化された結果 La  $5d$  軌道のホール数が増大していることがわかる。一方、white-line の強度は標準試料  $\text{LaH}_{2.6}$  のそれよりも小さい。X 線回折で求めた格子定数から試料の水素量は  $x=2.3$  と見積もられ、white-line の強度とよい一致した。上記の作製条件では高濃度 ( $x=3$ ) の水素化が期待されたものの、実際の水素量は少なかった。したがって実験室では絶縁体相の  $\text{LaH}_x$  を実験室では作製できなかったものの、全ての XAS 測定を通じて、絶縁体相の X 線吸収測定に至らなかった。この原因として、X 線吸収測定で用いる La 薄膜では水素と反応する表面積が必然的に小さくなり反応性が乏しいこと、水素をフローしない雰囲気下であったこと、ビームタイムが限られるために水素との反応時間が短いことが挙げられる。

水素化に伴う金属相から絶縁体相への電子状態は、XAS の実験結果と XAS シミュレーションプログラム (FEFF8.4) を用いて解析してきた。さらに非金属グループとの共同研究として電子状態・結合状態をより精密に再現できる第一原理計算も進めた。その結果、 $\text{H}_0$  サイトの占有によって La  $5d$  非占有状態密度が増加し、フェルミエネルギーの状態密度が減少することでエネルギーギャップが形成される電子状態の変化が理論計算から分かった。  $x=2.6$  までの金属相の XAS の実験結果でも  $\text{H}_0$  サイトの占有によって  $\text{H}_1$  サイトよりも多く La  $5d$  非占有状態密度が増加し、フェルミエネルギーの状態密度が段階



図Ⅲ.2.3.-(97)  $\text{LaH}_x$  試料の作製に用いた石英製の反応容器。挿入図は作製された赤褐色の  $\text{LaH}_x$  絶縁体試料を示す。





図III.2.3.-(98) 石英製の反応容器(左)と、これを用いて測定された  $\text{LaH}_x$  の  $\text{La L}_2$  吸収端の XAS スペクトル(右)。

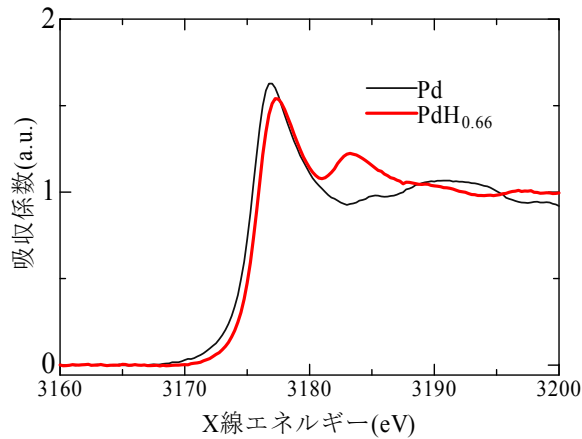
的に減少することが見出されており、理論計算と一致している。これにさらに  $x=0.2$  の水素化を進めることで、フェルミエネルギーの  $\text{La}5d$  軌道の状態密度がさらに減少して段階的にエネルギーギャップの形成に至るものと推測される。

本研究で作製した石英管セルにより比較的低エネルギーの X 線領域に吸収端を持つ他の元素についても、水素化過程におけるその場 XAS 測定が可能となった。平成 23 年度は Pd 合金に関して、水素化実験を進めた。Pd は La や Y と異なり  $d$  電子がほぼ占有された電子構造を有し、Ni と Pt に類似した電子構造をもつ。 $d$  電子が多く占有されたこれらの元素は一般に水素化が困難であり、水素含有量は最大 1 と La や Y と比較して 1/3 しかない。Pd は常圧でも水素化状態を短時間なら維持できることから、水素との反応性および水素化物の安定性を議論する上で、その  $d$  電子数の依存性を調べる適当な試料となる。

Pd および  $\text{PdH}_{0.66}$  の Pd  $L_3$  吸収端 XAS 測定を広島大学の放射光施設 HiSOR で行った。その結果を図 III.2.3.-(99) に示す。水素化後に white-line が減少する XAS プロファイルの変化が見られた。このことは  $4d$  軌道の非占有状態密度が減少することを示し、La や Y と逆の変化が観測された。また La では見られないピークが white-line より高エネルギー側に存在する。このピークは水素との反結合準位に対応する。この結果から Pd の  $4d$  軌道は水素化によって占有され反結合準位に強い  $d$  軌道成分を持つことを示唆する。一方、La の場合は、反結合準位の  $d$  軌道成分を示すようなピークは Pd と比べて小さいことから、水素との結合準位に多くの  $d$  軌道成分が存在していることが示唆される。

#### 2.3.4.1.2 強磁性金属水素化物の XMCD 測定

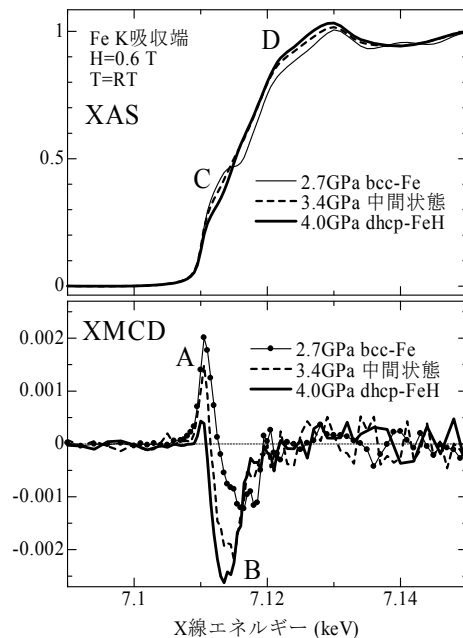
平成 19 年度は水素化物と磁性について文献を調査した。Fe、Co、Ni は室温常圧で強磁性を示す  $3d$  遷移化合物である。その中で Fe は高压下において体心格子の強磁性相から六方格子の非磁性相に相転移する。一方、水素化 Fe は六方格子でありながら強磁性を維持することが報告された。また、Co や Ni の水素化物も単純金属のそれとは異なる



図III.2.3.-(99) Pd と PdH<sub>0.66</sub> の Pd L<sub>3</sub> 吸収端 XAS スペクトル。

磁気相が予測されている。これらの報告は 3d 電子の電子状態が水素によって変調を受けることを示唆する。X 線吸収スペクトルの円偏光依存性を利用した X 線磁気円二色性（以下 XMCD）は、Fe,Co,Ni 水素化物の磁性を検出できると共に、水素と物質との相互作用を議論できる分光法であることを確認した。

平成 20 年度は、水素による電子・磁気状態の変化を明らかとするため、FeH の K 吸収端 XMCD 測定を行った。実験は SPring-8、BL39XU にて行われた。XMCD 用ガス駆動型圧力セルを用いた高圧水素雰囲気下において FeH を作製し、27.5 GPa までの XMCD 測定に成功した。その結果を図 III.2.3.-(100) に示す。bcc-Fe から dhcp-FeH への転移は 3.4 GPa で出現し、4.0 GPa 以上で FeH 単相となる。XAS/XMCD のスペクトル変化から分かった。bcc-Fe と比較して dhcp-FeH の XMCD では、正のピーク A の減少と、負のピーク B の増大が見られる。さらに加圧すると、XMCD 強度は 20 GPa まで緩やかに減少し、27.5 GPa では急激な減少が見られた。この結果は先行して行われた材料物性グループ・JASRI によるメスバウアー分光の圧力変化とよく一致している。メスバウアー分光により 32 GPa の FeH の常磁性相を確認されたため、27.5~32 GPa の圧力範囲で dhcp-FeH は結晶構造を保ったまま常磁性へ転移すると考えられる。また、ピーク A の減少は bcc-Fe 特有の弱強磁性の電子状態から強強磁性の電子状態への変化を示唆する。FeH の結果は、D の急峻な XAS スペクトル構造と、



図III.2.3.-(100) FeH の XAS と XMCD スペクトルの圧力変化。

B の 0.25 % を超える大きな負の XMCD 強度に特徴付けられる。この XMCD 強度から、Fe3d 電子における増大した軌道磁気モーメントが期待される。これらのスペクトルの特徴は、類似性が期待された hcp-Fe の XAS や hcp-Co の XAS/XMCD とは異なり、かつ、その他の金属性 Fe 化合物 (Fe<sub>4</sub>N、FeP など) の XAS/XMCD とも類似しない。このことから、FeH の Fe3d および 4p の電子状態には、H1s との混成が強く関わるといえる。

このように XMCD 測定により、hcp-Fe ではみられない FeH での強磁性相の存在を XMCD から明らかにできた。強磁性相発現の理由、および H1s 電子状態との相関を調べるために、非金属グループとの共同研究として、第一原理計算も進めた。

平成 21 年度は FeH 水素化物の XMCD 測定を継続し、XMCD のサイト依存性の解釈を進展させた。結晶構造が異なる二つの水素化鉄 dhcp-FeH と hcp-FeH を作製し、これらの XMCD 測定を成功させた。dhcp-FeH は 2a と 2c の結晶学的に異なる Fe サイトが存在するが、hcp-FeH は 2c の Fe サイトのみのため、得られたスペクトルから XMCD のサイト依存性が導出される。

図 III.2.3.-(101) に測定結果を示す。今回、出発試料に均一性の良い金属箔を用いたことにより、圧力下でありながら精度のよいスペクトルが取得できた。図 III.2.3.-(101) に示すように水素化していない hcp-Fe では XMCD はほとんど観測されておらず、一方、hcp-FeH と dhcp-FeH 共に明瞭な XMCD が得られた。この XMCD の出現は FeH の強磁性の発現を明確に示す。2c サイトは 2a サイトと異なり反転対称性がないために、2c サイトだけが存在する hcp-FeH では同一原子内の 3d-4p 混成による XMCD 強度の増大が期待された。しかし、hcp-FeH と dhcp-FeH は極めて類似した XMCD スペクトル形状を与えており、上記の効果が小さいことを示している。このことは、XMCD の発生機構が隣接原子間の 3d-4p 混成が主であることを示す。また dhcp-FeH と hcp-FeH 共に XMCD に小さな正のピーク (図 III.2.3.-(101) 中の C) が得られているが、これは水素化による水素から Fe への電荷移動を反映すると考えられる。

実験では dhcp-FeH が hcp-FeH と比較して大きな XMCD 強度を与えた。これから dhcp-FeH が hcp-FeH よりも大きな軌道磁気モーメントを持つことが考えられる。非金属系グループの広島大計算グループと進めている第一原理計算によると、dhcp-FeH では水素原子は 2a 側に変位しており、その結果 2c と 2a の Fe 磁気モーメントがそれぞれ増大と減少すると指摘された。従って hcp-FeH の XMCD の大きさは結晶の対称性から Fe 原子面間の中間に位置する水素位置と関連するかもしれない。

平成 22 年度は CoH と NiH の XMCD (X 線磁

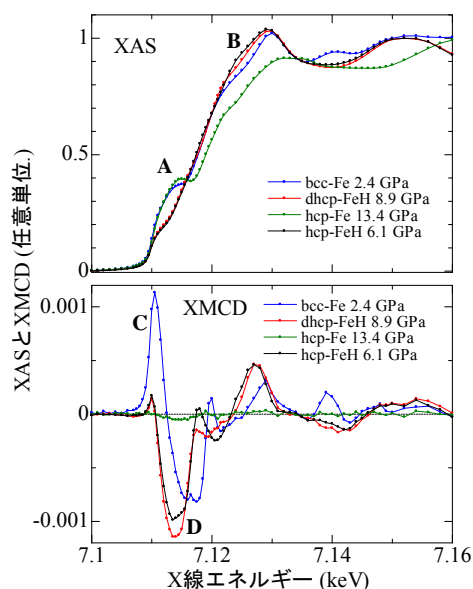


図 III.2.3.-(101) bcc-Fe, hcp-Fe, hcp-FeH, dhcp-FeH の XMCD と XAS スペクトル。

気円二色性)と X 線回折測定、および  $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  の XMCD 測定を行った。CoH と NiH の実験は、昨年度までの FeH の結果と合わせることで、強磁性 3d 遷移金属(Fe、Co、Ni)の水素化過程とその磁性・電子状態を系統的なデータとした。

X 線回折の結果、Co はおよそ 2.6 GPa 以上で hcp 格子が膨張し段階的に水素化することが確認された。4.2 GPa では格子がさらに膨張した fcc 構造が出現し、4.7 GPa 以上では fcc-CoH 単相となる。250°Cの実験では fcc 相の出現が 7.8 GPa と報告されており、室温では転移圧力が低压側にシフトすることが分かった。この結果は、水素の固溶が低温では低压側で生じるものと解釈され、FeH の相図と同じ傾向である。一方、Ni では約 0.6 GPa から水素化が始まる。Co と異なり Ni は  $\text{NiH}_x$  と二相共存で反応が進行し、0.7 GPa で  $\text{NiH}_x$  単相となる。さらに高压で水素化による格子の膨張がみられ、1.4 GPa で減少に転じた。水素化による原子あたりの体積膨張は 114~117%に達する。既往の報告では水素化による体積膨張は水素量  $x=1$  あたり  $2\text{\AA}^3$  であることから、今回の全試料について高压下は、ほぼ  $x=1$  と考えられる。

図 III.2.3.-(102)に FeH を含めた XMCD の実験結果を示す。Fe と Co では水素化後も共に XMCD がみられ強磁性と分かる。CoH については、29 GPa までの加圧でも XMCD の強度はほとんど減少しないため、CoH は FeH よりも圧力下で安定な強磁性状態といえる。一方、NiH は XMCD を消失させており、非磁性と分かった。FeH の XMCD で見られた正のピーク **A** の減少は、水素化によって 3d 電子数が増加したことを意味する。**A** のピークは CoH では存在しないことから、3d 電子数の増加がみてとれる。一方、NiH では 3d 電子がほぼ占有されており、その結果、非磁性へ転移したと説明できる。

XAS では、吸収端近傍の構造 **a** や、吸収端直上のピーク **b** の強度において Fe→Co→Ni の系統的な変化が見られた。このスペクトルの変化は 3d 電子の増加と関連している。Fe、Co、Ni の 3d 遷移金属においては、水素化が 3d 電子数の増加が特徴として挙げられる。La では d 電子数が減少することから、明瞭な相違がみられた。FeH の結果は、

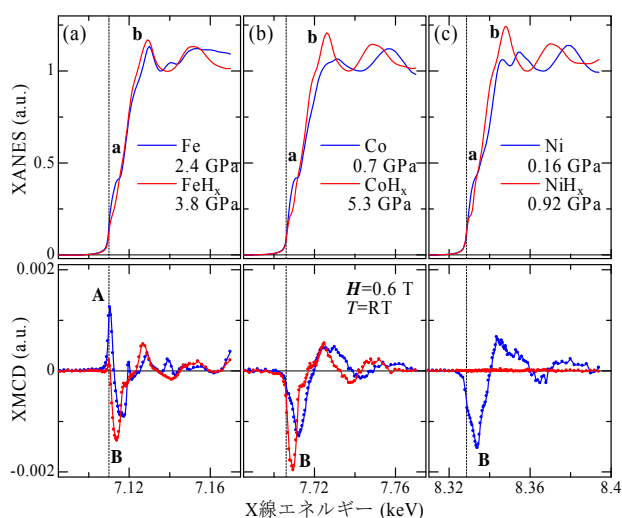


図 III.2.3.-(102) Fe, Co, Ni の水素化による XAS と XMCD スペクトルの変化。

本年度はじめの MRS(米国材料学会の spring meeting) で口頭発表し、その proceeding も出版された。

平成 22 年度の後半に  $\text{GaFe}_2\text{H}_x$  の XMCD 測定に着手した。 $\text{GaFe}_2\text{H}_x$  では水素化による二段階の磁気転移が報告されている。実験では、水素化による強磁性相の消失と再出現の二段階の圧力変化を XMCD によって観測できた。 $\text{GdFe}_2$  では Gd の強い内部磁場による Fe のスピン偏極が生じているが、水素化によって内部磁場の効果が小さくなり Gd と Fe の交換結合が弱まったことが XMCD と XAS のスペクトルの変化から示唆される。水素化によって Gd と Fe の磁気モーメントが小さくなっていると考えられる。

平成 23 年度は FeH、CoH、NiH の XMCD(X 線磁気円二色性)の解析を進め、また成果発信に注力した。XMCD の解釈を進めるために計算グループと議論した。その結果、水素化後の電子状態の特徴として、水素-3d 遷移金属間の結合・反結合準位の形成、3d バンド幅の減少、主として 3d 元素の sp 電子から水素への電荷移動、3d 電子数の変化が小さいこと、を挙げた。したがって、3d 電子の電荷移動は見られず、メインの 3d バンドや反結合準位が狭いエネルギー領域に集中し、そこに非占有 3d 軌道成分が残されていることが分かった。この非占有の 3d 軌道成分を吸収端近傍の XMCD が捉えたと解釈できた。磁性以外の電子状態の特徴は、Pd の水素化物と共通していることも分かった。このような電子状態の変化、結晶構造の圧力依存性、XMCD の結果を 1 つの論文としてまとめ投稿した。また、本成果を平成 23 年 4 月にフロリダで開催された SMEC2011、平成 23 年 9 月にインドで開催された AIRAPT23 においてポスター発表した。さらに、高圧力の科学と技術への記事執筆、平成 24 年 1 月の放射光学会でのシンポジウム講演など、成果公開に努めた。

#### 2.3.4.1.3 分光法（発光分光など）による電子状態の精密決定

実験結果に第一原理計算による理論計算を合わせて用いることで、これまでのところ X 線吸収(XAS)と XMCD のみで電子・磁気状態に関する十分な知見が得られてきた。このため平成 20 年度、21 年度は発光分光に関して文献による調査のみを継続した。平成 22 年度に予定した Co と Ni 水素化物の場合、分光手法の一つである磁気コンプトン散乱はスピン磁気モーメントの直接決定が可能であり、軌道磁気モーメントに敏感な XMCD 測定と相補的な情報が期待できるため、その実施について検討を行った。なお本項目は平成 22 年度より 2.3.4.1.1 および 2.3.4.1.2 に統合された。

#### 2.3.4.1.4 高圧発生環境および試料評価の環境整備

広島大学理学研究科では、高圧セル（以下、DAC）のサンプリング環境および試料評価の環境整備を進めた。その一環として 2007 年 10 月初旬に顕微圧力測定装置（図 III.2.3.-(103)）を設置し、装置立上げを行なった。DAC によって発生させた高圧水素雰囲気ではその圧力決定が不可欠である。本装置はルビーの  $R_{1,2}$  蛍光線の波長シフトから圧力決定が可能である。図 III.2.3.-(103)の写真是、DAC の高圧水素雰囲気中に封入された La 水素化物の圧力を測定している様子を示す。測定により試料周り水素圧力が約 0.9



GPa であることが分かった。本装置の導入により、高圧発生環境は飛躍的に向上した。

平成 20 年 10 月上旬にガスケット用放電加工機を設置し、この立上げを行なった。水素圧媒体を用いた加圧には、仮押ししたガスケットの中心に 10  $\mu\text{m}$  以下の位置決め精度でバリのない穴加工が要求される。本装置はこれを可能とする。FeH の圧力セル封入に本装置を用いたことで、およそ 30 GPa までの加圧および XMCD 測定に成功した。また、3d 遷移金属水素化物の XMCD 測定を円滑に進めるために、XMCD 用ガス駆動型圧力セルを整備した。

平成 21 年度は  $\text{LaH}_x$  の試料作製環境を整えた。まず研究室の既存設備であるグローブボックスにガス循環生成装置を取り付け、雰囲気向上を図った。また電気炉(温調装置付)、電子天秤を購入した。これらの装置を用い試料作製を行った結果、2.3.4.1.1 で述べたように絶縁体相 La 水素化物を得ることができた。

平成 22 年度には HMD 社製圧力セル、ライカ製 EZ4D 実体顕微鏡、ナリシゲ MMO-203 マニピュレーターを購入して圧力セル関連の設備を充実させた。これによってセルのセットアップを効率化させた。その結果、平成 22 年度後半の実験 ( $\text{TMH}_x$  ( $\text{TM}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) の XRD 測定、 $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  の XMCD 測定) の圧力セルの準備を円滑に進めることができた。

平成 23 年度は水素充填装置の環境整備を継続した。オフラインの粉末 X 線回折装置の試料ホルダーを改良し、水素導入配管を加えることで試料の水素化過程をその場で観察できるようにした。これによって最大水素量を簡単に判定できるようになった。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発項目では、La および Fe, Co, Ni について X 線分光法を用いて水素化前後の電子状態、水素と金属の結合、および磁氣的性質を明らかにした。水素化によって d 電子の非占有状態密度が La では水素量によって段階的に増加したことを見出した。このことから  $\text{LaH}_x$  の場合には、フェルミエネルギー近傍の d 軌道成分が減少し、エネルギー的に深い準位に水素との結合軌道を形成することで安定な水素化物を形成することが示唆される。一方、水素化物が不安定な Fe, Co, Ni および Pd では、逆に d 軌道の非占有状態密度が減少し、非占有の d 軌道成分は水素との反結合軌道に寄与することを示した。この電子状態は d 電子数が多い元素の水素化物が不安定であることの原因だと思われる。安定な水素化物と不安定な水素化物に見られたこれらの電子状態の相異は、安定な金属水素化物を開発する上で d 軌道成分の振る舞いが指標となることを示している。この結果は遷移金属を利用した高性能材料開発に活用されるものと期待される。

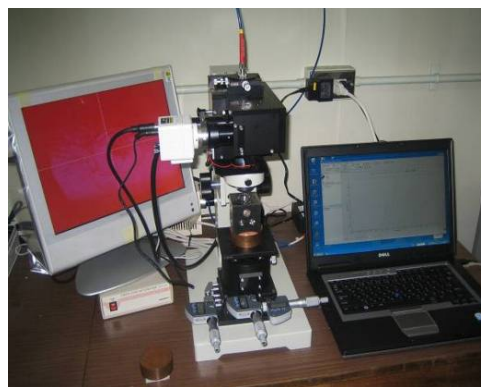


図 III.2.3.-(103) 顕微圧力測定装置。高圧水素封入された La 水素化物の圧力を測定している様子を示す。

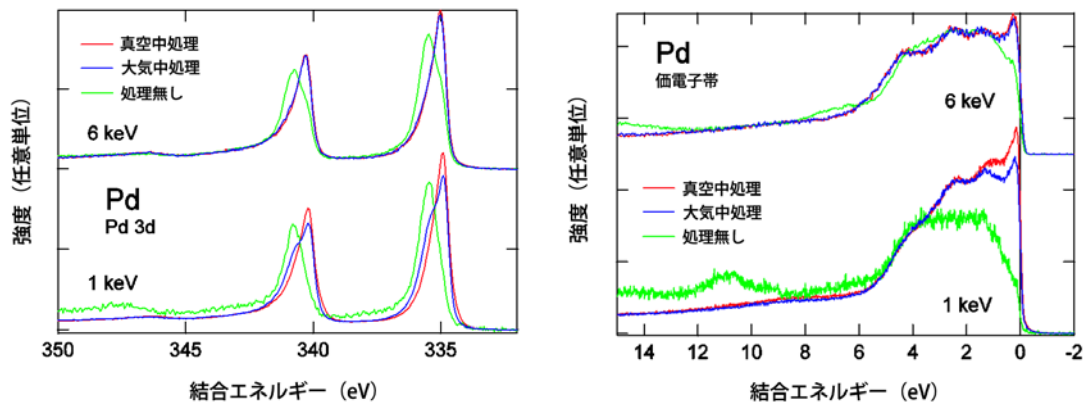
### 2.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究

(日本原子力研究開発機構)

#### 2.3.4.2.1 水素化物の電子構造の精密測定

平成 19 年度は、超高真空中での水素貯蔵材料の光電子分光測定の予備実験として、水素と容易に反応して水素化物を形成する Pd を対象に、試料表面の異なる試料の光電子スペクトルを測定し、比較検討した。Pd 単体金属のバルクの電子状態がどのような表面状態で観測可能かを調べるために、(a)大気中で放置した状態の表面、(b)大気中でヤスリがけした表面、(c)超高真空中でヤスリがけした表面の三種類を用意して測定を行った。さらに、光電子の脱出深度を変えて表面電子状態の光電子分光スペクトルへの影響を調べるため、軟 X 線光電子分光(以下、SX PES)、硬 X 線光電子分光(以下、HXPES)を行った。

図Ⅲ.2.3.-(104)に、Pd の内殻光電子スペクトルと価電子帯光電子スペクトルを示す。超高真空中でヤスリがけを行った表面においては、SX PES、HXPES で得られたスペクトルは本質的に同じである。一方、未処理表面に対しては、光電子の脱出深度の深い HXPES においても酸化の影響が観測されており、バルク電子状態の観測には不適であることがわかった。大気中のヤスリがけ表面においては、HXPES では超高真空中でヤスリがけした表面と比べても有意な差はなく、バルク電子状態を強く反映したスペクトルが得られたと言える(表Ⅲ.2.3.-(4))。この試料表面処理の結果を踏まえて、非金属系グループの広島大学小島研究室より軽元素水素化物単結晶の試料提供を受け、SX PES 測定を開始した。



図Ⅲ.2.3.-(104) (左) Pd 3d 内殻光電子スペクトル (右) Pd の価電子帯光電子スペクトル。

表Ⅲ.2.3.-(4) 試料表面の違いにおけるバルク電子状態の測定可能性。

	表面処理なし	空气中ヤスリがけ	超高真空中やすりがけ
HXPES	×	○	○
SXPES	×	△	○



超高真空下における水素吸蔵合金からの水素放出を避けるためには、試料を極低温まで冷却した後に破断面を出し、蒸気圧の降下や試料の熱活性による水素放出を抑える方法が有効である。SPring-8 の BL23SU ビームラインの軟 X 線光電子分光装置に液体ヘリウムフロータイプのクライオスタットを導入した。クライオスタット本体は既存の光電子分光実験装置のマニピュレーターへの接続が可能であり、試料の 4 軸駆動 (x、y、z、 $\theta$  軸駆動) が可能である。また、スライド式熱シールドを製作することにより、水素の蒸気圧が  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  Pa のオーダーとなる 5 K 台の最低試料冷却温度を実現した。

平成 20 年度は、高分解能軟 X 線光電子分光測定実施のため、平成 19 年度に導入したヘリウムフロー式クライオスタットの試験調整を進めた。到達温度は、絶縁板を挿入した場合 11 K、絶縁板を入れない場合は 7 K を下回ることを確認した。実際の測定においては、全電子収量法による内殻光吸収分光測定が可能ないように絶縁板を挿入しての使用となるため、絶縁板を挿入したクライオスタットを SPring-8 の BL23SU の装置に設置し、実際の測定に耐えうることを確認した。同時に、測定時の到達温度の向上の可能性を探るため、外部検出器を用いた内殻光吸収分光測定の試験を進めた結果、測定効率の低下は有るものの、通常測定に支障がないことが確認できた。

大気中で不安定な軽元素系水素化物などの測定に対応するため、試料を大気暴露させずに装置へ導入するための試料導入・回収機構の製作を行った (図 III.2.3.-(105))。軽元素系水素化物の試料提供を受ける非金属系グループの広島大学小島研究室の装置と互換性を有しており、平成 21 年度からは実施した高純度化されたリチウムアミド系水素化物単結晶に対する実験において本機構を活用した。

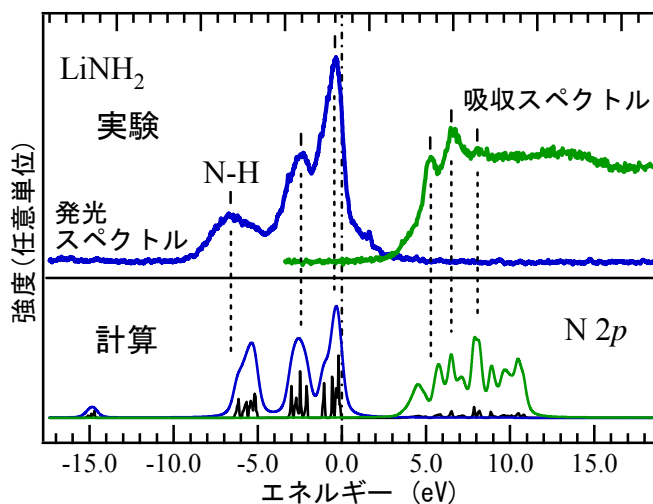
「2.3.1.3 軽金属水素化物の高温高压合成」で実施した高温高压下における水素化反応で得られた  $\text{AlH}_3$  の電子状態を調べるため、BL23SU 及び BL27SU において、軟 X 線領域における光電子分光、内殻吸収分光及び発光分光実験による研究を展開した。本物質については、電子状態に関する実験研究がほとんど無いため、結合様式すら未解決の問題である。平成 20 年度の研究では、 $\text{AlH}_3$  と参照物質である Al 金属に対して Al の K 吸収端での内殻吸収分光及び発光分光測定を行い、 $\text{AlH}_3$  の Al 3p 電子の価電子バンド及び、伝導バンドの部分状態密度の直接観測に初めて成功した。

平成 21 年度より、高容量水素貯蔵材料の候補として期待されている軽元素系水素化物についてその水素吸放出特性の向上につながる情報を電子構造の点から把握することを目的として、金属アミド系水素化物の電子構造を N 1s 軟 X 線吸収分光並びに軟 X 線発光分光によって調べる研究を開始し、平成 21 年度は非金属系グループの広島大小島研究室で高純度化されたリチウムアミド  $\text{LiNH}_2$  試料に対して実験を実施した。このような実



図 III.2.3.-(105) 試料導入・回収機構。

験は、平成 20 年度製作した試料を大気暴露させずに装置へ導入するための試料導入・回収機構を用いることにより初めて可能となった。X 線吸収分光では非占有状態を、発光分光測定では占有状態の部分状態密度を得ることができるが、今回の実験で得られたスペクトル (図Ⅲ.2.3.-(106)) ではリチウムアミドの非占有準位と占有準位間にバンドギャップが観測された。また、発光スペクトルで得られた占有準位の N 2*p* 部分状態密度は 3 ピーク構造を示し、約 8 eV の範囲に広がっていることが分かった。以上のようなスペクトル構造の特徴はバンド計算によりよく説明されることが明らかとなった。



図Ⅲ.2.3.-(106) LiNH<sub>2</sub> の N 1s 軟 X 発光、吸収スペクトルとバンド計算との比較。

また平成 21 年度は、平成 20 年度に実施した AlH<sub>3</sub> 及び Al 金属の内殻吸収分光及び発光分光測定結果についてバンド計算との比較・検討を進めた。実験結果から、Al は水素化により Al 3*p* の占有部分状態密度が増加することが明らかとなったが、この結果は Al が水素化されることにより Al 3*p* 電子数が増加していることを示唆している。水素化に伴う電子数の変化に注目して行ったバンド構造計算 (2.3.4.2.3) により実験結果を定性的に説明できることを明らかとなったことから AlH<sub>3</sub> における Al 3*p* 電子数の増加は支持される。AlH<sub>3</sub> 中の Al と水素の結合様式については、従来はイオン結合と共有結合を主張する理論的推測がなされていたが、今回の実験結果は完全なイオン結合とした場合の逆の振る舞いであり、Al と水素の結合は共有結合性が重要であることを初めて明らかにしたものである。このような共有結合は AlH<sub>3</sub> 中での水素の拡散を阻害していると考えられるので、例えば異種金属で置換することにより結合の強さを変えることができれば材料の高性能化につながる可能性がある。

平成 22 年度は、引き続き金属アミド系水素化物の研究を進めた。平成 21 年度の実験を実施したリチウムアミド LiNH<sub>2</sub> では、Li とアミド[NH<sub>2</sub>]の間の化学結合についてはイオン結合性が強いと考えられる一方で、バンド計算では Li とアミド[NH<sub>2</sub>]との間の軌道混成が予想されていることから、イオン結合性と軌道混成の効果の競合関係を理解することがこの系の電子状態を理解する上での鍵となる。金属元素とアミドの間の軌道混成

の大きさは金属元素のイオン化エネルギーにより変化するものと考えられることから、平成 22 年度は、金属元素部分を置換した物質として、アルカリ金属アミドである  $\text{KNH}_2$  と  $\text{NaNH}_2$  に対して軟 X 線発光分光、吸収分光を行い、アミド系水素化物における電子状態の局在性や金属とアミドの化学結合について研究を行った。図 III.2.3.-(107) にアルカリ金属アミド  $\text{MNH}_2$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) の N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトルを比較した結果を示す。測定を行ったアルカリ金属アミドではそれぞれ異なる構造を持つにもかかわらず、発光分光によって観測された価電子帯 N 2p 部分状態密度には大きな変化が現れないことから、アルカリ金属アミドの占有準位が基本的にアミドイオン  $[\text{NH}_2^-]$  に局在した電子状態となっていることが明らかとなった。このような特徴はリチウムアミドのバンド計算から示唆された急峻で局在的な占有状態の描像ともよく一致したものである。それに対し N 1s 吸収スペクトルにおいてはアルカリ金属による依存性が見られており、 $\text{LiNH}_2$  に比べ  $\text{NaNH}_2$  と  $\text{KNH}_2$  では吸収スペクトルは急峻になる。吸収スペクトルで観測されている N 2p 非占有状態の変化は、アルカリ金属のイオン化エネルギーが  $I_{\text{K}} (=4.34 \text{ eV}) < I_{\text{Na}} (=5.14 \text{ eV}) < I_{\text{Li}} (=5.39 \text{ eV})$  と増加することによりアルカリ金属とアミドイオンとの混成が増し、共有結合性が現れることを示すものであると考えることができる。この結果は、金属アミドの電子状態の(局在)分子的な特徴を反映したものである。したがって価電子帯のエネルギー分布は結晶構造には大きな依存性を示さないが、分子内の変

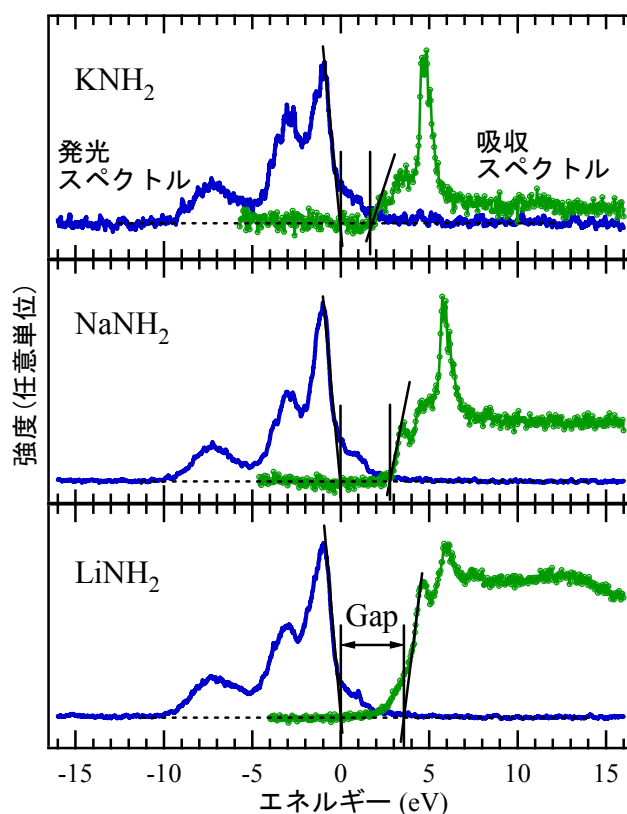


図 III.2.3.-(107)  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{LiNH}_2$  の N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトル。

化によって大きな影響が現れるものと考えられる。また絶縁性を反映しすべてのアルカリ金属アミドにおいてバンドギャップが観測されているが、バンドギャップはイオン化エネルギーの増加により広がる系統的な変化が観測されている (図III.2.3.-(107))。

さらに、分子内の変化による影響を検討するため、アミドイオン数の異なるアルカリ土類金属アミド( $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ )の電子状態について N 1s 発光分光と吸収分光により研究を行った。アルカリ土類金属アミド  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  の発光スペクトルは価電子帯上端の大きなピークとより高結合エネルギー側のピークの 2 ピークが顕著に観測されており、リチウムアミド等のアルカリ金属アミドの発光スペクトルで観測された 3 ピーク構造とは異なっている(図III.2.3.-(108))。このように発光スペクトルは分子内におけるアミドイオン数の増加は価電子帯 N 2p 占有状態に大きな変化をもたらすことを示している。これは価電子帯上端の変化は分子内で金属に結合するアミドイオン $[\text{NH}_2]$ 数が増えることによって N 2p 状態間の重なりが増えることによるものと理解することができる。一方でアルカリ土類金属アミドの価電子も局在分子的である。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  と  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  の発光スペクトルを比べると両者は非常に類似しており、2 ピークのエネルギー分布は一致している。吸収スペクトルは  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  に対して  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  は幅広いピーク形状をしており、イオン化エネルギーの増大によってアルカリ土類金属-窒素間のイオン結合に共有結合性が現れる。このような化学結合の金属元素による変化はアルカリ金属アミドにおけるものと同様である。

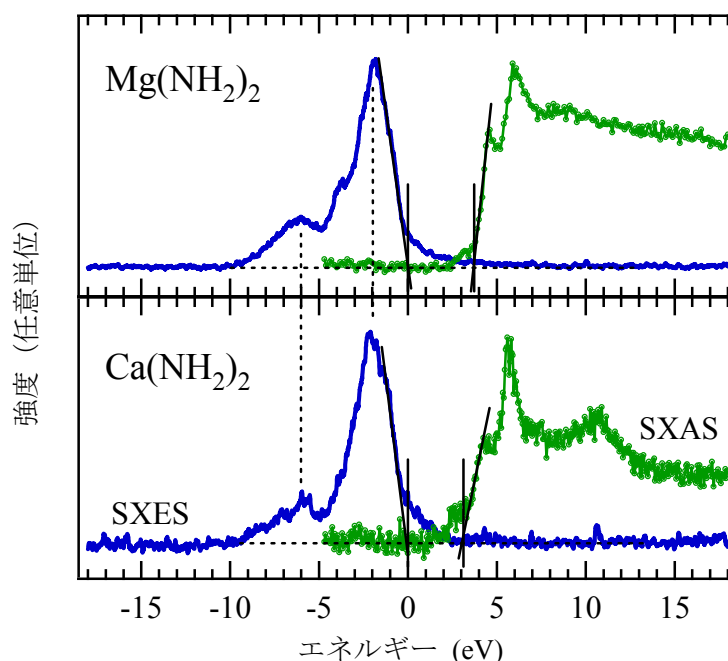
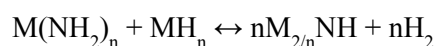


図 III.2.3.-(108) アルカリ土類金属アミド ( $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ )の発光(SXES)、吸収スペクトル(SXAS)。

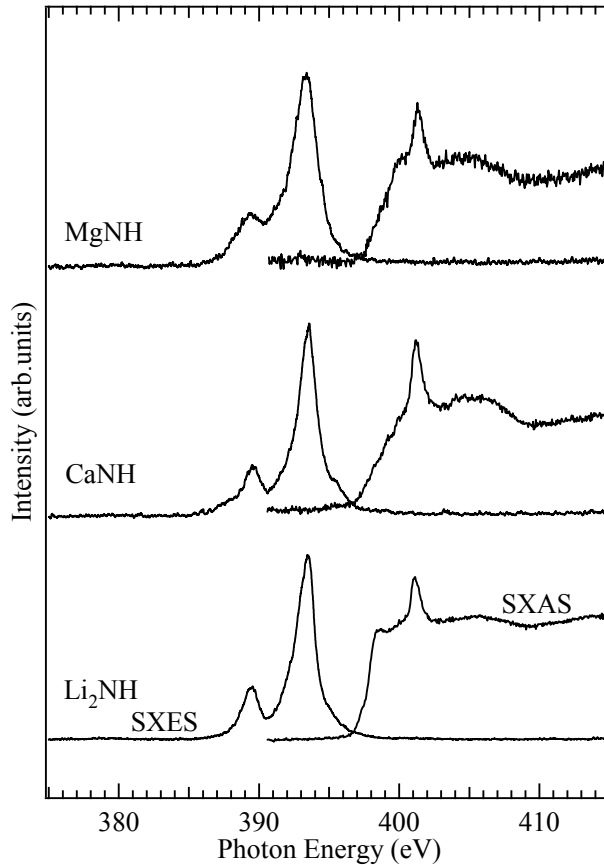
平成 22 年度までのアルカリ金属アミド系水素化物に対する一連の研究結果をまとめると、軟 X 線発光分光スペクトルより得られるアルカリ金属アミドの N 2p 占有状態は

3 ピーク構造を示すのに対し、アルカリ土類金属アミドでは 2 ピーク構造を示すことが明らかとなった。金属アミドの電子構造は局在的であり N 2*p* 占有準位の 3 ピーク構造はアミドイオン[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の分子軌道により定性的に説明された。アルカリ土類金属アミドの軟 X 線発光分光スペクトルにおける 2 ピーク構造は、金属元素に対するアミド分子[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の数が 2 つに増えることにより、分子軌道に起因した N 2*p* 占有状態の 3 ピークの内、価電子帯上端付近の 2 ピークが重なることによるものと考えられる。今回の発光・吸収実験よりアルカリ金属アミド系水素化物の電子構造が初めて具体的に明らかとなったので、これを基にした理論計算によりこの系の物質の水素放出温度をこれまでより高い精度で予測することが可能となり、より優れた特性を持つ水素貯蔵材料の物質設計に資することが期待される。

平成 23 年度は、軽元素系水素化物であるイミド水素化物(Li<sub>2</sub>NH, CaNH, MgNH)の電子構造を調べることを目的として、軟 X 線発光並びに吸収分光実験を行った。金属アミドにおける水素の吸放出はイミド水素化物との間の化学反応によって行われることから、水素吸放出特性の向上の鍵となる情報を得るためにはイミド系水素化物の電子構造も把握する必要がある。例えば金属アミド(M(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) の中で LiNH<sub>2</sub>, Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>は



の反応によってイミド(M<sub>2/n</sub>NH)に分解することにより水素化・脱水素化反応が進む[1-3]。水素吸放出特性は反応のエンタルピー変化によって決まり、電子構造は水素化物の生成エンタルピーに大きな寄与を与えるため、水素吸放出特性の向上を目指した研究において金属アミドと共にイミドの電子構造の理解が重要である。実験は広島大学小島研究室より提供を受けたイミド試料Li<sub>2</sub>NH, CaNH, MgNHをAr雰囲気グローブボックス内でホルダーに固定し、大気非接触でSPring-8軟X線ビームラインBL27SUの実験装置に導入した後、室温で軟X線発光、吸収分光実験を行った。測定では励起エネルギー425eVを用いたN 1*s*軟X線発光分光によりN 2*p*占有状態を調べ、全蛍光収量法によるN 1*s*軟X線吸収分光によってN 2*p*非占有状態を調べた。得られたLi<sub>2</sub>NH, CaNH, MgNHのN 1*s*SXES, SXASスペクトルを図III.2.3.-(109)に示す。この実験の結果、価電子帯占有準位のエネルギー分布はLi<sub>2</sub>NH, MgNH, CaNHにおいて大きな変化が生じないことが明らかになった。これはイミド水素化物の電子構造も[NH]<sup>-</sup>分子に局在した状態になっていることを示す結果と考えることができる。イミド水素化物の電子構造は、金属アミドの電子構造の特徴と比較すると、金属に結合するアミド数が等しいときに価電子帯占有準位がほぼ同一のエネルギー分布を持つ点においては一致しているが、金属アミドにおいてアルカリ金属系とアルカリ土類金属系の間で見られていた顕著な違いが金属イミドにおいては現れないことが特徴である。以上の結果から、イミド水素化物の電子構造はアミド水素化物に比べてより局在的、分子的であると結論することができ、今後のこの系水素吸放出特性を議論する上で有効な理論的モデルの構築に資する情報を得ることができたと考えている。



図III.2.3-(109) イミド水素化物  $\text{Li}_2\text{NH}$ ,  $\text{CaNH}$ ,  $\text{MgNH}$  の軟 X 線発光(SXES)、吸収(SXAS)スペクトル。

#### 2.3.4.2.2 水素化物の元素選択的磁気状態の精密測定

$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  は、磁歪を伴う磁場誘起メタ磁性転移や強磁性-常磁性一次相転移等の興味深い物性が報告されており、また水素吸蔵により母体の磁氣的性質を保ちながら磁気転移温度が上昇することから応用面からも注目されている。このような特性を明らかにするために、まず  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  のメタ磁性転移について、軟 X 線磁気円二色性(XMCD)測定による研究を行った。Fe  $2p \rightarrow 3d$  吸収における XMCD では、キュリー温度直上においてメタ磁性的な振舞いが観測され、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  のメタ磁性転移が Fe  $3d$  電子によるものであることが元素選択的な実験から明らかとなった。また価電子帯及び内殻光電子分光により、電子状態に関する研究を合わせて行った。Fe の  $3s$  内殻光電子分光では、Fe の局所磁気モーメントを反映した交換分裂が観測された。

2.3.4.2.1 でアミド系の研究に注力をするため、本研究は平成 21 年度までとした。

#### 2.3.4.2.3 水素化物の電子構造の解析

平成 20 年度に水素化物電子構造計算装置を導入し、 $\text{AlH}_3$  の実験結果に理論的な解釈を与えるためバンド計算を行い、Al  $3p$  電子と H  $1s$  電子の部分状態密度を計算した。



水素化に伴う Al 3p 電子数の変化に注目して実験結果との比較・検討を進めた結果、Al 3p 電子数の変化傾向は Al と H との結合をイオン結合的とする従来の考え方では説明できず、Al と H との結合には共有結合性が重要な役割を果たしていることが初めて明らかとなった。

平成 21 年度は、平成 20 年度に導入した水素化物電子構造計算装置を用い、AlH<sub>3</sub> 及び Al 金属の実験結果に理論的な解釈を与えるためバンド計算を進め、Al の 3p 状態の占有数が水素化により増加することを明らかにした。このことは水素イオン電荷の遮蔽が周囲の元素からの電子電荷の移動により生じ、水素原子が負イオンとなる傾向をもつと考えられている他の多くの軽元素系水素化物の電子状態とは対照的に、AlH<sub>3</sub> では Al-H 間の軌道混成によって Al 原子側により大きな電子電荷が分布していることを示唆している。

平成 22 年度からは、2.3.4.2.1 で軟 X 線発光、吸収分光測定を実施したリチウムアミド LiNH<sub>2</sub> をはじめとするアミド系のバンド計算を実行し、実験スペクトルとの比較・検討を進めた。アミド系で観測された局在的な状態をバンド計算がどの程度定量的に説明できるかが金属アミドの電子構造の理解において重要となる。平成 22 年度はまずリチウムアミドについて局所密度汎関数法によるバンド計算を行い、平成 21 年度に得られた N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトルと比較することによりその電子状態を調べた (図 III 2.3.-(106))。図 III 2.3.-(106) ではスペクトルと比較するためにバンド計算の N 2p 部分状態密度に対して内殻正孔の寿命幅 (FWHM=0.3 eV) を持つローレンツ関数とエネルギー分解能 (FWHM=0.43 eV (発光スペクトル), FWHM=0.13 eV (吸収スペクトル)) の幅を考慮したガウス関数を重畳した曲線を示している。図 III 2.3.-(106) から発光スペクトルの急峻な 3 ピーク構造やそのエネルギー分布、吸収スペクトルとの間に観測されている広いバンドギャップの存在はバンド計算による N 2p 部分状態密度とよく一致しており、バンド計算から予想されるリチウムアミドの急峻で局在的な状態は、絶縁体であるリチウムアミドの電子状態をよく記述していることが分かる。バンド計算はアルカリ金属アミドである LiNH<sub>2</sub> の軟 X 線発光分光、軟 X 線吸収分光による N 2p 状態を概ね再現することが示された[4]。リチウムアミドの軟 X 線発光、吸収スペクトルをバンド計算と比較することにより、絶縁体の軽元素系水素化物であるリチウムアミドに対するバンド計算のおよその正しさが確かめられた。一方で得られた発光スペクトルをバンド計算と詳細に比較することにより、N 2p と H 1s の混成による高結合エネルギー側の状態はバンド計算よりも ~ 1.2 eV 高結合エネルギー側に現れることが明らかとなった (図 III 2.3.-(106))。このような水素との混成状態の特徴は測定を行ったすべてのアルカリ金属アミドにおいて現れている。一連のアルカリ金属アミドの電子状態の変化を調べることにより、アミドイオン[NH<sub>2</sub>]に局在して分布する価電子の状態、アルカリ金属とアミドとの相互作用等アミド系水素化物の電子状態の特徴が明らかとなった。

アルカリ金属アミドでは、アミドイオン[NH<sub>2</sub>]に局在して分布する価電子の状態、アルカリ金属とアミドとの相互作用等の電子状態の特徴が明らかとなった。平成 23 年度はイミド水素化物の電子構造についても計算を行い、その結果を金属アミドの電子構造



の特徴と比較した。その結果、金属に結合するアミド数が等しいときに価電子帯占有準位がほぼ同一のエネルギー分布を持つ点においては一致しているが、金属アミドではアルカリ金属系とアルカリ土類金属系の間で見られた顕著な違いが現れないことが特徴である。今回の実験結果からイミド水素化物の電子構造が局在的、分子的であると結論されたことにより、この系水素吸放出特性を議論する上で有効な理論的モデルの構築に資する情報を得ることができたと考えている。

本研究開発項目について以下にまとめを示す。

本研究開発では Al 水素化物並びに金属アミド系水素化物に対する軟 X 線吸収分光実験並びに軟 X 線発光分光実験により電子構造を具体的に決定することに成功した。これまで光電子分光実験では困難だった絶縁性の水素化物試料の電子構造を軟 X 線発光分光と吸収分光の組み合わせによって実験的に明らかにする先端的な評価手法を確立できたことによる成果である。本研究で実施した軟 X 線発光・吸収分光が光電子分光より汎用的な電子構造測定ツールとして水素貯蔵材料の物質開発に広く貢献できる可能性を示すことができ、実験的な電子構造解析結果を理論計算の基盤として使うことでシミュレーションの精度を大幅に上げる効果が期待できる。

本研究で対象としたアミド系の水素化物では実験結果と理論計算との比較から、金属元素とアミド基の間の化学結合の性質を明らかにし、その金属元素依存性に関する知見を得ることに成功した。実験的に得られた電子構造を基にした理論計算によりこの系の物質の水素放出温度をこれまでより高い精度で予測することが可能となり、より優れた特性を持つ水素貯蔵材料の物質設計に資することが期待できる。このように実験的に得られた電子状態を計算機上で高性能材料を設計・開発する際の基盤要素として活用することで、より高精度に材料特性を計算で評価することが可能となり、材料設計方針を決める上で重要な知見となる。

## 2.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

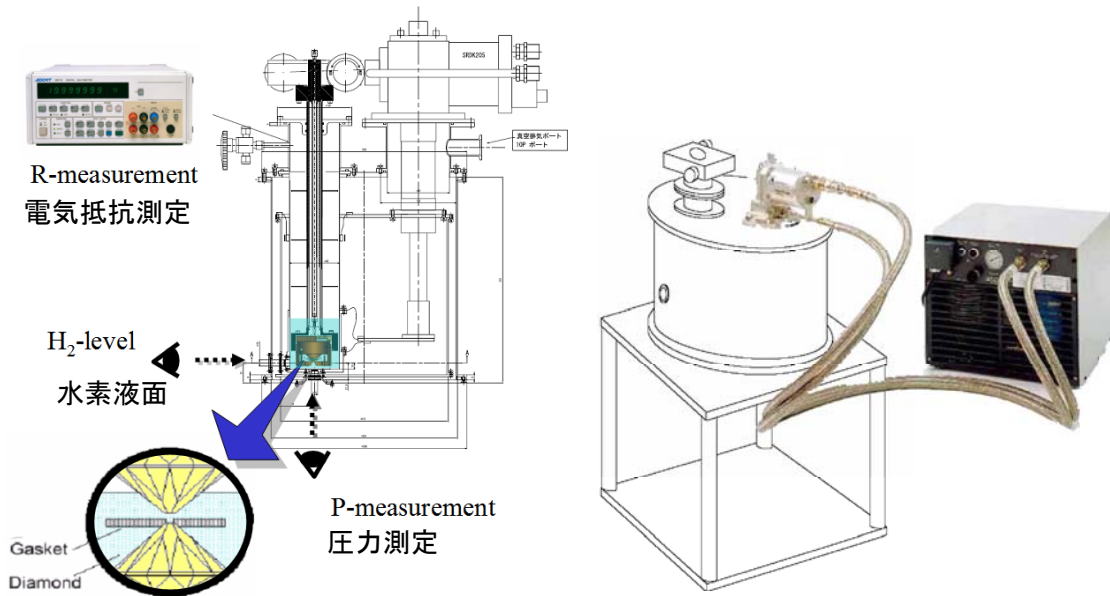
### 2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高圧環境下の電氣的・磁氣的研究

(大阪大学)

#### 2.3.5.1.1 低温式水素流体充填装置の製作

平成 19 年度は水素吸蔵合金を研究試料とするに先だって、その吸蔵過程を含めてその物性を測定することを目的に、水素発生装置と低温装置とを組み合わせ、水素流体の充填および圧縮を可能とする水素充填装置を作製した (図 III.2.3.-(110))。導線導入用ポートと光学観測窓を設置したことにより、水素吸蔵試料育成のみならず同時に物性測定をおこなうための拡張が可能となった。

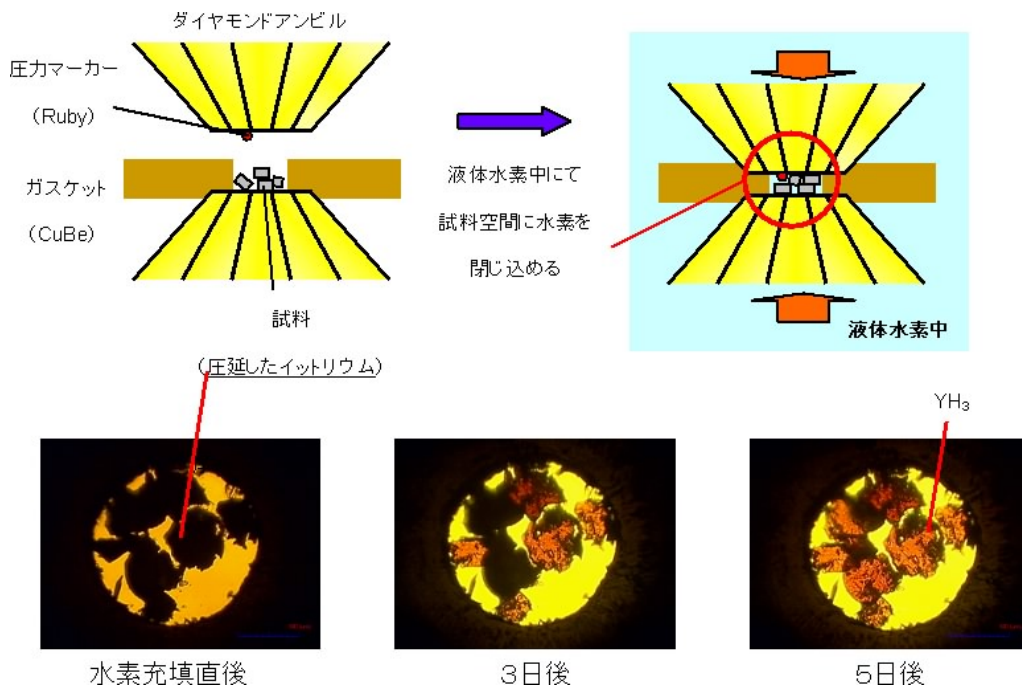
平成 20 年度は水素吸蔵合金を研究試料とするに先だって、その吸蔵過程を含めてその物性を測定することを目的に、昨年度までに作製した低温式水素流体充填装置をもちいて、水素充填作業を行った。図 III.2.3.-(111)はダイヤモンドアンビルセル中に圧延した箔状のイットリウム (Y) を封入した後 (図 III.2.3.-(111)上左図)、本装置に取り付け



図Ⅲ.2.3.-(110) 水素充填装置の概略図。冷凍機（右図）と加圧機構（左図）によって、水素ガスを液化温度まで冷却した上で、高圧装置のダイヤモンドアンビルの試料室に導入する。また同時に電気抵抗や圧力を測定するポートを備える。

て冷却して水素流体を試料室に封入した（図Ⅲ.2.3.-(111)上右図）作業を示した模式図である。今年度導入したファイバー式ルビー蛍光測定装置によって、封入時の試料室内の圧力を正確にモニターして、およそ 2 GPa の圧力を印可し保ったまま室温下に取り出すことができた。

図Ⅲ.2.3.-(111)下の写真はダイヤモンドアンビルをとおして観察したイットリウム箔とそのまわりの高密度水素流体である。時間とともにイットリウムが周りの水素を吸蔵



図Ⅲ.2.3.-(111) 水素充填作業の模式図(上)とイットリウム試料の水素化の様子(下)。

し透明なイットリウム三水素化物 ( $\text{YH}_3$ ) に変化していることがわかる。また、水素充填装置に電気測定用導線等を導入した。これにより、水素吸蔵試料を育成するだけでなく、吸蔵過程の物性観測や、吸蔵試料育成後シームレスに外的環境に暴露させないまま圧力効果等の物性測定に移行することが可能な装置となった。

平成 21 年度は前年度までに完成した低温式水素流体充填装置を用いて水素吸蔵試料育成のための水素充填作業を恒常的におこなった。「2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究」実施機関である原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループの使用にも協力した。

平成 22 年度は低温式水素流体充填装置を用いた水素充填作業が恒常的におこなわれ、次項目の物性測定に供するための試料育成をおこなった。原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループの使用にも引き続き協力し、鉄水素化物をはじめとする多くの金属水素化物の育成に成功した。

平成 23 年度は低温式水素流体充填装置を用いた水素充填作業が恒常的におこなわれ、次項目の物性測定に供するための試料育成をおこなった。また、原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループに加え、「2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究」実施機関である広島大、「2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究」実施機関の岐阜大のグループの使用にも協力し鉄、リチウム、ユーロピウム等の水素化物の生成に成功し、金属水素化物の高圧下物性に関する成果が得られた。

#### 2.3.5.1.2 高圧下核磁気共鳴の技術開発と測定

平成 19 年度は、対象とする希土類水素化物の高圧下における物性変化（絶縁体-金属転移）という極限状態における新しい現象を捉えるために、これまでにない高圧下における測定がきわめて重要であるため、ダイヤモンドアンビルセルを使った 10 万気圧を超える圧力下における測定手法を構築した。核磁気共鳴は、水素吸蔵合金中の水素の状態をミクロに観察できる強力な研究手法といえるが、今回対象とする希土類水素化物の物性はこれまでにない 10 万気圧以上の高圧下における測定が必要となる。つまりダイヤモンドアンビルセルを使った微細な試料室内に設置できる核磁気共鳴測定用の検出コイルの開発とこれを用いた測定技術の開発を行った。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧力下における磁性に関する測定では、試料空間の微小さや、ガスケットなどによるバックグラウンドのために、試料からのシグナルを観測することが難しい。今回、再現性、利便性、Filling factor (フィリングファクター)

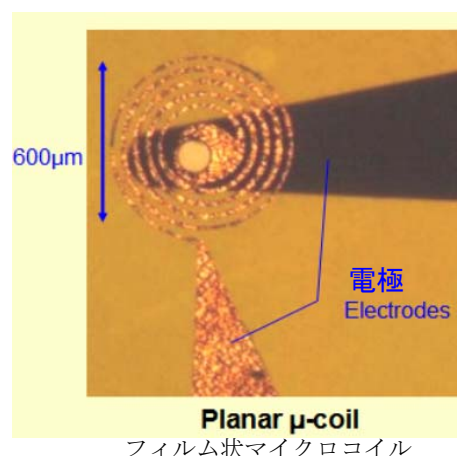


図 III.2.3.-(112) ポリイミド箔上に形成した銅コイルの写真。

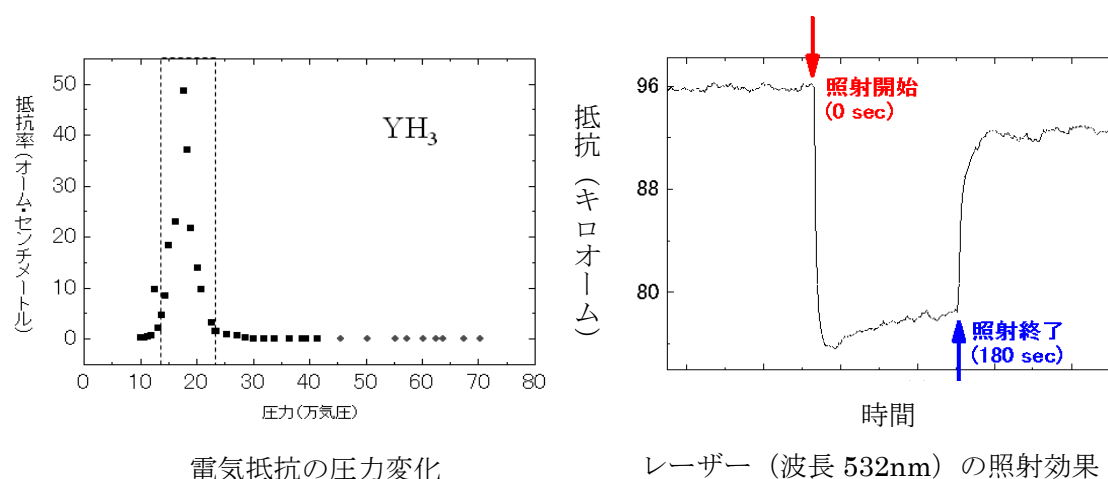
の向上などを期待し、複数の同性能のものを作製することができるフィルム状のマイクロコイル (図Ⅲ.2.3.-(112)) をダイヤモンドアンビル面に配置することにより、S/N 比を評価した。期待されるシグナルの大きさよりも、バックグラウンドが大きく、測定機器、配線などからのノイズの混入をより抑えるといった測定環境や測定条件を見直す必要が判明した。また、コイルが平面状の渦巻き型であることによる磁場の不均一性も、シグナルの損失を引き起こす要因にもなっていると考えられる。

平成 20 年度はダイヤモンドアンビルセル内の試料室内に設置できる核磁気共鳴測定用の検出コイルの開発を行った。ガスケットなどによるバックグラウンドや、試料以外の水素からのバックグラウンドのために、試料からのシグナルを観測することが困難であり、測定環境や測定条件を見直す必要が判明し、平成 21 年度以降は核磁気共鳴の測定は実施せず 2.3.5.1.3 における電気伝導による評価を集中的に行った。

### 2.3.5.1.3 希土類水素化物の高圧下電気伝導の評価

平成 19 年度は、平成 20 年度からの研究開始に備えて関連する主要文献の調査と解析を行った。その結果、イットリウム希土類水素化物の高圧構造は複雑な周期構造をもつ結晶構造が中間相として出現するなど、水素の吸蔵過程や高圧下での水素位置の変化が示唆されることが明らかとなった。

平成 20 年度は、2.3.5.1.1 で作製した YH<sub>3</sub> 試料の圧力下の電気抵抗測定をダイヤモンドアンビルを用いておこなった。これまで光学的な見地から報告されていた金属への相転移を初めて直接的な電気伝導特性から観測することに成功した (図Ⅲ.2.3.-(113)左図)。圧力誘起の構造相転移にともなって伝導特性は急激に変化する。またその領域では大きな光照射効果のあることがわかった (図Ⅲ.2.3.-(113)右図)。これが YH<sub>3</sub> 結晶中での水素の易動度と関連するとすれば、水素吸蔵プロセスの解明に重要な知



図Ⅲ.2.3.-(113) イットリウム三水素化物の電気抵抗の圧力依存性 (左図) および圧力下の光照射依存性。

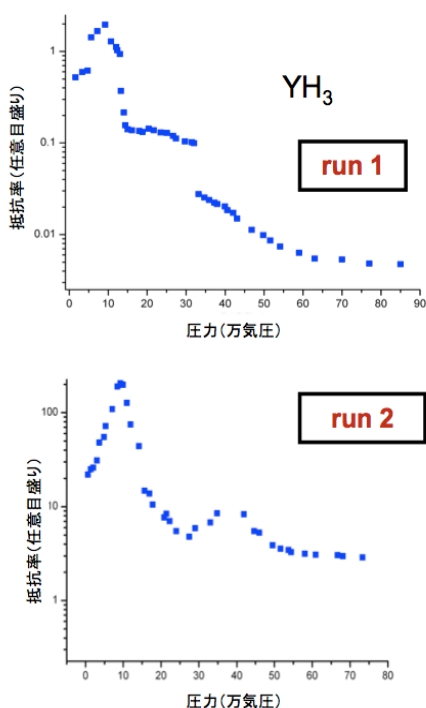
見を与えるものと考えられる。

平成 21 年度は 2.3.5.1.1 で作製した  $\text{YH}_3$  試料を高圧発生装置(DAC)に移した後に、超高压力下までの電気抵抗測定を実施した。しかし実験を進めるうちに光学的測定から報告されていた金属への相転移圧力とは異なった圧力での金属化が観測された。さらに数回の実験によってその圧力値は一定ではなく、電気抵抗の圧力変化もそれぞれ異なっていることが判明した。(図Ⅲ.2.3.-(114)参照) これは、水素充填装置によって水素化させた試料中の水素量が、DAC 中に封入する作業中もしくは加圧中に変化している可能性が考えられた。

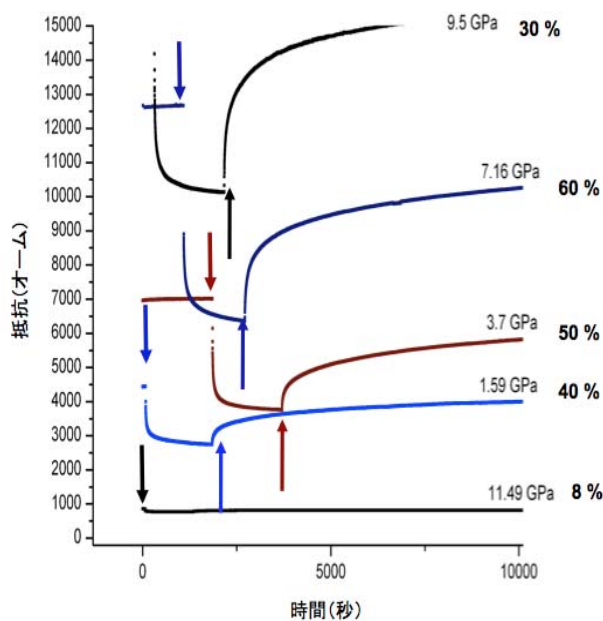
固体水素源を用いた DAC 中での水素化方法の検討も開始した。アンモニアボラン( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )の加熱分解による水素発生を利用した方法は、不十分ではあるもののイットリウム(Y)を水素化し、さらに分解後の残留物であるホウ化窒素(BN)はそのまま高压物性測定のための圧力伝達媒体として利用できることがわかった。

圧力誘起の構造相転移圧力以下では、電気抵抗に大きな光照射効果のあることがわかった。ただし、それ以上の圧力においては顕著ではない。(図Ⅲ.2.3.-(115)参照)これが $\text{YH}_3$ 結晶中での水素の易動度と関連するとすれば、水素吸蔵プロセスの解明に重要な知見を与えるものと考えられる。

平成 22 年度は低温式水素流体充填装置で作製した  $\text{YH}_3$  試料を高圧発生装置(DAC)に移した後に、超高压力下までの電気抵抗測定する方式から、Y 金属を水素化するまえに高压装置に準備した上で、水素充填を行う方式に変更した。そのためにリグラフ



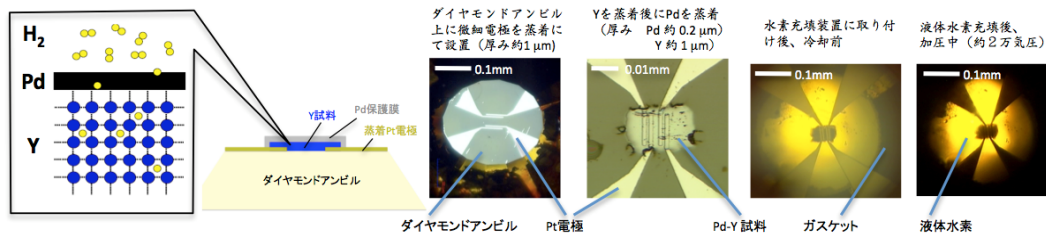
図Ⅲ.2.3.-(114) 抵抗の圧力変化。圧力依存性が測定に異なることがある。



図Ⅲ.2.3.-(115) 高压下電気抵抗に対する光照射効果。下矢印(↓)、上矢印(↑)はそれぞれ照射開始と終了を示す。は照射前後の変化割合。



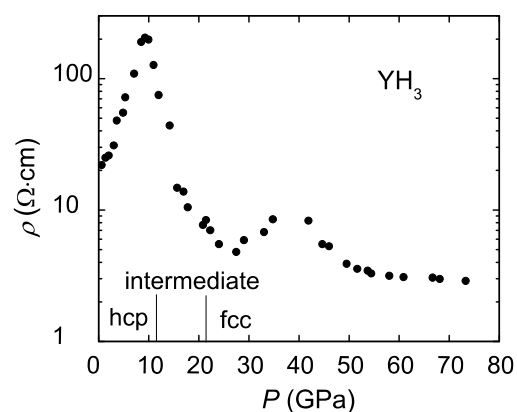
イー技術をもちいて高圧発生装置（ダイヤモンドアンビルセル）の加圧用ダイヤモンドの圧力発生面上に、測定用の4端子電極（Pt）を蒸着し、その電極上にY金属試料をさらに蒸着して試料とした。しかし、水素充填装置へのとりつけ作業は大気中で行うために、蒸着したY試料の酸化を防ぐために、蒸着装置から取り出す前にPdを薄く蒸着してその酸化を押さえる技術を確認した。（図III.2.3.-(116)参照）



図III.2.3.-(116) リ グラフィー技術を用いた試料及び測定電極の作製。

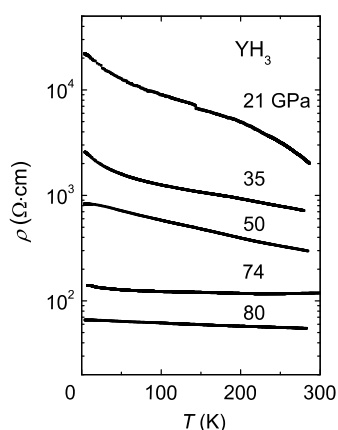
水素充填と加圧作業は 20 万気圧の発生を可能にした。しかし、測定用電極（Pt）が水素中で断線することが発生し精度良い電気伝導度の測定に成功する確度は低かった。検討した結果、条件に応じてリ グラフィー法以外にも収 イオンビーム（FIB）アシスト蒸着法をもちいることで電極の強度、定着度を向上させることに成功した。

平成 23 年度は低温式水素流体充填装置で育成した  $\text{YH}_3$  試料を高圧発生装置（DAC）に移し超高圧力下までの電気抵抗を測定した。 $\text{YH}_3$  の電気抵抗率は結晶構造が hcp の圧力領域において加圧とともに約 1 大きい値まで増加し、20 GPa 以上の fcc 相で比較的小さい値をとることがわかった（図 III.2.3.-(117)）。温度依存性の測定結果（図 III.2.3.-(118)）より約 70 GPa では金属状態であると考えられる。また、40 GPa 以上の圧力下では低温で電気抵抗の異常な減少が観測され、その温度は圧力とともに低下することがわかった（図 III.2.3.-(119)）。これは超伝導か、あるいは、イットリウム（Y）の原子数の 3 よりわずかに欠損している水素の動的挙動が関係した相転移であると予想される。

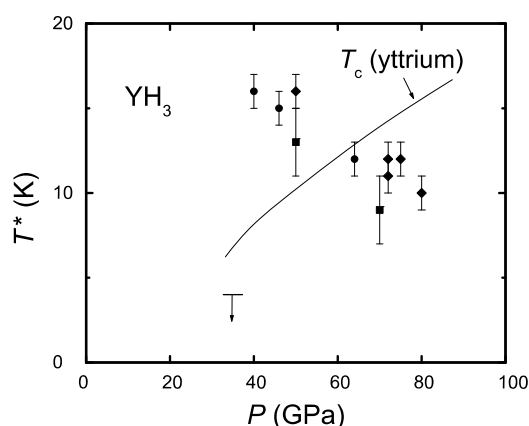


図III.2.3.-(117)  $\text{YH}_3$  の電気抵抗率の圧力依存性。

また、あらかじめリ グラフィー技術や収 イオンビーム（FIB）アシスト蒸着法で作製した電極電気測定用電極と金属薄膜試料を準備した高圧装置（DAC）と低温式水素充填装置を組み合わせることによって水素化と物性測定をシームレスにおこなう技術は、少なくとも 5 GPa 程度までの高密度水素中の精密な物性測定が可能となった。



図Ⅲ.2.3.-(118) YH<sub>3</sub> の電気抵抗率の温度依存性。



図Ⅲ.2.3.-(119) YH<sub>3</sub> の温度-圧力相図。

#### 2.3.5.1.4 高圧下希土類金属および水素化物の海外調査

平成 19 年度は、平成 20 年度以降に開催される関連研究分野の国際会議の調査計画を立てた。平成 20 年 7 月 2 日より開催された GORDON RESEARCH CONFERENCE HIGH PRESSURE RESEARCH AT. に出 して高密度水素化物についての研究に関する情報収集を行った。得られた情報のうち主要な 2 点を以下に挙げる。

- ・アンモニアボランの高密度状態の物性について。

アメリカ・スタンフォード大学のグループが X 線回折測定によって、アンモニアボラン (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) の高密度状態の結晶構造変化を研究していた。目的は、常温常圧において多量の水素原子を含みかつ軽量なアンモニアボランを水素流体とともに高圧力環境下に置くことで、さらに多量の水素原子をユニットセル内に内 させることである。これによつてたとえば (オンボード) が可能な水素貯蔵材料の開発につなげようとしている。

- ・高密度水素化物の圧力誘起金属化について。

本会議直前にシラン (SiH<sub>4</sub>) とアルミニウム三水素化物 (AlH<sub>3</sub>) が 100 万気圧の高圧力環境下で金属化することが報告された。特に、シランについては超伝導を発現することや、AlH<sub>3</sub> は水素貯蔵材料として注目されているために、これらの物性—特に吸蔵材料の結晶構造と電子状態—については出 者の関心が高く、多くの討論がなされた。その中で今後注目される材料として(1)SnH<sub>4</sub>をはじめとする VI 水素化物に水素と材料の新規な相互作用が現れる可能性が指摘された。また(2)水素そのものの高密度物性 (特に 解曲線と結晶構造) について未解明な部分が多くあることが報告され、水素吸蔵材料を含む水素関連の研究がさらに活発になっていくことが予想された。

平成 21 年度は高圧力科学関係の国際学会 "Study of matter at extreme conditions (SMEC2009)" に出 し、水素貯蔵材料の開発、水素および水素化物の超高压下物性の研究に関する情報収集を行った。水素化物の研究においては、圧力によって水素化物が水



素とそれを吸蔵していた母剤とに分解する可能性を常に考慮に入れなければ、誤った結論を導きかねないことが、参加者の間で議論された。本プロジェクトの中でも、圧力下での水素と金属の相互作用を研究する際に避けて通れない慎重を要する問題である。

本研究開発項目では、高圧力の極限環境下でイットリウム水素化物において光照射効果、金属化および超伝導化を発見した。金属-水素結合状態が電磁気物性に対して高圧力が大きな影響を与え、その高密度化によってこれまでにない物性制御が可能であるという将来の材料開発指針を示した。また、開発した低温式水素流体充填装置は他のグループにも供用に付し成果を上げた。以上より目標がほぼ達成されたといえる。

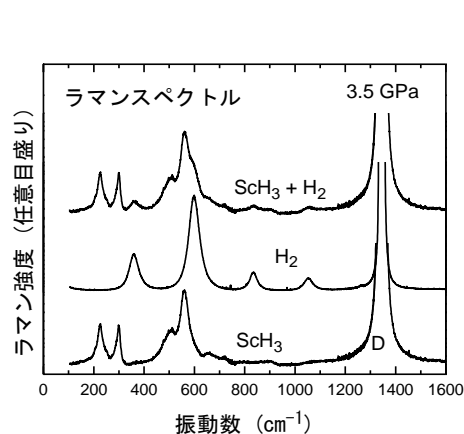
### 2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコープによる金属水素化物の光電子物性の研究

(岐阜大学)

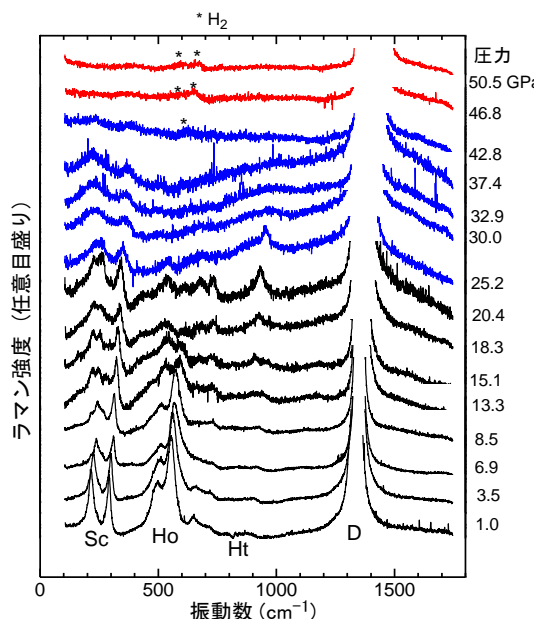
#### 2.3.5.2.1 高圧ラマン散乱による研究

希土類三水素化物は、金属イオンの大きさに応じて、その結晶構造が六方晶と立方晶とに分かれる。六方晶の水素化物、たとえばイットリウム三水素化物  $\text{YH}_3$  では、加圧に伴い、10 万気圧 (10 GPa) 以上の圧力で、六方晶 (Hex.) から立方晶 (Fcc) への構造変化 (相転移) を生じ、その圧力はイオン半径が小さくなるにつれて、高くなる傾向が見出されている。逆に、イオン半径の大きい La の場合、その三水素化物は 1 気圧下において、すでに立方晶である。このように、相転移圧力や 1 気圧下での結晶構造が金属元素のイオン半径によって整理されてきた。近年、イットリウム三水素化物 ( $\text{YH}_3$ ) において、加圧に伴う面心立方晶 (Fcc) への相転移の際に、長周期構造を有する中間相が X 線回折実験により見出されている。また、中間相における特徴的なラマンスペクトルから、相転移に関わる水素の役割が論じられてきた。しかしながら、 $\text{YH}_3$  以外の金属水素化物については、ラマン散乱実験は行われておらず、水素の振動状態に関する理解は進んでいなかった。我々は、Y 以外の希土類三水素化物についても系統的に超高压ラマン散乱実験を行うことにより、高密度状態における金属格子中の水素位置、構造変化の機構を明らかにするとともにその手法を確立し、高密度水素貯蔵金属の物性評価に資することを目的とした。

平成 19 年度は  $\text{ScH}_3$  の超高压ラマン散乱実験を行った。超高压発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、 $\text{ScH}_3$  サンプルは、次のように作製した。DAC のガスケットである薄いタングステンに開けた試料室 (直径約 100  $\mu\text{m}$ , 厚さ 40  $\mu\text{m}$ ) に金属 Sc ホイル、高密度水素流体、圧力センサーのルビー小片を封じ込んだ。サンプル  $\text{ScH}_3$  は高密度  $\text{H}_2$  流体に囲まれる。高圧ラマン散乱測定は、励起波長を 532 nm として、後方散乱配置で行った。日本分光製 NR1800 トリプル分光器を差分散配置で使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器で信号を検出した。ラマン散乱実験は、独立した異なる 2 つの試料に対し、それぞれ約 2-3 GPa 刻みで 17 および 14 の圧力点において測定を行った。

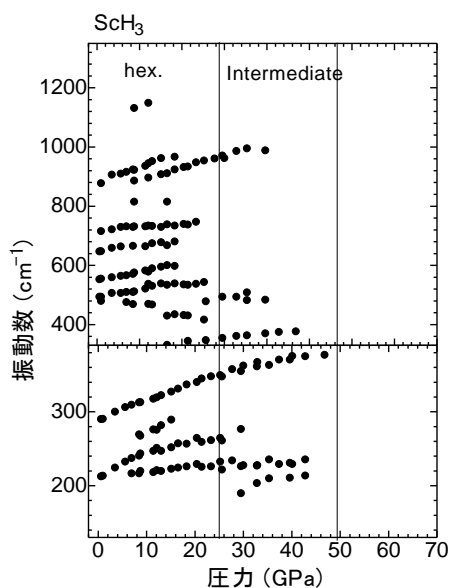


図III.2.3-(120) 典型的な ScH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub> のラマンスペクトル。

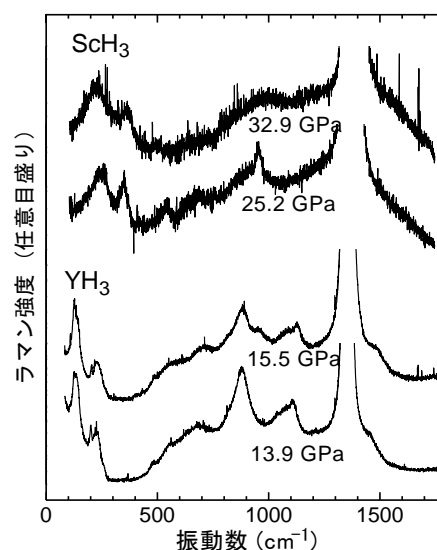


図III.2.3-(121) 高圧下における ScH<sub>3</sub> のラマンスペクトル。

高圧ラマン散乱の基礎となる 3 つのスペクトルを図 III.2.3-(120) に示してある。DAC の試料室の中に ScH<sub>3</sub> と高密度 H<sub>2</sub> が共存しており ( $P = 3.5$  GPa)、ScH<sub>3</sub> のみのスペクトルを測定することは困難である。したがって、図 III.2.3-(120) のように H<sub>2</sub> のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引くことにより、ScH<sub>3</sub> のみのラマンスペクトルを得ることができる (最下部のスペクトル;  $1330\text{ cm}^{-1}$  付近の信号 D はダイヤモンドによる)。図 III.2.3-(121) は ScH<sub>3</sub> の  $P = 50$  GPa までの各圧力下のラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性が図 III.2.3-(122) にプロットされている。図 III.2.3-(121) の表示で、Sc、Ho、Ht はそれぞれ Y 格子、八面体と四面体サイトの水素を表わす。  $300\text{ cm}^{-1}$  以下の Sc の振動と  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  の O サイトの H<sub>o</sub> の振動スペクトルが  $P = 20\text{--}25$  GPa で変化しており (T サイトの H<sub>t</sub> の振動は、ほとんど変化なし)、hex の相から新しい相へ転移したことが分かる。もし、その相が fcc であれば、ラマン信号が 1 本になるので、 $P > 25$  GPa では fcc 相が単独で存在するのではなく、中間相を予想したこれまでの結果と一致する。図 III.2.3-(122) において、Ho の振動モードの一つ (約  $420\text{ cm}^{-1}$ ) が圧力と共に低波数へシフト (ソフト化) していることが分かる。通常振動のソフト化は、原子の変位に起因することが多い。したがって、低圧では金属面付近に存在する O サイトの H は、加圧により八面体の中心へ移動していることが伺える。図 III.2.3-(123) には中間相で得られたラマンスペクトルを YH<sub>3</sub> の場合と共に示した。特徴的な非常に幅の広い水素の振動モードが  $500$  から  $1500\text{ cm}^{-1}$  にわたって観測されているのが分かる。このようなスペクトルは、金属水素化物の中間相に特有であり、金属格子のスライドを伴う構造変化により、水素位置が不安定になっていることを強く示唆するものである。中性子回折実験による水素位置の直接観測ではない



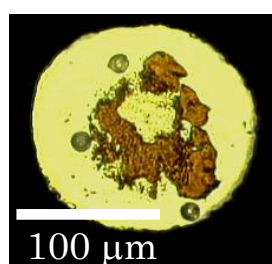
図III.2.3-(122) ScH<sub>3</sub>のラマン振動数の圧力依存性。



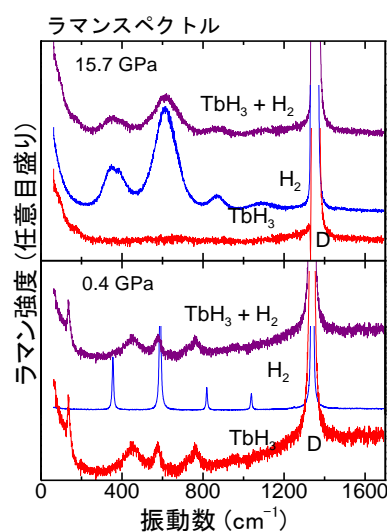
図III.2.3-(123) 中間相で見られる特徴的なラマンスペクトル。

が、本課題のラマン分光は、中性子を利用できない特殊環境下において簡便に水素位置を評価する手段として有効であることを示した。

平成20年度は、Yよりもイオン半径の大きいTbおよびLaの三水素化物についてラマン散乱測定を詳しく行った。超高压発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、試料となるTbH<sub>3</sub>およびLaH<sub>3</sub>は、次のように作製した。DACのガスケットである薄いタングステンに開けた試料室(直径約100 μm, 厚さ40 μm)に金属Sc箔、高密度水素流体、圧力センサーのルビー小片を封じ込んだ。圧力0.4 GPaでのDAC試料室の顕微鏡写真を図III.2.3-(124)に示してある。試料のTbH<sub>3</sub>は高密



図III.2.3-(124) H<sub>2</sub>圧力媒体中のTbH<sub>3</sub>試料。



図III.2.3-(125) 典型的なTbH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>のラマンスペクトル。

度水素 ( $H_2$ ) 流体に囲まれており、水素化が十分に進み絶縁体化していることが伺える。高圧ラマン散乱測定は、励起波長を 532 nm として、後方散乱配置で行った。日本分光製 NR1800 トリプル分光器を差分散配置で使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器で信号を検出した。

高圧ラマン散乱の基礎となるスペクトルを図 III.2.3.-(125) に示す。DAC 試料室の中に試料の金属水素化物と高密度  $H_2$  が共存しており、試料のみのスペクトルを測定することは困難である。したがって、図 III.2.3.-(125) のように  $H_2$  のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引くことにより、水素化物のみのラマンスペクトルを得ることができる (最下部のスペクトル;  $1330\text{ cm}^{-1}$  付近の信号 D はダイヤモンドによる)。図 III.2.3.-(126) は  $TbH_3$  の各圧力下でのラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性を図 III.2.3.-(127) に示した。図 III.2.3.-(127) の表示で、Tb、O、T はそれぞれ Tb 格子、八面体と四面体サイトの水素 (それぞれ O サイト、T サイトと呼ぶ) の振動を表わす。Tb の振動と O サイトの H の振動スペクトルが圧力 7~8 GPa で変化しており、六方晶から新しい構造へ相転移したことが分かる。fcc 構造の場合、ラマン信号が 1 本になるので、相転移後の固体相は fcc 相ではなく中間相であることが分かる。図 III.2.3.-(127) において、Ov の振動モードの一つ (約  $420\text{ cm}^{-1}$ ) が圧力と共に低波数へシフト (ソフト化) していることが分かる。通常、振動周波数のソフト化は、原子の変位に起因することが多く、また、Ov のラマン信号強度の弱体化や八面体の中心の H はラマン不活性であることを考えると、六方晶構造で金属面付近に存在した O サイトの H は、加圧により八面体の中心へ移動していることが示唆される。図 III.2.3.-(128) には中間相で得られたラマンスペクトルを  $ScH_3$ 、 $YH_3$  の場合と共に

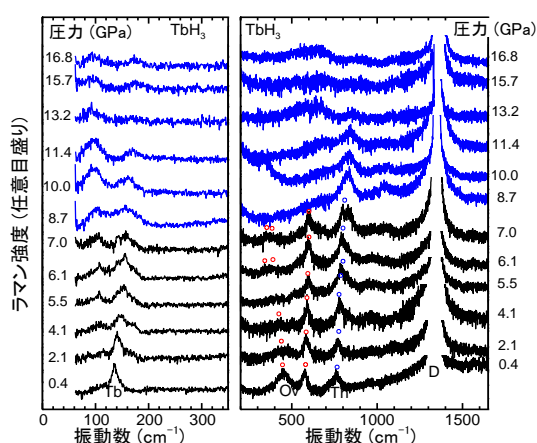


図 III.2.3.-(126) 高圧下における  $TbH_3$  のラマンスペクトル。

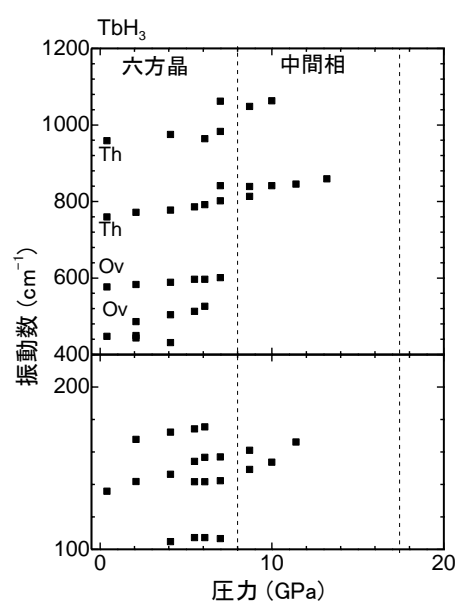


図 III.2.3.-(127)  $TbH_3$  のラマン振動数の圧力依存性。

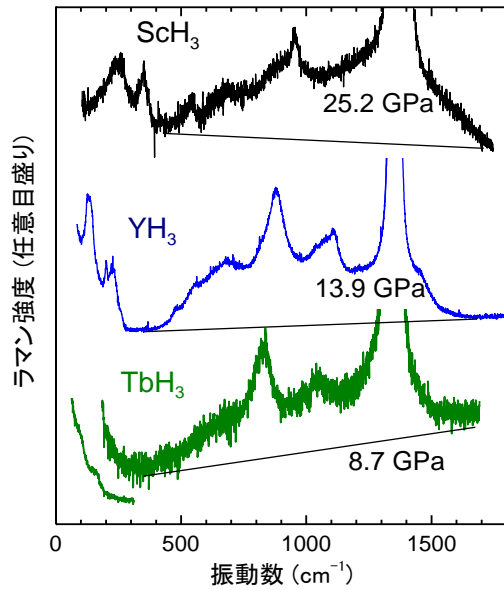


図 III.2.3.-(128) 中間相で見られる特徴的なラマンスペクトル。

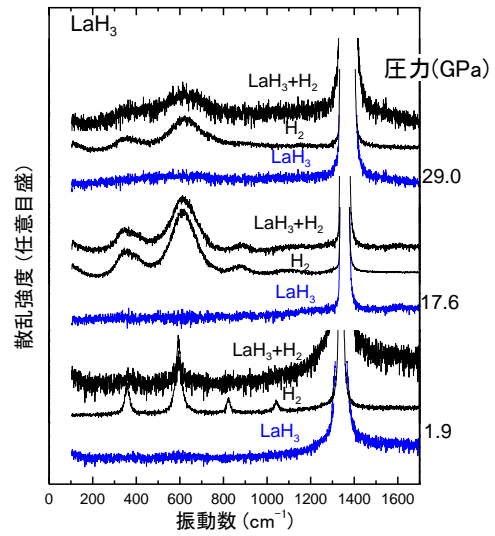


図 III.2.3.-(129) LaH<sub>3</sub> の高圧ラマンスペクトル。

示した。非常に幅の広い水素の振動モードが 500 から 1500 cm<sup>-1</sup> にわたって観測されている。このようなスペクトルは、長周期構造において、四面体および八面体中の水素位置が不安定になっている（無秩序化）ことを強く示唆するものである。温度変化による秩序無秩序相転移が予想されるので、低温実験が重要になろう。図 III.2.3.-(129)は LaH<sub>3</sub> について得られたラマンスペクトルを示す。fcc 構造であるため、H の振動は多くとも 1 つのみ観測され得るが、1000~1200 cm<sup>-1</sup> 付近に予想されるため、ダイヤモンドの信号と重なって観測されていない様である。構造変化による出現する振動モードの観測を試みたが、29 GPa までにおいて顕著な変化は観測されておらず、大きな構造変化は確認されない。

平成 21 年度は、再度 La 三水素化物の高圧ラマン散乱測定を詳しく行い、圧力誘起構造変化の観測を試みた。また、二水素化物で六方晶をとる EuH<sub>2</sub> のラマン散乱スペクトルを初めて観測した。

典型的な高圧ラマン散乱スペクトルを図 III.2.3.-(130)に示す。DAC 試料室の中に試料の金属水素化物と高密度 H<sub>2</sub> が共存しているため、試料のみのスペクトルを得るため、図 III.2.3.-(130)のように H<sub>2</sub> のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引き、水素化物のみのラマンスペクトルを得た（1330 cm<sup>-1</sup> 付近の信号 D はダイヤモンドによる）。図 III.2.3.-(131) (a)は各種希土類三水素化物で得られた典型的なラマンスペクトルの比較を示している。この図の表示で、O、T はそれぞれ八面体と四面体サイトの水素（それぞれ O サイト、T サイトと呼ぶ）、La、Y などは金属格子の振動を表わす。LaH<sub>3</sub> は、FCC 構造であるため、H の振動は多くとも 1 つのみ観測され得るが、1000~1200 cm<sup>-1</sup> 付近に予想されるため、ダイヤモンドの信号と重なって観測されていない。図 III.2.3.-(131) (b)には、六

方晶の二水素化物である  $\text{EuH}_2$  のラマンスペクトルである。低振動数領域に  $\text{Eu}$  による鋭いラマンピークと、 $900\text{ cm}^{-1}$  付近に金属格子内の水素の振動モードが初めて観測された。

図 III.2.3.-(132) は  $\text{LaH}_3$  の各圧力下でのラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性を図 III.2.3.-(133) に示した。 $\text{La}$  の振動と  $\text{H}$  の振動スペクトルが、圧力約  $20\text{ GPa}$  で大きく変化しており、立方晶の  $\text{LaH}_3$  をさらに高密度化することにより新しい構造へ相転移することが分かる。 $22\text{ GPa}$  以上のラマンスペクトルには、 $\text{La}$  格子、水素に関する非常に強いピークが観測されている。この事は、 $\text{LaH}_3$  を高密度化することにより、対称性の低い構造へ相転移することを示している。

—中間相における水素振動モードの解明— 六方晶から高密度相の立方晶に構造相転移する際に現れる中間相の水素状態を知ることにより、水素によって金属格子が不安定化になるメカニズムの解明が期待される。水素の振動モードをより詳細に捉えるためには、低温下におけるラマン実験が非常に重要になる。平成 22 年度は、 $\text{YH}_3$  中間相に対し低温・高圧力下でのラマン散乱実験を行った。実験は図 III.2.3.-(134) (a) に示す経路に従い、室温で加圧し、中間相の相転移を確認後(図 III.2.3.-(134) (b) の青色のスペクトル)、低温・高圧力下においてラマン散乱測定を行った。DAC の収縮により降温過程で圧力が上昇したが、昇温過程では圧力制御に成功し、約  $16\text{ GPa}$  でのラマンスペクトルの温度依存性が得られた。図 III.2.3.-(135) に詳細を示す。四面体サイトの水素の振動 ( $800\text{ cm}^{-1}$  の●) と  $\text{Y}$  格子の振動 ( $200\text{ cm}^{-1}$  の●) に変化が見られ、温度の変化により、水素だけでなく、 $\text{Y}$

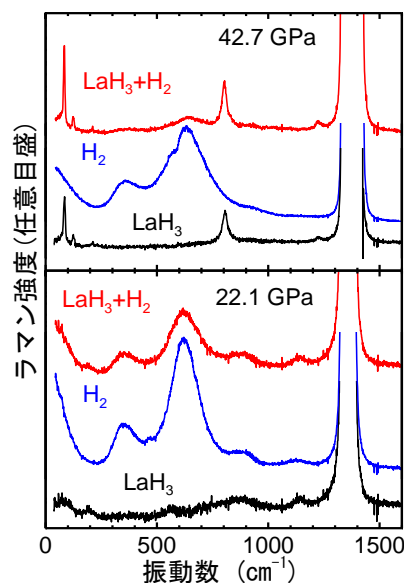


図 III.2.3.-(130) 典型的な  $\text{LaH}_3$  と  $\text{H}_2$  のラマンスペクトル。

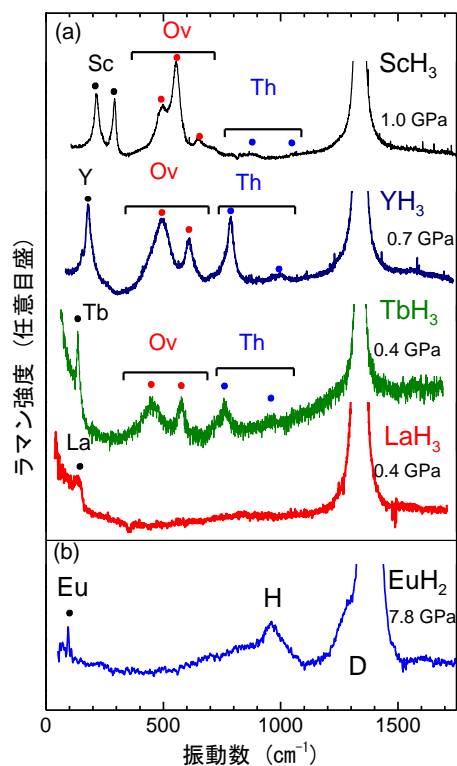


図 III.2.3.-(131) 希土類水素化物に見られる特徴的なラマンスペクトル。



骨格構造も変化していることが示唆される。その他の水素のラマンピーク ( $400\text{ cm}^{-1}$  以上) についても先鋭化が低温になるにつれ見られており、室温で無秩序化していた水素が、秩序化していることを示唆している。

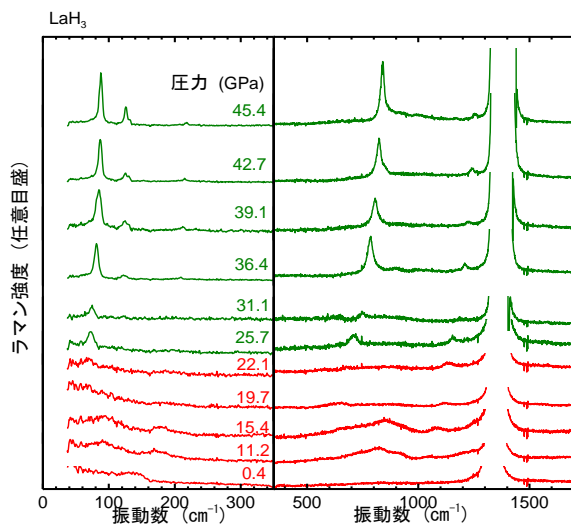


図 III.2.3.-(132)  $\text{LaH}_3$  のラマンスペクトルの圧力依存性。

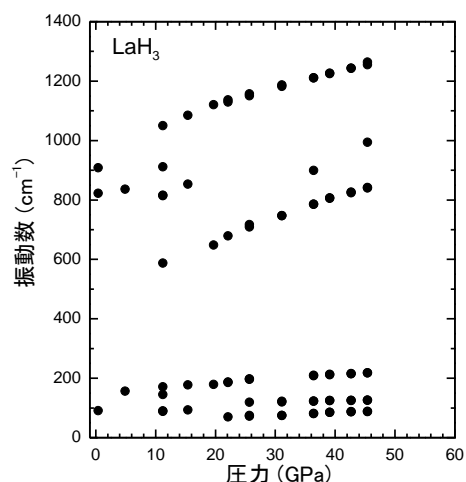


図 III.2.3.-(133)  $\text{LaH}_3$  のラマン振動数の圧力依存性。

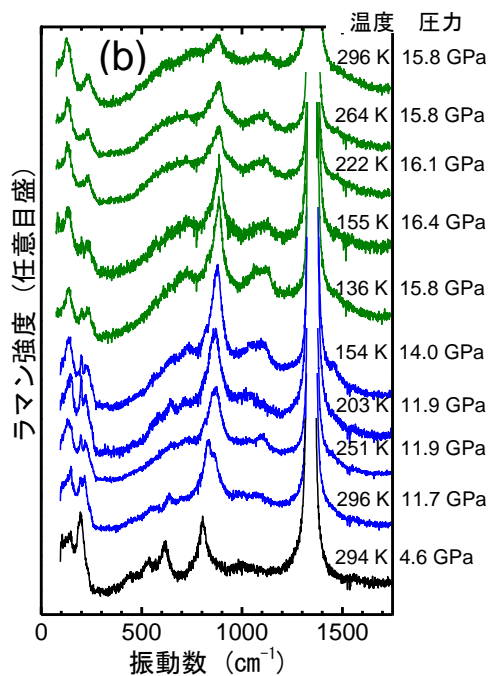
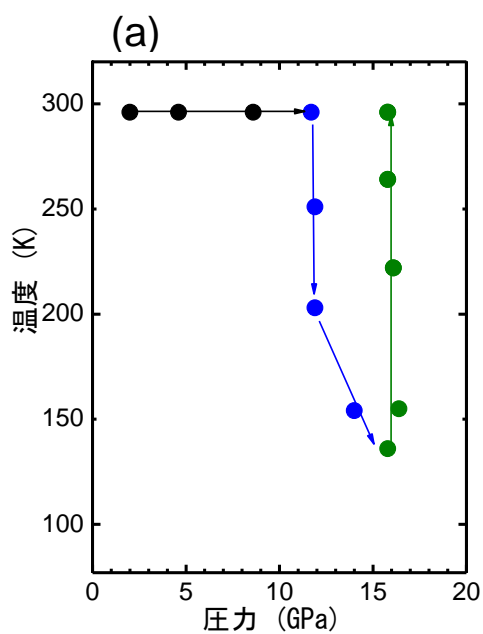
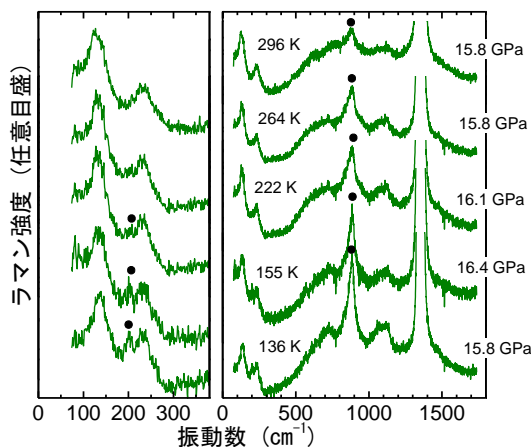
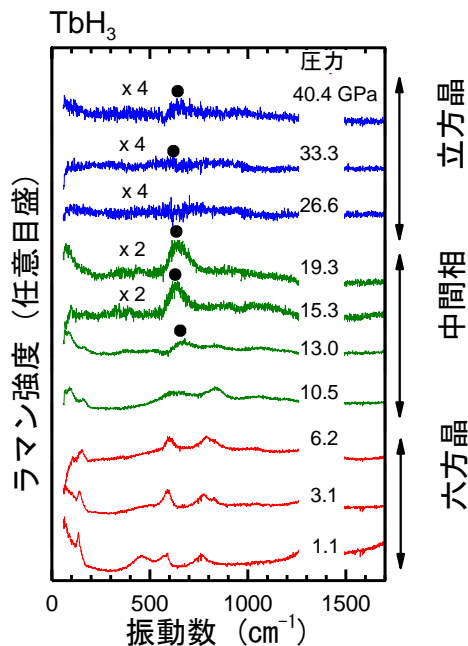


図 III.2.3.-(134) (a) 低温高圧ラマン散乱測定の実験経路. (b)  $\text{YH}_3$  の低温高圧ラマン散乱スペクトル.  $1300\text{ cm}^{-1}$  付近の強い信号は、ダイヤモンドアンビルによる。





図Ⅲ.2.3.-(135) YH<sub>3</sub> 中間相のラマン散乱スペクトルの温度依存性. 温度上昇に伴い、スペクトル変化が見られる。

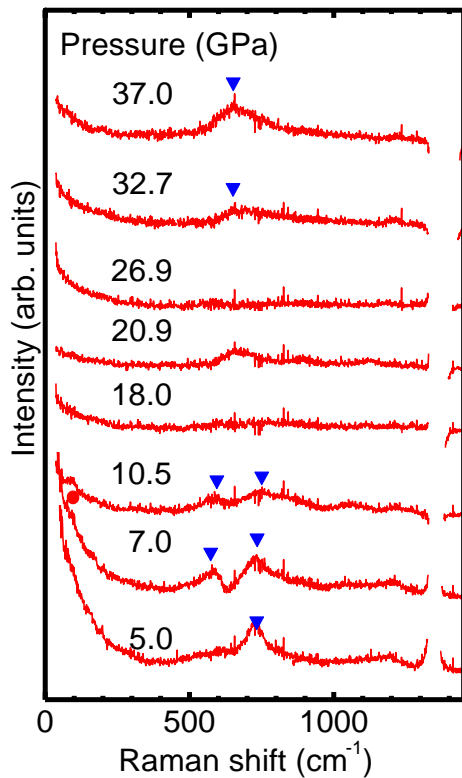


図Ⅲ.2.3.-(136) TbH<sub>3</sub> のラマン散乱スペクトルの圧力依存性. ●は圧力媒体(H<sub>2</sub>)の信号。

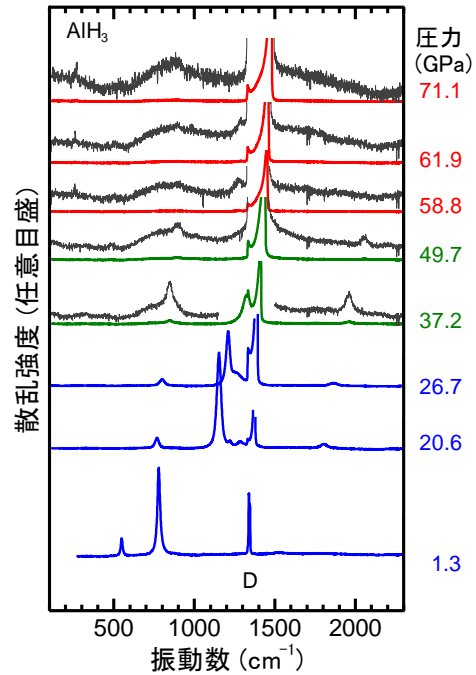
—ポスト FCC 相の探索および解明— 平成 21 年度までに、FCC の LaH<sub>3</sub> を高密度化することにより、対称性の低い構造 (post-FCC 相) へ相転移することが明らかになっている。YH<sub>3</sub> や TbH<sub>3</sub> の場合についても高い圧力において post FCC 相の出現が考えられる。平成 22 年度は、TbH<sub>3</sub> に 40 万気圧を超える非常に高い圧力を印加し、TbH<sub>3</sub> の post-FCC 相の探索を行った。図Ⅲ.2.3.-(136)に TbH<sub>3</sub> のラマンスペクトルの圧力依存性を示す。加圧に伴う六方晶—中間相—立方晶の相変化に伴うラマンスペクトルの変化が観測されている。立方晶相より高圧力側で、LaH<sub>3</sub> と同様の固体相が存在すれば、低振動数域 (200 cm<sup>-1</sup>) に鋭いラマンピークが観測されると予想される。しかしながら、得られたスペクトルからは、40 GPa までは少なくとも FCC 構造を保持しており、La の場合よりもさらに高い圧力 (高密度) で相転移することを示唆する結果を得た。

平成 23 年度には、まず CeH<sub>3</sub> の高圧ラマン散乱測定を行った。平成 22 年度までに FCC 構造をとる LaH<sub>3</sub> のポスト FCC 構造への変化を観測したが、同じ FCC 構造をとる CeH<sub>3</sub> について同様の実験を行った。

図Ⅲ.2.3.-(137)に CeH<sub>3</sub> の高圧ラマン散乱スペクトルを示す。700 cm<sup>-1</sup> 付近のラマンピークは、O サイトの水素による。通常 FCC 構造では、T サイトのモード (1200 cm<sup>-1</sup> に弱く見えている) のみが観測されるはずだが、おそらく、O サイトの水素が八面体の非中心の位置にいるものと考えられる。LaH<sub>3</sub> でも同様のスペクトルが観測されており、この系では共通して、水素の安定位置は金属格子が作る多面体サイトの中心ではないことが言えよう。加圧に伴い、CeH<sub>3</sub> のラマンスペクトルは若干



図Ⅲ.2.3.-(137) CeH<sub>3</sub>のラマンスペクトルの圧力依存性。



図Ⅲ.2.3.-(138) AlH<sub>3</sub>のラマンスペクトルの圧力依存性。Dはダイヤモンドアンビルからの信号。

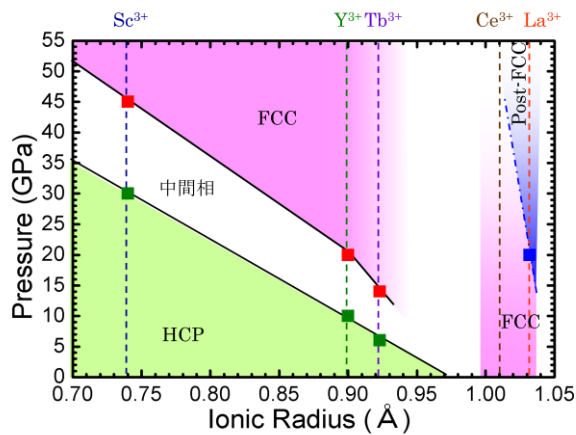
変化するが、LaH<sub>3</sub>に見られるような大きな変化は見られない。少なくとも、37 GPa までには、ポスト FCC 構造への相転移は確認されないことが分かる。

さらに、希土類以外の金属水素化物として AlH<sub>3</sub>（東北大折茂研提供）を試料とし、超高压力極限でのラマン散乱測定を行った。図Ⅲ.2.3.-(138)にラマン測定の結果を示した。これまでの X 線回折による研究では、少なくとも 60 GPa までは Al 骨格の構造は変わらないと報告されているが、ラマンスペクトルの明らかな変化（ラマンピークの消失）が約 40 GPa 付近で見られている。この変化を、水素位置の変化による対称性の変化と結論付けた。

平成 19 年度から平成 23 年度にかけて行った各種希土類水素化物のラマン実験により、圧力誘起相転移圧力が、母体金属のイオン半径によって整理できることが分かってきた。図Ⅲ.2.3.-(139)に相転移圧力とイオン半径の相関を示す。イオン半径が大きくなるにつれて、HCP から FCC への転移圧力が減少していることが分かる。「右上」に出現する相が高密度相であり、この相図から Post-FCC 相が希土類三水素化物の新しい高密度相であることがうかがえる。

#### 2.3.5.2.2 高压可視紫外吸収による研究

希土類水素化物において解明しなければならない重要なもう一つの現象は、絶



図Ⅲ.2.3.-(139) 希土類三水素化物の構造相転移と母体イオン半径の関係。

縁体 - 金属転移 (MIT) である。Y や La における水素化に伴う MIT は金属格子内の水素が電子状態に大きく関わっていることが示唆されている。また加圧により絶縁体である  $\text{YH}_3$  のバンドギャップが閉じることが近年明らかになり、金属格子と水素の相互作用がバンド構造に重要な役割を演じていることが判ってきた。しかしながら、その他の金属水素化物についての圧力誘起金属化については、まったく研究されていないのが現状である。

平成 19 年度は、 $\text{ScH}_3$  について初めて高圧力下における可視吸収測定を行いバンドギャップの圧力依存性の解明を試みた。高圧可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いた。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常の吸収測定装置と異なり、反射対物 ( $\times 10$ ) による集光系を十下対称に配置している。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。図Ⅲ.2.3.-(140)は各圧力下での  $\text{ScH}_3$  の可視光吸収スペクトルを示す。実験は独立した 3 つの試料について行い、約 5 GPa ごとに吸収実験を行った。実線が実験により得られた結果である。10 GPa 付近までは、金属である不透明な二水素化物と共存し、その割合が減少するため、加圧により全体的な吸光度の減少が見られた。その後、圧力の増加に伴う吸収の立ち上がりの低エネルギー (長波長) シフトが今回初めて観測された。光学遷移の型がわかれば吸収端のスペクトル形状からバンドギャップを見積もることが可能である。同じ結晶系である  $\text{YH}_3$  が間接遷移でうまく説明されることを考え、今回の  $\text{ScH}_3$  を間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式  $\alpha \propto (\text{h}\nu - E_g)^2 / (\text{h}\nu)$  を用いて、今回得られた吸収スペクトルを、最適化することによりバンドギャップの評価を行った。最適化された曲線は図Ⅲ.2.3.-(140)中の白抜きのマークで示されており、実験結果をよく再現している。この解析から得られた  $E_g$  を圧力の関数としてプロットしたのが図Ⅲ.2.3.-(141)である。その結果、 $\text{ScH}_3$  のバンドギャップは圧力約 45 GPa で消失するのが分かる。比較のため示した  $\text{YH}_3$  の結果

と比べることにより、 $\text{ScH}_3$ の方が低い圧力ではバンドギャップは狭く、その圧力係数は全体的に小さいことが初めてわかった。また、いずれの水素化物の場合でも、中間相への相転移をきっかけとして  $E_g$  がより急激に減少し立方晶へ転移するのとはほぼ同時にギャップが閉じることが明らかになった。

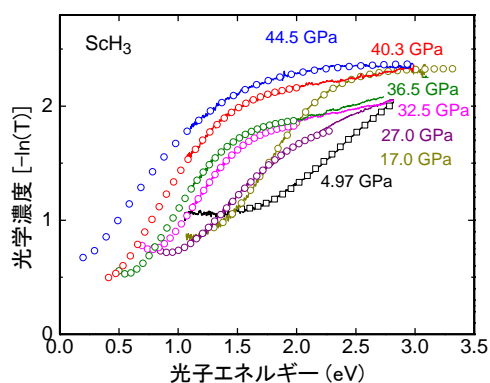


図 III.2.3.-(140) 圧力下で得られた  $\text{ScH}_3$  の可視吸収スペクトル。

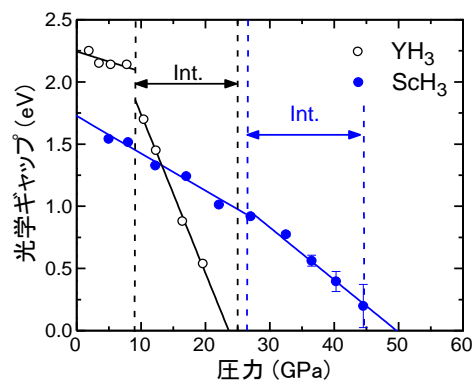


図 III.2.3.-(141) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。青色と黒色はそれぞれ  $\text{ScH}_3$  と  $\text{YH}_3$  に対応する。Int. は中間相に対応する。

平成 20 年度は、 $\text{TbH}_3$ 、 $\text{LaH}_3$  の吸収測定を行い、 $E_g$  の圧力依存性および金属化圧力の解明を試みた。高压可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いている。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常吸収測定装置と異なり、反射対物 ( $\times 10$ ) による集光系を上下対称に配置している。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。図 III.2.3.-(142)、図 III.2.3.-(143) は各圧力下での  $\text{TbH}_3$  および  $\text{LaH}_3$  の可視光吸収スペクトルを示す。いずれも加圧による吸収の立ち上がり(吸収端)の低エネルギーへのシフトが観測されている。吸収端のスペクトル形状から  $E_g$  を見積もるが、同じ結晶系である  $\text{YH}_3$  が間接遷移で説明されることを考え、今回の  $\text{TbH}_3$  および  $\text{LaH}_3$  を間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 / (h\nu)$  を用いて、今回得られた吸収スペクトルを、最適化することにより  $E_g$  の評価を行った。この解析から得られた  $E_g$  を圧力の関数としてプロットしたのが図 III.2.3.-(144) である。その結果、 $\text{TbH}_3$  の  $E_g$  は圧力約 20 GPa で消失するのが分かり、イオン半径が大きくなるにつれ、ギャップの閉じる圧力が低くなることが分かる。一方さらにイオン半径の大きい  $\text{LaH}_3$  に関しては、非常に高い圧力まで絶縁体であることが伺え、Y、Sc、Tb などの六方晶になる三水素化物とは大きく異なる振る舞いが初めて確認された。これは、金属のイオン半径に応じて、形成されるエネルギー状態が大きく変わることを示唆している。

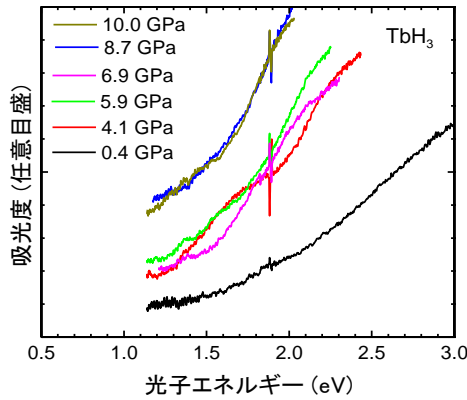


図 III.2.3.-(142) 圧力下で得られた TbH<sub>3</sub> の可視吸収スペクトル。

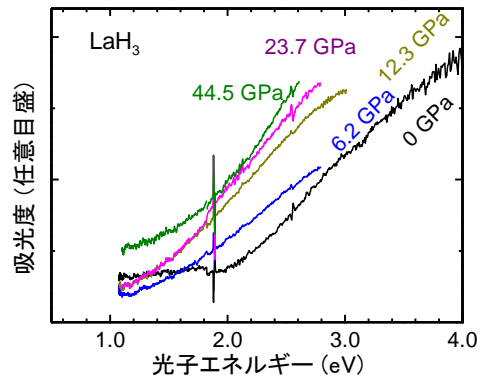


図 III.2.3.-(143) 圧力下で得られた LaH<sub>3</sub> の可視吸収スペクトル。

平成 20 年度までに、YH<sub>3</sub>、ScH<sub>3</sub>、TbH<sub>3</sub> について、高压可視吸収測定を行い、エネルギーギャップ ( $E_g$ ) の圧力依存性を明らかにし、いずれも加圧に伴いバンドギャップの減少を確認した。LaH<sub>3</sub> についても、吸収測定を行ったが、他の水素化物とは異なった振る舞いが観られた。平成 21 年度は、ひきつづき LaH<sub>3</sub> の吸収測定をさらに精密に行い、 $E_g$  の圧力依存性および金属化圧力の解明を試みた。高压可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いた。

微小なサンプルの測定を可能にするため、通常吸収測定装置と異なり、反射対物 ( $\times 10$ ) による集光系を十下対称に配置した。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。

図 III.2.3.-(145) は、高压水素圧力媒体中における LaH<sub>3</sub> の光学顕微鏡像を示す。加圧と共に試料の部分が明るくなっており、試料の透過率が高くなっている。この事は、同時に測定された吸収スペクトル (図 III.2.3.-(146)) により確認される。吸収スペクトルにはバンド端吸収による立ち上がりが見られ、加圧 (高密度化) と共に全体的に吸収が小さくなっているように見える。これらの吸収スペクトルの立ち上がり (吸収端) から  $E_g$  を見積もるが、低圧力下での LaH<sub>3</sub> が間接遷移で説明されることを考え、間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 / (h\nu)$  を用いて、 $E_g$  の評価を行った。この解析から得られた  $E_g$  を圧力の関数としてプロットしたのが図 III.2.3.-(147) (a) である。比較のため図 III.2.3.-(147) (b) にこれまでに得られている他の水素化物の結果を示した。LaH<sub>3</sub> の場

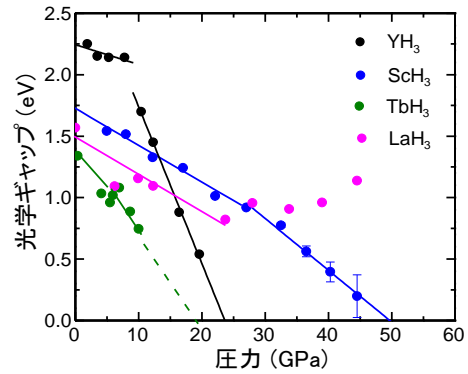
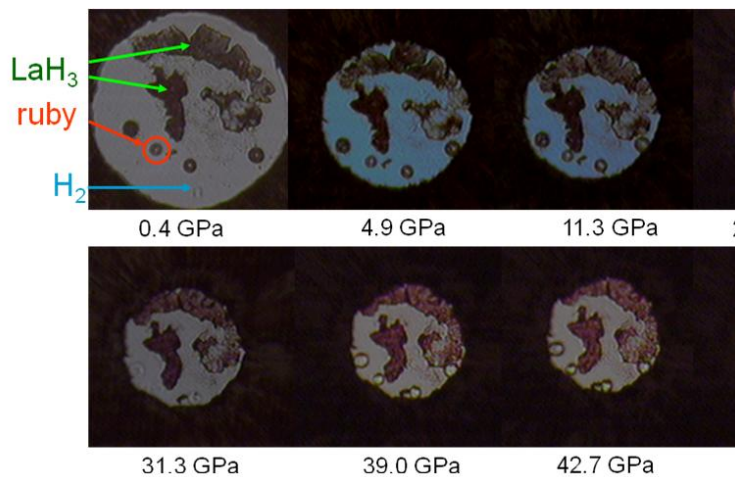


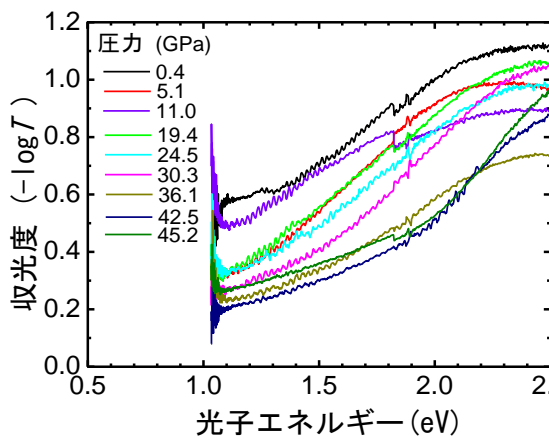
図 III.2.3.-(144) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。



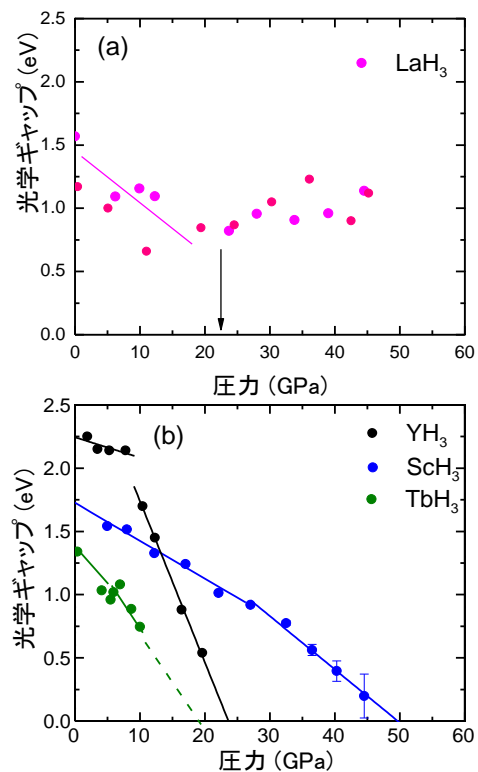


図Ⅲ.2.3.-(145) 高圧力下における LaH<sub>3</sub> の顕微鏡像。

合、約 20 GPa までは、バンドギャップの減少が見られるが、その後はギャップがわずかに広がるように見える。このギャップワイドニングは、高密度相であるポスト FCC 相への構造相転移をきっかけに生じているようであり、これまでに無い傾向である。これは、金属のイオン半径に応じて、形成される電子バンド状態が大きく変わること示唆している。



図Ⅲ.2.3.-(146) 圧力下で得られた LaH<sub>3</sub> の可視吸収スペクトル。



図Ⅲ.2.3.-(147) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。

平成 22 年度は、 $\text{TbH}_3$  について、金属化の予想される圧力を越えた非常に高い高圧下（40 GPa）までの光吸収および反射測定を行った。高圧可視分光測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いている。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常の吸収測定装置と異なり、反射対物（ $\times 10$ ）による集光系を上下対称に配置している。透過光（又は反射光）は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析される。図 III 2.3.-(148) には、19 GPa まで透過法にて測定された吸収スペクトルと、図 III 2.3.-(149) には 40 GPa まで測定した反射スペクトルを示した。吸収スペクトルの立ち上がりは、圧力と共に低エネルギーへとシフトしているのが分かる。この吸収の立ち上がりから見積もられるバンドギャップの圧力依存性が、図 III 2.3.-(150) に示されている。この図から、FCC へ相転移が完了する約 20 GPa 付近でバンドギャップが閉じることが示唆される。金属化したと思われる試料をさらに加圧し、反射率測定を行った（図 III 2.3.-(149)）結果、加圧により可視光領域（1.5 eV 以上）での反射率のわずかな変化が見られるが、明確な自由キャリアによるプラズマ反射ではない。この圧力では、キャリア密度が比較的小さい半金属であることが分かった。

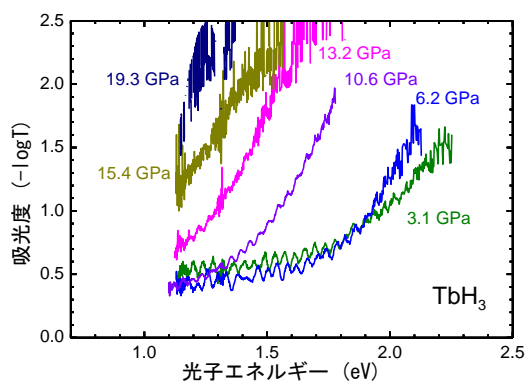


図 III 2.3.-(148)  $\text{TbH}_3$  の光吸収の圧力依存性。

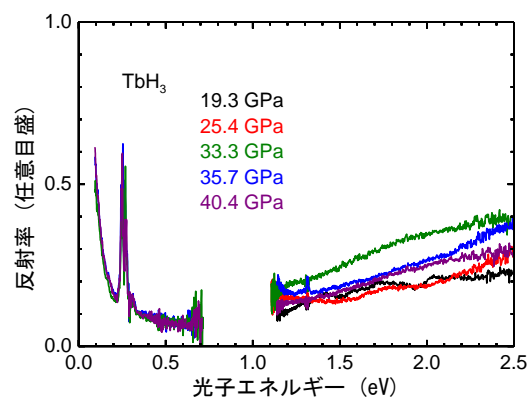


図 III 2.3.-(149)  $\text{TbH}_3$  の反射スペクトルの圧力依存性。

平成 22 年度までの実験で、常圧下において FCC 構造である  $\text{LaH}_3$  だけが、非常に高い圧力まで絶縁体であることが示された。しかしながらどのように圧力に対する依存性を示すのか、データ数が少ないため議論できていない。そこで、平成 23 年度では、データ点数を増やすとともに、再現性を確認するため  $\text{LaH}_3$  の吸収スペクトル測定を再び行った。図 III 2.3.-(151) に水素流体中に存在する  $\text{LaH}_3$  の吸収スペクトルを示す。スペクトルの形状から、40 GPa を超える圧力でも、バンドギャップが開いていることがわかる。この吸収スペクトル形状から、間接遷移型を仮定し、バンドギャップを算出した。図 III 2.3.-(152)(a) に結果を示す。白抜きの印が今回得られたデータである。以前のデータをほぼ再現しており、40 GPa を超える圧力でも 1 eV 程度のバンドギャップを有していることが分かる。さらに、post FCC



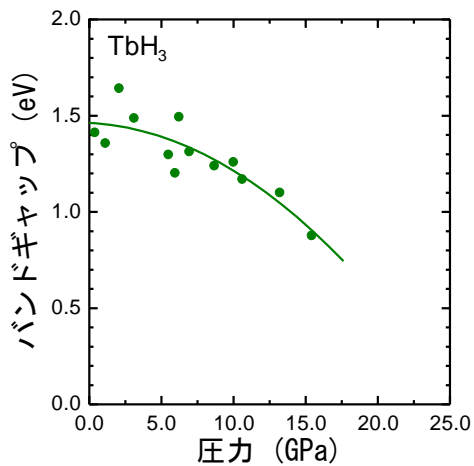


図 III.2.3.-(150)  $\text{TbH}_3$  のバンドギャップの圧力依存性。

相への転移した後は、ギャップが広がっているように見える。これは、図 III.2.3.-(152)(b)に示した HCP 相の希土類三水素化物のギャップの消失とは大きく異なる結果であり、イオン半径の大きい希土類三水素化物の特徴と考えられる。また、平成 23 年度では、希土類以外の金属水素化物として、 $\alpha\text{-AlH}_3$  (東北大折茂研提供) を試料とし、約 40 GPa までの高圧力下における光吸収測定を行った。バンドギャップは、40 GPa においても 4 eV 以上であり、強い金属—水素相互作用を裏付ける結果を得た。

希土類水素化物の圧力誘起金属化に関して、母体金属のイオン半径を用いて図 III.2.3.-(153)のように整理された。母体金属イオン半径の小さい HCP 相の希土類三水素化物は、FCC 相への相転移が金属化の一つのきっかけになっていることが理解できる。これは、パイエルス壺の解消に伴うギャップの消失として解釈すること

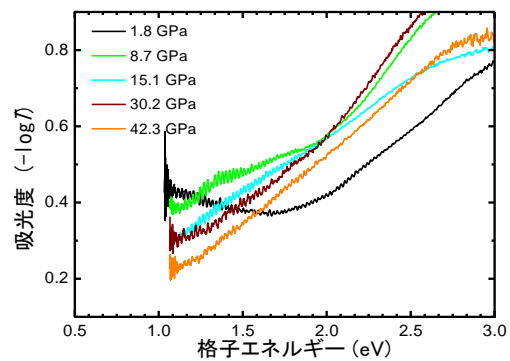


図 III.2.3.-(151)  $\text{LaH}_3$  (試料 3) の吸収スペクトルの圧力依存性。

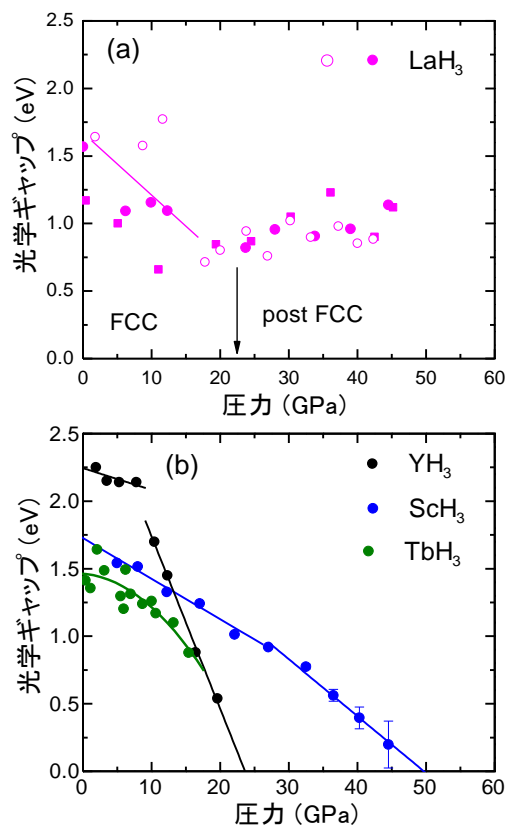
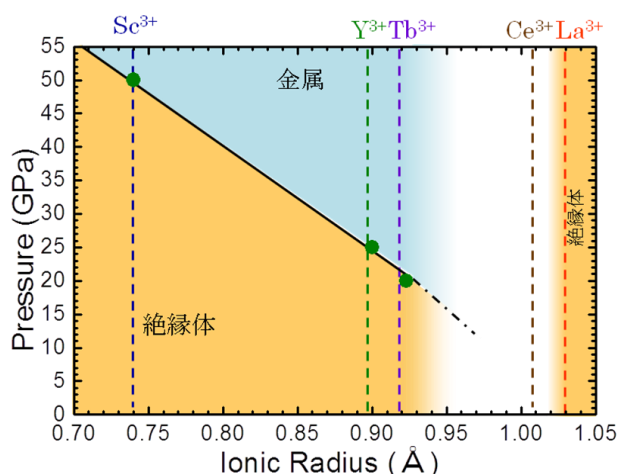


図 III.2.3.-(152) (a)  $\text{LaH}_3$  のバンドギャップの圧力依存性。白抜きが今回のデータ。(b)  $\text{YH}_3$ 、 $\text{ScH}_3$ 、 $\text{TbH}_3$  のバンドギャップの圧力依存性。

が可能である。すなわち、HCP 相（又は中間相）でパイエルス歪を引き起こしていた多面体サイトの非中心位置の水素が中心へと移動し、歪を解消することにより説明される。一方、 $\text{LaH}_3$  の場合 FCC 相でも絶縁体である理由は、大きい空隙を有している点にあり、水素は La と強く相互作用し、非中心位置に存在することによりパイエルス絶縁体になることによってギャップを形成していることが考えられる。



図III.2.3-(153) 希土類三水素化物の金属化圧力と母体金属イオン半径の相関。

### 2.3.5.2.3 高圧極限状態下での精密物性測定に関する海外動向調査

我々の研究課題である「金属水素化物の水素貯蔵メカニズム」の理解のためには、高圧力下の水素の動きを直接的にスペクトロスコーピーにより観測し、研究することが重要である。

平成 19 年度には、オックスフォード大学での高圧物性研究者との議論および、スウェーデン自然歴史博物館でのスペクトロスコーピーを専門とする研究者との情報交換を通じて、それぞれ効率の良い金属水素化物への圧力印加の方法、そして水素を捉える極限ラマン分光法について最新の動向を調査した。その結果、圧力印加の方法では、圧力媒体として、ぜひ高密度ヘリウムを使用することが重要であり、またラマン分光では、如何に低波数域のラマン信号を検出するか、すなわち、極限状況での信号観測のノウハウについて外国の研究者と議論し、その技術と方法を収集した。

平成 20 年度には、アイスランドで開かれた水素化物に関する国際シンポジウムにおいて、ポーランドの研究グループから高圧ラマンスペクトロスコーピーに関する技術情報の収集を行った。彼らは、高圧ラマン散乱実験により、 $\text{AlH}_3$  の他形の 1 つである  $\gamma$  相が、加圧により、常圧で最も安定な  $\alpha$  相へ不可逆的に相転移することをラマンスペクトルの変化をもとに明らかにした。彼らの得意とする高圧ラマンスペクトロス

コピーの測定技術は、我々にとって参考にするべき所が多く、彼らとの技術的な議論は、技術向上に大いに役立つものであった。

平成 21 年度には、ボストン（米国）で開かれた国際会議（MRS）において、スウェーデンの R. Ahuja の研究グループから高密度状態における希土類水素化物の超伝導発現、電子状態および構造安定性に関する情報収集を行った。彼らは、第一原理計算により高密度 YH<sub>3</sub> の超伝導発現を唱えている。

平成 22 年度には、モスクワ（ロシア）で開かれた国際会議（MH2010）において、ポーランドの Tkacz の研究グループから高密度状態における希土類水素化物の構造相転移に関する情報収集を行った。彼らは、エネルギー分散による高圧 XRD 測定により希土類三水素化物の構造相転移を研究している。

平成 23 年度には、ムンバイ（インド）で開催された高圧力の科学と技術に関する国際会議（AIRAPT23）において、高密度状態を作り出す超高圧力発生やその場物性測定のための先端的技術に関する情報を収集した。例えばアメリカの Hemley の研究グループが、1800 K、60 GPa という高温高圧力下での水素の閉じ込め技術とその場ラマン散乱スペクトルを報告しており、その実験技術およびデータの解釈について情報収集を行った。

上記のように、先端的研究を行っている国外の研究者達との高密度状態希土類水素化物に関する技術的あるいは学術的な議論や交流は、ラマン散乱および可視吸収による金属水素化物の極限状態下での先端的評価法確立に大いに役立つものであった。

本研究開発項目を以下にまとめる。

本研究開発の成果として、高密度状態における金属水素化物の結晶構造と水素位置を評価する手法をラマン分光により確立することができた。これにより密度変化に伴う構造相転移機構とそれにかかわる水素の役割を理解することが可能になった。本課題で確立されたラマン分光による評価法は、中性子が使用できない高圧特殊環境下で結晶内の水素の位置を得る手段として有効である。また、FCC 相のさらに高密度側に固体相が存在するという新しい発見は、既存の結晶構造とは異なる超高密度の金属水素化合物の存在を示唆するものであり、ひいてはこれまでに無い新しい水素貯蔵材料開発の設計指針につながる。また、高圧・高密度特殊環境下での金属水素化物の電子状態、バンド構造を理解するための測定手法を初めて確立することができた。これにより、超高密度状態における金属水素化物の物性（特に電子物性）を議論し、前出のラマン分光により得られた水素位置の情報と併せ、金属水素化物中の水素位置が電子状態（バンド構造）に密接に関係していることを初めて明らかにした。このことは、将来の高性能・高密度水素貯蔵材料の物性理解に重要な指針を与えるものである。

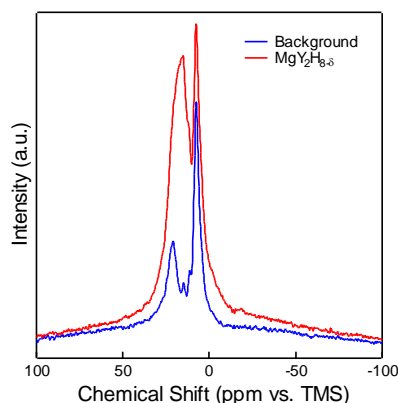
#### 2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解析

（東北大学 大学院工学研究科）

水素貯蔵材料の特性向上のためには、金属 (M)と水素 (H)間の相互作用について結合に寄与する電子 (e)を含めた本質的な理解が必要とされている。本研究開発では、その描像を核磁気共鳴 (NMR)分光法と電子状態解析の両面から明らかにすることを目的としている。具体的な研究開発内容は以下の5項目である。

### 2.3.6.1 プロトンフリーな高温・雰囲気制御プローブの開発

本研究開発では、水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御NMRプローブの開発を行うこととしており、平成19年度はプロトンのバックグラウンドをできる限り排除した高温プローブの開発を行った。既存の高温プローブには検出コイル周りにテフロンやプロトンを含む接着材が用いられており、スペクトルにこれらがプロトンのバックグラウンドを与える。実際に、図Ⅲ.2.3.-(154)に示すように19年度の測定対象であるMg-Y系水素化物では、その信号にプローブ自身に含まれるバックグラウンドが重畳している。そこで、平成19年度は図Ⅲ.2.3.-(5)に示す仕様のプローブが開発された。



図Ⅲ.2.3.-(154)  $^1\text{H}$  バックグラウンド。

本開発では、水素貯蔵材料における水素の存在状態や運動性に関する知見を得るために、そのプローブは対象試料が水素吸放出を起こす温度領域に対応する高温型である必要がある。吸放出温度は水素化物により様々ではあるが、Mg系や近年開発が進んでいる錯体系材料にも対応するために、300℃程度の到達温度が設定された。また、試料管に水素ガスを導入・排気させるためフロー型試料管である必要があり、その交換作業は頻繁であるため脱着が容易な構造とした。さらに、フロー型とするため、同時に、試料量を増やしてS/N比を向上させるために試料管径は既存プローブの $\phi 8$  mmよりも大きい $\phi 10$  mmとした。測定核はプロトン ( $^1\text{H}$ ) が主であるが、金属元素の周囲環境等の情報も重要であるため、LiやAlへの対応も考慮した。さらに、7 Tの超伝導磁石や信号発生・処理系は既存のものを利用するため、その取り合いと操作にも配慮がなされた。

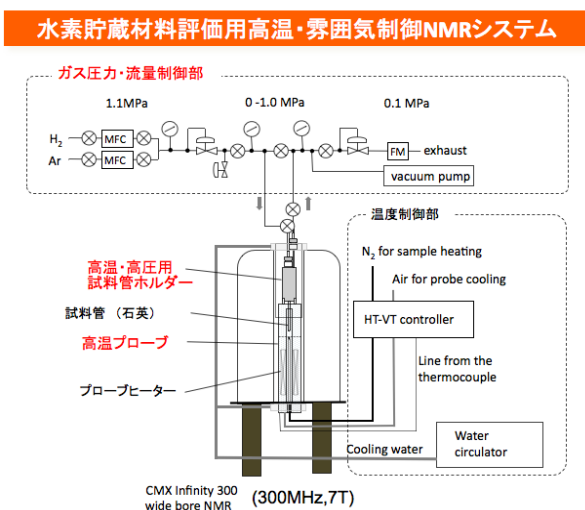
平成20年度は、このプローブに適合した高温・雰囲気制御用試料ホルダーを作製し、システム全体の性能評価を行った。開発はChemagnetics社製CMX Infinity 300 wide bore

表Ⅲ.2.3.-(5) プロトンフリー高温NMRプローブの仕様。

事 項	仕 様 ( 機 能 ・ 性 能 )
1. 試料測定温度	~ 3 0 0 °C
2. フロー型試料管	試料管に水素ガスを流すため取付取出しが容易である
3. 試料管径	1 0 mm
4. 測定核	$^1\text{H}$ , $^7\text{Li}$ , $^{27}\text{Al}$
5. 接続容易さ	操作性が大きく変わらない

NMR分光装置(300 MHz)をベースに行った。

図III.2.3.-(155)に全体の構成図を示す。開発したシステムはガス圧力・流量制御部、高温プローブ、試料管ホルダーからなる。ガス圧力・流量制御部はマスフローコントローラ及び2つの背圧弁により、常時1.1 MPaを維持する蓄圧部、絶対圧1 MPaまで可変可能な制御部、常時大気圧開放のガス排出部の3つのセグメントに分かれている。制御部の圧力は $H_2$ またはArガス流通下(最大100 ml/min)で一定に保たれる。図III.2.3.-(156) (a)には高温プローブの全体像を示す。開発した高温プローブはジャンパー線の取付けにより高周波用 ( $^1H$ ) と低周波用 (多核) を切替えることが出来る。低バックグラウンド化のため、高温プローブのコイルセンターから離れた部分にプローブヒータを設置し、試料温度は加熱した $N_2$ の熱風により試料温度を最大350 °Cまで制御可能にした。図III.2.3.-(156) (b)には試料ホルダーの全体図を示す。NMR装置の性質上、本来試料ホルダーは非磁性のTiおよびその合金が用いられるべきであるが、これら材料は水素を吸蔵するため、本開発ではSUS316材を用いている。また、水分や酸素に敏感な水素貯蔵材料を測定対象とするため、この試料ホルダーはグローブボックス内に容易に導入できるサイズ(全長39 cm以下)となっている。試料を石英試料管内に設置後、大気に暴露されることがないように2つの小型バルブを閉じた後、試料ホルダーは大気中に取り出され、ガス圧力・流量制御部に接続される。なお、ガス圧力・流量制御部には配管内の洗浄・パージが可能なように真空排気系を設けた。



図III.2.3.-(155) 高温・雰囲気制御 NMR システムの概要。



図III.2.3.-(156) (a)高温プローブと(b)試料ホルダー。

#### ・バックグラウンドノイズの低減と定量性評価

開発されたシステムを用いて加圧水素ガスのみの $^1H$  NMR スペクトルを測定した。図III.2.3.-(157)に0.1~1.0 MPaの水素を空の石英試料管に導入した結果を示す。バックグラウンドに関しては $\pm 5$  ppmの範囲内にわずかな盛り上がりが見られるが、0.1 MPaの水素ガスの信号が確認できるレベルまで抑制されている。図III.2.3.-(158)には水素圧力と $^1H$ の信号強度(ピークトップ)の関係を示す。水素圧力と信号強度には良い比例関係

が成り立つことから、積算時間などの測定条件を揃えることにより、水素量に関して十分な定量が可能と判断された。

これらのシステムでは所期の目的通り、1 MPa の加圧雰囲気下で 300°C まで NMR スペクトルの観察が可能であったが、非磁性ステンレスである SUS316L における微弱な磁化が分解能に悪影響を与えていたため、最終的には試料ホルダーの材質を SUS316L から Cu-Be 合金に変更した。これにより、標準試料(TMS)で 0.1 ppm 以下の分解能が達成できた。さらに、プローブ内の構成材料の一部を石英ガラスに変更することでプロトンのバックグラウンドをさらに抑制することができ、図 III.2.3.-(159) に示す LiBH<sub>4</sub> の高温測定の結果と併せて、米国物理学会の Rev. Sci. Instrum. 誌に発表した。しかし本装置は static な NMR であるため常磁性金属を含有する場合や水素-水素間結合が強い材料系ではピークの広幅化が避けられない。そこで、この課題を補完するために、60 kHz の

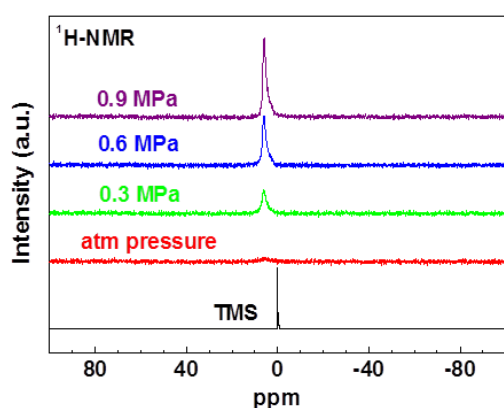


図 III.2.3.-(157) 加圧水素ガスの <sup>1</sup>H NMR スペクトル。

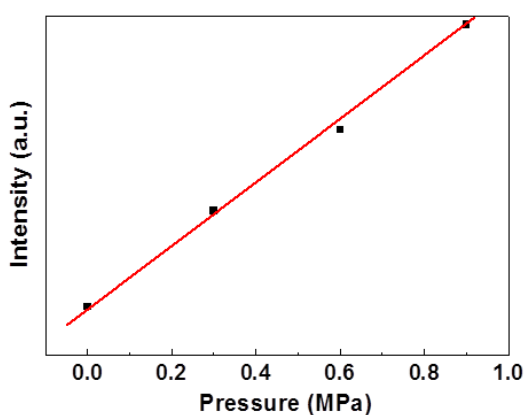


図 III.2.3.-(158) 水素圧力と NMR 信号強度の関係。

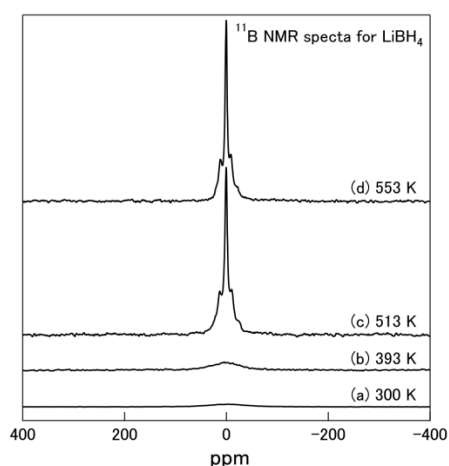


図 III.2.3.-(159) LiBH<sub>4</sub> における <sup>11</sup>B NMR スペクトルの温度変化。

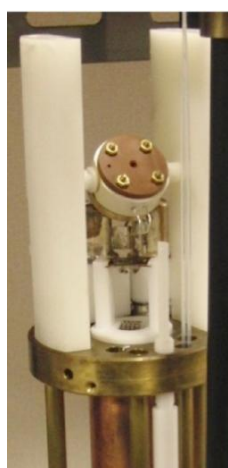


図 III.2.3.-(160) 60kHz 高速 MAS プローブ。



Magic Angle Spinner (MAS)の導入を行なった。このMASを、図III.2.3.-(160)に示すようにマジック角の調節が可能となるようにプローブに取付け所期の60 kHzに近い49 kHzでの回転が可能であることが確認された。

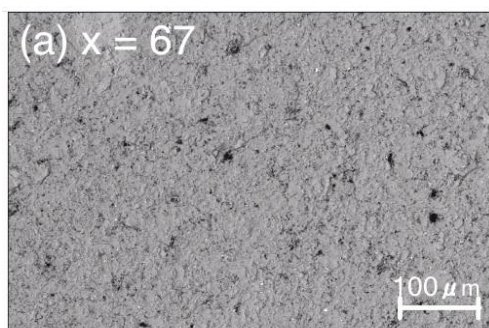
### 2.3.6.2 評価試料の合成

NMR及び電子状態計算に供する試料として平成19年度は、高圧合成で得られるMg-Y系水素化物 ( $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ ) を対象とした。 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ は $\text{YH}_2$ と同じ面心立方晶の結晶構造を有するが、水素はT-サイトに加えて一部O-サイトも占有するため、 $\text{H/M}=2.67$ と高密度に含有されている。水素の占有位置や対称性といった局所構造は不定比性に依存すると考えられるため、始めに $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ が単相として得られる組成範囲を検討した。

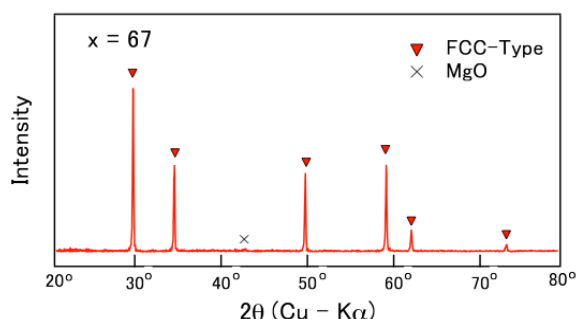
作製された試料は $\text{MgH}_2$ - $x$  mol%  $\text{YH}_{3.8}$  ( $x=60, 65, 67, 69, 73$ )の5組成であり、合成条件は $800^\circ\text{C}$ , 5 GPa, 2時間とされた。原料には、Alfa Aesar社製 $\text{MgH}_2$ (純度98%)と添川理化学社製Y(純度99.9%)を $400^\circ\text{C}$ , 3 MPaで水素化 (XRDからほぼ $\text{YH}_3$ 単相であることを確認) したものを用いた。試料の混合、圧力媒体へのセットは全て水分と酸素が除去されその濃度がモニタされているアルゴン封入グローブボックス内で行われた。

図III.2.3.-(161)と図III.2.3.-(162)に、 $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$ の反射電子像と粉末X線回折図形を示す。反射電子像には若干 $\text{MgO}$ が黒いコントラストとして確認されるがほぼ単相であり、X線回折からもその他の異相の存在は確認されなかった。なお、試料回収後の酸化を抑制するために、グローブボックスから大気暴露することなく走査電子顕微鏡に試料を導入できる試料準備室も本年度導入された。同様の観察を全ての試料に関して行ったところ、 $x=60$ では $\text{MgH}_2$ 相が、 $x=73$ では $\text{YH}_{3.8}$ 相が明瞭に観察された。従って、単相領域は $x=65\sim 69$ の狭い範囲であることが明らかとなった。

従って、以下のNMRおよびラマン分光測定には $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$  ( $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ ) が供された。さらに、水素含有量を増加させるために水素発生源を用いて合成された試料 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ , Hに代わって重水素化した試料 $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ も作製された。 $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ の作製には、高純度化学社製Mg(純度99.9%)を $400^\circ\text{C}$ , 3 MPaで重水素化した $\text{MgD}_2$ と、添川理化学社製Y(純度99.9%)を $400^\circ\text{C}$ , 1 MPaに続いて $550^\circ\text{C}$ , 3.5 MPaで重水素化した $\text{YD}_{3.8}$ が用いられた。



図III.2.3.-(161)  
 $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$ の反射電子像。



図III.2.3.-(162)  $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$ のX線回折図形。



平成20年度は高圧合成により  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の作製を行った。この材料は Yambe ら (Adv. Mater. Res. (2007)) により報告されており、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  と同じ FCC 構造をとる。相違点は 1)  $\text{H}/\text{M} \geq 2$  となる  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  に対し  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  は  $\text{H}/\text{M} \approx 2$  となること、2)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  は  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  より約  $50^\circ\text{C}$  低温側において水素の部分的放出が起こる点が挙げられる。図 III.2.3.-(163) (a) に 5 GPa,  $800^\circ\text{C}$ , 2 h 水素源無し、及び、図 III.2.3.-(163) (b) に同条件かつ水素源有りで作製された試料の X 線回折パターンを示す。図 III.2.3.-(163) (a) では原料相に起因する回折ピークが観察された。これに対し水素源有りで作製した試料では FCC 構造の回折線のみが観察された。従って、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  を単相として得るためには十分な水素の供給が必要と判断される。この FCC 型相はリートベルト法により格子定数  $a = 5.3143 \text{ \AA}$  と決定された。この値は  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  の  $a = 5.1657 \text{ \AA}$  よりも 2.8 % 大きい値である。図 III.2.3.-(164) に水素源有りで作製された  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の反射電子 SEM 像を示す。原料相がわずかに認められるが、主相として  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  が観察された。よって NMR 測定に供しうる試料が得られたと判断した。

図 III.2.3.-(165) に  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  と原料のラマンスペクトルの結果を示す。(a) の合成後の  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  は原料とは異なるピークを示し、昨年度の  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  のデータを参考にすると、 $220 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは金属-金属のブリージングモードに、 $500 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは T-サイトの水素の対称伸縮振動に、その近傍の弱い広幅なピークは O-サイトの水素の振動によると考えられる。(b) には  $350^\circ\text{C}$  に昇温後の試料のラマンスペクトルを示す。水素の放出に伴い金属元素に起因するピークは  $200 \text{ cm}^{-1}$  付近にシフトし、T-サイトの水素に起因するピークはほぼ消失した。これは  $260^\circ\text{C}$  近傍で水素の放出による吸熱ピークを示す DSC 測定の結果からも支持される。

平成21年度は従来の合金系材料も NMR 測定の対象とするため、ラーベス系合金の作製と評価を行なった。ラーベス系合金は、金属系水素貯蔵材料として、これまでに多くの研究がなされており、水素吸放出圧力・温度を組成により容易に調整可能であること、初期活性化が容易であり吸放出反応も速いなどの特徴がある。よって、ラーベス系合金は高温・雰囲気制御 NMR の能力を確認する観点で適切な材料と言える。図 III.2.3.-(166) 及び図 III.2.3.-(167) には、 $\text{ZrCr}_2$  の X 線回折図と PCT 曲線を示す。試料はアーク溶解により作製され、 $1400^\circ\text{C}$ , 1 時間の均質化処理が施されている。

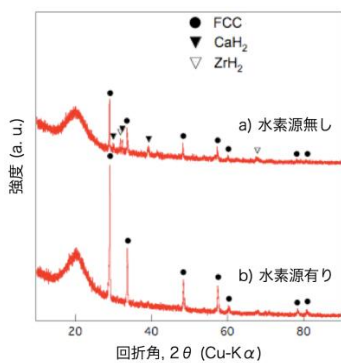


図 III.2.3.-(163)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の X 線回折図形。

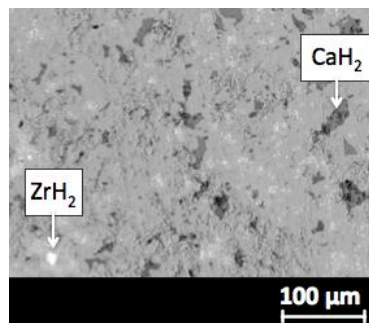


図 III.2.3.-(164)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の SEM 像。

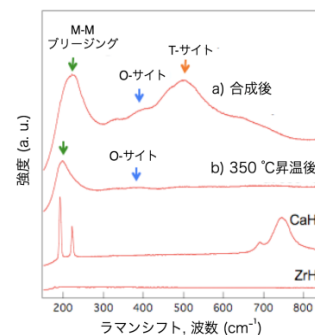
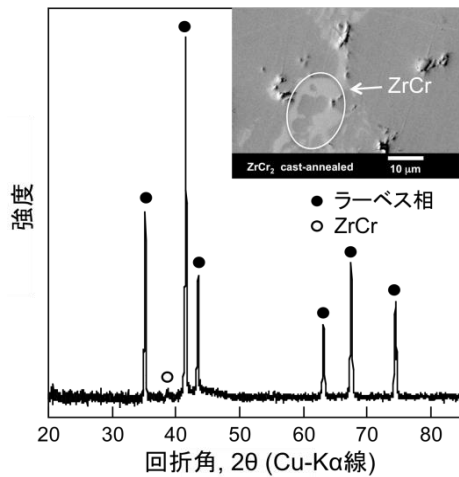
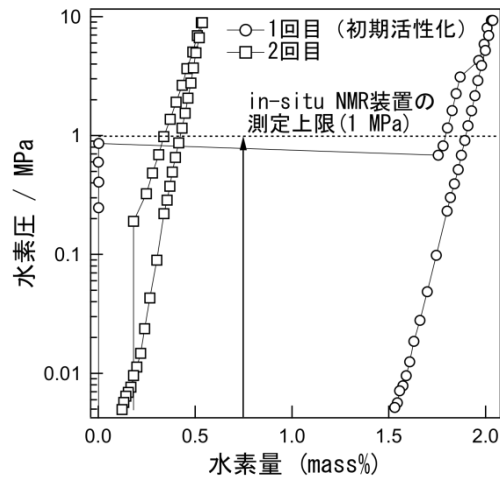


図 III.2.3.-(165)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  のラマン分光。



図III.2.3.-(166) ZrCr<sub>2</sub>のX線回折図。



図III.2.3.-(167) ZrCr<sub>2</sub>のPCT曲線(室温)。

X線回折図ならびに挿入図の反射電子SEM像からは若干量のZrCr相が確認されるが、ZrCr<sub>2</sub>がほぼ単相試料として作製された。図III.2.3.-(167)のPCT曲線からは初期活性化に要する水素圧が0.86 MPa(室温)であり、1.5 mass%程度の水素が減圧下で残存していることが分かる。また、アルゴン中でのDSC測定では、水素放出が200°C付近で起こった。本開発で作製されている高温・雰囲気制御NMRの圧力上限は1 MPa(絶対圧)、最高温度は300°Cであるので、このZrCr<sub>2</sub>の初期活性化過程や水素放出過程はその場測定可能と判断された。ZrCr<sub>2</sub>に加えてTiMn<sub>1.5</sub>、TiCr<sub>2</sub>、ZrMn<sub>2.3</sub>を作製したが、これら合金は初期活性化に要する圧力が各々3.3 MPa(20°C)、1.2 MPa(0°C)、2.3 MPa(-30°C)となり、高温・雰囲気制御NMRでは初期活性化できないと判断された。

平成22年度はLiBH<sub>4</sub>のLi<sup>+</sup>および(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>錯イオンの運動性に及ぼす添加元素の影響を調査するために、高压合成によりLiBH<sub>4</sub>への2価アルカリ土類元素置換(Mg, Ca, Sr)を試みた。結果として、高温・高压下に存在する岩塩型構造のV相には、数mol%程度の置換が可能であることが示唆された。しかし、この相は常温・常圧にクエンチできず、NMR測定には供することは困難であった。

### 2.3.6.3 NMRによる水素貯蔵材料の評価・解析

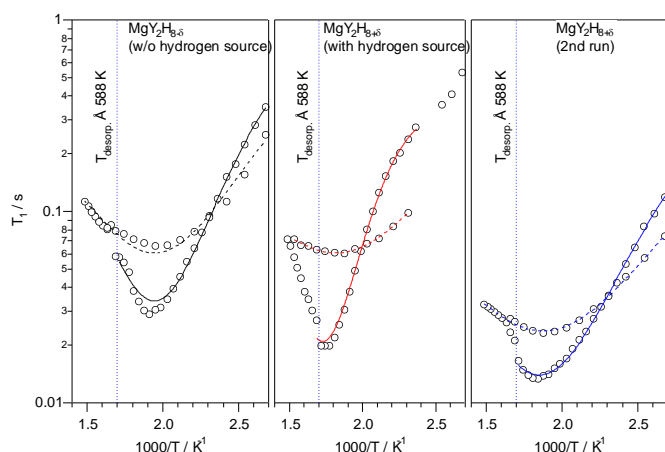
平成19年度は(1)の新型プローブ開発と平行して、既存のプローブを用いてNMR分光を実施した。測定に用いられた既存のプローブはプロトンのバックグラウンドは高いものの400°Cまで昇温可能な拡散測定用プローブ、プロトンのバックグラウンドは低い140°Cまでの測定に限られる広幅パルス用プローブ、さらにマジック角回転用(Magic Angle Spinning; MAS)プローブの3種である。拡散測定及び広幅パルスプローブはワイドボアを有する7 Tの超伝導磁石で、また、MASプローブは14 Tの超伝導磁石で用いられた。測定試料数はエチレングリコールを用いた温度校正を含めてのべ11試料であった。

#### ・Mg-Y系水素化物

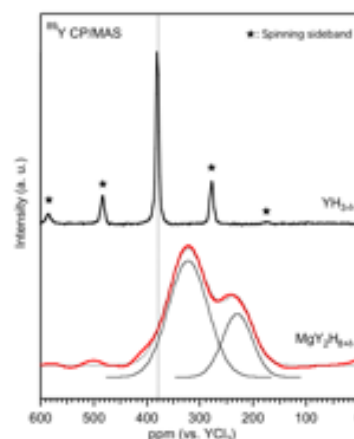
図III.2.3.-(168)には、拡散測定用プローブで測定されたMgY<sub>2</sub>H<sub>8±δ</sub>の縦緩和時間T<sub>1</sub>の

アレニウスプロットを示す。左から、水素源なしで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ 、水素源ありで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ 、水素源ありで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の2回目の測定結果となっている。いずれの試料においても、昇温時に深い極小を示した後、部分的な脱水素が起こる588 Kで不連続な挙動を示し、降温時に浅い極小を示した。BPP理論に基づくフィッティングからプロトンの運動に関する活性化エネルギーを算出したところ、昇温時では左から順に43, 66, 33 kJ/molとなり水素含有量に依存して最大2倍の差が生じた。降温時の値は各々28, 23, 22 kJ/molとなりその差異は小さい。活性化エネルギーが合成条件や昇降温に依存する原因は、水素量の変化やそれに伴う電子伝導性の変化が緩和時間に影響を及ぼしているためと推察される。昇温時の緩和がT-Tサイト間(距離=0.258 nm)のプロトンの移動と仮定すると拡散係数はいずれの試料においても588 Kの脱水素温度直前で $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられた。また、プロトンの化学シフトはTMS基準で4 ppmであり、顕著な高磁場シフトは観察されなかった。

図III.2.3.-(169)には、Y金属原子の周囲環境を観察しうる $^{89}\text{Y}$  CP/MAS NMRの結果を $\text{YH}_{3-\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ について示す。 $\text{YH}_{3-\delta}$ では $\text{YCl}_3$ 基準で380 ppm付近のピークと回転速度に対応したスピニングサイドバンドが観察され、 $^{89}\text{Y}$ の周囲環境は一種類、かつ、化学シフトの異方性が強いと言える。これに対し、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ では320及び230 ppm近傍に広幅なピークが観察された。よって、 $^{89}\text{Y}$ は異なる2種類の配位状態を有することが明らかとなった。



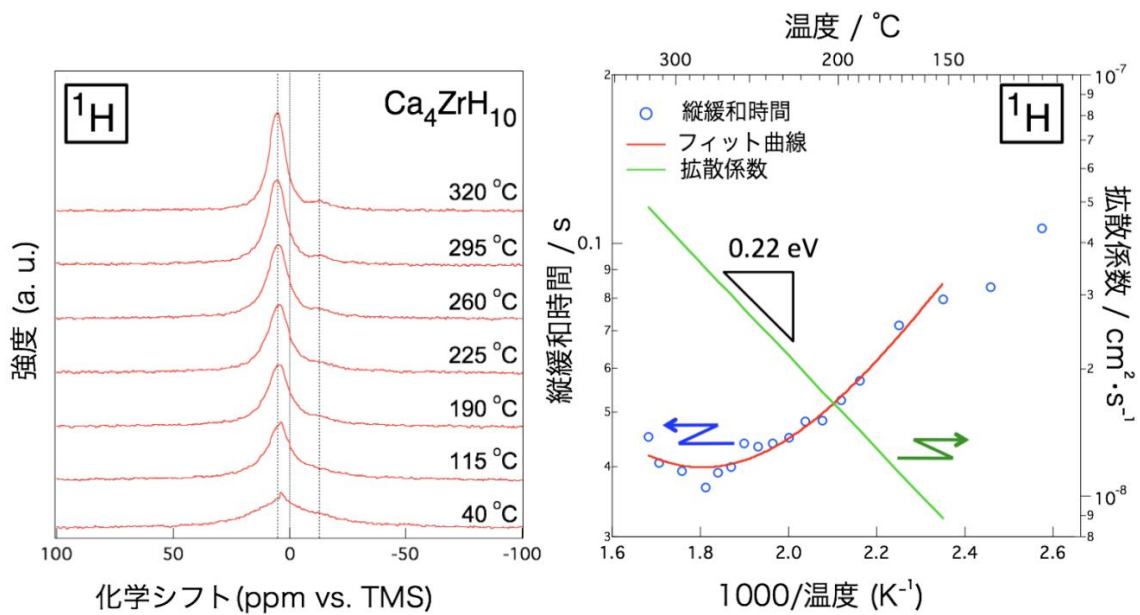
図III.2.3.-(168)  $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の縦緩和時間のアレニウスプロット。



図III.2.3.-(169)  $\text{YH}_{3-\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の $^{89}\text{Y}$  CP/MAS NMR。

#### ・Ca-Zr系水素化物

平成20年度からは開発された高温プローブを用いた測定が可能となった。図III.2.3.-(170)に40~320°Cで測定された $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示す。 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ では約+5 ppmと-14 ppm付近にピークが観察される。主ピークである+5 ppmは高温になるほどピークが先鋭化し水素原子が拡散しやすくなることを示している。また、温度の増加に伴い僅かにピークが正に移動している。-14 ppmのピークは温度や熱履歴によらず常に一定の形状・強度を示したことから異相もしくはバックグラウンドに起因すると考



図Ⅲ.2.3.-(170)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の  $^1\text{H}$  NMR。

図Ⅲ.2.3.-(171)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の  $^1\text{H}$  の  $T_1$  測定。

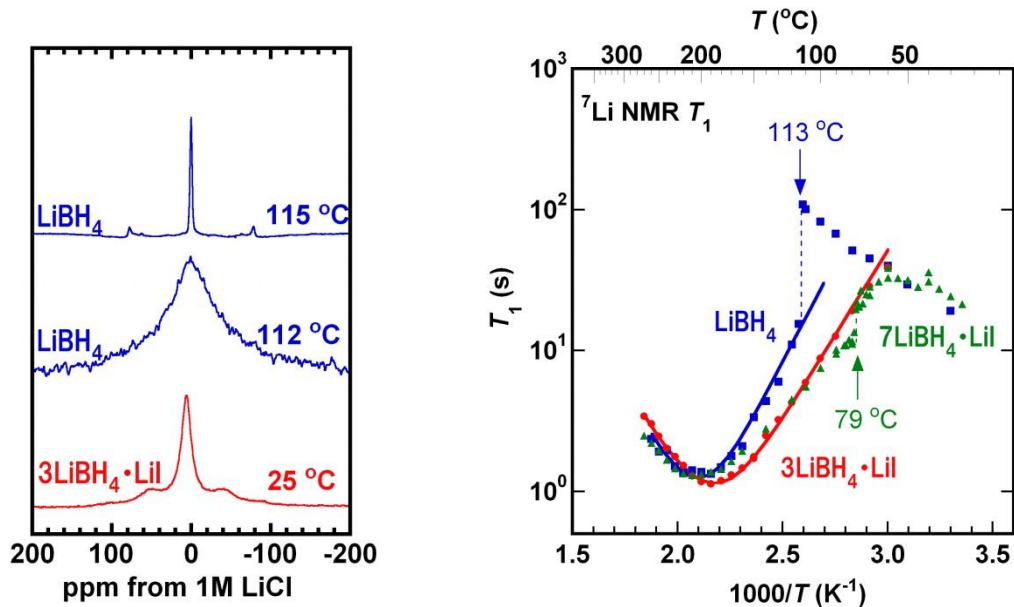
えられる。図Ⅲ.2.3.-(170)には $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の $^1\text{H}$ の縦緩和時間 $T_1$ のアレニウスプロットを示す。 $T_1$ は280°C近傍で極小を示している。BPP理論に基づくフィッティングからプロトンの運動に関する活性化エネルギーを算出したところ0.22 eVとなった。また、このフィッティング結果と拡散距離を格子定数の半分と仮定することにより、300°Cでの拡散係数は $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられた。 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の化学シフト量や拡散係数と $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ のそれらの比較は2.3.6.5に示す。

#### ・ 錯体系水素化物 $\text{LiBH}_4$

錯体系水素貯蔵材料にも本システムが適用可能であり、図Ⅲ.2.3.-(172)には $\text{LiBH}_4$ および $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ の $^7\text{Li}$  広幅NMRスペクトルを示す。 $\text{LiI}$ ドーピングにより $\text{LiBH}_4$ の高温相(六方晶)が室温まで安定化されることが明らかになった。また、図Ⅲ.2.3.-(172)に示したように、 $^7\text{Li}$ のNMRスペクトル縦緩和時間 $T_1$ の測定からはこの錯体水素化物中で $\text{Li}$ イオンが高速移動していることが確認された。以上より、 $\text{LiBH}_4$ の高温相において $\text{Li}$ 高速イオン伝導が発現していること、また、ハロゲン化物が固溶し、それによりこの系の相関係、並びに水素吸放出の速度論的性質が大きく影響を受けることが明らかになってきた。

水素イオンの速度論にはそのイオン運動性が大変重要であり、また、いわゆる錯体系と呼ばれる $\text{BH}_4^-$ などの分子性陰イオン種を持った系においては、陰イオンを構成する分子の分解に伴う水素の生成反応についてその機構が検討されている。しかし、陰イオンそのものの運動性に関して測定した例は皆無に等しい。そこで、平成21年度は $\text{LiBH}_4$ 単体について、高温下その場NMR測定により、特に $\text{BH}_4^-$ 陰イオン種の運動性に関する知見を得ることを目的として実験を行った。

図Ⅲ.2.3.-(173)に $\text{LiBH}_4$ の $^1\text{H}$  NMR スペクトル形状と線幅の温度依存性を示す。 $\text{LiBH}_4$ は115°Cで高リチウムイオン伝導を示すことが知られるが、115°Cの前後で線幅は大きく



図III.2.3.-(172) (左)LiBH<sub>4</sub>–LiI系の<sup>7</sup>Li広幅NMRスペクトル,(右) LiBH<sub>4</sub>–LiI系の<sup>7</sup>Li T<sub>1</sub>の温度依存性。

は変化しなかった。しかし、115°C以上でなだらかな線幅の減少が見られ、200°C前後から線幅が大きく減少した。この温度域では、BH<sub>4</sub>分子内の双極子–双極子相互作用は完全に平均化していることが予想されるため、線幅の減少は、BH<sub>4</sub>分子間の相互作用の平均化に由来するものと考えられた。すなわち、陰イオンであるBH<sub>4</sub>においても、高温では固体内で高速のイオン移動が起こっていることを示す結果である。

線幅の変化を解析するため、スペクトルがN個の微視的環境の異なる核からの信号の和であるという考えに基づき、交換が無い場合の線型を図III.2.3.-(174)のように多数の強度の等しいピークの和として表し、次式(1), (2)によりBH<sub>4</sub>分子の運動の相関時間を得た。

$$g(\omega) = \frac{L}{N - \kappa L} \quad \dots (1)$$

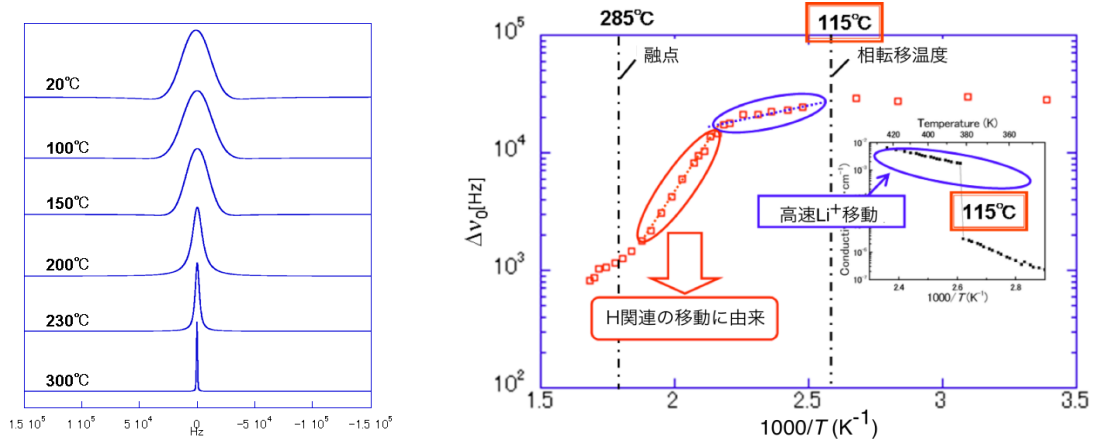
$$L = \sum [i(\omega - \omega_j) + \kappa]^{-1} \quad \dots (2)$$

図III.2.3.-(174)に示すように、実測のスペクトルとの比較により、分子運動の頻度(k)を見積もることが出来た。得られたkがBH<sub>4</sub>イオンの並進運動の頻度であると仮定し、乱歩の理論から(3)式のNernst-Einstein式によりBH<sub>4</sub>イオンによる電気伝導度への寄与を見積もった。

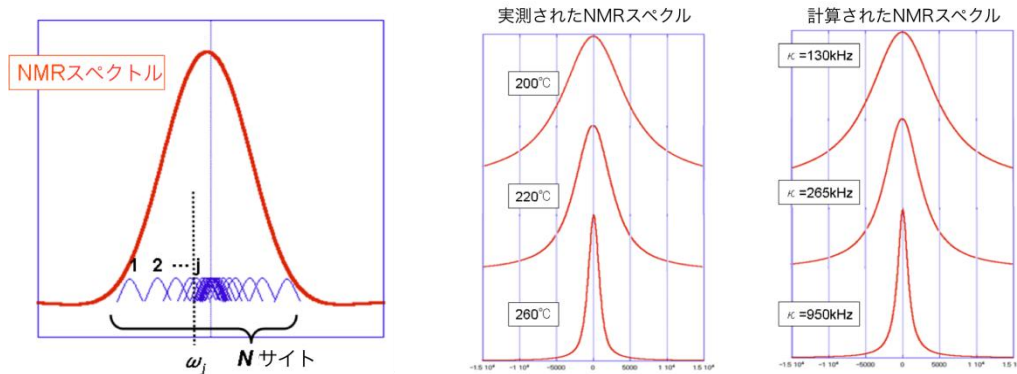
$$\sigma = \left( \frac{z^2 F^2 C}{RT} \right) \cdot \left( \frac{d^2 \kappa}{6} \right) \quad \dots (3)$$

その結果、BH<sub>4</sub>イオンによる伝導度への寄与は200°Cで10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup>程度であることが分かった。LiBH<sub>4</sub>の高温相は、リチウムの高イオン伝導相であるので、Liイオン伝導度に比較すると4桁程度低い。固体内イオンとして、BH<sub>4</sub>は大型の陰イオンであるにもかかわらず比較的高速に移動しうることが示された。





図III.2.3-(173) LiBH<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H NMR スペクトルの温度変化(左)と線幅のアレニウスプロット(右)。



図III.2.3-(174) (左)多重サイト( $N$ サイト)によるスペクトルのシミュレーション(交換なし)。(右)実測のスペクトルと式(1)および(2)を用いて計算したスペクトルの比較( $k$ は分子運動の頻度)。

・ 錯体系水素化物AlH<sub>3</sub>

さらに平成22年度には共同研究先（東北大金研・折茂研）より提供されたAlH<sub>3</sub>の<sup>27</sup>Al NMR測定を実施した。測定結果を図III.2.3-(175)に示す。AlH<sub>3</sub>は作製方法/条件の差異等によって、 $\alpha$ ,  $\gamma$ (I),  $\gamma$ (II)の形態をとらうが、NMRの化学シフトからの帰属はできなかった。しかし、Al周囲の電場勾配の差異に起因して各相の核四極子結合定数 $C_Q$ は0.25, 2.9, 4.0 MHzと異なる値を示し、今回の測定では、 $C_Q=2.6$  MHzと算出されたので、受入れ材は $\gamma$ (I)相と判定された。図III.2.3-(176)には、in-situ NMRによる<sup>27</sup>Al NMRスペクトルの温度変化を示す。熱分析からは100°C近傍において脱エーテル反応が起こることが示唆されている。しかし、今回の昇温過程におけるNMR測定では、ピーク位置や強度に変化は観察されなかった。しかし、この測定では、 $\gamma$ (I)相と微量な金属Al相との共存が確認でき、in-situ NMRが錯体水素化物の水素化状態を判定するのに有効であることを実証した。

また、in-situ NMRを用いたLiBH<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H NMR線幅の温度依存性解析から(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>錯イオンの並進拡散に関する情報が得られたが、平成22年度は同様の測定をD置換体であるLiBD<sub>4</sub>に適用した。図III.2.3-(177)に示すようにLiBD<sub>4</sub>においても高温相での(BD<sub>4</sub>)<sup>-</sup>錯イオンの並進

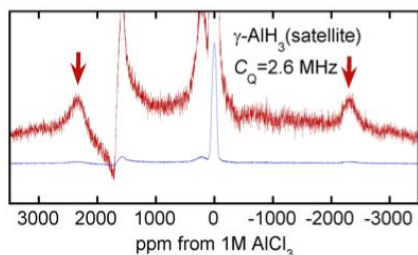


図 III.2.3.-(175) 溶液合成された  $\text{AlH}_3$  の  $^{27}\text{Al}$  NMR。

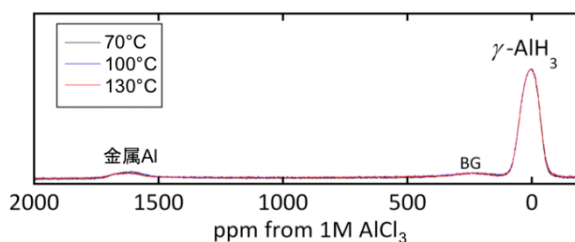


図 III.2.3.-(176) 70~130°Cにおける  $\text{AlH}_3$  の  $^{27}\text{Al}$  NMR。

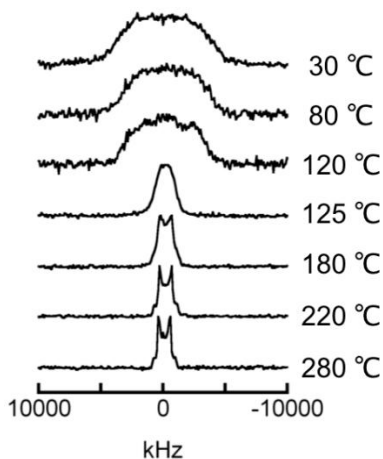


図 III.2.3.-(177)  $\text{LiBD}_4$  における  $^2\text{D}$  NMR スペクトルの温度変化。

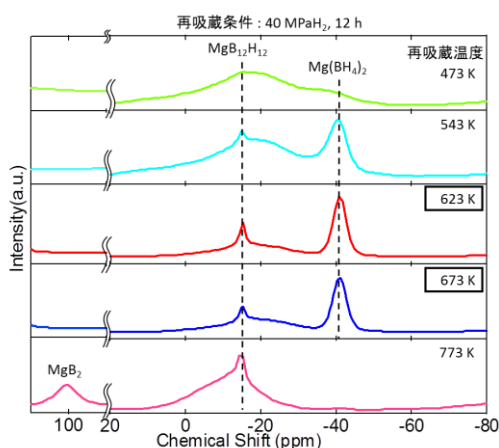


図 III.2.3.-(178)  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  における  $^{11}\text{B}$  NMR スペクトルの水素再吸蔵温度による変化と相同定。

拡散による  $^2\text{D}$  NMR線幅の変化が観測された。さらに、四極子相互作用が残存することから、運動に異方性があることやHとDで線幅の温度依存性にも差異があることが分かった。これは、in-situ NMRが錯体水素化物内での錯イオンの動的特性を明らかにする上で極めて有効であることを意味する。

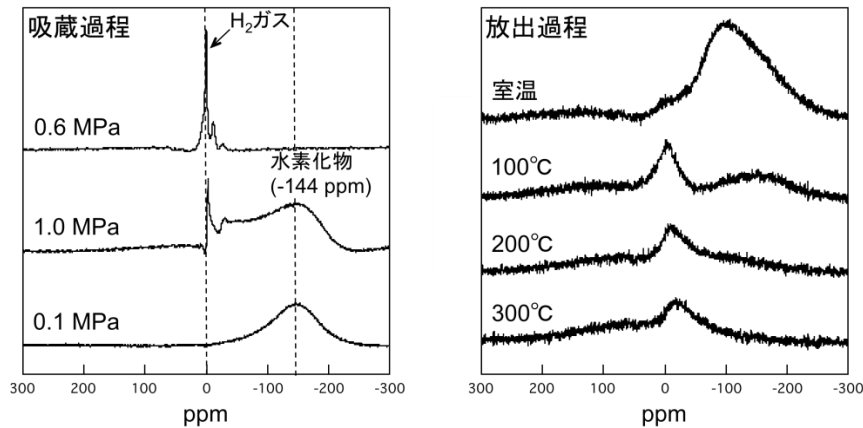
#### ・錯体系水素化物 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

一方、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ （東北大金研・折茂研提供）について、高分解能  $^{11}\text{B}$  NMRによる相の同定を行なった。再吸蔵の温度を200~500°Cとした試料において、図 III.2.3.-(178)に示すように中間相としての  $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$  と  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  量が系統的に変化する様子が確認された。

#### ラーベス系合金

さらに、前節で作製されたラーベス系合金  $\text{ZrCr}_2$  の水素吸放出過程のその場NMR観測を行なった。粗粉碎された  $\text{ZrCr}_2$  はグローブボックス中でサファイア試料管に導入され測定に供された。図 III.2.3.-(179)の吸蔵（初期活性化）過程においては、0.6 MPa- $\text{H}_2$  では0 ppm 近傍に水素ガス由来の先鋭なピークのみが観察されるが、1 MPa- $\text{H}_2$  においては、そのピークに加えて  $\text{ZrCr}_2$  水素化物由来の広幅なピークが-144 ppm 近傍に出現した。この水素化挙動は前節の  $\text{ZrCr}_2$  におけるPCT測定結果と一致する。その後、0.1 MPa- $\text{H}_2$  に減圧すると水

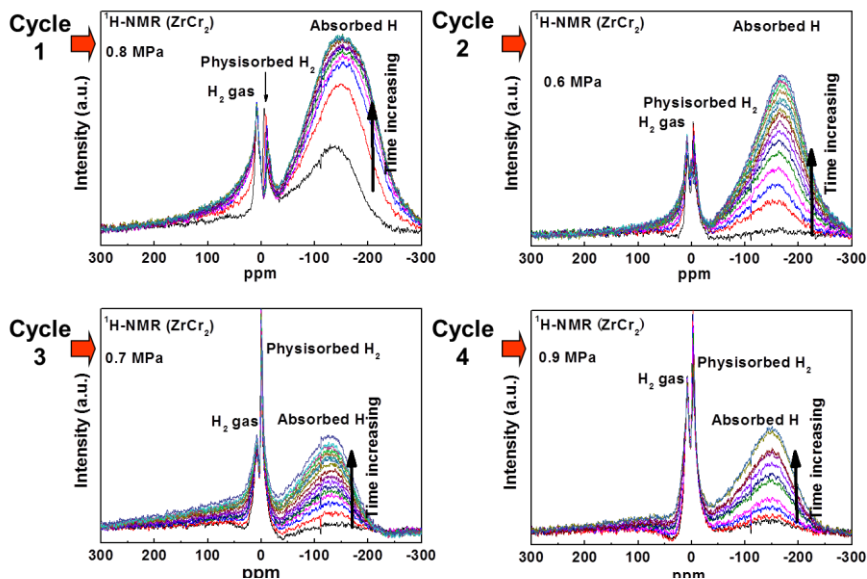




図III.2.3-(179) ZrCr<sub>2</sub>の水素吸放出過程のその場 NMR 観測; (左)吸蔵 (初期活性化) 過程と(右)放出過程。

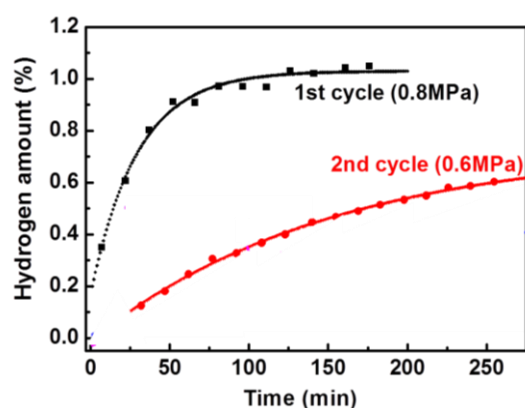
素ガス由来のピークは観測できなくなり、水素化物由来のピークのみが残存している。引き続き、測定雰囲気真空(200 Pa程度)として、昇温に伴う水素放出過程(図III.2.3-(179)右図)を観測した。アルゴン中のDSC測定からは200℃付近での水素放出が予測されたが、真空下のNMR測定においては100℃でZrCr<sub>2</sub>水素化物由来の広幅なピークの強度が減少し、放出の開始が観察された。それと同時に、より低磁場側に新たな水素化物由来のピークが観察された。このピークは温度の上昇とともに若干強度が低下するものの300℃においても残存していたことから、ZrH<sub>2</sub>の可能性が示唆される。

一方、図III.2.3-(180)に示すようにその場測定装置内での活性化から一水素吸蔵に至るプロセスの経時変化を観測した。-144ppm付近の吸蔵水素によるピークが時間とともに



図III.2.3-(180) ZrCr<sub>2</sub>の水素吸放出過程のその場 <sup>1</sup>H NMR 観測; 一定圧力下での吸蔵過程。

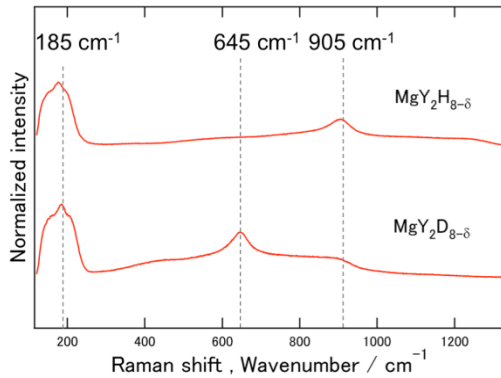
増加する様子が観測された。そのピーク強度を、あらかじめ測定した水素ガスのピーク強度によって検量し、試料中の水素濃度を定量した。これにより、図Ⅲ.2.3.-(181)に示すように、水素貯蔵速度を決定できた。また、図Ⅲ.2.3.-(180)に示すように吸放出過程において、水素ガス由来のピークの近傍に鋭いピークが観測された。また、そのピークは $\text{ZrCr}_2$ 水素化物への水素吸蔵量に依存して系統的な化学シフトを見せた。このピークは、雰囲気水素ガスと吸蔵水素の間の化学シフト値を示すことから、 $\text{ZrCr}_2$ 水素化物表面に物理吸着した水素分子であると考えられた。これは、水素吸蔵のメカニズムを考える上で、表面吸着水素の存在とその化学結合状態の解析を可能にする新たな知見である。



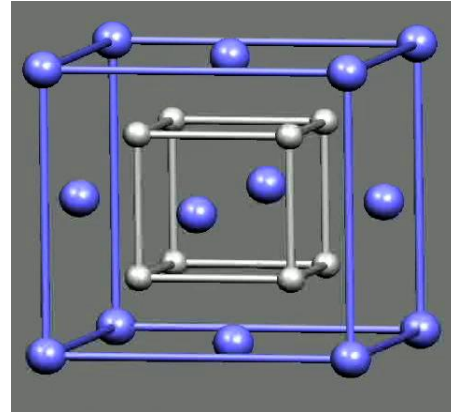
図Ⅲ.2.3.-(181)  $\text{ZrCr}_2$  への吸蔵水素量の時間変化(図Ⅲ.2.3.-(180)の  $^1\text{H}$  NMR ピーク強度により定量)。

#### 2.3.6.4 電子状態解析

本開発では、電子状態解析の観点からも水素貯蔵材料におけるM-H間の結合に関する知見を得ることを目的としている。平成19年度は、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ のラマン分光の結果を第一原理計算による格子振動モードと対応させ解釈することを試みた。図Ⅲ.2.3.-(182)には、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ と $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ のラマン分光の結果を示す。同様な結晶構造を示す $\text{YH}_2$ では $1142\text{ cm}^{-1}$ に $\text{CaF}_2$ 構造や $\text{BiF}_3$ 構造で唯一許容されるラマン活性 $F_{2g}$ モードが観察されると報告されているが、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ においては、 $905\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークと $185\text{ cm}^{-1}$ 近傍に数本のピークが観察された。このピークを帰属するために、図Ⅲ.2.3.-(183)に示すFCC- $\text{MgH}_2$ において格子振動モードを第一原理計算により計算した。計算にはWien2kコードを用い、条件として格子定数は $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ の実測値  $0.516\text{ nm}$ 、 $2\times 2\times 2$ のスーパーセル、 $\mathbf{R}\cdot\mathbf{K}_{\text{max}}=7.0$ 、1k点のみを用いた。MgとHに正負の微小変位を与えた4つのケースについてHellmann-Feynman力を計算し、その結果をPhononコードにより解析することによりフォノン分散曲線を得た。その結果、仮想的なFCC- $\text{MgH}_2$ においてラマン活性な $F_{2g}$ モードは $928\text{ cm}^{-1}$ と計算され、実測と比較的良好一致を示した。また、図Ⅲ.2.3.-(182)の重水素置換体ではそのピーク位置が低波数側へ移行し、それらの波数の比( $905/645$ )は $1.40$ と $\sqrt{2}$ に近い。よって、これらのピークはT-サイトの水素と金属原子の対称伸縮振動に帰属された。一方、 $185\text{ cm}^{-1}$ のピークは



図Ⅲ.2.3.-(182)  $\text{MgY}_2\text{H}_{8-\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{D}_{8-\delta}$ のラマン分光。

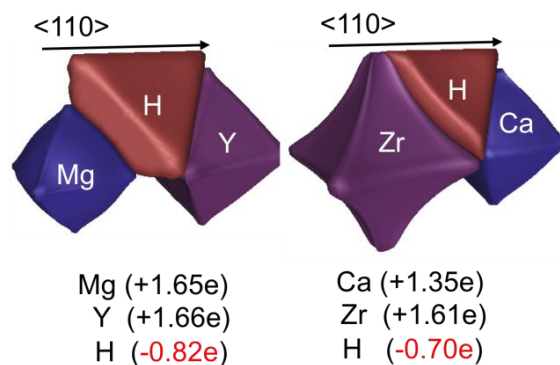


図Ⅲ.2.3.-(183) Mg原子(青)とH原子(白)からなるFCC-MgH<sub>2</sub>の計算モデル;  $a=0.516$  nm。

クは重水素置換体でもほとんど変化しないことからMg-Yの金属原子に由来する振動モードと推察された。

また前節で述べたように、 $\text{LiBH}_4$ 関連の錯体材料においてLiイオンは高速移動するが、その輸送特性は $[\text{BH}_4]$ 錯イオンの運動、さらには水素放出のキネティクスとも関連している可能性がある。そこで平成20年度は、 $\text{LiBH}_4$ の高温相において $[\text{BH}_4]$ 錯イオンが回転する際の活性化エネルギーの第一原理計算を試みた。計算にはWien2kコードを用いc軸方向を回転軸とする場合を考慮した。条件として $R_{\text{MT}}(\text{Li})=1.78$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{B})=1.19$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{H})=0.6$ ,  $R \cdot K_{\text{max}}=4.8$ , 36k点を用いた。その結果、回転運動に要する活性化エネルギーは15.5 kJ/molと算出された。

平成21年度は、これまでに高压合成とNMR測定を行なった $\text{MgY}_2\text{H}_8$ と $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ に関して第一原理計算とBader解析から水素のイオン性に関する評価を行なった。計算にはWien2kコードを用い $L1_2$ 構造( $\text{MgY}_3\text{H}_8$ と $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$ )を適用した。交換相関ポテンシャルにはGGA-PBE96を用い、計算条件は $R_{\text{MT}}(\text{H}) = 1.54$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{Mg}) = R_{\text{MT}}(\text{Y}) = R_{\text{MT}}(\text{Ca}) = R_{\text{MT}}(\text{Zr}) = 2.50$ ,  $R \cdot K_{\text{max}}=7.0$ , 56-k点, 収束条件0.001 Ry



図Ⅲ.2.3.-(184)  $\text{MgY}_3\text{H}_8$ と $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$ のBader解析結果。

とした。図Ⅲ.2.3.-(184)には、 $\text{MgY}_3\text{H}_8$ と $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$ のBader解析結果を示す。各構成元素の形態は占有サイト(水素はT-サイト)を反映した形状となっており、この内部の電子を積分することで有効電荷が求められた。その結果、水素の負イオン性については、Mg-Y系(-0.82e)の方がCa-Zr系(-0.70e)よりも大きいことが示唆された。

平成 22 年度は、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_8$  のラマン分光結果のアサインを Wien2k と PHONON コードを用いた第一原理計算により実施した。実際の組成に近い  $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$  となる  $\text{L1}_2$  規則構造を仮定して、実測の格子定数 ( $a = 5.46 \text{ \AA}$ ) と T サイト水素の存在を仮定して格子振動モードの解析を行なったところ、実測値( $502, 970, 1430 \text{ cm}^{-1}$ )に対して、理論値( $492, 911, 1441 \text{ cm}^{-1}$ )の値を得た。このことから、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_8$  中で水素は T サイトを占有することが確認された。以上より、ラマン分光の実験結果と照らし合わせ、水素化物イオンの存在位置と状態を解明できた。

### 2.3.6.5 水素吸放出特性との関連性の検討

高温その場  $^1\text{H}$  NMR 測定による  $\text{LiBH}_4$  の  $\text{BH}_4^-$  陰イオンの運動性の決定からは、 $\text{BH}_4^-$  は大型の陰イオンであるにもかかわらず高温では固体内でも比較的高速に移動しうることが示され、水素放出過程との関連性を議論するための端緒となる結果が得られた。また、 $\text{MgY}_2\text{H}_8$  と  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  に関しては、前節で求められた水素の有効電荷を、NMR 測定から得られた化学シフト量や拡散係数とあわせて表 III.2.3.-(6) に示す。化学シフト量は  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の方が  $\text{MgY}_2\text{H}_8$  大きく、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  では  $1s$  軌道の電子による遮蔽が弱く水素はよりプロトンのことを示唆している。これは、今回得られた有効電荷の大小関係と一致した。すなわち、NMR から得られる化学シフトは水素化物中の水素の存在状態を反映する。

表 III.2.3.-(6)  $\text{MgY}_2\text{H}_8$  と  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の比較。

組成	格子定数 $a / \text{\AA}$	脱水素 温度 $T / \text{^\circ C}$	$^1\text{H}$ 化学シフト量 $\delta$ (ppm)	拡散係数 $D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	有効電荷 ( $\text{L1}_2$ 構造を 仮定)
$\text{MgY}_2\text{H}_8$	5.1657	315	3.6	$5 \times 10^{-7}$ (300 $^\circ\text{C}$ )	-0.82e
$\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$	5.3143	$\approx 260$	5	$4 \times 10^{-8}$ (300 $^\circ\text{C}$ )	-0.70e

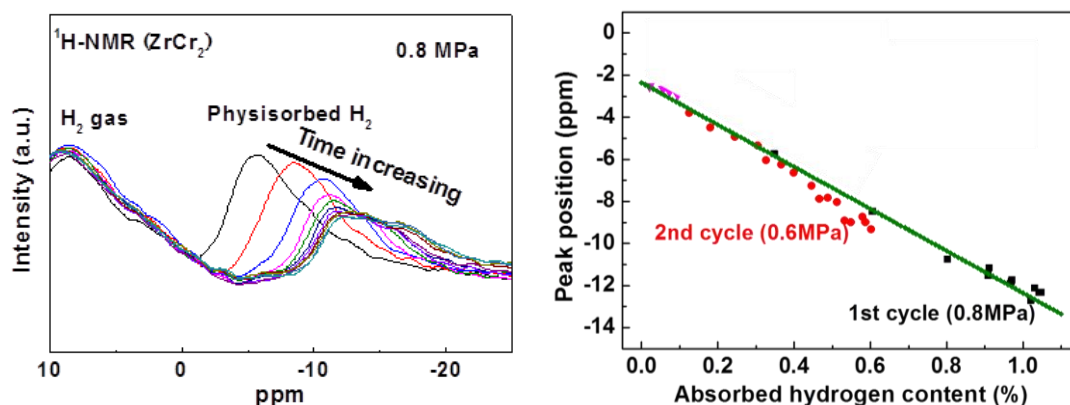


図 III.2.3.-(185) (左)  $\text{ZrCr}_2$  において観測された表面影響水素分子の水素吸蔵量による化学シフト変化。母体の  $\text{ZrCr}_2$  への水素吸蔵量の増加とともに高磁場側へのピーク位置の移動が観測された。(右)ピーク位置の水素吸蔵量依存性。

一方、水素ガスの成分のうち、母体の金属への吸蔵の影響を強く受けて、大きな化学シフトを見せる成分の存在が明らかになった。図Ⅲ.2.3.-(185)に示すように水素吸蔵量の増加に伴ってピーク位置が高磁場側へシフトする。水素吸蔵量に対してそのピーク位置は吸蔵サイクルによらず、同じ傾きを持った一本の直線で整理が可能であった。この水素分子は母体金属の影響を強く受けていると予想される。吸蔵に伴ってその電子状態が変化しており、高磁場側へのピークの移動は、水素分子の磁気遮蔽が強くなる方向である。電子による遮蔽に理由を求めると、母体の  $ZrCr_2$  への水素貯蔵量が増加すると、表面影響水素分子への電子の流れ込みが起こると説明できる。水素貯蔵時の水素分子吸着－解離－拡散の一連の速度論的過程における水素分子の電子状態解析を可能とする。これは、水素貯蔵材料の吸蔵過程における極めて新規な知見である。

本件研究開発では、超先端的評価手法の確立として、雰囲気制御 NMR 装置の開発を行い、水素貯蔵材料が実際に作動する条件下での NMR 測定を可能とした。この手法により、水素貯蔵材料への吸蔵プロセスの素過程（吸着→原子状水素→固体内水素）を観察することが可能となり、装置の有効性を実証できた。これは、水素吸蔵プロセスにおける律速過程（表面での乖離、または、固体内拡散）に関する情報を与え、キネティクスに優れた水素貯蔵材料開発に資することが可能となった。

### 2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

#### 2.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室)

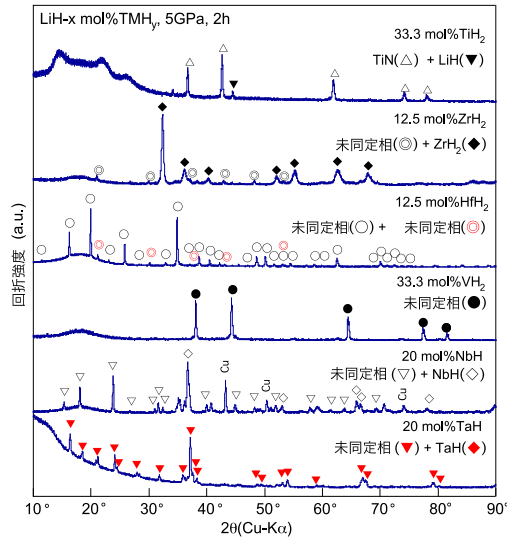
##### 2.3.7.1.1 超高压合成法によるリチウム系新規水素化物の合成

これまでに東北大学岡田研究室グループにおいては、30 件以上ものマグネシウム系やカルシウム系の新規水素化物および新規化合物の合成に成功してきた。また近年は、これまでに材料探索が困難であったリチウム系水素貯蔵材料の探索を世界に先駆けて取り組んできた。僅か 3 年の期間で新たに 8 件の新規リチウム水素化物を発見し、極限環境下の材料探索手法として超高压法が非常に有力な探索ツールであることを実証してきた。しかしながら、このリチウム系については未開拓の領域は広く、軽量で高容量な水素吸蔵材料が開発される余地が十分に残されている。

平成 22 年度は、Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系新規水素化物について探索を行った。得られた新規水素化物相の水素含有量及び水素放出温度についての評価を行った。また、合金材料の水素化特性や水素吸蔵・放出特性の可逆性についても評価した。

まず最初に、Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成した試料の X 線回折図を図Ⅲ.2.3.-(186)に示す。Ti 以外の Li-遷移金属 (Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において未同定の相が観察されたので、これらの系について詳細を調査した。

Li-Zr 系については、X 線回折図における未同定相の収率（合成量）が小さいため、十分な反射が得られず、結晶構造などは未検討である。

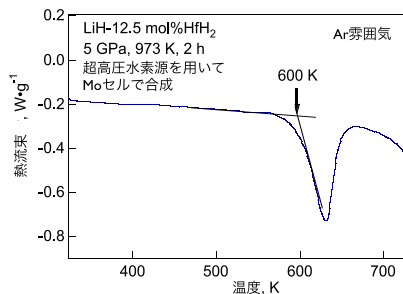


図III.2.3-(186) Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成した試料の X 線回折図。

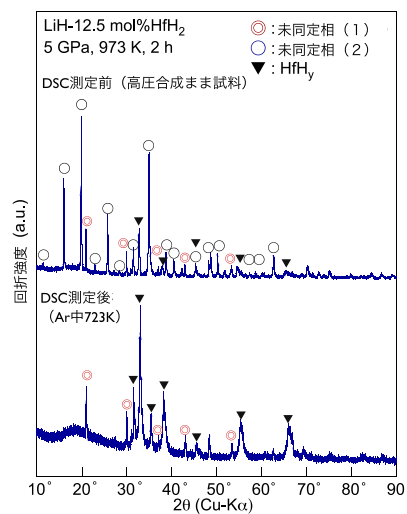
Li-Hf 系については、5 GPa の高压合成によっておそらく 2 つの未同定相を考える X 線回折図が観察された。Ar 中の DSC 測定による未同定相の安定性を検討し、その結果を図 III.2.3-(187) に示す。600 K の温度から吸熱反応が観察され、また、昇温脱離測定(TDS)によって、600 K 付近から水素の放出が観察された。723 K まで加熱した後の X 線回折図を図 III.2.3-(188) に示す。DSC 測定によって、未同定相の一つが観察されなくなったことから、未同定相のうちの少なくとも一つは水素化物であることが分かった。

Li-V 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-V 水素化物の組成を変化させ、5 GPa、1073 K で 2 時間の合成を行った。その結果を図 III.2.3-(189) に示す。LiH- $x$  mol%VH<sub>2</sub> において、 $x$  が 33 mol% までは、ほぼ FCC 相のみが観察され、それ以上の V 組成では V 水素化物に起因する反射が観察された。Li や LiH などの軽元素の化合物がラボレベルでの X 線回折では観察するのが困難であることを勘案すると、少なくとも  $x=14.3$  および 25 mol% 組成の試料では LiH などが存在していることが考えられ、 $x=33$  mol% つまり金属組成 Li:V=2:1 が新規の FCC 化合物の組成に近いと考えられる。





図Ⅲ.2.3.-(187) LiH-12.5 mol%HfH<sub>2</sub> 超  
高压合成試料の DSC 測定結果。



図Ⅲ.2.3.-(188) LiH-12.5 mol%HfH<sub>2</sub> 超  
高压合成試料の DSC 測定前後の X 線回  
折図。

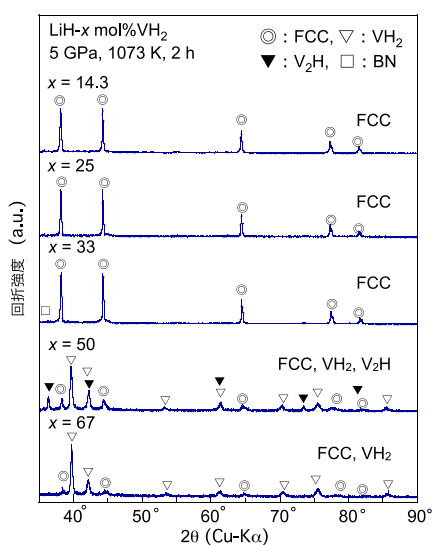
Li-Nb 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-Nb 水素化物の組成を変化させ、5 GPa、1073 K で 2 時間の合成を行った。その結果を図Ⅲ.2.3.-(190)に示す。LiH- $x$  mol%NbH において、 $x$  が 12.5 および 25 mol%における未同定相からの反射の相対強度が大きく、この組成付近での相は報告されていないことから新規相であると考えられる。この新規相の金属組成は Li : Nb = 7 : 1 ~ 4 : 1 の付近であると考えられる。そこで LiH-20 mol%NbH の組成で超高压合成された試料について、未同定相の熱的安定性を調査するために図Ⅲ.2.3.-(191)に示すように DSC 測定を行った。405 K、510 K、581 K 付近からそれぞれ吸熱反応が観察されたことから、それぞれの反応より高い、453 K、573 K、723 K まで加熱した試料の X 線回折図を図Ⅲ.2.3.-(192)に示す。これより 3 つの吸熱反応はそれぞれ、405 K は未反応の NbH 相の構造変化、510 K は新規 Li-Nb 水素化物相の分解 (熱放出測定により水素の放出を確認)、581 K は NbH 相の脱水素化反応であることが分かった。

#### 2.3.7.1.2 超高压合成された新規リチウム系水素化物の結晶構造解析

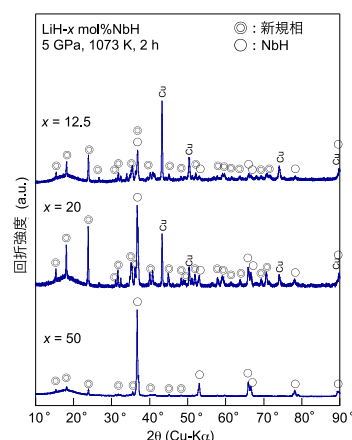
先に述べたように Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成することによって新規相と考えられる未同定相が観察された。これらについて結晶構造を解析する為に、次に簡単な構造モデルを求めた。

図Ⅲ.2.3.-(193)に超高压合成された LiH-12.5 mol%HfH<sub>2</sub> 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、2 つ観察された未同定相のうち新規相 (2) のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は空間群 No.229 の *Im-3m* の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は  $a=1.083369(4)$  nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、この新規相 (2)

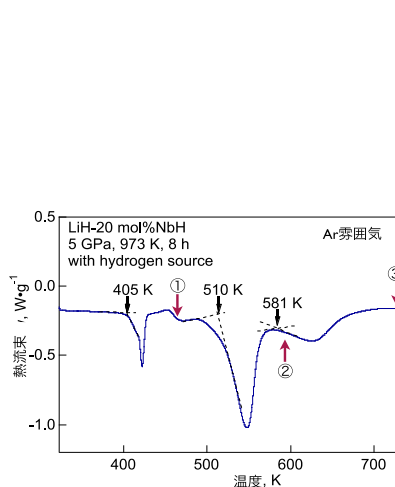




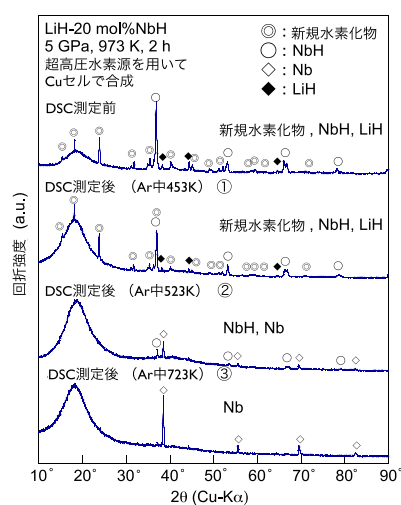
図Ⅲ.2.3.-(189) LiH- $x$  mol%VH<sub>2</sub> 超高压合成試料の X 線回折図 ( $x=14.3, 25, 33, 50, 67$ )。



図Ⅲ.2.3.-(190) LiH- $x$  mol%NbH 超高压合成試料の X 線回折図 ( $x=12.5, 20, 50$ )。



図Ⅲ.2.3.-(191) LiH-20 mol%NbH 超高压合成試料の DSC 測定結果。

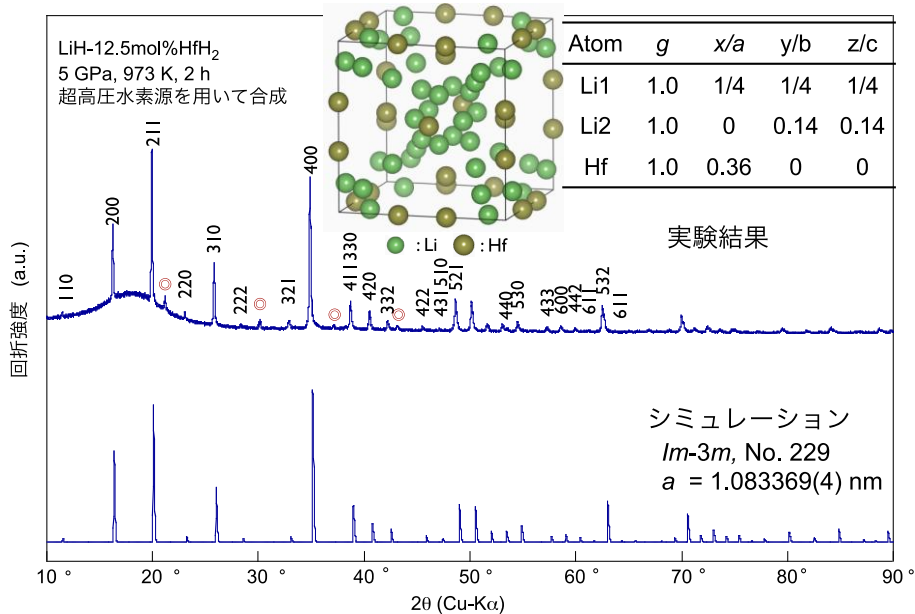


図Ⅲ.2.3.-(192) LiH-20 mol%NbH 超高压合成試料の DSC 測定前後の X 線回折図。

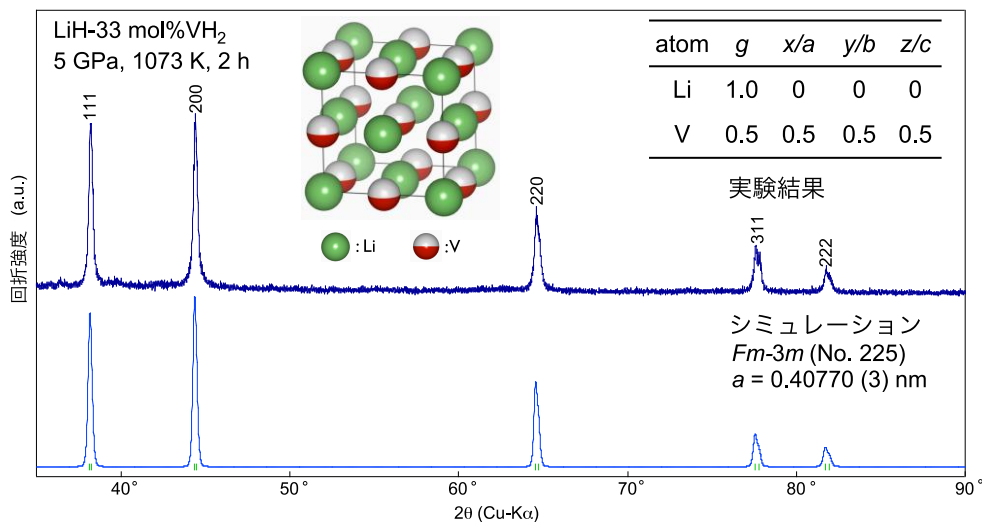
の化学式は  $\text{Li}_8\text{Hf}_3\text{H}_{14}$  の可能性が示唆される。

図Ⅲ.2.3.-(194)に超高压合成された LiH-33 mol%VH<sub>2</sub> 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化合物相のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は FCC 構造を有する空間群 No.225 の  $Fm-3m$  の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は  $a=0.40770(3)$  nm と考えられる。X 線構造解析の結果より金属組成 Li:V は 2:1 に近いことを勘案し、この組成で合成した試料の水素含有量を溶解抽出法で求めた結果 2.7

mass%H であり、これに相当する新規水素化物の化学式は  $\text{Li}_2\text{VH}_{1.8}$  であった。電気的中性条件から求められる  $\text{Li}_2\text{VH}_{3-4}$  よりも水素含有量が少ないが、これについては試料が空気に対して不安定であり、大気中で測定を取り扱う溶解抽出法では、測定時に既に水素が放出していること等が原因として考えられる。

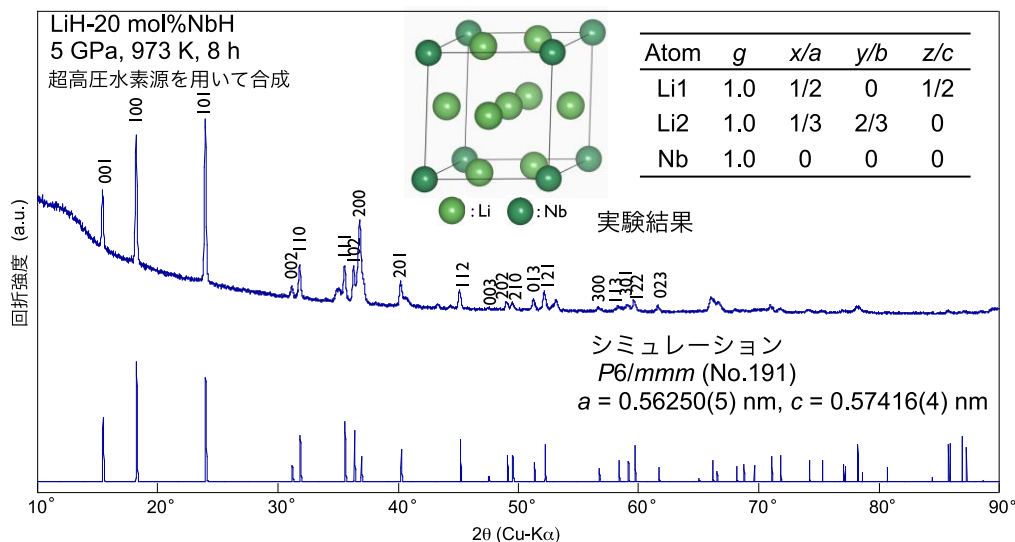


図Ⅲ.2.3.-(193) 超高压合成された  $\text{LiH-12.5 mol\%HfH}_2$  試料の X 線回折測定より得た実験結果と、2 つ観察された未同定相のうち新規相 (2) のシミュレーションパターン。



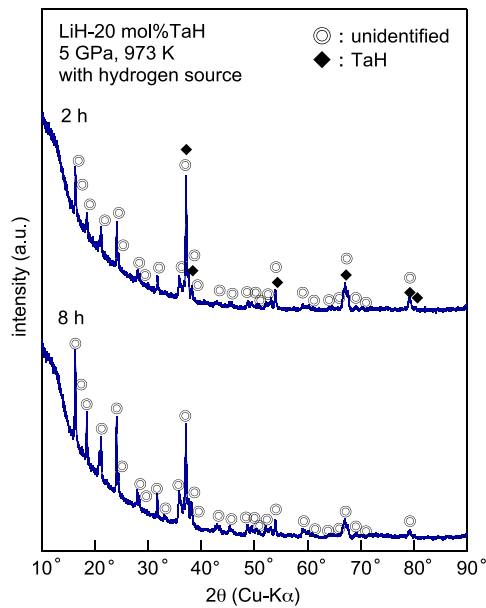
図Ⅲ.2.3.-(194) 超高压合成された  $\text{LiH-33 mol\%VH}_2$  試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターン。

図Ⅲ2.3.-(195)に超高压合成された LiH-20 mol%NbH 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は空間群 No.191 の  $P6/mmm$  の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は  $a = 0.56250(5)$  nm、 $c = 0.57416(4)$  nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、新規水素化物の化学式は  $\text{Li}_5\text{NbH}_{6.7}$  の可能性が示唆される。

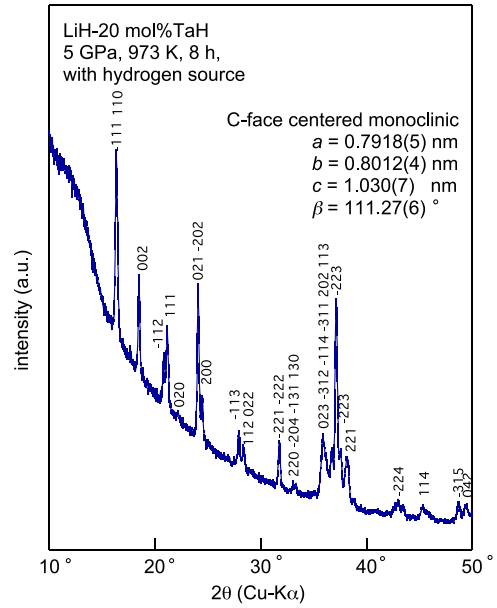


図Ⅲ.2.3.-(195) 超高压合成された LiH-20 mol%NbH 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターン。

次に Li-Ta-H 系新規水素化物の探索を行なった。出発組成は Li-Nb 系と同様に Li : Ta = 4 : 1 とした。図Ⅲ2.3.-(196)に LiH-20 mol%TaH を水素源とともに 5 GPa、973 K、2-8 h の条件で作製した試料の X 線回折図を示す。2 h の処理条件の試料からは原料相である TaH 相と既存の Li 系化合物相や Ta 系化合物相では同定できない回折図が観察された。8 h の処理条件の試料の X 線回折図では未同定ピークの相対強度が大きく、反応が進行したことが確認できる。また、後述する Li-Ta-H 系新規水素化物の DSC 測定の結果から、8 h の処理条件で作製した試料には原料の TaH 相が含まれておらず、未同定ピークのみが観察されていることが分かった。また、未同定ピークは処理時間を長くすることにより相対強度が大きくなり、それぞれの相対強度を比較すると変化が見られないため、同定できなかったピークは一つの新規相に由来するピークであると考えられる。また、Li が軽元素であり、試料中に X 線では同定できなかった Li 系化合物相が存在している可能性もあり、詳細な組成を決定することが難しいため、以下では LiH-20 mol%TaH 試料を用いて結晶構造、水素放出特性について検討を行なった。Li-Ta-H 系新規相の結晶構造について検討を行った。後述の熱的安定性の評価から、Li-Ta-H 系新規相は Li : Ta = 4 : 1 の組成においてほぼ単相に近いと考えられ、未同定ピークを全て一つの相からの反射として、TREOR により回折ピークの指数付けを行なった。図Ⅲ2.3.-(197)に Li-Ta-H 系新規相の各ピークに指数付けを行なった結果を示す。その結果新規相は、C 底心単斜



図Ⅲ.2.3.-(196) 5 GPa、973 K、2-8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol%TaH 試料の X 線回折図。

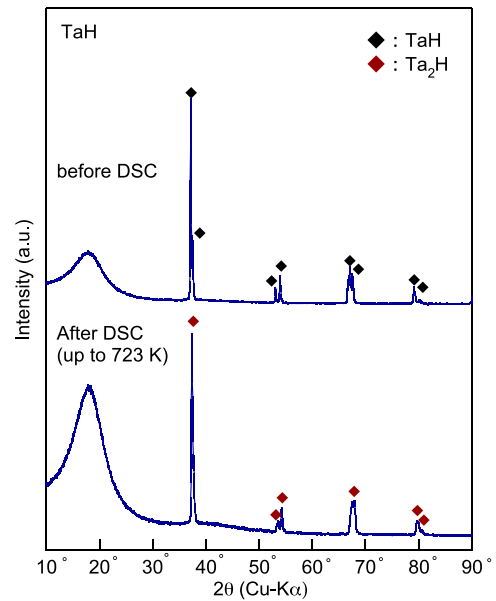
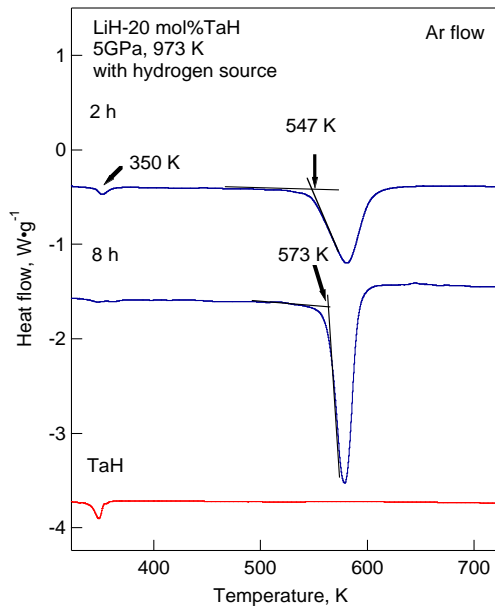


図Ⅲ.2.3.-(197) Li-Ta-H 系新規相の各ピークに指数付けを行なった結果。

晶のブラベー格子に属し、格子定数  $a = 0.7918(5)$  nm、 $b = 0.8012(4)$  nm、 $c = 1.030(7)$  nm、 $\beta = 111.27(6)^\circ$  を有する構造であると見積もられた。指数付けの結果から考えられる空間群の候補として  $C1c1$  (No.9)及び  $C12/c1$  (No. 15)が挙げられる。

Li-Ta-H 系新規相の熱的安定性について調査を行った。LiH-20 mol%TaH を水素源とともに 5 GPa、973 K、2 または 8 h の条件で作製した試料および原料の TaH 試料について Ar 気流中で 5 K/min. の条件で測定した結果得られた DSC 曲線を図Ⅲ.2.3.-(198)に示す。2 h 処理の試料の DSC 曲線からは 350 K 及び 547 K において吸熱ピークが確認された。ここで、350 K における小さな吸熱ピークは TaH の DSC 曲線と比較すると TaH の水素放出反応に起因するピークであることが分かる。一方、8 h 処理した試料の DSC 曲線からは TaH 由来の吸熱ピークは観察されず 573 K においてのみ吸熱ピークが確認された。従って、8 h の条件で作製した試料中には原料である TaH は殆ど残っていないと考えられる。Li 系化合物相からの反射が見えないため判断は難しいが、試料中に原料である TaH 相が消失したことから単相に近いことが分かる。

DSC 後の試料からは Li-Ta 系新規相からの反射は消え、主相として Ta 相が観察され一部 Ta<sub>2</sub>H 相の反射が確認された。図Ⅲ.2.3.-(199)に TaH 試料の DSC 測定前後の X 線回折図を示す。DSC 測定後の試料からは Ta<sub>2</sub>H 相が確認され、350 K 付近において部分的に水素を放出し、その後 723 K まで残りの水素を放出しないことが分かる。この結果、Li-Ta-H 系新規相は 573 K において、Li 系化合物と Ta に分解すると推察される。



図Ⅲ.2.3.-(198) 5 GPa、973 K、2、8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol% TaH 試料および TaH 原料の DSC 曲線 (Ar 気流中)。

図Ⅲ.2.3.-(199) TaH 原料の DSC 測定前後の X 線回折図。

Li-TM 系(TM = Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta)において新規水素化物相の探索を行ない、このうち Li-Hf、Li-Nb、Li-Ta 系において Li 比が大きく、かつ 953 K 以上で水素を放出し始める LiH と比較して低温で水素を放出する新規水素化物相が得られた。これらの結果と、これまでに本研究室及び産業技術総合研究所関西センターにおいて合成された Mg-TM-H 系の新規水素化物の合成、生成圧力条件について比較・検討を行った。表Ⅲ.2.3.-(7)に Mg-TM-H 及び Li-TM-H 系において高压合成された新規水素化物の化学式・結晶構造及び合成圧力を示す。Mg-TM-H 系の水素化物の合成圧力を見ると、Mg-Ti-H、Mg-Zr-H、Mg-V-H 系では 8 GPa 以上の圧力が必要である一方、Mg-Hf-H、Mg-Nb-H、Mg-Ta-H 系では 3-4 GPa の圧力で合成可能であることが分かる。Li-TM-H 系における合成、生成圧力条件については Li-Hf-H、Li-Nb-H、Li-Ta-H 系において水素放出特性の類似した新規水素化物が 5 GPa の圧力下で得られている。Mg と Li のイオン半径は類似しており、また原子体積の圧力依存性も大きいことから、同様の傾向を示す可能性は高い。従って、Li-Ti-H、Li-Zr-H 及び Li-V-H 系においてもさらに高圧力下における探索を行なうことにより、より高容量で、Li 系化合物としては放出特性に優れる新規水素化物が得られる可能性が高い。

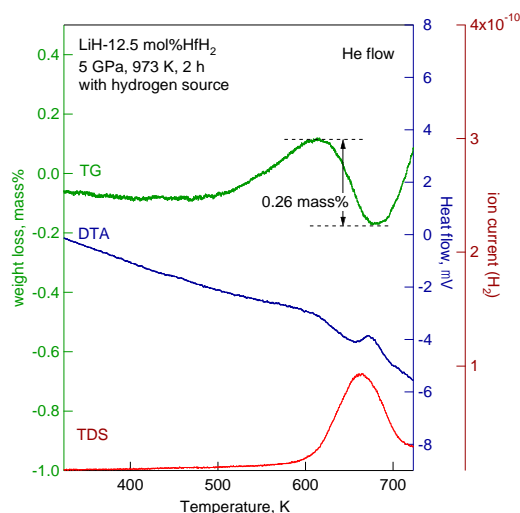
Li-Hf-H 系新規水素化物の水素放出特性について検討を行った。図Ⅲ.2.3.-(200)に LiH-12.5 mol% HfH<sub>2</sub> を水素源とともに 5 GPa、973 K、2 h の条件で作製した試料の He 気流中で測定した結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を示す。DTA 曲線からは DSC 測定同様

表Ⅲ.2.3.-(7) Mg-TM-H 及び Li-TM-H 系において高压合成された新規水素化物の化学式・結晶構造及び合成圧力。

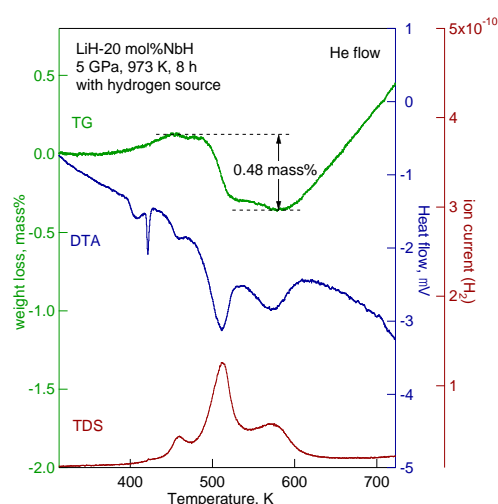
Mg	Li	Mg	Li
Ti		V	
Mg <sub>7</sub> TiH <sub>y</sub> > 8 GPa		Mg <sub>6</sub> VH <sub>y</sub> > 8 GPa	NaCl-type >2 GPa
Zr		Nb	
Mg <sub>7</sub> ZrH <sub>y</sub> > 8 GPa		Mg <sub>7</sub> NbH <sub>y</sub> > 3 GPa	LaNi <sub>5</sub> -type 5 GPa
Hf		Ta	
Mg <sub>7</sub> HfH <sub>y</sub> > 4 GPa	Ag <sub>8</sub> Ca <sub>3</sub> -type 5 GPa	Mg <sub>7</sub> TaH <sub>y</sub> > 3 GPa	monoclinic 5 GPa

に 600 K 付近において吸熱ピークが観察され、また、TG 及び TDS 曲線から水素放出に伴う重量減少が確認され、体心立方晶の新規相の分解に伴い、水素が放出されることが確認され、Li-Hf-H 系新規相が水素化物であることが判明した。分解時の重量減少は 0.26 mass% と見積もられたが、TG 装置に試料を装填する際に大気中に試料を曝すため、試料が酸化している可能性があり、正確な放出量とは言えない。

Li-Hf-H 系新規水素化物の水素含有量について調査した。Li-Hf-H 系の試料は 2 種類の新規相が含まれているため、個々の化合物の水素量は見積もることができなかった。高压合成後の LiH-12.5 mol% HfH<sub>2</sub> 試料の水素量を測定した結果、3.99 mass% と見積もられた。これは原料粉末に含まれる水素含有量と同程度の値であり、新規相中に充分水素が含まれていることが考えられる。また、DSC 測定後の試料についての水素含有量は 1.61 mass% と見積もられ、体心立方晶の水素化物の分解で 2.38 mass% の水素が放出され



図Ⅲ.2.3.-(200) 5 GPa, 1173 K, 2 h の条件で超高压合成した LiH-12.5 mol% HfH<sub>2</sub> 試料の TG-DTA-TDS 曲線。



図Ⅲ.2.3.-(201) 5 GPa, 973 K, 8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol% NbH 試料の TG-DTA-TDS 曲線。

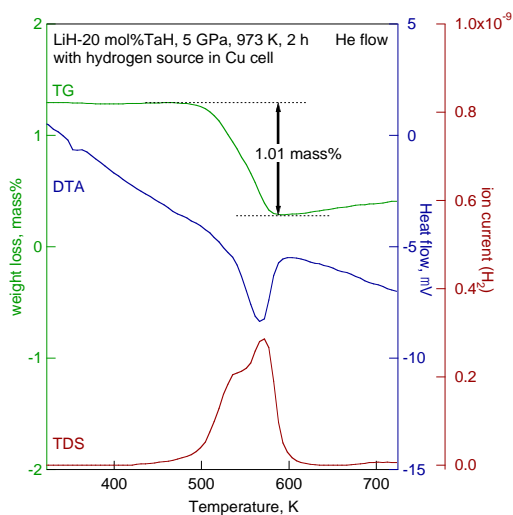


ると考えられる。

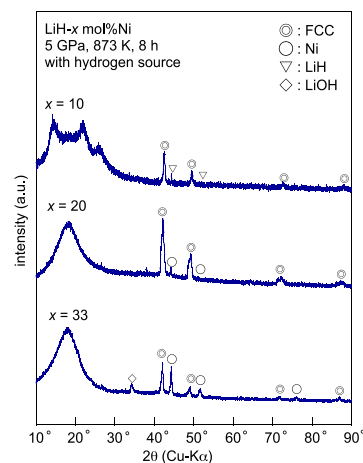
図Ⅲ.2.3.-(201)に LiH-20 mol%NbH を水素源とともに 5 GPa、973 K、8 h の条件で作製した試料を He 気流中で 5 K/min. で昇温し測定を行なった結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を示す。DTA 曲線からは DSC 測定の際に得られたようなプロファイルが観察され、TG 測定においても同様の反応が進行していることが確認された。DSC 測定において確認された、500 K 付近における吸熱ピーク時に水素放出を伴う 0.48 mass% の重量減少が確認され、Li-Nb-H 系新規相が水素化物であることが判明した。ただし、本測定で見積もられた重量減少は、試料を装置に充填する際、一度大気に曝しており、試料が酸化している可能性や、また、試料が単相ではなく NbH との混合物であるために、正確な値と見積もることができなかった。

LiH-20 mol%TaH の出発原料を用い水素源とともに 5 GPa、973 K、2 h の条件で作製された試料について He 気流中 5 K/min. の条件で測定を行なった結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を図Ⅲ.2.3.-(202)に示す。DTA 曲線は DSC 測定と同様、530-570 K において吸熱ピークが観察され、吸熱ピークにおいて水素の放出を伴う重量減少が確認され、Li-Ta-H 系新規相は分解時に水素の放出が確認され、化合物中に水素を含む新規水素化物であると判明した。重量減少については 1.01 mass% と見積もられたが、これまでに示した他の Li-X 系同様、装置に試料を装填する際、一度試料を大気に曝す為、試料が酸化されている可能性が否定できず、得られた結果には誤差が生じていると考えられる。

最後に先行研究において新規相が示唆された Li-Ni-H 系について更なる調査を行った。図Ⅲ.2.3.-(203)に LiH-x mol%Ni ( $x = 10-33$ )を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料の X 線回折図を示す。 $x = 20, 33$  試料からは FCC 相とともに原料相



図Ⅲ.2.3.-(202) 5 GPa、973 K、2 h で超高压合成した LiH-20 mol%TaH 試料の TG-DTA-TDS 曲線。



図Ⅲ.2.3.-(203) 5GPa/873 K/8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-x mol%Ni ( $x = 10-33$ )。



である Ni 相が観察され、出発組成中の Ni 量の減少に伴い、FCC 相の相対強度が大きいことが確認された。また、 $x = 10$  試料からは FCC 相と原料相である LiH 相からの反射が観察され、このことから、FCC 相の単相条件は  $x = 10$ -20 の組成であると考えられる。 $x = 10$ -33 の各試料について格子定数を計算した結果、それぞれ  $a = 0.3681(2)$  nm( $x = 10$ )、 $a = 0.37378(4)$  nm( $x = 20$ )、 $a = 0.37177(5)$  nm( $x = 33$ )と精密化された。また、後述する放射光の結果からは LiH-10 mol%Ni 試料において  $a = 0.37482(1)$  nm と計算され、Li-Ni-H 系で得られた FCC 相に格子と組成の相関は見いだされなかった。

Li-Ni-H 系 FCC 相は先に述べた様に、FCC 構造の  $\gamma$ -NiH 相と同程度の格子定数( $a = 0.368$  -374 nm :  $\gamma$ -NiH)を有している。 $\gamma$ -NiH 相は本研究の合成条件である 5 GPa、873 -923 K、の条件では安定であることが報告されているが、常圧・常温では構造を維持できず、Ni と水素に分解する。しかしながら、本研究で得られた Li-Ni-H 系 FCC 相は常圧下でも安定であることから構造中に Li を含むことにより安定化された新規 Li-Ni-H 系の新規相であると考えられる。

Li-Ni-H 系新規相の熱的安定性について調査を行った。DSC 測定では分解に起因するようなピークは観察されなかったため、TG-TDS を用いて、水素の放出を見ることにより、反応開始温度について調査を行った。LiH-20 mol%Ni を 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を He 気流中、5 K/min. で昇温することで測定された TG-DTA/TDS 曲線を図 III.2.3.-(204)に示す。DTA 曲線からは DSC 測定同様吸熱ピークは観察されなかったが、TG-TDS 曲線からは、400 K、530 K において水素放出に起因する 0.96 mass% の重量減少が確認された。重量減少は第 2 章でも述べた通り、試料を TG 装置に装填する際に一度大気に曝すため、正確な水素放出量とは言えない。

FCC 構造を有する NiH 高压相は通常、常圧・常温に戻すとすぐに分解するが、NiH 高压相の安定な圧力・温度領域からクエンチすることにより短時間ではあるが、常圧・

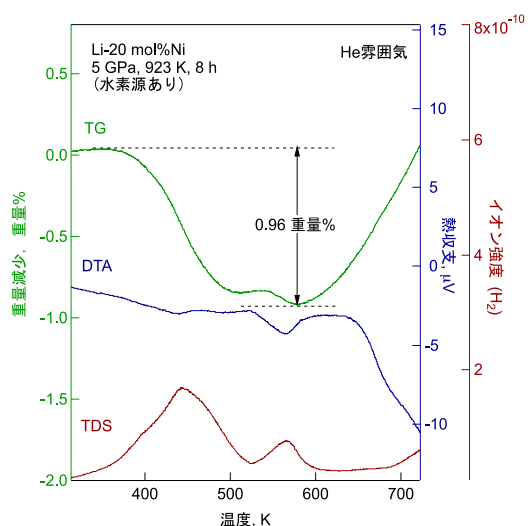


図 III.2.3.-(204) 超高压合成した LiH-20 mol%Ni 試料の TG-DTA-TDS 曲線。

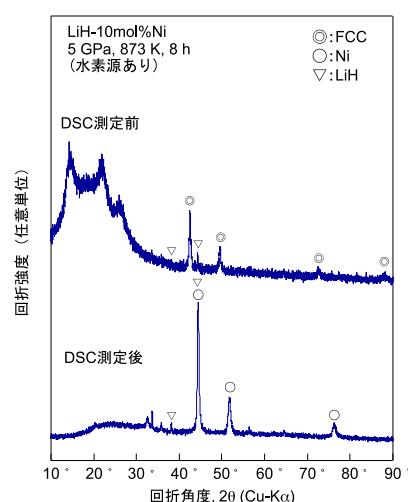


図 III.2.3.-(205) 超高压合成した LiH-20 mol%Ni 試料の脱水素前後における X 線回折図。

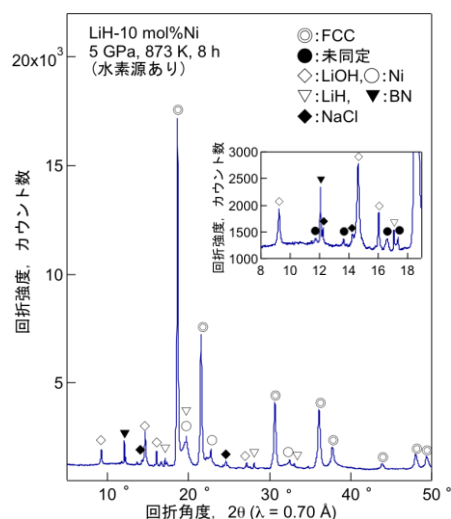
常温下においてその構造を維持することができ、その試料を用いて、水素の放出特性が報告されている。深井らの報告によると、高圧・高温処理(3 GPa、1173 K、2 h)し作製した NiH の水素放出特性を真空中、15 K/min. で測定した結果を得られた TDS 曲線について、 $T = 380$  K、 $T = 631$  K、 $T = 792$  K において水素の放出が確認された。測定条件が異なるため単純比較はできないが、He 気流中 5 K/min. で測定された Li-Ni-H 系新規相は 400 K、530 K において水素の放出が確認され、放出特性が NiH 高圧相と類似していると考えられる。

図Ⅲ2.3.-(205)に DSC 前後の X 線回折図を示す。DSC 後の試料からは FCC 相からの反射が消失し、原料相である Ni 相が観察され、FCC 相が分解したことが確認された。

Li-Ni-H 系で得られた FCC 構造で指数付けされたピークについて検討を行った。実験室レベルの X 線回折装置では FCC 構造と判断されたが、本系における試料は Li 量の多い組成であり、格子中に含まれる Li の含まれる面からの反射強度が弱く、Li の占有しているサイトを検討するために、更に高エネルギーの X 線による測定が必要である。そこで、SPring-8 のビームライン BL19B2 を用いた測定を行なった。図Ⅲ2.3.-(206)に LiH-10 mol%Ni を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を、波長 0.7 Å の放射光による測定を行なった結果を示す。主相である FCC 相の他、原料相である LiH、Ni 相の他、試料構成材である NaCl、BN 相、一部大気と反応し生成したと考えられる LiOH 相からの反射、そして既知の Li 系、Ni 系化合物では同定できないピークが確認された。低角において観察された同定できないピークと新規相として得られた FCC 相との関連性は認められず、これらのピークは別の相からの反射であると考えられる。

また、試料中に観察された LiH 相、LiOH 相の相対強度は X 線で検出が困難な Li 系化合物としては大きく、本研究では精密な定量は行なっていないが、試料中には反応に寄与しなかった Li 系化合物が相当量含まれていると考えられ、Li-Ni-H 系新規相中に含まれる Li 量も少ないと考えられる。これらの点に加え、前述したように水素放出特性が NiH 高圧相と類似していることから、Li-Ni-H 系新規相は NiH 相を基本とした構造であると考えられる。

また、本測定に用いた試料の格子定数は  $a = 0.37482(1)$  nm と精密化された。Li-Ni-H 系新規 FCC 相は稠密な構造であることから、複数のサイトを占有することは難しく、Li と Ni が同じサイトを占有するような構造であると考えられる。



図Ⅲ2.3.-(206) 5 GPa/873 K/8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-10mol%Ni 試料における新規相の放射光による回折図 (SPring-8- BL19B2 / 波長 : 0.7 Å)。

### 2.3.7.2 超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(再委託：産業技術総合研究所)

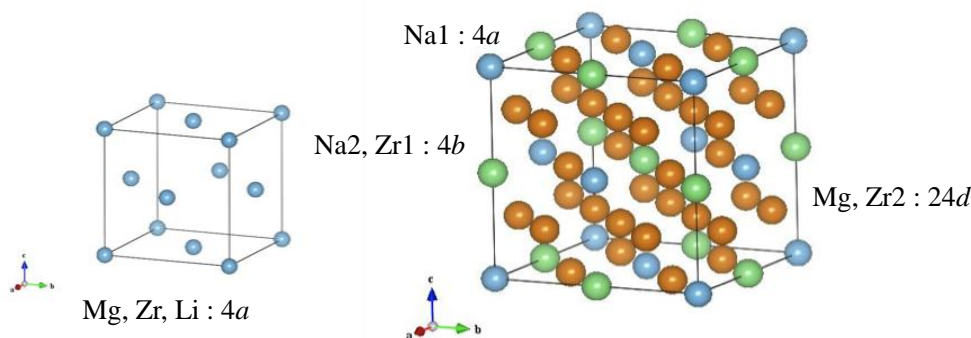
#### 2.3.7.2.1 超高压合成法によるマグネシウム系新規水素化物の合成

これまでに産総研においては、面心立方晶型 (FCC) 及び  $\text{Ca}_7\text{Ge}$  型超格子構造を有する Mg-遷移金属系新規水素化物  $\text{Mg}_{7-\delta}\text{TMH}_x$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ , TM = Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta) が、4~10 GPa、873K の水素雰囲気下で形成されることを発見した。また、これら新規水素化合物は、常圧下で約 533~583K の温度で水素を放出し、 $\text{MgH}_2$  に比べて 130~190K 程度の低温化が実現することを見出している。

平成 22 年度は、Mg-Zr 系及び Mg-Zr-(Li, Na, K)系に対して、超高压合成法を適応し新規水素化物の合成を試み、(1) アルカリ金属の添加効果、(2) 新規水素化物を得るべく合成条件の探索を行った。また、平成 23 年度においては、平成 22 年度に引き続き新規水素化物の単相化を目指した合成条件の最適化に特化して研究開発を行った。

##### (1) Mg-Zr 系へのアルカリ金属の添加効果

アンビル式超高压発生装置を用いて、合成圧力 8 GPa の超高压水素雰囲気下で、合成温度を 873 K、圧力・温度保持時間を 1 時間、出発原料の組成を mol 比で  $\text{MgH}_2:\text{ZrH}_2:\text{AH}=6:1:n$  (A=Na, Li, K,  $n=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) として水素化物の合成を試みた。8GPa、873K の条件下で合成された水素化物相の結晶構造は、添加するアルカリ金属の種類及びその濃度により変化することを見出した。Mg-Zr-Li-H 系では、Li 添加量に関わらず、 $n=0\sim 1.0$  の範囲で単純な FCC 構造を有する水素化物相が合成された (図 III.2.3.-(207))。Mg-Zr-Na-H 系では、 $n=0\sim 0.3$  では面心立方晶系 (FCC)、 $n=0.5\sim 1.0$  の範



Space group:  $Fm\bar{3}m$  (No.225)

Atom	Site	Occupancy	x	y	z
Mg		0.79			
Zr	4a	0.12	0	0	0
Li		0.08			

図 III.2.3.-(207) Mg-Zr-Li 系水素化物 (FCC 構造)。

Space group:  $Fm\bar{3}m$  (No.225)

Atom	Site	Occupancy	x	y	z
Na1	4a	1.00	0	0	0
Zr1	4b	0.82	0.5	0.5	0.5
Na2	4b	0.07	0.5	0.5	0.5
Mg	24d	0.81	0	0.25	0.25
Zr2	24d	0.14	0	0.25	0.25

図 III.2.3.-(208) Mg-Zr-Na 水素化物 ( $\text{Ca}_7\text{Ge}$  構造)。

囲で  $\text{Ca}_7\text{Ge}$  型超格子構造を有する水素化物が合成した (図 III.2.3.-(208))。Na よりもイオン半径の大きい K を添加すると、FCC 構造を有する水素化物が合成されることを見出した。

### (2) 合成条件の探索

これまで温度 873 K にて、水素化物の合成を行ってきたが、合成セルの構成部品である黒鉛ヒーターへの通電条件を最適化することにより、最高温度 1073 K での合成が可能となった。合成温度を高くすることにより、FCC 相の単相化および高温相の生成が期待される。そこで、出発原料の組成 *mol* 比で  $\text{MgH}_2\text{:ZrH}_2=6\text{:}1$  に対して、合成圧力を 6~8 GPa、合成温度を 873~1073 K とした。いずれの圧力において、合成温度が 1073 K 以上の領域では、これまでに確認している FCC 構造 (図 III.2.3.-(209)) ではなく、図 III.2.3.-(210) に示すような単斜晶系水素化物が生成していることが分かった。

しかしながら、実施した条件下では、出発原料の残存、及び、MgO の形成等により、Mg-Zr 水素化物の単相化には至っていない。そのため、圧力・温度保持時間や組成までも考慮した合成条件の最適化が必要である。

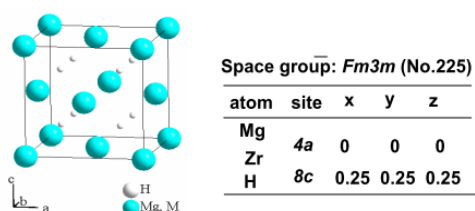


図 III.2.3.-(209) Mg-Zr 系水素化物 (FCC 構造)。

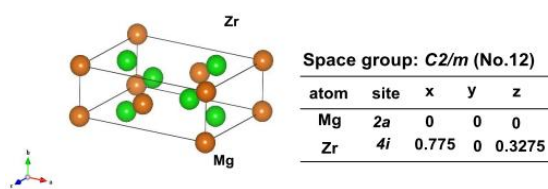


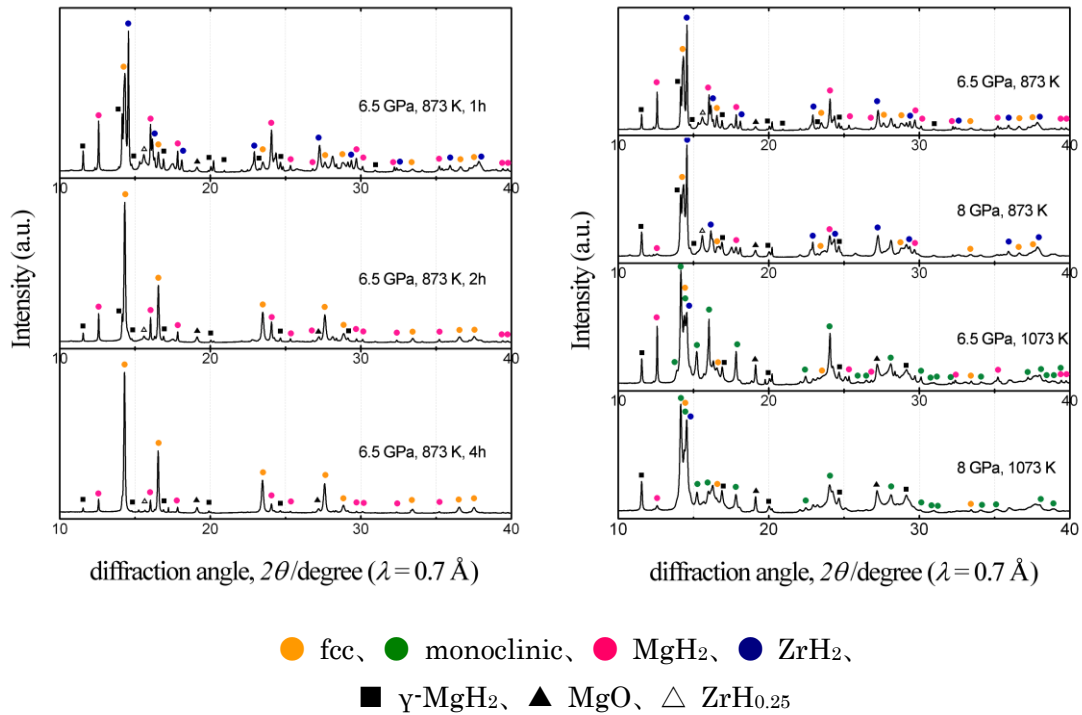
図 III.2.3.-(210) Mg-Zr 系水素化物 (単斜晶構造)。

### (3) Mg-Zr 系における単相化を目指した合成条件の最適化

合成セルの構成部品である黒鉛ヒーターへの通電条件を最適化することにより最高温度 1073 K での合成が可能となった。合成温度を高くすることにより、水素化物相の収率の向上及び単相化が期待される。そこで、水素化物の生成率を向上させるため、合成条件である合成圧力、合成温度、保持時間、組成等を再検討した。混合比 6:1 の出発原料から種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを図 III.2.3.-(211) に示す。

6.5 GPa、873 K、1 時間で合成した試料では、FCC 相からの回折ピークが観察されるが、未反応の出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) に帰属されるピークも多く観測された。また、不純物相としては、高压相である  $\gamma\text{-MgH}_2$ 、MgO、 $\text{ZrH}_{0.25}$  の存在が確認された。これに対し、6.5 GPa、873 K、2 時間と反応時間を長くすることで、未反応の  $\text{ZrH}_2$  からのピークはほぼ無くなり、主相である FCC 相の収率が向上した。この傾向は反応時間をさらに長く 4 時間とした場合にも見られ、FCC 相の収率に関しては、保持時間を長くすることにより向上することが期待される。

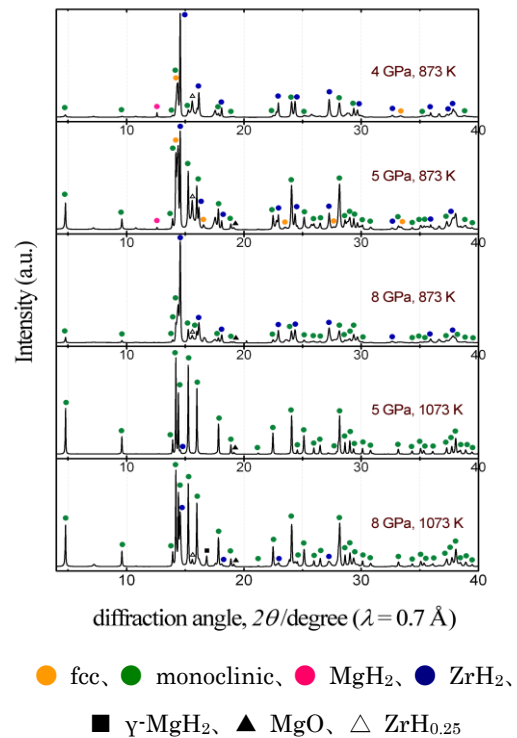
次に、合成圧力、合成温度の影響を明らかにするため、保持時間を 1 時間に固定し、合成圧力及び合成温度を変化させ、水素化物の合成を行った。合成圧力をより高い 8 GPa とした場合においても、1 時間保持で合成した試料では、FCC 構造を有する水素化物相



図III.2.3.-(211) 混合比 6:1 の出発原料から得られた回収試料の XRD パターン。

が得られるが単相化には至っていない。また、合成温度が 873 K の場合には FCC 構造を有する水素化物が得られていたが、合成温度を 1073 K とした場合には、単斜晶系水素化物相が主相として得られ、少量の FCC 相および未反応の出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) に帰属されるピークが観測された。

混合比 6:1 の出発原料に対して、様々な条件下で合成を試みたが、残念ながら本研究の条件下では単相化には至らなかった。全ての条件下で、未反応な  $\text{MgH}_2$  が残存していたので、合成原料の Zr 濃度依存性を調べた。混合比 2:3 の出発原料から種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを図III.2.3.-(212)に示す。混合比 2:3 の出発原料を用いた場合には、いずれの合成条件でも、単斜晶系水素化物が主相として得られた。4 GPa、873 K、1 時間及び 5 GPa、873 K、1 時間では少量の FCC 相と未反応の出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) が残っていたが、

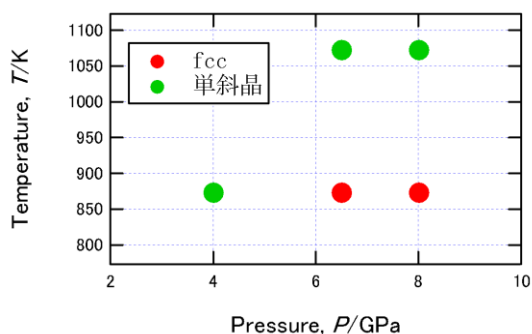


図III.2.3.-(212) 混合比 2:3 の出発原料から得られた回収試料の XRD パターン。

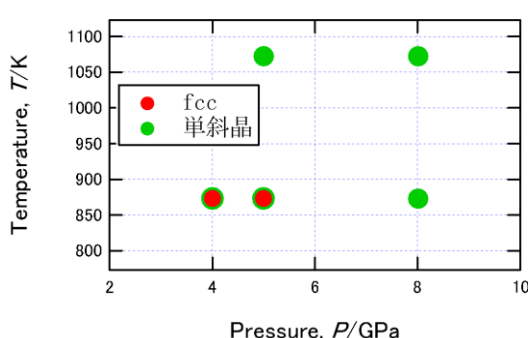


5 GPa、600°C、1 時間では FCC 相と  $\text{MgH}_2$  のピークは無くなった。しかしながら、 $\text{ZrH}_2$  のピークは強く出ており、反応が不十分であると推察される。これに対し、合成温度が 800°C の場合は不純物相も減り、特に 5 GPa、1023 K、1 時間では極わずかの  $\text{ZrH}_2$  と  $\text{MgO}$  が見られるのみで、単斜晶相がほぼ単相として得られた。

以上の結果から、混合比 6:1 及び 2:3 の出発原料から得られる Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図を図Ⅲ.2.3.-(213)-(214)に示す。混合比 6:1 の場合、FCC 相の方が単斜晶系水素化物と比較して、高压低温下で合成されることが分かる。一方、混合比 2:3 の場合は、単斜晶系水素化物が、ほぼ全ての条件下で主相として得られた。



図Ⅲ.2.3.-(213) Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図。(混合比 6:1)



図Ⅲ.2.3.-(214) Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図。(混合比 2:3)

#### (4) Mg-Zr-K 系における単相化を目指した合成条件の最適化

Mg-Zr-K 系では、図Ⅲ.2.3.-(215)に示すように K 添加量の増加に伴い、水素化物に起因する回折ピーク位置が、K 添加量の増加に伴い、低角度側に移動していることから格子定数が増加していることがわかる。これより、Mg 及び Zr より、原子半径が大きい K が、不規則に固溶していることが推察される。当該水素化物の単相化に対して、Mg-Zr 系の結果を考慮し、出発原料の混合組成、合成圧力及び合成温度は、それぞれ  $\text{MgH}_2:\text{ZrH}_2:\text{AH}=6:1:1$ 、6.5 GPa、873 K に固定し、合成時間のみを変化させ水素化物の単相化を図った。図Ⅲ.2.3.-(216)に、種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを示す。8 GPa の圧力下では FCC 構造を有する Mg-Zr-K 水素化物が合成されるが、6.5 GPa 下では合成時間が 1 時間の試料では、当該水素化物相に起因する回折ピークは観察されず、出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) に帰属されるピークが観測された。しかしながら、反応時間を 2 時間、4 時間と長くすることで、FCC 相に起因する回折ピークが出現し、かつ、回折強度が増加することから収率が向上するが、本条件では単相化には至らなかった。以上の結果から、Mg-Zr-K 系においては、8 GPa の超高压下で長時間保持することにより、FCC 構造を有する水素化物の収率が増加すると推察される。

#### (5) Mg-Zr 系における水素化物の精密結晶構造解析

水素吸蔵・放出特性の機構を解明するため、Rietveld解析による結晶構造の精密化を行った。新規に形成された FCC 相は、 $\text{Mg}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{H}_2$  となる組成を設定して、結晶構造を空間群  $Fm-3m$  (No.225) に属する単純 FCC とした場合に、Rietveld解析結果において最良

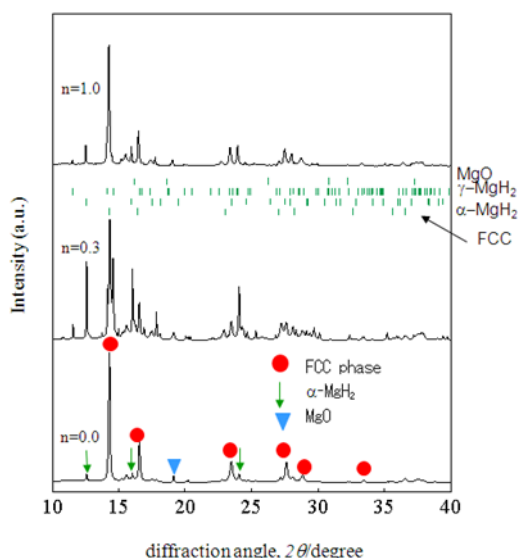


図 III.2.3.-(215) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-K-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{KH}$ ) の放射光 X 線回折パターン。

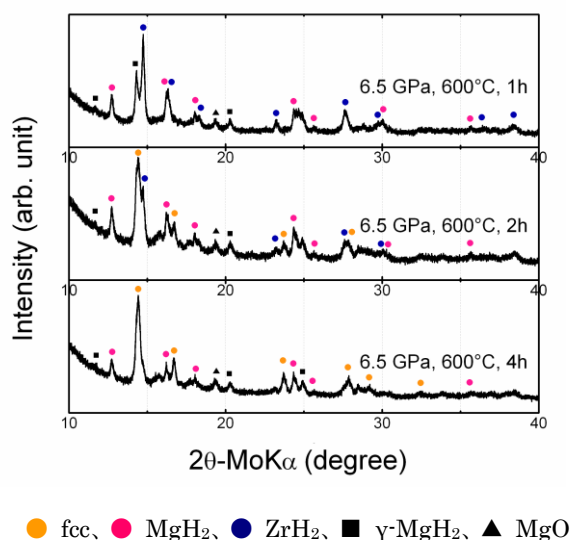


図 III.2.3.-(216) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-K-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{KH}$ ) の X 線回折パターン。

のフィッティングに至った。MgとZr原子は $4a$ 位置を共有し、H原子は $8c$ 位置を占有している。MgとZrの原子半径はほぼ同じ ( $r_{\text{Mg}} = 0.160 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Zr}} = 0.162 \text{ nm}$ ) であることから、8 GPa, 873 Kのような超高压合成条件下では両原子は結晶格子内において任意に位置交換し易い、即ち、不秩序化を起し易いと考えられ、その結果このFCC構造が形成されたと推察される。

結晶構造解析の手法に、化学組成及び構成元素等を考慮し、分子、若しくは、結晶構造データベースで検索した類似構造を基に、単位胞内で構築した結晶構造から算出される回折プロファイルと実験結果を比較しながら、最適化を行う実空間法と呼ばれる手法がある。この実空間法の解析手法を組み込んだ解析ソフトであるFOX等を利用して、高温相である単斜晶系水素化物相について、初期結晶構造モデルを構築し、その構造の精密化を実施した。結晶構造を空間群  $C2/m$  (No.12)に属する単斜相とした場合に、Rietveld解析結果において最良のフィッティングに至った。単斜晶系水素化物の結晶構造を図III.2.3.-(217)に、得られた結晶構造データを表III.2.3.-(8)に示す。当該水素化物の水素の原子座標についてはこれまでに決定されていないため、本研究で水素の座標決定を試みた。単位胞中には水素のサイトとして以下の5つの候補がある(表III.2.3.-(9))。

H1 : 3つの Mg と 1つの Zr からなる四面体の中心

H2 : 1つの Mg と 3つの Zr からなる四面体の中心

H3 : 4つの Zr からなる四面体の中心

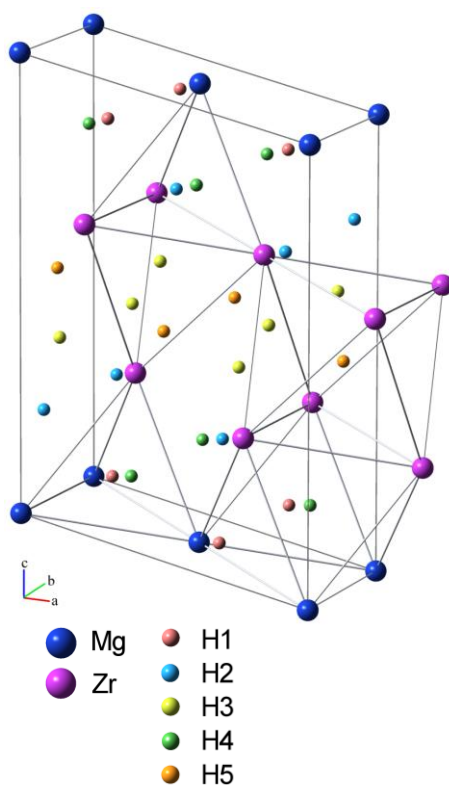
H4 : 3つの Mg と 3つの Zr からなる八面体の中心

H5 : 6つの Zr からなる八面体の中心

H1 ~ H5 の占有状態の異なる種々のモデルについて Rietveld 解析を行い、占有率を試



算した。得られた結果を表Ⅲ2.3.-(10)に示す。想定した種々のモデルの中で、収束の度合いがよい ( $R$  因子の値が小さい) ものがあればそれが妥当なモデルになるかと考えた  
が、実際に計算してみたところ、いずれのモデルにおいても  $R_p$  および  $R_{wp}$  の値はそれぞれ 14.5 ~ 15.0 および 17.0 ~ 17.3 の範囲で大差なく、現状では妥当なモデルを決定する  
までには至らなかった。しかしながら、H2 サイトを含むモデルの共通点として、H2 サ  
イトの占有率が低くなる傾向が見られた。これは、H2-H3 原子間が 1.41 Å と非常に近  
いことに起因していると考えられる。



図Ⅲ.2.3.-(217) 単斜晶系水素化物の結晶構造モデル。

表Ⅲ.2.3.-(8) monoclinic 相構造を有する  
MgZr 水素化物の結晶学的パラメーター。

Atom	Site	$x$	$y$	$z$
Mg	2a	0	0	0
Zr	4i	0.776	0	0.326

空間群 :  $C 2/m$  (12)

格子定数  $a = 0.58178$  nm

$b = 0.33603$  nm

$c = 0.85998$  nm

表Ⅲ.2.3.-(9) monoclinic 相構造を有する MgZr 水素化物で想定される水素サイトの原子座標および近接原子間距離 (nm)。

H1 (0.6939,0,0.0815)	H1-Mg: 0.206	H1-Zr: 0.205	H1-H1: 0.237	H1-H2: 0.237	H1-H4: 0.205, 0.206
H2 (0.0817,0,0.2444)	H2-Mg: 0.205	H2-Zr: 0.206	H2-H3: 0.141	H2-H4: 0.206	H2-H5: 0.289
H3 (0.1378,0,0.4129)	H3-Zr: 0.207, 0.218	H3-H3: 0.242	H3-H4: 0.286	H3-H5: 0.207	
H4 (0.3878,0,0.1629)	H4-Mg: 0.237	H4-Zr: 0.237	H4-H5: 0.283		
H5 (0.5,0,0.5)	H5-Zr: 0.243				

表Ⅲ.2.3.-(10) Rietveld 解析より導出された monoclinic 相構造を有する MgZr 水素化物の各水素サイトの占有率とフィッティング信頼性因子。

H サイト	H1 occ.	H2 occ.	H3 occ.	H4 occ.	H5 occ.	Rp (%)	Rwp (%)
1, 2, 4	0.86	0	-	0.11	-	14.9	17.3
1, 3, 4	1.0	-	0.78	0.53	-	14.5	17.0
1, 2, 3, 4	1.0	0.03	0.80	0.52	-	14.5	17.0
1, 4, 5	0.96	-	-	0.36	0.94	15.0	17.3
1, 2, 3, 4, 5	1.0	0.18	0.68	0.80	0.18	14.5	17.0

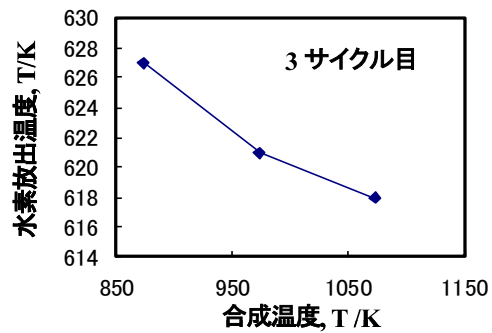
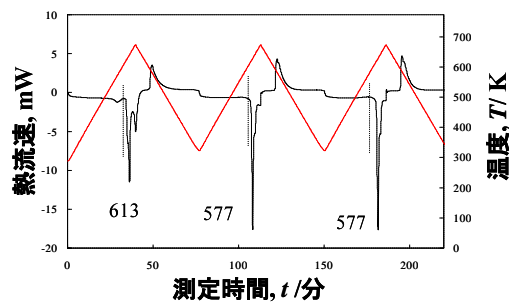
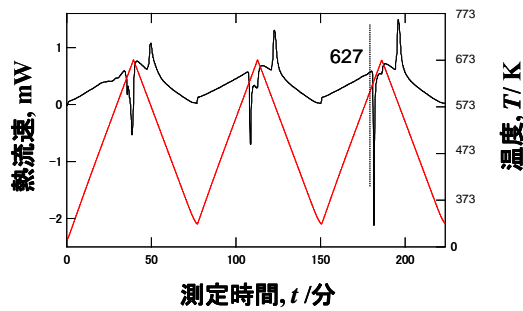
#### 2.3.7.2.2 超高压合成されたマグネシウム系新規水素化物の特性評価

超高压合成法で得られた水素化物の水素放出・吸蔵特性を評価するため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、温度サイクル試験 (昇温-降温の繰り返し) を行った。測定条件は、圧力 0.5 MPa の水素雰囲気、温度範囲 293~673 K、昇降温速度を 10 K/分とした。

Mg-Zr 系において、先に記述したように高温領域では、従来の面心立方構造ではなく、単斜晶系に属する水素化物が合成される。これら水素化物の水素放出・吸蔵特性を評価し、図Ⅲ2.3.-(218)に示差熱スペクトルを示した。合成条件 8 GPa、873 K では、FCC 構造を有する水素化物相が、一方、合成条件 6 GPa、1073 K では、単斜晶系に属する水素化物相が主相である。このことを考慮すると、FCC 相および単斜晶相の両水素化物とも、可逆的な水素・吸蔵放出特性を示し、水素放出温度は FCC 相よりも単斜晶相の方が低いことがわかった。また、試料合成圧力を 8 GPa に固定し、合成温度を 873~1073 K の範囲で変化させ得られた試料の水素貯蔵特性を評価した。3 サイクル目の水素放出温度を比較すると、合成温度により水素放出温度が 627 K から 618 K へと僅かではあるが減少する傾向を得た(図Ⅲ2.3.-(219))。

#### (2)Mg-Zr-K 系水素化物の水素貯蔵特性

合成に成功した Mg-Zr-(Na, Li, K)水素化物は、いずれも本測定条件下においては、可逆的に水素を吸蔵・放出することがわかった。図Ⅲ2.3.-(220)に、Mg-Zr-K 水素化物の示差熱スペクトルを示す。本水素化物においては、昇温-降温サイクルを繰り返すことにより発熱及び吸熱ピークが明確になる。これは、昇温-降温過程が繰り返されることに



図III.2.3-(218) Mg-Zr 水素化物の示差熱スペクトル (合成条件(a)8 GPa, 873 K, (b)6 GPa, 1073 K)。

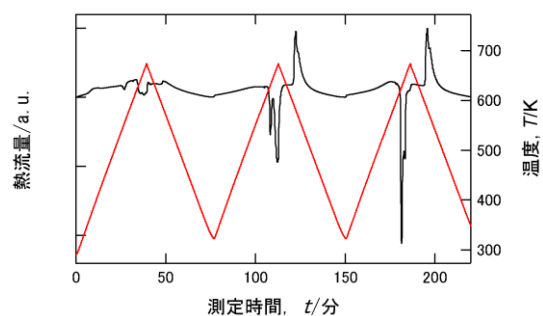
図III.2.3-(219) 合成温度による水素放出温度の変化 (合成圧力 : 8 GPa)。

より、試料の均質化に起因すると推察される。また、水素放出温度は 613 K 程度であり、Mg-Zr 水素化物と比較すると、約 15 K 程度低下することがわかった。

### (3) Mg-Zr-(Li, Na, K)系水素化物の水素貯蔵特性

前章で記述したように Mg-Zr-(Na, Li, K)系において、超高压合成法を適応すると空間群  $Fm-3m$  (No.225) に属する単純 FCC 型水素化物、若しくは、空間群  $Fm-3m$  (No.225) に属する  $Ca_7Ge$  型超格子構造型水素化物が合成される。合成された水素化物は、可逆的に水素を吸蔵・放出することができる。添加したアルカリ金属元素が、水素吸蔵・放出特性に及ぼす影響を明確にするため、3 サイクル目の示差熱スペクトルを比較した (図 III.2.3-(221))。Mg-Zr 系水素化物の水素吸蔵・放出温度は、 $MgH_2$  の温度よりも低温度化している。更に、アルカリ金属元素を添加することにより、より低温度化することが分かる。例えば、K を添加した系では、水素放出温度は 613 K 程度であり、Mg-Zr 水素化物と比較すると、約 15 K 程度低下している。

Mg-Zr-(Na, Li, K)水素化物の水素放出温度を、添加したアルカリ金属元素の原子半径 ( $r_{Li} = 0.152$  nm、 $r_{Na} = 0.186$  nm、 $r_K = 0.226$  nm) に着目すると、アルカリ金属元素の原子半径が大きくなるにつれて水素放出温度は低くなる傾向がある (図



図III.2.3-(220) Mg-Zr-K 水素化物の示差熱スペクトル。

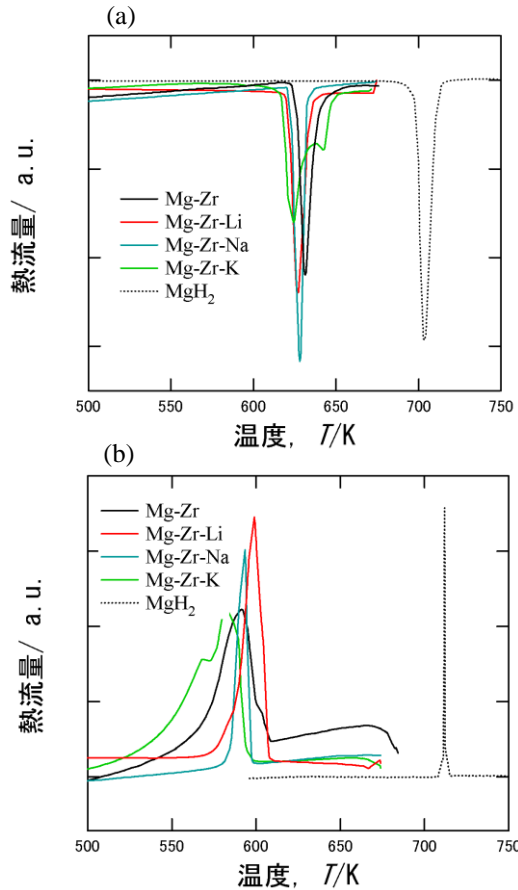


図 III 2.3.-(221) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-A-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{AH}$  (A=Li, Na, K)) の 3 サイクル目の示差熱スペクトル(a)水素放出過程(b)水素吸蔵過程。

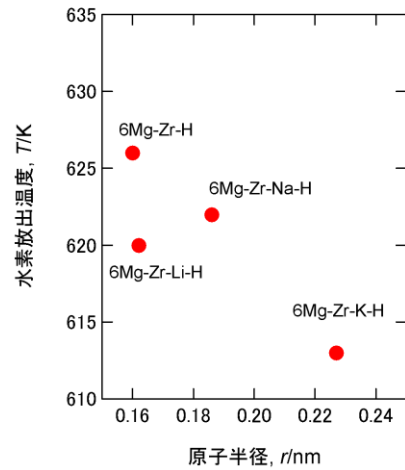


図 III 2.3.-(222) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-A-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{AH}$  (A=Li, Na, K)) の 3 サイクル目における水素放出温度のアルカリ金属元素依存性。

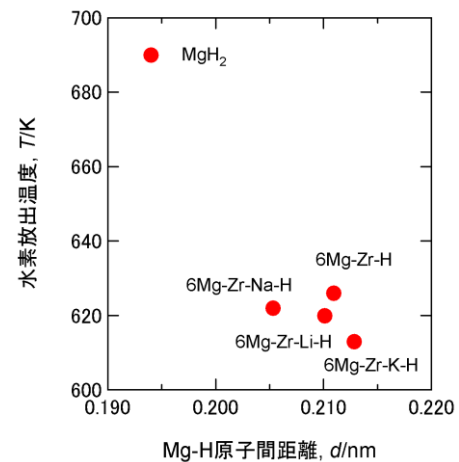


図 III 2.3.-(223) 水素化物中の Mg-水素原子間距離と水素放出温度との関係。

III 2.3.-(222))。MgH<sub>2</sub> の呈する水素吸蔵・放出特性が、非常に安定な Mg-H 間の結合に起因していることが推察される。超高压合成法で得られた水素化物の水素吸蔵・放出特性が改善されていることから、水素化物中の水素の環境が変化している可能性がある。Mg-Zr-H 系に K を添加した Mg-Zr-K 系においては、K 添加量に依存することなく空間群 *Fm-3m* (No.225) に属する単純 FCC 型構造を有するモデルで最適化することができ、Mg、Zr 及び K 原子はいずれも *4a* サイトを共有することとなる。つまり、Mg 及び Zr

より原子半径の大きい K を添加することにより、Mg-H 間距離が拡張し水素との相互作用が小さくなり、放出温度が低下した可能性がある。そこで、超高压水素化処理を施した  $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{AH}$  (A:Li, Na, K ;  $n = 1.0$ ) 試料から得られた水素化物の結晶構造を解析し、Mg-水素原子間の最近接原子間距離を算出した。図III2.3-(223)に示すように、Mg 原子と水素原子間の距離と水素放出温度との間に、Mg-水素原子間距離が増加すると、水素放出温度が低下する傾向を見出せる。つまり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であった。無論、 $\text{MgH}_2$  とは結晶構造が異なる、触媒能を有する遷移金属等を含んでいるなど、相違点はあるが、Mg 基水素貯蔵材料の設計指針となりうる結果であると考えられる。

### 2.3.7.3 超高压合成及び高压用水素貯蔵材料に関する研究動向調査

(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、  
再委託：産業技術総合研究所)

平成 22 年度は、アメリカ サンフランシスコで開催された LANL-NEDO-AIST ワークショップ (水素貯蔵) LANL と NEDO 及び AIST の情報交換覚書に基づく、水素貯蔵材料に関するワークショップに参加し、アメリカにおける水素貯蔵材料及び水素貯蔵技術の研究開発状況を調査した。また、EMRS 2010 Fall Meeting (ポーランド、9 月) 及び、2010 AIChE Fall Meeting (アメリカ、11 月) に参加し、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting (オーストラリア、2011 年 1 月) の各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。

LANL-NEDO-AIST ワークショップにおいては、DOE における水素・燃料電池、水素貯蔵に関する報告があった。燃料電池に関しては、長期的な燃料電池自動車に関する研究開発から、定置用や小型移動体といった短期的に実現可能な用途へ研究開発がシフトしていた。貯蔵材料の開発に関しては、無機錯体系材料を主体的に取り扱っている。例えば、 $\text{LiAlH}_4$  をジメチルエーテルに溶解し Ti-Al 系触媒を添加することで可逆的な水素貯蔵を実現したとの報告があった。また、ボロン系材料においては、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  において、ジボランの生成なしに  $200^\circ\text{C}$  で可逆的水素放出が可能である報告がなされた。

産総研において、超高压下で合成した  $\text{Mg}_7\text{TiH}_x$  に関連した報告として、Mg-Ti 系において超高压合成法以外の技術で水素化物が、合成可能であるかといった研究報告がなされた。PNNL の E.Rönnebro らは高エネルギーボールミリングで合成を試みている。ボールミリング時において、ボール同士の衝突、又は、ボールが容器内壁に衝突する際に数 GPa の衝撃力が発生することから、高压下で合成された水素化物の合成が期待される。しかし、現時点では  $\text{Mg}_7\text{TiH}_x$  の合成には至っておらず、Mg 高濃度領域で新規水素化物を合成するには高压及び高温の環境が必要である。

EMRS 2010 Fall Meeting では、ヨーロッパでの水素貯蔵材料に関する研究動向についての情報収集をおこなった。ヨーロッパでは、炭素系や高表面積材料に関する研究が盛んに行われている。とりわけ、高表面積 MOF 材料においては、水素吸着サイトの吸着エネルギーの分布を利用して低压領域での吸着量変化を大きくする試みがなされ、

Hirscher らは、MOF と液体水素貯蔵と組合わせて低温吸着貯蔵の可能性を示す研究事例であった。

AICHE 2010 Fall Meeting では、無機系水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵容器の実証が数例報告された。ドイツの HZK (旧 GKSS) で試作されている  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{+5mol\%TiCl}_3$  による水素貯蔵容器は、 $350^\circ\text{C}$  に加熱し  $5\text{MPa}$  での水素吸放出を行ったところ、52 分で容量の 80% が水素化された。一方、サンディア国立研究所では、 $\text{NaAlH}_4\text{+4mol\%TiCl}_3$  (水素吸蔵量 4wt%) を用いた水素貯蔵量 3kg の水素貯蔵の開発が行われ、 $120^\circ\text{C}$  程度にて 10min で 95% の水素充填が可能であった。サバンナリバー国立研究所でも同等の性能が得られたとの報告がなされた。これまで、高压用水素貯蔵材料としては、合金系に着眼していたが、これら水素化物の反応温度が  $100^\circ\text{C}$  以下になれば無機系水素貯蔵材料も念頭に入れることも必要である。

IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting では、各国における水素貯蔵材料及び貯蔵技術に関する研究が報告された。貯蔵容器及び貯蔵技術に関しては、米国 DOE の目標に対して、技術実証、課題の抽出、成果普及、システムモデリング、システム設計、エネルギーマネジメント、車載システムのサブスケールプロトタイプ開発を行っていた。充填する材料としては、 $\text{NaAlH}_4$  や  $\text{MgH}_2$  が使用されていた。貯蔵材料の開発目標としては、軽量高压容器の単位質量あたりの水素貯蔵量が、一つの超えるべき課題である。貯蔵材料に関しては、ボロン系、Mg 系及び Al 系材料に関する報告があった。ボロン系材料においては、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  に関心が集中していた。特に、低温度領域での可逆的な水素吸蔵放出を可能とするための材料の改良や水素放出機構の解明に注力されていた。Mg 系材料では、Mg-Ti 系において Ti 高濃度領域でボールミリングの条件を調整することにより、合成される合金の結晶構造が制御でき、これら水素化すると面心立方構造を有する水素化物が形成されることが報告された。超高压合成では、Mg 高濃度領域で材料探索を中心に行っているが、組合わせる遷移金属元素の高濃度領域においても、新規の水素化物が形成できる可能性を示しており、材料探索にあたって参考となる有力な情報であった。

国内においては、日本金属学会等に参加し、大学、公的研究機関、企業が行っている水素貯蔵材料に関する開発を行っている合金系、水素貯蔵特性や結晶構造に関する情報を収集した。

平成 23 年度においては、MRS 2011 Spring Meeting (アメリカ、4 月) では、シンポジウム "Recent Developments in Materials for Hydrogen Storage and Carbon-Capture Technologies" に参加し、アメリカにおける水素貯蔵材料の研究動向に関する状況を調査した。放射光や中性子を解析手法に用い、材料開発を行っている研究報告があった。

また、日本金属学会等において水素や水素貯蔵材料に関するセッションに参加し、大学、公的研究機関、企業が行っている水素貯蔵材料に関する情報を収集した。ラーベス相構造を有する  $\text{YMn}_2$  において、高压水素下で水素化すると  $\text{YMn}_2\text{H}_6$  が生成することが報告された。単位質量あたりの水素密度は大きい値ではないが、単位体積あたりの水素吸蔵量は大きい値であった。この報告は、既存の合金系においても、より高容量の水素

吸蔵量を有する水素化物の形成を示す事例であった。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

「2.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究」では、新規水素化物の探索に有力である超高压法を用いて、高水素量の期待できる Li 系に着目し、これまでに水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti、Zr、Hf、Ni、V、Nb、Ta) を構成元素として新規水素化物の探索を行ない、得られた新規水素化物の結晶構造、熱的安定性、水素放出特性及び水素含有量の調査を行なった。その結果、これまでにない新しい複合水素化物を合成することに成功した。

Hf、Nb、Ta を構成元素とした試料について得られた新規水素化物は Li 量の多い組成であるにも関わらず 500-600 K 程度の低温で水素を放出することが分かった。これらの新規水素化物について、水素との親和性の低い第三元素を添加することによる放出特性の変化についても検討する必要がある。また、考察で少し触れたが、本研究では合成できなかった Ti や Zr を構成元素とする新規水素化物は、本研究で用いた合成圧力より更に高压下において得られる可能性がある。特に Li-Ti 系で新規水素化物が得られれば、非常に高い水素量が期待でき、今後の開発のベースとなりうる可能性を秘めており、更なる調査が期待される。

さらに Li-Ni-H 試料について常圧下では安定に存在することのできない高压水素化物と同じ結晶構造、同程度の格子定数を有する新規水素化物が得られた。本研究では単相化が不十分で、正確な水素貯蔵量は分からなかったが、リチウム系水素化物ながら約 100°C で水素を放出する、これまでにない新しい新規水素化物の合成に成功した。これらの結果は Li と Ni の相関について、さらに詳しくしらべることによって、今後のリチウム系水素貯蔵材料の低エンタルピー化の為の水素貯蔵材料の設計指針となりうる結果であると考えられる。本研究では考察だけにとどまったが、中性子回折等を用いた実験的に構造中での Li および H の存在位置、またその結合状態を詳細に調べ、安定化の要因を明らかにすることにより、今後の水素貯蔵材料の探索の幅が広がっていくことが期待される。

#### a. 超高压合成法によるリチウム系新規水素化物の合成

実施計画通り、水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti、Zr、Hf、Ni、V、Nb、Ta) を構成元素とした系について、全ての系において新規水素化物の合成を行った。超高压合成法がこれまで困難とされたリチウム系材料の探索における材料選択の範囲を拡大させることが可能であることが分かった。さらに、水素特性などについても性能評価を行い、実用的な材料設計指針として Ni など遷移金属などを複合化させることによって、元来水素放出温度が高いとされるリチウム系でも 150°C 以下で水素放出することが分かった。

#### b. 超高压合成された新規リチウム系水素化物の結晶構造解析

得られた全ての新規化合物において結晶構造解析を行い、妥当な結晶構造の提示を行った。ただし、リチウムや水素など軽元素については、精密な位置の解析には至らなか



ったが、原子番号の大きな金属元素の副格子については、概ね同定された。

c. リチウム系水素貯蔵材料における高性能材料の開発指針

これまでにリチウムを主たる組成とする化合物の水素貯蔵能は、リチウム水素化物のほかにはリチウムアラネート ( $\text{LiAlH}_4$ ) やリチウムボロハイドライド ( $\text{LiBH}_4$ ) など錯体系化合物が主であった。しかしながら、今回の超高压合成法を用いた材料探索によって、リチウムと組み合わせが困難とされてきた遷移金属などの金属元素と組み合わせることが可能であることを実証し、リチウム-ニッケル系水素化物においては  $150^\circ\text{C}$  以下で水素を放出するなど、新たにリチウム系水素貯蔵材料が低温動作可能であることを示した。これらのことから、これまで困難とされていたリチウムと遷移金属を組成する方法を提供し、これによる軽量で低温動作可能な水素貯蔵材料の可能性を提案するものである。

「2.3.7.2 超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究」では、新規水素化物の探索に有力である超高压法を用いて、高性能な水素貯蔵材料の存在が期待される Mg 系に着目し、平衡状態図において金属間化合物等の存在が無い遷移金属及び軽金属を構成元素として新規水素化物の探索を行った。また、得られた新規水素化物の結晶構造、熱的安定性、水素吸蔵・放出特性の調査を行なった。

Mg-Zr 系水素化物に対して第 3 元素を添加し、超高压下で得られた試料の水素吸蔵・放出特性を評価した。Mg-Zr-(Li, Na, K)水素化物が、可逆的に水素を吸蔵・放出することを確認した。また、水素放出温度が、Mg-Zr 水素化物、及び、 $\text{MgH}_2$  と比較すると、それぞれ約 15 K 程度と約 90 K 程度低下した。

高輝度放射光を用いた結晶構造解析の結果から、Mg 原子と水素原子間距離と水素放出温度に相関があり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であり、水素貯蔵材料の設計指針となりうると考えられる。本研究では、X 線をツールとした解析にとどまっているが、中性子回折等を用い水素化物中の水素に関する、より詳細な情報を入手し、水素の占有位置、また、金属元素との結合状態を明らかにすることにより、今後の水素貯蔵材料の探索が広がっていくことが期待される。

a. 超高压合成法によるマグネシウム系新規水素化物の合成

実施計画に従い、通常の条件のもとで化合物や固溶体を形成しないマグネシウム-遷移金属、及び、軽元素を構成元素とした系について、新規水素化物の合成を行った。超高压合成法を駆使することにより、新規水素化物の合成に成功しており、マグネシウム系水素貯蔵材料の探索において材料選択の範囲を拡大させることが可能となった。また、高輝度放射光を用いた結晶構造解析の結果から、Mg 原子と水素原子間距離と水素放出温度に相関があり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であり、水素貯蔵材料の設計指針となりうると考えられる。

b. 超高压合成されたマグネシウム系新規水素化物の特性評価

超高压法で合成された新規水素化物に対して、水素貯蔵特性などの性能評価を行った。遷移金属と組み合わせることにより、水素化マグネシウムよりも  $80\sim 100^\circ\text{C}$  程度低い温

度で水素放出が観察された。更に、Mg-遷移金属水素化物にアルカリ金属を添加すると、10～15℃程度低下することが分かった。ただし、水素放出温度は、現時点では250℃以上であり、より低温度領域での特性向上が望まれる。

#### c. 超高压合成及び高压用水素貯蔵材料に関する研究動向調査

日本のみならず欧米において、ここ数年勢力的に超高压下での材料合成に関する研究開発がなされている。より高性能な材料開発及びその指標設定のため、国内外で開催されたワークショップや学会等に参加し水素貯蔵材料及び水素貯蔵技術の最新の研究開発状況や研究動向を調査し、最先端の研究開発動向を反映し、本研究の指針の確立と研究戦略の策定に役立てた。

#### d. マグネシウム系水素貯蔵材料における高性能材料の開発指針

マグネシウムは、多量の水素を吸蔵し水素化マグネシウム(MgH<sub>2</sub>)を形成する。しかしながら、MgH<sub>2</sub>は、Mg-水素原子間の結合力が強固なため、水素を放出させるには高温を有する。そのため、Mgが有る高容量の水素吸蔵特性を保持し常温常圧付近において、可逆的に水素を吸蔵放出するMg基水素貯蔵材料の開発を目指した。本研究開発事業を通じて得られた知見を基に、高性能な材料開発に向けた指標をまとめる。

(1) MgH<sub>2</sub>中の、Mg-水素原子間の結合力を弱めるため、Mgと少なくとも一種類以上の他金属元素種と組み合わせる。ただし、超高压下で水素化物を合成する場合、組み合わせる元素種の選択は、平衡状態図上に化合物等の存在の有無に無関係である。

(2) 組み合わせる他金属元素をできる限り最小限にとどめることで、質量水素密度を保持することができる。

(3) MgH<sub>2</sub>より低温度域において、可逆的に水素吸蔵・放出させるには、MgH<sub>2</sub>中のMg-水素原子間距離より拡張するような元素を組み合わせることで可能となる。また、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性がある。

本事業を通じて得られた知見は、超高压下で合成された水素水素化物から得られた知見であるため、生産技術を含め課題がありすぐに実用化される材料開発に適応できるかは難しいかもしれない。しかしながら、高容量の水素を吸蔵することができる新規材料開発の一つの可能性を呈している。更に、その水素放出温度は、水素原子との結合距離を制御することにより、使用する環境に適応した特性を有する材料として提供することができる。

## 参考文献

### 2.3.2.1.6

- [1] K. H. Rieder, M. Baumberger and W. Stocker, Phys. Rev. Lett. 51, 1799 (1983).
- [2] M. Baumberger, W. Stocker and K. H. Rieder, Appl. Phys. A 41, 151 (1986).
- [3] R. J. Behm, V. Penka, M. -G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl, J. Chem. Phys. 78, 7486 (1983).
- [4] M. G. Cattania, V. Penka, R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl, Surf. Sci. 126, 382 (1983).

[5] O. Sakata et al., Surf. Rev. Lett. 10, 543-547 (2003)

#### 2.3.2.3

[1] A. Taniike, N. Kubota, M. Takeuchi, Y. Furuyama, A. Kitamura, J. Appl. Phys., 92, 11 , 6489 (2002).

[2] A. R. Nyaiesh, W. B. Nowak, J. Vac. Sci. Technol., A1, 2 , 308 (1983).

[3] G. E. Caledonia, R. H. Krech and D. B. Green, AIAA Journal, 25, 59 (1987).

[4] K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Appl. Surf. Sci., 255, 6710 (2009).

[5] K. Yokota, M. Tagawa, N. Ohnae, J. Spacecraft and Rockets, 40, 1, 143 (2002).

[6] M. Tagawa, K. Yokota, K. Maeda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Applied Physics Express, Vol.2, No.6, 066002 (2009).

[7] K. Kanda, T. Kitagawa, Y. Shimizugawa, Y. Haruyama, S. Matsui, M. Terasawa, H. Tsubakino, I. Yamada, T. Gejo, M. Kamada, Jpn. J. Appl. Phys., 41, 4295 (2002).

[8] T. K. Minton, J. W. Seale, D. J. Garton, J. Zhang, in Evolving and Revolutionary Technologies for the New Millennium, 44th International SAMPE Symposium and Exhibition, p. 1051 (1999).

[9] M. Tagawa, C. Sogo, K. Yokota, S. Hachiue, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44, No.12, 8300 (2005).

#### 2.3.4.2

[1] S.Hino, T.Ichikawa, H. Leng, and H. Fujii, J. Alloys. Compd. 398, 62 (2005).

[2] Y. Kojima, Y. Kawai, and N. Ohba, J. Power Sources 159, 81 (2006).

[3] H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, and H. Fujii, J. Power Sources 156, 166 (2006).

[4] N. Kamakura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tsubota, B. Paik, T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita, Phys. Rev. B 83, 033103 (2011).

【達成状況】

※) 達成度：「◎：大幅達成、○：達成、△：一部未達、×：未達

2.3 水素と材料の相互作用の実験的解明

2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
<p>2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究 (日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 放射光 X 線及び中性子を利用した高密度水素化物の構造研究から高濃度かつ高密度の水素貯蔵材料開発に向けた原子レベルでの物質設計に関する知見を得る。</p> <p>放射光の特長を活かした水素吸蔵・放出反応過程その場観察 X 線回折システムの開発を実施し、水素化反応速度向上に向けた反応律速過程の解明に向けた研究基盤の構築を行う。</p> <p>実施内容) 希土類金属水素化物を対象に物質系統的な高圧力下 X 線回折測定による構造研究。 水素位置の決定のための中性子回折実験。 高温高圧下での遷移金属の水素化技術および液体水素金属合金の X 線回折測定技術の開発と Ti、V 等各種遷移金属水素合金の融解および液体構造研究。 アルミニウム水素化反応の放射光その場観察。 反応温度圧力条件と反応収率の調査。</p>	<p>希土類金属 2 水素化物で圧縮により水素濃度の異なる二相への分解が起こることを発見。 相分離圧力が希土類金属の原子半径と相関があることを解明。 中性子線と放射光 X 線を相補的に利用して、LaH<sub>2</sub> の高圧分解反応によって NaCl 構造をもつ 1 水素化物の生成を発見。 高温高圧下で各種遷移金属の水素化、融解の確認、X 線回折による液体状態での金属原子間の 2 体分布関数の導出に成功。 Mn、Fe、Co、Ni は、4GPa では液体金属水素合金を形成すること、水素量は結晶と変わらないと推察されること、Ti、V は高圧下で実験可能な温度では融解が観測されないことを発見。 8.9 GPa, 600°C以上の温度圧力条件でアルミニウムが水素化されることを確認。 アルミニウムは水素化反応に先だって微細化</p>	<p>◎</p>

	<p>アルミニウムに異種金属を添加した合金の水素化反応を探索。</p> <p>NOVA で利用する中性子用高圧プレス装置の開発と中性子回折データの補正法等の解析方法を開発。</p> <p>SPring-8 の BL22XU に水素化反応その場時分割 X 線回折システムの構築と、LaNi<sub>5</sub>系合金の水素吸蔵・放出過程の時分割 X 線回折測定。</p>	<p>する事を発見。</p> <p>約 600℃以上で表面酸化膜の影響が抑制され、水素化反応が実現されることを解明。</p> <p>Al-Ga 合金の水素化により、反応収率の向上を実現。</p> <p>Al<sub>3</sub>Ti 合金の水素固溶体相を新たに実現。</p> <p>A6061 合金の水素化反応条件を決定。</p> <p>国内での中性子回折実験の最高圧力（17 万気圧）を達成。</p> <p>良質の高圧下中性子回折データ取得に成功。</p> <p>リートベルト解析を可能にするデータ補正法の開発に成功。</p> <p>毎秒 125 フレームでの水素吸蔵過程時分割 X 線回折データの取得に成功。</p> <p>毎秒 2 フレームで測定した回折パターンのリートベルト解析に成功。</p> <p>LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> 合金の水素化過程における中間相の形成を初めて観測。</p>	
--	---	--	--

### 2.3.2 水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.2.1 表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究	目標) SPring-8 の放射光を利用した光電子分光法、X 線吸収分光法及び X 線回折法を用いて、水素吸放	自然酸化膜を通して D <sub>2</sub> <sup>+</sup> イオンビームを注入と昇温脱離ピークの観測に成功。	○

<p>(日本原子力研究開発機構)</p>	<p>出過程における表面及び内部の構造及び電子状態の変化と水素吸放出特性の相関を明らかにし、触媒・表面効果の解明に向けた研究基盤を構築する。</p> <p>実施内容) SPring-8 の既存表面分析装置に高性能の昇温脱離ガス分析システムを構築。 重水素化試料の D<sub>2</sub> の昇温脱離スペクトルの測定。 単色化軟 X 線放射光 X 線光電子分光法による構成金属元素、酸素、窒素の内殻光電子スペクトルとその温度依存性を測定。 水素化反応の時間分解 XAFS 測定を実施。 水素放出曲線と XAFS のその場同時連続測定を実施。 水素誘起表面超構造の放射光 X 線回折測定を実施。</p>	<p>D<sub>2</sub> 分子の昇温脱離測定と同時に光電子分光測定を行うことで、D<sub>2</sub> 脱離と酸化膜変性の関係を精密に評価することに成功。 酸化膜中の拡散が D<sub>2</sub> 脱離を律速することを解明。 XAFS と水素放出曲線のその場同時連続測定の実現と有効性の実証。 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> への TiCl<sub>3</sub> 添加効果の解明。 Pd 微粒子の水素吸蔵放出過程の高速時間分解 XAFS 測定を実現し水素吸蔵の粒径・水素分圧依存性の解明。 Pt 錯体担持 ZTC の Pt 状態変化の観測と水素吸着量との相関の解明。 Pd(110)表面への水素吸着によって誘起される表面第1層から3層までにおよぶ金属原子再配列を定量的に決定することに成功。</p>	
<p>2.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析 (兵庫県立大学)</p>	<p>目標) 軟 X 線照射、イオンにより、DLC 膜中の水素が含有量・構造・性質にどのような変化を起こすかを見出し、高性能水素貯蔵材料開発への指針を示す。 放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であるこ</p>	<p>水素化 DLC 膜中の水素と炭素骨格の結合とアニールによる水素量、水素の結合方式の変化を解明に成功。 DLC 膜中に存在する金属イオンの触媒効果の解明に成功。 TiVCr 系合金表面の酸化膜の厚さ評価、加熱に</p>	<p>◎</p>

	<p>とを実証し、産業界への高性能水素貯蔵材料開発における評価手法を確立する。</p> <p>吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 測定が DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証し、産業界への高性能水素貯蔵材料開発における評価手法を確立する。</p> <p>実施内容) 水素化 DLC 膜中貯蔵水素の軟 X 線照射および金属イオンによる結合と、アニールに対する影響の解明を実施。</p> <p>TiVCr 系合金の価電子光電子分光スペクトル測定による表面状態研究を実施。</p> <p>様々な水素化 DLC 膜の NEXAFS スペクトルを測定による局所構造研究を実施。</p>	<p>よる Ti の表面拡散など、放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であることを実証。</p> <p>水素放出による NEXAFS スペクトルの変化から放出される水素の DLC 骨格に対する結合方式を決定するなど NEXAFS 測定が水素貯蔵材料としての DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証。</p>	
<p>2.3.2.3 水素化ダイヤモンドドライクカーボンの表面処理と水素定量解析 (神戸大学)</p>	<p>目標) 水素化DLC薄膜の水素貯蔵特性を評価し、水素化DLCの膜内構造と放出水素量の関連性についての知見を得る。</p> <p>水素化DLC薄膜の表面を改質による表面状態と水素脱離特性変化に関する知見を得る。</p> <p>水素化DLCに金属原子をドーピングと改質による機能性表面層を形成し、それと水素脱離特性の関連</p>	<p>ERDA より DLC 内部に含まれている水素のうち 90% 以上の水素は容易には脱離しないことを解明。</p> <p>DLC における水素利用効率を向上させる C-H 結合の切断のための軟 X 線や紫外線利用の効果を確認。</p> <p>Si を 10% ドーピングした金属含有 DLC (水素含有量 24%) に酸素原子</p>	<p>○</p>



	<p>性に関する知見を得る。 上記の研究手法・結果を金属系、非金属系など他の水素貯蔵材料の評価に適用する可能性について検討を行う。</p> <p>実施内容) ERDA による DLC に含まれる水素量の評価と、TDS による昇温脱離量を測定し、その関係の解明研究を実施。DLC 表面改質や機能性表面層形成の実施と、SR-PES、ERDA、XANES、RBS、TDS により改質後の表面状態研究を実施。上記の研究手法・結果を金属系・非金属系など他の水素貯蔵材料の評価に適用する可能性について調査・検討を実施。</p>	<p>処理を施すことにより DLC 表面に SiO<sub>2</sub> 膜を、Ti を 10% ドーピングした金属含有 DLC に TiO<sub>2</sub> が形成されることを確認。</p> <p>ナノメートルオーダーでの酸化膜の存在が水素脱離に影響を与えることを確認。</p> <p>酸化皮膜の制御による水素脱離促進の可能性を確認。</p> <p>TiVCr 合金に低温で表面炭素コンタミネーションの除去を行ったところ、水素脱理が促進されることを確認。</p>	
<p>2.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究 (大阪大学)</p>	<p>目標) 水素の吸着構造や吸着量をナノレベルで調べるための低速電子回折 (LEED) と走査型トンネル顕微鏡を融合した表面構造解析システムの整備。 水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いて各種合金表面構造の水素吸着特性を解明。</p> <p>実施内容) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) と低速電子回折装置 (LEED) を組み合わせ、水素貯蔵材料に対応できる構造解析</p>	<p>振動対策が十分に行えず構造解析に必要な STM の分解能が得られず、低速電子線回折装置 (LEED) を独立に使用した表面構造解析装置を整備した。</p> <p>LEED 装置を利用して水素吸着による表面構造緩和や水素吸着位置を調査した結果、当該装置において、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発が可能であることを示した。</p> <p>表面構造解析システム</p>	<p>△</p>

	<p>システムを整備する。</p> <p>実験で得られる表面緩和情報を横軸のパラメータに、水素吸蔵能を縦軸のパラメータにとることで、両者の相関を可視化。</p> <p>水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いた各種合金表面構造の水素吸着特性の解明研究を実施。</p>	<p>を用いた研究を推進するための予備的な研究として、Ti 表面の酸素の吸着量に対する水素貯蔵能の変化を高分解能 X 線光電子分光により観測し、Ti 合金表面については酸化特性を解明。</p>	
--	---	--	--

### 2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
<p>2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究</p> <p>(日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 放射光を利用した高圧水素下メスバウアー分析技術を確立。</p> <p>金属の水素化反応に伴う原子間相互作用の変化を元素別に解析できる手法として、メスバウアー分光と核共鳴非弾性散乱を融合した超先端的評価技術を確立。</p> <p>実施内容) DAC 内の微小試料を測定できる先端的メスバウアー評価技術の開発。</p> <p>金属、合金に水素を高濃度吸収させ、金属-水素間、及び合金を構成する原子間相互作用の変化を調べる事で、高性能材料の開発指針を得る実験を実施。</p> <p>高速検出器と小型水素化</p>	<p>放射光メスバウアー分光による未踏の超高压水素下における金属水素化反応と電子物性の研究に成功。</p> <p>遷移金属、希土類や典型的な水素吸蔵合金の高濃度水素化物形成過程と物性を調べる事で水素化(体積膨張、電荷移動)に伴う新しい磁気転移、価数転移を複数発見。</p> <p>水素ガス雰囲気中で金属の水素化反応や電子・磁気状態や原子間の結合形態を同時に評価できる新しい計測法を確立。</p> <p>電子・磁気・格子振動状態を構成元素別に測定することで、合金への可逆的な水素の(侵入/脱</p>	<p>◎</p>

	<p>反応炉から成る装置を製作し、金属水素化物に含まれる核共鳴元素の電子・磁気・格子振動状態を個別に解析できる手法の開発。</p> <p>水素吸蔵合金の原子間相互作用の変化を元素別に評価し、水素の侵入・脱離が原子間相互作用に与える効果を調査。</p>	<p>離)が、各構成原子間の結合力と磁気相互作用を同時に(減少/増加)させることを解明。</p> <p>水素吸放出の可逆性を維持/破壊する要因を原子レベルで解析することに成功。</p>	
<p>2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究 (高輝度光科学研究センター)</p>	<p>目標) 放射光を用いた精密 X 線構造解析と同時物性測定技術を開発し、金属水素化物の極限環境での構造物性研究を実現。</p> <p>低温/高温・高圧下において、金属水素化物の合成・構造制御、及び相図や相平衡の決定。</p> <p>実施内容) 精密自動ステージ、X線集光光学系、新型機能性DACの開発、製作を実施。</p> <p>高圧下における金属水素化物の結晶構造と同時物性測定手法の開発、及びそれらを用いた高圧構造物性研究を実施。</p>	<p><math>\mu\text{m}</math> レベルでの制御可能なステージの実現。</p> <p>10<math>\mu\text{m}</math> 径以下の X 線ビームサイズが実現される集光光学系開発に成功。</p> <p>小型で機能性に優れた多目的 DAC 開発に成功。</p> <p>鉄の水素化過程と圧力誘起構造-磁性転移の発見。</p> <p>難水素化元素系に関する新奇水素化物(PtH<sub>x</sub>,EuH<sub>x</sub>)の合成と結晶構造解析に成功。</p> <p>高圧下におけるその場 X 線回折と磁性や電気抵抗同時測定手法の開発に成功。</p>	◎

#### 2.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の	<p>目的) 水素と金属の結合状態、および物性に対する水素の寄与を X 線分光</p>	<p>水素化による <math>d</math> 電子の非占有状態密度の段階的な増加、サイト依存性</p>	○

<p>研究 (広島大学 理学研究科)</p>	<p>法を用いて電子状態の観点から解明。</p> <p>実施内容) La 水素化物の作製と XAS 測定による電子状態における水素の効果の評価を実施。</p> <p>Fe、Co、Ni 水素化物の圧力下 XMCD 測定により磁気状態、電子状態における水素の効果の評価を実施。</p> <p>高圧セルのサンプリング環境と試料評価装置の整備を実施。</p>	<p>の検出に成功。</p> <p>水素化による強磁性相の消失と発現の検出に成功。</p> <p>水素による電子状態の再構成の実験的検出に成功。</p> <p>高圧下 XMCD 用のサンプリングの効率化を実現。</p> <p>高水素濃度 La 水素化物の作製に成功。</p>	
<p>2.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究 (日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 水素化物に対する放射光電子分光を用いた電子構造研究の技術的基盤を確立すると共に、バルク電子構造および磁気構造について電子構造計算を併用した系統的研究を推進し、実用的水素貯蔵材料開発への指針へ繋げる。</p> <p>実施内容) 軟 X 線吸収分光・発光分光によりアルミニウム水素化物と金属アミド系水素化物の電子構造を調べる研究を実施。</p> <p>La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 化合物について軟 X 線分光実験を実施。</p> <p>アルミニウム水素化物と金属アミド系水素化物の電子構造をバンド構造計</p>	<p>絶縁性の水素化物試料の電子構造を軟 X 線吸収分光と発光分光を組み合わせて解析する手法を確立。</p> <p>アルミニウム水素化物について共有結合的性質の重要性を明らかにすることに成功。</p> <p>金属アミド系水素化物については、実験結果と理論計算との比較から、金属元素とアミド基の間の化学結合の性質の解明と、その金属元素依存性に関する知見の取得に成功。</p> <p>La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 化合物について軟 X 線光電子分光実験並びに磁気円二色性測定実験を実施し、価電子帯の電子構造の磁気転移に伴う変化を</p>	<p>◎</p>

	算を実施。	実験的に捉えることに成功した。 アルミニウム水素化物、金属アミド系水素化物の電子構造について理論的に示すことに成功。 軟 X 線吸収分光・発光分光の実験結果に理論的な解釈を与えることに成功。	
--	-------	---	--

### 2.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高压環境下の電氣的・磁氣的の研究 (大阪大学)	<p>目標) 水素吸蔵合金の電気伝導とその光照射効果を測定し、金属-水素結合状態変化に対する材料安定性に関する知見を得る。</p> <p>実施内容) 高密度水素中において水素吸蔵試料を育成し低温・高圧力下の物性測定を可能とする装置の制作を実施。 高圧力下における金属水素化物中の微視的な水素の挙動を観測するために高圧力下核磁気共鳴の技術開発と測定を実施。 水素吸蔵によって絶縁体になった希土類金属が高圧力の印加で金属に戻る現象を調査するため高圧力下の電気伝導特性の評価を実施。</p>	<p>高密度水素中での水素吸蔵試料を育成と低温・高圧力下の物性測定用装置の開発に成功。 高圧力下核磁気共鳴は研究方針転換のため平成 20 年度をもって終了。 圧力誘起の構造相転移と連動した電気伝導特性の解明に成功。 水素吸蔵量の違いによってその温度依存性や光応答性が変化することを発見。</p>	○

<p>2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究 (岐阜大学)</p>	<p>目標) 高圧力下における金属水素化物の振動状態およびエネルギーバンド構造に関する知見の取得。 高濃度水素化物の圧力誘起相の金属-水素結合状態および結晶構造と母体金属の原子半径との相関を解明。</p> <p>実施内容) 水素と金属材料の振動状態の直接観測によるそれぞれの位置(構造)と動きの高圧ラマン散乱実験による観測を実施。 高圧力下における光吸収測定により、バンドギャップの観測を実施。</p>	<p>圧力誘起相転を母体金属の原子半径により整理することに成功。 高密度相である面心立方相のさらに高密度側に新たな相を発見。 希土類水素化物のバンド構造が格子中の水素位置に強く影響される事を発見。</p>	<p>○</p>
---	---	--	----------

2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解

(東北大学 大学院工学研究科)

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
<p>2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解 (東北大学 大学院工学研究科)</p>	<p>目標) 水素圧制御下で金属系及び錯体系水素化物の水素吸放出過程の NMR 測定を実現。 化学シフトおよび緩和時間から得られる水素の運動性に関する知見の取得。 金属系及び錯体系水素化物の金属元素周囲の局所構造の解明。 NMRから得られる化学シ</p>	<p>300℃, 1 MPa-H<sub>2</sub> の条件下で 1H, 7Li, 27Al 核の測定が可能な高温プローブ並びに試料ホルダーを開発に成功。 高圧合成により Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物を高圧合成に成功。 ラーベス系合金を高周波溶解と熱処理により作製することに成功。 Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物</p>	<p>◎</p>

	<p>フト、運動性と実測の水素吸放出特性との相関を解明。</p> <p>実施内容) 水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御 NMR プローブの開発を実施。</p> <p>NMR 及び電子状態計算に供する試料の合成。</p> <p>開発された NMR 装置により水素貯蔵材料の評価・解析を実施。</p> <p>電子状態解析の観点から水素貯蔵材料における M-H 間の結合に関する知見を取得。</p> <p>NMR から得られる化学シフト, 拡散係数と水素貯蔵特性を関連づけ, 高濃度水素化物の開発指針を検討。</p>	<p>では, 化学シフトと拡散係数の測定に成功。</p> <p>錯体水素化物では <math>\text{LiBH}_4</math> における <math>\text{Li}^+</math> と <math>(\text{BH}_4)^-</math> 錯イオンのダイナミクスの解明に成功。</p> <p>ラーベス系合金では <math>\text{ZrCr}_2</math> の水素化・脱水素化過程を in-situ 測定し, 吸着水素の状態が吸着量に依存する新たな知見の取得に成功。</p> <p>Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物における水素の有効電荷を計算し, NMR の化学シフトと相関があることを確認。</p> <p>格子振動モードの解析からラマンシフトを同定し, 水素の占有位置を同定する事に成功。</p> <p>NMR により水素貯蔵材料への吸蔵プロセスの素過程 (吸着→原子状水素→固体内水素) を観察する超先端的評価手法を確立。</p>	
--	---	---	--

### 2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(東北大学 大学院工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、  
再委託：産業技術総合研究所)

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
<p>2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究 (東北大学 大学院</p>	<p>目標) 超高压合成法による新規リチウム系水素化物および新規マグネシウム系水素化物の探索指針について提案する。</p> <p>実施内容) Li-遷移金属系</p>	<p>Li-遷移金属 (Ni, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) について探索を行い、遷移金属が Ni, Hf, V, Nb, Ta とした系で、新しい水素化物の合成に成功。</p> <p>新規水素化物について、</p>	<p>◎</p>



<p>工学研究科 エネルギー情報材料学研究室、再委託：産業技術総合研究所)</p>	<p>新規水素化物について探索を実施。 合成した新規水素化物相の結晶構造解析を実施。 Mg-Zr-アルカリ金属系水素化物の探索、及び、結晶構造解析を実施。 合成した新規水素化物の水素吸蔵・放出特性を評価。</p>	<p>実験室レベルの X 線および放射光を用いて回折測定し、金属副格子の構造の決定に成功。 Mg-Zr-K 系で新しい水素化物の合成に成功し、放射光を用いた回折測定で水素原子の位置も含め結晶構造を決定。 上記で得られた水素化物について、水素化マグネシウムよりも 80~100℃程度低い温度で水素放出することを見出すことに成功。 Mg 原子-水素原子間距離と水素放出温度に相関があることを見出すことに成功。</p>	
---	--	--	--

#### 【成果の意義】

(1) Alはクラーク数がO、Siに次いで大きく資源としても豊富であり、AlH<sub>3</sub>は10.1 wt%，148 kg/m<sup>3</sup>の軽量かつ高濃度水素貯蔵物質であることへの魅力は大きい。車載用水素貯蔵材料としては水素放出後、直接反応による再水素化が困難なため実用化が難しい。この AlH<sub>3</sub>を直接水素化が困難な軽金属水素化物の一つのモデル物質として直接水素化の可能性の探索、水素化メカニズムの解明を実現するため、高温高压下その場観察による研究手法を開発した。直接水素化の実現とその場観察による反応条件の決定及び反応過程の観測を実現することによって、Al-Hの相互作用に関する知見や水素化阻害因子を得ることが可能となり、それらの取得に成功した。

また Al-H結合状態の解明はAlベースの水素貯蔵合金を開発する上での重要な知見であり、先端計測技術の利用により水素と材料との相互作用が解明され、新規水素貯蔵材料の開発研究が推進されことを示す好例である。例えばその結合状態の知見に基づいてAl系水素貯蔵合金水素化物の探索を進めた結果として、Al<sub>3</sub>Ti合金では高温高压下で水素固溶体の形成を確認した。Al<sub>3</sub>Ti水素固溶体は高温高压下のみで形成され、且つ水素量はH/M~0.1程度と見積もられるため水素貯蔵材料として利用はできないが、AlH<sub>3</sub>とは異なる結合様式のAl基水素化物が実現できる可能性を示したものであり、今後の物質探索が期待される。このように反応過程メカニズム及びAl-H結合状態等は、より容易な水素化条件を有する物質開発指針に繋がる重要な知見になると期待される。また、ここで開発された実験手法は他の物質系へ展開が可能であり、その反応過程の解明は新規水素貯蔵合金の開発などにも威力を発揮すると考えている。さらに高温高压の極限状態を実現できることから、耐水素材料の性能評価にも適用可能である。実際にA6061-T6

合金の水素化反応条件の決定を実現し、その応用範囲が広いことを示した。

(2)侵入型の金属水素化物、水素貯蔵合金では、水素が極限的にはどれくらいまで入ることが可能なのかということは、材料開発を行う上で最も重要な情報であるとともに金属系材料について永遠の課題である。特に本研究で対象とした Eu における  $H/M=2$  を超える高濃度状態の実現に成功したことは世界初の成果であり *Physical Review Letters* 誌に掲載された。またそのプレス発表では、日刊工業新聞、日本経済新聞 (web) の 2 誌に掲載されるなど注目度は高い。従来知られているより高濃度な状態が実現可能であること、金属の価数によって材料の結晶構造、水素濃度がコントロールできる可能性を示したことは、他の材料への展開の可能性もあり、例えば平均価数は元素置換によってコントロールが可能であるため、より水素が入るような価数に近づけることも可能になると考えられる。超高压技術を利用することで極限まで水素を吸蔵させることが実現できた。例えばラーベス系合金や希土類-Ni 系合金などは  $H/M$  が 1 またはそれを超える物質も存在し、繰り返し水素吸蔵放出が可能なることから実用に近い材料と期待されている。そのような実用に近い材料の吸蔵量のポテンシャルを明らかにすることは高性能水素貯蔵材料の開発に繋がると考えている。他の手法では実現不可能であり、材料開発にとって非常に有効な手法であると考えている。また LaH という希土類金属では初めてとなる状態の観測には SPring-8 の放射光と J-PARC の中性子の利用が必要不可欠であり、高圧力下の測定に関しての相補的利用の研究基盤が構築されたことによる成果である。LaH の発見については *Physical Review Letters* 誌に掲載され、またそのプレス発表も実施し日刊工業新聞では紙面と web の両方で掲載されるなど注目度は高い。放射光利用と中性子利用の研究協力によって新しい知見が得られることを示した意義は大きい。

(3)同時計測その場観察手法は水素放出温度の低下など水素貯蔵材料の高性能化のカギとなる添加物の作用機序を明確化するのに極めて有効であることが示された。すなわち、放射光を利用した XAFS 測定と水素放出スペクトルの同時計測によってはじめて明かされた成果である。 $Mg(BH_4)_2$  では  $TiCl_3$  の添加効果をまた Pt 錯体担持 ZTC ではその水素吸着量と担持した Pt の状態変化との相関を明らかにするなど、水素貯蔵材料の高性能化のカギとなる物質の役割を明確化するのに最も適した手法の一つである。ZTC については担持する Pt 錯体を改良し Pt 微粒子生成を抑制することで、水素吸着量の飛躍的な増大に繋がると期待される。また、時分割測定を活用することで、実際ガスチャージを行っている際の材料の変化を模した研究が可能となり、水素化の速度を決めている構造上の因子に関する知見につながる。ガスチャージのように一気にガスを導入した際、例えば過渡的な中間生成物の存在が速度の律速となっているならば、それをコントロールするような物質設計で反応速度の向上に繋がると考えている。このような時分割測定は放射光の特長を生かしたものであり、SPring-8 においては他では無い数ミリ秒の時間分解能での変化の観測に成功している。

放射光を利用した多様な計測技術に加えて NMR などの先端計測技術を駆使し、金属材料の水素吸収・放出反応のその場観察、高水素組成の金属水素化物の合成と結晶・電

子構造の解明などの基礎基盤研究を通して水素貯蔵材料の研究開発基盤の構築に注力してきた。革新的水素貯蔵材料開発には経験的、定性的な考えではなく、実験事実に基づいた定量的な考えも必要であることを実証することができた。例えば Al-H 反応過程や結合状態の解明によりその結合をコントロールできるような物質設計に方針を与えることが可能となり、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  への  $\text{TiCl}_3$  添加効果の解明により、水素貯蔵材料への触媒的效果に関してこれまでの考えを見直す必要があることが示された。新規水素貯蔵材料の開発には、ここで構築した技術基盤、装置群の有効利用により、新たな知見に基づいた物質設計が必要である。

の際の反応形態の予想等を含めた材料設計を行なうことで、高い性能を持つ新規材料が開発される可能性があるものと思われる。

「2.3.2.1.6 水素吸着・吸蔵により誘起される表面超構造の X 線構造解析」でおこなった表面 X 線回折実験では、水素吸着によって誘起される表面第 1 層から 3 層までにおよぶ金属原子再配列を定量的に観測することに成功した。これによって、再配列後の金属格子構造が実験的に決定されたので、計算機シミュレーションで水素原子位置、占有率を高い信頼性をもって予測できる道が開けた。さらに、再構築構造での水素拡散と格子内部での拡散をシミュレーションすることにより、水素の吸着、拡散プロセスを映像化することも可能なはずである。このように、本研究では、パラジウム単結晶といういわばモデル物質を対象として、表面吸着に始まり、サブサーフェイスからバルク内部へと進行していく原子レベルでの水素化の過程を明らかにする道筋を提示することができた。これは、高性能水素貯蔵材料の開発において、性能最適化を進めるためのモデル的手法として有効である。

## 2.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析

(兵庫県立大学)

### 2.3.2.2.1 イオンおよび軟 X 線照射による表面改質技術の開発

水素貯蔵材料と気相との間の水素の授受は表面を介して行われるため、水素貯蔵材料の表面状態は水素貯蔵材料の性能に大きく影響を与えると考えられる。したがって表面の状態を変える表面改質を適切に行うことにより、水素貯蔵材料の性質を大きく向上できる可能性がある。表面改質技術の中で、軟 X 線照射は内殻電子励起が起きるために反応断面積が大きく、有効な表面改質技術として期待されており、イオン照射はエッチングやインプラネーションが同時に起きるために大きな表面物性改質効果があることが知られている。本項目ではこれらの改質技術を用いて、軟 X 線照射により材料の表面物性が変化するか、インプラントした金属イオンがどのような挙動を行って水素脱離や材料物性にどのような影響を与えるかについて検討した。

#### 【軟 X 線照射による水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の表面改質に関する研究】

軟 X 線照射は進入深さが小さく効果的に表面物性だけを変化させることができるために種々の表面改質研究が行われている。本項目では比較的水素含有量の高い数種の水素化ダイヤモンドライクカーボン(Diamond-Like Carbon: DLC 膜を用いて軟 X 線照射を行い、水素化 DLC 膜の表面改質効果を明らかにした。DLC 膜は炭素クラスターで構成されているが、Robertson らは水素を含むことで炭素クラスターのサイズが小さくなることを見出しており、Tamor らはシミュレーションによる構造予測でこの結果を裏付けている。彼らの計算結果では、水素が炭素クラスターを終端しながら囲むことが示されており、20 at.%の水素貯蔵が可能であることを示している。炭素からなる DLC は軽量であるため、合金系の水素貯蔵材料に比して重量当たりの水素貯蔵量が多くなる利点も有しているが、DLC 膜の水素吸

蔵・水素放出過程についてはこれまで全く研究がなされていない。今後の軽量水素貯蔵材料開発に向けて DLC と水素の関係・挙動を把握することが不可欠である。

軟 X 線の照射はニュースバルビームライン BL-6 で行った。BL-6 の光源は偏向電磁石であり、2 枚の集光ミラーにより照射チェンバーに平行光で光を導入する。照射チェンバーでは赤外から約 1000 eV までの白色光が照射され、この中には炭素の K 殻励起に相当する 300 eV 付近の光が含まれる。照射量は蓄積電流と照射時間の積で表し、6000 mA・h まで行った。蓄積電子のエネルギーは 1.0 GeV、基板温度は室温で行い、基板温度の上昇は観測されなかった。

試料の水素化 DLC 膜は RF プラズマ CVD 法で Si 基板上に膜厚 200 nm で製膜し、水素含有率の異なる 3 種の膜を用意した。水素含有率の多い方から、H-DLC50, H-DLC40, H-DLC30 と呼称する。

水素化 DLC 膜に対する軟 X 線照射効果を評価するために X 線反射率(X-Ray Reflectivity: XRR)法を用いて、水素化 DLC 膜の密度および膜厚の変化を測定した。図 III.2.3.-(34)に H-DLC50 に対して 3600 mA・h の軟 X 線照射を行った試料の XRR スペクトルを未照射の H-DLC50 の XRR スペクトルとともに示す。軟 X 線照射を行った水素化 DLC 膜の XRR スペクトルでは未照射の試料に比べて、臨界角、振動周期に変化が認められた。シミュレーション解析の結果、軟 X 線照射により DLC 膜の膜厚が 300 nm から 170 nm まで減少していることが明らかになった。これは一般的な DLC 膜では起きない軟 X 線によりエッチングが高水素化 DLC 膜では起きている事を示している。また、DLC 膜の密度は  $1.45 \text{ g/cm}^3$  から  $1.80 \text{ g/cm}^3$  まで増加した。この密度の増加は水素の脱離により膜中の炭素原子間の平均核間距離が減少していることを示していると解釈される。すなわち、アモルファス膜である DLC 膜が水素の貯蔵・放出によって C-C 間の間隔が変化していることを意味しており、DLC 膜の水素貯蔵メカニズムを議論するためには、固定した炭素骨格ではなく、構造変化を考慮する必要があることを示している。

軟 X 線照射による DLC 膜の水素含有率の変化を、タンデム型の Pelletron アクセラレータ（神戸大学、SSDH-2）を利用してラザフォード後方散乱分光測定法（(Rutherford Backscattering: RBS)と弾性反跳分析法(Elastic recoil detection analysis: ERDA)により観測した。用いた  $\text{He}^{2+}$  イオンの加速エネルギーは、4.2 MeV である。図 III.2.3.-(35)に各水素化 DLC 膜中の水素含有率の軟 X 線照射量依存性を示す。一般的な DLC 膜では水素含有率は全く変化しなかったが本実験で用いた高水素化 DLC 膜では製膜時の水素含有率に関わらずすべての DLC 膜で軟 X 線照射により水素が指数関数的に減少した。また、

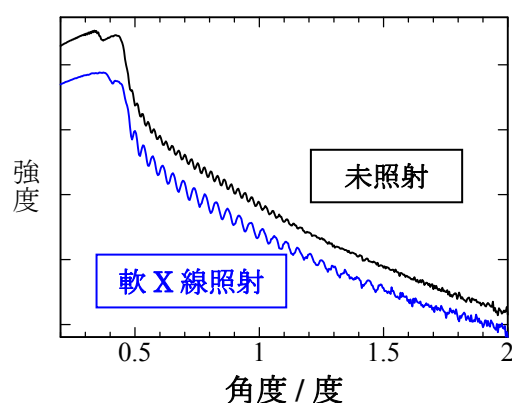
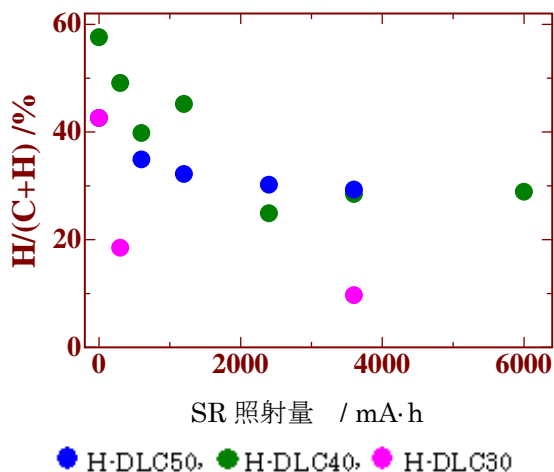
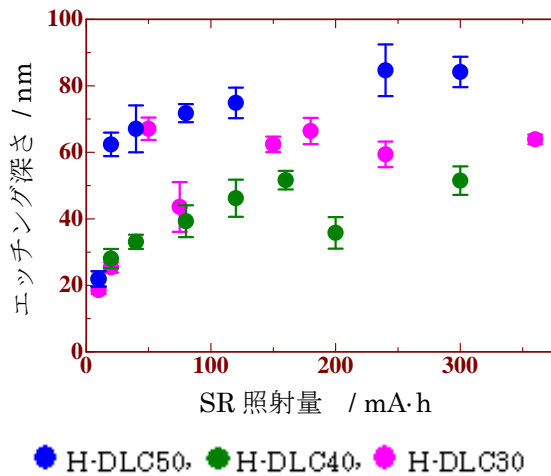


図 III.2.3.-(34) 水素化 DLC の X 線反射率スペクトル。



図III.2.3.-(35) 水素含有率の軟 X 線照射量依存性。



図III.2.3.-(36) エッチング深さの軟 X 線照射量依存性。

水素含有率の大きい膜では軟 X 線照射にしたがって水素含有率は減少して約 30 で一定となるのに対し、水素含有率の少ない DLC 膜では水素含有率は大きく変化し 10 程度まで水素含有率を減少させることができることが明らかになった。

X 線反射率の測定から高水素化 DLC 膜では水素の脱離とともに軟 X 線によるエッチングが起きていることがわかったので、エッチング速度の軟 X 線照射量依存性、水素含有量依存性を検討した。この測定のために BL-6 において Au メッシュをマスクにして水素化 DLC 膜の軟 X 線照射を行い、照射部と非照射部の段差を触針式の段差計 (ULVAC, DEKTAK) で測定した。図III.2.3.-(36)に決定したエッチング深さの軟 X 線照射量依存性を示す。軟 X 線の照射量にしたがってエッチング深さが増加しており、高水素化 DLC 膜は軟 X 線で加工できることを示している。すなわち、高水素化 DLC 膜では水素が先行して脱離し、その後炭素も脱離することでエッチングが起きていることが明らかになった。換言すると水素脱離過程とエッチング過程は競 過程にある。また、水素含有率によるエッチング速度の違いを見ると H-DLC30 と H-DLC40 ではほとんど差がないが、H-DLC50 ではこれらに対して有意に大きいことがわかった。したがって、水素含有率が大きい H-DLC50 では大幅な水素の脱離が起きていてもエッチング速度が大きいため、水素の脱離した表面がエッチングにより取り かれて新しい表面が現れ、結果的に軟 X 線照射による水素含有率の変化が少なくなったと結論される。

さらに、脱離する水素の性格を調べるために SPring-8 の BL23U に設置された昇温脱離測定システムを用いて昇温脱離スペクトル (Thermal Desorption Spectrum: TDS) の測定を行った。この装置では、差動排気した四重極質量分析計を用いて脱離種の観測を行うことができる。昇温は 373 K から 1073. K まで 87.5 K/min の速度で行った。図III.2.3.-(37) に未照射の H-DLC50 と 300 mA·h の軟 X 線照射を行った H-DLC50 の水素分子 (質量数 2) の TDS を示す。未照射の水素化 DLC 膜では 470 K 付近に大きなピークが観測されるが、300 mA·h の軟 X 線照射後はこのピークがほとんど消失する。弾性反跳分析によ

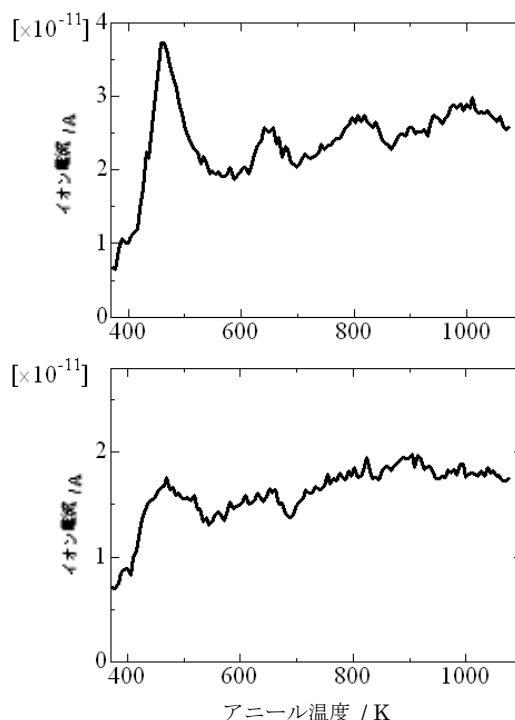
る DLC 膜の水素量測定でも 300 mA·h の照射で水素量は大きな減少を示しており、この比較的低温で脱離する水素が軟 X 線照射により脱離していると考えられる。この水素の脱離が吸収端近傍微細構造スペクトルの変化を引き起こしている。(後述「2.3.2.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の局所構造評価」)

【インプラントした金属イオンの挙動と表面物性、水素脱離の相関に関する研究】

DLC 中に存在するヘテロ元素は DLC の物性や構造に大きな影響を与えることが知られている。特に DLC の耐火性向上のために金属元素やシリコン元素を添加することが注目されている。これは見方を変えると DLC 膜からの水素放出を制御して骨格を保つことであり、水素貯蔵材料中の水素と金属元素の関係が水素放出過程と密接な役割を持っていることを意味している。本項目では最小 5 nm のビーム径を持たせることができ、任意の場所にインプラントが行えるガリウム集束イオンビーム(Focused-Ion Beam: FIB)を用いて化学気相成長法(Cheical-Vapor Deposition: CVD)により作成した金属含有 DLC 薄膜を用いて、Ga 原子の挙動と DLC 膜の物性および水素の脱離の関係を解き明かした。

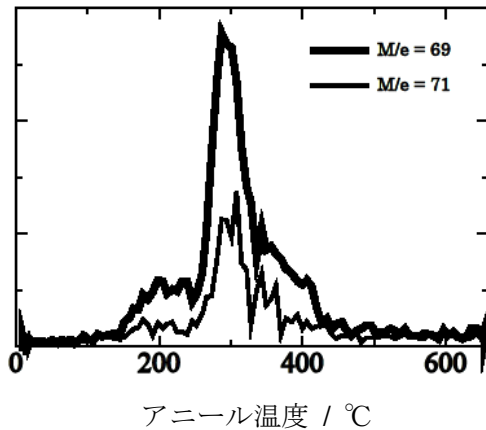
図Ⅲ2.3.-(38)に FIB-CVD DLC 膜からの Ga の昇温脱離質量スペクトル(TDS)を示す。Ga は質量数 69 と 71 の同位体がほぼ 2:1 の割合で天然に存在し、TDS 測定でも同様のピーク強度比を示すため、このピークを Ga に同定することが可能である。Ga の脱離温度は 300°C 付近に強いピークがあり、200°C、400°C 付近にも複数のピークが存在する。このように FIB-CVD DLC 膜中の Ga は 450°C(723 K)でほとんどが脱離することがわかる。

FIB-CVD DLC 中のガリウムと水素の定量を長岡技術科学大学所有の静電加速器 NT-1700HS を用いてラザフォード後方散乱(RBS)と弾性反跳散乱(ERDA)を測定して決定した。He<sup>+</sup>イオンの加速エネルギーは 2.5MeV である。図Ⅲ2.3.-(39)に製膜後、アニール前の FIB-CVD DLC 膜の RBS スペクトルを示す。C と Ga のピークは矩形で現れ、Si 基板上に深さ方向に均一の分布を持っていることを示している。図Ⅲ2.3.-(40)は Ga のプロファイルのアニール温度依存性である。全体として減少していくが中間層の Ga が最も早く移動し、表面、界面の順に脱離が遅くなることを示

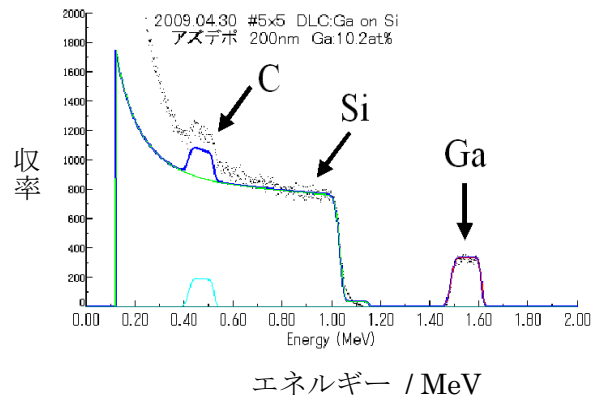


図Ⅲ2.3.-(37) 水素化DLC膜のTDSスペクトル (質量数2) 上:未照射、下:300mA·hの軟X線照射後。





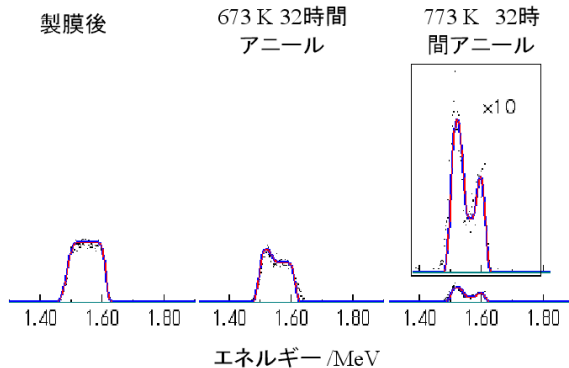
図Ⅲ2.3.-(38) FIB-CVD DLC の TDS スペクトル。



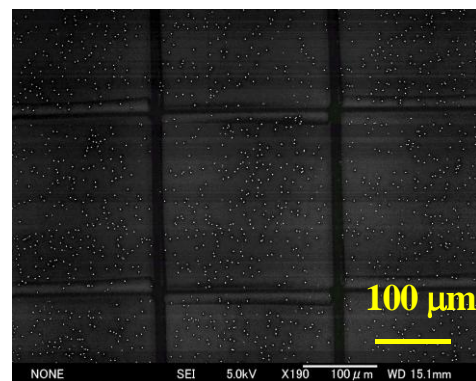
図Ⅲ2.3.-(39) 製膜後の FIB-CVD DLC の RBS スペクトル。

している。

中間層の Ga が減少を始めた 673K で 32 時間アニールした FIB-CVD DLC 膜の表面を SEM で観測した。撮影した写真を図Ⅲ2.3.-(41)に示す。表面に白い粒状のものが多数観測される。これはエネルギー分散型 X 線蛍光解析から膜底部から析出した Ga の塊であり、この Ga の塊はグラファイト殻によって覆われていることがこれまでの研究により明らかになっている。

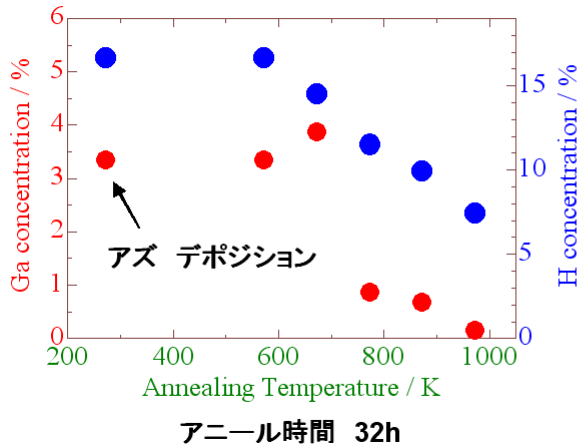


図Ⅲ2.3.-(40) Ga の RBS ピークプロファイルのアニール温度依存性。

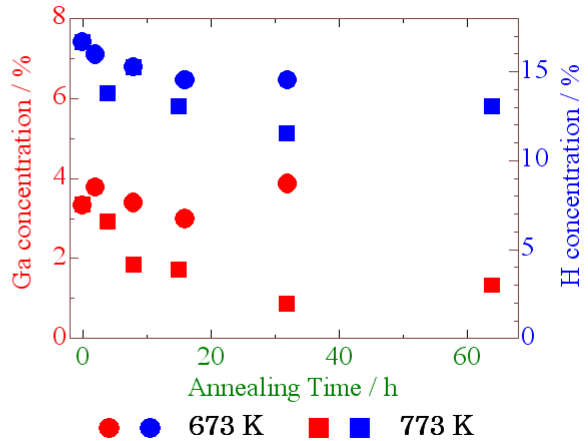


図Ⅲ2.3.-(41) 673K, 32 時間アニール後の DLC 膜表面の SEM 像。

RBS/ERDA の測定から決定した FIB-CVD DLC 膜中の Ga と H の存在量のアニール温度依存性とアニール時間依存性をそれぞれ図Ⅲ2.3.-(42)、(43)に示す。図Ⅲ2.3.-(42)のようにアニール温度が 573 K までは製膜後の膜に比べて組成の変化はないが、673K を超えると膜中の Ga、H 組成の変化が始まる。Ga は 673 K で一時的に上昇するが、773 K になると急激に減少してほとんど痕跡量となる。これは TDS の結果と一致している。水素は 673 K 以上のアニールで温度とともに減少していくが 973 K アニールでもまだ相当量が膜中に存在している。図Ⅲ2.3.-(43)にアニール温度 673 K と 773 K における組成



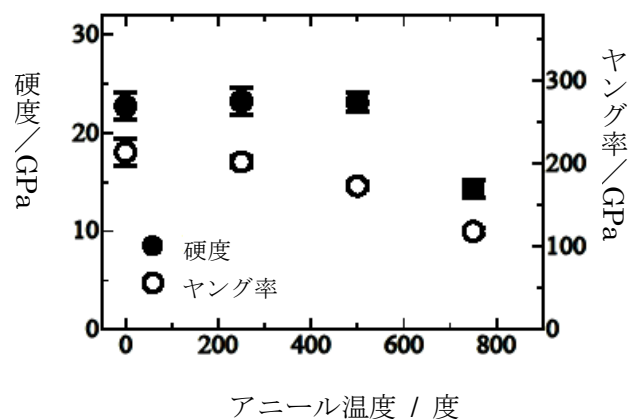
図Ⅲ2.3.-(42) FIB-CVD DLC 膜の元素組成のアニール時間依存性。



図Ⅲ2.3.-(43) FIB-CVD DLC 膜の元素組成のアニール温度依存性。

のアニール時間依存性を示した。773K のアニールでは 8 時間のアニールで Ga はほとんど痕跡量になり、水素も 13%程度の一値になる。673 K のアニールでは水素量は 16 時間アニールでほぼ一定となるが、図Ⅲ2.3.-(42)でも示したように 32 時間アニールのときに Ga の量が増加する。これは図Ⅲ2.3.-(41)で示したようにアズデポ時に底部に分布していたガリウムが表面に析出してガリウム粒を形成したため、検出感度が上がったためと考えられる。このように水素の脱離に関しては Ga の脱離と共に起きる過程と、773 K 以上で Ga が脱離した後でも起きる Ga の離脱と関係しない脱離の 2 種類が存在している。後述する NEXAFS の結果と照らし合わせると前者は Ga の移動に伴って Ga を触媒とした DLC の局所的なグラファイト化によって生じる水素脱離であり、後者は触媒のない熱による全体のグラファイト化によって脱離する水素であることがあきらかとなった。

図Ⅲ2.3.-(44)にナノインデーション法により測定した硬度およびヤング率の基板温度依存性を示す。測定試料は図Ⅲ2.3.-(35)の測定と同一試料を用いた。図に示したように DLC 膜の硬度は 500°C までのアニールでは大きく変化しないが、750°C のアニールでは大きく減少する。これは図Ⅲ2.3.-(42)、(43)の結果と合わせると FIB-CVD DLC 膜の硬度は含有 Ga の離脱ではなく、水素の離脱によるグラファイト化によって大きく変化することが明らかとなった。

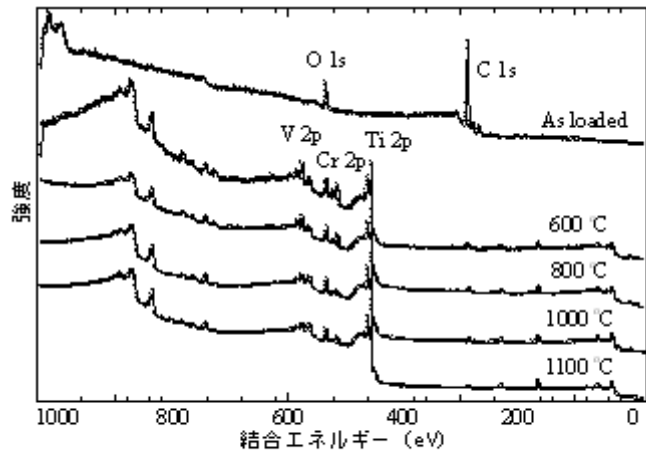


図Ⅲ2.3.-(44) FIB-CVD DLC 膜の硬度のアニール温度依存性。

### 2.3.2.2.2 水素貯蔵合金材料の高分解能光電子分光評価

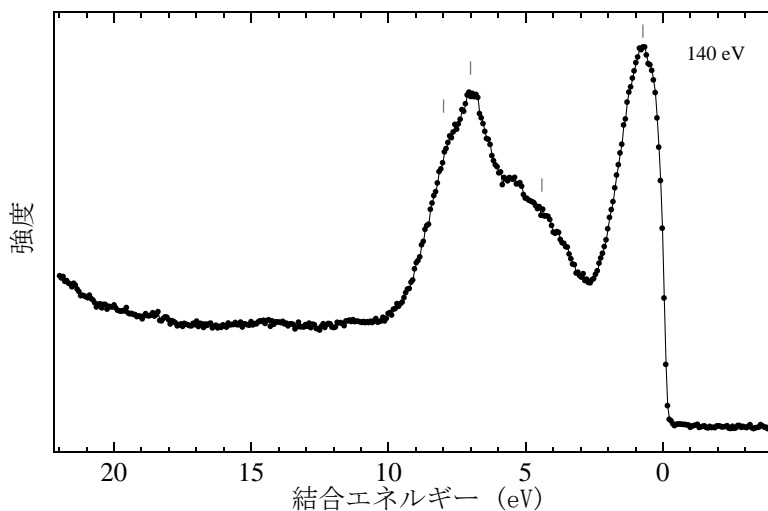
TiVCr系合金は、BCC構造を持つ固溶体型三元合金で、水素を吸蔵することが知られている。水素吸蔵量は約2.3wt%で比較的大きいことが特徴である。合金が水素を吸蔵させるためには、初期活性化により表面に吸着した酸素等の汚染物の除去が必要である。また、水素吸蔵合金の耐久性を高めるには、表面被毒の問題も改善しなければならない。このように合金表面に関する研究は、重要なテーマの一つである。我々は、TiVCr系水素吸蔵合金表面の電子状態を調べるために、光電子分光測定を行った。

図Ⅲ2.3.-(45)は、TiVCr系水素吸蔵合金の光電子スペクトルである。加熱前のスペクトルは、酸素および炭素起源のピークしか観測できなかった。これは、表面の酸化膜が数ナノメートル以上あることを示している。加熱温度を600°Cにすると、V、Cr、Tiのピークを観測することができた。加熱温度を600°Cから1100°Cに上昇させるとTi起源のピークの強度が、V、Cr起源のピークに比べて相対的に増加することを観測した。これは、



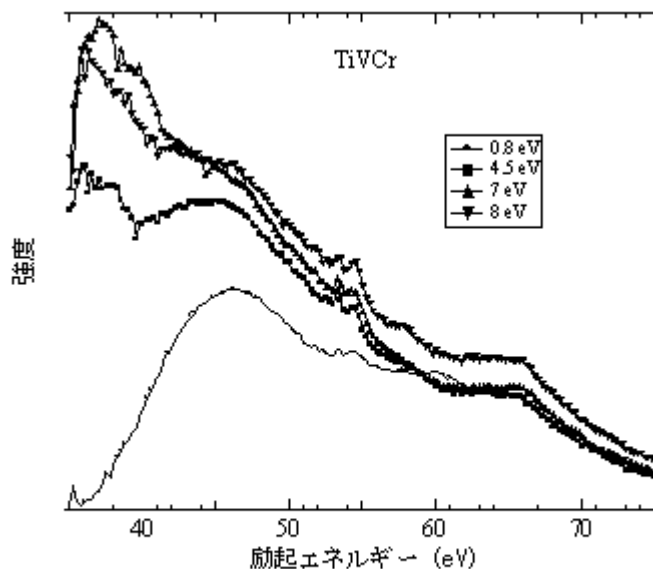
図Ⅲ2.3.-(45) 価電子帯光電子スペクトルの励起光依存性。

加熱によりTiが表面に拡散してくることを示している。図Ⅲ2.3.-(46)は、TiVCr系水素吸蔵合金の価電子帯光電子スペクトルである。主に4つのピークが結合エネルギー約0.8, 4, 7, 8 eVに観測された。これらの構造に対し一定始状態スペクトルを測定したので



図Ⅲ2.3.-(46) 価電子帯光電子スペクトル。

図Ⅲ2.3.-(47)に示す。これらの構造の一定始状態スペクトルは、明らかに異なる励起光エネルギー依存性を持つことが示された。0.8 eV の構造は、励起光エネルギーが 46-47 eV の時にピークを示した。これは Ti 3p-3d 共鳴による強度の増大であり、この構造が Ti 3d 成分を持っていることを示している。4 eV の構造も弱いながら同様なピークを示したことから、Ti 3d 成分を持っていると考えられる。V および Cr についても 3p-3d 共鳴が起きるはずであるが、顕著な増大は観測できなかった。これは、加熱した表面には Ti が増加し、V および Cr の割合が少ないためかもしれない。



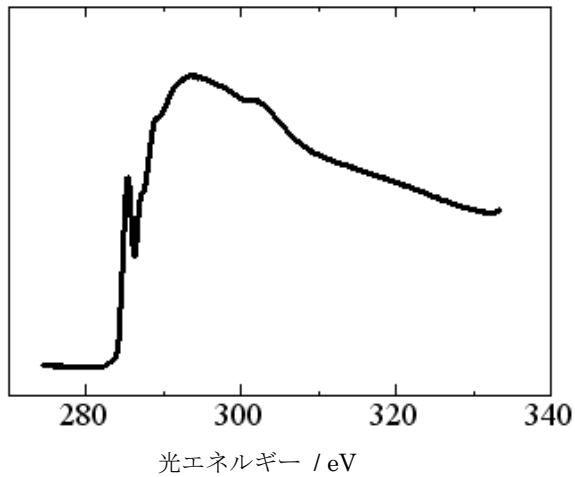
図Ⅲ2.3.-(47) 一定始状態スペクトル。

#### 2.3.2.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボン膜の局所構造評価

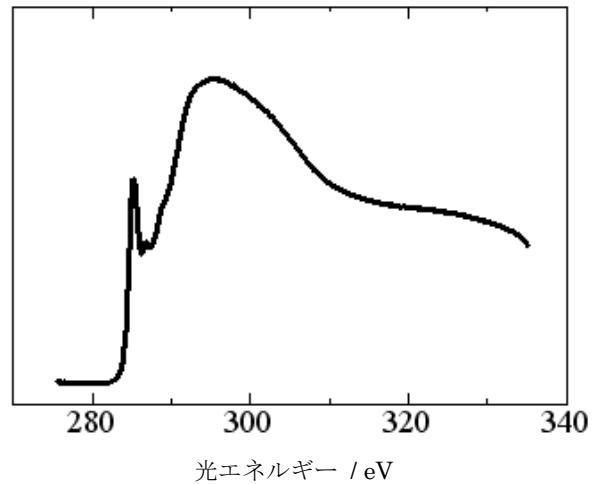
DLC 膜構造の基本因子は膜中の  $sp^2$  混成軌道（グラファイト構造）をとる炭素原子と  $sp^3$  混成軌道（ダイヤモンド構造）をとる炭素原子の成分比 ( $sp^2/sp^3$  比) である。 $(sp^2/sp^3$  比) を高精度で測定できる方法は現在のところ、炭素の K 吸収端近傍で測定される吸収端近傍微細構造 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure: NEXAFS) 以外に存在しない。NEXAFS の測定では  $sp^2/sp^3$  比のほかに水素や他の元素による DLC 膜の化学状態の変化を測定することが可能である。本項目では DLC 膜の C K 端 NEXAFS の測定により、軟 X 線照射や含有金属イオンの移動により DLC 膜の局所構造がどのように変化するかを突き止め、水素脱離との関連を明らかにした。

C 原子 K 端の NEXAFS 測定は NewSUBARU BL-9 で行った。BL-9 は 11 m アンジュレータと回折格子分光器を備え、高エネルギー分解能で NEXAFS 測定が可能である。測定は全電子収量法を用いて行った。

図Ⅲ2.3.-(48)に 2.3.2.2.1 で紹介した高水素化 DLC 膜 (H-DLC50) の C K 端 NEXAFS スペクトルを示す。未照射の水素化 DLC のスペクトルでは 284-310 eV 付近の  $\sigma$



未照射水素化DLC

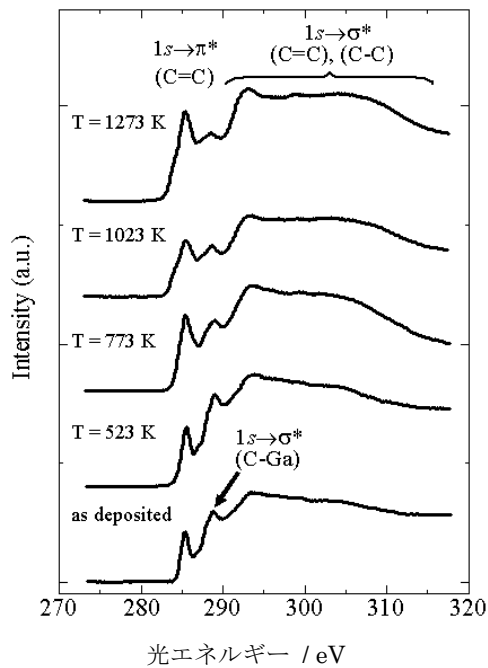


3600 mA·h照射後

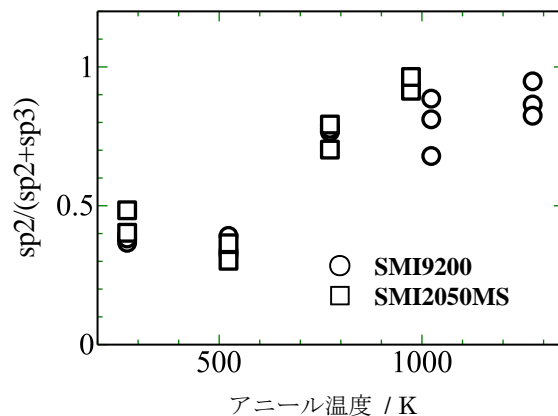
図III.2.3.- (48) H-DLC50 の C K 端 NEXAFS スペクトル。

領域には 3600mA·h 照射後には消失するいくつかの特徴的なピークが存在する。3600mA·h の照射後の NEXAFS スペクトルは一般的な DLC 膜のものと極めて近く、軟 X 線照射によって高水素化 DLC 膜から過剰の水素が脱離し、一般的な DLC 膜に近い構造をとっていることがわかる。これは 2.3.2.2.1 で記述した TDS スペクトルにおいて 470K 付近で脱離する水素と考えられる。

図III.2.3.- (49)に「2.3.2.2.1 イオンおよび軟 X 線照射による表面改質技術の開発」で



図III.2.3.- (49) C K 端 NEXAFS の  
アニール温度依存性。



図III.2.3.- (50)  $sp2/(sp2+sp3)$  比  
のアニール温度依存性。

紹介した Ga を含んだ FIB-CVD DLC 膜の C K 端 NEXAFS スペクトルのアニール温度依存性を示す。製膜直後のスペクトルでは 290-310 eV 付近の  $\sigma$  領域は FIB-CVD DLC 特有の構造を示しており、DLC 膜の基本骨格がアモルファス構造であることがわかる。また 289 eV に観測されるピークは Ga に隣接した C 原子の  $1s \rightarrow \sigma^*$  遷移であり、C-Ga 結合が膜中に存在していることを示している。さらに 285.4 eV に観測される孤立したピークは  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移に由来するピークで  $sp^2/sp^3$  比の目安となる。アニール温度の上昇に連れて C-Ga 結合が少なくなり、 $1s \rightarrow \pi^*$  ピークの強度が大きく増大し、アニールによって  $sp^2$  構造成分が非常に増加していることを示している。また、 $\sigma$  領域はグラファイト特有の構造を示している。図 III 2.3.-(50) に NEXAFS スペクトルから決定した  $sp^2/(sp^2+sp^3)$  比のアニール温度依存性を示した。(図中の SMI9200 と SMI2050MS は製膜に利用した集束イオンビームの装置名である。) このように DLC 膜の構造が 500 K から 1000 K にかけてグラファイト構造に変化したことを示している。

本研究項目としてはほかに「2.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析」実施機関である神戸大学田川グループから提供された原子線ビーム照射 DLC 膜の NEXAFS 測定を行った。

本研究開発項目では、これまで行われてこなかった水素貯蔵材料の表面と水素化・脱水素化反応の関係を明らかにするために、主に軟 X 線を用いて表面改質と表面状態の評価を行った。

軟 X 線による水素化 DLC 膜の表面改質研究では、これまで強い対 X 線耐性を持つと思われていた DLC 膜も水素含有率が増加すると水素放出による改質が起きることを示し、この水素脱離とエッチングが競争過程にあることをあきらかにした。C K 端 NEXAFS の測定から、アズデポの水素化 DLC 膜では通常の DLC 膜と異なるサイトに水素が結合していることを見出し、昇温脱離スペクトルから、軟 X 線照射で脱離する水素は比較的低温で脱離する成分であり、この水素の脱離により、水素化 DLC 膜の炭素骨格が通常の DLC 膜に近づくことを明らかにした。

ガリウム含有 DLC 膜を用いた実験では、DLC 膜中の水素およびガリウム量のアニール温度およびアニール時間依存性を把握した。C K 端 NEXAFS の測定からアニールによりガリウムの移動が起き、この移動の際にガリウムが触媒となって移動経路に沿ってグラファイト化が進み、このグラファイト化に伴って水素が放出される過程と、さらに温度を上げたときにガリウムと無関係に DLC 膜がグラファイト化して水素が放出される過程があることを見出し、それぞれの温度特性を明らかにし、硬度などの物性は後者により大きく変化することを明らかにした。

TiVCr 系合金の価電子光電子分光スペクトルのアニール温度依存性の測定からこの合金では表面の酸化膜が数ナノメートル以上あることを見出し、加熱により Ti が表面に拡散してくることを明らかにした。

以上のように本研究においては軽量水素貯蔵材料として期待される DLC 膜について

その炭素骨格と水素との結合について明らかにし、アニール依存性から放出される水素と放出されない水素の存在することを突き止め、その比率を定量的に明らかにした。また、軟 X 線照射により、大きな DLC 膜の表面改質が起きることを確かめ、水素放出過程と炭素骨格の脱離過程の反応速度の比率を明らかにした。さらに DLC 膜中に存在する金属イオンが触媒として振る舞い、水素放出を促進することを明らかにした。このように軽量水素貯蔵材料としての DLC 利用に必要な各種の基盤データを揃え、開発への指針を示した。

また、TiVCr 系合金表面に対して放射光光電子分光測定を行い、表面の酸化膜の厚さ評価、加熱による Ti の表面拡散など、放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であることを実証し、DLC 膜中の炭素原子 K 端の吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) スペクトルを測定して、放出される水素の DLC 骨格に対する結合方式を決定するなど NEXAFS 測定が水素貯蔵材料としての DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証し、水素貯蔵材料開発における材料評価の超先端的評価手法を確立した。

### 2.3.2.3 水素化ダイヤモンドライクカーボンの表面処理と水素定量解析

(神戸大学)

#### 2.3.2.3.1 水素化 DLC 薄膜の水素貯蔵特性評価

##### (1) ERDA による DLC の水素分析

本項目では水素化ダイヤモンドライクカーボン(DLC)に含まれる水素量を高エネルギー $^4\text{He}^{++}$ ビームを用いた弾性反跳分析法 (ERDA) により評価するとともに、昇温脱離分析法 (TDS) による水素脱離プロセスの温度特性を測定する。ERDA と TDS により水素化 DLC 内に含まれている全水素量と放出水素量を個別に評価することで、水素化



図Ⅲ2.3.-(51) 本研究で RBS および ERDA 解析に用いた 5SDH-2 静電加速器 (神戸大学大学院海事科学研究科)。

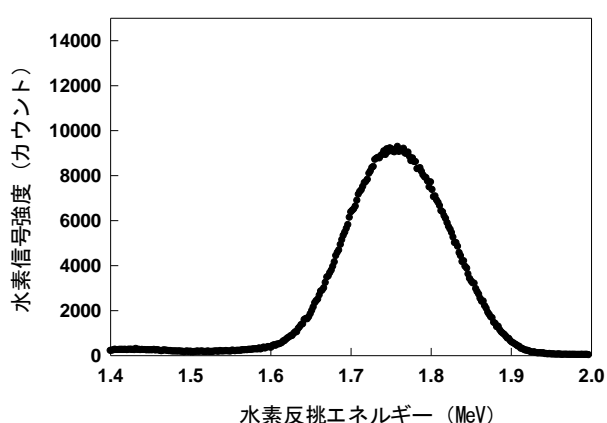


DLC に貯蔵されている水素の利用効率、水素の内部貯蔵状態と放出特性の関係等を定量的に評価し、高濃度水素化物の開発指針に資することを目標としたものである。

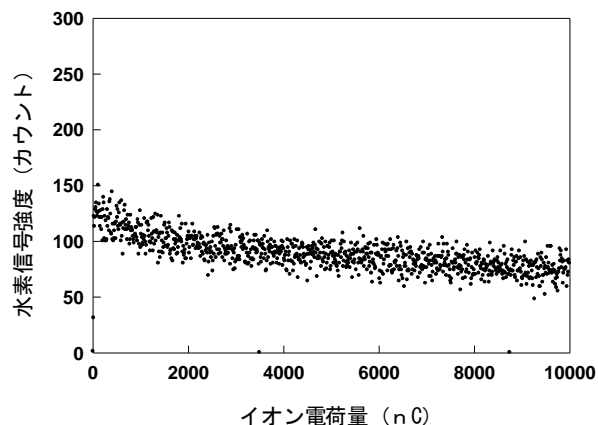
実験に用いた ERDA 装置の外観を図Ⅲ2.3.-(51)に示す。本装置は神戸大学海事科学部加速器・粒子線実験施設のタンデム静電加速器 5SDH-2 である[1]。入射ビームとしては  $^4\text{He}^{++}$  を用い、入射エネルギー 4.2 MeV、入射角度  $15^\circ$ 、検出角度  $30^\circ$ 、He イオンの SSD への入射を防ぐために  $16\ \mu\text{m}$  のアルミニウムをフィルターとして用いた。また、本装置では同時にラザフォード後方散乱分析(RBS)による解析が可能である。RBS の散乱角は  $160^\circ$  で測定を行った。図Ⅲ2.3.-(52) に本研究で作製した DLC の ERDA スペクトル測定結果を示す。解析の結果、本研究において CVD 法で作製した高水素含有 DLC 薄膜は 58 at% (約 10 mass%) 程度の水素量を含有していることが確認された。一方、図Ⅲ2.3.-(53) は ERDA 測定時の水素信号強度の経時変化を示している。ERDA 測定時の  $\text{He}^{++}$  入射電荷量が増えるに従い、水素信号強度が減少しており、ERDA 測定中に「水素抜け」が生じていることが示されている。このような「水素抜け」は 40% 程度の水素含有量の DLC では観察されないことから、DLC 内部の水素の状態は DLC の作成条件により異なり、本試料では「水素抜け」を生じ易い可動水素[2]が多いことが示唆された。

## (2) 酸素原子ビーム照射 DLC の水素分析

ノンドープの水素含有量 40 at% の DLC に対して、平均運動エネルギーを変化させた酸素原子を室温で DLC 表面に照射し、その衝突エネルギーと水素脱離反応の関連性について評価した。本研究で用いた酸素原子ビームはレーザーデトネーション法によって発生させたものである。この方法は宇宙工学におけるレーザー推進の原理を応用したもので、宇宙環境シミュレーションを目的として宇宙環境工学分野で開発された方法である[3-5]。図Ⅲ2.3.-(54) に本研究に用いた神戸大学で宇宙環境シミュレーションに用いているレーザーデトネーション型原子状酸素発生装置の外観を示す。本方式はノズル内へパルスバルブから導入された酸素ガスに高出力炭酸ガスレーザー光を集光することで、



図Ⅲ2.3.-(52) 本研究で作製した高水素 DLC 薄膜の ERDA 測定結果。



図Ⅲ2.3.-(53) 高水素 DLC における ERDA 信号強度 (水素脱離量) の電荷量依存性。

酸素分子の解離・加速を行なうものである。レーザーデトネーション法を用いた場合の原子状酸素照射条件をまとめると以下ようになる。

ビーム組成：O (50-90%) + O<sub>2</sub> (balance)

電子状態：O(3P)

平均速度：7.4 km/s

衝突方向：開き角 10 度のビーム

フラックス：1014 atoms/cm<sup>2</sup>/s ただし、パルスビーム (1 pps)

紫外線：酸素プラズマから放射される

イオン：1%以下

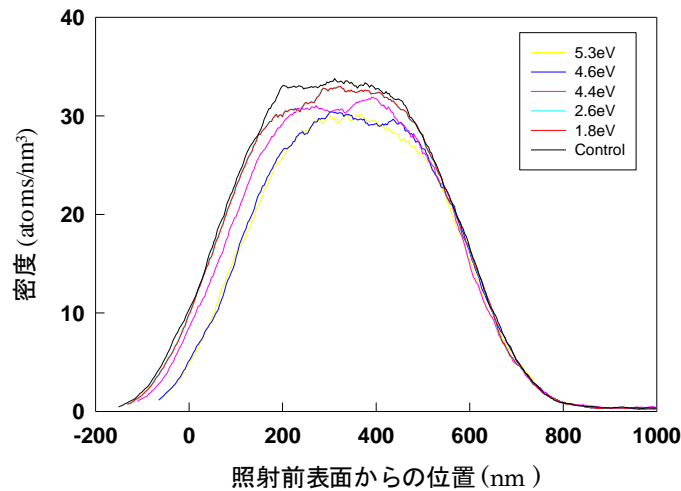


図Ⅲ2.3.-(54) 本研究で用いたレーザーデトネーション原子ビーム発生装置。

このような並進速度の大きな中性粒子ビームは他の方法では発生させることが困難であることから、本手法は低軌道原子状酸素環境の地上シミュレーション方法として、日米欧の宇宙機関や大学等で実際に用いられているものである。本研究ではこの宇宙技術をスピノフすることにより耐熱性が低く高温プロセスによる表面改質法が適用できないDLCに化学的に活性な原子をスパッタリング閾値以下のエネルギーまで加速し表面に供給し、物理的な損傷の少ない準静的な表面改質を室温で行なうことが可能となる[6]。

酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜内の水素密度分布を ERDA で評価した結果を図Ⅲ2.3.-(55) に示す。図Ⅲ2.3.-(55) の横軸は酸素原子照射前の DLC 表面の位置を基準に示している。DLC の水素密度は酸素原子照射前には 35 atoms/nm<sup>3</sup> 程度であるが、酸素原子の衝突エネルギーが増大するにつれて、DLC の表面側から水素量脱離が徐々に進行することが示されている。一方、DLC の膜厚全体にわたり水素脱離が進行した 5.4 および 5.7eV の場合には、水素脱離後の水素密度は 32 atoms/nm<sup>3</sup> 程度であり、これ以上

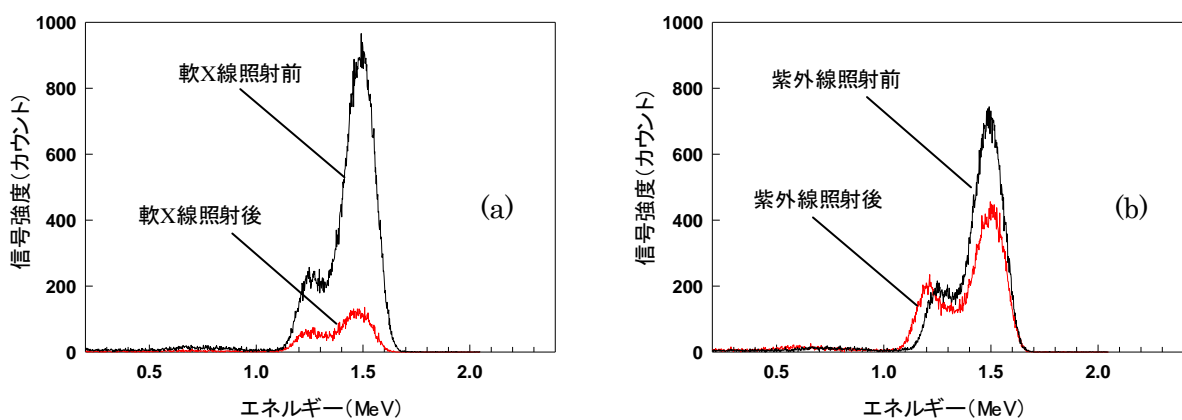
の水素脱離は観察されずに DLC の膜厚減少が生じている。この結果より、DLC 内部に含まれている水素のうち、8-9%の水素は容易に体積拡散・脱離するものの、90%以上の水素は炭素原子と強く結合しており、容易には脱離しないことが明らかになった。DLC における水素利用効率を向上させるには、この 90%の水素の利用を可能にするために、C-H 結合を切断するための外部エネルギーの付与が必要であることが示唆された。



図Ⅲ2.3.-(55) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の ERDA 測定結果。

### (3) DLC への紫外線および軟 X 線照射効果

ノンドープの水素含有量 54 at% の DLC に対して紫外線と軟 X 線照射を行い、水素量利用効率の向上を図った。軟 X 線照射は兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の神田グループの協力で兵庫県立大学放射光施設 NewSUBARU のビームライン BL6 にて行った。軟 X 線を照射する前後での水素化 DLC 薄膜内の水素量を ERDA で評価した結果を図Ⅲ2.3.-(56) (a)に、真空紫外線を照射する前後での結果を図Ⅲ2.3.-(56) (b)に示す。



図Ⅲ2.3.-(56) DLC 膜の ERDA 測定結果。(a): 軟 X 線照射効果、(b):紫外線照射効果。黒線は照射前、赤線は照射後を示す。

横軸は反跳水素イオンのエネルギーを示しており、水素の深さ分布に相当する。図Ⅲ 2.3.-(56) よりいずれの場合にも光照射により膜内水素量が減少し、水素脱離反応が生じていることがわかる。また軟 X 線照射（白色光、3600 mAh）では膜全体から水素脱離が生じているが、真空紫外線(30W D2 ランプ, 5 hr)照射の場合には試料表面側のみで膜内水素量の低下が認められる。これは波長の違いによるフォトンの試料内部への進入深さの差異に依存するものと思われる。SR-PES や RBS の分析結果からは DLC 膜自体の紫外線照射による劣化は認められず、一方、TDS では 200°C以下での水素脱離量が増加することが確認された。これらの結果から、簡便な紫外線照射によっても非破壊で効率的な水素脱離が可能であることが明らかになった。

#### 2.3.2.3.2 水素化 DLC 薄膜の原子ビーム励起表面改質効果の評価

##### (1) 酸素原子照射 DLC の RBS 解析

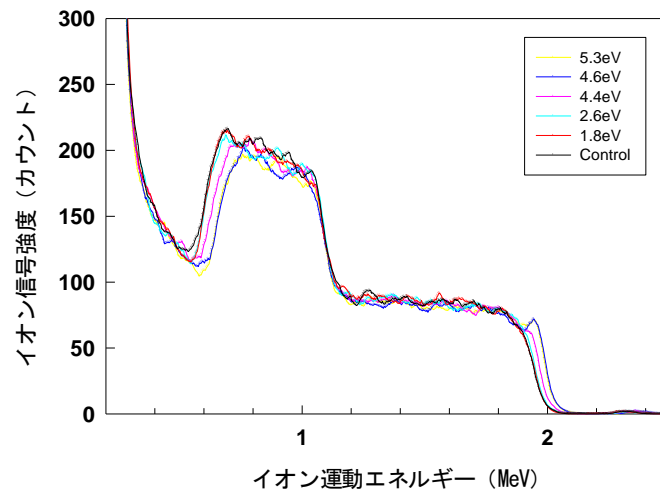
本研究においては水素チャージ状態で実験を行なうことや、含有水素量をコントロールした試料の調達が困難な水素吸蔵合金のかわりに、あらかじめ既知の量の水素を含有した DLC を試料として用いることで、表面改質が水素脱離プロセスに与える影響を観測した。しかしながら、水素化 DLC は貯蔵水素量が多い反面、耐熱性が低いため、高温プロセスによる表面改質法が適用できないという欠点がある。そこで、本項目では水素化 DLC 表面改質をレーザーデトネーション法により形成した超熱酸素原子やフッ素原子ビームを用いて室温で行なうことにより水素化 DLC に表面改質層を形成し、表面改質層が水素脱離プロセスに与える効果を検証した。本手法では化学的に活性な原子をスパッタリング閾値以下のエネルギーまで加速し表面に供給することで、物理的な損傷の少ない準静的な表面改質を室温で行なうことが可能である。レーザーデトネーション原子ビーム装置により表面改質を行った水素化 DLC 表面を、放射光光電子分光法（SR-PES）による炭素結合状態分析、XANES による炭素構造定量分析、ラザフォード背面散乱分光法（RBS）による炭素密度分布解析などにより評価し、これらの結果を ERDA、TDS 等による水素分析結果と比較した。

平均運動エネルギー 1.8 - 5.3 eV の酸素原子をレーザーデトネーション原子ビーム発生装置（図Ⅲ 2.3.-(54)）を用いてノンドープ水素含有量 40 at% の DLC に室温で照射した。酸素原子を照射した水素化 DLC の RBS 分析結果を図Ⅲ 2.3.-(57) に示す。図Ⅲ 2.3.-(57)の横軸 0.6 - 1.1 MeV 付近に観察されるピークが炭素のピークで、このピークのエネルギー幅が小さくなっていることは表面から深い位置にある炭素原子の消失、すなわち膜厚減少を示している。図Ⅲ 2.3.-(57)からは酸素原子の運動エネルギーが約 3 eV を超えると DLC 膜厚が減少することが観察されている。さらに、水晶振動子（QCM）上に成膜した DLC 薄膜の質量変化をその場測定した結果から、DLC 薄膜の膜厚減少レートは運動エネルギーに対して指数関数的に増加することが示され、DLC に対して 5eV 以上の運動エネルギーで酸素原子を照射すると急激な炭素の酸化反応を誘起することが明らかになった。一方、酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜内の水素量を ERDA で評価した図Ⅲ 2.3.-(55)の結果より酸素原子の衝突エネルギーが増大するにつれて、膜

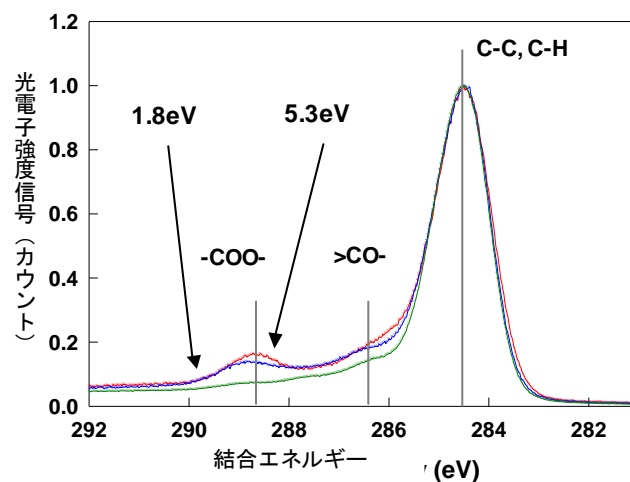
厚の減少とともに DLC 薄膜の表面側から水素量が徐々に低下することが示されている。本実験結果より衝突エネルギーを 2 eV 以下に設定することで、DLC 中の炭素の酸化を抑制しつつ、水素を脱離させることが可能であることが示唆された。

## (2) 酸素原子照射 DLC の SR-PES/NEXAFS 解析

前節で種々の並進エネルギーを持つ酸素原子を照射した DLC 表面 SR-PES により分析した。図Ⅲ2.3.-(58) に C1s 狭域スペクトルを示す。SR-PES 測定は 850 eV の軟 X 線を用いて、脱出角 70°でおこなった。図Ⅲ2.3.-(58) から酸素原子を照射した DLC 表面は照射前（緑線）に比べて酸化は進行しているが、表面酸化状態の衝突エネルギーに対する強い依存性は観察されず、表面酸化状態はほぼ一定であることが示された（赤線および青線）。これらの結果は DLC を構成する炭素原子は酸化された状態のもとで衝突励起脱離反応により表面から脱離していることを示唆する結果である。さらに「2.3.2.2



図Ⅲ2.3.-(57) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の RBS スペクトル。



図Ⅲ2.3.-(58) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の C1s SR-PES スペクトル。  
 緑：未照射、青：1.8 eV、赤：5.3 eV。

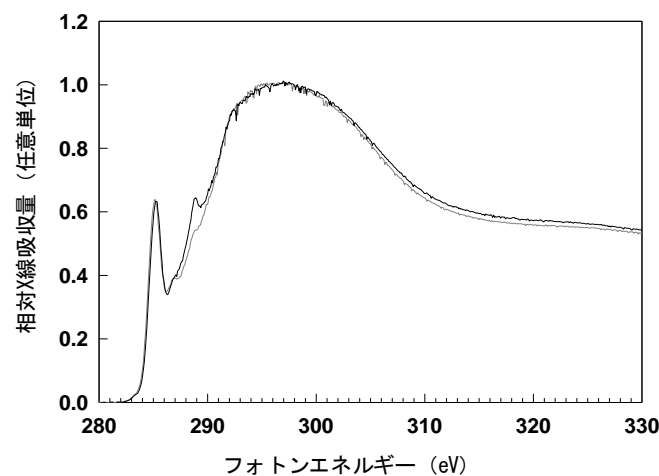
水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析」実施機関である兵庫県立大学の神田グループとの連携で NEXAFS 測定を行った。5 × 10<sup>19</sup> atoms/cm<sup>2</sup> の酸素原子を照射する前後での C1s NEXAFS スペクトルを図Ⅲ2.3.-(59) に示す。286 eV の sp<sup>2</sup> 構造に起因する 1s→π\*遷移ピークが酸素原子照射後に明確に観察される[7]。これらのスペクトルを解析し、sp<sup>2</sup>/(sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>)比を計算した結果を表Ⅲ2.3.-(2) に示す。表Ⅲ2.3.-(2) から酸素原子照射により sp<sup>2</sup> 成分が減少していることが示されており、sp<sup>2</sup> 構造の選択的脱離が生じていることが示唆されている。

表Ⅲ2.3.-(2) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の sp<sup>2</sup>/(sp<sup>2</sup>+sp<sup>3</sup>) 比。

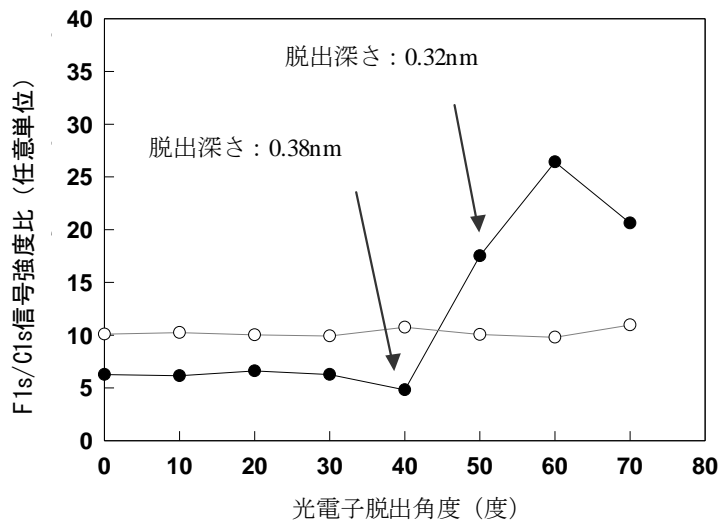
Atomic oxygen fluence (atoms/cm <sup>2</sup> )	π* / I <sub>all</sub>	sp <sup>2</sup> / (sp <sup>2</sup> +sp <sup>3</sup> )
Control	0.0270	0.62
2 x 10 <sup>19</sup>	0.0254	0.59
5 x 10 <sup>19</sup>	0.0250	0.58

### (3) フッ素原子照射 HOPG の SR-PES 解析

2.3.2.3.1 (2)節において酸素原子の衝突エネルギーが増加すると DLC 内部からの水素放出が促進される効果が観察されたが、この現象が酸素原子の衝突エネルギー誘起体積拡散によることを確認するために、モデル表面として HOPG 基底面を選び、超熱フッ素原子ビームを照射によるフッ素化反応の深さ方向分布を光電子スペクトルの脱出角度依存性を測定した。図Ⅲ2.3.-(60) に結果を示す。光電子の検出深さが HOPG 一層(0.34 nm) 程度になると F/C 比が急増することから、5-10 eV 程度の並進エネルギーを持つ超熱原子ビームと表面原子の反応は表面第一層に限定されることが確認された。このこ



図Ⅲ2.3.-(59) 酸素原子を照射した水素化 DLC 薄膜の NEXAFS スペクトル。灰：未照射、黒：5 × 10<sup>19</sup> atoms/cm<sup>2</sup>。

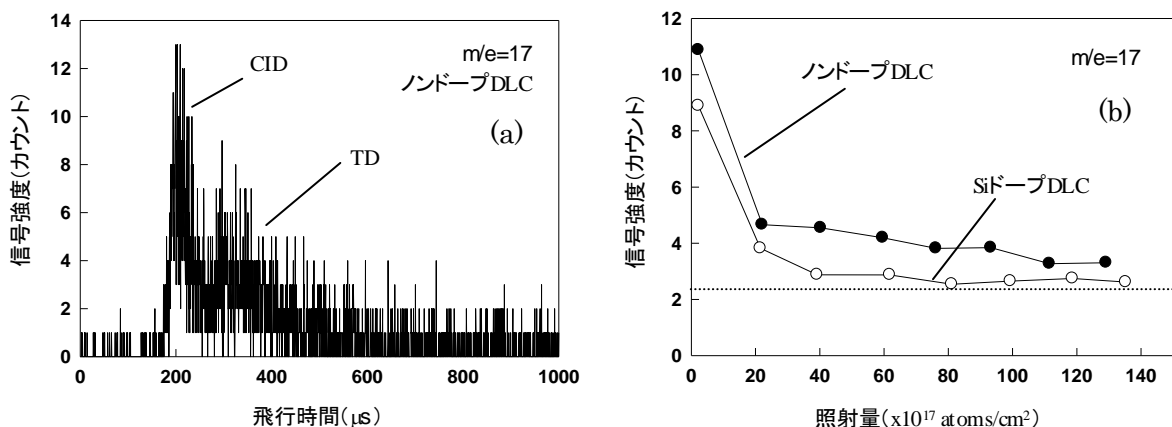


図III.2.3-(60) 超熱原子状フッ素ビームを照射した HOPG 表面 (●) と未照射 FEP テフロン (○) の F/C 信号強度比の光電子脱出角度依存性。

とは、超熱原子ビームによる室温極表面改質の有効性を確認するとともに、2.3.2.3.1 (2) 節において観察された DLC 内部にまで達する水素脱離は酸素原子の打ち込みによる原子・原子間の衝突による直接散乱効果ではなく、入射原子の表面第 1 層における衝突により入射原子からのエネルギー移動が生じ、可動水素の体積拡散が促進されたことによるものと考えられる。

#### (4) 酸素原子照射 DLC からの気化性反応生成物解析

ノンドーパならびに Si ドープの DLC に対して酸素原子ビーム照射中の揮発性反応生成物の検出を行った。ノンドーパ DLC に対する結果を図 III.2.3-(61) に示す。図 III.2.3-(61) (a) には酸素原子照射中の OH 反応生成物の飛行時間(TOF)スペクトルを、図 III.2.3-(61) (b) には TOF スペクトル強度(OH)の酸素原子照射量依存性を示す。黒丸がノン



図III.2.3-(61) (a): 酸素原子照射中の DLC 膜からの OH の飛行時間スペクトル。(b)OH 脱離強度の照射量依存性。白丸はノンドーパ DLC、黒丸は Si ドープ DLC を示す。



ドーピング、白丸が Si ドーピング DLC の結果である。図 III.2.3.-(61) (a)より酸素原子による水素引抜反応で形成された OH の飛行時間スペクトルには 2 つのピークが認められ、Collision-induced desorption (CID)と Trapping desorption (TD)の反応経路が確認された[8]。また図 III.2.3.-(61) (b)より、CID と TD の信号強度は酸素原子の照射量が増加するにつれて、ともに減少することから、最表面のみに衝突エネルギーを付与する原子線励起脱離反応による可動水素の脱離プロセスには限界があることを示唆している。一方、CO の信号強度はノンドーピング DLC では酸素原子照射量に対して変化しないのに対して、Si ドーピング DLC では酸素原子の照射量とともに減少し、SiO<sub>2</sub> 形成による反応抑制が確認された。SR-PES による分析では酸素原子照射後の表面 SiO<sub>2</sub> 膜厚は 2 nm 程度と推定されたことから、ナノメートルレベルの表面酸化層の存在が水素脱離を抑制することが明らかになった。

### 2.3.2.3.3 水素化 DLC 薄膜へのドーピング効果の評価

#### (1) Si および Ti ドーピング DLC への酸素原子照射 (SR-PES 解析)

本項目では金属原子をドーピングした水素化 DLC の水素貯蔵・放出特性を調べることにより、膜内にドーピングした金属元素が水素貯蔵特性に与える影響について評価する。さらにドーピングした金属原子にレーザーデトネーション法で発生させた超熱酸素原子やフッ素原子を反応させることで、機能性表面層を形成し、金属系機能性表面層の存在が水素化 DLC の水素放出特性に与える影響を明らかにすることを目標としたものである。

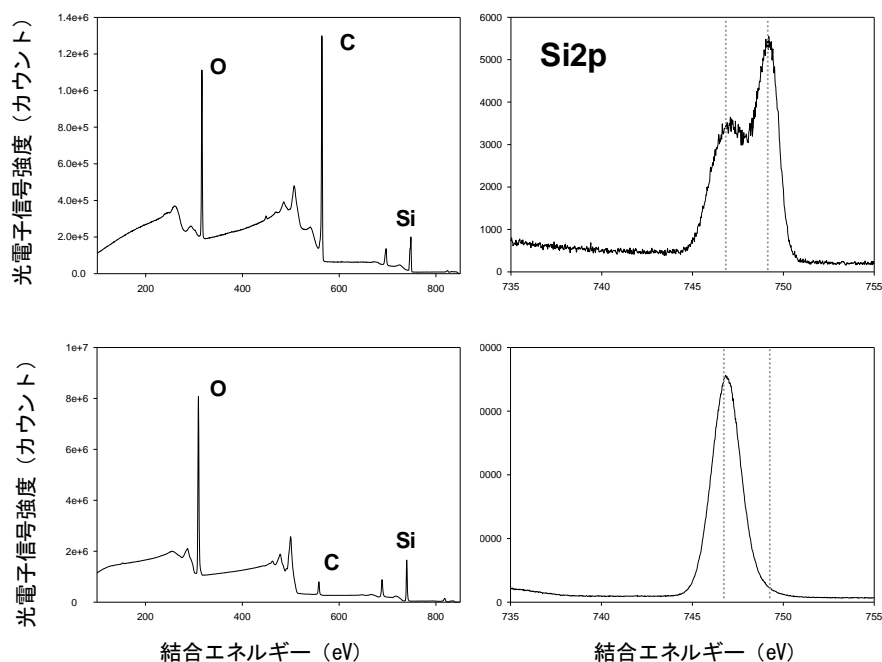


図 III.2.3.-(62) 原子状酸素ビーム照射前後における Si 含有 DLC の放射光 XPS スペクトラ。(a): 広域スペクトル照射前、(b): 広域スペクトル照射後、(c): Si2p スペクトル照射前、(d): Si2p スペクトル照射後。

Si を 10% ドーピングした金属含有 DLC (水素含有量 24%) に酸素原子を  $8.9 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>2</sup> 照射する前後での SR-PES スペクトルを図 III.2.3.-(62) に示す。図 III.2.3.-(62) から酸素原子照射により表面炭素量が減少し、また Si2p のピークシフト量から SiO<sub>2</sub> が形成されていることが確認された。Si<sup>0+</sup> と Si<sup>4+</sup> の比率から DLC 表面の SiO<sub>2</sub> 膜厚は 4 – 6 nm と推定された[9]。一方、Ti を 10% ドーピングした金属含有 DLC に酸素原子を  $2.3 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>2</sup> 照射する前後での SR-PES スペクトルを図 III.2.3.-(63) に示す。図 III.2.3.-(63) から酸素原子照射により表面炭素量の減少が確認される。また Ti2p の狭域スペクトルからは、酸素原子照射前には TiO と TiO<sub>2</sub> の混合状態であった DLC 表面の Ti 原子は酸素原子照射後には完全な TiO<sub>2</sub> が形成されていることが確認された。

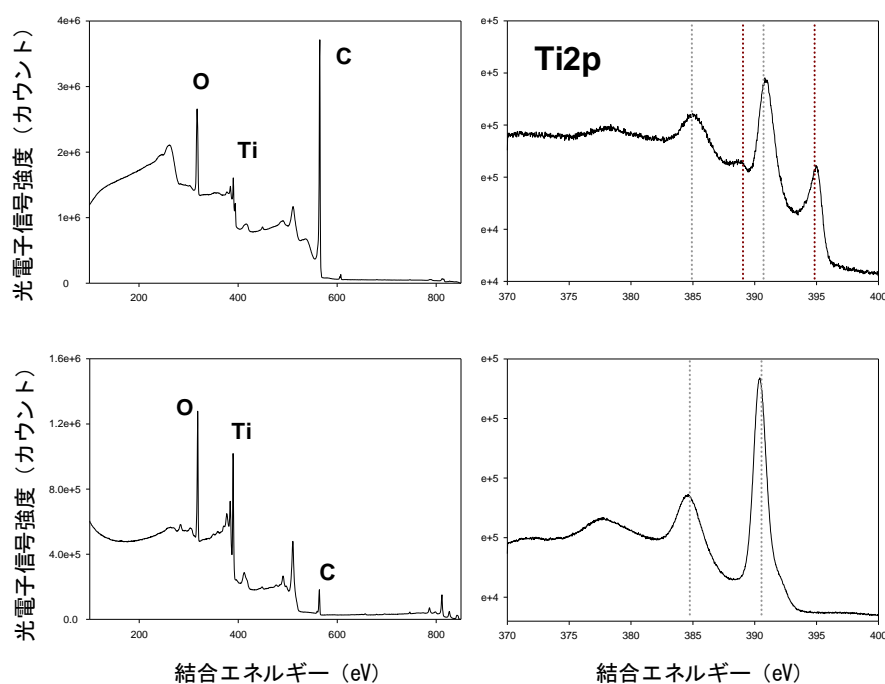
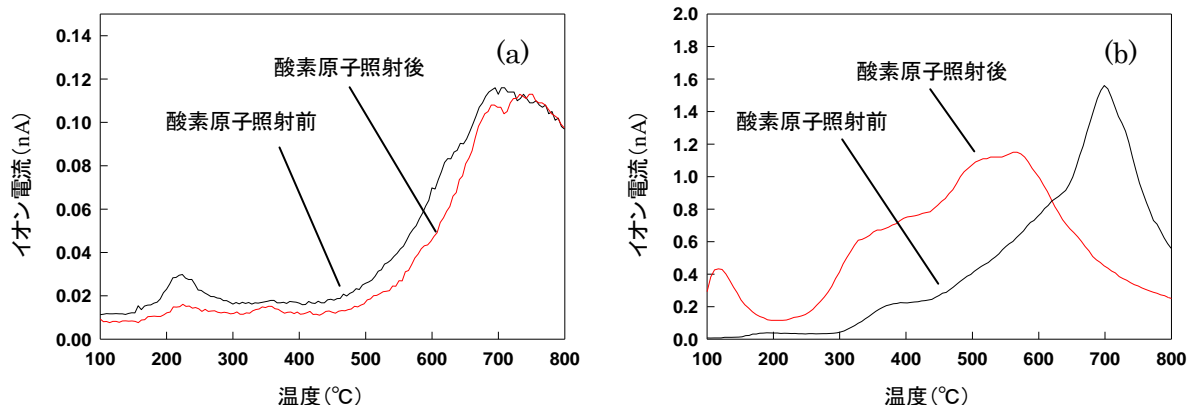


図 III.2.3.-(63) 原子状酸素ビーム照射前後における Ti 含有 DLC の放射光 XPS スペクトラ。(a): 広域スペクトル照射前、(b): 広域スペクトル照射後、(c): Ti2p スペクトル照射前、(d): Ti2p スペクトル照射後。

## (2) Si および Ti ドープ DLC への酸素原子照射 (TDS 解析)

酸素原子照射による酸化膜形成前後での TDS スペクトルを測定し、水素脱離に対する酸化膜の効果を測定した。その結果を図 III.2.3.-(64) に示す。Si ドープ DLC では酸化膜の存在により水素放出量の減少 (特に 220°C 付近の低温脱離水素) と DLC 酸化劣化の防止効果が確認された (図 III.2.3.-(64)(a))。これは前項における SiO<sub>2</sub> の結果とも一致する結果である。それに対して Ti ドープ DLC では酸化膜の存在による水素脱離量の増加と脱離温度の低温化が認められた (図 III.2.3.-(64)(b))。このような酸化膜の種類による水素脱離反応の挙動の変化には、TiO<sub>2</sub> などによる触媒反応等が水素脱離反応に寄与している可能性がある。

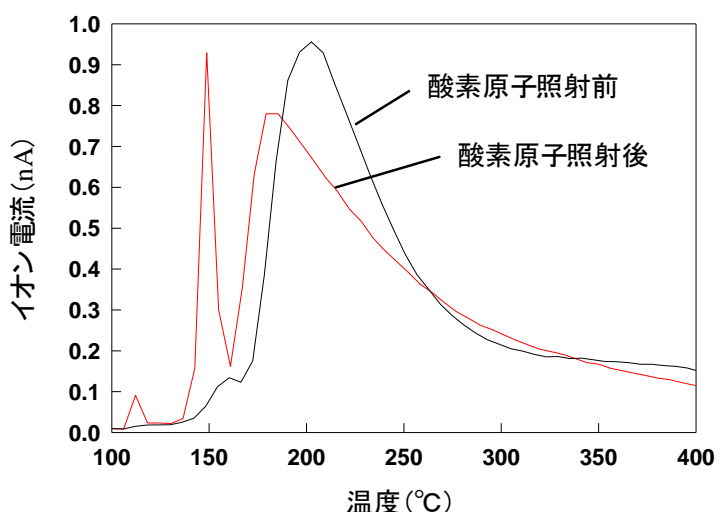


図III.2.3.-(64) DLC 膜からの TDS スペクトル。(a): Si ドープ DLC、(b): Ti ドープ DLC。黒線は原子状酸素照射前、赤線は原子状酸素照射後を示す。

#### 2.3.2.3.4 金属系／非金属系水素貯蔵材料への適用に関する調査

本項目は水素化 DLC および金属添加水素化 DLC をモデルとして行った上記の研究 方法・結果を金属系／非金属系など他の水素貯蔵材料へも適用できるかを調査し、機 能性表面層の存在が水素貯蔵材料の水素放出特性に及ぼす効果の一般的理解を目指す ものである。

TiVCr 合金を用いて、酸素原子照射前後での表面状態変化の変化とそれに伴う TDS スペクトルの変化を測定した。酸素原子ビーム照射前後での SR-PES 測定より表面炭素 濃度の減少が明らかとなった。これは酸素原子による表面コンタミネーションの除去効 果である。一方、TDS 測定結果（図III.2.3.-(65)）からは、酸素原子ビームを照射により 水素脱離温度には変化が見られない反面、150°Cにおける低温脱離水素量が大幅に増加 することが明らかになった。この結果より炭素系表面コンタミネーションの存在が



図III.2.3.-(65) TiVCr 合金からの TDS スペクトル。黒線は原子状酸素照射 前、赤線は原子状酸素照射後を示す。

TiVCr 合金における水素脱離反応の抑制要因の1つであることが示唆された。TiVCr 合金の SR-PES ならびに TDS 結果より、炭素コンタミネーションの除去を含む表面清浄性のコントロールは水素貯蔵合金の性能発揮に重要な要因であることが明らかになった。

本事業の目標は「水素と材料の相互作用の実験的解明：高濃度水素化物の開発指針を提示する」ことであるが、表面解析のみからはバルクとしての高濃度水素化物は開発できないことは自明である。したがって、本研究開発項目における方向性は水素脱離における表面の役割と表面の制御による水素脱離促進の方策を探ることであった。また、事業開始当初には水素チャージした水素貯蔵合金を入手できる見込みが立っておらず、実用材料を用いて表面分析から水素脱離のダイナミクスを研究するには困難が予想された。そのため、水素を多量に含んだ薄膜として知られる DLC を水素リザボアとし、その表面を制御することによる水素脱離への影響を評価することとした。ここで、DLC は耐熱性が低いため低温での表面処理として原子ビーム処理を行った。

本研究では、Si 酸化膜による水素脱離抑制効果や Ti 酸化膜の形成による水素放出温度の低減可能性などの結果がえられた。これらの結果より、水素貯蔵材料の表面処理による高性能化の道筋が開かれ、今後の表面設計への方向性が示された。

#### 2.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究

(大阪大学)

##### 2.3.2.4.1 水素貯蔵合金表面構造の解析システム製作

平成 19 年度から、水素貯蔵能の最適構造探索による水素貯蔵システムの構築を目指して研究を進めた。特にチタン表面における水素の吸着構造や吸着量をナノレベルで調べ、明らかとなった水素貯蔵のメカニズムから水素貯蔵合金の新たな可能性を提案した。チタンは極めて水素が吸着しやすい金属であるが、一旦表面に吸着した水素は安定であり、水素放出には多くのエネルギーが必要となり、合金化による改質が望まれる。しかし、合金化した場合には、チタンの水素貯蔵能は物質内に不純物として含まれる酸素により減少することが知られており、実用化には課題がある。そこで、水素貯蔵合金表面構造を解析することが必要となる。低速電子回折(LEED)と走査型トンネル顕微鏡を融合した表面構造解析システムの整備を始め、平成 20 年度までに接続のための部品が揃った。平成 21 年度はこれまで準備した部品を用い装置を組み立て、装置の性能評価を行った。しかし、設置場所の振動対策が十分に行えず構造解析に必要な十分な STM の分解能が得られなかった。そのため、低速電子線回折装置(LEED)を独立に使用し、「2.3.2.4.2 水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発」ならびに「2.3.2.4.3 水素の挙動と表面構造変化の評価」を進めた。

研究の遂行にあたり、まず、Rh 単結晶表面の水素吸着における構造変化を追跡し、LEED 装置の評価を行った。Rh(111)表面に水素が吸着することにより、表面と第 2 層の原子層間距離が増加し、表面緩和が生じることが示された。この結果は、本装置におい

て水素吸着による表面構造変化を原子レベルの分解能で追跡することが可能であることを示している。水素吸着による構造変化は古くから知られているが、その変化の定量的化ならびに水素吸着位置を LEED により決定できる点で優れている。

#### 2.3.2.4.2 水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発

「2.3.2.4.1 水素貯蔵合金表面構造解析システムの製作」において立ち上げた LEED を用い、Ti および Ti 合金の水素吸蔵による表面緩和過程を系統的に調査し、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発を推進した。水素貯蔵合金設計のための指針マップとは、具体的には、実験で得られる表面緩和情報を横軸のパラメータに、水素吸蔵能を縦軸のパラメータにとることで、両者の相関を可視化するものである。2.3.2.4.1 で調整した LEED 装置において行った Rh(111)表面への水素吸着による表面構造緩和を調査した結果、当該装置において、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発が可能であることが示された。

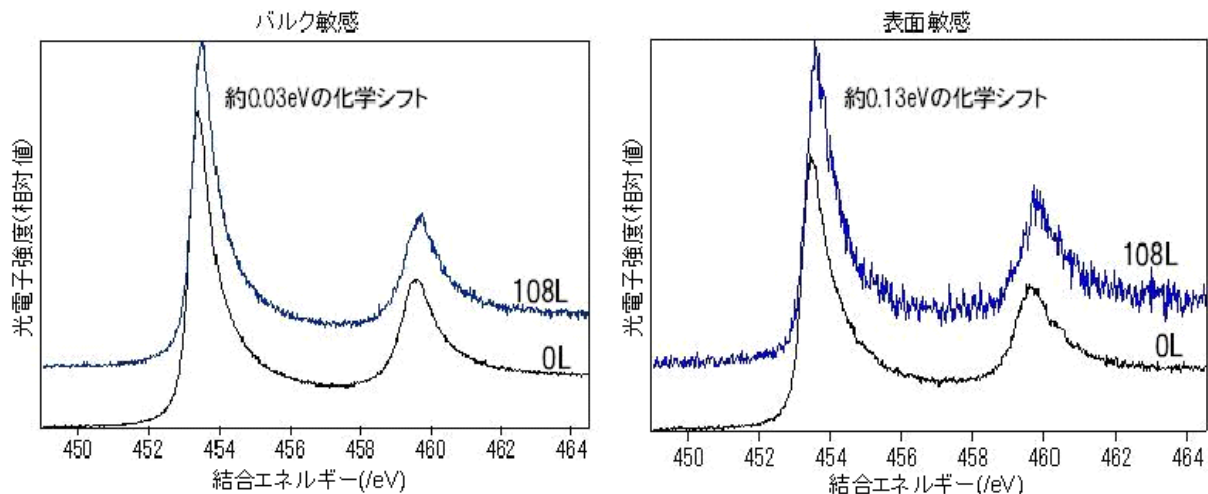
#### 2.3.2.4.3 水素の挙動と表面構造変化の評価

平成 19 年度は来年度以降に現在構築中の表面構造解析システムを用いた研究を推進するための予備的な研究として、チタン表面の酸素の吸着量に対する水素貯蔵能の変化を高分解能 X 線光電子分光により観測し、チタン表面における水素貯蔵の最適構造を解明しようとした。

全ての実験は SPring-8 内の BL23SU に設置された表面反応分析装置(SUREAC 2000)を用いて、光電子分光測定を行なった。光電子検出は表面垂直(バルク敏感)と、表面垂直に対して 70°傾けた角度(表面敏感)で行なった。チタンは代表的なチタン単結晶表面である Ti(0001)を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリングと 700°Cでの加熱を繰り返して表面洗浄化を行なった。水素と酸素は、試料温度を室温までもどした後に、反応室に導入した。表面洗浄を繰り返し行なっても、Ti 表面に酸素が僅かながら残留していたが、この酸素量は時間経過により変化しなかったため、僅かな酸素を含んだ表面をクリーン表面(I)とした。このクリーン表面を酸素に 1.2L さらして、表面に酸素を吸着させた(II)。この二種類の表面をそれぞれ水素にさらして、水素による Ti 2p 光電子スペクトルの変化を観察した。

表面(I)は水素に露出しても、Ti2p 光電子スペクトルは変化しなかった。一方、図 III 2.3.-(66)に示すように、表面(II)は、水素にさらすとバルク敏感と表面敏感ともに化学シフトが確認できた。これはチタンに水素が吸着にしたことに起因していると考えられる。またピークシフト量はバルク敏感測定に比べて、表面敏感測定で顕著になった。

Ti(0001)を 1~5 L(1 L=1.33×10<sup>-4</sup> Pa·s : 1.33×10<sup>-4</sup> Pa のガス雰囲気)に 1 秒間表面を曝したときの露出量に相当する)の酸素にさらした場合、表面酸素吸着位置はチタン最上面と、チタン第一層目と第二層目に中間位置であることが報告されている(D.P.Frikel et al,



図III.2.3.-(66) Ti(0001)に酸素を 1.2L さらした表面(II)に水素を 108L さらした表面の Ti2p スペクトル。

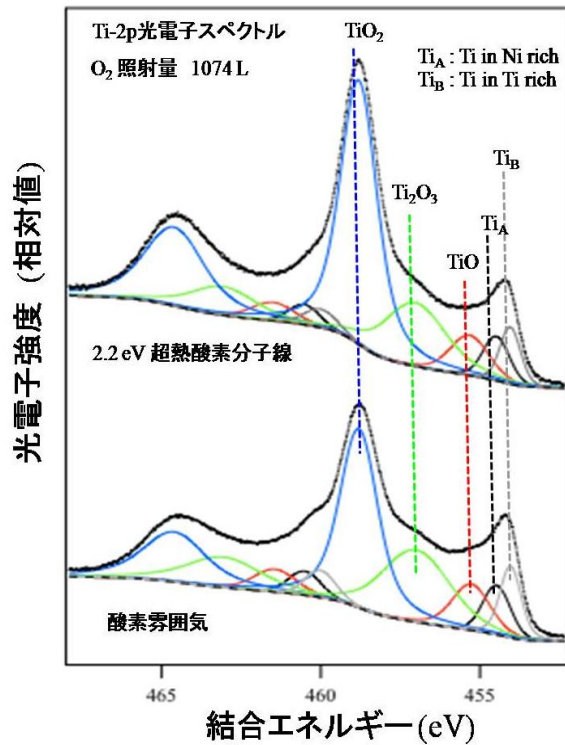
Physics of Metals and Metallography,85 (1998) 452.)。また今回の実験においても、O1s ピークは二つの成分に分離できるので、その二つの位置に酸素が吸着していると考えられる。酸素量が 1.2 L の時、特に表面敏感において Ti2p のピークシフトが顕著に起こるのは、酸素が(b)の位置に吸着したことによってできる表面緩和が原因である可能性がある。つまり、酸素によってできた隙間に、多く水素が吸着されていると考えられる。これは、表面構造を酸素により変化させることによる水素吸蔵能の向上の可能性を示唆している。

Ti の水素化による Ti2p ピークのシフトについて再現性を測定し詳細な描像を得る必要があることがわかった。また酸化の方法を変えて、酸素吸着位置による水素吸着依存性も調べる必要もあることが明らかになった。

平成 20 年度は 2.3.2.4.1 で整備する表面構造解析システムを用いた研究を推進するための予備的な研究として、NiTi 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を高分解能 X 線光電子分光により観測した。

高分解能光電子分光実験は、放射光施設 SPring-8(BL23SU)に設置された表面化学反応解析装置(SUREAC2000)を用いて行なった。表面反応室の到達真空度は  $1 \times 10^{-8}$  Pa である。試料は、NiTi 合金(多結晶：株式会社高純度化学研究所製)を用い、Ar<sup>+</sup>スパッタリング(1.0 kV)により表面清浄化した。清浄化した表面に 2.2 eV の並進エネルギーをもつ超熱酸素分子線を照射し、Ti-2p、Ni-2p、O-1s 各光電子ピークを SR-XPS により追跡した。また、同様の方法で清浄化した表面を酸素雰囲気に出し、各光電子ピークの酸素露出依存性を測定し、入射 O<sub>2</sub> 分子のエネルギー依存性を検討した。酸素分子は合計 1074 L(1 Langmuir =  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa·s)までドーズした。入射放射光のエネルギーは 1153.3~1153.9 eV に設定し、光電子検出を行った。また、すべての測定は試料温度 300K で行なった。

図III.2.3.-(67)に 1074 L の酸素をドーズしたときの Ti-2p 光電子スペクトルと各酸化状態をフィッティングした結果を示した。図III.2.3.-(67)から、2.2 eV の超熱酸素分子線を



図III 2.3-(67) NiTi に酸素を 1074 L さらした表面の各酸化状態をフィッティングした Ti-2p 光電子スペクトル。

用いて酸化させた方が、酸素雰囲気へ露出した時よりも、 $\text{TiO}_2$  が効率よく生成することが示された。一方、Ni-2p 光電子スペクトル分析では、Ni 原子の酸化は観測されず、酸化反応の進行に伴い光電子ピーク強度の減少のみが観測された。1074 L の酸素をドーズしたときの Ni-2p 光電子ピーク強度は、酸素雰囲気へ露出したときに比べて超熱酸素分子線で酸化させたときでは 20.1% 減少している。NiTi と酸素分子の反応では、反応過程で Ti 原子が表面に析出し  $\text{TiO}_2$  酸化膜を形成し、一方で Ni は酸化されずに表面下へ移動したと考えられる。本研究結果は、入射酸素分子の並進エネルギーを制御することにより、酸化膜生成効率を制御できることを示唆している。水素分子による特定原子析出は、相互作用が弱いことため検出が難しいことが予想されるので、酸素を吸着させ、特定原子の析出をまず調べた。吸着に誘起される原子析出に十分な感度があることがわかったので、今後水素吸着へと展開する十分なデータが得られた。

平成 21 年度は水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いた研究を相補的に推進するため、TiAl について SPring-8 放射光を用いた予備的な光電子分光測定を、上述の NiTi の酸化膜生成に関する光電子分光測定と並行して行った。TiAl 水素吸蔵合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を高分解能 X 線光電子分光により調査した。Al 水素化物は、水素を高密度で含有（水素の重量密度が約 10%）するため、燃料電池自動車などに用いる水素貯蔵材料としては最適な金属である。しかし、Al 表面に形成される不動態皮膜と呼ばれる酸化膜が活性化を妨げるため、Al は高温・高圧条件下でない水素を



吸蔵ができない。そのため、より低い温度、圧力下で水素化反応を起こす Al 合金の開発が望まれている。一方 Ti は、水素吸蔵の促進を可能にする成分として周知されており、添加することにより合金表面における活性化が改善されることが期待される。そこで、Al 水素化物生成過程において、添加する Ti の含有量やそれに伴う表面構造の変化が与える影響を系統的に調査するため、今回水素分子に吸着にともなう構造変化の調査に向けた予備的な研究として TiAl 合金表面の酸素分子の吸着に対する構造変化を調査した。TiAl の酸化過程では、一旦酸素分子が表面に吸着して、解離する前駆体経由の反応で進行することが示された。このような反応過程において、室温では、Al と Ti が共に酸化し、Al 酸化物は表面に析出することが示された。また、上述したように実際に Al 水素化物の生成が行われている高温の領域での表面構造変化を調べるため、表面温度 650°C で TiAl の酸化反応の実験を行った。この温度では、Al の優先的な酸化が起こり、Al 酸化物が表面へ析出することが示された。水素分子による特定原子析出は、相互作用が弱いことため検出が難しいことが予想されるので、上記で示すように、酸素を吸着させ、特定原子の析出をまず調べた。実験から、室温および 650°C で共に構造変化を観測することができた。これらの結果は、今後水素吸着の研究への展開が可能であることを示している。軽金属合金である TiAl を一つのモデルとして Al 系合金の酸化物生成の特性を明らかにする研究手法を確立し、その水素吸着特性解明への足がかりを創った点で、「産業界へ高性能材料開発指針提供と超先端的評価手法の確立」に貢献できた。

#### 2.3.2.4.4 水素の挙動と表面構造変化に関する海外調査

水素吸蔵過程の初期においては、水素と金属表面との弱い相互作用の物理吸着過程が引き金となり物理吸着から化学吸着そして最終的に水素貯蔵に至ると考えられる。平成 20 年 9 月 10 日から 24 日の日程でイタリア Perugia 大学に出張し、Aquilanti 教授の研究グループと、Ti、TiNi など水素貯蔵に有効な金属、合金に関して改良されたレナードジョーンズポテンシャル (ILJP: Improved Lennard-Jones potential) の理論計算法に基づき Ti、TiNi 金属をはじめとする金属表面と水素分子との相互作用を予測する量子化学計算の可能性について議論した。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発項目では合金系表面の水素挙動を追跡する実験方法を確立した。表面を固体内部への水素の出入り口と捉え、その性質を明らかにすることで、機能的に水素の出入りを制御できる指針を得ることが可能となった。例えば、表面構造を酸素により変化させることにより、水素をバルク中に導きやすくなり、水素吸蔵能が向上する可能性を示唆する結果を得ている。表面を合金化あるいは原子・分子吸着させることで、ゲートとしての性質を変化させ水素の出入りを制御できると考えられ、水素吸蔵材料開発に大いに役立つ。さらに、ここで確立した実験手法を様々の系に適用することにより、水素の出入り口としての表面の立場から、高濃度水素化物の開発への確かな指針につながる。高濃度水素化物の開発指針を提示する目標に対しては、実験方法を確立するところまで

に止まっているので、達成度は完全ではなく、一部達成になる。

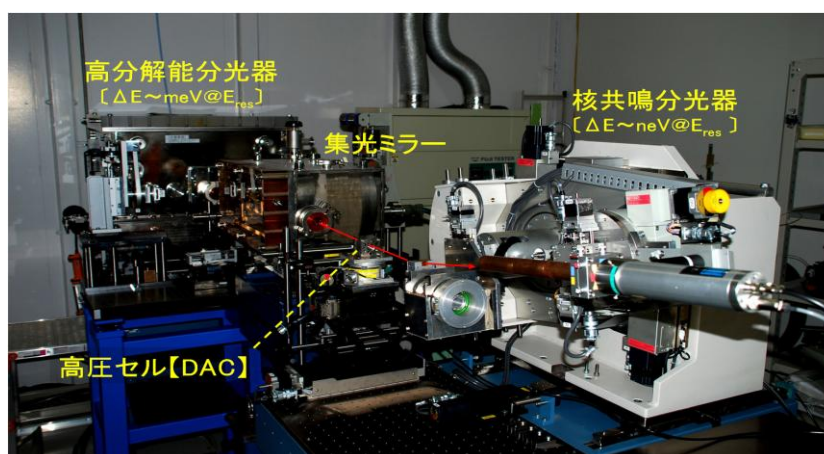
### 2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

#### 2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究

(日本原子力研究開発機構)

##### 2.3.3.1.1 局所分析メスバウアー分光法の開発

平成 19 年度は、水素貯蔵金属材料の高密度状態を実現し、水素と金属原子間の相互作用の局所構造を観測するため、高圧水素下における磁性および内部転換計測法を利用した局所メスバウアー分光法の開発を行った (図Ⅲ.2.3.-(68))。BL11XU 既設の放射光メスバウアー分光装置の超高圧実験への利用環境整備および高圧セルなどを組み込み可能な温度変化メスバウアー測定用クライオスタットの設計および製作を進めた。水素吸蔵時における宿主物質の微視的状态変化を測定するための希土類元素の核共鳴散乱測定用高分解能分光器の仕様も検討した。



図Ⅲ.2.3.-(68) BL11XU 設置の超高圧メスバウアー分光装置の外観写真。

平成 20 年度は、新規な高密度水素吸蔵合金の開発指針を得るために、DAC による GPa 級の超高圧・超高水素圧力下における金属水素化物の電子磁気物性研究を進めた。超高圧測定に必須となる高圧測定専用の放射光メスバウアー分光装置と試料位置の精密制御機構を設計・開発し、ダイヤモンドアンビルセル中のマイクロサイズの試料測定を実施した。遷移金属元素の代表である鉄と水素の相互作用に関する知見を得るため、産業技術総合研究所 (金属系グループ) および研究開発項目「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」を実施している高輝度光科学研究センターと連携協力して研究を行った。

典型的な水素貯蔵合金である  $RFe_2H_x$  (R: 希土類金属) の構成元素である遷移金属元素 Fe と水素の相互作用に関する知見を得るため、dhcp- $FeH_x$  の超高水素圧力下におけるメスバウアー分光による「その場」測定を行い、30 GPa までの加圧で dhcp- $FeH$  の圧力誘起磁気相転移 (強磁性-常磁性) が起きることを初めて明らかにした。その相転移を

ストーナーモデルで理解できることから、これまで知られていた dhcp-FeH の強磁性が水素化による体積膨張効果(3d 電子バンドのフェルミ状態位置の電子状態密度の増加)によるものであることを明らかにした。また、水素吸蔵合金の母材である GdFe<sub>2</sub> の超高压下メスバウアー分光実験を行い、300 GPa までの世界最高圧力領域でのメスバウアー測定に成功した。本実験では、GdFe<sub>2</sub> が 50 GPa 付近で C15→C14 構造相転移を起こし、約 200 GPa の超高压力領域まで磁気秩序が維持されることを明らかにした。GdFe<sub>2</sub> では Fe の 3d 遍歴電子と Gd の 4f 局在電子が磁性に寄与するが、前者が圧力敏感であるのに対して後者は圧力鈍感であることから、GdFe<sub>2</sub> の高压相における強い磁気特性は Gd の 4f 局在電子が鉄の電子バンドのスピンの極状態が維持することで保持されていることが分かった。一方、水素誘起アモルファス化 (HIA) した a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の高压メスバウアー分光では、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 中の鉄が担う磁性が 6 GPa 付近で消失することを明らかにした (図 III.2.3.-(69))。これは、水素を吸収して結晶からアモルファス相への構造変化する際、合金中で Gd と Fe がナノクラスター化する事で、Gd-Fe 間の相互作用が消失したことを示唆しており、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 合金中の鉄の内部磁場が純鉄のそれに近い圧力依存性を示したものと理解できる。これら実験により、開発装置を用いれば、従来よりも格段に高压力下のメスバウアー分光が可能となり、水素化効果 (体積膨張、構造変化) による金属原子の電子状態、磁性および原子配置に与える影響をミクロスコピックに解析できることが立証された。

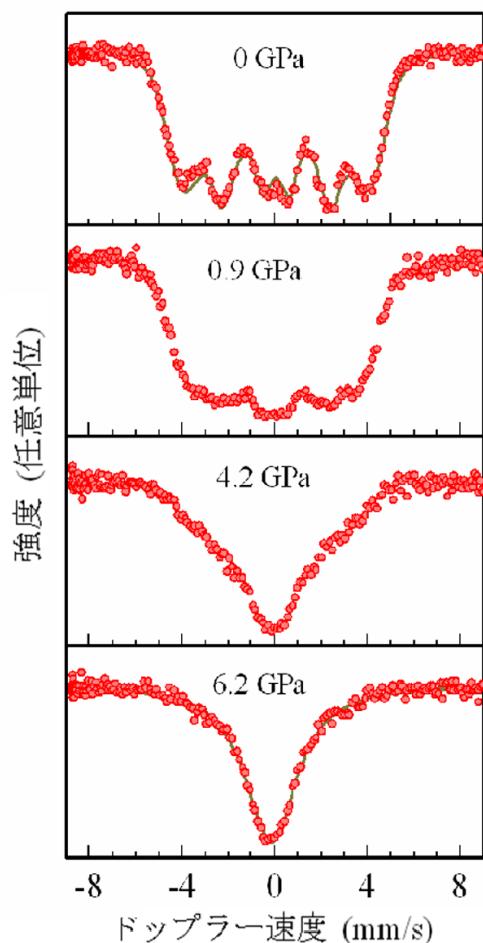
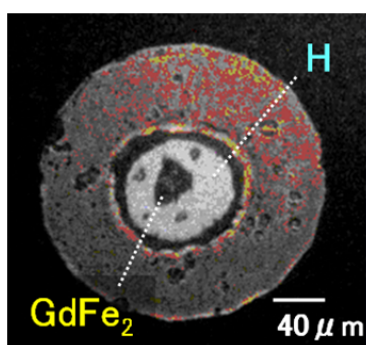


図 III.2.3.-(69) 水素誘起アモルファス化(HIA)した GdFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> の超高压下における <sup>57</sup>Fe メスバウアースペクトル。水素吸蔵サイトが変化することに伴い、合金中の Fe、Gd は個別にナノクラスター化すると予想され、Fe-Gd 間の相互作用が消失すると予想される。このため、母材の GdFe<sub>2</sub> では 200 GPa まで維持される鉄元素の内部磁場が、水素誘起アモルファス化した試料では、僅か 4-6 GPa の領域で消失し、スペクトルはシングルラインの吸収パターンを示すことが明瞭に観測されている。

平成 21 年度には、新規物質として hcp 構造を有する水素化鉄の高圧合成に成功し、放射光メスbauer一分光により hcp-FeH の超微細構造相互作用パラメータの圧力依存性を調べた。その結果、純鉄の hcp 構造の高圧相では非磁性のみが観測されるのに対し、hcp-FeH では、dhcp-FeH と同様の水素化効果（体積膨張）に起因した強磁性が出現することを明らかにした。また、50 GPa 付近で圧力誘起磁気転移が起きることを初めて観測することに成功した。（「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」参照）。

高圧下で高密度水素吸蔵合金を形成する RFe<sub>2</sub> 水素吸蔵合金を対象として、DAC による超高圧メスbauer一分光法を用いて高密度水素吸蔵過程の追跡と物性状態の変化を「その場」観察した。比較のために C15 ラーベス構造を保持した c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 水素化物合金の内部磁場の圧力依存性も調べた。その結果、c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> では、純鉄と同じ程度の加圧（約 15 GPa）で非磁性化することが分かった。この結果は、HIA で得られた a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の圧力誘起磁気転移と同様に水素化により Gd-Fe 間の磁気相互作用が遮蔽され、c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 中の Gd の 4f 局在電子による鉄の電子バンドのスピンの分極が消失することで非磁性化に要する圧力値が大きく低下したものと考えられる。また、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> の転移圧力が c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> に比べて低いことは、a-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 中で nm 程度の粒子として存在する鉄クラスターが常温で超常磁性的振る舞いを示しており、キュリー温度が低下していることを示唆している。それに対して、DAC 内に液体水素と c-GdFe<sub>2</sub> を充填させて、加圧により水素と GdFe<sub>2</sub> を直接反応させた条件で放射光メスbauer一分光を測定すると、c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub> よりも更に低圧力側（2~3 GPa）で非磁性化し、約 15 GPa まで加圧すると、磁気秩序が回復することがはじめて観測された（図 III.2.3.-(70)）。スペクトルの解析か



DAC内に液体水素と試料を充填させ、加圧で金属水素を直接反応させながら測定を行う。

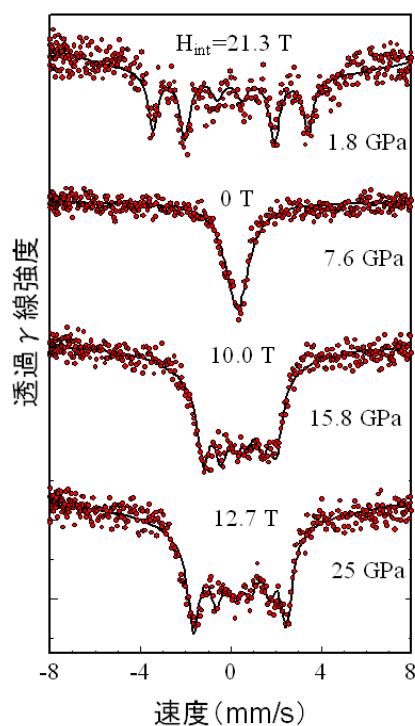


図 III.2.3.-(70) DAC による超高水素圧力下 GdFe<sub>2</sub> の放射光メスbauerースペクトル。

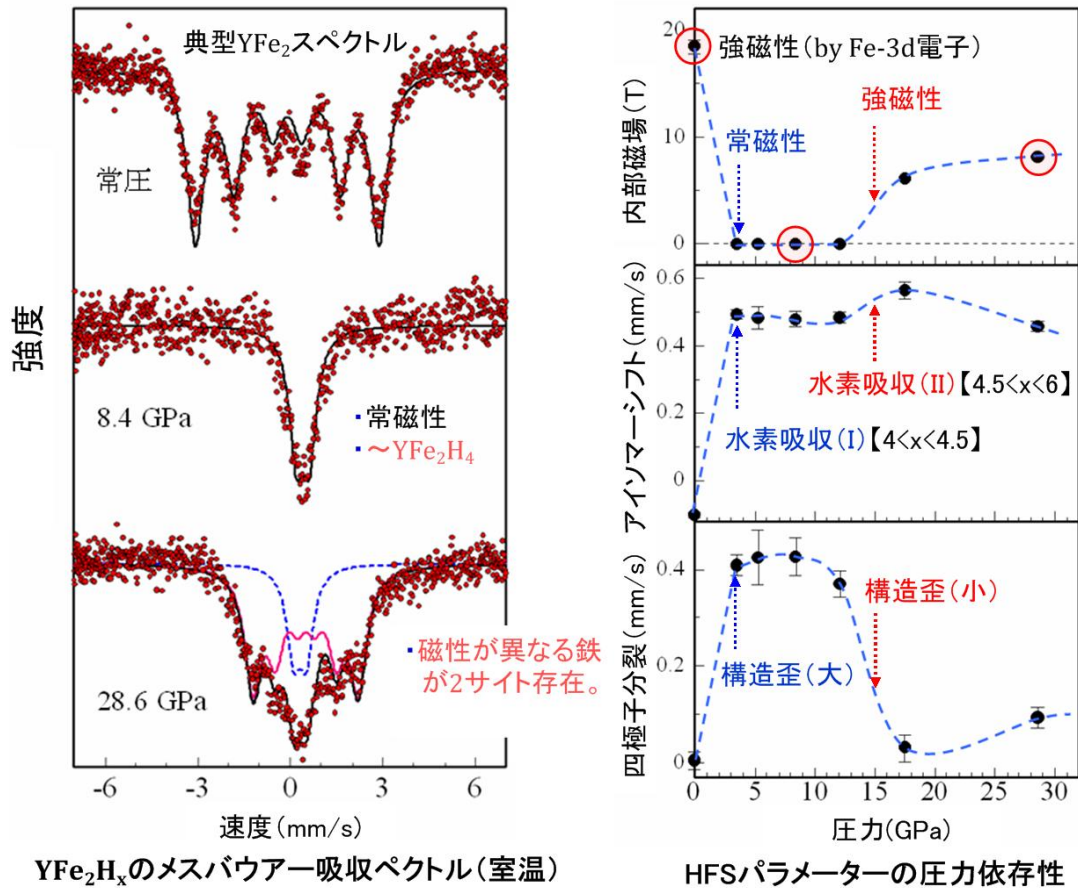
ら、非磁性化と磁気秩序が回復する圧力値で Fe-H 間の電子遷移による異性体シフトが +側へ大きく変化することが明らかにされ、これまで報告されてきた常圧の  $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  水素化物の異性体シフトとの比較から 2 回の磁気転移が起きる圧力値の水素吸収量は、 $x\sim 4.0$ 、 $x\sim 6.0$  程度になると見積もられた。本結果から、 $\text{GdFe}_2$  合金の高密度水素吸蔵現象は加圧に対して不連続な水素吸収と磁気転移を伴うものであることが判った (水素誘起逐次磁気転移)。常圧で得られたスペクトル形状との比較から、加圧時に進入する水素は、低圧力側(2~3 GPa) では侵入が容易な  $\text{R}_2\text{M}_2$  サイトに主として吸蔵されており、高圧力側 (~15GPa) では常圧時に侵入が困難な  $\text{R}_1\text{M}_3$ 、 $\text{R}_0\text{M}_4$  サイトに水素を吸蔵することで高密度水素吸蔵状態を実現していると結論された。

平成 22 年度は、引き続き高輝度光科学研究センターと共同で高圧下鉄水素化物の研究を進めた。レーザー加熱式ダイヤモンドアンビルセルによる高温高圧法により新たに合成した fcc 構造の鉄水素化物の放射光メスbauer分光を実施した。また、重水素置換を行った結晶構造の異なる水素化鉄の内部磁場の圧力依存性を調べた。平成 22 年度は、希土類金属水素化物の研究にも着手した。高圧水素環境を利用して、水素を高密度に吸収した  $\text{EuH}_x$  の新奇水素化物の合成に成功すると共に、その価数を異性体シフト値の評価により決定した (「2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究」参照)。その結果、Eu 水素化物の価数が結晶構造変化に併せて 2 価から 3 価へと相転移を起こすことを明らかにした(圧力誘起価数転移)。これらの結果を他の希土類水素化物の物性と比較検討した結果、9.7 GPa 以上の  $\text{EuH}_x$  の高圧相は、これまで見つかっていなかった Eu の高密度水素化物の  $\beta$  相であることが実証され、全ての希土類高密度水素化物が 3 価の面心立方構造をとるという一般則が確立された。

高圧水素下における希土類鉄水素化物の研究では、 $\text{GdFe}_2$  と同様の C15 ラーベス構造を有する  $\text{YFe}_2$  の測定を行い、データ解析で求めた異性体シフトを指標に利用して、28 GPa までの圧力範囲における水素吸収過程を調べた(図 III.2.3.-(71))。その結果、常圧では強磁性の  $\text{YFe}_2$  が  $\text{GdFe}_2$  の場合と同じように、約 3 GPa の加圧で  $x\sim 4$  まで水素を吸収して常磁性の安定な水素化物を形成し、更に 12 GPa まで加圧すると水素を再度吸収して  $x\sim 5.5$  まで高密度に水素を吸収した強磁性相へと変化することが分かった。また、水素誘起磁気転移が起きる圧力値において、四極子分裂の値にも跳びが観測されたことから、初期の水素吸収に際しては、結晶に歪構造が発生するのに対し、二度目の水素吸収では、歪んだ結晶状態が緩和されることが判った。本結果より、超高圧による逐次的な水素吸収による高密度水素化は、C15 構造の  $\text{RFe}_2$  水素吸蔵合金に共通の現象で、本物質系で発見された磁気転移は、水素吸収量に依存した結晶の歪構造 (電子バンド構造) の変化に起因した現象であると結論された。

平成 23 年度は研究の継続と実験データの追加収集と研究成果の取りまとめを行った。鉄水素化物研究では、異なる結晶構造 (hcp-FeH、dhcp-FeH、fcc-FeH) の FeH の超微細構造相互作用パラメータを決定すると共に、転移圧力が hcp-FeH、dhcp-FeH、fcc-FeH





図III.2.3.-(71) 超高水素圧力下  $YFe_2$  の放射光メスバウアースペクトル。

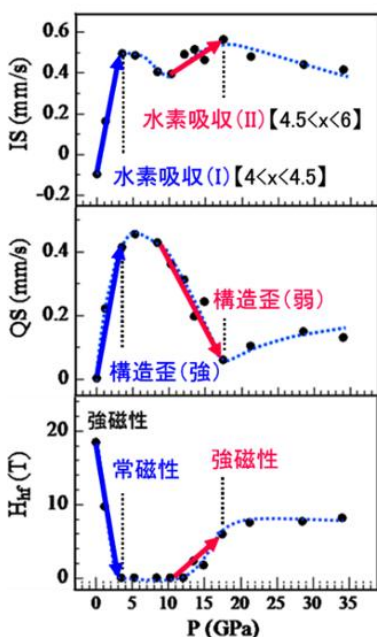
の順に低下するという第一原理計算による理論予測を実験的に検証することに成功した。異構造  $FeH$  の磁気転移は、これまで報告例が無い現象であり、 $3d$  遷移金属水素化物の遍歴電子磁性の基礎研究や水素化鉄の低温・常磁性相における新たな超伝導探索に向けた研究分野を拓いた。一連の研究で決定された水素化鉄の超微細構造相互作用パラメータは、 $Fe-H$  結合や結晶格子内の水素原子の配置を反映するため、鉄の水素脆性機構の解明に向けた研究の重要な情報になる。また、本実験では、超高圧下で鉄が水素化する際、鉄の  $s$  電子密度が減少し、異性体シフト(IS)が顕著な増加を示すという一般的な性質が確認された。この現象は、水素化反応が無い通常の加圧条件下での鉄系合金の IS 値が、加圧に対して単調に減少する性質とは対照的で、超高圧下鉄系合金の水素化反応の追跡指標に IS 値を利用できるという評価技術上の有用な知見が得られた。

希土類鉄金属水素化物の研究では、前年度に実験で明らかにした高圧水素下  $YFe_2$  合金の水素化反応過程と詳しい比較を行うために高圧水素下における  $GdFe_2$  の水素化反応過程を以前より測定点数を増やして調べた。その結果、 $GdFe_2$  の水素化反応過程も  $YFe_2$  と同様、水素吸収と磁性変化の不連続な圧力依存性を示すことが確認された。C15 構造の  $RFe_2$  ラーベス合金の高圧水素下メスバウアー分光で決定したパラメータから得

られた知見を図III.2.3.-(72)にまとめた。一方、実用材料の観点から考えると、高密度金属水素化物の合成に要する圧力値を下げるが大変重要である。本手法により、温度等の外的要因や構成原子の異なる試料の高密度水素化過程（2度目の水素吸収）追跡を行い、合成条件を最適化することにより、高性能な水素吸蔵合金の探索が可能になるものと期待される。

本研究では、DAC と放射光メスバウアー分光法を組み合わせた新しい評価技術を確認させ、従来法では不可能な超高压環境下金属の水素化反応の追跡と電子・磁気状態の「その場」観察を達成した。遷移金属、希土類や典型的水素吸蔵合金の水素化（体積膨張、電荷移動や原子配置）が宿主側原子の電子・磁気状態を調べることで水素-金属間の相互作用と物性との関連性が明らかされた。また、材料の水素吸収量に依存した新しいタイプの磁気相転移や価数転移が複数発見され、高容量水素吸蔵材料や新奇磁性材料の設計指針として、水素化量による金属の価数や磁性制御の可能性が指摘された。

### 超微細構造定数の圧力依存性



### 得られた知見

<b>アイソマーシフト (IS)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・数GPaの加圧で水素化物を形成。</li> <li>・約10 GPaで再度水素を吸収。</li> </ul>
<b>2段階の水素吸収で高容量化する。</b>
<b>四極子分裂 (QS)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・1回目の水素吸収で強い歪構造。</li> <li>・2回目の水素吸収で歪の緩和。</li> </ul>
<b>高密度水素吸収で結晶対称性が回復</b>
<b>内部磁場 (<math>H_{hf}</math>)</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>・1回目の水素吸収で<b>常磁性化</b>。</li> <li>・2回目の水素吸収で<b>強磁性化</b>。</li> </ul>
<b>水素誘起逐次磁気転移が発現する。</b>

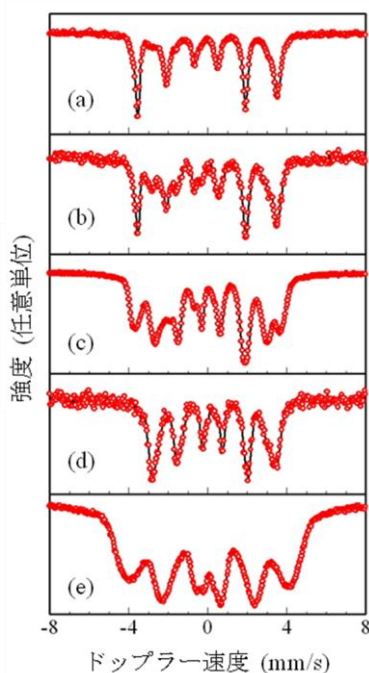
図III.2.3.-(72) 放射光メスバウアー分光による高圧下 RFe<sub>2</sub> の水素化現象の反応追跡。

#### 2.3.3.1.2 水素貯蔵材料における局所電子・振動状態の評価

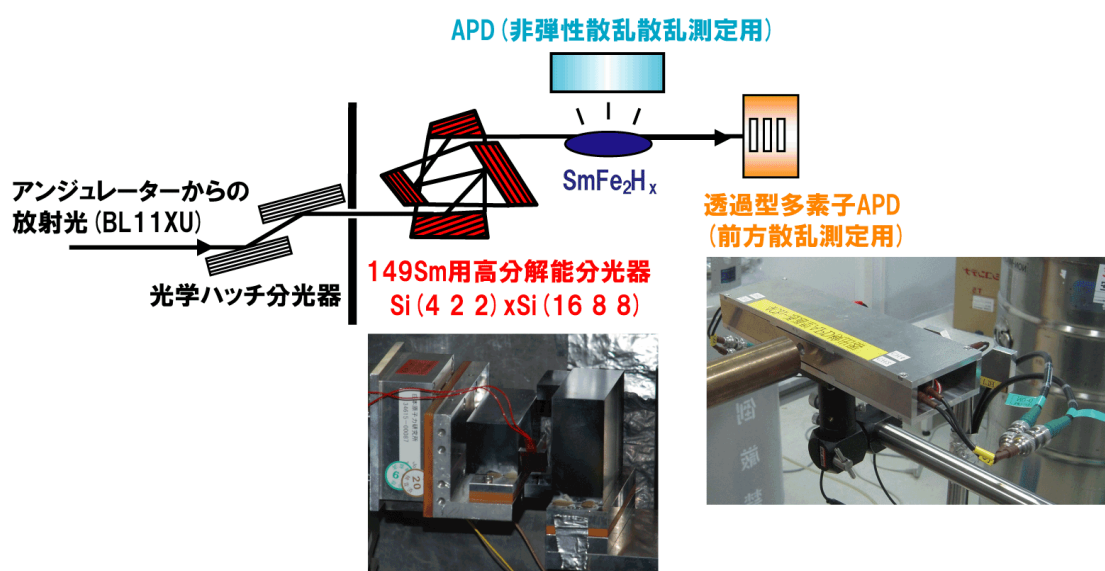
平成 20 年度は、金属水素化物の基礎物性を不定性なく調べるため、RFe<sub>2</sub> 合金の水素化物の単相試料の合成条件を産総研（金属系グループ）と共同で探索した。水素化条件を変えて作製した GdFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> の状態をオフラインメスバウアー分光で調べ、結果を製作法



にフィードバックさせ、 $RFe_2$ 合金の単相の水素化物が得られるまで繰り返し合成条件の最適化を行った。その結果、 $GdFe_2$ 合金の水素化過程で、水素吸蔵相と非吸蔵相が2相独立に共存することが観測され、水素化の進行に伴い、この比率が変化し、 $x \sim 3.0$ において単相の水素化物が得られることが分かった(図III.2.3.-(73))。得られた  $GdFe_2H_3$  単相試料の核共鳴非弾性測定では、母材の  $GdFe_2$  で観測された非弾性散乱スペクトルとの比較から、水素化により  $Gd-Fe$  原子間の結合に対応する振動モードが明瞭に減少することが明らかにされた。



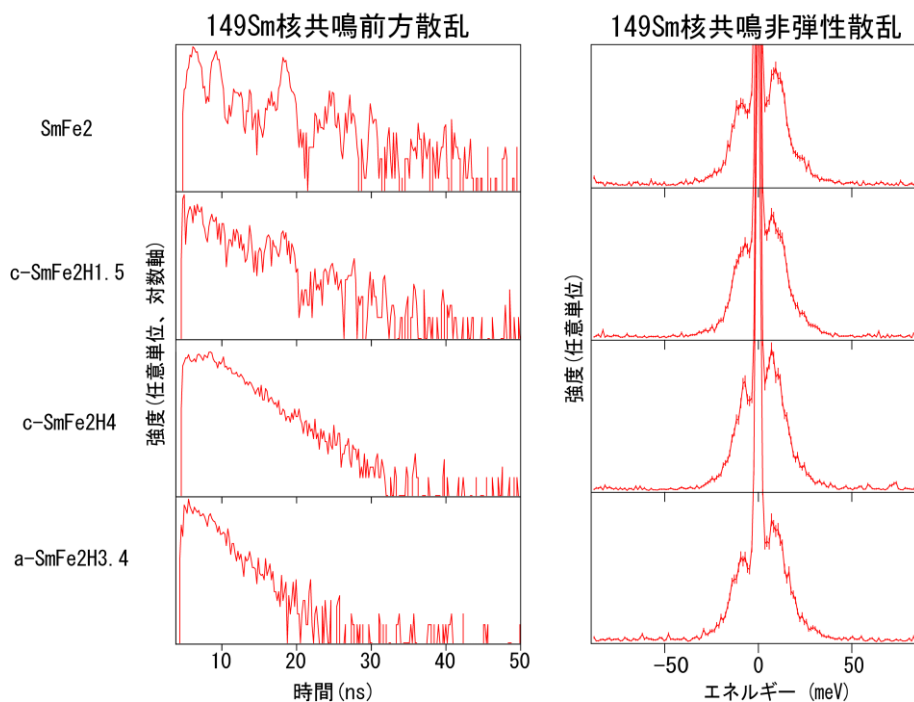
図III.2.3.-(73)  $GdFe_2H_x$  の  $^{57}Fe$  メスバウアー スペクトル。  $H/M=0.11$ (a),  $0.37$ (b),  $0.51$ (c),  $1.0$ (d)。現在の我々の育成法では、 $x=3.0$  ( $H/M=1.0$ )の場合に単相の水素化物が得られる。(a)-(c)は水素化・非水素化物の混合状態、なお、(e)は水素誘起アモルファス化した状態のスペクトルである。



図III.2.3.-(74)  $^{149}Sm$  の核共鳴前方散乱、非弾性散乱の実験光学系。本実験で使用する高分解能分光器は、 $^{149}Sm$  核共鳴エネルギー (22.5 keV) の X 線を約 3 meV のエネルギー分解能で放射光から分光できる。

RFe<sub>2</sub>合金水素化物の鉄元素に注目した測定に加えて、希土類元素側の測定を可能にする核共鳴散乱用高分解能分光器を製作した。本分光器と核共鳴散乱信号を高効率計測可能な透過型及び非弾性散乱測定用の多素子 APD 検出器を併用した光学系を利用して、SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 中の Sm 原子の核共鳴前方散乱と核共鳴非弾性散乱の測定を試みた。本手法は、<sup>149</sup>Sm 核の励起準位のエネルギー幅  $\Gamma_0$ (~62neV)の分解能での測定を可能にするため、放射性同位元素による従来法と比較して超微細構造相互作用パラメータを高精度で決定できる (図III.2.3.-(74))。最初の実験では、水素化条件の異なる結晶の c-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>と水素誘起アモルファス化した a-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>を室温で測定した。その結果、母材の SmFe<sub>2</sub>が結晶状態で水素を吸蔵する場合、Sm 原子の振動状態には大きな変化が観測されなかったが、内部磁場強度が水素化の効果で低下することが観測された。一方、水素誘起アモルファス化した a-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>では、Sm 原子の格子振動状態がソフト化すると共に、内部磁場強度が広い幅を持って不均一に分布することが分かった (図 III.2.3.-(75))。ここで、a-SmFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub>において観測された格子振動のソフト化は、試料中の Sm 原子が Fe 原子と同様に水素誘起アモルファス化が起きた際、ナノ粒子化したことを示唆している。

放射光メスbauer分光により合金の水素化・脱水素化反応過程で生じる構造及び物



図III.2.3.-(75) SmFe<sub>2</sub> およびその水素化物の核共鳴前方散乱と非弾性散乱スペクトル非水素化物の核共鳴前方散乱スペクトルには、Sm 元素が担う磁性を反映する振動構造が現れている。水素化に伴い、その振動構造の周期が大きくなり、磁性が弱くなっていることが分かる。また、非晶質では核準位の寿命より速く強度が低下しており、磁気構造に不均一な分布が発生していると示唆される。フォノンの状態を表す非弾性散乱のスペクトルにおいては、合金の構造の変化を反映した変化が観測されている。

性変化を“その場”分析・評価を行うことを目的とし、SPring-8のBL11XUに設置する水素ガス導入・排出システムの仕様を決定した。更に、希土類メスバウアー核種の吸収スペクトル測定を可能にする核共鳴アナライザー用の精密トランスデューサーの整備を進めた。これらの装置により、金属の高圧水素ガス中での水素化反応過程で生じる電子・格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象を「その場」観測できる様にした。

平成 21 から平成 22 年度は、典型水素貯蔵合金である  $RFe_2H_x$  ( $R: Gd, Sm...$ ) ラーベス合金を対象として、構成元素別に電子・振動状態を調べることで、各構成元素との結合状態や構造安定性に対する水素化効果の基礎物性的な知見を得る研究を進めた。本実験では、 $SmFe_2$  水素化物の局所電子状態の測定を試みた。C15 構造を保持した単相の三水素化物  $SmFe_2H_3$  を測定し、 $^{149}Sm$ 、 $^{57}Fe$  をプローブとしたオンラインおよびオフラインメスバウアー測定を行った。その結果、20 K における Sm の局所磁性は水素化に伴い増大し、Sm 単体金属に近い値になるが、逆に Fe の局所磁性は平均的には低下することが分かった(図 III.2.3.-(76))。これら現象の起源として、 $GdFe_2$  水素化物の場合と同様、水素化による格子膨張効果で Sm-Fe 間の磁気相互作用が低下したことが原因であると推論された。

水素吸蔵合金で金属原子と水素間の相互作用変化と物性への影響の詳細を知るには、より現実的な水素ガス雰囲気下における水素化反応過程において合金を構成する個別金属原子の電子・格子振動状態を調べることが有効である。このため、合金の水素化・脱水素化反応過程で生じる構造変化を放射光メスバウアー分光により「その場」観察・評価を行うことを目的に、SPring-8のBL11XUにガス導入・排出システムを導入した。これに併せて、放射光実験用の小型の金属水素化反応電気炉の製作および金属水素化反応の試験実験を進めた。上記の装置を利用すれば、水素ガス圧 10 気圧未満での金属の水素化反応過程での電子・格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象等を同時に

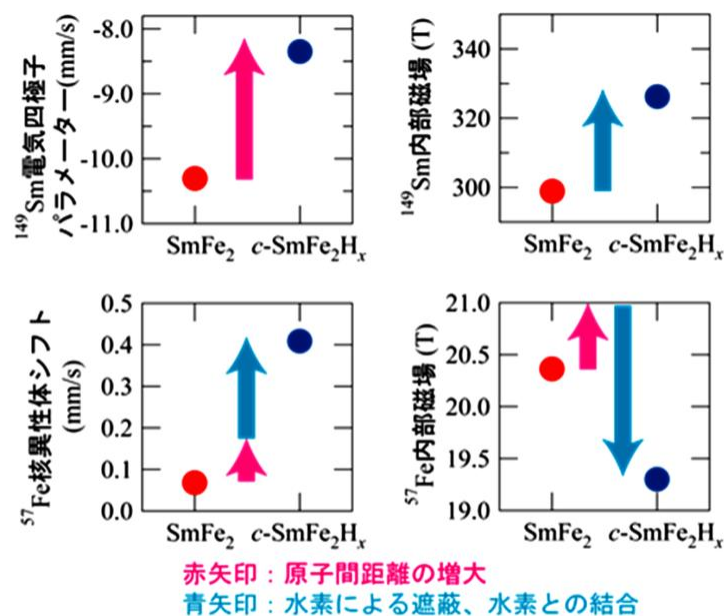


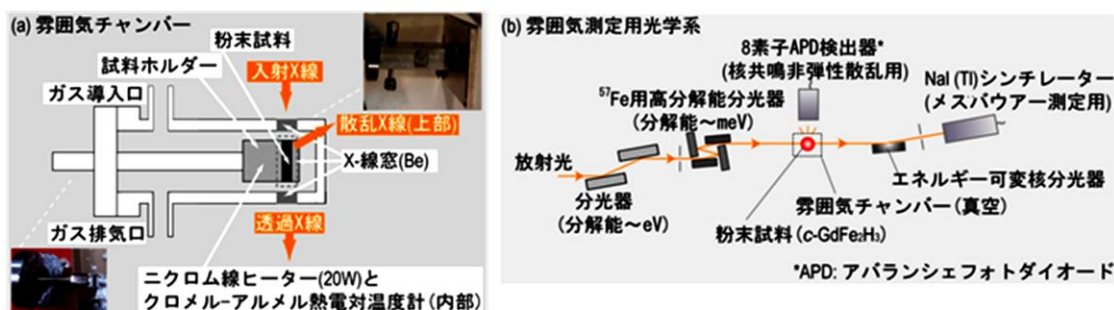
図 III.2.3.-(76)  $SmFe_2$  と  $c-SmFe_2H_x$  の 20 K におけるメスバウアーパラメーター。

評価・分析できるため、水素吸蔵合金の水素化初期過程における構造の不安定性や材料劣化過程の研究への有効利用が期待される。

平成23年度は、金属の水素化・脱水素化反応で生じる構造変化を放射光メスバウアー分光で「その場」分析・評価可能な実験手法を確立することを目的として、SPring-8のJAEA専用ビームライン(BL11XU)に既設の水素ガス導入装置と放射光実験用小型金属水素化反応電気炉を利用した計測装置を開発すると共に最初の利用実験を実施した。本装置は、水素ガス圧10気圧未満の環境における金属水素化反応に伴い生じる電子、格子振動状態、磁性、結晶構造変化や微粉化現象を同時に評価できるものである。(図III.2.3.-(77))。

c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub>の真空での温度依存性を調べた実験では、放射光メスバウアー分光からは、脱水素過程においてIS値の減少と鉄の磁気モーメントの増加が観測され、同時測定した核共鳴非弾性散乱スペクトルからは、Fe-Gd間の結合モードに対応したフォノンピーク(±25meV)がエンハンスされることが観測された。これらの結果は、前述のc-SmFe<sub>2</sub>H<sub>3</sub>水素化物の実験結果(水素化によるSm-Fe間相互作用の低下)の逆過程に対応しており、水素の(吸収/放出)で、Fe-Gd結合や磁気相互作用が(減少/増加)することが分かった(図III.2.3.-(78))。

一方、実材料の開発において問題となる水素吸蔵合金の劣化では、水素の吸収放出に伴う相互作用の形態が顕著に変化すると予想される。このため、材料の環境(温度等)を変化させて水素を吸収/放出させた場合の合金中の個別原子の相互作用を探れば、水素誘起アモルファス化のような、合金の劣化要因とその作用機構解明や有効な劣化防止策の開発にも繋がると期待される。



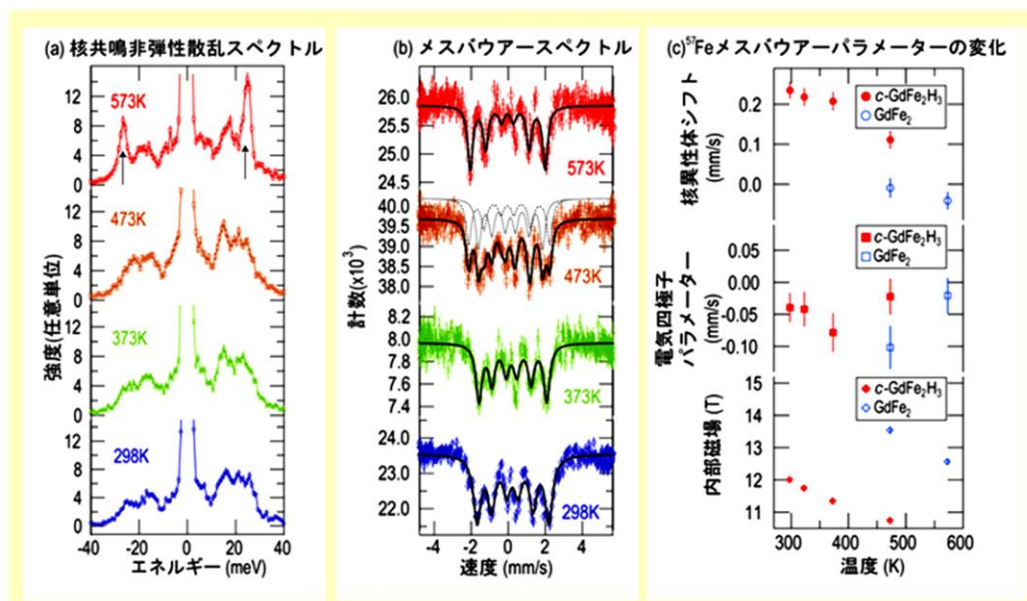
図III.2.3.-(77) 水素ガス雰囲気下圧力・温度チャンバーの詳細図(a)と BL11XU に構築した水素ガス雰囲気下核共鳴散乱測定光学系の図(b)。

本研究開発項目で得られた主な成果を以下にまとめる。

「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」では目標の一つとして「超先端的評価手法の確立」が挙げられている。本研究では、超高压下における金属水素化物の形成過程の追跡や物性評価に有用な“超先端的評価技術”として、DACを用いた先端放射光メスバウアー分析技術を確立させた。本手法では、“DACの加圧限界までの測定が可能”であり、未踏の超高压水素下における金属水素化反応の追跡とそれに伴う電子・磁気状態変化を調べることができる。応用研究では、遷移金属、希土類や典型的な水素吸蔵合金の水素化



(体積膨張、電荷移動や原子配置)が宿主側の原子の電子・磁気状態に与える物性変化の評価や高密度水素吸蔵現象の反応追跡を行い、金属-水素間相互作用と水素吸収量増加に伴う新奇な磁気相転移、価数転移を多数発見し、その成果の一部は、プレス発表、各種新聞等でも報道された。超高压合成法による高容量水素吸蔵材料や新奇磁性材料の材料開発においては、水素化量による金属の価数制御や高容量水素吸蔵物質合成の“最適条件の探査”と物性変化の「その場」観察が重要だが、本開発手法は、その強力な評価・解析ツールとして利用できる。



図III.2.3.-(78) c-GdFe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> の真空下昇温における放射光メスバウアースペクトル。573 K の核共鳴非弾性スペクトルにある矢印は Gd-Fe 結合モードに対応するピークを示す。

### 2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究

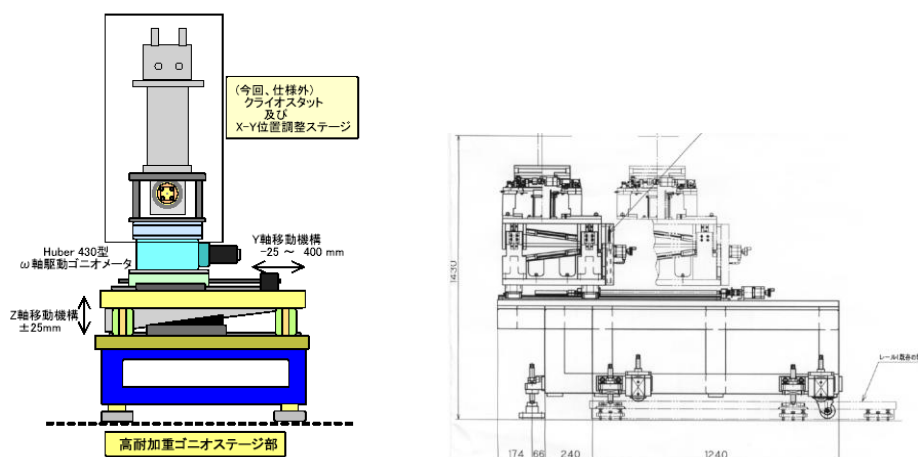
(高輝度光科学研究センター)

#### 2.3.3.2.1 高耐加重型ゴニオステージの製作

水素貯蔵物質(金属水素化物を主に研究対象とする)の高圧構造物性研究においては、高密度水素と金属、及び金属水素化物の結晶構造と物性の圧力応答(磁性、電気伝導等)に関して敏感な低温領域での実験研究を行うことが興味深い。平成 19 年度は、SPring-8 の高圧構造物性ステーションである BL10XU における高圧・低温 X 線回折(XRD)実験を実施していくための、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)収納型クライオスタットを搭載するためのゴニオメータ・自動ステージの製作(平成 20 年 3 月納入、図III.2.3.-(79)参照)を行った。搭載予定のクライオスタットは自重約 150 kg を有しており、搭載用の天板 30 cm 平方とするものである。試料となる金属水素化物に対して数十 GPa (1 GPa≒1 万気圧)を印加させる場合 DAC 内の試料サイズが 50 ミクロン以下となるため、DAC 試

料を放射光 X 線光軸(水平方向、高さ 1430 mm)に一致させるために、同ステージは Y-Z 軸(水平-垂直方向)移動に対してミクロンオーダーの位置調整精度を要求仕様とした。特に Z 軸に関しては、精密且つ剛性の高い傾斜スライド式駆動機構を採用し、この精度と高耐荷重能力(300kg 重)を実現した。また試料である DAC を収納したクライオスタットごとと揺動して、均質で高精度な X 線回折像を計測するための回転ステージを装備した。

なお、BL10XU 実験ハッチ内に配備するために、既存の複合高圧実験装置(レーザー加熱式ブリルアン散乱-X 線回折同時測定装置、共に 1 m<sup>3</sup>・自重数百 kg 重以上の規模を有する実験装置)との装・脱着を容易且つ高再現性を確保するための移動機能を施した。搭載したクライオスタットは、到達温度 4 K、メンブレン機構を有した外部圧力調整型 DAC を収納、X 線回折測定及び放射光核共鳴散乱等の分光測定に利用した。

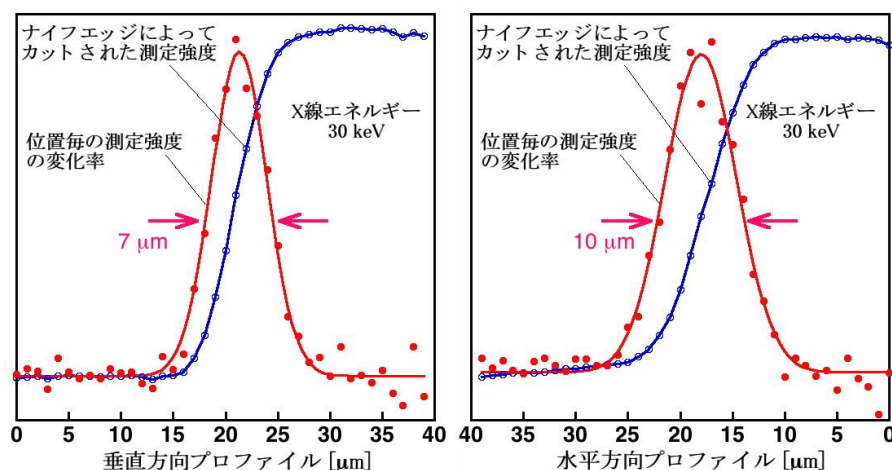


図III.2.3.-(79) 高耐荷重ゴニオステージの概念図(左)と設計図(右)。

### 2.3.3.2.2 屈折レンズ式 X 線集光光学系及び X 線コリメーターの開発

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた超高压実験では試料サイズが数十 μm 程度となるため、高密度・大強度 X 線の利用が不可欠であった。超高压下での放射光 X 線回折(BL10XU)またはメスbauer一分光(或は核共鳴散乱、BL09XU 又は BL11XU)を行う際の高密度 X 線ビームを発生させるために、光硬化性樹脂製一積層型 X 線屈折レンズを使用した集光光学系を開発した。

平成 19 年度は既に BL10XU に装備されている積層型 X 線屈折レンズ(XCRL)集光システムを利用して、今後の導入に向けた技術検討を実施した。XCRL は凹型放物面形状をした単体のレンズを多数枚直列に並べて屈折率を調整する機能(焦点距離と X 線波長に応じて調整する)を持ち、非常に屈折率の低い X 線に対する光学素子として実現され、先端科学技術的に見てもユニークなものであった。BL10XU に装備された同システムは二種類の放物面型 X 線屈折レンズを直線的に配置したもので、前段の 2 mmφ 口径のグラッシーカーボン(GC)製レンズによって X 線ビームを平行化し、後段の 150



図III.2.3.-(80) BL10XUのCRL-X線集光光学システムを用いて得られた試料位置でのビーム形状。

$\mu\text{m}\phi$  口径の熱硬化性樹脂(SU8)製の精密レンズによって集光する原理を持つ。SU8 レンズは LIGA 法による微細加工技術によって整形されたもので、ドイツの ANKA 社から導入された。また、GC レンズはそれ単独でも  $100\mu\text{m}$  径程度の集光が可能で、同程度のサイズの試料(発生圧力が数 GPa 程度)からの強い回折線シグナルを測定する実験に使用した。

平成 19 年度の検討において我々は、図III.2.3.-(80)に示すような半値幅  $7\mu\text{m}$ (垂直方向) $\times 10\mu\text{m}$ (水平方向)をビーム径とする X 線ビームの形成に成功し、そのひとつの性能を示す例として 27 GPa まで加圧された  $50\mu\text{m}$  径の高圧試料室内の金属水素化物試料と固体水素媒体が明瞭に分離された X 線回折像を取得することができた。

平成 20 年度においては、実際に金属水素化物に対する放射光 X 線回折(BL10XU)またはメスバウアー分光(或は核共鳴散乱, BL09XU 又は BL11XU)測定実験で使用するため、専用の光硬化性樹脂製一積層型 X 線屈折レンズ(XCRL)を設計・導入した(同開発項目実施の原子力機構との共同開発)。本 XCRL はフォトリソに利用される SU8 光硬化性樹脂を材料として、放射光を利用した大深度超微細加工技術(LIGA 法)によって整形されるもので、ドイツのカールスルーエ放射光研究所 ANKA 社から購入・取得したものである。XCRL の仕様は、平成 19 年度の技術検討の結果に基づき仕様決定された。放射光を利用した高水素雰囲気下における水素吸蔵物質や高密度状態金属水素化物の高圧その場観察実験が実施するために、水素吸蔵物質の X 線回折およびメスバウアー分光測定で使用する X 線エネルギー、焦点距離及び開口径に適したレンズ配列を計算した設計となった。

実験室の X 線発生装置に比べ放射光施設で利用できる X 線は、高輝度・高指向性な X 線であり、より小さいサイズの試料から、精密な回折データを取得することができることが特徴である。本件での XCRL を用いた X 線光学系の開発によって、

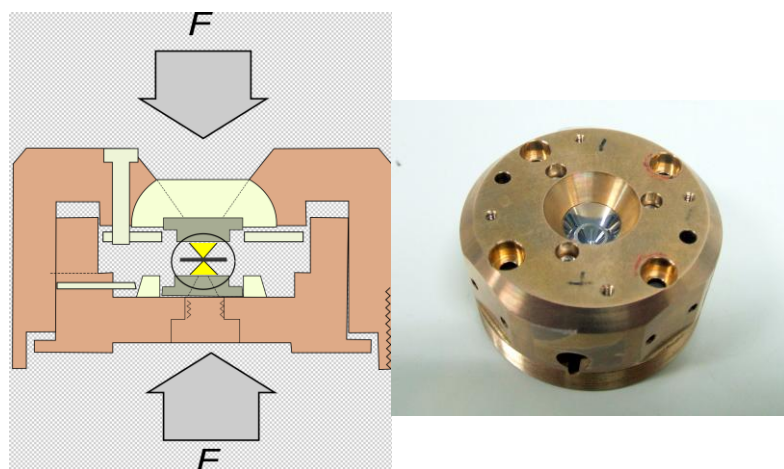


10  $\mu\text{m}$  程度までの微小サイズ試料から、高精度・高分解能の回折強度データや分光データが短時間で取得する技術が確立された。さらに、集光された 10  $\mu\text{m}$  の微小 X 線ビームにより、金属水素化物試料への X 線照射位置が自由に選択できるという別の利点もある。微小ビームによってもたらされる X 線照射位置の自由度の高さは、水素吸蔵量が不均一な試料や微小な単結晶などからのデータを収集する場合にも非常に有効に活用される。以上、放射光を利用した水素吸蔵物質の構造物性・電子物性研究を展開するための基盤測定技術として、金属水素化物の高圧実験研究が加速させることができた。

### 2.3.3.2.3 多重極限・複合物性測定用 DAC の開発

金属水素化物に対して多重極限・複合物性測定が可能なクライオスタット搭載用ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を新たに開発し、研究の精密化・効率化を実現した。平成 19 及び 20 年度の検討結果から、新たにレーザー加熱アニール試料調整法に対応する形状であること、及び原子力機構や大阪大学(「2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高压環境下の電氣的・磁氣的研究」実施機関)に整備されている水素液化充填装置に装着可能な形状とすることを仕様追加した。平成 21 年度においては、DAC に関して、低温高压 X 線回折実験及びメスバウアー分光測定で使用するために必要な開口角を確保し、BeCu 合金をボディー素材とすること、クライオスタットに装着するためのガス駆動式圧力制御(メンブレン駆動機構)を採用し且つレーザー加熱アニール試料合成法に対応するために対称型形状( $\phi 48\text{ mm} \times$ 高さ 30 mm の円筒形状)とすること、原子力機構や大阪大学に整備されている水素液化充填装置に装着可能な形状とすることを確定仕様として作製した(図Ⅲ.2.3.-(81)参照)。本 DAC は 3 台製作され、平成 21 年度より 2.3.5.1 の実験でも使用された。

本 DAC は、試料への圧力印加実験だけでなく、合成した水素化物の保管や状態維持にも使用するため、このような研究の進捗に伴う追加導入が必要であった。また同時に、



図Ⅲ.2.3.-(81) 新規に作製した多重極限・複合物性測定用 DAC(内 1 台を撮影)。

本 DAC を「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」で開発・製作されたクライオスタット(平成 19 年度分)に搭載することを考慮したアタッチメントとして、DAC に直接装着する形式の熱電対とその配線部品等も作製・導入した。さらに水素液化充填装置への装着時に必要なアダプターも作製・導入した。本 DAC は、試料への圧力印加実験だけでなく、合成した水素化物の保管や状態維持にも使用するため、研究の進捗に伴う追加導入が必要であるため、平成 22 年度にはさらに 1 台を追加作製し、よって委託期間内に計 4 台の導入を行った。

平成 22 年度においては、同 DAC を用いた金属水素化物に関する高圧力下でのその場電気抵抗測定用の試料作製に必要な、極微小電極溶接システム (スポットウェルダ) の製作を行った。図 III.2.3.-(82) に示すように、導入したスポットウェルダは溶接電源であるパルス電圧発生部と、試料操作に関わる実体顕微鏡及びマイクロマニピュレータから構成される。導入後の調整として、電圧とパルス長を鉄試料に対して最適化を行い、微小試料に対して 4 本独立の電極を溶着することに成功した。

高圧力技術は、物質合成や新物質探索、物性測定の一手法として利用できる技術であり、物質の多様性を明らかにできるなど物性研究において重要な役割を担う実験手段となる。例えば、圧力実験では元素置換による新物質探索において生じる格子欠陥や不純物効果などの副次的効果を排除でき、体積をパラメータとして物理量の変化を調べることができるという特徴がある。新規開発設計した DAC を用いた高圧発生技術・電気抵抗測定技術と低温技術、2.3.3.2.1 および 2.3.3.2.2 で開発された要素技術を組み合わせることにより、高圧下でより精密な物性測定が可能となるシステムが構築された。本測定システムの汎用性の高さすれば、2.3.3.2.5 に示すような GPa 領域の多重極限環境における高密度水素化物や高水素雰囲気下での水素吸蔵物質についての物性研究だけではなく、燃料電池で実用化される MPa 領域や常圧/高温・低温領域での基礎評価のその場測定に

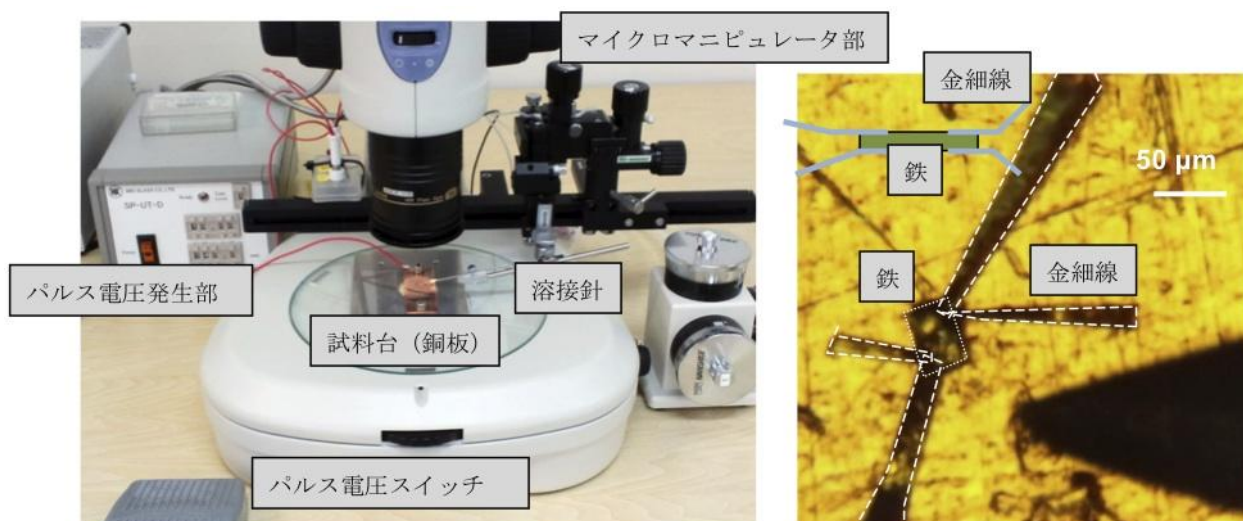


図 III.2.3.-(82) スポットウェルダー全景、右：溶接後の試料及び電極。右下は溶接針のシルエット。

においても非常に有効に活用・展開でき、物質設計を支援する有益な情報の提供が可能になることが期待される。

#### 2.3.3.2.4 金属水素化物の磁性研究或いは高圧分光測定法及びX線回折測定法の海外調査

海外の先端的・競合的な金属水素化物の磁性研究或いは放射光を利用した高圧分光測定法及びX線回折測定に関する情報調査のため、必要な国際会議への出席、及び海外研究施設の訪問を実施した。平成 20 年度は、(財)高輝度光科学研究センターが主体で実施した研究成果の発表として、MH2008 国際会議(6 月、アイスランド、レイキャビック市)に参加し 2 件の研究発表を行い、また日本国内で開催された国際会議として、第 21 回国際結晶学連合(IUCr、8 月、大阪)に参加し 1 件の研究発表を行った。特に IUCr においては、高圧下における金属水素化物や水素化合物に関して、X 線回折だけでなく、近赤外吸収分光や電気伝導測定、中性子回折など様々な手法による世界的・精力的な実験的研究の展開と、多面的に物性研究を実施する必要性が認識された。多重極限環境下におけるその場 X 線観察システムを利用した水素貯蔵材料の結晶構造や電子構造測定に向けた情報を取得した。

平成 21 年度は、高圧力科学に関する国際会議(International Conference on High Pressure Science and Technology: AIRAPT (8 月、東京))において 1 件の口頭発表、欧州での高圧力物質科学に関する国際会議(4<sup>th</sup> European High Pressure Research Group meeting (9 月、フランス、パリ市))に参加し 2 件の研究発表とそれに関連したエジンバラ大学高圧研究センター(英国)の訪問を行った。なお海外への調査ではないが、NEDO の後援による日本原子力研究開発機構が主催した国際ワークショップ(5<sup>th</sup> JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research –Material Science on Metal Hydride-) に参加して 2 件の研究発表を行った。これら海外調査において、遷移金属水素化物の磁気的性質と電子構造における水素の役割に関して議論を行った。また水素化物に関する研究の動向としては、特に高圧研究では、実験的手法のみならず、例えば超伝導発現予測がされるなど、第一原理計算による理論的手法も展開されており、水素化物の物性発現の解明や水素吸蔵メカニズムを理解する上で、実験と理論の共同研究が重要となると認識された。

平成 22 年度は、高圧科学のゴードン学術会議 (GRC : 6 月、米国) での 1 件の研究発表とそれに関連したハーバード大学への訪問、金属水素化物に関する国際会議 (MH2010 : 7 月、モスクワ) において 1 件の研究発表、欧州での高圧力物質科学に関する国際会議(European High Pressure Research Group meeting 2010 : 7 月、ウプサラ/スウェーデン)に参加し 1 件の研究発表と関連したヘルシンキ工科大学への訪問、カリフォルニア大学物質科学研究所で行われた国際会議 (Kick-off conference on Pressure-effect : 8 月、サンタバーバラ、米国) に参加し 1 件の研究発表、とそれに関連したワシントン州立大学への訪問・調査を行った。遷移金属水素化物の結晶構造と磁性、水素吸蔵量に関する有用な情報を得ることができ、金属と水素の相互作用を構造物性と電子物性の両面から明らかにすることの重要性を認識した。また、各訪問先研究機関での高密度水素媒体の

取り扱い技術や高圧下でのその場物性測定技術に関する情報を得て、本受託研究遂行に応用可能か検討する事が出来た。

平成 23 年度は、米国での極限条件下での物質科学に関する国際会議(Study of Matters under Extreme Conditions (SMEC) 2011 : 3-4 月、マイアミ)に参加して 2 件の研究発表を行い、同 8 月には第 22 回国際結晶学連合(IUCr : マドリード、スペイン)に参加し 1 件の研究発表を行った。SMEC においては、金属水素化物に関する特別セッションが企画され、成果発表を行って討論した。また、IUCr では、高圧水素化物を研究する海外の専門家との議論を通じて、高圧力下での金属水素化物の吸蔵水素量の推定方法に関するデータの解釈や実験技術の有益な情報を収集することができた。

本海外動向調査では、高密度金属水素化物に関連する幅広い研究分野でのグローバルな研究者との学術的・技術的な議論や交流を通じて、成果研究の公開とともに、技術的課題の解決や新たな情報の発見・蓄積を図ることができた。本受託研究・開発を推進・展開する上で具体的な目標設定と測定技術構築に対して非常に有益かつ効果的であった。

#### 2.3.3.2.5 精密 X 線回折法による水素化物の結晶構造の研究

2.3.3.2.1 から 2.3.3.2.3 で行った実験装置・手法を用いて、それらと平行して金属水素化物に関する精密構造解析の実施と、開発項目「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」にて原子力機構が実施している高圧下での磁気構造解析について共同或いは相補利用的な研究を行った。研究対象物質は、純鉄及び鉄原子を含む合金から出発する水素貯蔵物質( $\text{FeH}_x$ 、 $\text{RFe}_2\text{H}_x$ ,  $\text{R}=\text{Gd}, \text{Y}, \dots$ )、及び超高圧力によって初めて実現される金属水素化物(難水素化金属)とした。これらに対して放射光高圧 X 線回折構造解析による骨格金属原子の格子内配列の精密観測を行うことによって、 $\text{FeH}_x$ 、 $\text{RFe}_2\text{H}_x$  の局所的な電子状態ならびに振動状態との相関、およびこれらの状態が水素貯蔵に及ぼす影響、難水素化金属と通常水素化金属の構造・物性の相違性に関する知見を得ることを目標とした。以下、物質科学的視点に立ち、高性能材料に関する要素技術の開発および評価測定手法の確立を念頭において取り組んできた金属-水素システムおよび金属水素化物の物性研究内容・成果をまとめ、最後に材料開発への提言を記述する。

金属水素化物 Fe-H 系に関して既に(平成 19 年度、委託業務開始以前)室温下での約 80 GPa までの高圧 X 線回折実験を実施しており、体積圧縮曲線等のデータから 2 段階の圧縮異常或は同系構造相転移の存在やその転移圧についての知見を得ている(Hirao et al., 2004)。またこの同系構造相転移に関しては競合する研究者による分光実験(核共鳴散乱)から、磁性に強く関わる現象であることが指摘されたが(Mao et al., 2004)、彼らが行った実験及び解析法ではその磁性状態まで定量的な説明に至らなかった。平成 19 年度においては、我々は、この Fe-H 系の高圧構造物性の総合的解明へと発展させて行くために、「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」研究課題実施班と協力して精度が良く情報量の多い放射光高圧分光測定実験を行い、放射光高圧分光測定のための DAC を準備するとともに、赤外線レーザー照射

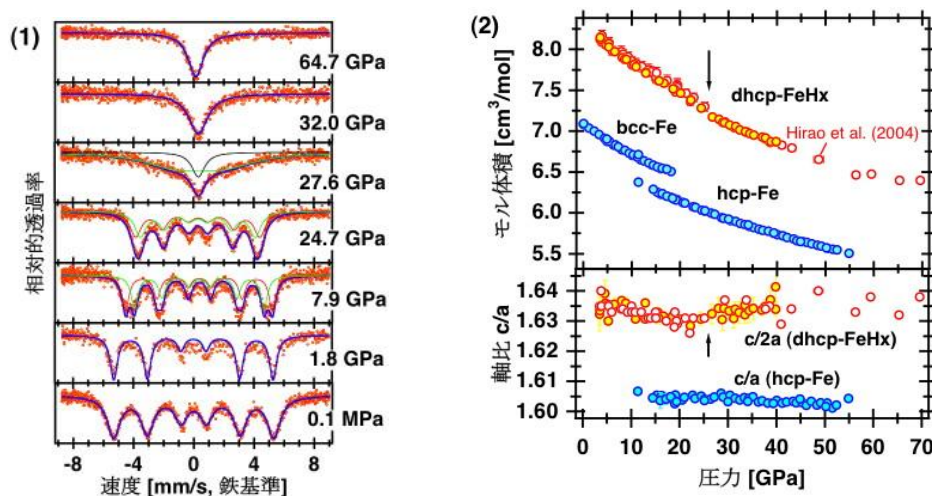


によって鉄水素化物の結晶内歪みや積層不整を緩和するための試料アニールの試験実験を行った。また、2.3.3.2.2 で開発した X 線集光光学系を用いることによって今まで得られなかった精密結晶構造解析を実施するのに十分な詳細な X 線回折プロファイルの取得に成功した。構築されたシステムを利用することにより、燃料電池材料のような粉末材料について、高圧力領域での高温または低温で精密な結晶構造や相転移、化学反応、材料合成プロセスをその場観察で調べ、粉末材料の構造を精密化することにより、材料の構造と物性の関係に基づいて、材料の開発や使用条件を最適化するなどの評価測定に活用することが可能となった。

平成 20 年度においては、メスバウアー分光と X 線回折による高圧下での Fe-H 系の磁性と構造相関、及び水素化に関わる相平衡の研究、高圧下で生成される  $\text{PtH}_x$  の構造解析、その他に H イオンの基本特性を知るために LiH 結晶の圧縮特性の研究等を実施した。

・高圧下での Fe-H 系の磁性と構造相関

Fe-H 系については、過去に室温下での約 80 GPa までの高圧 X 線回折実験が実施されており、3.5 GPa において bcc 構造の Fe に水素が侵入し dhcp 構造の金属水素化物  $\text{FeH}_x(x \sim 1)$  へ相変態し、体積圧縮曲線の観察から高圧下での異常、或は同系構造相転移の存在を示す結果が得られていた(Hirao et al., 2004)。また、他の研究グループは分光実験(核共鳴前方散乱法)により圧縮異常領域での磁性変化を観測していた(Mao et al., 2004)が、その測定精度及び解析ではその磁性状態の十分な説明がなされていなかった。原子力機構グループと協力し、この dhcp- $\text{FeH}_x(x \sim 1)$  に対して、より精度が良く情報量の多い放射光メスバウアー分光測定を行った。その結果、圧力 27 GPa 付近での強磁性-常磁性転移及び磁気モーメントの消失を見出し、X 線回折実験で観測されていた圧縮異常が磁性転移に強く関連していることが直接的に示された(図Ⅲ.2.3.-(83))とともに、dhcp- $\text{FeH}_x$  の体積膨張と磁性の関連を水素原子侵入効果と磁気体積効果から議論することが可能となった。



図Ⅲ.2.3.-(83) 高圧下での dhcp- $\text{FeH}_x$  のメスバウアーспекトルの変化(1)と圧縮曲線との対応(2)。

また、SPring-8 への一般研究課題申請を行って BL10XU おける低温・高圧 X 線回折実験のビームタイムを獲得し、高密度水素中での Fe の水素化とその相平衡関係の観察実験を行った (図 III.2.3.-(84))。これまで  $\text{FeH}_x$  に関して数百度に及ぶ高温領域における相平衡状態の研究は行われているが、特に低温領域での研究報告は全く存在しない。本実験の結果、室温において 3.5 GPa で水素化する Fe は、低温下(180 K 以下)での加圧では水素化しないまま 20 GPa 付近において hcp 構造へ結晶構造相転移する(図 III.2.3.-(84)中の経路 C)こと、室温に戻した後脱圧中、13 GPa 付近で水素化する(図 III.2.3.-(84)中の経路 D)ことを新たに見出した。ここで得られた鉄水素化物は、従来理論でのみ予想されていた hcp 構造をとる  $\text{FeH}_x$  であり、この研究によりその存在が初めて実験的に実証することができた。そのモル体積は dhcp- $\text{FeH}_x$  に匹敵し、その体積膨張から水素原子(或いはプロトン)が八面体サイトを占有する組成  $x \sim 1$  の水素化物であると考えられた。以降、実験的に初めて合成に成功した hcp- $\text{FeH}_x$  についても高圧下での構造状態の観察と磁性状態の測定を実施し、高密度状態における Fe と格子間水素との相互作用、電子・磁気状態との構造相関の解明へと進展させることが可能となった。

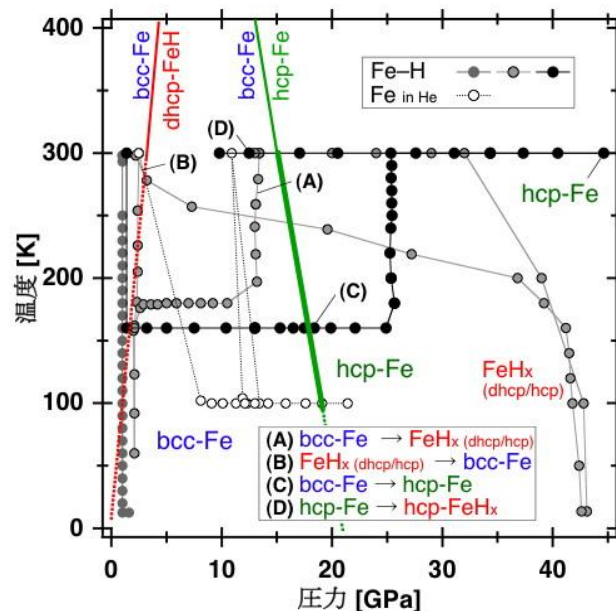


図 III.2.3.-(84)  $\text{FeH}_x$  の低温高圧領域における相状態図。実験で行った温度・圧力履歴を示す。

・ 高圧下で生成される  $\text{PtH}_x$  の構造解析

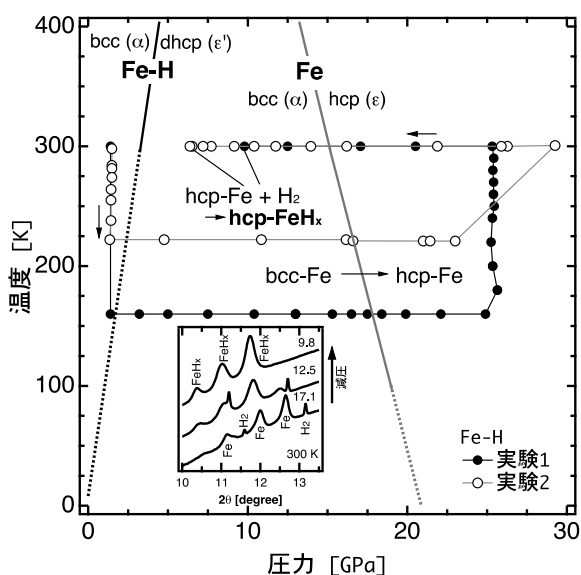
$\text{PtH}_x$  は従来水素化を行わない金属として取り扱われてきたが、平成 19 年度に我々は初めてその合成に成功し、平成 20 年度において我々はその構造決定を行なった。高圧 X 線回折実験からの精密構造解析により、27 GPa 付近で生成される  $\text{PtH}_x$  は hcp 構造であり、その体積膨張から Pt と H の割合が 1:1 であること、また少量ではあるが Pt が水素化する際に斜方晶(空間群  $Cmmm$ )相が形成されることが明らかになった (論文投稿中)。今回の結果は、この  $\text{PtH}_x$  の高圧合成は上述 hcp- $\text{FeH}_x$

の生成と同様に、超高压力技術が新奇水素化物の合成に有力で多くの可能性を有することを示すことができた。一方、Ptの構造(化学的)安定性はこれまで認識されていたものとは大きく異なり、超高压力実験で圧力マーカーや電極、熱電対として使用されてきたPtが、高密度水素雰囲気では利用できない実験的側面を提出する結果となった。

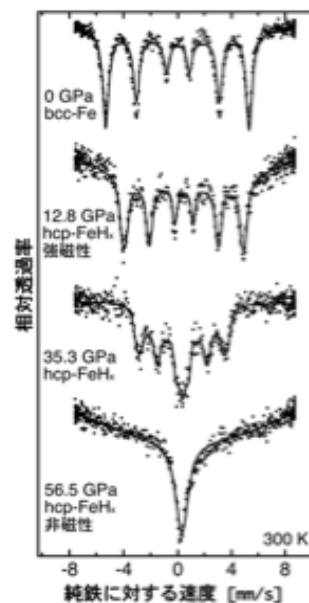
平成21年度においては、 $\text{FeH}_x$ 系の研究について、これまで未知であった低温・高压領域での構造相平衡図の作成と各相に関する構造安定性・圧縮特性、及び電子物性(磁性)と構造相関の研究を実施した。その結果、単相化したhcp相の高压下での磁性変化と構造相関に関する新たな知見を得ることに成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。また金属水素化物の結晶構造制御法として、新たにレーザー加熱による高温高压合成と急冷回収実験を行い、fcc- $\text{FeH}_x$ の構造固定化に成功した。さらに微小 $\text{Fe}(\text{FeH}_x)$ 試料に対する電極の接続手法を開発・確立し、高密度水素内且つ低温・高压条件下での電気抵抗と結晶構造変化のその場観察測定を開始した。同位体効果の観察として重水素置換した $\text{FeD}_x$ 系に関する低温高压X線回折実験も実施した。また、 $\text{EuH}_x$ 系や $\text{GdFe}_2\text{H}_x$ 系に対する高压X線回折実験を開始し、そこで発見した新結晶構造相転移に関する知見を得ることが出来た。以下に、詳細を記述する。

・hcp- $\text{FeH}_x$ の結晶構造と磁性の圧力効果の観察

平成20年度、高密度水素中での純鉄Feの水素化と相平衡関係のその場低温高压X線観察実験を実施した際、我々は理論的に予想されていたhcp構造を持つ鉄水素化物 $\text{FeH}_x$ を発見した。平成21年度は、同hcp- $\text{FeH}_x$ の生成条件を検証・確立し(図III.2.3.-(85))、同条件で合成された鉄水素化物の構造と物性および水素と鉄の相互作用を解明するため、より広い圧力範囲での放射光X線回折実験および放射光メスバウアー分光測定を行っ



図III.2.3.-(85) hcp- $\text{FeH}_x$ の出現と低温領域での相図。



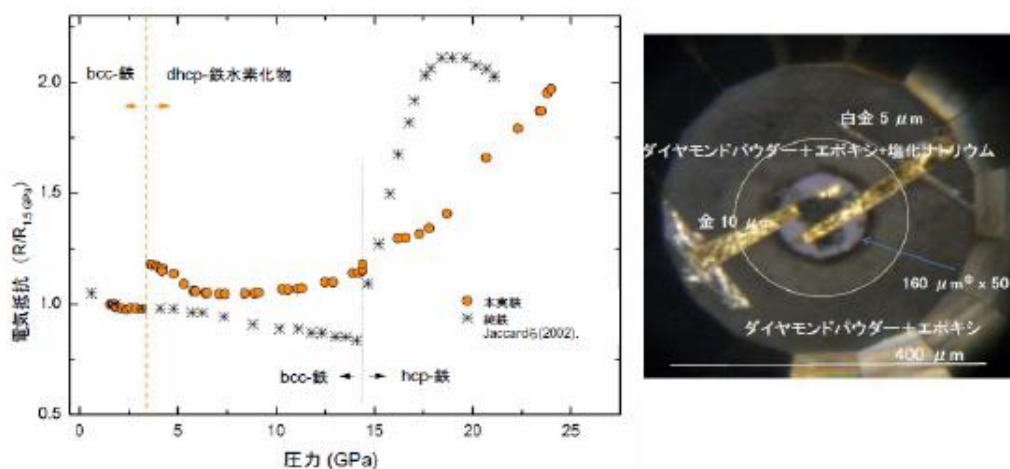
図III.2.3.-(86) hcp- $\text{FeH}_x$ の高压メスバウアー分光スペクトル。



た。その結果、合成された hcp-FeH<sub>x</sub> は、dhcp-FeH<sub>x</sub> と同様に強磁性であることが明らかになった(図Ⅲ.2.3.-(86)の上から2段目の図)。hcp の鉄格子中に水素が吸蔵されて格子が膨張された結果、強磁性が発現したと考えられる。つまり、電子構造的には、格子膨張に伴い Fe-3d バンドが狭くなり、バンド構造がスピン分裂したと解釈された。これまで強磁性を示す hcp 構造の鉄および鉄系合金は発見されておらず、本測定結果は新発見にあたる。さらに高圧力下では hcp 構造は 51 GPa まで安定であったが、加圧につれ強磁性から非磁性へと磁性転移し、56.5 GPa では完全に非磁性状態へと変化する様子が観測された(図Ⅲ.2.3.-(86)の最下図)。この磁気転移は、圧力増加に伴い Fe-3d バンドが広がり、フェルミレベルの状態密度が減少したことが原因と考えられた。本研究によって、未解明であった強磁性発現機構の解明に役立っただけでなく、水素吸蔵と高圧力を利用することで原子間距離を変化させ、磁性の発現・消滅を制御できる可能性を示唆することができた。

・ dhcp-FeH<sub>x</sub> の電気抵抗その場観察

金属水素化物に対して高圧力下で誘起される物性を利用することによって、水素貯蔵・放出特性の外的制御の可能性が考えられる。鉄水素化物 FeH<sub>x</sub> に関しては磁気的性質・結晶構造の圧力応答を観測してきたが、平成 21 年度からはさらに電氣的性質に着目して、X 線回折と電気抵抗の同時測定を開始した。金属電極を溶接した極小試料(φ50 μm × 長さ 10 μm 程度)を高圧水素流体中に封入し、高圧力下で直接電気抵抗測定するという技術開発の大きな進捗により、本年度初めて鉄水素化物の高圧力下における電気抵抗測定に成功した。同時に実施した X 線回折との測定データと照らし合わせた結果、鉄の水素化により起こる結晶構造相転移と同時に、電気抵抗が増大することが明らかとなった(図Ⅲ.2.3.-(87))。また、水素化した鉄は金属的な電気抵抗特性を示し、圧力 27 GPa 以下、温度 10 K 以上の温度圧力範囲では未だ超伝導転移を起こさないことを明らかにした。電気抵抗の温度依存性を解析した結果、25 GPa 以下で鉄水素化物は強磁性金属に特徴的な振る舞いをするが、それ以上の圧力でその特徴が失われることが示された。



図Ⅲ.2.3.-(87) FeH<sub>x</sub> の電気抵抗の圧力依存性(左)と DAC 中の試料セットアップ(右)。

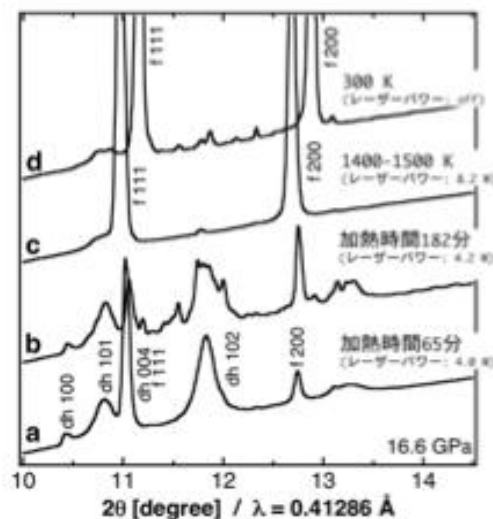
これは先行する鉄水素化物のメスバウアー分光測定の結果（長距離磁気秩序の消失）と良い一致を示すものであった。

・  $\text{FeH}_x$  の fcc 結晶相の固定化の観察

鉄水素化物の構造・電子状態の系統的な理解を得るために、高温高压条件下で出現する鉄水素化物の fcc 相に関して水素化と構造・物性の研究を開始した。従来実験的困難さから高温高压条件下での実験は非常に限られており、fcc 相に関する物性情報は皆無であった。我々はまず始めに赤外線レーザーによる fcc- $\text{FeH}_x$  の加熱合成を試み、構造固定化(温度凍結)が可能かどうかを検証した。その結果、17 GPa、1500 K で合成された fcc- $\text{FeH}_x$  は室温まで温度凍結できることが明らかになった(図III.2.3.-(88)中の d)。このようにして得られた fcc- $\text{FeH}_x$  試料は室温条件で保管、運搬が可能となり、別ビームラインでのメスバウアー測定（「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」(原子力機構 2.3.3.1)）や XMCD 測定（「2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究」(広島大)）等が実施された。また fcc- $\text{FeH}_x$  合成実験の際、dhcp-fcc 相転移が積層無秩序過程を通して進行することを示唆する観測結果が得られた(図III.2.3.-(88)中の b)。

・  $\text{FeD}_x$  の圧力効果

同位体効果が、金属水素化物中での金属原子と水素の相互作用、水素(重水素)の移動度、振動状態、電子-格子相互作用等として物性に变化を与える可能性を検証した。DAC 内で鉄重水素化物( $\text{FeD}_x$ )を合成し、高圧力下 X 線回折測定とメスバウアー分光測定を実施した。X 線回折測定から、 $\text{FeD}_x$  も  $\text{FeH}_x$  と同じ水素圧力で水素化に伴う構造相転移 (bcc  $\rightarrow$  dhcp) を起こすことが明らかになった。一方、メスバウアー分光測定においては、dhcp- $\text{FeH}_x$  の結果との相違点が観測され、圧力によって誘起される磁気秩序の変化に同位体効果が存在する可能性が示唆された。



図III.2.3.-(88) レーザー加熱中の  $\text{FeH}_x$  の X 線回折。dhcp から fcc 構造への相転移。

・  $\text{EuH}_{2-3}$  の圧力効果

希土類金属は多量の水素を吸蔵する材料として注目され、その物性が幅広い圧力領域

で研究されてきたが、ユーロピウム水素化物( $\text{EuH}_x$ )に関しては、高い化学反応性(酸化・水素化・水酸化)のために高水素圧中での物性研究の成功例はほとんど無かった。希土類金属と水素の相互作用を系統的に解明する上で  $\text{EuH}_x$  の高水素圧中での水素吸蔵と結晶構造状態の関係を調べることは重要である。加えて、Eu の圧力誘起価数転移 (+2 価  $\rightarrow$  +3 価) に伴う水素吸蔵量の増大が期待され、水素吸蔵材料設計の観点からも興味を持たれた。

高水素圧中での結晶構造相転移を観測するために、DAC に液体水素と  $\text{EuH}_2$  試料を封入して、高圧力下 X 線回折測定を行った。また、比較実験として、 $\text{EuH}_2$  を液体ヘリウムとともに DAC に封入して、同様の高圧力下 X 線回折測定を行った。その結果、水素媒体中の  $\text{EuH}_2$  は印加圧力の増大に伴って、7~10 GPa の狭い圧力範囲内で orthorhombic (PbCl<sub>2</sub>-type)  $\rightarrow$  hexagonal (Ni<sub>2</sub>In-type)  $\rightarrow$  tetragonal (fct)  $\rightarrow$  擬似 cubic (fcc) の順で構造相転移することが観測された。一方、ヘリウム媒体中の  $\text{EuH}_2$  は 7 GPa において orthorhombic (PbCl<sub>2</sub>-type)  $\rightarrow$  hexagonal (Ni<sub>2</sub>In-type) への構造相転移を起こすが、25 GPa まで hexagonal 相が維持されることがわかった。これらの結晶構造相転移と単位格子体積の比較から、水素媒体中で加圧された  $\text{EuH}_2$  は 7 GPa 以上で水素吸蔵量が増大し、 $\text{EuH}_x$  ( $x \geq 2$ ) が形成されたことを示唆する結果が得られた。

#### ・その他、 $\text{GdFe}_2\text{H}_x$ 系等

ラーベス相  $\text{GdFe}_2$  合金は 100 GPa を超える超高圧力領域においても磁性が保持されることが最近のメスバウアー分光測定で明らかになってきた。これは、希土類元素の 4f 局在電子は圧力の影響を受け難く、その電子が担う磁気モーメントが磁気特性に強い影響を及ぼしているためと考えられている。一方  $\text{GdFe}_2$  合金を水素化させた場合、鉄-希土類原子間の  $d(\text{Fe-Gd})$  磁気相互作用が変化するため、低圧力下で磁性を失うことが明らかになってきている(「2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究」(原子力機構 2.3.3.1))。そこで、結晶構造の安定性を調べるため、結晶質水素化物 c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  および水素誘起アモルファス水素化物 a- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  について、それぞれ 30.8 GPa まで X 線回折実験を実施した。その結果、結晶質 c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  水素化物に関して、圧力誘起構造相転移が確認された。常圧では C15 (cubic) 構造を取っていたが、加圧に伴って回折イメージに明瞭な変化が現れた。c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  は常圧下で強磁性であるが、高圧下では非磁性になることがメスバウアー分光測定によりわかっており、それに構造も対応して変化しているものと推測された。さらに圧力 15-20 GPa 付近まで加圧すると新たな回折ピークが出現し、30 GPa では C15 とは明らかに異なる回折パターンに変化した。また常圧まで減圧すると、C15 構造に戻ることが確認された。アモルファス a- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  水素化物の X 線回折パターンは常圧、0.8、3.5、7.6 GPa の 4 点で取得されたが、加圧に伴う原子間距離の減少以外の明確なパターン変化は観られなかった。但し、常圧から 3.5 GPa までの強度・圧縮変化と 3.5~7 GPa までのそれとを比較すると、後者はほとんど変化しないことがわかった。これまでのメスバウアー分光測定において、結晶質 c- $\text{GdFe}_2\text{H}_3$  水素化物と同様に低圧領域 4 GPa 付近で強磁性-非磁性転移を起こすことが観測されていた。これらの結果から、磁性転移に伴い圧縮特性が変化したと考えることができた。

平成 22 年度においては、単相化した hcp 相と fcc 相の高圧下での磁性変化と構造相関に関する新たな知見を得ることに成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。また、微小  $\text{Fe}(\text{FeH}_x)$  試料に対する電極の接続手法を開発・確立し、高密度水素内且つ低温・高圧条件下での電気抵抗と結晶構造変化のその場観察測定に成功し、その圧力効果に関する研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。さらに、同位体効果の観察として重水素置換した  $\text{FeD}_x$  系に関する X 線回折と磁性観察の実験も系統的に実施した。また、 $\text{EuH}_x$  系や  $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  系に対する高圧 X 線回折実験から、そこで発見した新結晶構造相転移の構造決定に成功し、研究結果の学会発表及び論文投稿を行った。以下に、詳細を記述する。

#### ・ $\text{FeH}_x$ の電気抵抗その場観察

鉄水素化物  $\text{FeH}_x$  に関しては磁氣的性質・結晶構造の圧力応答を観測してきた。平成 21 年度からはさらに電氣的性質に着目して、X 線回折と電気抵抗の同時測定を開始した。顕微鏡下での観察によると鉄水素化合物は、水素化に伴って%の体積膨張にも関わらず、水素化前後での膨張以外の形状変化は見られず、金属的光沢を保ったままであった。水素化金属としてどのような物性が生じるか（生じていないか）を確かめることは非常に興味深く、我々は dhcp- $\text{FeH}_x$  についての高水素圧力・低温環境下電気抵抗測定実験を開始した。この際、電気抵抗プローブ用電極としての金線（5  $\mu\text{m}$ ）を試料に溶着したが、試料のサイズが微小であることが制限となって、2 本の電極を溶接するにとどまった。正確な電気抵抗率の算出と温度依存性の評価には、4 本の電極を独立に試料に接続した測定法（4 端子法）が必須であった。そこで、平成 22 年度は、この点を解決することを目的に、新たにスポットウェルダー（微小点溶接機）の開発・導入を行った（2.3.3.2.3 参照）。試料作製においては、箔状の鉄試料に金細線を重ね、電圧発生部と接続し先端 20  $\mu\text{m}\phi$  まで鋭利に研磨された針と金属板の間にこれを挟む形で、電圧を加えて金細線と鉄試料を溶着する方法を確立し、4 本独立の電極（4 端子）を溶着することに成功した。この試料を水素圧力下で水素化して  $\text{FeH}_x$  を合成し、極低温領域までの電気伝導特性と磁気構造との関係を解明する実験が可能となった。

#### ・ $\text{FeD}_x$ の圧力効果

鉄—水素間の相互作用を解明する上で、重水素置換効果を観測することは、一つの有力な手段である。鉄水素化物における圧縮挙動と磁氣的性質に対する同位体置換効果を観察する。同位体効果が、金属水素化物中での金属原子と水素の相互作用、水素（重水素）の移動度、振動状態、電子-格子相互作用等として物性に与えることが考えられる。平成 22 年度においては引き続いて、鉄重水素化物に関する高圧 X 線回折とメスバウアー分光による磁性観察実験を実施した。

#### ・ dhcp- $\text{FeD}_x$ のメスバウアー分光測定

平成 21 年度に観測された、dhcp- $\text{FeH}(\text{D})_x$  の同位体効果の可能性を検証するために、メスバウアー分光測定の再実験を行った。その結果、22.2 GPa 付近まで内部磁場が次第に減少した後、28 GPa までの領域で急激に磁性が失われる様子が観測された。dhcp 水素化鉄の相転移過程は内部磁場の小さな 'cubic' サイトの鉄の内部磁場が低圧力側 (~20.1

GPa) で先に消失し、その後、少し圧力の高い (~28 GPa) 領域で‘hexagonal’サイトの内部磁場が減少する。dhcp-FeH<sub>x</sub> の場合 hexagonal サイトの磁性が先に消失することと比較して、圧力によって誘起される磁気秩序の変化に同位体効果が存在すると考えられた。

・ hcp-FeD<sub>x</sub> の合成と圧縮挙動

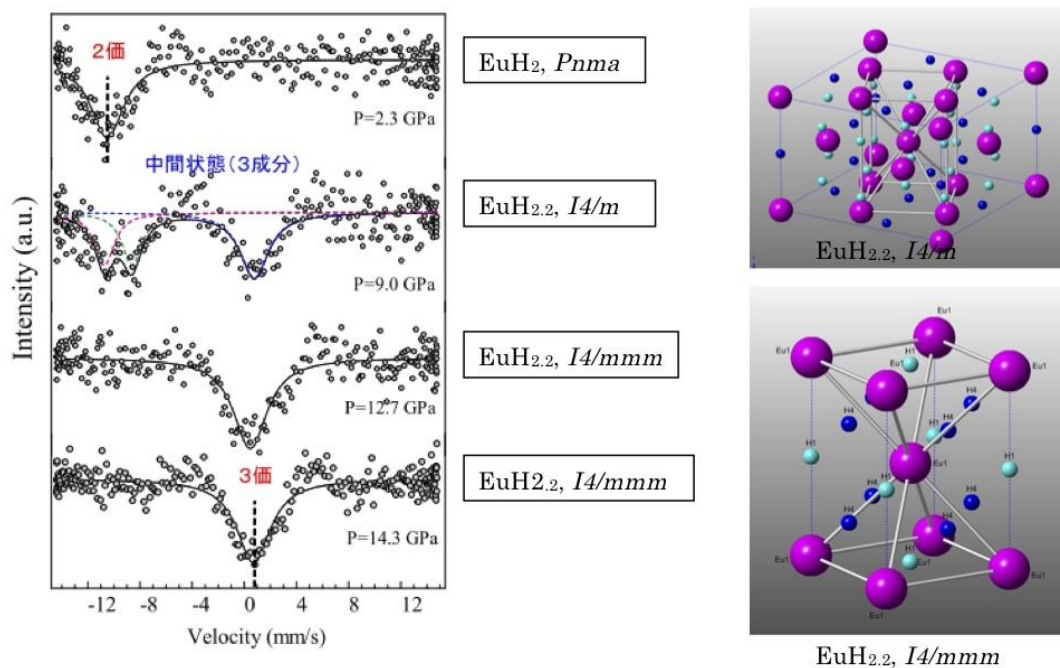
hcp-FeH<sub>x</sub> の合成と同じ温度圧力経路を経ることで、hcp 構造をもつ鉄重水素化物が合成出来ることを確認した。合成した hcp-FeD<sub>x</sub> について室温高圧力環境下で X 線回折測定とメスバウアー分光測定を実施したところ、hcp-FeH<sub>x</sub> との有意な相違は見られなかった。この点は dhcp-FeH(D)<sub>x</sub> の場合と異なることがわかった。結晶構造によって同位体効果の出方が異なっていることを示すと同時に、鉄水素化物の圧縮挙動と磁氣的性質が強く関係していることを示す結果であった。すでに得られているメスバウアー分光測定の結果においても、hcp-FeH<sub>x</sub> と hcp-FeD<sub>x</sub> の間では圧力下での磁性の変化に有意な相違が見られない一方で、dhcp-FeH<sub>x</sub> と dhcp-FeD<sub>x</sub> では磁性の圧力下での消失の様の違いが観測されており、上記の結果はこれらと対応したものであった。hcp-FeH<sub>x</sub> では水素原子の入るサイトが hexagonal-site の 1 種類である一方で、dhcp-FeH<sub>x</sub> では octahedral-site も含めて 2 種類存在する。水素の入るサイトごとに、同位体置換効果の有無が生じている可能性が考えられ、サイトごとで H と Fe 原子間の相互作用の様子が異なることが示唆された。

・ EuH<sub>2-3</sub> の圧力効果

平成 21 年度の研究において、水素、He 媒体それぞれの中で圧力を印加した EuH<sub>2</sub> について X 線回折測定を行い、EuH<sub>2</sub> 自体の圧力誘起結晶構造相転移に加えて、EuH<sub>2</sub> が約 8 GPa で周囲の水素と反応して、2 回の構造相転移を起こすことを発見した。引き続き平成 22 年度は、結晶構造と水素吸蔵量、メスバウアー分光測定による価数状態の解明、低温環境を用いた新結晶構造相の大気圧環境への取り出し実験を行った。

リートベルト解析と DFT 計算 (外部有識者 AIST との共同研究) により、構造相転移後の結晶構造は、8~9 GPa で *I4/m*、9 GPa 以上で *I4/mmm* であり、それぞれの相での H/Eu 比が 2.2±0.1 であることを明らかにした。この水素吸蔵量の増加は原子容膨張から推測される水素吸蔵量の増加とほぼ一致した。観測された結晶構造相転移が水素吸蔵量の増加によってもたらされたものであることが明らかになった。X 線回折測定と同条件下でメスバウアー分光測定を行い、EuH<sub>2</sub> で 2 価である Eu が、8 GPa で水素を反応して結晶構造相転移を起こした *I4/mmm* 相では 3 価に転移していることが明らかとなった。また、*I4/m* 相では中間価数状態が実現していることが観測された (2.3.3.1 原子力研究機構との共同研究) (図 III.2.3.-(89))。

以上の結果から、EuH<sub>2</sub> の *P6<sub>3</sub>/mmc* 構造が周囲の水素 (8 GPa) と反応を起こす (水素原子のユーロピウム水素化物中への侵入が起こる) と同時に、Eu 原子の価数転移が誘起され、*I4/m* 及び *I4/mmm* 相への結晶構造相転移が起こることが明らかとなった。この反応が起こった原因として、試料周囲にある水素の化学ポテンシャルの増大が水素原子の侵入を可能にしたこと、そして EuH<sub>2</sub> が *Pnma* から *P6<sub>3</sub>/mmc* 構造へ転移したことによってポテンシャル障壁が低下して水素原子の侵入が可能になったことが考えられた。3 価の Eu 原子は非磁性もしくは van Bleck 常磁性であると考えられる。今回観測された新



図III.2.3.-(89) 左/ $\text{EuH}_x$ の高圧下メスバウアースペクトル、右/ $\text{EuH}_x$ -III相、IV相  
 紫：Eu原子、青：8面体サイトにあるH原子、水色：4面体サイトにあるH原子。  
 4面体サイトはランダムに占有されていると考えられる。

結晶構造相の形成には磁性も関与していると考えられた。

また、X線回折測定を行いながら、 $I4/m$ 相の大気圧環境への取り出しの可能性を探索した。 $I4/m$ 相は $0^\circ\text{C}$ 以下の低温で1気圧環境まで取り出すことが出来ることを明らかにした。これまでH/Euが2を超えるユーロピウム水素化物は常圧環境下では得られていなかった。この結果は、中性子回折実験等で水素量の精確な同定、Eu原子のスピン状態の解明に用いることができ、高水素圧力の印加が新規水素化物の合成に有力なツールであることを示した。

平成23年度においては、前年度までの高圧下におけるX線回折測定・メスバウア一分光測定により、dhcp/hcp/fcc-FeHの合成とそれらの圧縮特性や高圧下での磁気特性を明らかにしてきた成果を発展させ、これまで実施してきた研究を系統的に統合するために以下の実験を実施した。鉄水素化物の高圧下における電気伝導特性、特に低温条件下での電気抵抗の温度依存性および超伝導転移の有無を明らかにするため、これまでに到達した35 GPaを超える高圧水素環境下でX線回折と電気抵抗の同時測定を行った。また、より実用材料に近い水素吸蔵材としてのラーベス(Laves)系合金 $\text{RFe}_2$ の新規磁性材料、および軽量な材料として期待される軽アルカリ金属水素化物 $\text{LiH}_x$ に関する高圧X線回折実験を行い、それらの水素吸蔵に伴う構造変化と構造・物性相関関係現象を調べた。ユーロピウム水素化物 $\text{EuH}_x$ で観測された混合価数状態における $\text{EuH}_x$ の磁性、熱的価数揺動の可能性、高圧相における磁気転移の可能性を検証し、水素原子とEu原子間の相互作用を解明することを目的に、 $\text{EuH}_x$ の高水素圧低温環境下におけるX線吸収と



XMCD 測定を行った。以下に、実施した各実験研究の結果を示す。

・ dhcp/hcp/fcc-FeH の圧縮特性や高圧下での磁気特性

平成 22 年度までに合成・固定化されてきた dhcp/hcp/fcc-FeH の圧縮特性(特に fcc-FeH) や高圧下での磁気特性について比較測定を行った。図 III.2.3.-(90) (a) は高圧 X 線回折実験によって得られたそれぞれの Fe-H 占有体積の圧縮曲線であり、dhcp や hcp に対して fcc-FeH の特に約 20 GPa 付近からの高い圧縮特性が観測された。一方、図 III.2.3.-(90) (b) には放射光メスbauer分光測定によって得られたスペクトルを示すが、それらプロファイルの変化からそれぞれの非磁性相転移が fcc の場合 21 GPa、dhcp の場合 32 GPa、hcp の場合 56 GPa が完了している様子が観察された。fcc-FeH の磁性の消失する転移圧は圧縮曲線の変曲する圧力領域と奇妙に一致しており、fcc 構造と hcp 及び dhcp 構造間に存在する Fe と H 原子の空間的配置(対称性)即ち水素原子の入るサイトの違いがこのような強い磁性と結晶構造との相関関係を生じさせることがわかった。

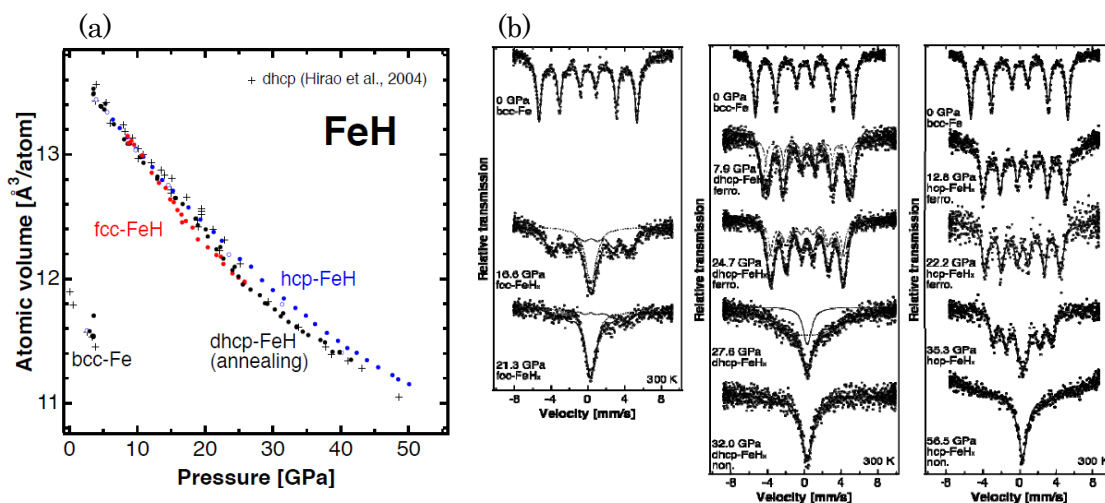


図 III.2.3.-(90) (a) fcc, dhcp, hcp-FeH の Fe-H 占有体積の圧縮曲線、(b) 左から fcc, dhcp, hcp-FeH の圧力に対する放射光メスbauer分光スペクトル。

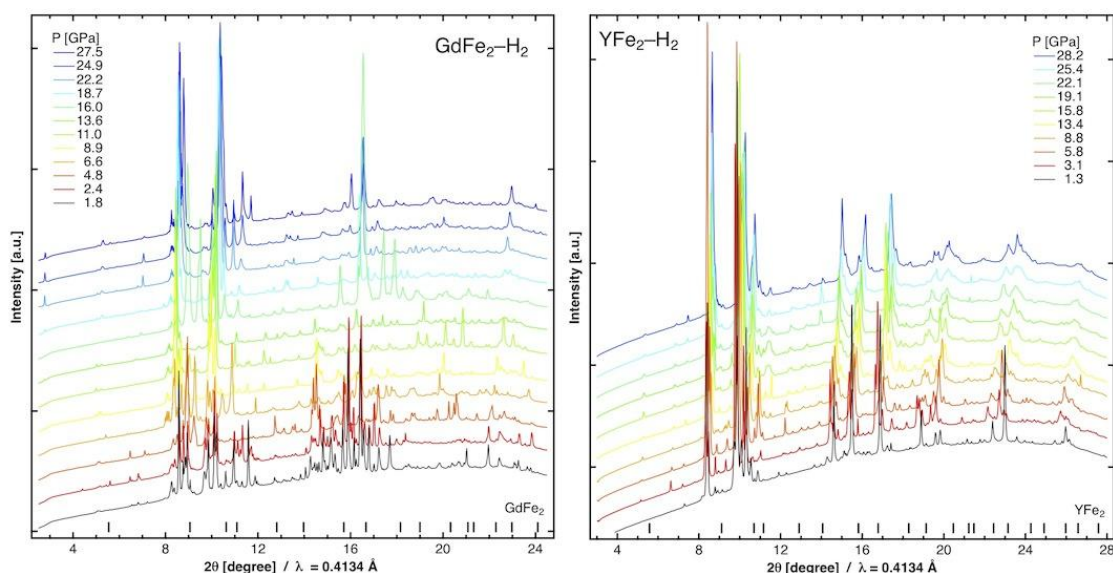
・ dhcp 相の鉄水素化物の X 線回折・電気抵抗同時測定

電極金線と箔状の鉄試料を溶接し、それを DAC 中に流体水素とともに封入して、加圧過程で X 線回折と電気抵抗のその場同時観測を行った(平成 22 年度までに確立した開発技術の適応)。3.5 GPa において dhcp-FeH が形成した際、電気抵抗は明白な増加を示し、加圧するとわずかに減少した。この電気抵抗の挙動は、これまでの測定結果と一致した。今回はじめて圧力 35 GPa における電気抵抗測定が実施された結果、その温度依存性は正の勾配であり、この圧力まで鉄水素化物が金属的な性質を保持していることが明らかになった。また 35 GPa で温度 30 K 以下において、電気抵抗が温度の五乗に従うことが確認された。これは強磁性から磁性消失への変化を反映したものと考えられる。さらに圧力 35 GPa, 4 K までの温度圧力条件では超伝導転移は観測されなかった。

・ GdFe<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系および YFe<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 系の高圧その場 X 線回折実験



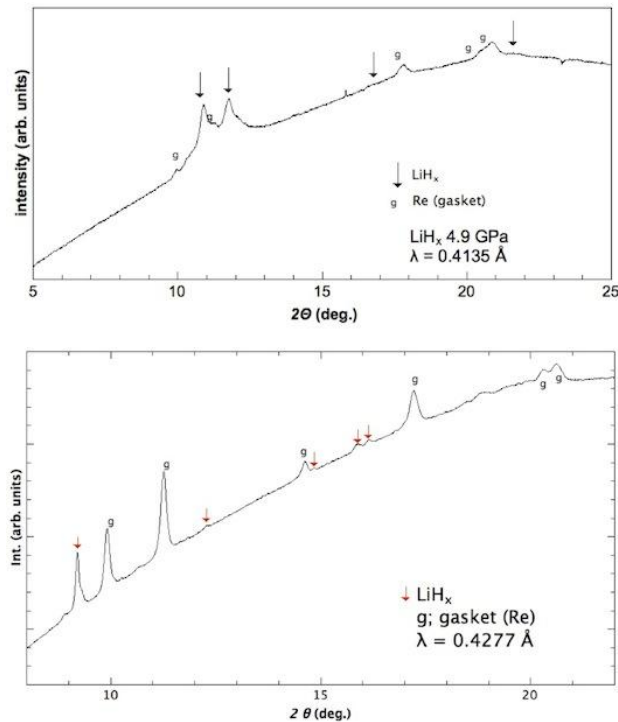
Laves 相合金( $\text{GdFe}_2$ ,  $\text{YFe}_2$ )を流体水素とともに DAC 中に封入し、高圧 X 線回折実験を実施した。 $\text{GdFe}_2$  と  $\text{YFe}_2$  はともに常温常圧下において Cubic 構造の C15 相であるが、水素封入後の高水素圧力 1.8 GPa, 1.3 GPa では、それと全く異なる回折パターンが観察された。その構造は非常に複雑であり、これまで知られている Laves 相合金の水素化物とは異なり、また体積膨張した構造であることが明らかになった(図Ⅲ.2.3.-(91))。これは、高圧下で  $\text{GdFe}_2$  および  $\text{YFe}_2$  ともに水素吸蔵し、水素化物を形成していることを示唆するもので、 $\text{GdFe}_2$  水素化物と  $\text{YFe}_2$  水素化物は異なる回折パターンを示しており、これはそれぞれ異なる結晶構造を有していることを提案することが出来た。また二つの試料に関して、圧力 30 GPa までの加圧過程において僅かながら回折パターンの変化が数回観測され、構造相転移していること示唆する結果が得られた。この結果、これまでメスバウアー分光測定から観測されている磁性の変化と回折パターンの圧力変化が、おおよそ対応していることが明らかになった。



図Ⅲ.2.3.-(91)  $\text{GaFe}_2\text{-H}_2$  および  $\text{YFe}_2\text{-H}_2$  系の高圧 X 線回折パターン。数字は圧力値で、図下の棒は、それぞれ常圧下における  $\text{GdFe}_2$ ,  $\text{YFe}_2$  の回折線位置を表している。

・高水素圧力環境下における軽アルカリ金属リチウム Li の X 線回折実験

DAC 中に金属リチウム Li と流体水素を封入し、圧力を増加させながら  $\text{Li-H}_2$  系の X 線回折測定を行った。その結果、二つ用意した  $\text{Li-H}_2$  系に関して、室温下でほぼ同じ圧力条件にもかかわらず、それぞれ全く異なる回折パターンが得られた(図Ⅲ.2.3.-(92))。双方の回折パターンとも Li の酸化物、水酸化物、窒化物のいずれにも該当せず、また従来知られている  $\text{LiH}$  にも当てはまらなかった。二つの試料では、試料合成(流体水素封入)の温度・圧力経路が異なる。したがって  $\text{LiH}_x$  合成の際の温度圧力条件により、形成される結晶構造(化学組成も含む)が異なることが考えられる。さらに試料を常圧付近まで減圧したが、回折パターンに変化はなく、高圧下で合成された水素化物が常圧近くまで安定に存在することがわかった。以上、新規 Li 水素化物が合成された可能性を示



図Ⅲ.2.3.-(92) 高水素圧力下で合成された  $\text{LiH}_x$  試料の X 線回折パターン。上図・下図ではほぼ同じ圧力における異なる実験。矢印は  $\text{LiH}_x$  からの回折線を示している。

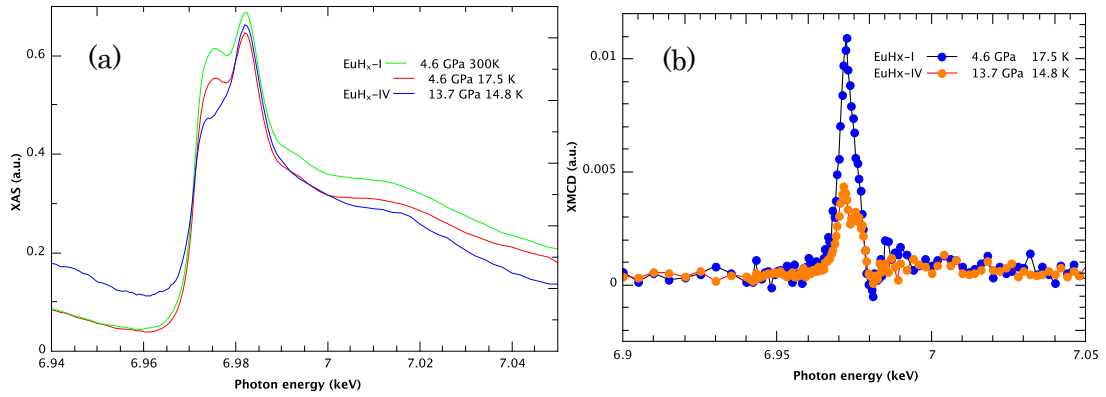
唆する結果が得られた。

・高水素圧力環境下における  $\text{EuH}_x$  の X 線吸収及び XMCD 測定実験

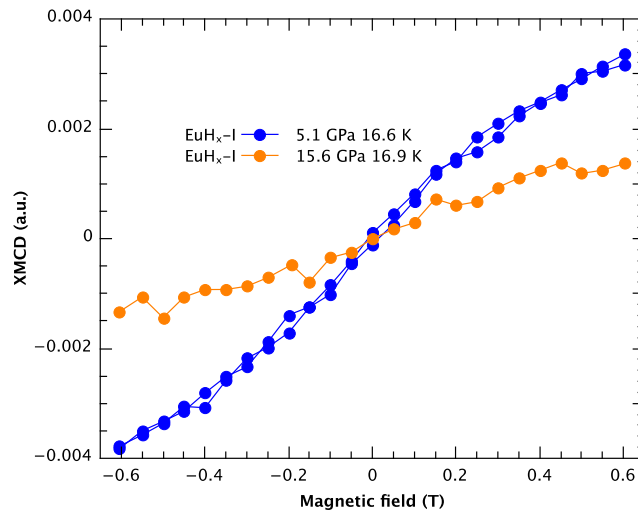
水素吸蔵量と磁性及び結晶構造の関係を明らかにするため、 $\text{EuH}_x$  の X 線吸収および XMCD 測定実験が実施された。ダイヤモンドアンビルセル(DAC)に圧力媒体兼水素供給源としての流体水素と Eu 金属を封入して、 $\text{EuH}_2$  を合成した。試料は約  $5 \mu\text{m}$  の厚みの箔状である。流体水素の封入は大阪大学極限量子科学研究センターに設置された水素液化封入装置を用いて行った。図Ⅲ.2.3.-(93)に  $\text{EuH}_x$ -I 相(300 K、17.5 K)と  $\text{EuH}_x$ -IV 相(14.8 K)での Eu L3 吸収端 XAS スペクトルと XMCD スペクトルを示す。

$\text{EuH}_x$ -I 相と IV 相のスペクトルにはどちらも  $6.975 \text{ keV}$  のショルダーと  $6.982 \text{ keV}$  のピークが見られるので、両方の相において 2 価と 3 価の混合状態にあることが示唆された。IV 相における 2 価の残存はメスバウアー分光測定と異なる結果となった。スペクトルの形は低温でも変化は無く、価数混合状態は熱的価数揺動によるものではないと考えられた。一方、IV 相では 2 価の相対的な減少が観測された。なお、 $\text{EuH}_x$ -I、IV 相の双方において、XMCD スペクトルが観測された。 $\text{EuH}_x$ -IV 相では XMCD 強度が減少したがゼロにはならず、これは XAS スペクトルにおいて観測された、2 価の相対的な減少に対応する結果が得られた。

図Ⅲ.2.3.-(94)に  $\text{EuH}_x$ -I、IV 相の磁化曲線に対応する XMCD 強度の磁場変化を示す。I 相では  $0.6 \text{ T}$  付近において飽和がみられるが、IV 相では明らかな飽和はなく、I 相では



図III.2.3.-(93) EuH<sub>x</sub>-I 相(4.6 GPa, 300 K, 17.5 K)、IV 相(13.7 GPa, 14.8 K)の(a) Eu L<sub>3</sub> 吸収端 XAS、(b)XMCD スペクトル。



図III.2.3.-(94) EuH<sub>x</sub>-I, IV 相の XMCD 強度の磁場変化。

15 K 以下で強磁性であった EuH<sub>x</sub> が IV 相では常磁性に変化している可能性が示唆された。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発では、高性能水素貯蔵材料開発へ指針を提示することを最終目標とし、高圧力技術と他の機関では整備が不可能な放射光を利用した最先端その場観察測定手法を水素吸蔵物質、特に高密度金属水素化物の結晶構造や電子状態、磁氣的性質などの物性研究および新材料の創製・特性向上に適用し、材料の基礎物性や特性発現のメカニズム、水素貯蔵の基本原則など水素と材料の相互作用に関する実験的解明に取り組んできた。また、材料開発としての新材料探索と新しい原理の実証など基礎研究課題の解決に向けた研究も推進してきた。

まず、新規材料開発のキーテクノロジーとしての材料評価・観察技術の研究環境を整備するため、SPring-8 放射光の超高輝度性・高平行性といった世界一の光源性能を利用

した精密 X 線構造解析と同時物性測定技術を開発し、最先端のその場観察測定手法を確立した。この手法確立により、構造変化をその場観察および動的観察（時間的変化の観察）することが可能となり、いくつかの金属-水素システムにおいて、従来予想されなかった新たな知見が取得された。金属水素化物をはじめとする最先端の水素貯蔵材料開発研究を進展するひとつの基盤技術として、X 線構造解析と同時複合測定を組み合わせたその場観測技術をはじめ、放射光の優れた特性を活かした最先端解析技術を活用することにより、プロセス技術開発への発展的利用も期待できる。

高圧力技術を利用した高水素圧環境での実験は、高濃度水素化物も含め金属-水素系を全組成領域で系統的に調べることができる。また、物質の未知の性質にアクセスできるため、新材料の可能性を追求する有効性と潜在力の両面を有する唯一の手法である。本テーマでは、低温高圧実験装置やレーザー試料加熱装置と関連させた高圧その場 X 線回折実験を展開することにより、新奇金属水素化物の合成及び未知結晶相や構造相転移の発見(hcp-FeH<sub>x</sub>、LiH<sub>x</sub>、PtH<sub>x</sub>等)、金属水素化物での準安定構造の固定化(fcc-FeH<sub>x</sub>)と構造多形による物性変化の発見(fcc、hcp、dhcp-FeH<sub>x</sub>の磁気モーメントの格子間距離依存性と圧縮特性の異常)、EuH<sub>x</sub>を介した希土類金属水素化物に関するユニバーサルルール構築、など多岐にわたる材料の新しい知見や基礎物性情報が取得された。既知の理論や知見の蓄積をその指導原理とする研究も重要であるが、新奇高密度金属水素化物の合成などの例に見られるように、高圧力技術の利用により予知しえなかった新物質の発見がなされており、偶然性とも言える重要な要素が基礎研究、特に高圧力研究には存在する。侵入型の金属水素化物、水素貯蔵合金では、水素が極限的にはどれくらいまで入ることが可能なのかということは、材料開発を行う上で最も重要な情報であるとともに金属系材料について永遠の課題である。本研究開発項目で実施した超高圧環境下における結晶構造、物性測定はこの課題の解決に有効な手法であり、新奇金属水素化物の合成及び未知結晶相の発見によって水素濃度極限への到達の可能性を示すことに成功した。その他の侵入型金属水素化物へも測定技術の適用が可能であり、その物質に関する有用な材料特性を活用するための実用化研究へ重要な知見を提供することが可能である。

## 2.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

### 2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究

(広島大学 理学研究科)

#### 2.3.4.1.1 希土類金属水素化物の XAS 測定

多くの希土類金属は水素化によって金属-絶縁体(M-I)転移を起こす。特に希土類金属のLaやY金属は、M-I転移が水素圧力に応じた可逆性をもち、さらに絶縁体相では可視光に対して透明となる。この可逆的な光透過率の変化は「switchable mirror (スイッチャブル・ミラー)」とよばれ、実用材料として注目を集めた。一方、M-I転移や「switchable mirror」の成因には、水素と物質間の電子の相互作用について基礎的かつ重要な知見が潜在する。そこで我々はX線吸収スペクトル(XAS)を実験手法として、La水素化物(LaH<sub>x</sub>)における水素量xによる電子状態の相違に着目した。XASは光吸収による分光法の一つ

であり、元素および電子殻を選別した非占有状態の電子バンドの検出を特長とする。LaH<sub>x</sub>では、H 1s電子とLa 5d電子間の電荷移動が重要と考えられているため、La 5d電子の非占有状態を直接検出するLa L<sub>2,3</sub>吸収端XASが最適な実験手法である。La L<sub>2,3</sub>吸収端XASは低エネルギー領域に位置するため物質に対するX線吸収係数が大きく、試料回りの窓材の材質や厚みに注意する必要がある。これを考慮しながらLa L<sub>2,3</sub>吸収端XASによる先端的評価手法の確立を目指した。また、La 6p電子の非占有状態を検出するL<sub>1</sub>吸収端XASも測定した。

La L端XAS測定は大型放射光施設SPring-8のアンジュレータービームラインBL39XUで行なわれた。(課題番号：2007B1512) この測定で用いた試料を、表Ⅲ.2.3.-(3)にまとめた。

今回の実験では水素量はx=2.5-2.6が最大であった。金属-絶縁体転移はx=2.8以上でみられるため、本実験は金属性のLa水素化物間の比較測定となった。なお、ここより試料の表記を、LaH<sub>1.9-2.0</sub>はLaH<sub>2</sub>に、LaH<sub>2.5-2.6</sub>はLaH<sub>2.6</sub>に簡略化する。LaH<sub>x</sub>およびLa金属は、共に酸化が激しく嫌気性のため、試料を不活性なArガス雰囲気を保つ必要があった。このためXAS用試料セルを製作した。SPring-8サイト内のグローブボックスの中で試料セル内に試料を封入し、Ar雰囲気中でのXAS測定を実行した。

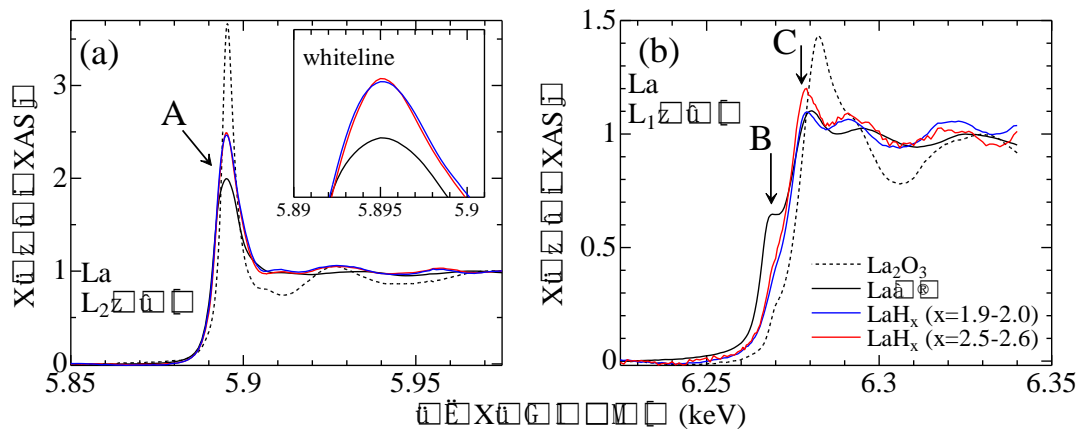
実験で得られた XAS スペクトルを図Ⅲ.2.3.-(95)に示した。図Ⅲ.2.3.-(95) (a)に示したL<sub>2</sub>吸収端 XAS では、white-line (ホワイトライン) と呼ばれる吸収端直上の鋭いピーク (矢印 A) がみられた。これは La 2p<sub>1/2</sub> 準位から 5d の非占有状態への遷移に対応する。La 金属と比較すると white-line 強度は水素化物の場合に増加した。一方、水素化物の間では、水素量が多い LaH<sub>2.6</sub>の方が、LaH<sub>2</sub>よりも white-line が増加しているが、その増加量は僅かであった。さらに 3 価である La<sup>3+</sup>イオンの参照物質として La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の XAS の比較も行なった。図Ⅲ.2.3.-(95) (a)に示すように La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の white-line 強度は、La 金属および水素化物と比較してかなり大きく、さらに吸収端における高エネルギー側へのシフトがみられた。この相違は、La 酸化物がイオン性の絶縁体であり、電子状態の局在性が強いことに起因する。

得られたスペクトルを、多重散乱理論による XAS の計算コードの FEFF8 を使って解析した。実験と計算とのスペクトルの一致はよく、その結果から La 金属からの水素化によって La の 5d 電子から H<sub>1</sub>への電荷移動がみられることが分かった。

次に、図Ⅲ.2.3.-(95) (b)に L<sub>1</sub>吸収端 XAS の結果を示す。La 金属では吸収端より低エ

表Ⅲ.2.3.-(3) La L 吸収端 XAS 測定において準備された試料のリスト。

試料	形状	入手先	備考
La金属	25 μm 厚の箔。試料セルに封入	ニラコ社	ダイヤモンドアンビルにより、厚み10 μm に成型。
LaH <sub>x</sub> (x=1.9-2.0)	powder. スコッチテープに塗布し、試料セルに封入	goodfellow 社	La金属粉末として購入。試料の酸化還元工程において、水素化された。
LaH <sub>x</sub> (x=2.5-2.6)	powder. スコッチテープに塗布し、試料セルに封入	(株)高純度化学研究所	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	powder	ニラコ社	標準試料として用いた



図III.2.3-(95) La  $L_2$  吸収端(a)と La  $L_1$  吸収端(b)の XAS プロファイル. 図(a)の挿入図は whiteline と呼ばれる吸収端近傍におけるピークの相違を示している。

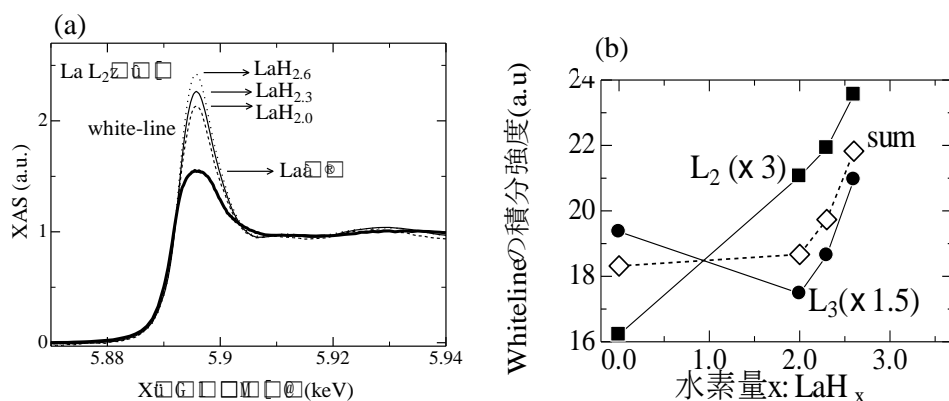
エネルギー側に矢印 B で示した肩構造がみられる。一方、この肩構造は水素化によって消失した。また水素量の増加 ( $\text{LaH}_2 \rightarrow \text{LaH}_{2.6}$ ) によって吸収端直上のピーク (矢印 C) が増加した。このように水素化によるスペクトルの変化は、 $L_{2,3}$  端よりも  $L_1$  端の変化が大きいことが分かった。 $L_{2,3}$  端と同様に FEFF8 で XAS を計算したところ、肩構造の消失と吸収端直上のピークの増加を計算は再現しており、計算と実験の一致はよい。この計算から La 金属においてフェルミエネルギー直上を占有していた結合状態の La 6p バンドが、水素化により高エネルギー側の準位に移行することが肩構造の消失の原因と考えられる。LaH<sub>x</sub> の La 6p 電子は H<sub>i</sub> サイトの結合に寄与する。吸収端直上のピークの増加は、反結合軌道に由来する La 6p 非占有バンドの変化に起因するが、その原因はまだ分かっていない。

これまで La 水素化物での電子状態は、La の 5d 電子と水素 1s 電子との相互作用で議論されてきた。しかし、今回得られた XAS 測定の結果は La の 5d 電子に加えて、6p 電子状態の重要性も示唆している。

平成 20 年度は、水素化が進んだ LaH<sub>x</sub> 試料の XAS 測定を目的とし、非金属系グループの小島研究室の水素化装置を用いて LaH<sub>x</sub> 試料を作製した。その結果、1 MPa までの水素圧において、室温で平成 19 年度と同様の LaH<sub>2.59</sub> まで、600°C ではさらに水素化が進んだ LaH<sub>2.75</sub> 単相試料の作製に成功した。さらに高温で水素化することで  $x > 2.8$  の絶縁体試料が作製できると予測し平成 21 年度に実施し、赤褐色の絶縁体試料を得た。

XAS 測定はアピエゾンシール材とし、カプトン膜(25 μm 厚)に試料を挟んだ新たな密封方法によって行われた。この結果、長時間にわたり試料の酸化を防げたことから、平成 19 年度の結果より精度の高い XAS スペクトルを測定できた。本実験で得られた  $L_2$  吸収端 XAS スペクトルを図 III.2.3-(96)(a) に示す。今回、新たに作製された試料  $x=2.3$  によって、 $x > 2$  において水素化による系統的な XAS の変化が得られた。なお、 $x=2.75$  試料はこの XAS 測定には試料の作製が間に合わなかった。La 金属と比較すると





図III.2.3.-(96) (a)  $\text{LaH}_x$  の  $\text{La } L_2$  吸収端の XAS スペクトル。試料名を示す矢印は、white-line の高さに対応する。(a)  $\text{La } L_2$  および  $L_3$  吸収端の white-line 積分強度の水素濃度依存性。白抜きの点は平均を表す。

white-line 強度は水素化物の場合に増加した。また水素量  $x > 2$  においても white-line の段階的な増加が、今回明らかとなった。これらの増加は、 $\text{La } 5d$  電子の非占有状態密度の増加、およびアニオンの水素の存在を示す。図III.2.3.-(96)(b)の white-line 積分強度の水素量依存性に示すように、 $x < 2$  で四面体サイトを占める水素( $\text{H}_t$ )に比べて  $x > 2$  で八面体サイトを占める水素( $\text{H}_o$ )が、 $\text{La } 5d$  電子の非占有状態密度をより多く増加させることが初めて分かった。このことが絶縁体転移におけるエネルギーギャップの形成と関係すると推察される。また、white-line 半値幅の単調減少もみられた。この半値幅の減少は、フェルミエネルギー ( $E_F$ ) にかかる  $5d$  状態密度分布のエネルギー幅が狭くなることを示す。その結果、 $E_F$  近傍の状態密度が減少し、絶縁体相へ近づくものと推察される。 $L_1$  吸収端 XAS では、水素化に伴う吸収端近傍の肩構造の消失、吸収端直上のピークの増加の再現性を確認した。この結果から、水素化に伴って  $E_F$  近傍の  $\text{La}5d$  と  $6p$  電子の両方が変化することがわかった。これらの結果は、イタリア、カメリーノで開かれた第14回 X線吸収分光法に関する国際会議 XAFS14において発表された。(平成21年7月) この研究成果は、ピアレビューを経て平成21年11月10日に *J. Phys: Conference Series* に出版された。

平成21年度は、これまで達成できていない絶縁体相  $\text{LaH}_3$  の XAS 測定のために、試料作製条件を調べた。これまでの結果から、絶縁体相試料作成には  $600^\circ\text{C}$  を超える反応温度が必要とされたことから、それを試みた。反応容器を従来のステンレス容器としたままでは高温下で  $\text{La}$  試料と容器との反応が生じるため、今回、反応性に乏しい石英管に変更した。作製した石英製反応容器を図III.2.3.-(97)に示す。図III.2.3.-(97)に示していないが、この容器に圧力計が取り付けられ、加熱中の水素圧力をモニターすることができる。温度  $900^\circ\text{C}$ 、水素圧力  $1 \text{ MPa}$  までの反応処理を達成した。

実験の結果、 $0.5 \text{ MPa}$  の水素圧力の場合、温度  $800^\circ\text{C}$  で赤褐色の絶縁体  $\text{LaH}_x$  粉末を得た。(図III.2.3.-(97)の挿入図) なお、 $900^\circ\text{C}$  の加熱でも同様の結果を確認した。図



Ⅲ.2.3.-(97)に示すように絶縁体  $\text{LaH}_x$  試料と共に黒色の金属相試料も残留するが、これは水素雰囲気と接する上端部分が優先的に水素化する結果である。目的としている XAS 測定の試料は微量で十分であるために、仕込み量を減らすことで回収率を上げる。今回作製された赤褐色の絶縁体試料は、雰囲気を水素からアルゴンに変換すると、数時間で金属相の黒色に戻るため、不安定であることが分かった。

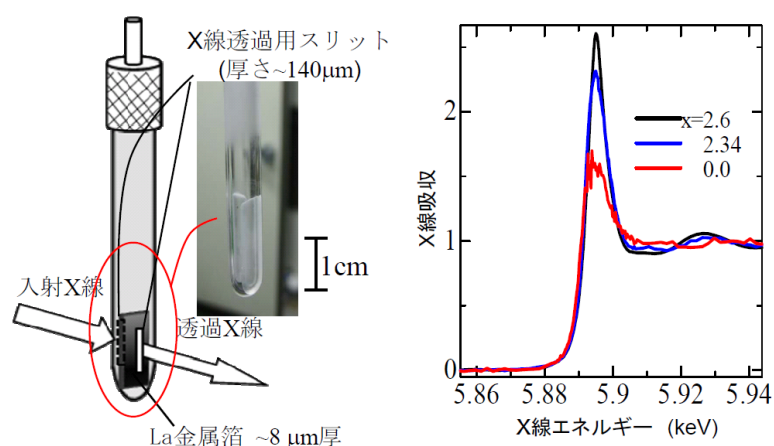
平成22年度は、高圧水素雰囲気下での熱処理と XAS 測定を両立できる反応容器を作製し、これをテストした。この反応容器はこれまで作製した石英製の反応容器の改良型である。温度  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、水素圧力  $1\text{ MPa}$  までの反応処理と XAS 測定を、試料を取り出すことなく実施できる。図Ⅲ.2.3.-(98)に示すように管の下端に厚さ  $150\text{ }\mu\text{m}$  のスリット状 ( $300\text{ }\mu\text{m}(\text{h}) \times 10\text{ mm}(\text{v})$ ) の薄片部が設けられており、ここを X 線が透過する。薄片部があっても上記の耐圧性、耐熱性がある。

この反応容器を用いて測定された  $\text{LaH}_x$  の La  $L_2$  端 XAS スペクトルを図Ⅲ.2.3.-(98)に示す。厚さ  $8\text{ }\mu\text{m}$  に薄く整形された La 箔を出発試料とし、これを水素圧  $0.3\text{ MPa}$ 、 $500\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5\text{--}1\text{ h}$  の熱処理を経て水素化させた。  $\text{LaH}_{2.6}$  の XAS を比較試料として示した。水素化後の試料は  $\text{LaH}_0$  よりも white-line が増大し、水素化された結果 La  $5d$  軌道のホール数が増大していることがわかる。一方、white-line の強度は標準試料  $\text{LaH}_{2.6}$  のそれよりも小さい。X 線回折で求めた格子定数から試料の水素量は  $x=2.3$  と見積もられ、white-line の強度とよい一致した。上記の作製条件では高濃度 ( $x \sim 3$ ) の水素化が期待されたものの、実際の水素量は少なかった。したがって実験室では絶縁体相の  $\text{LaH}_x$  を実験室では作製できなかったものの、全ての XAS 測定を通じて、絶縁体相の X 線吸収測定に至らなかった。この原因として、X 線吸収測定で用いる La 薄膜では水素と反応する表面積が必然的に小さくなり反応性が乏しいこと、水素をフローしない雰囲気下であったこと、ビームタイムが限られるために水素との反応時間が短いことが挙げられる。

水素化に伴う金属相から絶縁体相への電子状態は、XAS の実験結果と XAS シミュレーションプログラム (FEFF8.4) を用いて解析してきた。さらに非金属グループとの共同研究として電子状態・結合状態をより精密に再現できる第一原理計算も進めた。その結果、 $\text{H}_0$  サイトの占有によって La  $5d$  非占有状態密度が増加し、フェルミエネルギーの状態密度が減少することでエネルギーギャップが形成される電子状態の変化が理論計算から分かった。  $x=2.6$  までの金属相の XAS の実験結果でも  $\text{H}_0$  サイトの占有によって  $\text{H}_1$  サイトよりも多く La  $5d$  非占有状態密度が増加し、フェルミエネルギーの状態密度が段階



図Ⅲ.2.3.-(97)  $\text{LaH}_x$  試料の作製に用いた石英製の反応容器。挿入図は作製された赤褐色の  $\text{LaH}_x$  絶縁体試料を示す。



図III.2.3.-(98) 石英製の反応容器(左)と、これを用いて測定された  $\text{LaH}_x$  の  $\text{La L}_2$  吸収端の XAS スペクトル(右)。

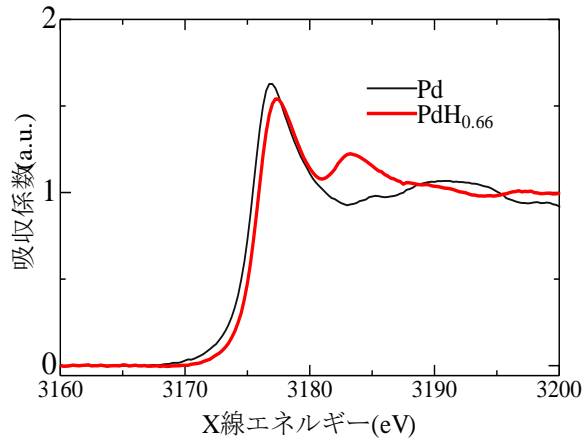
的に減少することが見出されており、理論計算と一致している。これにさらに  $x=0.2$  の水素化を進めることで、フェルミエネルギーの  $\text{La}5d$  軌道の状態密度がさらに減少して段階的にエネルギーギャップの形成に至るものと推測される。

本研究で作製した石英管セルにより比較的低エネルギーの X 線領域に吸収端を持つ他の元素についても、水素化過程におけるその場 XAS 測定が可能となった。平成23年度は Pd 合金に関して、水素化実験を進めた。Pd は La や Y と異なり  $d$  電子がほぼ占有された電子構造を有し、Ni と Pt に類似した電子構造をもつ。 $d$  電子が多く占有されたこれらの元素は一般に水素化が困難であり、水素含有量は最大1と La や Y と比較して1/3しかない。Pd は常圧でも水素化状態を短時間なら維持できることから、水素との反応性および水素化物の安定性を議論する上で、その  $d$  電子数の依存性を調べる適当な試料となる。

Pd および  $\text{PdH}_{0.66}$  の Pd  $L_3$  吸収端 XAS 測定を広島大学の放射光施設 HiSOR で行った。その結果を図III.2.3.-(99)に示す。水素化後に white-line が減少する XAS プロファイルの変化が見られた。このことは  $4d$  軌道の非占有状態密度が減少することを示し、La や Y と逆の変化が観測された。また La では見られないピークが white-line より高エネルギー側に存在する。このピークは水素との反結合準位に対応する。この結果から Pd の  $4d$  軌道は水素化によって占有され反結合準位に強い  $d$  軌道成分を持つことを示唆する。一方、La の場合は、反結合準位の  $d$  軌道成分を示すようなピークは Pd と比べて小さいことから、水素との結合準位に多くの  $d$  軌道成分が存在していることが示唆される。

#### 2.3.4.1.2 強磁性金属水素化物の XMCD 測定

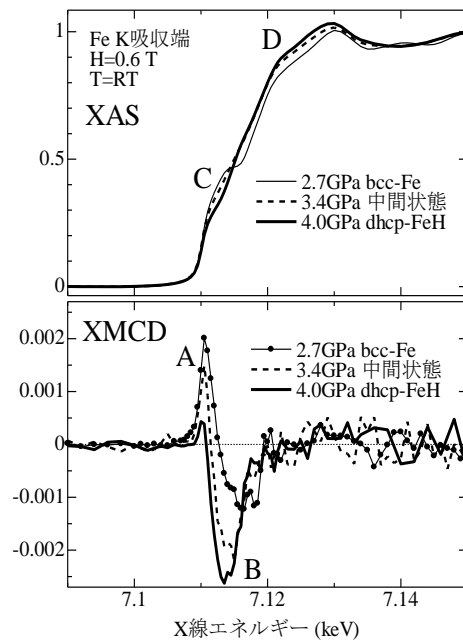
平成 19 年度は水素化物と磁性について文献を調査した。Fe、Co、Ni は室温常圧で強磁性を示す  $3d$  遷移化合物である。その中で Fe は高圧下において体心格子の強磁性相から六方格子の非磁性相に相転移する。一方、水素化 Fe は六方格子でありながら強磁性を維持することが報告された。また、Co や Ni の水素化物も単純金属のそれとは異なる



図III.2.3.-(99) Pd と PdH<sub>0.66</sub> の Pd L<sub>3</sub> 吸収端 XAS スペクトル。

磁気相が予測されている。これらの報告は 3d 電子の電子状態が水素によって変調を受けることを示唆する。X 線吸収スペクトルの円偏光依存性を利用した X 線磁気円二色性 (以下 XMCD) は、Fe,Co,Ni 水素化物の磁性を検出できると共に、水素と物質との相互作用を議論できる分光法であることを確認した。

平成 20 年度は、水素による電子・磁気状態の変化を明らかとするため、FeH の K 吸収端 XMCD 測定を行った。実験は SPring-8、BL39XU にて行われた。XMCD 用ガス駆動型圧力セルを用いた高圧水素雰囲気下において FeH を作製し、27.5 GPa までの XMCD 測定に成功した。その結果を図 III.2.3.-(100) に示す。bcc-Fe から dhcp-FeH への転移は 3.4 GPa で出現し、4.0 GPa 以上で FeH 単相となる。XAS/XMCD のスペクトル変化から分かった。bcc-Fe と比較して dhcp-FeH の XMCD では、正のピーク A の減少と、負のピーク B の増大が見られる。さらに加圧すると、XMCD 強度は 20 GPa まで緩やかに減少し、27.5 GPa では急激な減少が見られた。この結果は先行して行われた材料物性グループ・JASRI によるメスバウアー分光の圧力変化とよく一致している。メスバウアー分光により 32 GPa の FeH の常磁性相を確認されたため、27.5~32 GPa の圧力範囲で dhcp-FeH は結晶構造を保ったまま常磁性へ転移すると考えられる。また、ピーク A の減少は bcc-Fe 特有の弱強磁性の電子状態から強強磁性の電子状態への変化を示唆する。FeH の結果は、D の急峻な XAS スペクトル構造と、



図III.2.3.-(100) FeH の XAS と XMCD スペクトルの圧力変化。

B の 0.25 % を超える大きな負の XMCD 強度に特徴付けられる。この XMCD 強度から、Fe3d 電子における増大した軌道磁気モーメントが期待される。これらのスペクトルの特徴は、類似性が期待された hcp-Fe の XAS や hcp-Co の XAS/XMCD とは異なり、かつ、その他の金属性 Fe 化合物 (Fe<sub>4</sub>N、FeP など) の XAS/XMCD とも類似しない。このことから、FeH の Fe3d および 4p の電子状態には、H1s との混成が強く関わるといえる。

このように XMCD 測定により、hcp-Fe ではみられない FeH での強磁性相の存在を XMCD から明らかにできた。強磁性相発現の理由、および H1s 電子状態との相関を調べるために、非金属グループとの共同研究として、第一原理計算も進めた。

平成 21 年度は FeH 水素化物の XMCD 測定を継続し、XMCD のサイト依存性の解釈を進展させた。結晶構造が異なる二つの水素化鉄 dhcp-FeH と hcp-FeH を作製し、これらの XMCD 測定を成功させた。dhcp-FeH は 2a と 2c の結晶学的に異なる Fe サイトが存在するが、hcp-FeH は 2c の Fe サイトのみのため、得られたスペクトルから XMCD のサイト依存性が導出される。

図 III.2.3.-(101) に測定結果を示す。今回、出発試料に均一性の良い金属箔を用いたことにより、圧力下でありながら精度のよいスペクトルが取得できた。図 III.2.3.-(101) に示すように水素化していない hcp-Fe では XMCD はほとんど観測されておらず、一方、hcp-FeH と dhcp-FeH 共に明瞭な XMCD が得られた。この XMCD の出現は FeH の強磁性の発現を明確に示す。2c サイトは 2a サイトと異なり反転対称性がないために、2c サイトだけが存在する hcp-FeH では同一原子内の 3d-4p 混成による XMCD 強度の増大が期待された。しかし、hcp-FeH と dhcp-FeH は極めて類似した XMCD スペクトル形状を与えており、上記の効果が小さいことを示している。このことは、XMCD の発生機構が隣接原子間の 3d-4p 混成が主であることを示す。また dhcp-FeH と hcp-FeH 共に XMCD に小さな正のピーク (図 III.2.3.-(101) 中の C) が得られているが、これは水素化による水素から Fe への電荷移動を反映すると考えられる。

実験では dhcp-FeH が hcp-FeH と比較して大きな XMCD 強度を与えた。これから dhcp-FeH が hcp-FeH よりも大きな軌道磁気モーメントを持つことが考えられる。非金属系グループの広島大計算グループと進めている第一原理計算によると、dhcp-FeH では水素原子は 2a 側に変位しており、その結果 2c と 2a の Fe 磁気モーメントがそれぞれ増大と減少すると指摘された。従って hcp-FeH の XMCD の大きさは結晶の対称性から Fe 原子面間の中間に位置する水素位置と関連するかもしれない。

平成 22 年度は CoH と NiH の XMCD (X 線磁

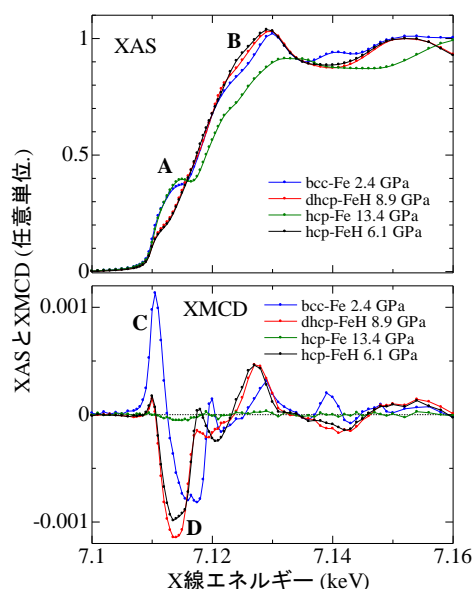


図 III.2.3.-(101) bcc-Fe, hcp-Fe, hcp-FeH, dhcp-FeH の XMCD と XAS スペクトル。

気円二色性)と X 線回折測定、および  $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  の XMCD 測定を行った。CoH と NiH の実験は、昨年度までの FeH の結果と合わせることで、強磁性 3d 遷移金属(Fe、Co、Ni)の水素化過程とその磁性・電子状態を系統的なデータとした。

X 線回折の結果、Co はおよそ 2.6 GPa 以上で hcp 格子が膨張し段階的に水素化することが確認された。4.2 GPa では格子がさらに膨張した fcc 構造が出現し、4.7 GPa 以上では fcc-CoH 単相となる。250°Cの実験では fcc 相の出現が 7.8 GPa と報告されており、室温では転移圧力が低压側にシフトすることが分かった。この結果は、水素の固溶が低温では低压側で生じるものと解釈され、FeH の相図と同じ傾向である。一方、Ni では約 0.6 GPa から水素化が始まる。Co と異なり Ni は  $\text{NiH}_x$  と二相共存で反応が進行し、0.7 GPa で  $\text{NiH}_x$  単相となる。さらに高压で水素化による格子の膨張がみられ、1.4 GPa で減少に転じた。水素化による原子あたりの体積膨張は 114~117%に達する。既往の報告では水素化による体積膨張は水素量  $x=1$  あたり  $2\text{\AA}^3$  であることから、今回の全試料について高压下は、ほぼ  $x=1$  と考えられる。

図 III.2.3.-(102)に FeH を含めた XMCD の実験結果を示す。Fe と Co では水素化後も共に XMCD がみられ強磁性と分かる。CoH については、29 GPa までの加圧でも XMCD の強度はほとんど減少しないため、CoH は FeH よりも圧力下で安定な強磁性状態といえる。一方、NiH は XMCD を消失させており、非磁性と分かった。FeH の XMCD で見られた正のピーク A の減少は、水素化によって 3d 電子数が増加したことを意味する。A のピークは CoH では存在しないことから、3d 電子数の増加がみてとれる。一方、NiH では 3d 電子がほぼ占有されており、その結果、非磁性へ転移したと説明できる。

XAS では、吸収端近傍の構造 a や、吸収端直上のピーク b の強度において Fe→Co→Ni の系統的な変化が見られた。このスペクトルの変化は 3d 電子の増加と関連している。Fe、Co、Ni の 3d 遷移金属においては、水素化が 3d 電子数の増加が特徴として挙げられる。La では d 電子数が減少することから、明瞭な相違がみられた。FeH の結果は、

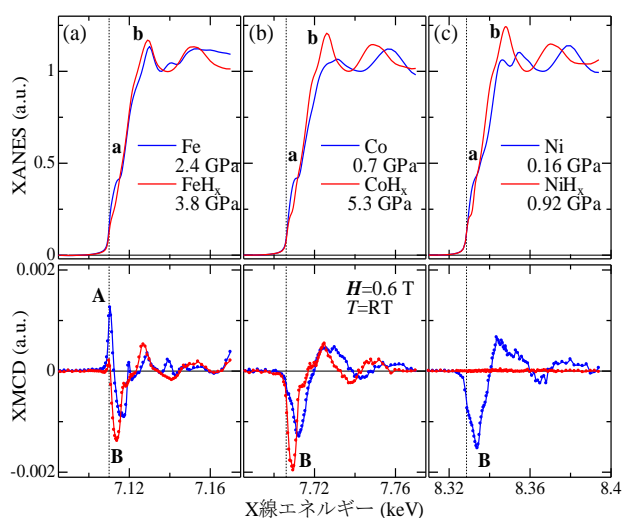


図 III.2.3.-(102) Fe, Co, Ni の水素化による XAS と XMCD スペクトルの変化。



本年度はじめの MRS(米国材料学会の spring meeting) で口頭発表し、その proceeding も出版された。

平成 22 年度の後半に  $\text{GaFe}_2\text{H}_x$  の XMCD 測定に着手した。 $\text{GaFe}_2\text{H}_x$  では水素化による二段階の磁気転移が報告されている。実験では、水素化による強磁性相の消失と再出現の二段階の圧力変化を XMCD によって観測できた。 $\text{GdFe}_2$  では Gd の強い内部磁場による Fe のスピン偏極が生じているが、水素化によって内部磁場の効果が小さくなり Gd と Fe の交換結合が弱まったことが XMCD と XAS のスペクトルの変化から示唆される。水素化によって Gd と Fe の磁気モーメントが小さくなっていると考えられる。

平成 23 年度は FeH、CoH、NiH の XMCD(X 線磁気円二色性)の解析を進め、また成果発信に注力した。XMCD の解釈を進めるために計算グループと議論した。その結果、水素化後の電子状態の特徴として、水素-3d 遷移金属間の結合・反結合準位の形成、3d バンド幅の減少、主として 3d 元素の sp 電子から水素への電荷移動、3d 電子数の変化が小さいこと、を挙げた。したがって、3d 電子の電荷移動は見られず、メインの 3d バンドや反結合準位が狭いエネルギー領域に集中し、そこに非占有 3d 軌道成分が残されていることが分かった。この非占有の 3d 軌道成分を吸収端近傍の XMCD が捉えたと解釈できた。磁性以外の電子状態の特徴は、Pd の水素化物と共通していることも分かった。このような電子状態の変化、結晶構造の圧力依存性、XMCD の結果を 1 つの論文としてまとめ投稿した。また、本成果を平成 23 年 4 月にフロリダで開催された SMEC2011、平成 23 年 9 月にインドで開催された AIRAPT23 においてポスター発表した。さらに、高圧力の科学と技術への記事執筆、平成 24 年 1 月の放射光学会でのシンポジウム講演など、成果公開に努めた。

#### 2.3.4.1.3 分光法（発光分光など）による電子状態の精密決定

実験結果に第一原理計算による理論計算を合わせて用いることで、これまでのところ X 線吸収(XAS)と XMCD のみで電子・磁気状態に関する十分な知見が得られてきた。このため平成 20 年度、21 年度は発光分光に関して文献による調査のみを継続した。平成 22 年度に予定した Co と Ni 水素化物の場合、分光手法の一つである磁気コンプトン散乱はスピン磁気モーメントの直接決定が可能であり、軌道磁気モーメントに敏感な XMCD 測定と相補的な情報が期待できるため、その実施について検討を行った。なお本項目は平成 22 年度より 2.3.4.1.1 および 2.3.4.1.2 に統合された。

#### 2.3.4.1.4 高圧発生環境および試料評価の環境整備

広島大学理学研究科では、高圧セル（以下、DAC）のサンプリング環境および試料評価の環境整備を進めた。その一環として 2007 年 10 月初旬に顕微圧力測定装置（図 III.2.3.-(103)）を設置し、装置立上げを行なった。DAC によって発生させた高圧水素雰囲気ではその圧力決定が不可欠である。本装置はルビーの  $R_{1,2}$  蛍光線の波長シフトから圧力決定が可能である。図 III.2.3.-(103)の写真是、DAC の高圧水素雰囲気中に封入された La 水素化物の圧力を測定している様子を示す。測定により試料周り水素圧力が約 0.9

GPa であることが分かった。本装置の導入により、高圧発生環境は飛躍的に向上した。

平成 20 年 10 月上旬にガスケット用放電加工機を設置し、この立上げを行なった。水素圧媒体を用いた加圧には、仮押ししたガスケットの中心に 10  $\mu\text{m}$  以下の位置決め精度でバリのない穴加工が要求される。本装置はこれを可能とする。FeH の圧力セル封入に本装置を用いたことで、およそ 30 GPa までの加圧および XMCD 測定に成功した。また、3d 遷移金属水素化物の XMCD 測定を円滑に進めるために、XMCD 用ガス駆動型圧力セルを整備した。

平成 21 年度は  $\text{LaH}_x$  の試料作製環境を整えた。まず研究室の既存設備であるグローブボックスにガス循環生成装置を取り付け、雰囲気向上を図った。また電気炉(温調装置付)、電子天秤を購入した。これらの装置を用い試料作製を行った結果、2.3.4.1.1 で述べたように絶縁体相 La 水素化物を得ることができた。

平成 22 年度には HMD 社製圧力セル、ライカ製 EZ4D 実体顕微鏡、ナリシゲ MMO-203 マニピュレーターを購入して圧力セル関連の設備を充実させた。これによってセルのセットアップを効率化させた。その結果、平成 22 年度後半の実験 ( $\text{TMH}_x$ ( $\text{TM}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) の XRD 測定、 $\text{GdFe}_2\text{H}_x$  の XMCD 測定) の圧力セルの準備を円滑に進めることができた。

平成 23 年度は水素充填装置の環境整備を継続した。オフラインの粉末 X 線回折装置の試料ホルダーを改良し、水素導入配管を加えることで試料の水素化過程をその場で観察できるようにした。これによって最大水素量を簡単に判定できるようになった。

本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

本研究開発項目では、La および Fe, Co, Ni について X 線分光法を用いて水素化前後の電子状態、水素と金属の結合、および磁気的性質を明らかにした。水素化によって d 電子の非占有状態密度が La では水素量によって段階的に増加したことを見出した。このことから  $\text{LaH}_x$  の場合には、フェルミエネルギー近傍の d 軌道成分が減少し、エネルギー的に深い準位に水素との結合軌道を形成することで安定な水素化物を形成することが示唆される。一方、水素化物が不安定な Fe, Co, Ni および Pd では、逆に d 軌道の非占有状態密度が減少し、非占有の d 軌道成分は水素との反結合軌道に寄与することを示した。この電子状態は d 電子数が多い元素の水素化物が不安定であることの原因だと思われる。安定な水素化物と不安定な水素化物に見られたこれらの電子状態の相異は、安定な金属水素化物を開発する上で d 軌道成分の振る舞いが指標となることを示している。この結果は遷移金属を利用した高性能材料開発に活用されるものと期待される。



図 III.2.3-(103) 顕微圧力測定装置。高圧水素封入された La 水素化物の圧力を測定している様子を示す。



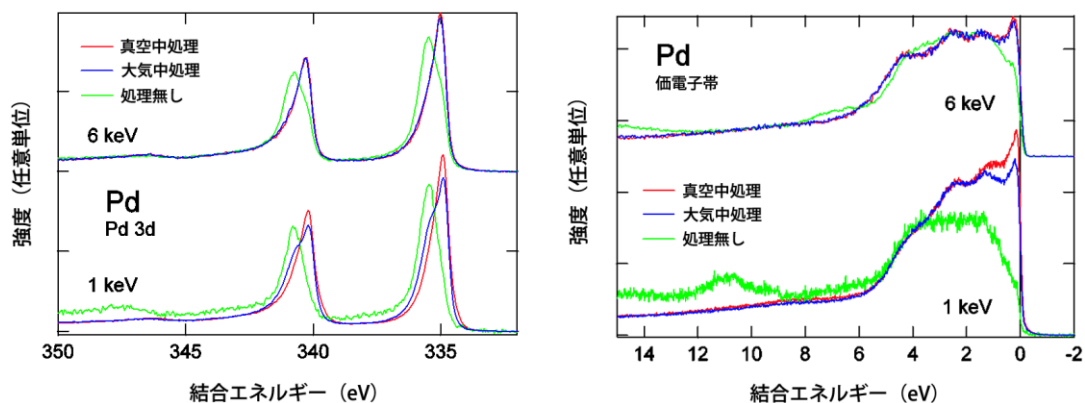
### 2.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究

(日本原子力研究開発機構)

#### 2.3.4.2.1 水素化物の電子構造の精密測定

平成 19 年度は、超高真空中での水素貯蔵材料の光電子分光測定の予備実験として、水素と容易に反応して水素化物を形成する Pd を対象に、試料表面の異なる試料の光電子スペクトルを測定し、比較検討した。Pd 単体金属のバルクの電子状態がどのような表面状態で観測可能かを調べるために、(a)大気中で放置した状態の表面、(b)大気中でヤスリがけした表面、(c)超高真空中でヤスリがけした表面の三種類を用意して測定を行った。さらに、光電子の脱出深度を変えて表面電子状態の光電子分光スペクトルへの影響を調べるため、軟 X 線光電子分光(以下、SX PES)、硬 X 線光電子分光(以下、HXPES)を行った。

図Ⅲ.2.3.-(104)に、Pd の内殻光電子スペクトルと価電子帯光電子スペクトルを示す。超高真空中でヤスリがけを行った表面においては、SX PES、HXPES で得られたスペクトルは本質的に同じである。一方、未処理表面に対しては、光電子の脱出深度の深い HXPES においても酸化の影響が観測されており、バルク電子状態の観測には不適であることがわかった。大気中のヤスリがけ表面においては、HXPES では超高真空中でヤスリがけした表面と比べても有意な差はなく、バルク電子状態を強く反映したスペクトルが得られたと言える(表Ⅲ.2.3.-(4))。この試料表面処理の結果を踏まえて、非金属系グループの広島大学小島研究室より軽元素水素化物単結晶の試料提供を受け、SX PES 測定を開始した。



図Ⅲ.2.3.-(104) (左) Pd 3d 内殻光電子スペクトル (右) Pd の価電子帯光電子スペクトル。

表Ⅲ.2.3.-(4) 試料表面の違いにおけるバルク電子状態の測定可能性。

	表面処理なし	空气中ヤスリがけ	超高真空中やすりがけ
HXPES	×	○	○
SXPES	×	△	○

超高真空下における水素吸蔵合金からの水素放出を避けるためには、試料を極低温まで冷却した後に破断面を出し、蒸気圧の降下や試料の熱活性による水素放出を抑える方法が有効である。SPring-8 の BL23SU ビームラインの軟 X 線光電子分光装置に液体ヘリウムフロータイプのクライオスタットを導入した。クライオスタット本体は既存の光電子分光実験装置のマニピュレーターへの接続が可能であり、試料の 4 軸駆動 (x、y、z、 $\theta$  軸駆動) が可能である。また、スライド式熱シールドを製作することにより、水素の蒸気圧が  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  Pa のオーダーとなる 5 K 台の最低試料冷却温度を実現した。

平成 20 年度は、高分解能軟 X 線光電子分光測定実施のため、平成 19 年度に導入したヘリウムフロー式クライオスタットの試験調整を進めた。到達温度は、絶縁板を挿入した場合 11 K、絶縁板を入れない場合は 7 K を下回ることを確認した。実際の測定においては、全電子収量法による内殻光吸収分光測定が可能ないように絶縁板を挿入しての使用となるため、絶縁板を挿入したクライオスタットを SPring-8 の BL23SU の装置に設置し、実際の測定に耐えうることを確認した。同時に、測定時の到達温度の向上の可能性を探るため、外部検出器を用いた内殻光吸収分光測定の試験を進めた結果、測定効率の低下は有るものの、通常測定に支障がないことが確認できた。

大気中で不安定な軽元素系水素化物などの測定に対応するため、試料を大気暴露させずに装置へ導入するための試料導入・回収機構の製作を行った (図 III.2.3.-(105))。軽元素系水素化物の試料提供を受ける非金属系グループの広島大学小島研究室の装置と互換性を有しており、平成 21 年度からは実施した高純度化されたリチウムアミド系水素化物単結晶に対する実験において本機構を活用した。

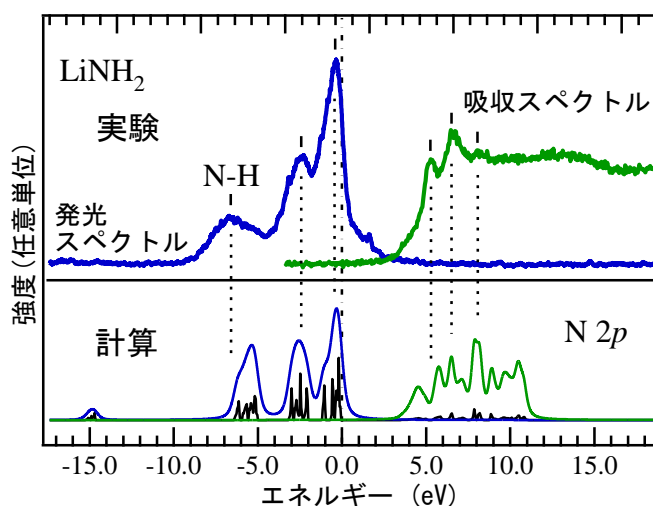
「2.3.1.3 軽金属水素化物の高温高压合成」で実施した高温高压下における水素化反応で得られた  $\text{AlH}_3$  の電子状態を調べるため、BL23SU 及び BL27SU において、軟 X 線領域における光電子分光、内殻吸収分光及び発光分光実験による研究を展開した。本物質については、電子状態に関する実験研究がほとんど無いため、結合様式すら未解決の問題である。平成 20 年度の研究では、 $\text{AlH}_3$  と参照物質である Al 金属に対して Al の K 吸収端での内殻吸収分光及び発光分光測定を行い、 $\text{AlH}_3$  の Al 3p 電子の価電子バンド及び、伝導バンドの部分状態密度の直接観測に初めて成功した。

平成 21 年度より、高容量水素貯蔵材料の候補として期待されている軽元素系水素化物についてその水素吸放出特性の向上につながる情報を電子構造の点から把握することを目的として、金属アミド系水素化物の電子構造を N 1s 軟 X 線吸収分光並びに軟 X 線発光分光によって調べる研究を開始し、平成 21 年度は非金属系グループの広島大小島研究室で高純度化されたリチウムアミド  $\text{LiNH}_2$  試料に対して実験を実施した。このような実



図 III.2.3.-(105) 試料導入・回収機構。

験は、平成 20 年度製作した試料を大気暴露させずに装置へ導入するための試料導入・回収機構を用いることにより初めて可能となった。X 線吸収分光では非占有状態を、発光分光測定では占有状態の部分状態密度を得ることができるが、今回の実験で得られたスペクトル（図Ⅲ.2.3.-(106)）ではリチウムアミドの非占有準位と占有準位間にバンドギャップが観測された。また、発光スペクトルで得られた占有準位の N 2p 部分状態密度は 3 ピーク構造を示し、約 8 eV の範囲に広がっていることが分かった。以上のようなスペクトル構造の特徴はバンド計算によりよく説明されることが明らかとなった。



図Ⅲ.2.3.-(106) LiNH<sub>2</sub> の N 1s 軟 X 発光、吸収スペクトルとバンド計算との比較。

また平成 21 年度は、平成 20 年度に実施した AlH<sub>3</sub> 及び Al 金属の内殻吸収分光及び発光分光測定結果についてバンド計算との比較・検討を進めた。実験結果から、Al は水素化により Al 3p の占有部分状態密度が増加することが明らかとなったが、この結果は Al が水素化されることにより Al 3p 電子数が増加していることを示唆している。水素化に伴う電子数の変化に注目して行ったバンド構造計算 (2.3.4.2.3) により実験結果を定性的に説明できることを明らかとなったことから AlH<sub>3</sub> における Al 3p 電子数の増加は支持される。AlH<sub>3</sub> 中の Al と水素の結合様式については、従来はイオン結合と共有結合を主張する理論的推測がなされていたが、今回の実験結果は完全なイオン結合とした場合の逆の振る舞いであり、Al と水素の結合は共有結合性が重要であることを初めて明らかにしたものである。このような共有結合は AlH<sub>3</sub> 中での水素の拡散を阻害していると考えられるので、例えば異種金属で置換することにより結合の強さを変えることができれば材料の高性能化につながる可能性がある。

平成 22 年度は、引き続き金属アミド系水素化物の研究を進めた。平成 21 年度の実験を実施したリチウムアミド LiNH<sub>2</sub> では、Li とアミド[NH<sub>2</sub>]の間の化学結合についてはイオン結合性が強いと考えられる一方で、バンド計算では Li とアミド[NH<sub>2</sub>]との間の軌道混成が予想されていることから、イオン結合性と軌道混成の効果の競合関係を理解することがこの系の電子状態を理解する上での鍵となる。金属元素とアミドの間の軌道混成

の大きさは金属元素のイオン化エネルギーにより変化するものと考えられることから、平成 22 年度は、金属元素部分を置換した物質として、アルカリ金属アミドである  $\text{KNH}_2$  と  $\text{NaNH}_2$  に対して軟 X 線発光分光、吸収分光を行い、アミド系水素化物における電子状態の局在性や金属とアミドの化学結合について研究を行った。図 III.2.3.-(107) にアルカリ金属アミド  $\text{MNH}_2$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) の N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトルを比較した結果を示す。測定を行ったアルカリ金属アミドではそれぞれ異なる構造を持つにもかかわらず、発光分光によって観測された価電子帯 N 2p 部分状態密度には大きな変化が現れないことから、アルカリ金属アミドの占有準位が基本的にアミドイオン  $[\text{NH}_2]^-$  に局在した電子状態となっていることが明らかとなった。このような特徴はリチウムアミドのバンド計算から示唆された急峻で局在的な占有状態の描像ともよく一致したものである。それに対し N 1s 吸収スペクトルにおいてはアルカリ金属による依存性が見られており、 $\text{LiNH}_2$  に比べ  $\text{NaNH}_2$  と  $\text{KNH}_2$  では吸収スペクトルは急峻になる。吸収スペクトルで観測されている N 2p 非占有状態の変化は、アルカリ金属のイオン化エネルギーが  $I_{\text{K}} (=4.34 \text{ eV}) < I_{\text{Na}} (=5.14 \text{ eV}) < I_{\text{Li}} (=5.39 \text{ eV})$  と増加することによりアルカリ金属とアミドイオンとの混成が増し、共有結合性が現れることを示すものであると考えることができる。この結果は、金属アミドの電子状態の(局在)分子的な特徴を反映したものである。したがって価電子帯のエネルギー分布は結晶構造には大きな依存性を示さないが、分子内の変

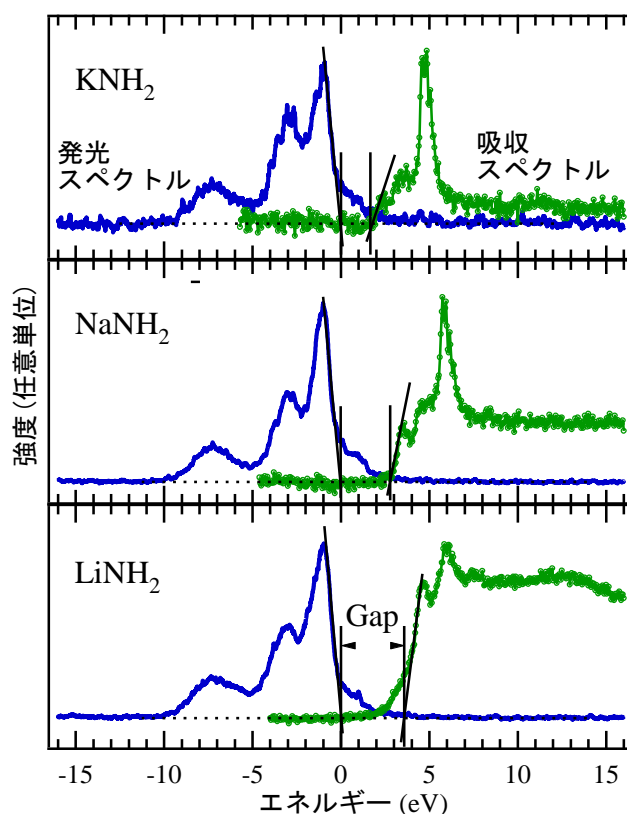


図 III.2.3.-(107)  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{LiNH}_2$  の N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトル。

化によって大きな影響が現れるものと考えられる。また絶縁性を反映しすべてのアルカリ金属アミドにおいてバンドギャップが観測されているが、バンドギャップはイオン化エネルギーの増加により広がる系統的な変化が観測されている (図III.2.3.-(107))。

さらに、分子内の変化による影響を検討するため、アミドイオン数の異なるアルカリ土類金属アミド( $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ )の電子状態について N 1s 発光分光と吸収分光により研究を行った。アルカリ土類金属アミド  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  の発光スペクトルは価電子帯上端の大きなピークとより高結合エネルギー側のピークの 2 ピークが顕著に観測されており、リチウムアミド等のアルカリ金属アミドの発光スペクトルで観測された 3 ピーク構造とは異なっている(図III.2.3.-(108))。このように発光スペクトルは分子内におけるアミドイオン数の増加は価電子帯 N 2p 占有状態に大きな変化をもたらすことを示している。これは価電子帯上端の変化は分子内で金属に結合するアミドイオン $[\text{NH}_2]$ 数が増えることによって N 2p 状態間の重なりが増えることによるものと理解することができる。一方でアルカリ土類金属アミドの価電子も局在分子的である。 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  と  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  の発光スペクトルを比べると両者は非常に類似しており、2 ピークのエネルギー分布は一致している。吸収スペクトルは  $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$  に対して  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  は幅広いピーク形状をしており、イオン化エネルギーの増大によってアルカリ土類金属-窒素間のイオン結合に共有結合性が現れる。このような化学結合の金属元素による変化はアルカリ金属アミドにおけるものと同様である。

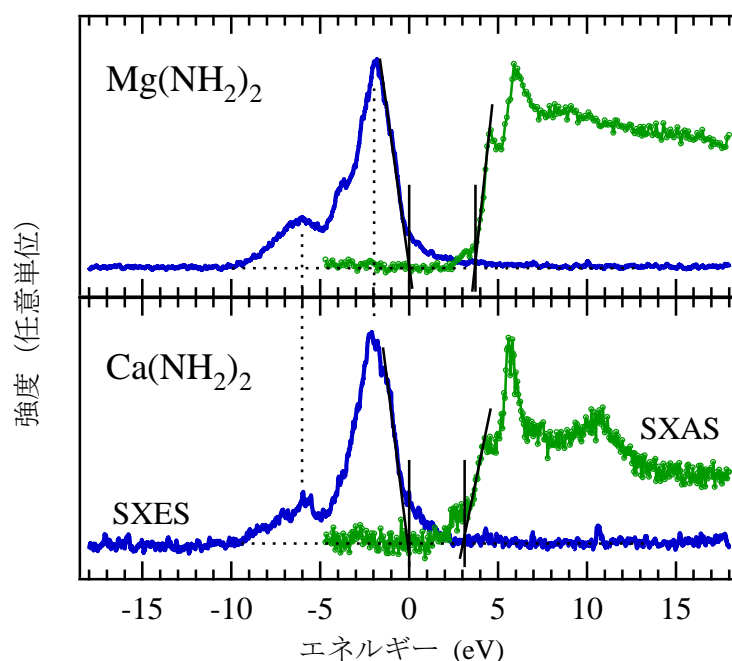


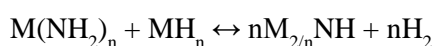
図 III.2.3.-(108) アルカリ土類金属アミド ( $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ) の発光(SXES)、吸収スペクトル(SXAS)。

平成 22 年度までのアルカリ金属アミド系水素化物に対する一連の研究結果をまとめると、軟 X 線発光分光スペクトルより得られるアルカリ金属アミドの N 2p 占有状態は

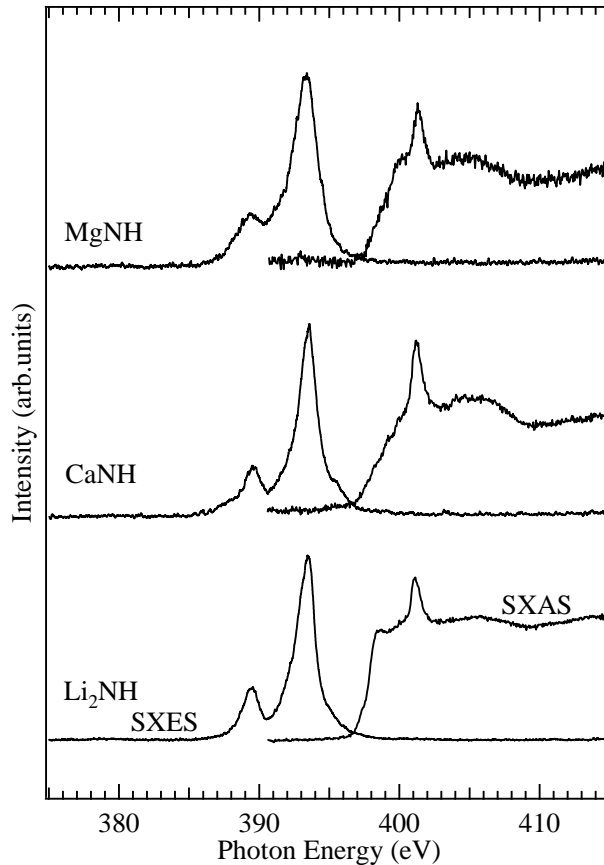


3 ピーク構造を示すのに対し、アルカリ土類金属アミドでは 2 ピーク構造を示すことが明らかとなった。金属アミドの電子構造は局在的であり N 2*p* 占有準位の 3 ピーク構造はアミドイオン[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の分子軌道により定性的に説明された。アルカリ土類金属アミドの軟 X 線発光分光スペクトルにおける 2 ピーク構造は、金属元素に対するアミド分子[NH<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の数が 2 つに増えることにより、分子軌道に起因した N 2*p* 占有状態の 3 ピークの内、価電子帯上端付近の 2 ピークが重なることによるものと考えられる。今回の発光・吸収実験よりアルカリ金属アミド系水素化物の電子構造が初めて具体的に明らかとなったので、これを基にした理論計算によりこの系の物質の水素放出温度をこれまでより高い精度で予測することが可能となり、より優れた特性を持つ水素貯蔵材料の物質設計に資することが期待される。

平成 23 年度は、軽元素系水素化物であるイミド水素化物(Li<sub>2</sub>NH, CaNH, MgNH)の電子構造を調べることを目的として、軟 X 線発光並びに吸収分光実験を行った。金属アミドにおける水素の吸放出はイミド水素化物との間の化学反応によって行われることから、水素吸放出特性の向上の鍵となる情報を得るためにはイミド系水素化物の電子構造も把握する必要がある。例えば金属アミド(M(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>) の中で LiNH<sub>2</sub>, Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>は



の反応によってイミド(M<sub>2/n</sub>NH)に分解することにより水素化・脱水素化反応が進む[1-3]。水素吸放出特性は反応のエンタルピー変化によって決まり、電子構造は水素化物の生成エンタルピーに大きな寄与を与えるため、水素吸放出特性の向上を目指した研究において金属アミドと共にイミドの電子構造の理解が重要である。実験は広島大学小島研究室より提供を受けたイミド試料Li<sub>2</sub>NH, CaNH, MgNHをAr雰囲気グローブボックス内でホルダーに固定し、大気非接触でSPRING-8軟X線ビームラインBL27SUの実験装置に導入した後、室温で軟X線発光、吸収分光実験を行った。測定では励起エネルギー425eVを用いたN 1*s*軟X線発光分光によりN 2*p*占有状態を調べ、全蛍光収量法によるN 1*s*軟X線吸収分光によってN 2*p*非占有状態を調べた。得られたLi<sub>2</sub>NH, CaNH, MgNHのN 1*s* SXES, SXASスペクトルを図III.2.3.-(109)に示す。この実験の結果、価電子帯占有準位のエネルギー分布はLi<sub>2</sub>NH, MgNH, CaNHにおいて大きな変化が生じないことが明らかになった。これはイミド水素化物の電子構造も[NH]<sup>-</sup>分子に局在した状態になっていることを示す結果と考えることができる。イミド水素化物の電子構造は、金属アミドの電子構造の特徴と比較すると、金属に結合するアミド数が等しいときに価電子帯占有準位がほぼ同一のエネルギー分布を持つ点においては一致しているが、金属アミドにおいてアルカリ金属系とアルカリ土類金属系の間で見られていた顕著な違いが金属イミドにおいては現れないことが特徴である。以上の結果から、イミド水素化物の電子構造はアミド水素化物に比べてより局在的、分子的であると結論することができ、今後のこの系水素吸放出特性を議論する上で有効な理論的モデルの構築に資する情報を得ることができたと考えている。



図III.2.3-(109) イミド水素化物  $\text{Li}_2\text{NH}$ ,  $\text{CaNH}$ ,  $\text{MgNH}$  の軟 X 線発光(SXES)、吸収(SXAS)スペクトル。

#### 2.3.4.2.2 水素化物の元素選択的磁気状態の精密測定

$\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  は、磁歪を伴う磁場誘起メタ磁性転移や強磁性-常磁性一次相転移等の興味深い物性が報告されており、また水素吸蔵により母体の磁氣的性質を保ちながら磁気転移温度が上昇することから応用面からも注目されている。このような特性を明らかにするために、まず  $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  のメタ磁性転移について、軟 X 線磁気円二色性(XMCD)測定による研究を行った。Fe  $2p \rightarrow 3d$  吸収における XMCD では、キュリー温度直上においてメタ磁性的な振舞いが観測され、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$  のメタ磁性転移が Fe  $3d$  電子によるものであることが元素選択的な実験から明らかとなった。また価電子帯及び内殻光電子分光により、電子状態に関する研究を合わせて行った。Fe の  $3s$  内殻光電子分光では、Fe の局所磁気モーメントを反映した交換分裂が観測された。

2.3.4.2.1 でアミド系の研究に注力をするため、本研究は平成 21 年度までとした。

#### 2.3.4.2.3 水素化物の電子構造の解析

平成 20 年度に水素化物電子構造計算装置を導入し、 $\text{AlH}_3$  の実験結果に理論的な解釈を与えるためバンド計算を行い、Al  $3p$  電子と H  $1s$  電子の部分状態密度を計算した。



水素化に伴う Al 3p 電子数の変化に注目して実験結果との比較・検討を進めた結果、Al 3p 電子数の変化傾向は Al と H との結合をイオン結合的とする従来の考え方では説明できず、Al と H との結合には共有結合性が重要な役割を果たしていることが初めて明らかとなった。

平成 21 年度は、平成 20 年度に導入した水素化物電子構造計算装置を用い、AlH<sub>3</sub> 及び Al 金属の実験結果に理論的な解釈を与えるためバンド計算を進め、Al の 3p 状態の占有数が水素化により増加することを明らかにした。このことは水素イオン電荷の遮蔽が周囲の元素からの電子電荷の移動により生じ、水素原子が負イオンとなる傾向をもつと考えられている他の多くの軽元素系水素化物の電子状態とは対照的に、AlH<sub>3</sub> では Al-H 間の軌道混成によって Al 原子側により大きな電子電荷が分布していることを示唆している。

平成 22 年度からは、2.3.4.2.1 で軟 X 線発光、吸収分光測定を実施したリチウムアミド LiNH<sub>2</sub> をはじめとするアミド系のバンド計算を実行し、実験スペクトルとの比較・検討を進めた。アミド系で観測された局在的な状態をバンド計算がどの程度定量的に説明できるかが金属アミドの電子構造の理解において重要となる。平成 22 年度はまずリチウムアミドについて局所密度汎関数法によるバンド計算を行い、平成 21 年度に得られた N 1s 軟 X 線発光、吸収スペクトルと比較することによりその電子状態を調べた (図 III 2.3.-(106))。図 III 2.3.-(106) ではスペクトルと比較するためにバンド計算の N 2p 部分状態密度に対して内殻正孔の寿命幅 (FWHM=0.3 eV) を持つローレンツ関数とエネルギー分解能 (FWHM=0.43 eV (発光スペクトル), FWHM=0.13 eV (吸収スペクトル)) の幅を考慮したガウス関数を重畳した曲線を示している。図 III 2.3.-(106) から発光スペクトルの急峻な 3 ピーク構造やそのエネルギー分布、吸収スペクトルとの間に観測されている広いバンドギャップの存在はバンド計算による N 2p 部分状態密度とよく一致しており、バンド計算から予想されるリチウムアミドの急峻で局在的な状態は、絶縁体であるリチウムアミドの電子状態をよく記述していることが分かる。バンド計算はアルカリ金属アミドである LiNH<sub>2</sub> の軟 X 線発光分光、軟 X 線吸収分光による N 2p 状態を概ね再現することが示された [4]。リチウムアミドの軟 X 線発光、吸収スペクトルをバンド計算と比較することにより、絶縁体の軽元素系水素化物であるリチウムアミドに対するバンド計算のおよその正しさが確かめられた。一方で得られた発光スペクトルをバンド計算と詳細に比較することにより、N 2p と H 1s の混成による高結合エネルギー側の状態はバンド計算よりも ~ 1.2 eV 高結合エネルギー側に現れることが明らかとなった (図 III 2.3.-(106))。このような水素との混成状態の特徴は測定を行ったすべてのアルカリ金属アミドにおいて現れている。一連のアルカリ金属アミドの電子状態の変化を調べることにより、アミドイオン [NH<sub>2</sub>] に局在して分布する価電子の状態、アルカリ金属とアミドとの相互作用等アミド系水素化物の電子状態の特徴が明らかとなった。

アルカリ金属アミドでは、アミドイオン [NH<sub>2</sub>] に局在して分布する価電子の状態、アルカリ金属とアミドとの相互作用等の電子状態の特徴が明らかとなった。平成 23 年度はイミド水素化物の電子構造についても計算を行い、その結果を金属アミドの電子構造

の特徴と比較した。その結果、金属に結合するアミド数が等しいときに価電子帯占有準位がほぼ同一のエネルギー分布を持つ点においては一致しているが、金属アミドではアルカリ金属系とアルカリ土類金属系の間で見られた顕著な違いが現れないことが特徴である。今回の実験結果からイミド水素化物の電子構造が局在的、分子的であると結論されたことにより、この系水素吸放出特性を議論する上で有効な理論的モデルの構築に資する情報を得ることができたと考えている。

本研究開発項目について以下にまとめを示す。

本研究開発では Al 水素化物並びに金属アミド系水素化物に対する軟 X 線吸収分光実験並びに軟 X 線発光分光実験により電子構造を具体的に決定することに成功した。これまで光電子分光実験では困難だった絶縁性の水素化物試料の電子構造を軟 X 線発光分光と吸収分光の組み合わせによって実験的に明らかにする先端的な評価手法を確立できたことによる成果である。本研究で実施した軟 X 線発光・吸収分光が光電子分光より汎用的な電子構造測定ツールとして水素貯蔵材料の物質開発に広く貢献できる可能性を示すことができ、実験的な電子構造解析結果を理論計算の基盤として使うことでシミュレーションの精度を大幅に上げる効果が期待できる。

本研究で対象としたアミド系の水素化物では実験結果と理論計算との比較から、金属元素とアミド基の間の化学結合の性質を明らかにし、その金属元素依存性に関する知見を得ることに成功した。実験的に得られた電子構造を基にした理論計算によりこの系の物質の水素放出温度をこれまでより高い精度で予測することが可能となり、より優れた特性を持つ水素貯蔵材料の物質設計に資することが期待できる。このように実験的に得られた電子状態を計算機上で高性能材料を設計・開発する際の基盤要素として活用することで、より高精度に材料特性を計算で評価することが可能となり、材料設計方針を決める上で重要な知見となる。

## 2.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

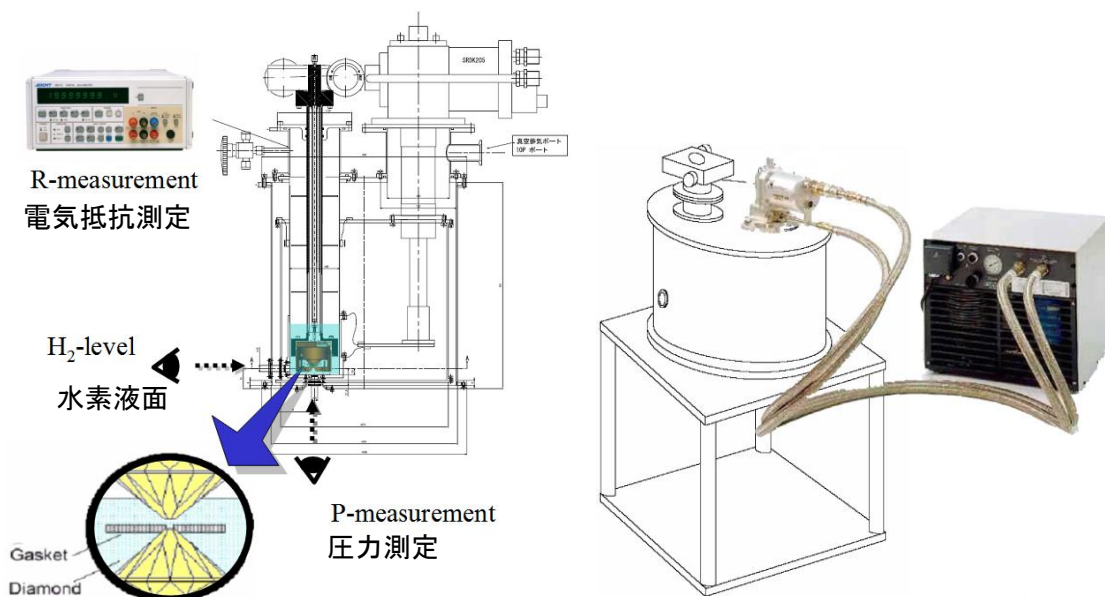
### 2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高圧環境下の電氣的・磁氣的な研究

(大阪大学)

#### 2.3.5.1.1 低温式水素流体充填装置の製作

平成 19 年度は水素吸蔵合金を研究試料とするに先だって、その吸蔵過程を含めてその物性を測定することを目的に、水素発生装置と低温装置とを組み合わせ、水素流体の充填および圧縮を可能とする水素充填装置を作製した (図 III.2.3.-(110))。導線導入用ポートと光学観測窓を設置したことにより、水素吸蔵試料育成のみならず同時に物性測定をおこなうための拡張が可能となった。

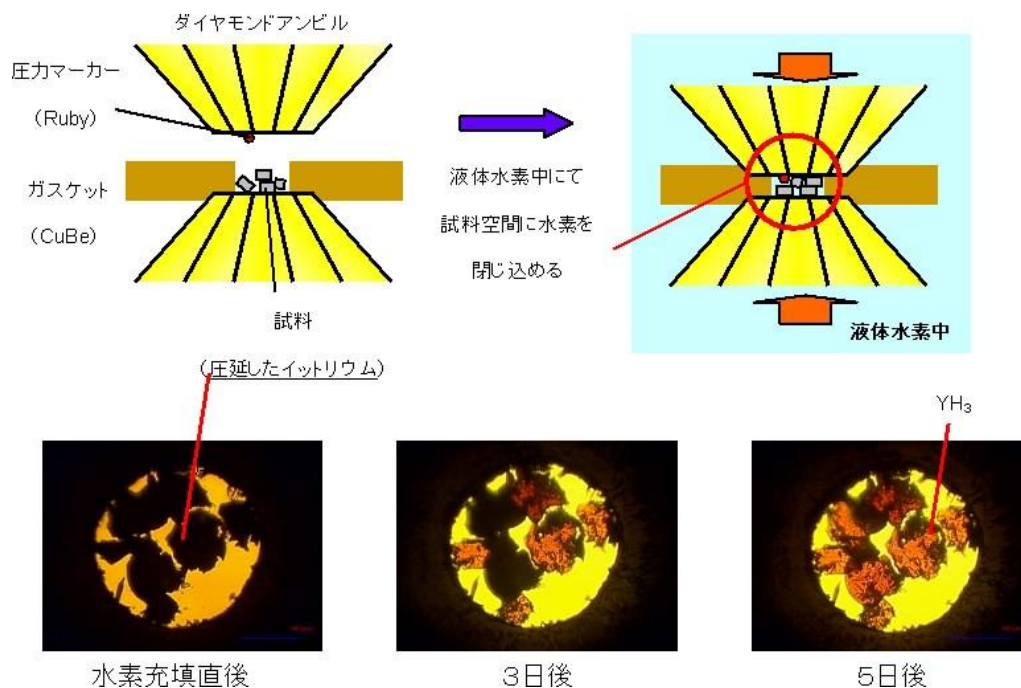
平成 20 年度は水素吸蔵合金を研究試料とするに先だって、その吸蔵過程を含めてその物性を測定することを目的に、昨年度までに作製した低温式水素流体充填装置をもちいて、水素充填作業を行った。図 III.2.3.-(111)はダイヤモンドアンビルセル中に圧延した箔状のイットリウム (Y) を封入した後 (図 III.2.3.-(111)上左図)、本装置に取り付け



図Ⅲ.2.3.-(110) 水素充填装置の概略図。冷凍機（右図）と加圧機構（左図）によって、水素ガスを液化温度まで冷却した上で、高圧装置のダイヤモンドアンビルの試料室に導入する。また同時に電気抵抗や圧力を測定するポートを備える。

て冷却して水素流体を試料室に封入した（図Ⅲ.2.3.-(111)上右図）作業を示した模式図である。今年度導入したファイバー式ルビー蛍光測定装置によって、封入時の試料室内の圧力を正確にモニターして、およそ 2 GPa の圧力を印可し保ったまま室温下に取り出すことができた。

図Ⅲ.2.3.-(111)下の写真はダイヤモンドアンビルをとおして観察したイットリウム箔とそのまわりの高密度水素流体である。時間とともにイットリウムが周りの水素を吸蔵



図Ⅲ.2.3.-(111) 水素充填作業の模式図(上)とイットリウム試料の水素化の様子(下)。

し透明なイットリウム三水素化物 ( $\text{YH}_3$ ) に変化していることがわかる。また、水素充填装置に電気測定用導線等を導入した。これにより、水素吸蔵試料を育成するだけでなく、吸蔵過程の物性観測や、吸蔵試料育成後シームレスに外的環境に暴露させないまま圧力効果等の物性測定に移行することが可能な装置となった。

平成 21 年度は前年度までに完成した低温式水素流体充填装置を用いて水素吸蔵試料育成のための水素充填作業を恒常的にこなった。「2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究」実施機関である原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループの使用にも協力した。

平成 22 年度は低温式水素流体充填装置を用いた水素充填作業が恒常的にこなわれ、次項目の物性測定に供するための試料育成をおこなった。原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループの使用にも引き続き協力し、鉄水素化物をはじめとする多くの金属水素化物の育成に成功した。

平成 23 年度は低温式水素流体充填装置を用いた水素充填作業が恒常的にこなわれ、次項目の物性測定に供するための試料育成をおこなった。また、原子力機構、高輝度光科学研究センターのグループに加え、「2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の研究」実施機関である広島大、「2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究」実施機関の岐阜大のグループの使用にも協力し鉄、リチウム、ユーロピウム等の水素化物の生成に成功し、金属水素化物の高圧下物性に関する成果が得られた。

#### 2.3.5.1.2 高圧下核磁気共鳴の技術開発と測定

平成 19 年度は、対象とする希土類水素化物の高圧下における物性変化（絶縁体-金属転移）という極限状態における新しい現象を捉えるために、これまでになく高圧下における測定がきわめて重要であるため、ダイヤモンドアンビルセルを使った 10 万気圧を超える圧力下における測定手法を構築した。核磁気共鳴は、水素吸蔵合金中の水素の状態をミクロに観察できる強力な研究手法といえるが、今回対象とする希土類水素化物の物性はこれまでになく 10 万気圧以上の高圧下における測定が必要となる。つまりダイヤモンドアンビルセルを使った微細な試料室内に設置できる核磁気共鳴測定用の検出コイルの開発とこれを用いた測定技術の開発を行った。

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧力下における磁性に関する測定では、試料空間の微小さや、ガasket などによるバックグラウンドのために、試料からのシグナルを観測することが難しい。今回、再現性、利便性、Filling factor (フィリングファクター)

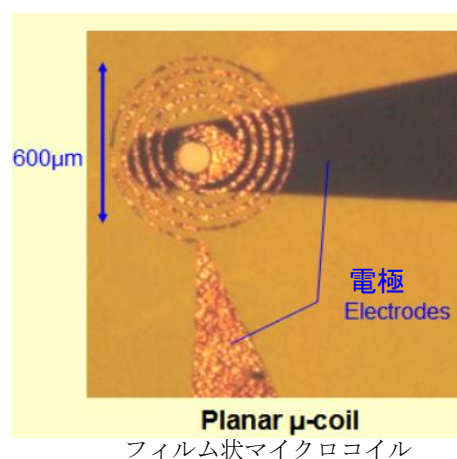


図 III.2.3.-(112) ポリイミド箔上に形成した銅コイルの写真。

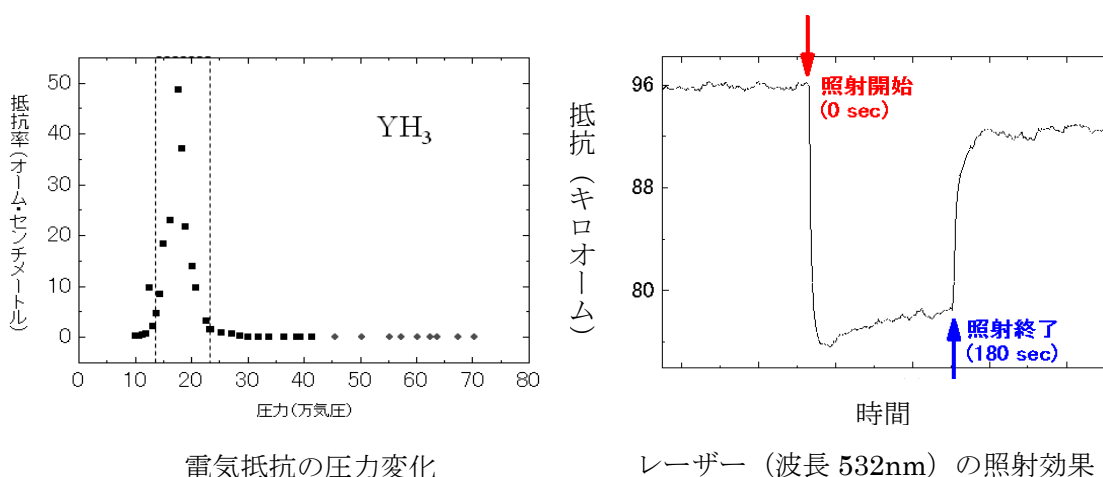
の向上などを期待し、複数の同性能のものを作製することができるフィルム状のマイクロコイル (図Ⅲ.2.3.-(112)) をダイヤモンドアンビル面に配置することにより、S/N 比を評価した。期待されるシグナルの大きさよりも、バックグラウンドが大きく、測定機器、配線などからのノイズの混入をより抑えろといった測定環境や測定条件を見直す必要が判明した。また、コイルが平面状の渦巻き型であることによる磁場の不均一性も、シグナルの損失を引き起こす要因にもなっていると考えられる。

平成 20 年度はダイヤモンドアンビルセル内の試料室内に設置できる核磁気共鳴測定用の検出コイルの開発を行った。ガスケットなどによるバックグラウンドや、試料以外の水素からのバックグラウンドのために、試料からのシグナルを観測することが困難であり、測定環境や測定条件を見直す必要が判明し、平成 21 年度以降は核磁気共鳴の測定は実施せず 2.3.5.1.3 における電気伝導による評価を集中的に行った。

### 2.3.5.1.3 希土類水素化物の高圧下電気伝導の評価

平成 19 年度は、平成 20 年度からの研究開始に備えて関連する主要文献の調査と解析を行った。その結果、イットリウム希土類水素化物の高圧構造は複雑な周期構造をもつ結晶構造が中間相として出現するなど、水素の吸蔵過程や高圧下での水素位置の変化が示唆されることが明らかとなった。

平成 20 年度は、2.3.5.1.1 で作製した YH<sub>3</sub> 試料の圧力下の電気抵抗測定をダイヤモンドアンビルを用いておこなった。これまで光学的な見地から報告されていた金属への相転移を初めて直接的な電気伝導特性から観測することに成功した (図Ⅲ.2.3.-(113)左図)。圧力誘起の構造相転移にともなって伝導特性は急激に変化する。またその領域では大きな光照射効果のあることがわかった (図Ⅲ.2.3.-(113)右図)。これが YH<sub>3</sub> 結晶中での水素の易動度と関連するとすれば、水素吸蔵プロセスの解明に重要な知



図Ⅲ.2.3.-(113) イットリウム三水素化物の電気抵抗の圧力依存性 (左図) および圧力下の光照射依存性。



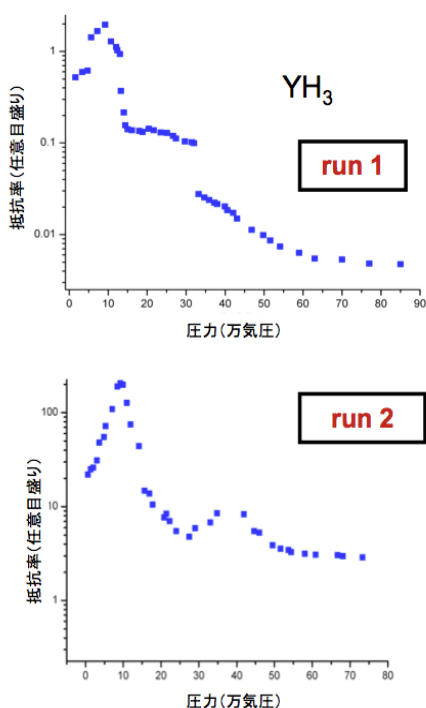
見を与えるものと考えられる。

平成 21 年度は 2.3.5.1.1 で作製した  $\text{YH}_3$  試料を高圧発生装置(DAC)に移送した後に、超高圧力下までの電気抵抗測定を実施した。しかし実験を進めるうちに光学的測定から報告されていた金属への相転移圧力とは異なった圧力での金属化が観測された。さらに数回の実験によってその圧力値は一定ではなく、電気抵抗の圧力変化もそれぞれ異なっていることが判明した。(図Ⅲ.2.3.-(114)参照) これは、水素充填装置によって水素化させた試料中の水素量が、DAC 中に封入する作業中もしくは加圧中に変化している可能性が考えられた。

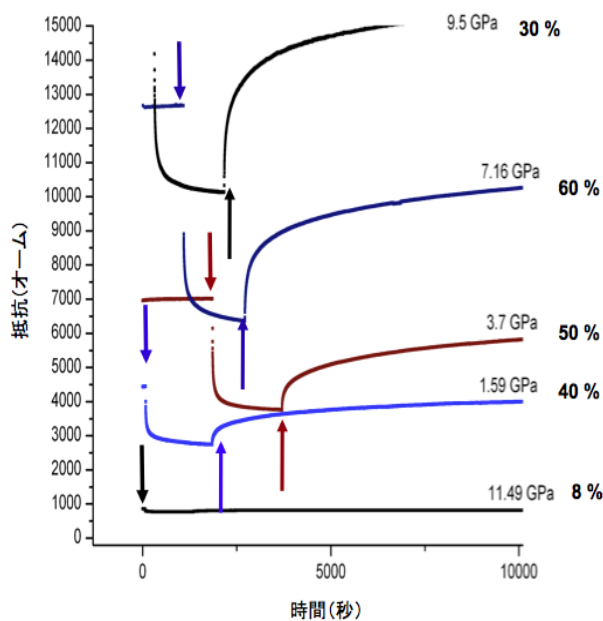
固体水素源を用いた DAC 中での水素化方法の検討も開始した。アンモニアボラン( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )の加熱分解による水素発生を利用した方法は、不十分ではあるもののイットリウム(Y)を水素化し、さらに分解後の残留物であるホウ化窒素(BN)はそのまま高圧物性測定のための圧力伝達媒体として利用できることがわかった。

圧力誘起の構造相転移圧力以下では、電気抵抗に大きな光照射効果のあることがわかった。ただし、それ以上の圧力においては顕著ではない。(図Ⅲ.2.3.-(115)参照)これが $\text{YH}_3$ 結晶中での水素の易動度と関連するとすれば、水素吸蔵プロセスの解明に重要な知見を与えるものと考えられる。

平成 22 年度は低温式水素流体充填装置で作製した  $\text{YH}_3$  試料を高圧発生装置(DAC)に移送した後に、超高圧力下までの電気抵抗測定する方式から、Y 金属を水素化するまえに高圧装置に準備した上で、水素充填を行う方式に変更した。そのためにリソグラフ

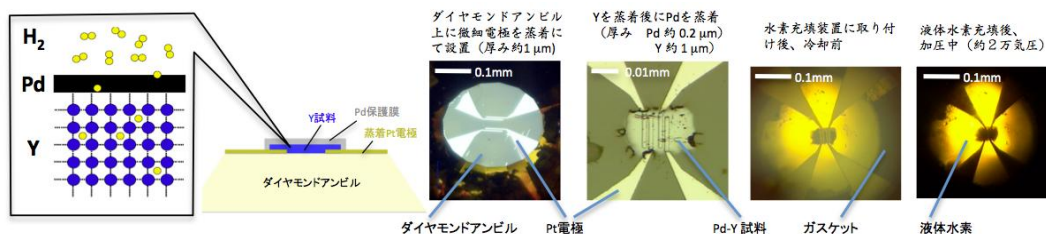


図Ⅲ.2.3.-(114) 抵抗の圧力変化。圧力依存性が測定毎に異なることがある。



図Ⅲ.2.3.-(115) 高圧下電気抵抗に対する光照射効果。下矢印(↓)、上矢印(↑)はそれぞれ照射開始と終了を示す。%は照射前後の変化割合。

イー技術をもちいて高圧発生装置（ダイヤモンドアンビルセル）の加圧用ダイヤモンドの圧力発生面上に、測定用の4端子電極（Pt）を蒸着し、その電極上にY金属試料をさらに蒸着して試料とした。しかし、水素充填装置へのとりつけ作業は大気中で行うために、蒸着したY試料の劣化（酸化）を防ぐために、蒸着装置から取り出す前にPdを薄く蒸着してその劣化を押さえる技術を確認した。（図III.2.3.-(116)参照）

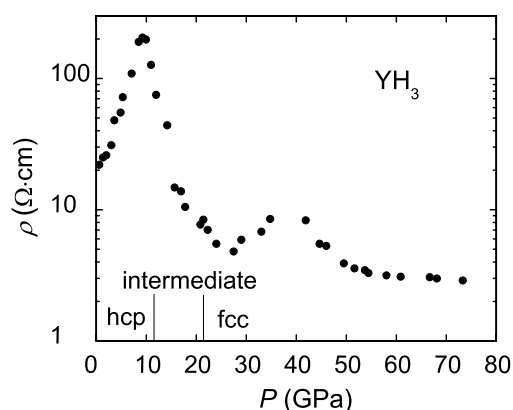


図III.2.3.-(116) リソグラフィー技術を用いた試料及び測定電極の作製。

水素充填と加圧作業は 20 万気圧の発生を可能にした。しかし、測定用電極（Pt）が水素中で断線することが頻発し精度良い電気伝導度の測定に成功する確度は低かった。検討した結果、条件に応じてリソグラフィー法以外にも収束イオンビーム（FIB）アシスト蒸着法をもちいることで電極の強度、定着度を向上させることに成功した。

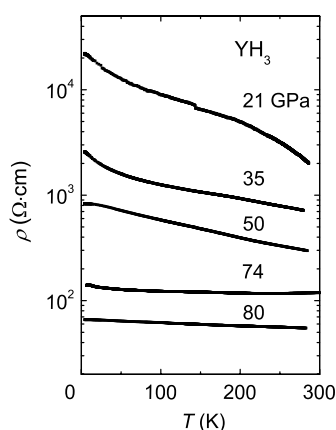
平成 23 年度は低温式水素流体充填装置で育成した  $\text{YH}_3$  試料を高圧発生装置（DAC）に移送し超高圧力下までの電気抵抗を測定した。 $\text{YH}_3$  の電気抵抗率は結晶構造が hcp の圧力領域において加圧とともに約 1 桁大きい値まで増加し、20 GPa 以上の fcc 相で比較的小さい値をとることがわかった（図III.2.3.-(117)）。温度依存性の測定結果（図III.2.3.-(118)）より約 70 GPa では金属状態であると考えられる。また、40 GPa 以上の圧力下では低温で電気抵抗の異常な減少が観測され、その温度は圧力とともに低下することがわかった（図III.2.3.-(119)）。これは超伝導か、あるいは、イットリウム（Y）の原子数の 3 倍よりわずかに欠損している水素の動的挙動が関係した相転移であると予想される。

また、あらかじめリソグラフィー技術や収束イオンビーム（FIB）アシスト蒸着法で作製した電極電気測定用電極と金属薄膜試料を準備した高圧装置（DAC）と低温式水素充填装置を組み合わせることによって水素化と物性測定をシームレスにおこなう技術は、少なくとも 5 GPa 程度までの高密度水素中の精密な物性測定が可能となった。

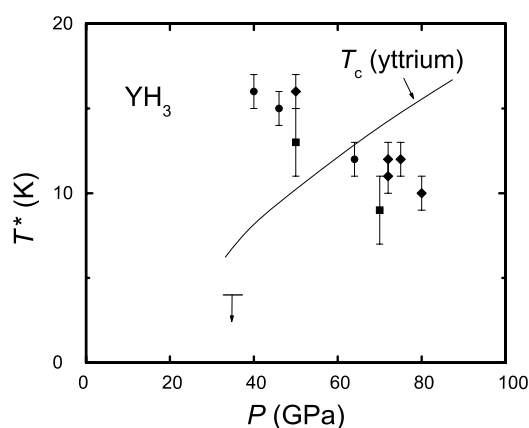


図III.2.3.-(117)  $\text{YH}_3$  の電気抵抗率の圧力依存性。





図Ⅲ.2.3.-(118) YH<sub>3</sub>の電気抵抗率の温度依存性。



図Ⅲ.2.3.-(119) YH<sub>3</sub>の温度-圧力相図。

#### 2.3.5.1.4 高圧下希土類金属および水素化物の海外調査

平成 19 年度は、平成 20 年度以降に開催される関連研究分野の国際会議の調査計画を立てた。平成 20 年 7 月 2 日より開催された GORDON RESEARCH CONFERENCE HIGH PRESSURE RESEARCH AT. に出席して高密度水素化物についての研究に関する情報収集を行った。得られた情報のうち主要な 2 点を以下に挙げる。

- ・アンモニアボランの高密度状態の物性について。

アメリカ・スタンフォード大学のグループが X 線回折測定によって、アンモニアボラン (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>) の高密度状態の結晶構造変化を研究していた。目的は、常温常圧において多量の水素原子を含みかつ軽量なアンモニアボランを水素流体とともに高圧力環境下に置くことで、さらに多量の水素原子をユニットセル内に内包させることである。これによってたとえば車載 (オンボード) が可能な水素貯蔵材料の開発につながようとしている。

- ・高密度水素化物の圧力誘起金属化について。

本会議直前にシラン (SiH<sub>4</sub>) とアルミニウム三水素化物 (AlH<sub>3</sub>) が 100 万気圧の高圧力環境下で金属化することが報告された。特に、シランについては超伝導を発現することや、AlH<sub>3</sub> は水素貯蔵材料として注目されているために、これらの物性—特に吸蔵材料の結晶構造と電子状態—については出席者の関心が高く、多くの討論がなされた。その中で今後注目される材料として(1)SnH<sub>4</sub>をはじめとする VI 族水素化物に水素と材料の新規な相互作用が現れる可能性が指摘された。また(2)水素そのものの高密度物性 (特に融解曲線と結晶構造) について未解明な部分が多くあることが報告され、水素吸蔵材料を含む水素関連の研究がさらに活発になっていくことが予想された。

平成 21 年度は高圧力科学関係の国際学会 "Study of matter at extreme conditions (SMEC2009)" に出席し、水素貯蔵材料の開発、水素および水素化物の超高压下物性の研究に関する情報収集を行った。水素化物の研究においては、圧力によって水素化物が水

素とそれを吸蔵していた母剤とに分解する可能性を常に考慮に入れなければ、誤った結論を導きかねないことが、参加者の間で議論された。本プロジェクトの中でも、圧力下での水素と金属の相互作用を研究する際に避けて通れない慎重を要する問題である。

本研究開発項目では、高圧力の極限環境下でイットリウム水素化物において光照射効果、金属化および超伝導化を発見した。金属-水素結合状態が電磁気物性に対して高圧力が大きな影響を与え、その高密度化によってこれまでにない物性制御が可能であるという将来の材料開発指針を示した。また、開発した低温式水素流体充填装置は他のグループにも供用に付し成果を上げた。以上より目標がほぼ達成されたといえる。

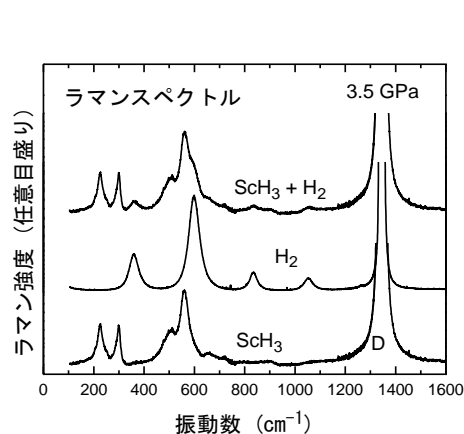
### 2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコープによる金属水素化物の光電子物性の研究

(岐阜大学)

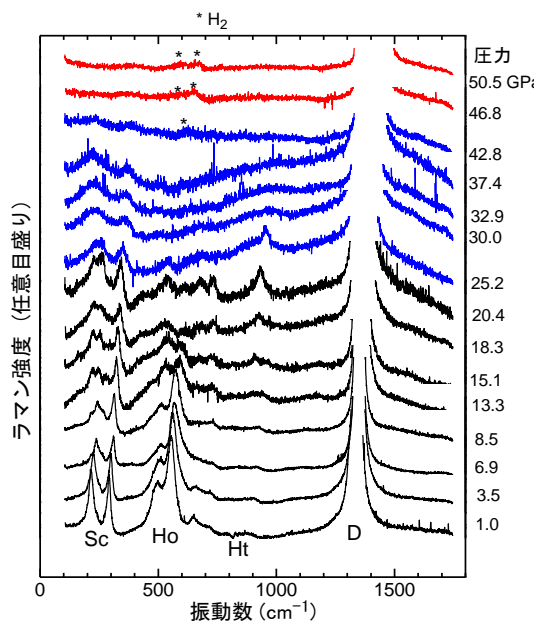
#### 2.3.5.2.1 高圧ラマン散乱による研究

希土類三水素化物は、金属イオンの大きさに応じて、その結晶構造が六方晶と立方晶とに分かれる。六方晶の水素化物、たとえばイットリウム三水素化物  $\text{YH}_3$  では、加圧に伴い、10 万気圧 (10 GPa) 以上の圧力で、六方晶 (Hex.) から立方晶 (Fcc) への構造変化 (相転移) を生じ、その圧力はイオン半径が小さくなるにつれて、高くなる傾向が見出されている。逆に、イオン半径の大きい La の場合、その三水素化物は 1 気圧下において、すでに立方晶である。このように、相転移圧力や 1 気圧下での結晶構造が金属元素のイオン半径によって整理されてきた。近年、イットリウム三水素化物 ( $\text{YH}_3$ ) において、加圧に伴う面心立方晶 (Fcc) への相転移の際に、長周期構造を有する中間相が X 線回折実験により見出されている。また、中間相における特徴的なラマンスペクトルから、相転移に関わる水素の役割が論じられてきた。しかしながら、 $\text{YH}_3$  以外の金属水素化物については、ラマン散乱実験は行われておらず、水素の振動状態に関する理解は進んでいなかった。我々は、Y 以外の希土類三水素化物についても系統的に超高压ラマン散乱実験を行うことにより、高密度状態における金属格子中の水素位置、構造変化の機構を明らかにするとともにその手法を確立し、高密度水素貯蔵金属の物性評価に資することを目的とした。

平成 19 年度は  $\text{ScH}_3$  の超高压ラマン散乱実験を行った。超高压発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、 $\text{ScH}_3$  サンプルは、次のように作製した。DAC のガスケットである薄いタングステンに開けた試料室 (直径約 100  $\mu\text{m}$ , 厚さ 40  $\mu\text{m}$ ) に金属 Sc ホイル、高密度水素流体、圧力センサーのルビー小片を封じ込んだ。サンプル  $\text{ScH}_3$  は高密度  $\text{H}_2$  流体に囲まれる。高圧ラマン散乱測定は、励起波長を 532 nm として、後方散乱配置で行った。日本分光製 NR1800 トリプル分光器を差分散配置で使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器で信号を検出した。ラマン散乱実験は、独立した異なる 2 つの試料に対し、それぞれ約 2–3 GPa 刻みで 17 および 14 の圧力点において測定を行った。

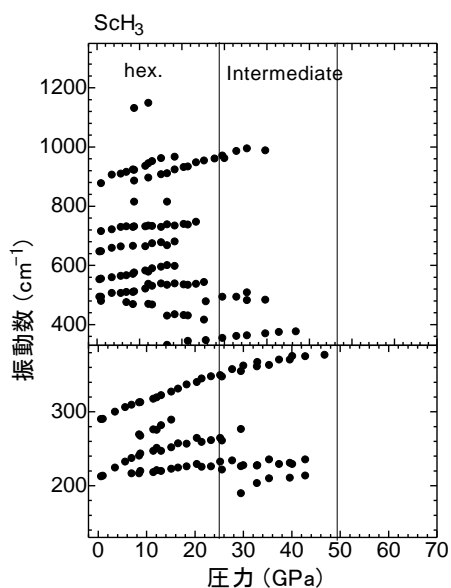


図III.2.3-(120) 典型的な ScH<sub>3</sub> と H<sub>2</sub> のラマンスペクトル。

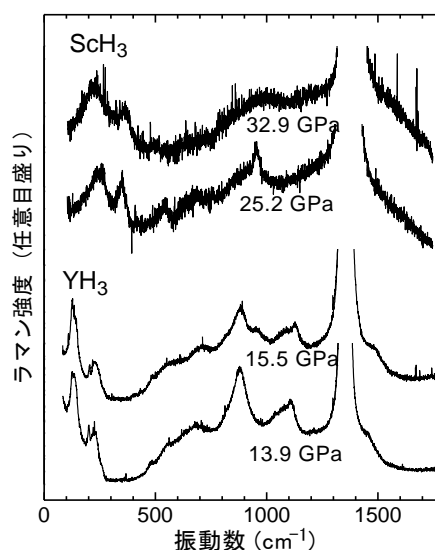


図III.2.3-(121) 高圧下における ScH<sub>3</sub> のラマンスペクトル。

高圧ラマン散乱の基礎となる 3 つのスペクトルを図 III.2.3-(120) に示してある。DAC の試料室の中に ScH<sub>3</sub> と高密度 H<sub>2</sub> が共存しており ( $P = 3.5$  GPa)、ScH<sub>3</sub> のみのスペクトルを測定することは困難である。したがって、図 III.2.3-(120) のように H<sub>2</sub> のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引くことにより、ScH<sub>3</sub> のみのラマンスペクトルを得ることができる (最下部のスペクトル;  $1330\text{ cm}^{-1}$  付近の信号 D はダイヤモンドによる)。図 III.2.3-(121) は ScH<sub>3</sub> の  $P = 50$  GPa までの各圧力下のラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性が図 III.2.3-(122) にプロットされている。図 III.2.3-(121) の表示で、Sc、Ho、Ht はそれぞれ Y 格子、八面体と四面体サイトの水素を表わす。  $300\text{ cm}^{-1}$  以下の Sc の振動と  $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  の O サイトの H<sub>o</sub> の振動スペクトルが  $P = 20\text{--}25$  GPa で変化しており (T サイトの H<sub>t</sub> の振動は、ほとんど変化なし)、hex の相から新しい相へ転移したことが分かる。もし、その相が fcc であれば、ラマン信号が 1 本になるので、 $P > 25$  GPa では fcc 相が単独で存在するのではなく、中間相を予想したこれまでの結果と一致する。図 III.2.3-(122) において、Ho の振動モードの一つ (約  $420\text{ cm}^{-1}$ ) が圧力と共に低波数へシフト (ソフト化) していることが分かる。通常振動のソフト化は、原子の変位に起因することが多い。したがって、低圧では金属面付近に存在する O サイトの H は、加圧により八面体の中心へ移動していることが伺える。図 III.2.3-(123) には中間相で得られたラマンスペクトルを YH<sub>3</sub> の場合と共に示した。特徴的な非常に幅の広い水素の振動モードが  $500$  から  $1500\text{ cm}^{-1}$  にわたって観測されているのが分かる。このようなスペクトルは、金属水素化物の中間相に特有であり、金属格子のスライドを伴う構造変化により、水素位置が不安定になっていることを強く示唆するものである。中性子回折実験による水素位置の直接観測ではない



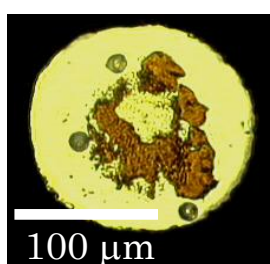
図III.2.3-(122) ScH<sub>3</sub>のラマン振動数の圧力依存性。



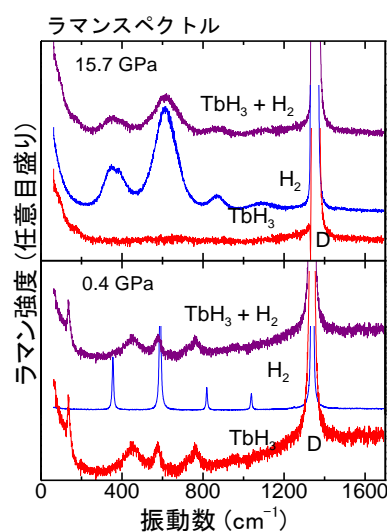
図III.2.3-(123) 中間相で見られる特徴的なラマンスペクトル。

が、本課題のラマン分光は、中性子を利用できない特殊環境下において簡便に水素位置を評価する手段として有効であることを示した。

平成20年度は、Yよりもイオン半径の大きいTbおよびLaの三水素化物についてラマン散乱測定を詳しく行った。超高压発生にはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用い、試料となるTbH<sub>3</sub>およびLaH<sub>3</sub>は、次のように作製した。DACのガスケットである薄いタングステンに開けた試料室(直径約100 μm, 厚さ40 μm)に金属Sc箔、高密度水素流体、圧力センサーのルビー小片を封じ込んだ。圧力0.4 GPaでのDAC試料室の顕微鏡写真を図III.2.3-(124)に示してある。試料のTbH<sub>3</sub>は高密



図III.2.3-(124) H<sub>2</sub>圧力媒体中のTbH<sub>3</sub>試料。



図III.2.3-(125) 典型的なTbH<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>のラマンスペクトル。

度水素 ( $H_2$ ) 流体に囲まれており、水素化が十分に進み絶縁体化していることが伺える。高圧ラマン散乱測定は、励起波長を 532 nm として、後方散乱配置で行った。日本分光製 NR1800 トリプル分光器を差分散配置で使用し、液体窒素冷却 CCD 検出器で信号を検出した。

高圧ラマン散乱の基礎となるスペクトルを図 III.2.3.-(125)に示す。DAC 試料室の中に試料の金属水素化物と高密度  $H_2$  が共存しており、試料のみのスペクトルを測定することは困難である。したがって、図 III.2.3.-(125)のように  $H_2$  のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引くことにより、水素化物のみのラマンスペクトルを得ることができる (最下部のスペクトル;  $1330\text{ cm}^{-1}$  付近の信号 D はダイヤモンドによる)。図 III.2.3.-(126)は  $TbH_3$  の各圧力下でのラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性を図 III.2.3.-(127)に示した。図 III.2.3.-(127)の表示で、Tb、O、T はそれぞれ Tb 格子、八面体と四面体サイトの水素(それぞれ O サイト、T サイトと呼ぶ)の振動を表わす。Tb の振動と O サイトの H の振動スペクトルが圧力 7~8 GPa で変化しており、六方晶から新しい構造へ相転移したことが分かる。fcc 構造の場合、ラマン信号が 1 本になるので、相転移後の固体相は fcc 相ではなく中間相であることが分かる。図 III.2.3.-(127)において、Ov の振動モードの一つ (約  $420\text{ cm}^{-1}$ ) が圧力と共に低波数へシフト (ソフト化) していることが分かる。通常、振動周波数のソフト化は、原子の変位に起因することが多く、また、Ov のラマン信号強度の弱体化や八面体の中心の H はラマン不活性であることを考えると、六方晶構造で金属面付近に存在した O サイトの H は、加圧により八面体の中心へ移動していることが示唆される。図 III.2.3.-(128)には中間相で得られたラマンスペクトルを  $ScH_3$ 、 $YH_3$  の場合と共に

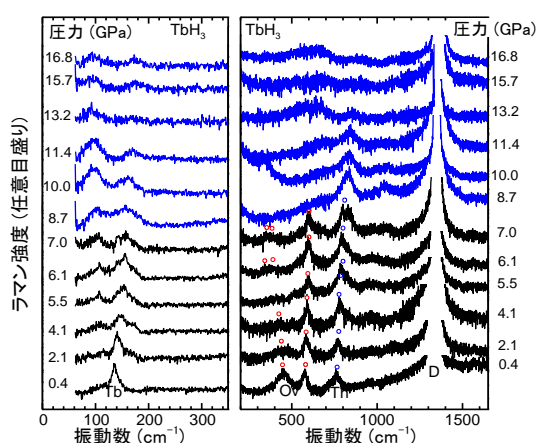


図 III.2.3.-(126) 高圧下における  $TbH_3$  のラマンスペクトル。

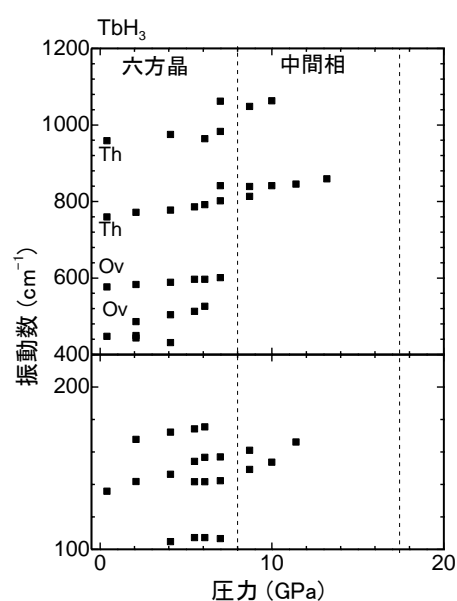


図 III.2.3.-(127)  $TbH_3$  のラマン振動数の圧力依存性。

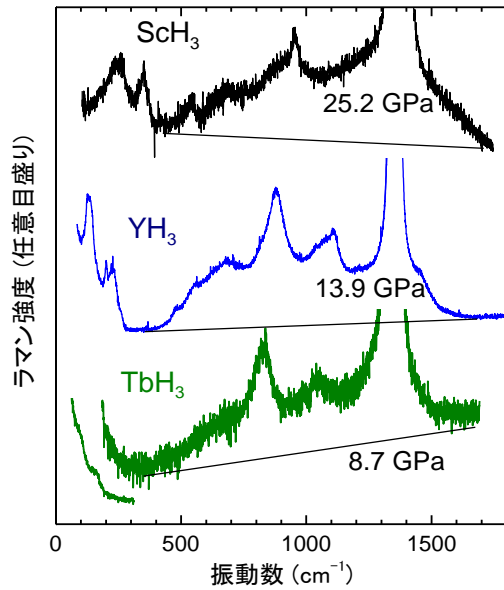


図 III.2.3.-(128) 中間相で見られる特徴的なラマンスペクトル。

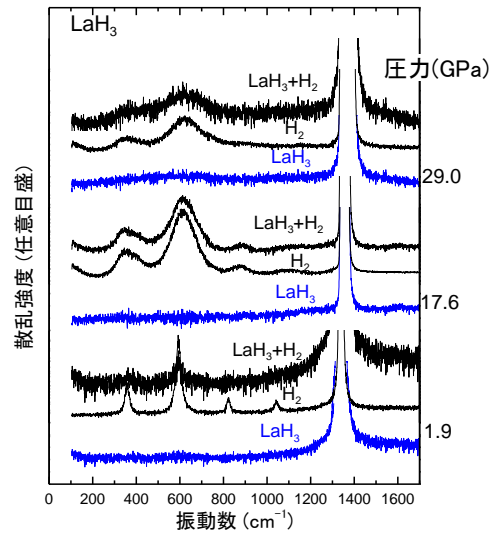


図 III.2.3.-(129) LaH<sub>3</sub> の高圧ラマンスペクトル。

示した。非常に幅の広い水素の振動モードが 500 から 1500 cm<sup>-1</sup> にわたって観測されている。このようなスペクトルは、長周期構造において、四面体および八面体中の水素位置が不安定になっている（無秩序化）ことを強く示唆するものである。温度変化による秩序無秩序相転移が予想されるので、低温実験が重要になろう。図 III.2.3.-(129)は LaH<sub>3</sub> について得られたラマンスペクトルを示す。fcc 構造であるため、H の振動は多くとも 1 つのみ観測され得るが、1000~1200 cm<sup>-1</sup> 付近に予想されるため、ダイヤモンドの信号と重なって観測されていない様である。構造変化による出現する振動モードの観測を試みたが、29 GPa までにおいて顕著な変化は観測されておらず、大きな構造変化は確認されない。

平成 21 年度は、再度 La 三水素化物の高圧ラマン散乱測定を詳しく行い、圧力誘起構造変化の観測を試みた。また、二水素化物で六方晶をとる EuH<sub>2</sub> のラマン散乱スペクトルを初めて観測した。

典型的な高圧ラマン散乱スペクトルを図 III.2.3.-(130)に示す。DAC 試料室の中に試料の金属水素化物と高密度 H<sub>2</sub> が共存しているため、試料のみのスペクトルを得るため、図 III.2.3.-(130)のように H<sub>2</sub> のみのスペクトルを測定し、状況に応じてそれらを全体のスペクトルから差し引き、水素化物のみのラマンスペクトルを得た（1330 cm<sup>-1</sup> 付近の信号 D はダイヤモンドによる）。図 III.2.3.-(131) (a)は各種希土類三水素化物で得られた典型的なラマンスペクトルの比較を示している。この図の表示で、O、T はそれぞれ八面体と四面体サイトの水素（それぞれ O サイト、T サイトと呼ぶ）、La、Y などは金属格子の振動を表わす。LaH<sub>3</sub> は、FCC 構造であるため、H の振動は多くとも 1 つのみ観測され得るが、1000~1200 cm<sup>-1</sup> 付近に予想されるため、ダイヤモンドの信号と重なって観測されていない。図 III.2.3.-(131) (b)には、六

方晶の二水素化物である  $\text{EuH}_2$  のラマンスペクトルである。低振動数領域に  $\text{Eu}$  による鋭いラマンピークと、 $900\text{ cm}^{-1}$  付近に金属格子内の水素の振動モードが初めて観測された。

図 III.2.3.-(132) は  $\text{LaH}_3$  の各圧力下でのラマンスペクトルを示し、それらのラマンピーク周波数の圧力依存性を図 III.2.3.-(133) に示した。 $\text{La}$  の振動と  $\text{H}$  の振動スペクトルが、圧力約  $20\text{ GPa}$  で大きく変化しており、立方晶の  $\text{LaH}_3$  をさらに高密度化することにより新しい構造へ相転移することが分かる。 $22\text{ GPa}$  以上のラマンスペクトルには、 $\text{La}$  格子、水素に関する非常に強いピークが観測されている。この事は、 $\text{LaH}_3$  を高密度化することにより、対称性の低い構造へ相転移することを示している。

—中間相における水素振動モードの解明— 六方晶から高密度相の立方晶に構造相転移する際に現れる中間相の水素状態を知ることにより、水素によって金属格子が不安定化になるメカニズムの解明が期待される。水素の振動モードをより詳細に捉えるためには、低温下におけるラマン実験が非常に重要になる。平成 22 年度は、 $\text{YH}_3$  中間相に対し低温・高圧力下でのラマン散乱実験を行った。実験は図 III.2.3.-(134) (a) に示す経路に従い、室温で加圧し、中間相の相転移を確認後(図 III.2.3.-(134) (b) の青色のスペクトル)、低温・高圧力下においてラマン散乱測定を行った。DAC の収縮により降温過程で圧力が上昇したが、昇温過程では圧力制御に成功し、約  $16\text{ GPa}$  でのラマンスペクトルの温度依存性が得られた。図 III.2.3.-(135) に詳細を示す。四面体サイトの水素の振動 ( $800\text{ cm}^{-1}$  の●) と  $\text{Y}$  格子の振動 ( $200\text{ cm}^{-1}$  の●) に変化が見られ、温度の変化により、水素だけでなく、 $\text{Y}$

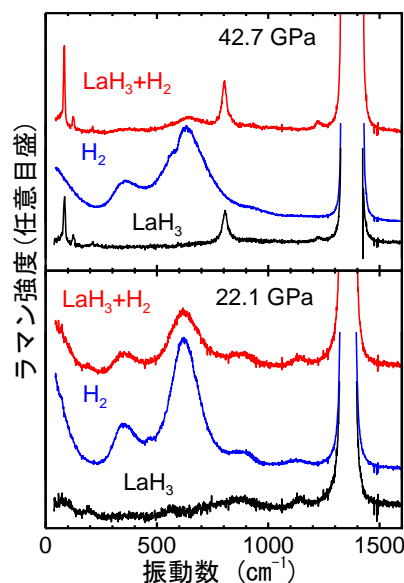


図 III.2.3.-(130) 典型的な  $\text{LaH}_3$  と  $\text{H}_2$  のラマンスペクトル。

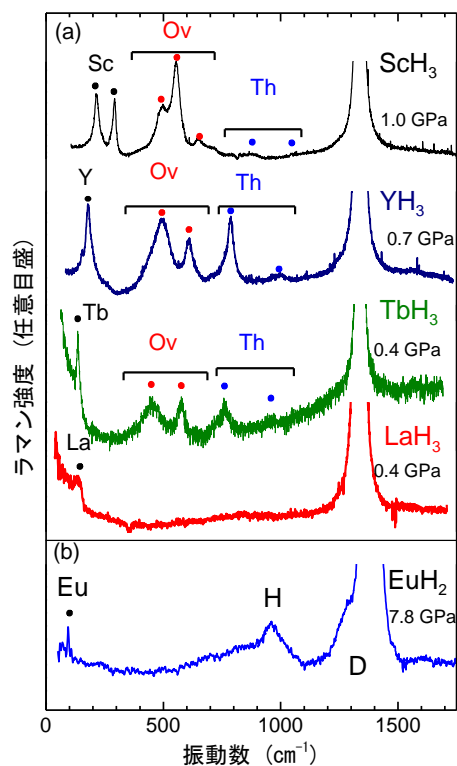


図 III.2.3.-(131) 希土類水素化物に見られる特徴的なラマンスペクトル。



骨格構造も変化していることが示唆される。その他の水素のラマンピーク ( $400\text{ cm}^{-1}$  以上) についても先鋭化が低温になるにつれ見られており、室温で無秩序化していた水素が、秩序化していることを示唆している。

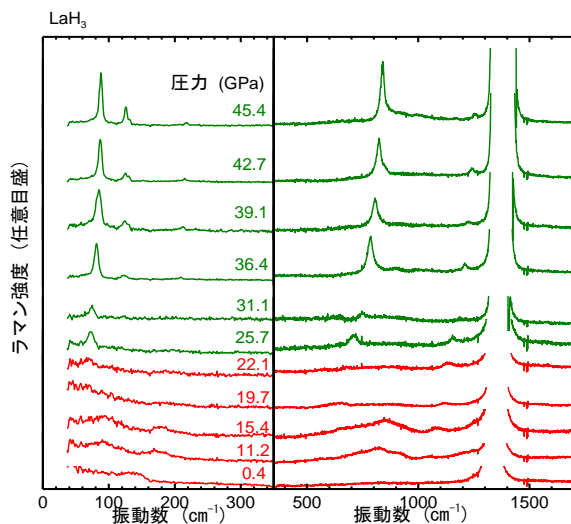


図 III.2.3.-(132)  $\text{LaH}_3$  のラマンスペクトルの圧力依存性。

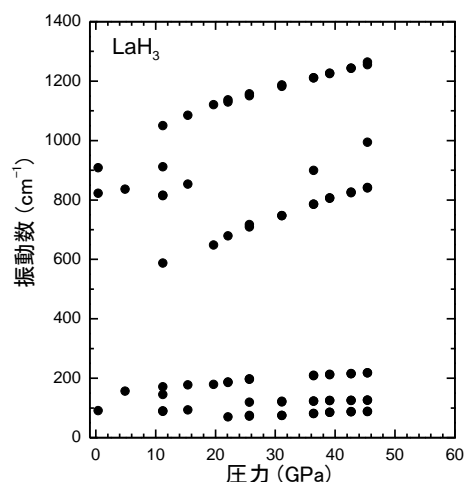


図 III.2.3.-(133)  $\text{LaH}_3$  のラマン振動数の圧力依存性。

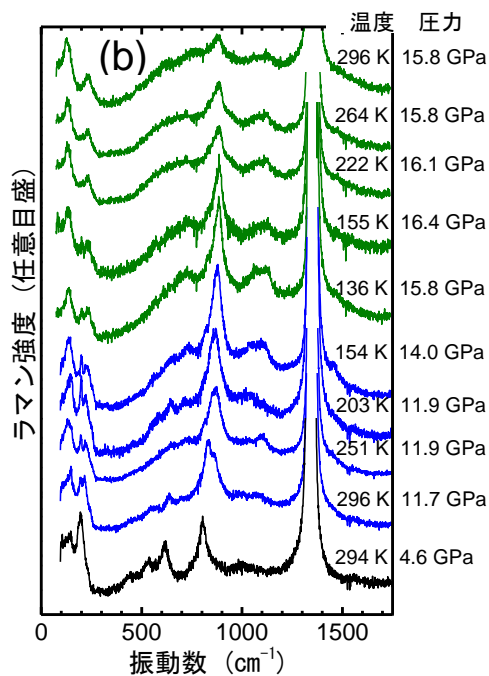
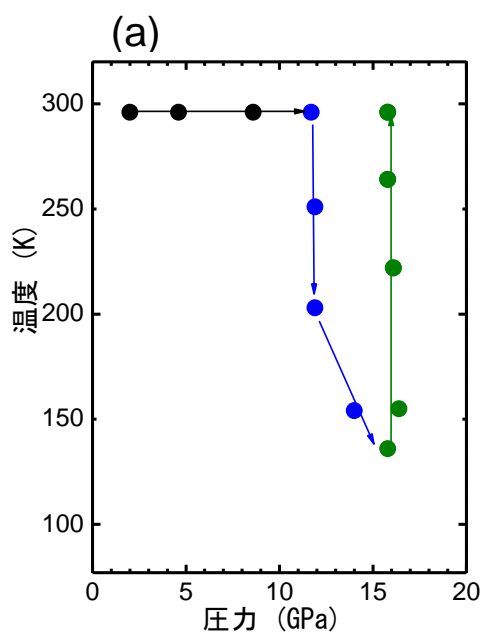
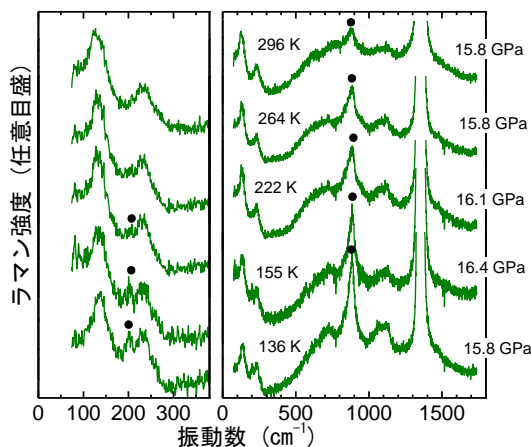
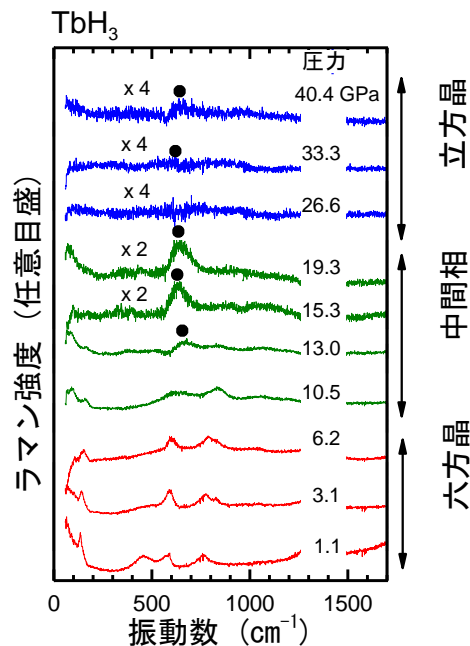


図 III.2.3.-(134) (a) 低温高圧ラマン散乱測定の実験経路. (b)  $\text{YH}_3$  の低温高圧ラマン散乱スペクトル.  $1300\text{ cm}^{-1}$  付近の強い信号は、ダイヤモンドアンビルによる。



図Ⅲ.2.3.-(135) YH<sub>3</sub> 中間相のラマン散乱スペクトルの温度依存性. 温度上昇に伴い、スペクトル変化が見られる。

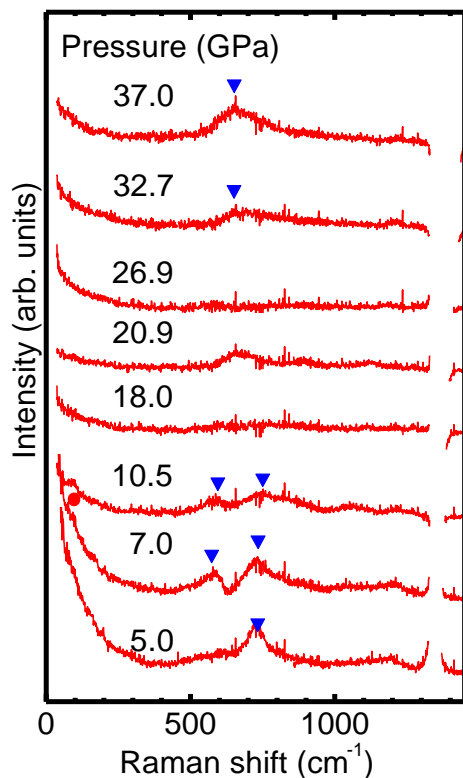


図Ⅲ.2.3.-(136) TbH<sub>3</sub> のラマン散乱スペクトルの圧力依存性. ●は圧力媒体(H<sub>2</sub>)の信号。

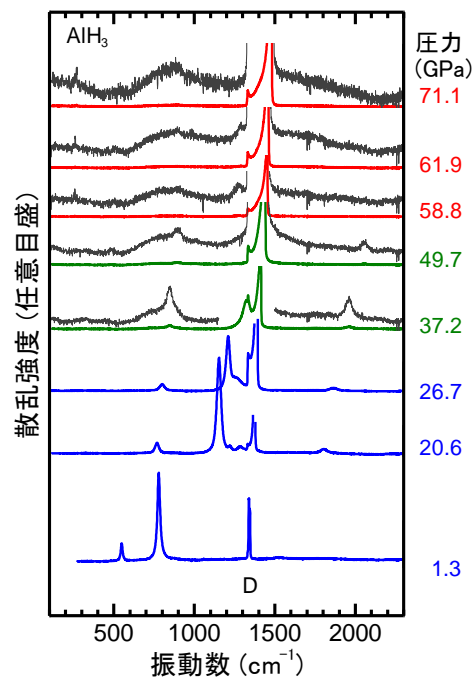
—ポスト FCC 相の探索および解明— 平成 21 年度までに、FCC の LaH<sub>3</sub> を高密度化することにより、対称性の低い構造 (post-FCC 相) へ相転移することが明らかになっている。YH<sub>3</sub> や TbH<sub>3</sub> の場合についても高い圧力において post FCC 相の出現が考えられる。平成 22 年度は、TbH<sub>3</sub> に 40 万気圧を超える非常に高い圧力を印加し、TbH<sub>3</sub> の post-FCC 相の探索を行った。図Ⅲ.2.3.-(136)に TbH<sub>3</sub> のラマンスペクトルの圧力依存性を示す。加圧に伴う六方晶—中間相—立方晶の相変化に伴うラマンスペクトルの変化が観測されている。立方晶相より高圧力側で、LaH<sub>3</sub> と同様の固体相が存在すれば、低振動数域 (200 cm<sup>-1</sup>) に鋭いラマンピークが観測されると予想される。しかしながら、得られたスペクトルからは、40 GPa までは少なくとも FCC 構造を保持しており、La の場合よりもさらに高い圧力 (高密度) で相転移することを示唆する結果を得た。

平成 23 年度には、まず CeH<sub>3</sub> の高圧ラマン散乱測定を行った。平成 22 年度までに FCC 構造をとる LaH<sub>3</sub> のポスト FCC 構造への変化を観測したが、同じ FCC 構造をとる CeH<sub>3</sub> について同様の実験を行った。

図Ⅲ.2.3.-(137)に CeH<sub>3</sub> の高圧ラマン散乱スペクトルを示す。700 cm<sup>-1</sup> 付近のラマンピークは、O サイトの水素による。通常 FCC 構造では、T サイトのモード (1200 cm<sup>-1</sup> に弱く見えている) のみが観測されるはずだが、おそらく、O サイトの水素が八面体の非中心の位置にいるものと考えられる。LaH<sub>3</sub> でも同様のスペクトルが観測されており、この系では共通して、水素の安定位置は金属格子が作る多面体サイトの中心ではないことが言えよう。加圧に伴い、CeH<sub>3</sub> のラマンスペクトルは若干



図Ⅲ.2.3.-(137) CeH<sub>3</sub>のラマンスペクトルの圧力依存性。



図Ⅲ.2.3.-(138) AlH<sub>3</sub>のラマンスペクトルの圧力依存性。Dはダイヤモンドアンビルからの信号。

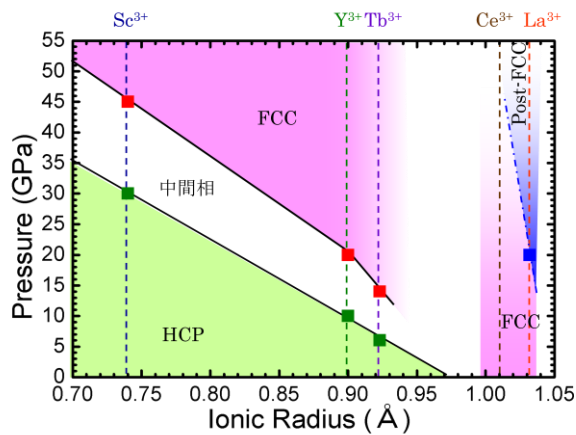
変化するが、LaH<sub>3</sub>に見られるような大きな変化は見られない。少なくとも、37 GPa までには、ポスト FCC 構造への相転移は確認されないことが分かる。

さらに、希土類以外の金属水素化物として AlH<sub>3</sub>（東北大折茂研提供）を試料とし、超高压力極限でのラマン散乱測定を行った。図Ⅲ.2.3.-(138)にラマン測定の結果を示した。これまでの X 線回折による研究では、少なくとも 60 GPa までは Al 骨格の構造は変わらないと報告されているが、ラマンスペクトルの明らかな変化（ラマンピークの消失）が約 40 GPa 付近で見られている。この変化を、水素位置の変化による対称性の変化と結論付けた。

平成 19 年度から平成 23 年度にかけて行った各種希土類水素化物のラマン実験により、圧力誘起相転移圧力が、母体金属のイオン半径によって整理できることが分かってきた。図Ⅲ.2.3.-(139)に相転移圧力とイオン半径の相関を示す。イオン半径が大きくなるにつれて、HCP から FCC への転移圧力が減少していることが分かる。「右上」に出現する相が高密度相であり、この相図から Post-FCC 相が希土類三水素化物の新しい高密度相であることがうかがえる。

#### 2.3.5.2.2 高压可視紫外吸収による研究

希土類水素化物において解明しなければならない重要なもう一つの現象は、絶



図Ⅲ.2.3.-(139) 希土類三水素化物の構造相転移と母体イオン半径の関係。

縁体 - 金属転移 (MIT) である。Y や La における水素化に伴う MIT は金属格子内の水素が電子状態に大きく関わっていることが示唆されている。また加圧により絶縁体である  $\text{YH}_3$  のバンドギャップが閉じることが近年明らかになり、金属格子と水素の相互作用がバンド構造に重要な役割を演じていることが判ってきた。しかしながら、その他の金属水素化物についての圧力誘起金属化については、まったく研究されていないのが現状である。

平成 19 年度は、 $\text{ScH}_3$  について初めて高圧力下における可視吸収測定を行いバンドギャップの圧力依存性の解明を試みた。高圧可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いた。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常の吸収測定装置と異なり、反射対物 ( $\times 10$ ) による集光系を十下対称に配置している。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。図Ⅲ.2.3.-(140)は各圧力下での  $\text{ScH}_3$  の可視光吸収スペクトルを示す。実験は独立した 3 つの試料について行い、約 5 GPa ごとに吸収実験を行った。実線が実験により得られた結果である。10 GPa 付近までは、金属である不透明な二水素化物と共存し、その割合が減少するため、加圧により全体的な吸光度の減少が見られた。その後、圧力の増加に伴う吸収の立ち上がりの低エネルギー (長波長) シフトが今回初めて観測された。光学遷移の型がわかれば吸収端のスペクトル形状からバンドギャップを見積もることが可能である。同じ結晶系である  $\text{YH}_3$  が間接遷移でうまく説明されることを考え、今回の  $\text{ScH}_3$  を間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式  $\alpha \propto (\text{h}\nu - E_g)^2 / (\text{h}\nu)$  を用いて、今回得られた吸収スペクトルを、最適化することによりバンドギャップの評価を行った。最適化された曲線は図Ⅲ.2.3.-(140)中の白抜きのマークで示されており、実験結果をよく再現している。この解析から得られた  $E_g$  を圧力の関数としてプロットしたのが図Ⅲ.2.3.-(141)である。その結果、 $\text{ScH}_3$  のバンドギャップは圧力約 45 GPa で消失するのが分かる。比較のため示した  $\text{YH}_3$  の結果

と比べることにより、 $\text{ScH}_3$ の方が低い圧力ではバンドギャップは狭く、その圧力係数は全体的に小さいことが初めてわかった。また、いずれの水素化物の場合でも、中間相への相転移をきっかけとして  $E_g$  がより急激に減少し立方晶へ転移するのとはほぼ同時にギャップが閉じることが明らかになった。

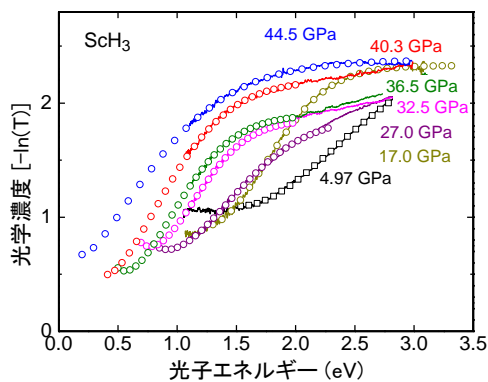


図 III.2.3.-(140) 圧力下で得られた  $\text{ScH}_3$  の可視吸収スペクトル。

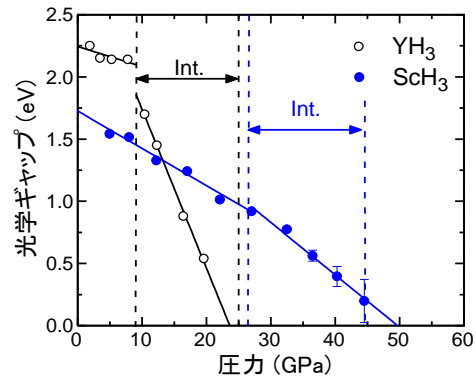


図 III.2.3.-(141) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。青色と黒色はそれぞれ  $\text{ScH}_3$  と  $\text{YH}_3$  に対応する。Int. は中間相に対応する。

平成 20 年度は、 $\text{TbH}_3$ 、 $\text{LaH}_3$  の吸収測定を行い、 $E_g$  の圧力依存性および金属化圧力の解明を試みた。高圧可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いている。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常吸収測定装置と異なり、反射対物 ( $\times 10$ ) による集光系を上下対称に配置している。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。図 III.2.3.-(142)、図 III.2.3.-(143) は各圧力下での  $\text{TbH}_3$  および  $\text{LaH}_3$  の可視光吸収スペクトルを示す。いずれも加圧による吸収の立ち上がり(吸収端)の低エネルギーへのシフトが観測されている。吸収端のスペクトル形状から  $E_g$  を見積もるが、同じ結晶系である  $\text{YH}_3$  が間接遷移で説明されることを考え、今回の  $\text{TbH}_3$  および  $\text{LaH}_3$  を間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 / (h\nu)$  を用いて、今回得られた吸収スペクトルを、最適化することにより  $E_g$  の評価を行った。この解析から得られた  $E_g$  を圧力の関数としてプロットしたのが図 III.2.3.-(144) である。その結果、 $\text{TbH}_3$  の  $E_g$  は圧力約 20 GPa で消失するのが分かり、イオン半径が大きくなるにつれ、ギャップの閉じる圧力が低くなることが分かる。一方さらにイオン半径の大きい  $\text{LaH}_3$  に関しては、非常に高い圧力まで絶縁体であることが伺え、Y、Sc、Tb などの六方晶になる三水素化物とは大きく異なる振る舞いが初めて確認された。これは、金属のイオン半径に応じて、形成されるエネルギー状態が大きく変わることを示唆している。

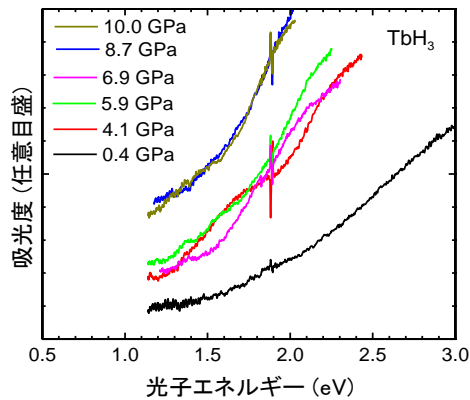


図 III.2.3.-(142) 圧力下で得られた TbH<sub>3</sub> の可視吸収スペクトル。

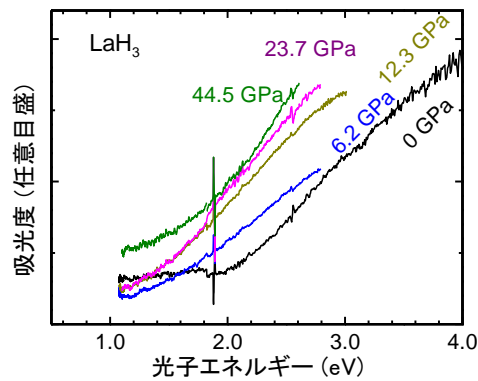


図 III.2.3.-(143) 圧力下で得られた LaH<sub>3</sub> の可視吸収スペクトル。

平成 20 年度までに、YH<sub>3</sub>、ScH<sub>3</sub>、TbH<sub>3</sub> について、高圧可視吸収測定を行い、エネルギーギャップ ( $E_g$ ) の圧力依存性を明らかにし、いずれも加圧に伴いバンドギャップの減少を確認した。LaH<sub>3</sub> についても、吸収測定を行ったが、他の水素化物とは異なった振る舞いが観られた。平成 21 年度は、ひきつづき LaH<sub>3</sub> の吸収測定をさらに精密に行い、 $E_g$  の圧力依存性および金属化圧力の解明を試みた。高圧可視光吸収測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いた。

微小なサンプルの測定を可能にするため、通常吸収測定装置と異なり、反射対物 ( $\times 10$ ) による集光系を十下対称に配置した。透過光は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析された。

図 III.2.3.-(145) は、高圧水素圧力媒体中における LaH<sub>3</sub> の光学顕微鏡像を示す。加圧と共に試料の部分が明るくなっており、試料の透過率が高くなっている。この事は、同時に測定された吸収スペクトル (図 III.2.3.-(146)) により確認される。吸収スペクトルにはバンド端吸収による立ち上がりが見られ、加圧 (高密度化) と共に全体的に吸収が小さくなっているように見える。これらの吸収スペクトルの立ち上がり (吸収端) から  $E_g$  を見積もるが、低圧力下での LaH<sub>3</sub> が間接遷移で説明されることを考え、間接遷移型と仮定した。したがって、間接型バンド構造を仮定した吸収係数の式  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 / (h\nu)$  を用いて、 $E_g$  の評価を行った。この解析から得られた  $E_g$  を圧力の関数としてプロットしたのが図 III.2.3.-(147) (a) である。比較のため図 III.2.3.-(147) (b) にこれまでに得られている他の水素化物の結果を示した。LaH<sub>3</sub> の場

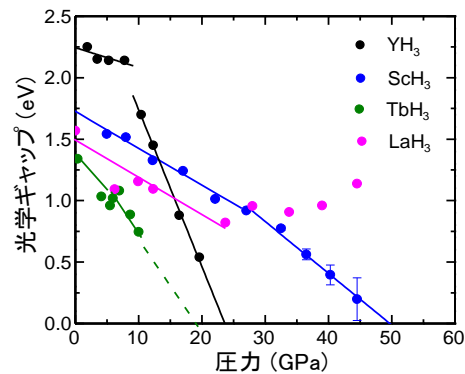
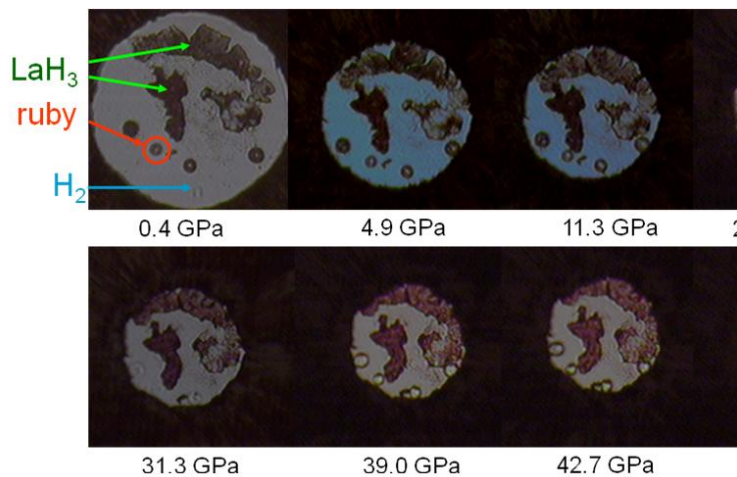


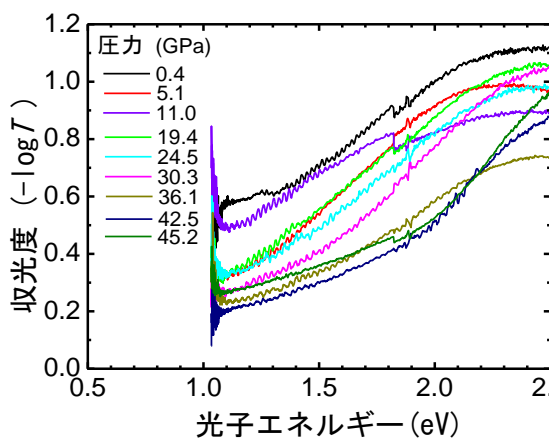
図 III.2.3.-(144) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。



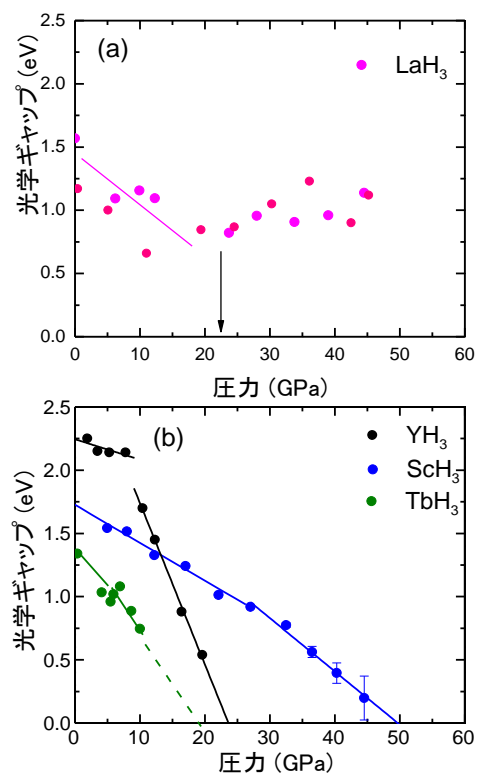


図Ⅲ.2.3.-(145) 高圧力下における LaH<sub>3</sub> の顕微鏡像。

合、約 20 GPa までは、バンドギャップの減少が見られるが、その後はギャップがわずかに広がるように見える。このギャップワイドニングは、高密度相であるポスト FCC 相への構造相転移をきっかけに生じているようであり、これまでに無い傾向である。これは、金属のイオン半径に応じて、形成される電子バンド状態が大きく変わること示唆している。



図Ⅲ.2.3.-(146) 圧力下で得られた LaH<sub>3</sub> の可視吸収スペクトル。



図Ⅲ.2.3.-(147) バンドギャップ(光学ギャップ)エネルギーの圧力依存性。



平成 22 年度は、 $TbH_3$  について、金属化の予想される圧力を越えた非常に高い高圧下（40 GPa）までの光吸収および反射測定を行った。高圧可視分光測定は、自作のシングルビーム方式の顕微紫外可視吸収分光計を用いている。微小なサンプルの測定を可能にするため、通常の吸収測定装置と異なり、反射対物（ $\times 10$ ）による集光系を上下対称に配置している。透過光（又は反射光）は、シングルの分光器と電子冷却式のマルチチャンネルディテクタにより分光、解析される。図 III 2.3.-(148) には、19 GPa まで透過法にて測定された吸収スペクトルと、図 III 2.3.-(149) には 40 GPa まで測定した反射スペクトルを示した。吸収スペクトルの立ち上がりは、圧力と共に低エネルギーへとシフトしているのが分かる。この吸収の立ち上がりから見積もられるバンドギャップの圧力依存性が、図 III 2.3.-(150) に示されている。この図から、FCC へ相転移が完了する約 20 GPa 付近でバンドギャップが閉じることが示唆される。金属化したと思われる試料をさらに加圧し、反射率測定を行った（図 III 2.3.-(149)）結果、加圧により可視光領域（1.5 eV 以上）での反射率のわずかな変化が見られるが、明確な自由キャリアによるプラズマ反射ではない。この圧力では、キャリア密度が比較的小さい半金属であることが分かった。

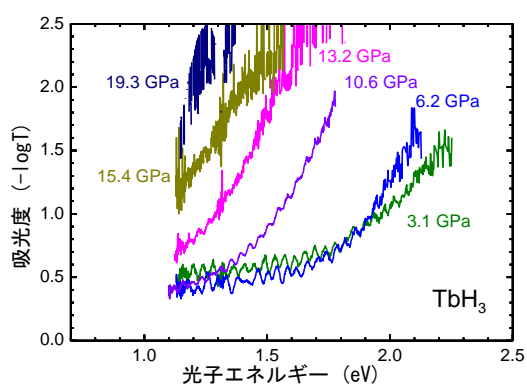


図 III 2.3.-(148)  $TbH_3$  の光吸収の圧力依存性。

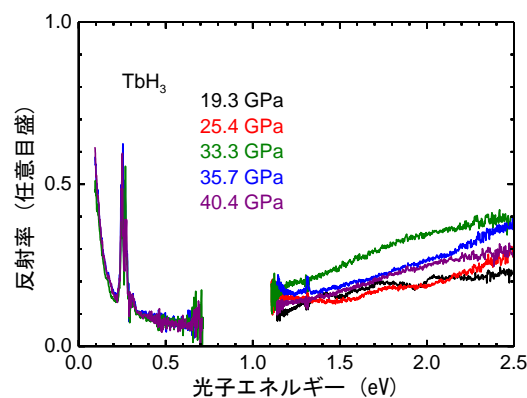


図 III 2.3.-(149)  $TbH_3$  の反射スペクトルの圧力依存性。

平成 22 年度までの実験で、常圧下において FCC 構造である  $LaH_3$  だけが、非常に高い圧力まで絶縁体であることが示された。しかしながらどのように圧力に対する依存性を示すのか、データ数が少ないため議論できていない。そこで、平成 23 年度では、データ点数を増やすとともに、再現性を確認するため  $LaH_3$  の吸収スペクトル測定を再び行った。図 III 2.3.-(151) に水素流体中に存在する  $LaH_3$  の吸収スペクトルを示す。スペクトルの形状から、40 GPa を超える圧力でも、バンドギャップが開いていることがわかる。この吸収スペクトル形状から、間接遷移型を仮定し、バンドギャップを算出した。図 III 2.3.-(152)(a) に結果を示す。白抜きの印が今回得られたデータである。以前のデータをほぼ再現しており、40 GPa を超える圧力でも 1 eV 程度のバンドギャップを有していることが分かる。さらに、post FCC

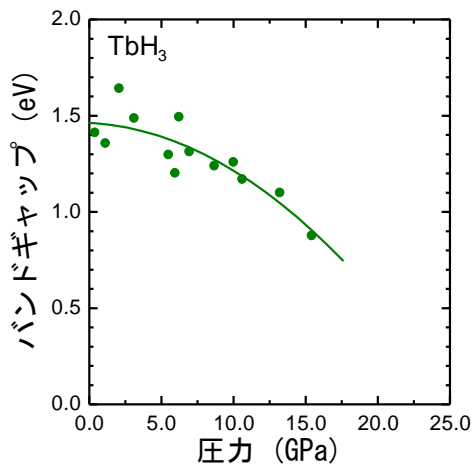


図 III.2.3.-(150)  $\text{TbH}_3$  のバンドギャップの圧力依存性。

相への転移した後は、ギャップが広がっているように見える。これは、図 III.2.3.-(152)(b)に示した HCP 相の希土類三水素化物のギャップの消失とは大きく異なる結果であり、イオン半径の大きい希土類三水素化物の特徴と考えられる。また、平成 23 年度では、希土類以外の金属水素化物として、 $\alpha\text{-AlH}_3$ (東北大折茂研提供)を試料とし、約 40 GPa までの高圧力下における光吸収測定を行った。バンドギャップは、40 GPa においても 4 eV 以上であり、強い金属—水素相互作用を裏付ける結果を得た。

希土類水素化物の圧力誘起金属化に関して、母体金属のイオン半径を用いて図 III.2.3.-(153)のように整理された。母体金属イオン半径の小さい HCP 相の希土類三水素化物は、FCC 相への相転移が金属化の一つのきっかけになっていることが理解できる。これは、パイエルス壺の解消に伴うギャップの消失として解釈すること

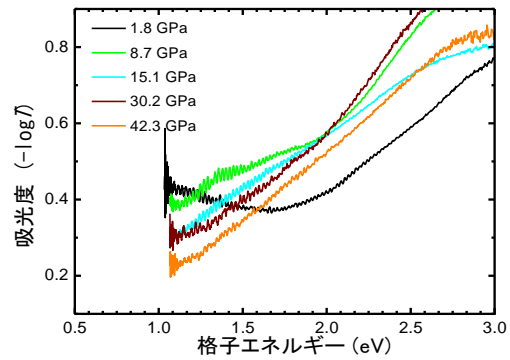


図 III.2.3.-(151)  $\text{LaH}_3$ (試料 3)の吸収スペクトルの圧力依存性。

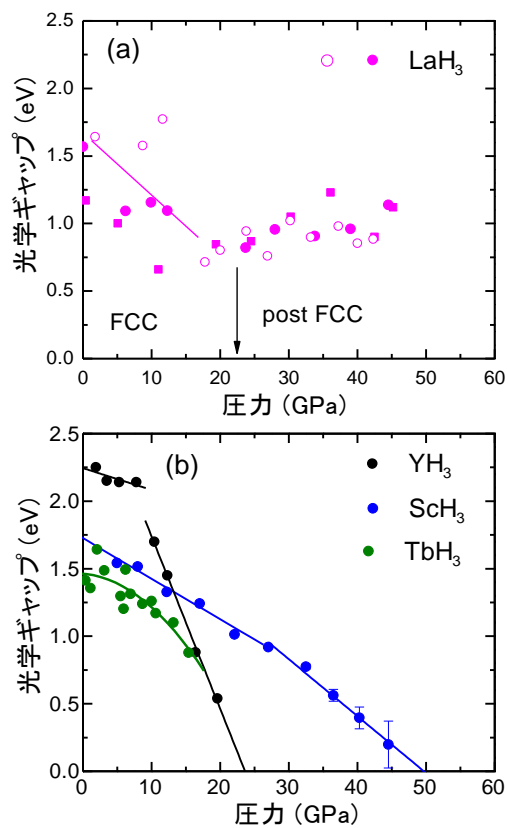
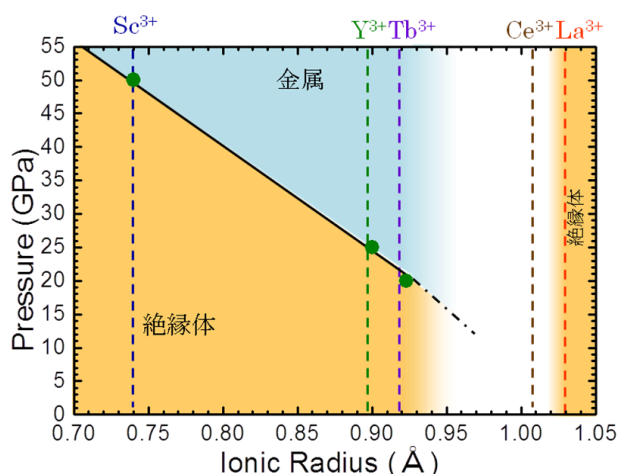


図 III.2.3.-(152) (a)  $\text{LaH}_3$  のバンドギャップの圧力依存性。白抜きが今回のデータ。(b)  $\text{YH}_3$ 、 $\text{ScH}_3$ 、 $\text{TbH}_3$  のバンドギャップの圧力依存性。

が可能である。すなわち、HCP 相（又は中間相）でパイエルス歪を引き起こしていた多面体サイトの非中心位置の水素が中心へと移動し、歪を解消することにより説明される。一方、 $\text{LaH}_3$  の場合 FCC 相でも絶縁体である理由は、大きい空隙を有している点にあり、水素は La と強く相互作用し、非中心位置に存在することによりパイエルス絶縁体になることによってギャップを形成していることが考えられる。



図Ⅲ.2.3.-(153) 希土類三水素化物の金属化圧力と母体金属イオン半径の相関。

### 2.3.5.2.3 高圧極限状態下での精密物性測定に関する海外動向調査

我々の研究課題である「金属水素化物の水素貯蔵メカニズム」の理解のためには、高圧力下の水素の動きを直接的にスペクトロスコーピーにより観測し、研究することが重要である。

平成 19 年度には、オックスフォード大学での高圧物性研究者との議論および、スウェーデン自然歴史博物館でのスペクトロスコーピーを専門とする研究者との情報交換を通じて、それぞれ効率の良い金属水素化物への圧力印加の方法、そして水素を捉える極限ラマン分光法について最新の動向を調査した。その結果、圧力印加の方法では、圧力媒体として、ぜひ高密度ヘリウムを使用することが重要であり、またラマン分光では、如何に低波数域のラマン信号を検出するか、すなわち、極限状況での信号観測のノウハウについて外国の研究者と議論し、その技術と方法を収集した。

平成 20 年度には、アイスランドで開かれた水素化物に関する国際シンポジウムにおいて、ポーランドの研究グループから高圧ラマンスペクトロスコーピーに関する技術情報の収集を行った。彼らは、高圧ラマン散乱実験により、 $\text{AlH}_3$  の他形の 1 つである  $\gamma$  相が、加圧により、常圧で最も安定な  $\alpha$  相へ不可逆的に相転移することをラマンスペクトルの変化をもとに明らかにした。彼らの得意とする高圧ラマンスペクトロス

コピーの測定技術は、我々にとって参考にすべき所が多く、彼らとの技術的な議論は、技術向上に大いに役立つものであった。

平成 21 年度には、ボストン（米国）で開かれた国際会議（MRS）において、スウェーデンの R. Ahuja の研究グループから高密度状態における希土類水素化物の超伝導発現、電子状態および構造安定性に関する情報収集を行った。彼らは、第一原理計算により高密度 YH<sub>3</sub> の超伝導発現を唱えている。

平成 22 年度には、モスクワ（ロシア）で開かれた国際会議（MH2010）において、ポーランドの Tkacz の研究グループから高密度状態における希土類水素化物の構造相転移に関する情報収集を行った。彼らは、エネルギー分散による高圧 XRD 測定により希土類三水素化物の構造相転移を研究している。

平成 23 年度には、ムンバイ（インド）で開催された高圧力の科学と技術に関する国際会議（AIRAPT23）において、高密度状態を作り出す超高压力発生やその場物性測定のための先端的技術に関する情報を収集した。例えばアメリカの Hemley の研究グループが、1800 K、60 GPa という高温高圧力下での水素の閉じ込め技術とその場ラマン散乱スペクトルを報告しており、その実験技術およびデータの解釈について情報収集を行った。

上記のように、先端的研究を行っている国外の研究者達との高密度状態希土類水素化物に関する技術的あるいは学術的な議論や交流は、ラマン散乱および可視吸収による金属水素化物の極限状態下での先端的評価法確立に大いに役立つものであった。

本研究開発項目を以下にまとめる。

本研究開発の成果として、高密度状態における金属水素化物の結晶構造と水素位置を評価する手法をラマン分光により確立することができた。これにより密度変化に伴う構造相転移機構とそれにかかわる水素の役割を理解することが可能になった。本課題で確立されたラマン分光による評価法は、中性子が使用できない高圧特殊環境下で結晶内の水素の位置を得る手段として有効である。また、FCC 相のさらに高密度側に固体相が存在するという新しい発見は、既存の結晶構造とは異なる超高密度の金属水素化合物の存在を示唆するものであり、ひいてはこれまでに無い新しい水素貯蔵材料開発の設計指針につながる。また、高圧・高密度特殊環境下での金属水素化物の電子状態、バンド構造を理解するための測定手法を初めて確立することができた。これにより、超高密度状態における金属水素化物の物性（特に電子物性）を議論し、前出のラマン分光により得られた水素位置の情報と併せ、金属水素化物中の水素位置が電子状態（バンド構造）に密接に関係していることを初めて明らかにした。このことは、将来の高性能・高密度水素貯蔵材料の物性理解に重要な指針を与えるものである。

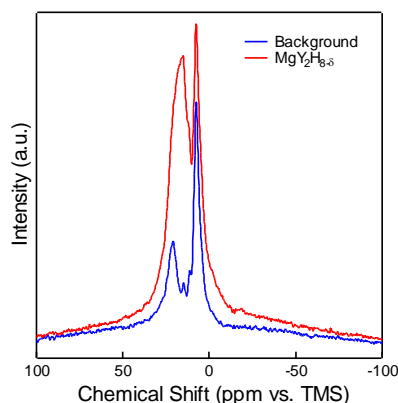
#### 2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解析

（東北大学 大学院工学研究科 高村研究室）

水素貯蔵材料の特性向上のためには、金属 (M)と水素 (H)間の相互作用について結合に寄与する電子 (e)を含めた本質的な理解が必要とされている。本研究開発では、その描像を核磁気共鳴 (NMR)分光法と電子状態解析の両面から明らかにすることを目的としている。具体的な研究開発内容は以下の5項目である。

### 2.3.6.1 プロトンフリーな高温・雰囲気制御プローブの開発

本研究開発では、水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御NMRプローブの開発を行うこととしており、平成19年度はプロトンのバックグラウンドをできる限り排除した高温プローブの開発を行った。既存の高温プローブには検出コイル周りにテフロンやプロトンを含む接着材が用いられており、スペクトルにこれらがプロトンのバックグラウンドを与える。実際に、図Ⅲ.2.3.-(154)に示すように19年度の測定対象であるMg-Y系水素化物では、その信号にプローブ自身に含まれるバックグラウンドが重畳している。そこで、平成19年度は図Ⅲ.2.3.-(5)に示す仕様のプローブが開発された。



図Ⅲ.2.3.-(154)  $^1\text{H}$  バックグラウンド。

本開発では、水素貯蔵材料における水素の存在状態や運動性に関する知見を得るために、そのプローブは対象試料が水素吸放出を起こす温度領域に対応する高温型である必要がある。吸放出温度は水素化物により様々ではあるが、Mg系や近年開発が進んでいる錯体系材料にも対応するために、300℃程度の到達温度が設定された。また、試料管に水素ガスを導入・排気させるためフロー型試料管である必要があり、その交換作業は頻繁であるため脱着が容易な構造とした。さらに、フロー型とするため、同時に、試料量を増やしてS/N比を向上させるために試料管径は既存プローブの $\phi 8$  mmよりも大きい $\phi 10$  mmとした。測定核はプロトン ( $^1\text{H}$ ) が主であるが、金属元素の周囲環境等の情報も重要であるため、LiやAlへの対応も考慮した。さらに、7 Tの超伝導磁石や信号発生・処理系は既存のものを利用するため、その取り合いと操作にも配慮がなされた。

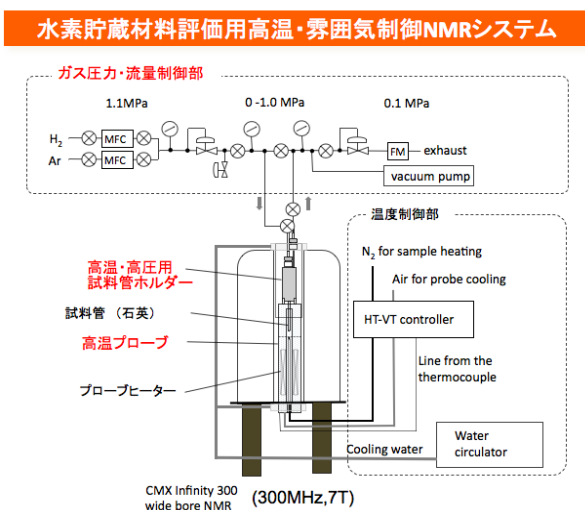
平成20年度は、このプローブに適合した高温・雰囲気制御用試料ホルダーを作製し、システム全体の性能評価を行った。開発はChemagnetics社製CMX Infinity 300 wide bore

表Ⅲ.2.3.-(5) プロトンフリー高温NMRプローブの仕様。

事項	仕様 (機能・性能)
1. 試料測定温度	~ 300℃
2. フロー型試料管	試料管に水素ガスを流すため取付取出しが容易である
3. 試料管径	10 mm
4. 測定核	$^1\text{H}$ , $^7\text{Li}$ , $^{27}\text{Al}$
5. 接続容易さ	操作性が大きく変わらない

NMR分光装置(300 MHz)をベースに行った。

図III.2.3.-(155)に全体の構成図を示す。開発したシステムはガス圧力・流量制御部、高温プローブ、試料管ホルダーからなる。ガス圧力・流量制御部はマスフローコントローラ及び2つの背圧弁により、常時1.1 MPaを維持する蓄圧部、絶対圧1 MPaまで可変可能な制御部、常時大気圧開放のガス排出部の3つのセグメントに分かれている。制御部の圧力は $H_2$ またはArガス流通下(最大100 ml/min)で一定に保たれる。図III.2.3.-(156) (a)には高温プローブの全体像を示す。開発した高温プローブはジャンパー線の取付けにより高周波用 ( $^1H$ ) と低周波用 (多核) を切替えることが出来る。低バックグラウンド化のため、高温プローブのコイルセンターから離れた部分にプローブヒータを設置し、試料温度は加熱した $N_2$ の熱風により試料温度を最大350 °Cまで制御可能にした。図III.2.3.-(156) (b)には試料ホルダーの全体図を示す。NMR装置の性質上、本来試料ホルダーは非磁性のTiおよびその合金が用いられるべきであるが、これら材料は水素を吸蔵するため、本開発ではSUS316材を用いている。また、水分や酸素に敏感な水素貯蔵材料を測定対象とするため、この試料ホルダーはグローブボックス内に容易に導入できるサイズ(全長39 cm以下)となっている。試料を石英試料管内に設置後、大気に暴露されることがないように2つの小型バルブを閉じた後、試料ホルダーは大気中に取り出され、ガス圧力・流量制御部に接続される。なお、ガス圧力・流量制御部には配管内の洗浄・パージが可能なように真空排気系を設けた。



図III.2.3.-(155) 高温・雰囲気制御 NMR システムの概要。



図III.2.3.-(156) (a)高温プローブと(b)試料ホルダー。

#### ・バックグラウンドノイズの低減と定量性評価

開発されたシステムを用いて加圧水素ガスのみの $^1H$  NMR スペクトルを測定した。図III.2.3.-(157)に 0.1~1.0 MPa の水素を空の石英試料管に導入した結果を示す。バックグラウンドに関しては $\pm 5$  ppm の範囲内にわずかな盛り上がりが見られるが、0.1 MPa の水素ガスの信号が確認できるレベルまで抑制されている。図III.2.3.-(158)には水素圧力と $^1H$  の信号強度 (ピークトップ) の関係を示す。水素圧力と信号強度には良い比例関係



が成り立つことから、積算時間などの測定条件を揃えることにより、水素量に関して十分な定量が可能と判断された。

これらのシステムでは所期の目的通り、1 MPa の加圧雰囲気下で 300°C まで NMR スペクトルの観察が可能であったが、非磁性ステンレスである SUS316L における微弱な磁化が分解能に悪影響を与えていたため、最終的には試料ホルダーの材質を SUS316L から Cu-Be 合金に変更した。これにより、標準試料(TMS)で 0.1 ppm 以下の分解能が達成できた。さらに、プローブ内の構成材料の一部を石英ガラスに変更することでプロトンのバックグラウンドをさらに抑制することができ、図 III.2.3.-(159) に示す LiBH<sub>4</sub> の高温測定の結果と併せて、米国物理学会の Rev. Sci. Instrum. 誌に発表した。しかし本装置は static な NMR であるため常磁性金属を含有する場合や水素-水素間結合が強い材料系ではピークの広幅化が避けられない。そこで、この課題を補完するために、60 kHz の

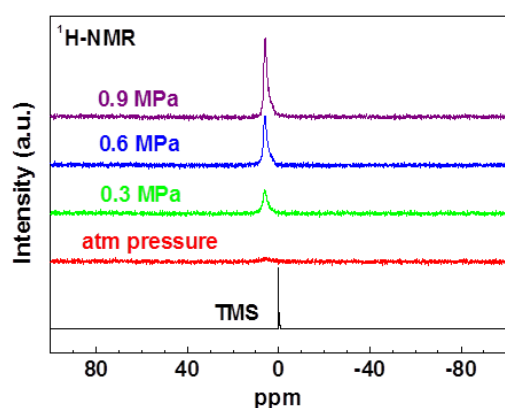


図 III.2.3.-(157) 加圧水素ガスの <sup>1</sup>H NMR スペクトル。

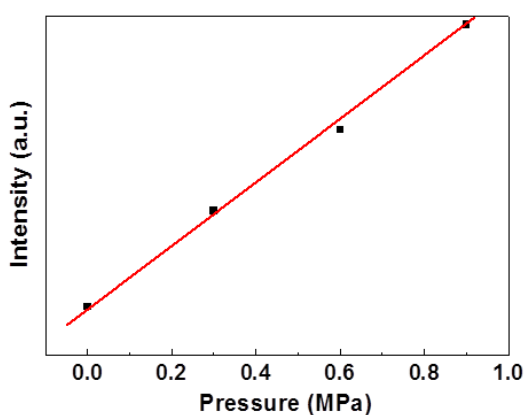


図 III.2.3.-(158) 水素圧力と NMR 信号強度の関係。

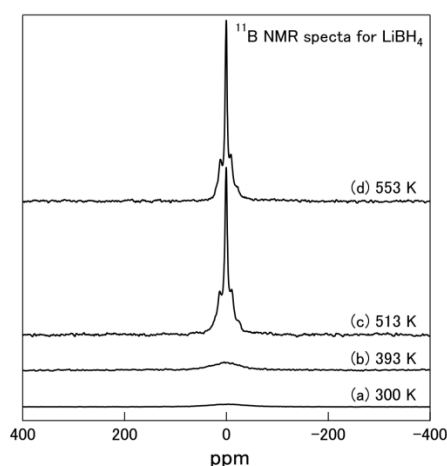


図 III.2.3.-(159) LiBH<sub>4</sub> における <sup>11</sup>B NMR スペクトルの温度変化。

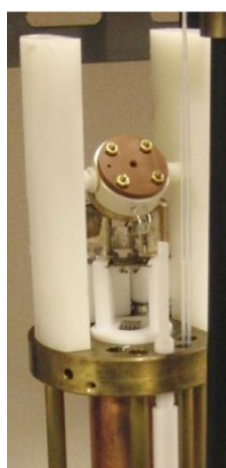


図 III.2.3.-(160) 60kHz 高速 MAS プローブ。



Magic Angle Spinner (MAS)の導入を行なった。このMASを、図III.2.3.-(160)に示すようにマジック角の調節が可能となるようにプローブに取付け所期の60 kHzに近い49 kHzでの回転が可能であることが確認された。

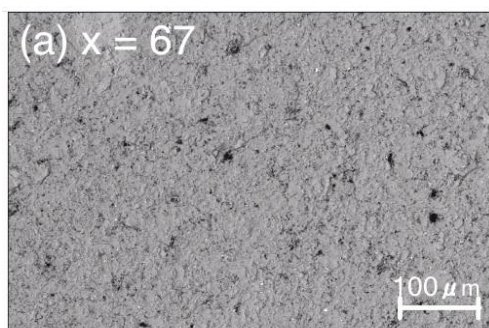
### 2.3.6.2 評価試料の合成

NMR及び電子状態計算に供する試料として平成19年度は、高圧合成で得られるMg-Y系水素化物 ( $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ ) を対象とした。 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ は $\text{YH}_2$ と同じ面心立方晶の結晶構造を有するが、水素はT-サイトに加えて一部O-サイトも占有するため、 $\text{H/M}=2.67$ と高密度に含有されている。水素の占有位置や対称性といった局所構造は不定比性に依存すると考えられるため、始めに $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ が単相として得られる組成範囲を検討した。

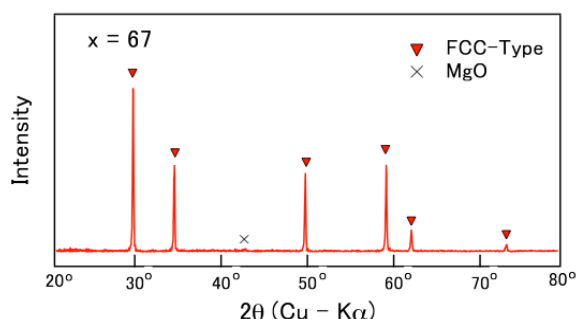
作製された試料は $\text{MgH}_2$ - $x$  mol%  $\text{YH}_{3.8}$  ( $x=60, 65, 67, 69, 73$ )の5組成であり、合成条件は $800^\circ\text{C}$ , 5 GPa, 2時間とされた。原料には、Alfa Aesar社製 $\text{MgH}_2$ (純度98%)と添川理化学社製Y(純度99.9%)を $400^\circ\text{C}$ , 3 MPaで水素化 (XRDからほぼ $\text{YH}_3$ 単相であることを確認) したものを用いた。試料の混合、圧力媒体へのセットは全て水分と酸素が除去されその濃度がモニタされているアルゴン封入グローブボックス内で行われた。

図III.2.3.-(161)と図III.2.3.-(162)に、 $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$ の反射電子像と粉末X線回折図形を示す。反射電子像には若干 $\text{MgO}$ が黒いコントラストとして確認されるがほぼ単相であり、X線回折からもその他の異相の存在は確認されなかった。なお、試料回収後の酸化を抑制するために、グローブボックスから大気暴露することなく走査電子顕微鏡に試料を導入できる試料準備室も本年度導入された。同様の観察を全ての試料に関して行ったところ、 $x=60$ では $\text{MgH}_2$ 相が、 $x=73$ では $\text{YH}_{3.8}$ 相が明瞭に観察された。従って、単相領域は $x=65\sim 69$ の狭い範囲であることが明らかとなった。

従って、以下のNMRおよびラマン分光測定には $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$  ( $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ ) が供された。さらに、水素含有量を増加させるために水素発生源を用いて合成された試料 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ , Hに代わって重水素化した試料 $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ も作製された。 $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ の作製には、高純度化学社製Mg(純度99.9%)を $400^\circ\text{C}$ , 3 MPaで重水素化した $\text{MgD}_2$ と、添川理化学社製Y(純度99.9%)を $400^\circ\text{C}$ , 1 MPaに続いて $550^\circ\text{C}$ , 3.5 MPaで重水素化した $\text{YD}_{3.8}$ が用いられた。



図III.2.3.-(161)  
 $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$ の反射電子像。



図III.2.3.-(162)  $\text{MgH}_2$ -67mol%  $\text{YH}_{3.8}$ のX線回折図形。

平成20年度は高圧合成により  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の作製を行った。この材料は Yambe ら (Adv. Mater. Res. (2007)) により報告されており、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  と同じ FCC 構造をとる。相違点は 1)  $\text{H/M} \geq 2$  となる  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  に対し  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  は  $\text{H/M} \approx 2$  となること、2)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  は  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  より約  $50^\circ\text{C}$  低温側において水素の部分的放出が起こる点が挙げられる。図 III.2.3.-(163) (a) に 5 GPa,  $800^\circ\text{C}$ , 2 h 水素源無し、及び、図 III.2.3.-(163) (b) に同条件かつ水素源有りで作製された試料の X 線回折パターンを示す。図 III.2.3.-(163) (a) では原料相に起因する回折ピークが観察された。これに対し水素源有りで作製した試料では FCC 構造の回折線のみが観察された。従って、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  を単相として得るためには十分な水素の供給が必要と判断される。この FCC 型相はリートベルト法により格子定数  $a = 5.3143 \text{ \AA}$  と決定された。この値は  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  の  $a = 5.1657 \text{ \AA}$  よりも 2.8 % 大きい値である。図 III.2.3.-(164) に水素源有りで作製された  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の反射電子 SEM 像を示す。原料相がわずかに認められるが、主相として  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  が観察された。よって NMR 測定に供しうる試料が得られたと判断した。

図 III.2.3.-(165) に  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  と原料のラマンスペクトルの結果を示す。(a) の合成後の  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  は原料とは異なるピークを示し、昨年度の  $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$  のデータを参考にすると、 $220 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは金属-金属のブリージングモードに、 $500 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは T-サイトの水素の対称伸縮振動に、その近傍の弱い広幅なピークは O-サイトの水素の振動によると考えられる。(b) には  $350^\circ\text{C}$  に昇温後の試料のラマンスペクトルを示す。水素の放出に伴い金属元素に起因するピークは  $200 \text{ cm}^{-1}$  付近にシフトし、T-サイトの水素に起因するピークはほぼ消失した。これは  $260^\circ\text{C}$  近傍で水素の放出による吸熱ピークを示す DSC 測定の結果からも支持される。

平成21年度は従来の合金系材料も NMR 測定の対象とするため、ラーベス系合金の作製と評価を行なった。ラーベス系合金は、金属系水素貯蔵材料として、これまでに多くの研究がなされており、水素吸放出圧力・温度を組成により容易に調整可能であること、初期活性化が容易であり吸放出反応も速いなどの特徴がある。よって、ラーベス系合金は高温・雰囲気制御 NMR の能力を確認する観点で適切な材料と言える。図 III.2.3.-(166) 及び図 III.2.3.-(167) には、 $\text{ZrCr}_2$  の X 線回折図と PCT 曲線を示す。試料はアーク溶解により作製され、 $1400^\circ\text{C}$ , 1 時間の均質化処理が施されている。

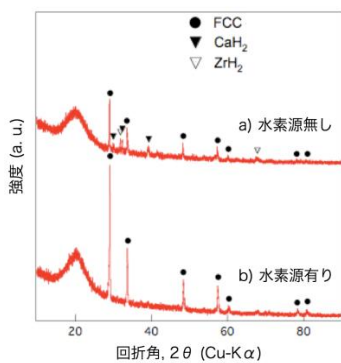


図 III.2.3.-(163)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の X 線回折図形。

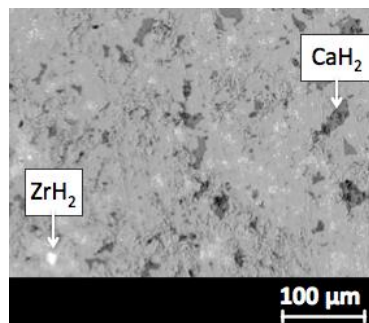


図 III.2.3.-(164)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の SEM 像。

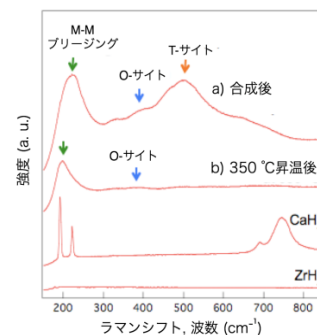
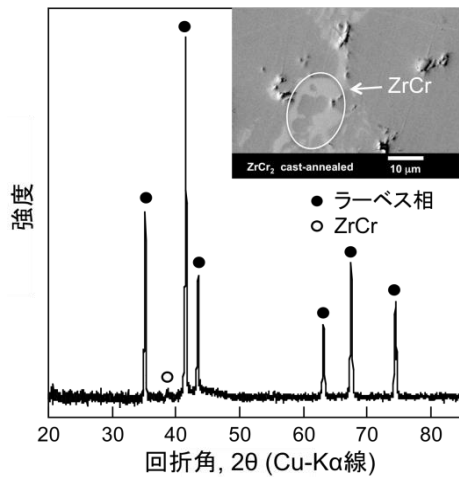
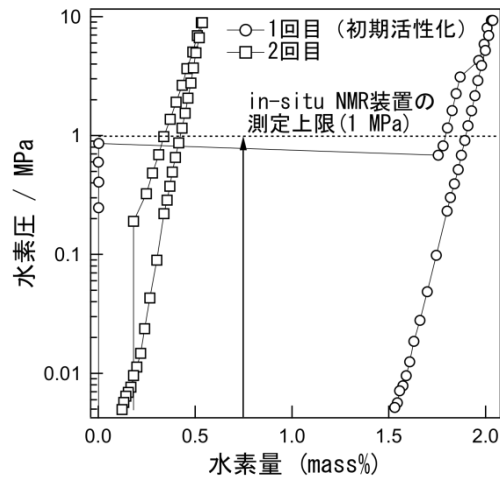


図 III.2.3.-(165)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  のラマン分光。



図III.2.3.-(166) ZrCr<sub>2</sub>のX線回折図。



図III.2.3.-(167) ZrCr<sub>2</sub>のPCT曲線(室温)。

X線回折図ならびに挿入図の反射電子SEM像からは若干量のZrCr相が確認されるが、ZrCr<sub>2</sub>がほぼ単相試料として作製された。図III.2.3.-(167)のPCT曲線からは初期活性化に要する水素圧が0.86 MPa(室温)であり、1.5 mass%程度の水素が減圧下で残存していることが分かる。また、アルゴン中でのDSC測定では、水素放出が200°C付近で起こった。本開発で作製されている高温・雰囲気制御NMRの圧力上限は1 MPa(絶対圧)、最高温度は300°Cであるので、このZrCr<sub>2</sub>の初期活性化過程や水素放出過程はその場測定可能と判断された。ZrCr<sub>2</sub>に加えてTiMn<sub>1.5</sub>、TiCr<sub>2</sub>、ZrMn<sub>2.3</sub>を作製したが、これら合金は初期活性化に要する圧力が各々3.3 MPa(20°C)、1.2 MPa(0°C)、2.3 MPa(-30°C)となり、高温・雰囲気制御NMRでは初期活性化できないと判断された。

平成22年度はLiBH<sub>4</sub>のLi<sup>+</sup>および(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>錯イオンの運動性に及ぼす添加元素の影響を調査するために、高压合成によりLiBH<sub>4</sub>への2価アルカリ土類元素置換(Mg, Ca, Sr)を試みた。結果として、高温・高压下に存在する岩塩型構造のV相には、数mol%程度の置換が可能であることが示唆された。しかし、この相は常温・常圧にクエンチできず、NMR測定には供することは困難であった。

### 2.3.6.3 NMRによる水素貯蔵材料の評価・解析

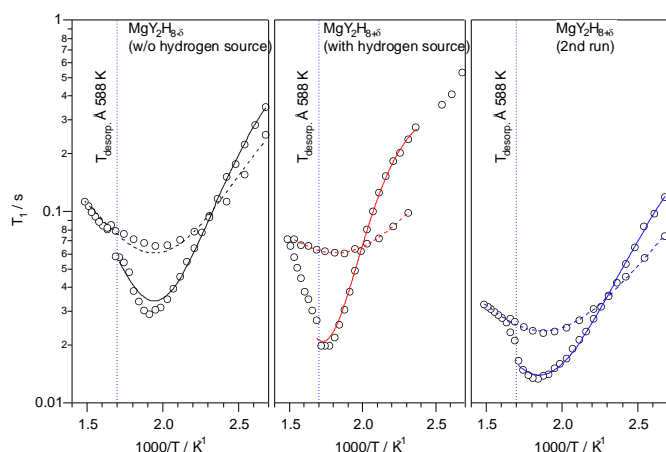
平成19年度は(1)の新型プローブ開発と平行して、既存のプローブを用いてNMR分光を実施した。測定に用いられた既存のプローブはプロトンのバックグラウンドは高いものの400°Cまで昇温可能な拡散測定用プローブ、プロトンのバックグラウンドは低い140°Cまでの測定に限られる広幅パルス用プローブ、さらにマジック角回転用(Magic Angle Spinning; MAS)プローブの3種である。拡散測定及び広幅パルスプローブはワイドボアを有する7 Tの超伝導磁石で、また、MASプローブは14 Tの超伝導磁石で用いられた。測定試料数はエチレングリコールを用いた温度校正を含めてのべ11試料であった。

#### ・Mg-Y系水素化物

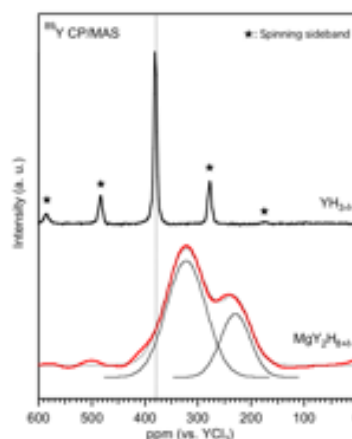
図III.2.3.-(168)には、拡散測定用プローブで測定されたMgY<sub>2</sub>H<sub>8±δ</sub>の縦緩和時間T<sub>1</sub>の

アレニウスプロットを示す。左から、水素源なしで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ 、水素源ありで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ 、水素源ありで合成された $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の2回目の測定結果となっている。いずれの試料においても、昇温時に深い極小を示した後、部分的な脱水素が起こる588 Kで不連続な挙動を示し、降温時に浅い極小を示した。BPP理論に基づくフィッティングからプロトンの運動に関する活性化エネルギーを算出したところ、昇温時では左から順に43, 66, 33 kJ/molとなり水素含有量に依存して最大2倍の差が生じた。降温時の値は各々28, 23, 22 kJ/molとなりその差異は小さい。活性化エネルギーが合成条件や昇降温に依存する原因は、水素量の変化やそれに伴う電子伝導性の変化が緩和時間に影響を及ぼしているためと推察される。昇温時の緩和がT-Tサイト間(距離=0.258 nm)のプロトンの移動と仮定すると拡散係数はいずれの試料においても588 Kの脱水素温度直前で $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられた。また、プロトンの化学シフトはTMS基準で4 ppmであり、顕著な高磁場シフトは観察されなかった。

図III.2.3.-(169)には、Y金属原子の周囲環境を観察しうる $^{89}\text{Y}$  CP/MAS NMRの結果を $\text{YH}_{3-\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ について示す。 $\text{YH}_{3-\delta}$ では $\text{YCl}_3$ 基準で380 ppm付近のピークと回転速度に対応したスピニングサイドバンドが観察され、 $^{89}\text{Y}$ の周囲環境は一種類、かつ、化学シフトの異方性が強いと言える。これに対し、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ では320及び230 ppm近傍に広幅なピークが観察された。よって、 $^{89}\text{Y}$ は異なる2種類の配位状態を有することが明らかとなった。



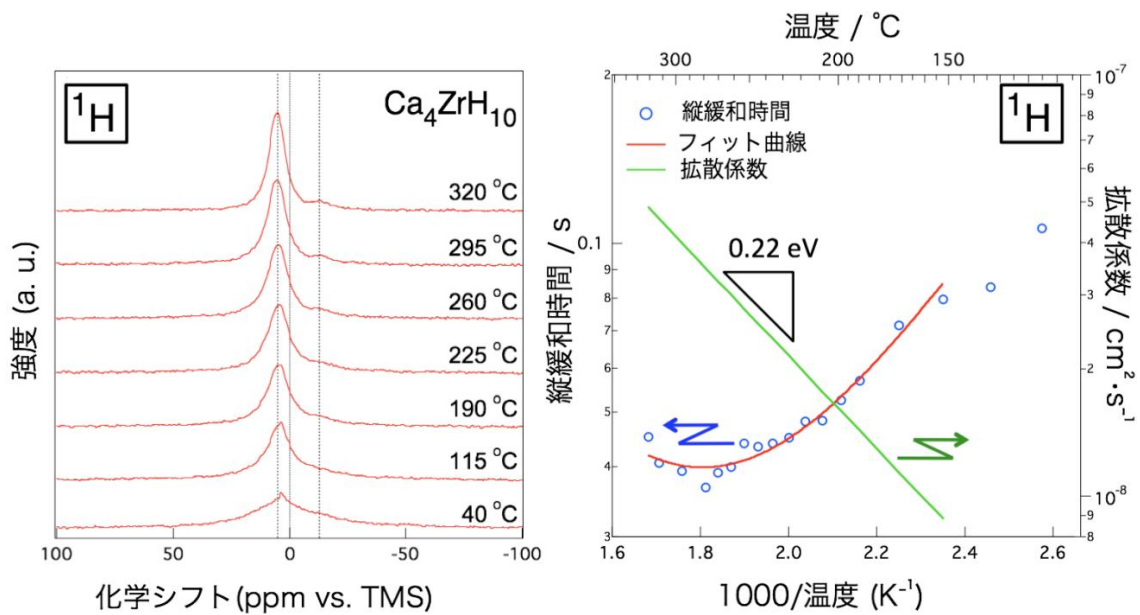
図III.2.3.-(168)  $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の縦緩和時間のアレニウスプロット。



図III.2.3.-(169)  $\text{YH}_{3-\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{H}_{8+\delta}$ の $^{89}\text{Y}$  CP/MAS NMR。

#### ・Ca-Zr系水素化物

平成20年度からは開発された高温プローブを用いた測定が可能となった。図III.2.3.-(170)に40~320°Cで測定された $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを示す。 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ では約+5 ppmと-14 ppm付近にピークが観察される。主ピークである+5 ppmは高温になるほどピークが先鋭化し水素原子が拡散しやすくなることを示している。また、温度の増加に伴い僅かにピークが正に移動している。-14 ppmのピークは温度や熱履歴によらず常に一定の形状・強度を示したことから異相もしくはバックグラウンドに起因すると考



図Ⅲ.2.3.-(170)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の  $^1\text{H}$  NMR。

図Ⅲ.2.3.-(171)  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の  $^1\text{H}$  の  $T_1$  測定。

えられる。図Ⅲ.2.3.-(170)には $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の $^1\text{H}$ の縦緩和時間 $T_1$ のアレニウスプロットを示す。 $T_1$ は280°C近傍で極小を示している。BPP理論に基づくフィッティングからプロトンの運動に関する活性化エネルギーを算出したところ0.22 eVとなった。また、このフィッティング結果と拡散距離を格子定数の半分と仮定することにより、300°Cでの拡散係数は $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ と見積もられた。 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ の化学シフト量や拡散係数と $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ のそれらの比較は2.3.6.5に示す。

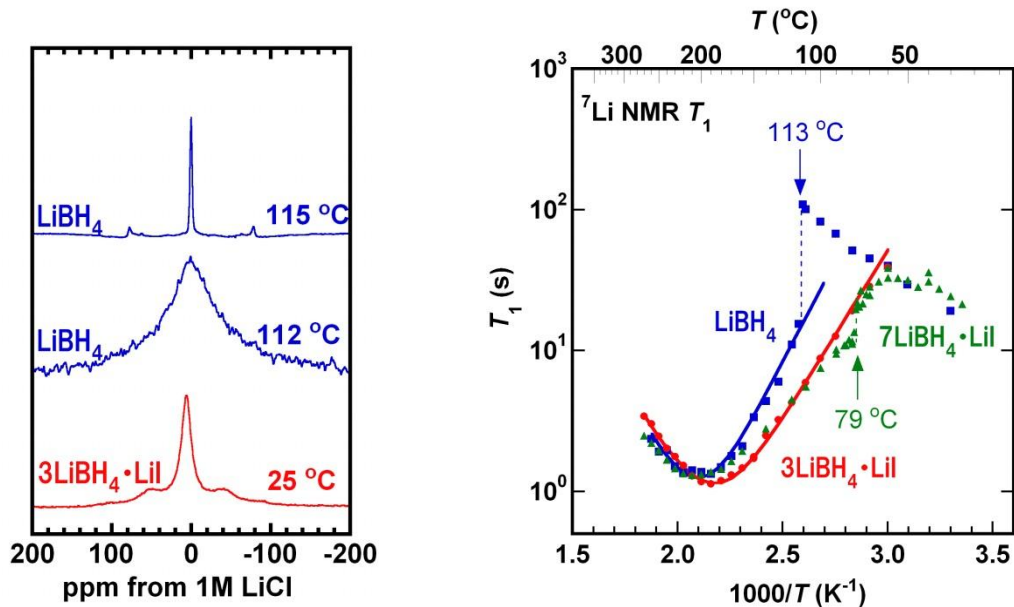
#### ・ 錯体系水素化物 $\text{LiBH}_4$

錯体系水素貯蔵材料にも本システムが適用可能であり、図Ⅲ.2.3.-(172)には $\text{LiBH}_4$ および $3\text{LiBH}_4 \cdot \text{LiI}$ の $^7\text{Li}$  広幅NMRスペクトルを示す。 $\text{LiI}$ ドーピングにより $\text{LiBH}_4$ の高温相(六方晶)が室温まで安定化されることが明らかになった。また、図Ⅲ.2.3.-(172)に示したように、 $^7\text{Li}$ のNMRスペクトル縦緩和時間 $T_1$ の測定からはこの錯体水素化物中で $\text{Li}$ イオンが高速移動していることが確認された。以上より、 $\text{LiBH}_4$ の高温相において $\text{Li}$ 高速イオン伝導が発現していること、また、ハロゲン化物が固溶し、それによりこの系の相関係、並びに水素吸放出の速度論的性質が大きく影響を受けることが明らかになってきた。

水素イオンの速度論にはそのイオン運動性が大変重要であり、また、いわゆる錯体系と呼ばれる $\text{BH}_4^-$ などの分子性陰イオン種を持った系においては、陰イオンを構成する分子の分解に伴う水素の生成反応についてその機構が検討されている。しかし、陰イオンそのものの運動性に関して測定した例は皆無に等しい。そこで、平成21年度は $\text{LiBH}_4$ 単体について、高温下その場NMR測定により、特に $\text{BH}_4^-$ 陰イオン種の運動性に関する知見を得ることを目的として実験を行った。

図Ⅲ.2.3.-(173)に $\text{LiBH}_4$ の $^1\text{H}$  NMR スペクトル形状と線幅の温度依存性を示す。 $\text{LiBH}_4$ は115°Cで高リチウムイオン伝導を示すことが知られるが、115°Cの前後で線幅は大きく





図III.2.3.-(172) (左)LiBH<sub>4</sub>-LiI系の<sup>7</sup>Li広幅NMRスペクトル,(右) LiBH<sub>4</sub>-LiI系の<sup>7</sup>Li T<sub>1</sub>の温度依存性。

は変化しなかった。しかし、115°C以上でなだらかな線幅の減少が見られ、200°C前後から線幅が大きく減少した。この温度域では、BH<sub>4</sub>分子内の双極子-双極子相互作用は完全に平均化していることが予想されるため、線幅の減少は、BH<sub>4</sub>分子間の相互作用の平均化に由来するものと考えられた。すなわち、陰イオンであるBH<sub>4</sub>においても、高温では固体内で高速のイオン移動が起こっていることを示す結果である。

線幅の変化を解析するため、スペクトルがN個の微視的環境の異なる核からの信号の和であるという考えに基づき、交換が無い場合の線型を図III.2.3.-(174)のように多数の強度の等しいピークの和として表し、次式(1), (2)によりBH<sub>4</sub>分子の運動の相関時間を得た。

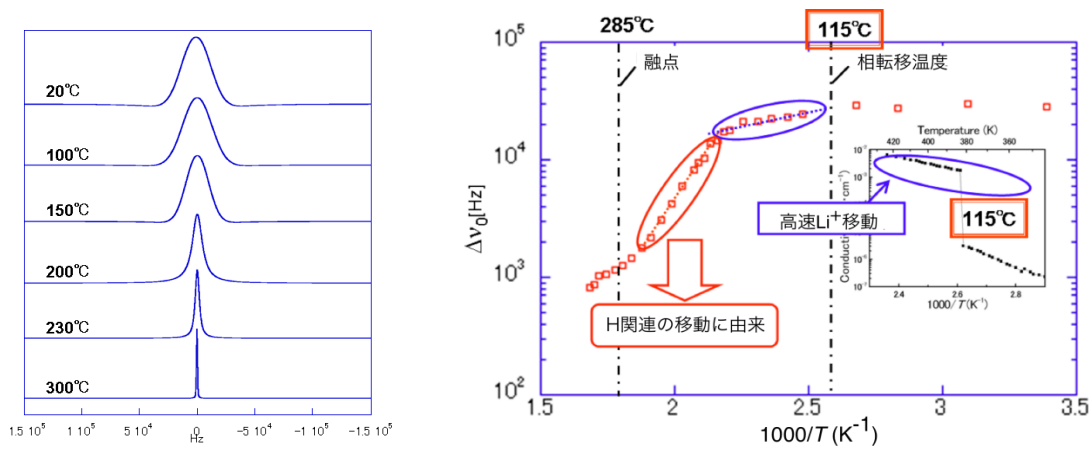
$$g(\omega) = \frac{L}{N - \kappa L} \quad \dots (1)$$

$$L = \sum [i(\omega - \omega_j) + \kappa]^{-1} \quad \dots (2)$$

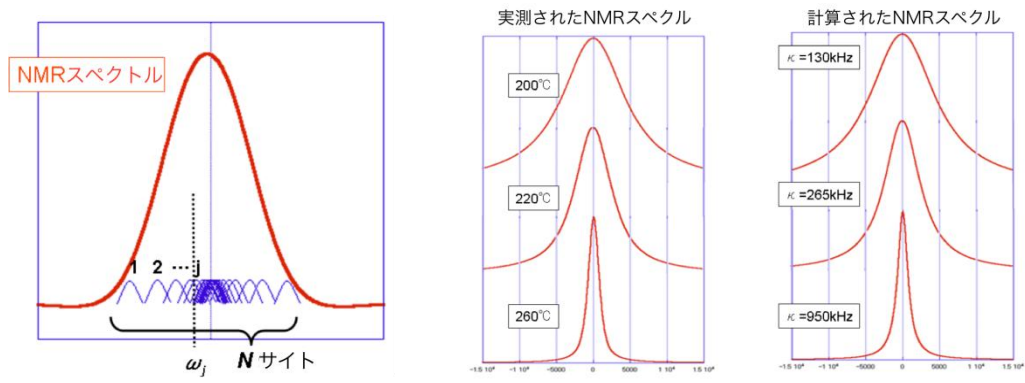
図III.2.3.-(174)に示すように、実測のスペクトルとの比較により、分子運動の頻度(k)を見積もることが出来た。得られたkがBH<sub>4</sub>イオンの並進運動の頻度であると仮定し、乱歩の理論から(3)式のNernst-Einstein式によりBH<sub>4</sub>イオンによる電気伝導度への寄与を見積もった。

$$\sigma = \left( \frac{z^2 F^2 C}{RT} \right) \cdot \left( \frac{d^2 \kappa}{6} \right) \quad \dots (3)$$

その結果、BH<sub>4</sub>イオンによる伝導度への寄与は200°Cで10<sup>-5</sup> Scm<sup>-1</sup>程度であることが分かった。LiBH<sub>4</sub>の高温相は、リチウムの高イオン伝導相であるので、Liイオン伝導度に比較すると4桁程度低い。固体内イオンとして、BH<sub>4</sub>は大型の陰イオンであるにもかかわらず比較的高速に移動しうることが示された。



図III.2.3-(173) LiBH<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H NMR スペクトルの温度変化(左)と線幅のアレニウスプロット(右)。



図III.2.3-(174) (左)多重サイト(Nサイト)によるスペクトルのシミュレーション(交換なし)。(右)実測のスペクトルと式(1)および(2)を用いて計算したスペクトルの比較( $k$ は分子運動の頻度)。

・ 錯体系水素化物AlH<sub>3</sub>

さらに平成22年度には共同研究先（東北大金研・折茂研）より提供されたAlH<sub>3</sub>の<sup>27</sup>Al NMR測定を実施した。測定結果を図III.2.3-(175)に示す。AlH<sub>3</sub>は作製方法/条件の差異等によって、 $\alpha$ ,  $\gamma$ (I),  $\gamma$ (II)の形態をとりうるが、NMRの化学シフトからの帰属はできなかった。しかし、Al周囲の電場勾配の差異に起因して各相の核四極子結合定数 $C_Q$ は0.25, 2.9, 4.0 MHzと異なる値を示し、今回の測定では、 $C_Q=2.6$  MHzと算出されたので、受入れ材は $\gamma$ (I)相と判定された。図III.2.3-(176)には、in-situ NMRによる<sup>27</sup>Al NMRスペクトルの温度変化を示す。熱分析からは100°C近傍において脱エーテル反応が起こることが示唆されている。しかし、今回の昇温過程におけるNMR測定では、ピーク位置や強度に変化は観察されなかった。しかし、この測定では、 $\gamma$ (I)相と微量な金属Al相との共存が確認でき、in-situ NMRが錯体水素化物の水素化状態を判定するのに有効であることを実証した。

また、in-situ NMRを用いたLiBH<sub>4</sub>の<sup>1</sup>H NMR線幅の温度依存性解析から(BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup>錯イオンの並進拡散に関する情報が得られたが、平成22年度は同様の測定をD置換体であるLiBD<sub>4</sub>に適用した。図III.2.3-(177)に示すようにLiBD<sub>4</sub>においても高温相での(BD<sub>4</sub>)<sup>-</sup>錯イオンの並進



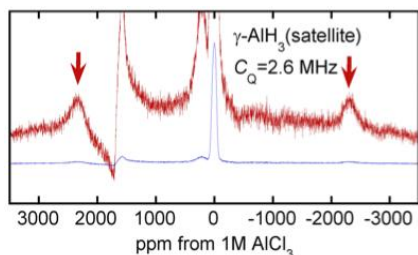


図 III.2.3.-(175) 溶液合成された  $\text{AlH}_3$  の  $^{27}\text{Al}$  NMR。

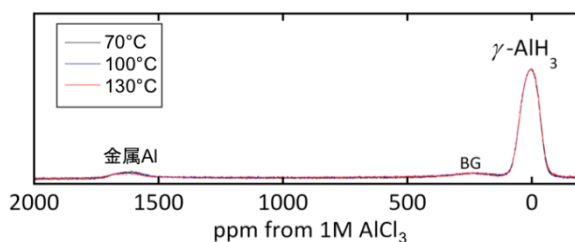


図 III.2.3.-(176) 70~130°Cにおける  $\text{AlH}_3$  の  $^{27}\text{Al}$  NMR。

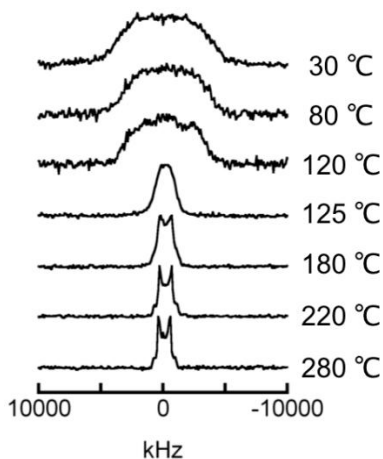


図 III.2.3.-(177)  $\text{LiBD}_4$  における  $^2\text{D}$  NMR スペクトルの温度変化。

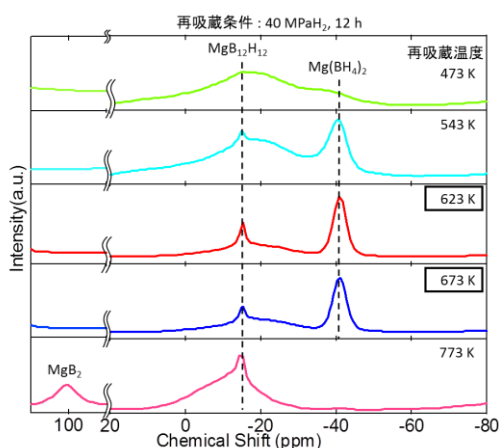


図 III.2.3.-(178)  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  における  $^{11}\text{B}$  NMR スペクトルの水素再吸蔵温度による変化と相同定。

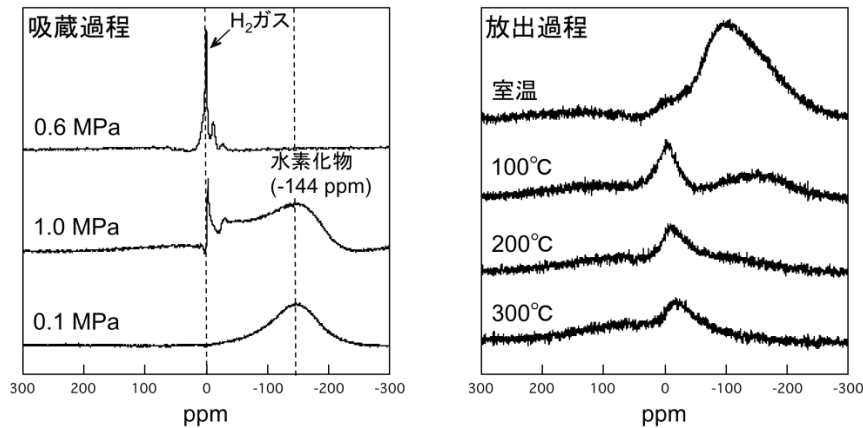
拡散による  $^2\text{D}$  NMR線幅の変化が観測された。さらに、四極子相互作用が残存することから、運動に異方性があることやHとDで線幅の温度依存性にも差異があることが分かった。これは、in-situ NMRが錯体水素化物内での錯イオンの動的特性を明らかにする上で極めて有効であることを意味する。

#### ・錯体系水素化物 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$

一方、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  (東北大金研・折茂研提供) について、高分解能  $^{11}\text{B}$  NMRによる相の同定を行なった。再吸蔵の温度を200~500°Cとした試料において、図 III.2.3.-(178)に示すように中間相としての  $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$  と  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  量が系統的に変化する様子が確認された。

#### ラーベス系合金

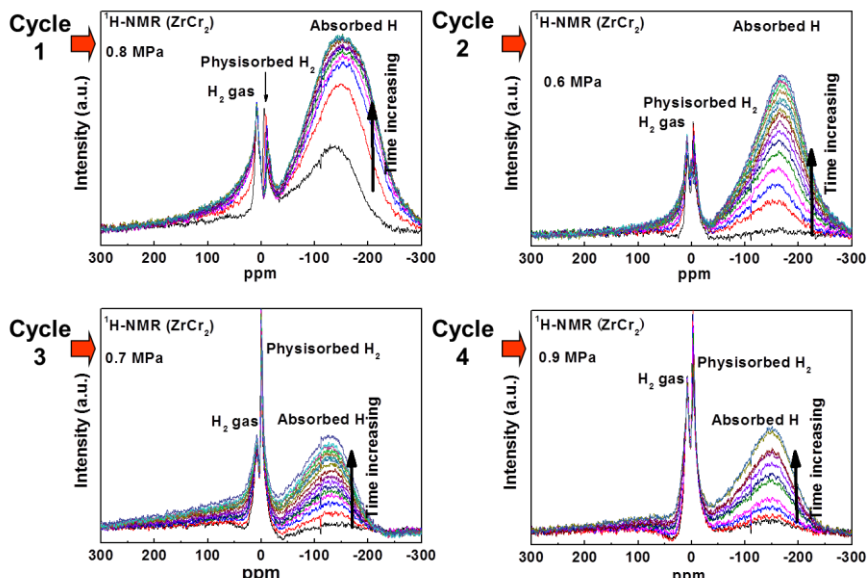
さらに、前節で作製されたラーベス系合金  $\text{ZrCr}_2$  の水素吸放出過程のその場NMR観測を行なった。粗粉碎された  $\text{ZrCr}_2$  はグローブボックス中でサファイア試料管に導入され測定に供された。図 III.2.3.-(179)の吸蔵(初期活性化)過程においては、0.6 MPa- $\text{H}_2$  では0 ppm 近傍に水素ガス由来の先鋭なピークのみが観察されるが、1 MPa- $\text{H}_2$  においては、そのピークに加えて  $\text{ZrCr}_2$  水素化物由来の広幅なピークが-144 ppm 近傍に出現した。この水素化挙動は前節の  $\text{ZrCr}_2$  におけるPCT測定結果と一致する。その後、0.1 MPa- $\text{H}_2$  に減圧すると水



図III.2.3-(179) ZrCr<sub>2</sub>の水素吸放出過程のその場 NMR 観測; (左)吸蔵 (初期活性化) 過程と(右)放出過程。

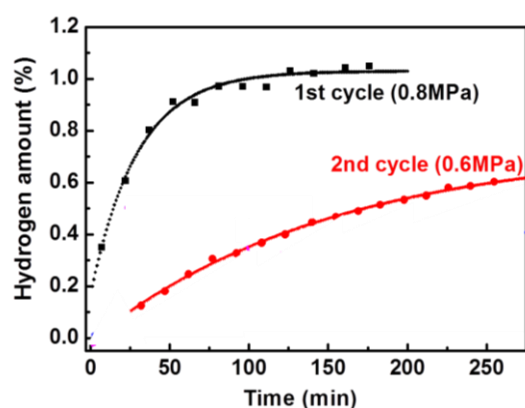
素ガス由来のピークは観測できなくなり、水素化物由来のピークのみが残存している。引き続き、測定雰囲気真空(200 Pa程度)として、昇温に伴う水素放出過程(図III.2.3-(179)右図)を観測した。アルゴン中のDSC測定からは200°C付近での水素放出が予測されたが、真空下のNMR測定においては100°CでZrCr<sub>2</sub>水素化物由来の広幅なピークの強度が減少し、放出の開始が観察された。それと同時に、より低磁場側に新たな水素化物由来のピークが観察された。このピークは温度の上昇とともに若干強度が低下するものの300°Cにおいても残存していたことから、ZrH<sub>2</sub>の可能性が示唆される。

一方、図III.2.3-(180)に示すようにその場測定装置内での活性化から一水素吸蔵に至るプロセスの経時変化を観測した。-144ppm付近の吸蔵水素によるピークが時間とともに



図III.2.3-(180) ZrCr<sub>2</sub>の水素吸放出過程のその場 <sup>1</sup>H NMR 観測; 一定圧力下での吸蔵過程。

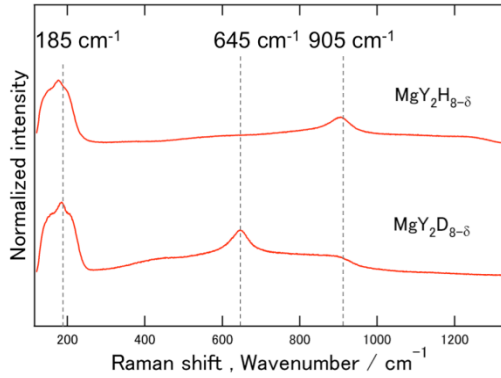
増加する様子が観測された。そのピーク強度を、あらかじめ測定した水素ガスのピーク強度によって検量し、試料中の水素濃度を定量した。これにより、図Ⅲ.2.3.-(181)に示すように、水素貯蔵速度を決定できた。また、図Ⅲ.2.3.-(180)に示すように吸放出過程において、水素ガス由来のピークの近傍に鋭いピークが観測された。また、そのピークは $\text{ZrCr}_2$ 水素化物への水素吸蔵量に依存して系統的な化学シフトを見せた。このピークは、雰囲気水素ガスと吸蔵水素の間の化学シフト値を示すことから、 $\text{ZrCr}_2$ 水素化物表面に物理吸着した水素分子であると考えられた。これは、水素吸蔵のメカニズムを考える上で、表面吸着水素の存在とその化学結合状態の解析を可能にする新たな知見である。



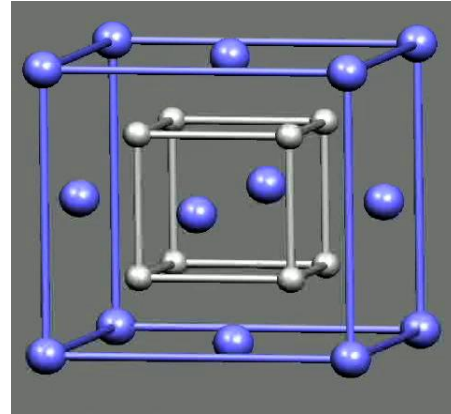
図Ⅲ.2.3.-(181)  $\text{ZrCr}_2$  への吸蔵水素量の時間変化(図Ⅲ.2.3.-(180)の  $^1\text{H}$  NMR ピーク強度により定量)。

#### 2.3.6.4 電子状態解析

本開発では、電子状態解析の観点からも水素貯蔵材料におけるM-H間の結合に関する知見を得ることを目的としている。平成19年度は、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ のラマン分光の結果を第一原理計算による格子振動モードと対応させ解釈することを試みた。図Ⅲ.2.3.-(182)には、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ と $\text{MgY}_2\text{D}_{8.8}$ のラマン分光の結果を示す。同様な結晶構造を示す $\text{YH}_2$ では $1142\text{ cm}^{-1}$ に $\text{CaF}_2$ 構造や $\text{BiF}_3$ 構造で唯一許容されるラマン活性 $F_{2g}$ モードが観察されると報告されているが、 $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ においては、 $905\text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークと $185\text{ cm}^{-1}$ 近傍に数本のピークが観察された。このピークを帰属するために、図Ⅲ.2.3.-(183)に示すFCC- $\text{MgH}_2$ において格子振動モードを第一原理計算により計算した。計算には Wien2kコードを用い、条件として格子定数は $\text{MgY}_2\text{H}_{8.8}$ の実測値  $0.516\text{ nm}$ 、 $2\times 2\times 2$ のスーパーセル、 $\mathbf{R}\cdot\mathbf{K}_{\text{max}}=7.0$ 、1k点のみを用いた。MgとHに正負の微小変位を与えた4つのケースについてHellmann-Feynman力を計算し、その結果をPhononコードにより解析することによりフォノン分散曲線を得た。その結果、仮想的なFCC- $\text{MgH}_2$ においてラマン活性な $F_{2g}$ モードは $928\text{ cm}^{-1}$ と計算され、実測と比較的良好一致を示した。また、図Ⅲ.2.3.-(182)の重水素置換体ではそのピーク位置が低波数側へ移行し、それらの波数の比( $905/645$ )は $1.40$ と $\sqrt{2}$ に近い。よって、これらのピークはT-サイトの水素と金属原子の対称伸縮振動に帰属された。一方、 $185\text{ cm}^{-1}$ のピークは



図Ⅲ.2.3.-(182)  $\text{MgY}_2\text{H}_{8-\delta}$ と $\text{MgY}_2\text{D}_{8-\delta}$ のラマン分光。

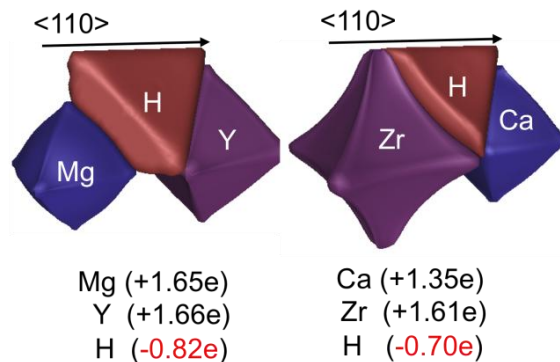


図Ⅲ.2.3.-(183) Mg原子(青)とH原子(白)からなるFCC- $\text{MgH}_2$ の計算モデル;  $a=0.516$  nm。

クは重水素置換体でもほとんど変化しないことからMg-Yの金属原子に由来する振動モードと推察された。

また前節で述べたように、 $\text{LiBH}_4$ 関連の錯体材料においてLiイオンは高速移動するが、その輸送特性は $[\text{BH}_4]$ 錯イオンの運動、さらには水素放出のキネティクスとも関連している可能性がある。そこで平成20年度は、 $\text{LiBH}_4$ の高温相において $[\text{BH}_4]$ 錯イオンが回転する際の活性化エネルギーの第一原理計算を試みた。計算にはWien2kコードを用いc軸方向を回転軸とする場合を考慮した。条件として $R_{\text{MT}}(\text{Li})=1.78$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{B})=1.19$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{H})=0.6$ ,  $R \cdot K_{\text{max}}=4.8$ , 36k点を用いた。その結果、回転運動に要する活性化エネルギーは15.5 kJ/molと算出された。

平成21年度は、これまでに高压合成とNMR測定を行なった $\text{MgY}_2\text{H}_8$ と $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ に関して第一原理計算とBader解析から水素のイオン性に関する評価を行なった。計算にはWien2kコードを用い $L1_2$ 構造( $\text{MgY}_3\text{H}_8$ と $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$ )を適用した。交換相関ポテンシャルにはGGA-PBE96を用い、計算条件は $R_{\text{MT}}(\text{H}) = 1.54$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{Mg}) = R_{\text{MT}}(\text{Y}) = R_{\text{MT}}(\text{Ca}) = R_{\text{MT}}(\text{Zr}) = 2.50$ ,  $R \cdot K_{\text{max}}=7.0$ , 56-k点, 収束条件0.001 Ry



図Ⅲ.2.3.-(184)  $\text{MgY}_3\text{H}_8$ と $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$ のBader解析結果。

とした。図Ⅲ.2.3.-(184)には、 $\text{MgY}_3\text{H}_8$ と $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$ のBader解析結果を示す。各構成元素の形態は占有サイト(水素はT-サイト)を反映した形状となっており、この内部の電子を積分することで有効電荷が求められた。その結果、水素の負イオン性については、Mg-Y系(-0.82e)の方がCa-Zr系(-0.70e)よりも大きいことが示唆された。

平成 22 年度は、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_8$  のラマン分光結果のアサインを Wien2k と PHONON コードを用いた第一原理計算により実施した。実際の組成に近い  $\text{Ca}_3\text{ZrH}_8$  とする  $\text{L1}_2$  規則構造を仮定して、実測の格子定数 ( $a = 5.46 \text{ \AA}$ ) と T サイト水素の存在を仮定して格子振動モードの解析を行なったところ、実測値 ( $502, 970, 1430 \text{ cm}^{-1}$ ) に対して、理論値 ( $492, 911, 1441 \text{ cm}^{-1}$ ) の値を得た。このことから、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_8$  中で水素は T サイトを占有することが確認された。以上より、ラマン分光の実験結果と照らし合わせ、水素化物イオンの存在位置と状態を解明できた。

### 2.3.6.5 水素吸放出特性との関連性の検討

高温その場  $^1\text{H}$  NMR 測定による  $\text{LiBH}_4$  の  $\text{BH}_4^-$  陰イオンの運動性の決定からは、 $\text{BH}_4^-$  は大型の陰イオンであるにもかかわらず高温では固体内でも比較的高速に移動しうることが示され、水素放出過程との関連性を議論するための端緒となる結果が得られた。また、 $\text{MgY}_2\text{H}_8$  と  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  に関しては、前節で求められた水素の有効電荷を、NMR 測定から得られた化学シフト量や拡散係数とあわせて表 III.2.3.-(6) に示す。化学シフト量は  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の方が  $\text{MgY}_2\text{H}_8$  大きく、 $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  では  $1s$  軌道の電子による遮蔽が弱く水素はよりプロトンのことを示唆している。これは、今回得られた有効電荷の大小関係と一致した。すなわち、NMR から得られる化学シフトは水素化物中の水素の存在状態を反映する。

表 III.2.3.-(6)  $\text{MgY}_2\text{H}_8$  と  $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$  の比較。

組成	格子定数 $a / \text{\AA}$	脱水素 温度 $T / ^\circ\text{C}$	$^1\text{H}$ 化学シフト量 $\delta$ (ppm)	拡散係数 $D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	有効電荷 ( $\text{L1}_2$ 構造を 仮定)
$\text{MgY}_2\text{H}_8$	5.1657	315	3.6	$5 \times 10^{-7}$ (300 $^\circ\text{C}$ )	-0.82e
$\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$	5.3143	$\approx 260$	5	$4 \times 10^{-8}$ (300 $^\circ\text{C}$ )	-0.70e

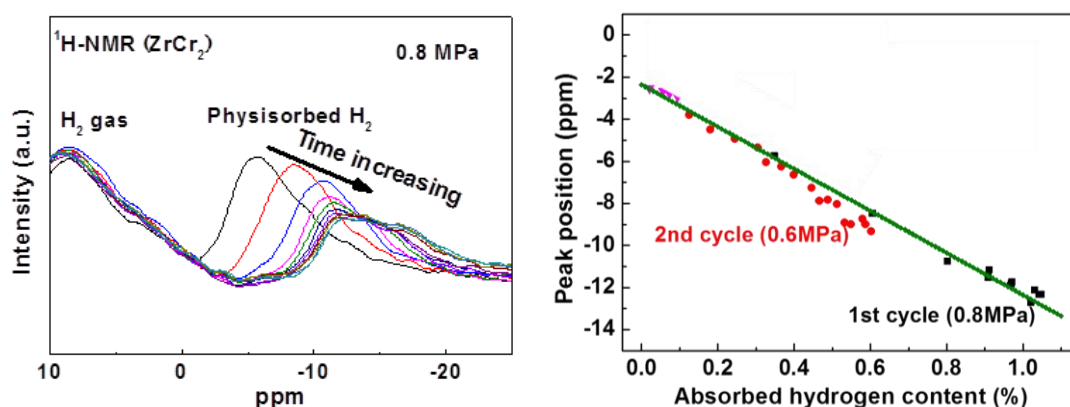


図 III.2.3.-(185) (左)  $\text{ZrCr}_2$  において観測された表面影響水素分子の水素吸蔵量による化学シフト変化。母体の  $\text{ZrCr}_2$  への水素吸蔵量の増加とともに高磁場側へのピーク位置の移動が観測された。(右)ピーク位置の水素吸蔵量依存性。



一方、水素ガスの成分のうち、母体の金属への吸蔵の影響を強く受けて、大きな化学シフトを見せる成分の存在が明らかになった。図Ⅲ.2.3.-(185)に示すように水素吸蔵量の増加に伴ってピーク位置が高磁場側へシフトする。水素吸蔵量に対してそのピーク位置は吸蔵サイクルによらず、同じ傾きを持った一本の直線で整理が可能であった。この水素分子は母体金属の影響を強く受けていると予想される。吸蔵に伴ってその電子状態が変化しており、高磁場側へのピークの移動は、水素分子の磁気遮蔽が強くなる方向である。電子による遮蔽に理由を求めると、母体の  $ZrCr_2$  への水素貯蔵量が増加すると、表面影響水素分子への電子の流れ込みが起こると説明できる。水素貯蔵時の水素分子吸着－解離－拡散の一連の速度論的過程における水素分子の電子状態解析を可能とする。これは、水素貯蔵材料の吸蔵過程における極めて新規な知見である。

本件研究開発では、超先端的評価手法の確立として、雰囲気制御 NMR 装置の開発を行い、水素貯蔵材料が実際に作動する条件下での NMR 測定を可能とした。この手法により、水素貯蔵材料への吸蔵プロセスの素過程（吸着→原子状水素→固体内水素）を観察することが可能となり、装置の有効性を実証できた。これは、水素吸蔵プロセスにおける律速過程（表面での乖離、または、固体内拡散）に関する情報を与え、キネティクスに優れた水素貯蔵材料開発に資することが可能となった。

## 2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

### 2.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(東北大学 大学院工学研究科 亀川研究室)

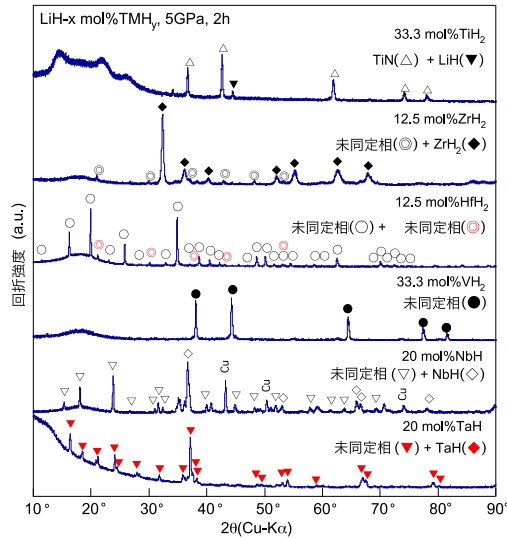
#### 2.3.7.1.1 超高压合成法によるリチウム系新規水素化物の合成

これまでに東北大学岡田研究室グループにおいては、30 件以上ものマグネシウム系やカルシウム系の新規水素化物および新規化合物の合成に成功してきた。また近年は、これまでに材料探索が困難であったリチウム系水素貯蔵材料の探索を世界に先駆けて取り組んできた。僅か3年の期間で新たに8件の新規リチウム水素化物を発見し、極限環境下の材料探索手法として超高压法が非常に有力な探索ツールであることを実証してきた。しかしながら、このリチウム系については未開拓の領域は広く、軽量で高容量な水素吸蔵材料が開発される余地が十分に残されている。

平成 22 年度は、Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系新規水素化物について探索を行った。得られた新規水素化物相の水素含有量及び水素放出温度についての評価を行った。また、合金材料の水素化特性や水素吸蔵・放出特性の可逆性についても評価した。

まず最初に、Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成した試料の X 線回折図を図Ⅲ.2.3.-(186)に示す。Ti 以外の Li-遷移金属 (Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において未同定の相が観察されたので、これらの系について詳細を調査した。

Li-Zr 系については、X 線回折図における未同定相の収率（合成量）が小さいため、十分な反射が得られず、結晶構造などは未検討である。

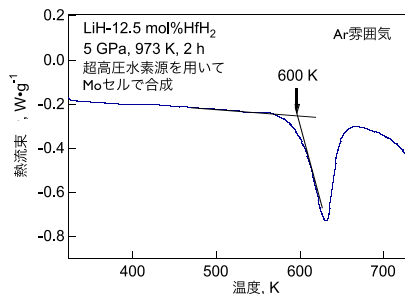


図III.2.3-(186) Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成した試料の X 線回折図。

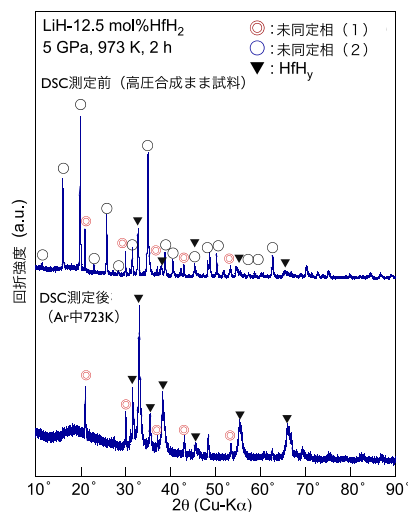
Li-Hf 系については、5 GPa の高压合成によっておそらく 2 つの未同定相を考える X 線回折図が観察された。Ar 中の DSC 測定による未同定相の安定性を検討し、その結果を図 III.2.3-(187) に示す。600 K の温度から吸熱反応が観察され、また、昇温脱離測定(TDS)によって、600 K 付近から水素の放出が観察された。723 K まで加熱した後の X 線回折図を図 III.2.3-(188) に示す。DSC 測定によって、未同定相の一つが観察されなくなったことから、未同定相のうちの少なくとも一つは水素化物であることが分かった。

Li-V 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-V 水素化物の組成を変化させ、5 GPa、1073 K で 2 時間の合成を行った。その結果を図 III.2.3-(189) に示す。LiH- $x$  mol%VH<sub>2</sub> において、 $x$  が 33 mol% までは、ほぼ FCC 相のみが観察され、それ以上の V 組成では V 水素化物に起因する反射が観察された。Li や LiH などの軽元素の化合物がラボレベルでの X 線回折では観察するのが困難であることを勘案すると、少なくとも  $x=14.3$  および 25 mol% 組成の試料では LiH などが存在していることが考えられ、 $x=33$  mol% つまり金属組成 Li:V=2:1 が新規の FCC 化合物の組成に近いと考えられる。





図III.2.3.-(187) LiH-12.5 mol%HfH<sub>2</sub> 超  
高压合成試料の DSC 測定結果。



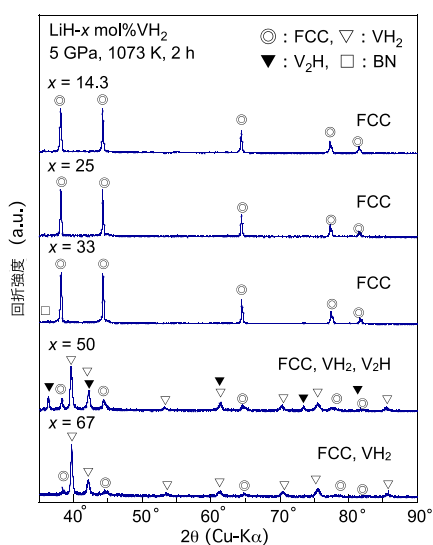
図III.2.3.-(188) LiH-12.5 mol%HfH<sub>2</sub> 超  
高压合成試料の DSC 測定前後の X 線回  
折図。

Li-Nb 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-Nb 水素化物の組成を変化させ、5 GPa、1073 K で 2 時間の合成を行った。その結果を図III.2.3.-(190)に示す。LiH- $x$  mol%NbH において、 $x$  が 12.5 および 25 mol%における未同定相からの反射の相対強度が大きく、この組成付近での相は報告されていないことから新規相であると考えられる。この新規相の金属組成は Li : Nb = 7 : 1 ~ 4 : 1 の付近であると考えられる。そこで LiH-20 mol%NbH の組成で超高压合成された試料について、未同定相の熱的安定性を調査するために図III.2.3.-(191)に示すように DSC 測定を行った。405 K、510 K、581 K 付近からそれぞれ吸熱反応が観察されたことから、それぞれの反応より高い、453 K、573 K、723 K まで加熱した試料の X 線回折図を図III.2.3.-(192)に示す。これより 3 つの吸熱反応はそれぞれ、405 K は未反応の NbH 相の構造変化、510 K は新規 Li-Nb 水素化物相の分解 (熱放出測定により水素の放出を確認)、581 K は NbH 相の脱水素化反応であることが分かった。

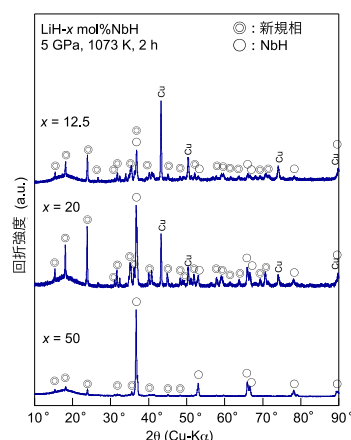
#### 2.3.7.1.2 超高压合成された新規リチウム系水素化物の結晶構造解析

先に述べたように Li-遷移金属 (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系において 5 GPa で超高压合成することによって新規相と考えられる未同定相が観察された。これらについて結晶構造を解析する為に、次に簡単な構造モデルを求めた。

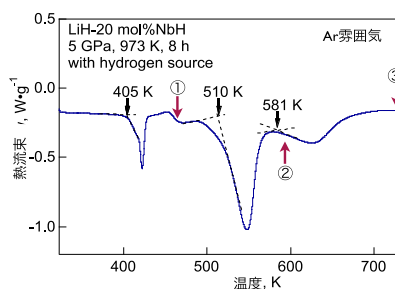
図III.2.3.-(193)に超高压合成された LiH-12.5 mol%HfH<sub>2</sub> 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、2 つ観察された未同定相のうち新規相 (2) のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は空間群 No.229 の *Im-3m* の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は  $a=1.083369(4)$  nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、この新規相 (2)



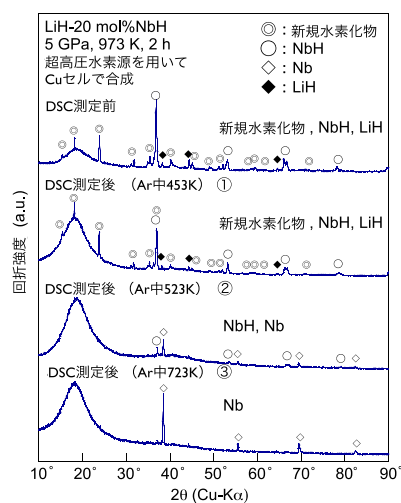
図Ⅲ.2.3.-(189) LiH- $x$  mol%VH<sub>2</sub> 超高压合成試料の X 線回折図 ( $x=14.3, 25, 33, 50, 67$ )。



図Ⅲ.2.3.-(190) LiH- $x$  mol%NbH 超高压合成試料の X 線回折図 ( $x=12.5, 20, 50$ )。



図Ⅲ.2.3.-(191) LiH-20 mol%NbH 超高压合成試料の DSC 測定結果。

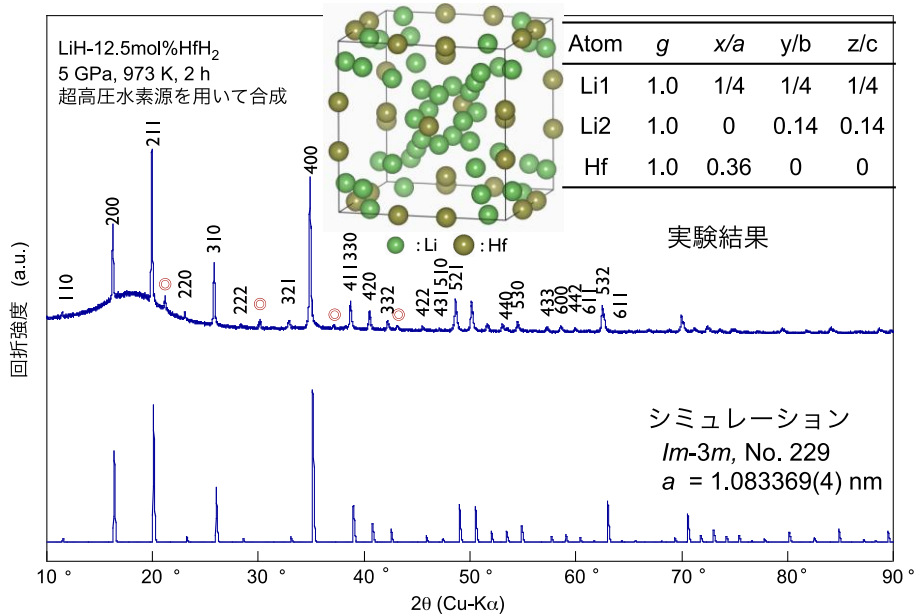


図Ⅲ.2.3.-(192) LiH-20 mol%NbH 超高压合成試料の DSC 測定前後の X 線回折図。

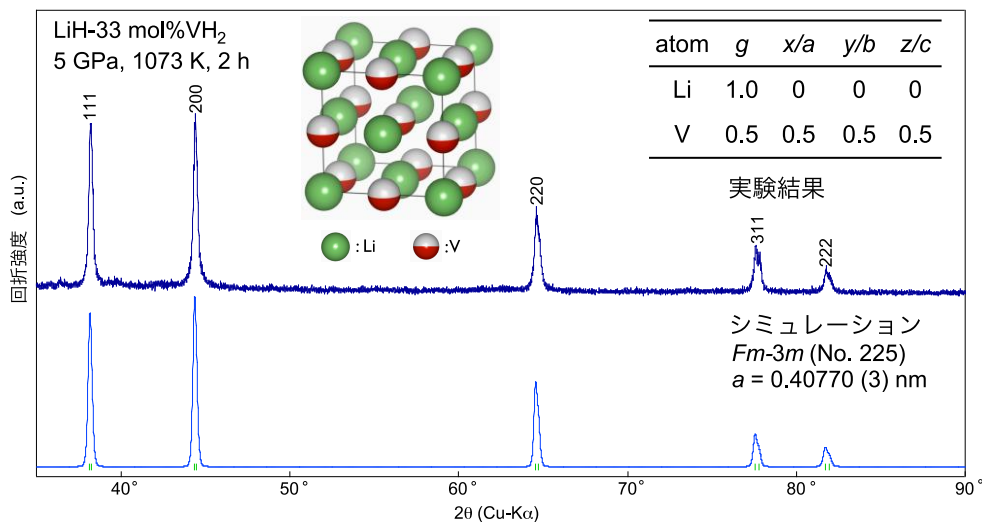
の化学式は  $\text{Li}_8\text{Hf}_3\text{H}_{14}$  の可能性が示唆される。

図Ⅲ.2.3.-(194)に超高压合成された LiH-33 mol%VH<sub>2</sub> 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化合物相のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は FCC 構造を有する空間群 No.225 の  $Fm-3m$  の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は  $a=0.40770(3)$  nm と考えられる。X 線構造解析の結果より金属組成 Li:V は 2:1 に近いことを勘案し、この組成で合成した試料の水素含有量を溶解抽出法で求めた結果 2.7

mass% H であり、これに相当する新規水素化物の化学式は  $\text{Li}_2\text{VH}_{1.8}$  であった。電気的中性条件から求められる  $\text{Li}_2\text{VH}_{3-4}$  よりも水素含有量が少ないが、これについては試料が空気に対して不安定であり、大気中で測定を取り扱う溶解抽出法では、測定時に既に水素が放出していること等が原因として考えられる。

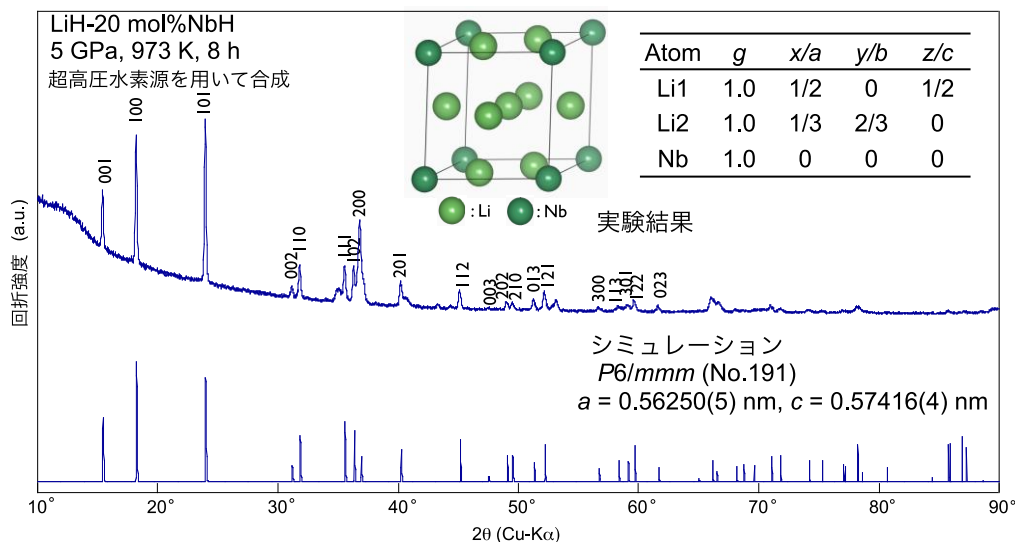


図Ⅲ.2.3.-(193) 超高压合成された  $\text{LiH-12.5 mol\%HfH}_2$  試料の X 線回折測定より得た実験結果と、2 つ観察された未同定相のうち新規相 (2) のシミュレーションパターン。



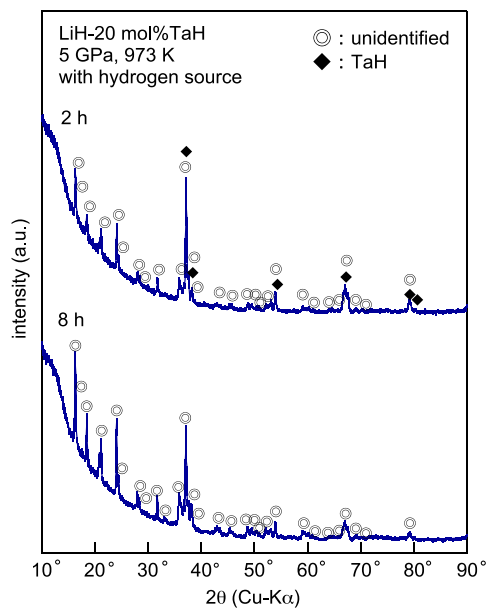
図Ⅲ.2.3.-(194) 超高压合成された  $\text{LiH-33 mol\%VH}_2$  試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターン。

図Ⅲ.2.3.-(195)に超高压合成された LiH-20 mol%NbH 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターンを示す。金属副格子は空間群 No.191 の  $P6/mmm$  の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は  $a = 0.56250(5)$  nm、 $c = 0.57416(4)$  nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、新規水素化物の化学式は  $\text{Li}_5\text{NbH}_{6.7}$  の可能性が示唆される。

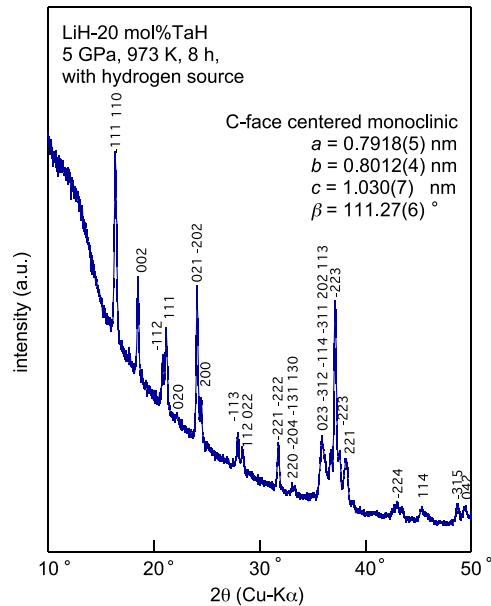


図Ⅲ.2.3.-(195) 超高压合成された LiH-20 mol%NbH 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターン。

次に Li-Ta-H 系新規水素化物の探索を行なった。出発組成は Li-Nb 系と同様に Li : Ta = 4 : 1 とした。図Ⅲ.2.3.-(196)に LiH-20 mol%TaH を水素源とともに 5 GPa、973 K、2-8 h の条件で作製した試料の X 線回折図を示す。2 h の処理条件の試料からは原料相である TaH 相と既存の Li 系化合物相や Ta 系化合物相では同定できない回折図が観察された。8 h の処理条件の試料の X 線回折図では未同定ピークの相対強度が大きく、反応が進行したことが確認できる。また、後述する Li-Ta-H 系新規水素化物の DSC 測定の結果から、8 h の処理条件で作製した試料には原料の TaH 相が含まれておらず、未同定ピークのみが観察されていることが分かった。また、未同定ピークは処理時間を長くすることにより相対強度が大きくなり、それぞれの相対強度を比較すると変化が見られないため、同定できなかったピークは一つの新規相に由来するピークであると考えられる。また、Li が軽元素であり、試料中に X 線では同定できなかった Li 系化合物相が存在している可能性もあり、詳細な組成を決定することが難しいため、以下では LiH-20 mol%TaH 試料を用いて結晶構造、水素放出特性について検討を行なった。Li-Ta-H 系新規相の結晶構造について検討を行った。後述の熱的安定性の評価から、Li-Ta-H 系新規相は Li : Ta = 4 : 1 の組成においてほぼ単相に近いと考えられ、未同定ピークを全て一つの相からの反射として、TREOR により回折ピークの指数付けを行なった。図Ⅲ.2.3.-(197)に Li-Ta-H 系新規相の各ピークに指数付けを行なった結果を示す。その結果新規相は、C 底心単斜



図Ⅲ.2.3.-(196) 5 GPa、973 K、2-8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol%TaH 試料の X 線回折図。

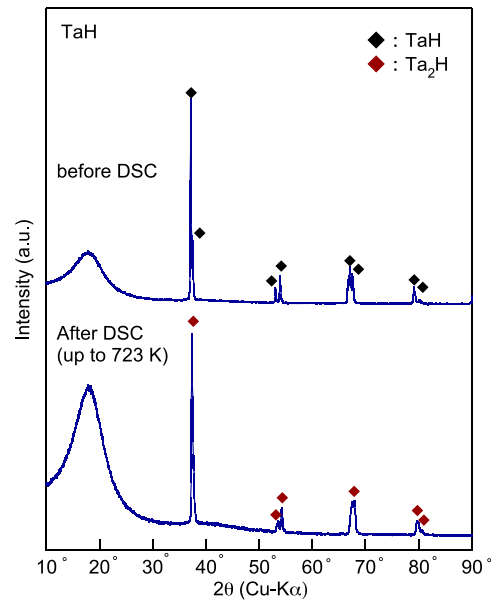
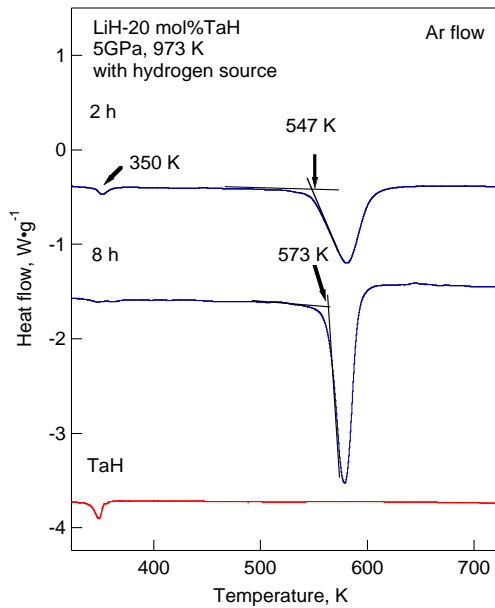


図Ⅲ.2.3.-(197) Li-Ta-H 系新規相の各ピークに指数付けを行なった結果。

晶のブラベー格子に属し、格子定数  $a = 0.7918(5)$  nm、 $b = 0.8012(4)$  nm、 $c = 1.030(7)$  nm、 $\beta = 111.27(6)^\circ$  を有する構造であると見積もられた。指数付けの結果から考えられる空間群の候補として  $C1c1$  (No.9)及び  $C12/c1$  (No. 15)が挙げられる。

Li-Ta-H 系新規相の熱的安定性について調査を行った。LiH-20 mol%TaH を水素源とともに 5 GPa、973 K、2 または 8 h の条件で作製した試料および原料の TaH 試料について Ar 気流中で 5 K/min. の条件で測定した結果得られた DSC 曲線を図Ⅲ.2.3.-(198)に示す。2 h 処理の試料の DSC 曲線からは 350 K 及び 547 K において吸熱ピークが確認された。ここで、350 K における小さな吸熱ピークは TaH の DSC 曲線と比較すると TaH の水素放出反応に起因するピークであることが分かる。一方、8 h 処理した試料の DSC 曲線からは TaH 由来の吸熱ピークは観察されず 573 K においてのみ吸熱ピークが確認された。従って、8 h の条件で作製した試料中には原料である TaH は殆ど残っていないと考えられる。Li 系化合物相からの反射が見えないため判断は難しいが、試料中に原料である TaH 相が消失したことから単相に近いことが分かる。

DSC 後の試料からは Li-Ta 系新規相からの反射は消え、主相として Ta 相が観察され一部 Ta<sub>2</sub>H 相の反射が確認された。図Ⅲ.2.3.-(199)に TaH 試料の DSC 測定前後の X 線回折図を示す。DSC 測定後の試料からは Ta<sub>2</sub>H 相が確認され、350 K 付近において部分的に水素を放出し、その後 723 K まで残りの水素を放出しないことが分かる。この結果、Li-Ta-H 系新規相は 573 K において、Li 系化合物と Ta に分解すると推察される。



図Ⅲ.2.3.-(198) 5 GPa、973 K、2、8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol% TaH 試料および TaH 原料の DSC 曲線 (Ar 気流中)。

図Ⅲ.2.3.-(199) TaH 原料の DSC 測定前後の X 線回折図。

Li-TM 系(TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)において新規水素化物相の探索を行ない、このうち Li-Hf、Li-Nb、Li-Ta 系において Li 比が大きく、かつ 953 K 以上で水素を放出し始める LiH と比較して低温で水素を放出する新規水素化物相が得られた。これらの結果と、これまでに本研究室及び産業技術総合研究所関西センターにおいて合成された Mg-TM-H 系の新規水素化物の合成、生成圧力条件について比較・検討を行った。表Ⅲ.2.3.-(7)に Mg-TM-H 及び Li-TM-H 系において高压合成された新規水素化物の化学式・結晶構造及び合成圧力を示す。Mg-TM-H 系の水素化物の合成圧力を見ると、Mg-Ti-H、Mg-Zr-H、Mg-V-H 系では 8 GPa 以上の圧力が必要である一方、Mg-Hf-H、Mg-Nb-H、Mg-Ta-H 系では 3-4 GPa の圧力で合成可能であることが分かる。Li-TM-H 系における合成、生成圧力条件については Li-Hf-H、Li-Nb-H、Li-Ta-H 系において水素放出特性の類似した新規水素化物が 5 GPa の圧力下で得られている。Mg と Li のイオン半径は類似しており、また原子体積の圧力依存性も大きいことから、同様の傾向を示す可能性は高い。従って、Li-Ti-H、Li-Zr-H 及び Li-V-H 系においてもさらに高圧力下における探索を行なうことにより、より高容量で、Li 系化合物としては放出特性に優れる新規水素化物が得られる可能性が高い。

Li-Hf-H 系新規水素化物の水素放出特性について検討を行った。図Ⅲ.2.3.-(200)に LiH-12.5 mol% HfH<sub>2</sub> を水素源とともに 5 GPa、973 K、2 h の条件で作製した試料の He 気流中で測定した結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を示す。DTA 曲線からは DSC 測定同様

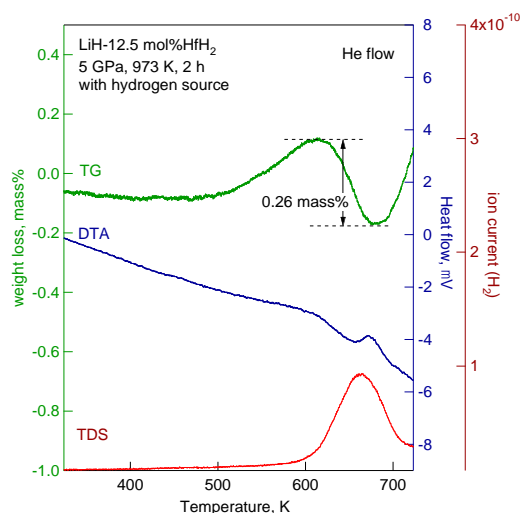


表Ⅲ.2.3.-(7) Mg-TM-H 及び Li-TM-H 系において高压合成された新規水素化物の化学式・結晶構造及び合成圧力。

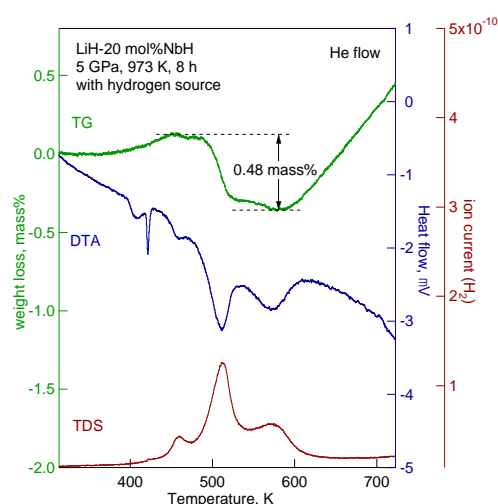
Mg	Li	Mg	Li
Ti		V	
Mg <sub>7</sub> TiH <sub>y</sub> > 8 GPa		Mg <sub>6</sub> VH <sub>y</sub> > 8 GPa	NaCl-type >2 GPa
Zr		Nb	
Mg <sub>7</sub> ZrH <sub>y</sub> > 8 GPa		Mg <sub>7</sub> NbH <sub>y</sub> > 3 GPa	LaNi <sub>5</sub> -type 5 GPa
Hf		Ta	
Mg <sub>7</sub> HfH <sub>y</sub> > 4 GPa	Ag <sub>8</sub> Ca <sub>3</sub> -type 5 GPa	Mg <sub>7</sub> TaH <sub>y</sub> > 3 GPa	monoclinic 5 GPa

に 600 K 付近において吸熱ピークが観察され、また、TG 及び TDS 曲線から水素放出に伴う重量減少が確認され、体心立方晶の新規相の分解に伴い、水素が放出されることが確認され、Li-Hf-H 系新規相が水素化物であることが判明した。分解時の重量減少は 0.26 mass% と見積もられたが、TG 装置に試料を装填する際に大気中に試料を曝すため、試料が酸化している可能性があり、正確な放出量とは言えない。

Li-Hf-H 系新規水素化物の水素含有量について調査した。Li-Hf-H 系の試料は 2 種類の新規相が含まれているため、個々の化合物の水素量は見積もることができなかった。高压合成後の LiH-12.5 mol% HfH<sub>2</sub> 試料の水素量を測定した結果、3.99 mass% と見積もられた。これは原料粉末に含まれる水素含有量と同程度の値であり、新規相中に充分水素が含まれていることが考えられる。また、DSC 測定後の試料についての水素含有量は 1.61 mass% と見積もられ、体心立方晶の水素化物の分解で 2.38 mass% の水素が放出され



図Ⅲ.2.3.-(200) 5 GPa, 1173 K, 2 h の条件で超高压合成した LiH-12.5 mol% HfH<sub>2</sub> 試料の TG-DTA-TDS 曲線。



図Ⅲ.2.3.-(201) 5 GPa, 973 K, 8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-20 mol% NbH 試料の TG-DTA-TDS 曲線。

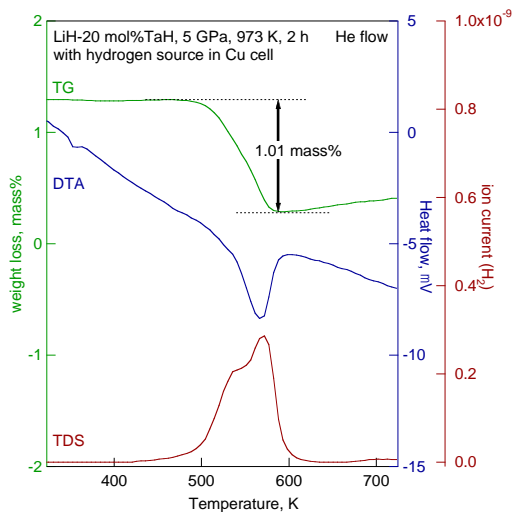


ると考えられる。

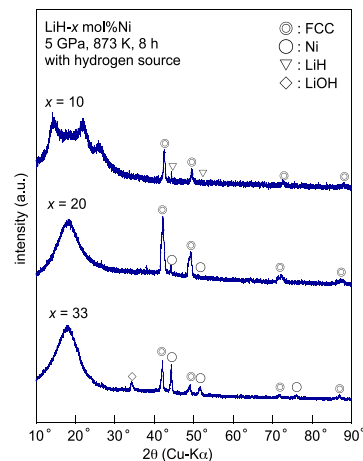
図Ⅲ.2.3.-(201)に LiH-20 mol%NbH を水素源とともに 5 GPa、973 K、8 h の条件で作製した試料を He 気流中で 5 K/min. で昇温し測定を行なった結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を示す。DTA 曲線からは DSC 測定の際に得られたようなプロファイルが観察され、TG 測定においても同様の反応が進行していることが確認された。DSC 測定において確認された、500 K 付近における吸熱ピーク時に水素放出を伴う 0.48 mass% の重量減少が確認され、Li-Nb-H 系新規相が水素化物であることが判明した。ただし、本測定で見積もられた重量減少は、試料を装置に充填する際、一度大気に曝しており、試料が酸化している可能性や、また、試料が単相ではなく NbH との混合物であるために、正確な値と見積もることができなかった。

LiH-20 mol%TaH の出発原料を用い水素源とともに 5 GPa、973 K、2 h の条件で作製された試料について He 気流中 5 K/min. の条件で測定を行なった結果得られた TG-DTA/TDS 曲線を図Ⅲ.2.3.-(202)に示す。DTA 曲線は DSC 測定と同様、530-570 K において吸熱ピークが観察され、吸熱ピークにおいて水素の放出を伴う重量減少が確認され、Li-Ta-H 系新規相は分解時に水素の放出が確認され、化合物中に水素を含む新規水素化物であると判明した。重量減少については 1.01 mass% と見積もられたが、これまでに示した他の Li-X 系同様、装置に試料を装填する際、一度試料を大気に曝す為、試料が酸化されている可能性が否定できず、得られた結果には誤差が生じていると考えられる。

最後に先行研究において新規相が示唆された Li-Ni-H 系について更なる調査を行った。図Ⅲ.2.3.-(203)に LiH- $x$  mol%Ni ( $x = 10-33$ )を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料の X 線回折図を示す。 $x = 20, 33$  試料からは FCC 相とともに原料相



図Ⅲ.2.3.-(202) 5 GPa、973 K、2 h で超高压合成した LiH-20 mol%TaH 試料の TG-DTA-TDS 曲線。



図Ⅲ.2.3.-(203) 5GPa/873 K/8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH- $x$  mol%Ni ( $x = 10-33$ )。

である Ni 相が観察され、出発組成中の Ni 量の減少に伴い、FCC 相の相対強度が大きいことが確認された。また、 $x = 10$  試料からは FCC 相と原料相である LiH 相からの反射が観察され、このことから、FCC 相の単相条件は  $x = 10$ -20 の組成であると考えられる。 $x = 10$ -33 の各試料について格子定数を計算した結果、それぞれ  $a = 0.3681(2)$  nm( $x = 10$ )、 $a = 0.37378(4)$  nm( $x = 20$ )、 $a = 0.37177(5)$  nm( $x = 33$ )と精密化された。また、後述する放射光の結果からは LiH-10 mol%Ni 試料において  $a = 0.37482(1)$  nm と計算され、Li-Ni-H 系で得られた FCC 相に格子と組成の相関は見いだされなかった。

Li-Ni-H 系 FCC 相は先に述べた様に、FCC 構造の  $\gamma$ -NiH 相と同程度の格子定数( $a = 0.368$  -374 nm :  $\gamma$ -NiH)を有している。 $\gamma$ -NiH 相は本研究の合成条件である 5 GPa、873 -923 K、の条件では安定であることが報告されているが、常圧・常温では構造を維持できず、Ni と水素に分解する。しかしながら、本研究で得られた Li-Ni-H 系 FCC 相は常圧下でも安定であることから構造中に Li を含むことにより安定化された新規 Li-Ni-H 系の新規相であると考えられる。

Li-Ni-H 系新規相の熱的安定性について調査を行った。DSC 測定では分解に起因するようなピークは観察されなかったため、TG-TDS を用いて、水素の放出を見ることにより、反応開始温度について調査を行った。LiH-20 mol%Ni を 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を He 気流中、5 K/min. で昇温することで測定された TG-DTA/TDS 曲線を図 III.2.3.-(204)に示す。DTA 曲線からは DSC 測定同様吸熱ピークは観察されなかったが、TG-TDS 曲線からは、400 K、530 K において水素放出に起因する 0.96 mass% の重量減少が確認された。重量減少は第 2 章でも述べた通り、試料を TG 装置に装填する際に一度大気に曝すため、正確な水素放出量とは言えない。

FCC 構造を有する NiH 高压相は通常、常圧・常温に戻すとすぐに分解するが、NiH 高压相の安定な圧力・温度領域からクエンチすることにより短時間ではあるが、常圧・

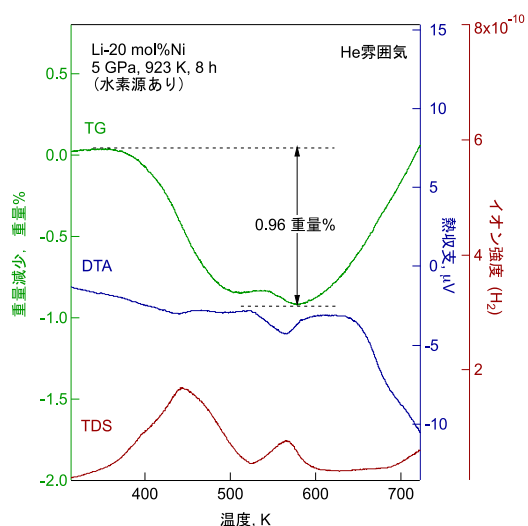


図 III.2.3.-(204) 超高压合成した LiH-20 mol%Ni 試料の TG-DTA-TDS 曲線。

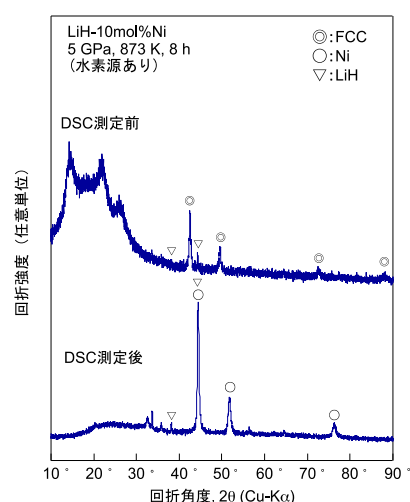


図 III.2.3.-(205) 超高压合成した LiH-20 mol%Ni 試料の脱水素前後における X 線回折図。

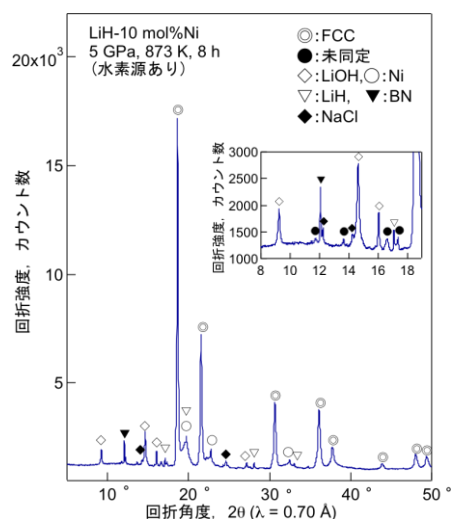
常温下においてその構造を維持することができ、その試料を用いて、水素の放出特性が報告されている。深井らの報告によると、高圧・高温処理(3 GPa、1173 K、2 h)し作製した NiH の水素放出特性を真空中、15 K/min. で測定した結果を得られた TDS 曲線について、 $T = 380$  K、 $T = 631$  K、 $T = 792$  K において水素の放出が確認された。測定条件が異なるため単純比較はできないが、He 気流中 5 K/min. で測定された Li-Ni-H 系新規相は 400 K、530 K において水素の放出が確認され、放出特性が NiH 高圧相と類似していると考えられる。

図Ⅲ2.3.-(205)に DSC 前後の X 線回折図を示す。DSC 後の試料からは FCC 相からの反射が消失し、原料相である Ni 相が観察され、FCC 相が分解したことが確認された。

Li-Ni-H 系で得られた FCC 構造で指数付けされたピークについて検討を行った。実験室レベルの X 線回折装置では FCC 構造と判断されたが、本系における試料は Li 量の多い組成であり、格子中に含まれる Li の含まれる面からの反射強度が弱く、Li の占有しているサイトを検討するために、更に高エネルギーの X 線による測定が必要である。そこで、SPring-8 のビームライン BL19B2 を用いた測定を行なった。図Ⅲ2.3.-(206)に LiH-10 mol%Ni を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を、波長 0.7 Å の放射光による測定を行なった結果を示す。主相である FCC 相の他、原料相である LiH、Ni 相の他、試料構成材である NaCl、BN 相、一部大気と反応し生成したと考えられる LiOH 相からの反射、そして既知の Li 系、Ni 系化合物では同定できないピークが確認された。低角において観察された同定できないピークと新規相として得られた FCC 相との関連性は認められず、これらのピークは別の相からの反射であると考えられる。

また、試料中に観察された LiH 相、LiOH 相の相対強度は X 線で検出が困難な Li 系化合物としては大きく、本研究では精密な定量は行なっていないが、試料中には反応に寄与しなかった Li 系化合物が相当量含まれていると考えられ、Li-Ni-H 系新規相中に含まれる Li 量も少ないと考えられる。これらの点に加え、前述したように水素放出特性が NiH 高圧相と類似していることから、Li-Ni-H 系新規相は NiH 相を基本とした構造であると考えられる。

また、本測定に用いた試料の格子定数は  $a = 0.37482(1)$  nm と精密化された。Li-Ni-H 系新規 FCC 相は稠密な構造であることから、複数のサイトを占有することは難しく、Li と Ni が同じサイトを占有するような構造であると考えられる。



図Ⅲ2.3.-(206) 5 GPa/873 K/8 h (水素源あり) で超高压合成した LiH-10mol%Ni 試料における新規相の放射光による回折図 (SPring-8- BL19B2 / 波長 : 0.7 Å)。

### 2.3.7.2 超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(再委託：産業技術総合研究所)

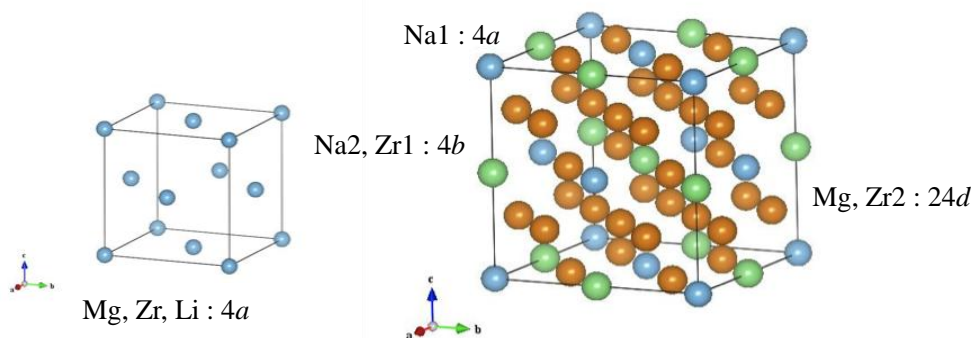
#### 2.3.7.2.1 超高压合成法によるマグネシウム系新規水素化物の合成

これまでに産総研においては、面心立方晶型 (FCC) 及び  $\text{Ca}_7\text{Ge}$  型超格子構造を有する Mg-遷移金属系新規水素化物  $\text{Mg}_{7-\delta}\text{TMH}_x$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ , TM = Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta) が、4~10 GPa、873K の水素雰囲気下で形成されることを発見した。また、これら新規水素化合物は、常圧下で約 533~583K の温度で水素を放出し、 $\text{MgH}_2$  に比べて 130~190K 程度の低温化が実現することを見出している。

平成 22 年度は、Mg-Zr 系及び Mg-Zr-(Li, Na, K)系に対して、超高压合成法を適応し新規水素化物の合成を試み、(1) アルカリ金属の添加効果、(2) 新規水素化物を得るべく合成条件の探索を行った。また、平成 23 年度においては、平成 22 年度に引き続き新規水素化物の単相化を目指した合成条件の最適化に特化して研究開発を行った。

##### (1) Mg-Zr 系へのアルカリ金属の添加効果

アンビル式超高压発生装置を用いて、合成圧力 8 GPa の超高压水素雰囲気下で、合成温度を 873 K、圧力・温度保持時間を 1 時間、出発原料の組成を mol 比で  $\text{MgH}_2:\text{ZrH}_2:\text{AH}=6:1:n$  (A=Na, Li, K,  $n=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ ) として水素化物の合成を試みた。8GPa、873K の条件下で合成された水素化物相の結晶構造は、添加するアルカリ金属の種類及びその濃度により変化することを見出した。Mg-Zr-Li-H 系では、Li 添加量に関わらず、 $n=0\sim 1.0$  の範囲で単純な FCC 構造を有する水素化物相が合成された (図 III.2.3.-(207))。Mg-Zr-Na-H 系では、 $n=0\sim 0.3$  では面心立方晶系 (FCC)、 $n=0.5\sim 1.0$  の範



Space group:  $Fm\bar{3}m$  (No.225)

Atom	Site	Occupancy	x	y	z
Mg		0.79			
Zr	4a	0.12	0	0	0
Li		0.08			

図 III.2.3.-(207) Mg-Zr-Li 系水素化物 (FCC 構造)。

Space group:  $Fm\bar{3}m$  (No.225)

Atom	Site	Occupancy	x	y	z
Na1	4a	1.00	0	0	0
Zr1	4b	0.82	0.5	0.5	0.5
Na2	4b	0.07	0.5	0.5	0.5
Mg	24d	0.81	0	0.25	0.25
Zr2	24d	0.14	0	0.25	0.25

図 III.2.3.-(208) Mg-Zr-Na 水素化物 ( $\text{Ca}_7\text{Ge}$  構造)。

囲で  $\text{Ca}_7\text{Ge}$  型超格子構造を有する水素化物が合成した (図 III.2.3.-(208))。Na よりもイオン半径の大きい K を添加すると、FCC 構造を有する水素化物が合成されることを見出した。

### (2) 合成条件の探索

これまで温度 873 K にて、水素化物の合成を行ってきたが、合成セルの構成部品である黒鉛ヒーターへの通電条件を最適化することにより、最高温度 1073 K での合成が可能となった。合成温度を高くすることにより、FCC 相の単相化および高温相の生成が期待される。そこで、出発原料の組成 *mol* 比で  $\text{MgH}_2\text{:ZrH}_2=6\text{:}1$  に対して、合成圧力を 6~8 GPa、合成温度を 873~1073 K とした。いずれの圧力において、合成温度が 1073 K 以上の領域では、これまでに確認している FCC 構造 (図 III.2.3.-(209)) ではなく、図 III.2.3.-(210) に示すような単斜晶系水素化物が生成していることが分かった。

しかしながら、実施した条件下では、出発原料の残存、及び、MgO の形成等により、Mg-Zr 水素化物の単相化には至っていない。そのため、圧力・温度保持時間や組成までも考慮した合成条件の最適化が必要である。

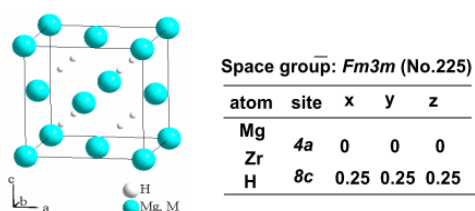


図 III.2.3.-(209) Mg-Zr 系水素化物 (FCC 構造)。

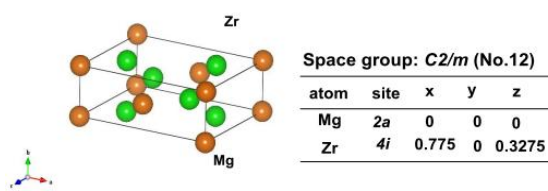


図 III.2.3.-(210) Mg-Zr 系水素化物 (単斜晶構造)。

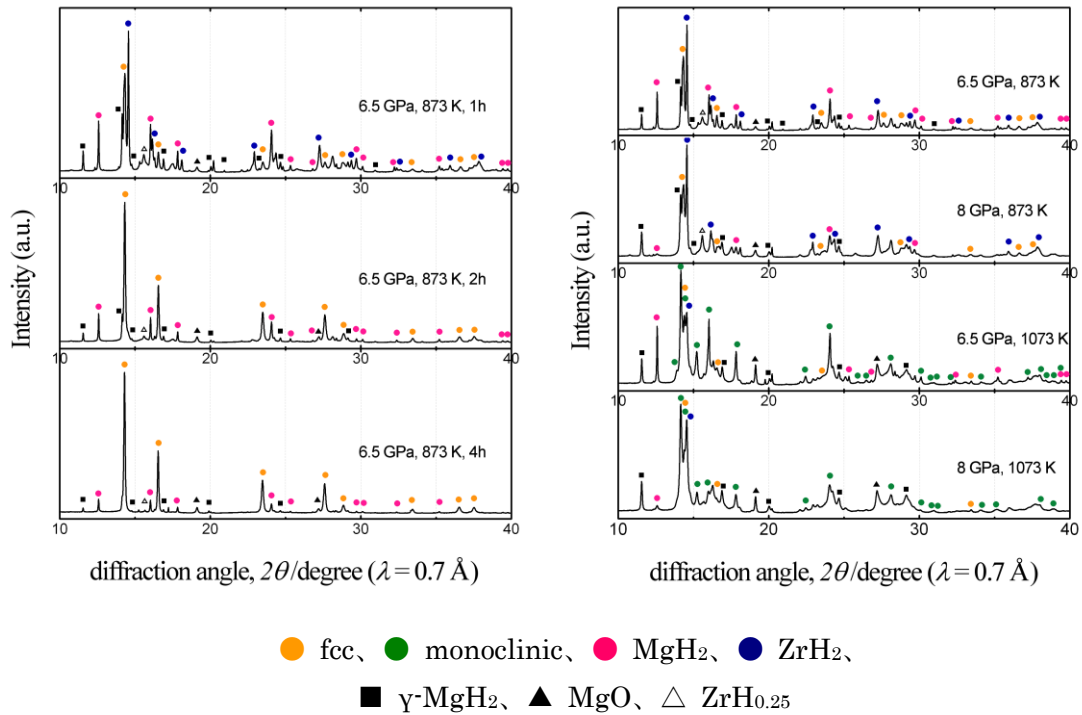
### (3) Mg-Zr 系における単相化を目指した合成条件の最適化

合成セルの構成部品である黒鉛ヒーターへの通電条件を最適化することにより最高温度 1073 K での合成が可能となった。合成温度を高くすることにより、水素化物相の収率の向上及び単相化が期待される。そこで、水素化物の生成率を向上させるため、合成条件である合成圧力、合成温度、保持時間、組成等を再検討した。混合比 6:1 の出発原料から種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを図 III.2.3.-(211) に示す。

6.5 GPa、873 K、1 時間で合成した試料では、FCC 相からの回折ピークが観察されるが、未反応の出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) に帰属されるピークも多く観測された。また、不純物相としては、高压相である  $\gamma\text{-MgH}_2$ 、MgO、 $\text{ZrH}_{0.25}$  の存在が確認された。これに対し、6.5 GPa、873 K、2 時間と反応時間を長くすることで、未反応の  $\text{ZrH}_2$  からのピークはほぼ無くなり、主相である FCC 相の収率が向上した。この傾向は反応時間をさらに長く 4 時間とした場合にも見られ、FCC 相の収率に関しては、保持時間を長くすることにより向上することが期待される。

次に、合成圧力、合成温度の影響を明らかにするため、保持時間を 1 時間に固定し、合成圧力及び合成温度を変化させ、水素化物の合成を行った。合成圧力をより高い 8 GPa とした場合においても、1 時間保持で合成した試料では、FCC 構造を有する水素化物相

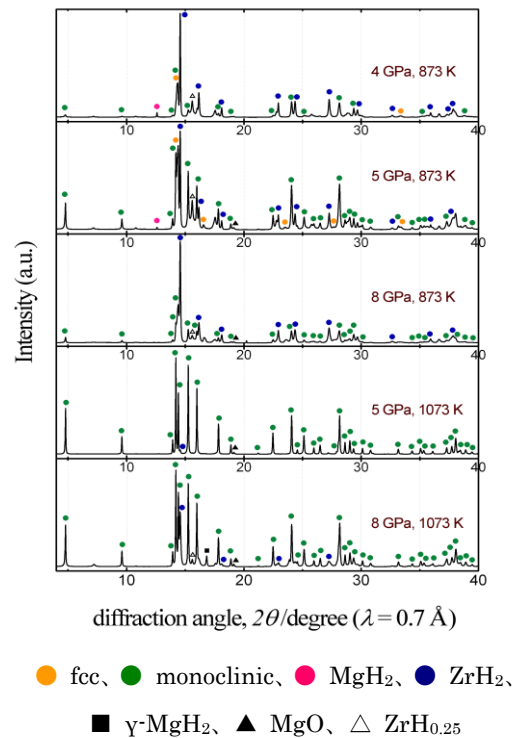




図Ⅲ.2.3.-(211) 混合比 6:1 の出発原料から得られた回収試料の XRD パターン。

が得られるが単相化には至っていない。また、合成温度が 873 K の場合には FCC 構造を有する水素化物が得られていたが、合成温度を 1073 K とした場合には、単斜晶系水素化物相が主相として得られ、少量の FCC 相および未反応の出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) に帰属されるピークが観測された。

混合比 6:1 の出発原料に対して、様々な条件下で合成を試みたが、残念ながら本研究の条件下では単相化には至らなかった。全ての条件下で、未反応な  $\text{MgH}_2$  が残存していたので、合成原料の Zr 濃度依存性を調べた。混合比 2:3 の出発原料から種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを図Ⅲ.2.3.-(212)に示す。混合比 2:3 の出発原料を用いた場合には、いずれの合成条件でも、単斜晶系水素化物が主相として得られた。4 GPa、873 K、1 時間及び 5 GPa、873 K、1 時間では少量の FCC 相と未反応の出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) が残っていたが、



図Ⅲ.2.3.-(212) 混合比 2:3 の出発原料から得られた回収試料の XRD パターン。

5 GPa、600°C、1 時間では FCC 相と  $\text{MgH}_2$  のピークは無くなった。しかしながら、 $\text{ZrH}_2$  のピークは強く出ており、反応が不十分であると推察される。これに対し、合成温度が 800°C の場合は不純物相も減り、特に 5 GPa、1023 K、1 時間では極わずかの  $\text{ZrH}_2$  と  $\text{MgO}$  が見られるのみで、単斜晶相がほぼ単相として得られた。

以上の結果から、混合比 6:1 及び 2:3 の出発原料から得られる Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図を図 III.2.3.-(213)-(214) に示す。混合比 6:1 の場合、FCC 相の方が単斜晶系水素化物と比較して、高压低温下で合成されることが分かる。一方、混合比 2:3 の場合は、単斜晶系水素化物が、ほぼ全ての条件下で主相として得られた。

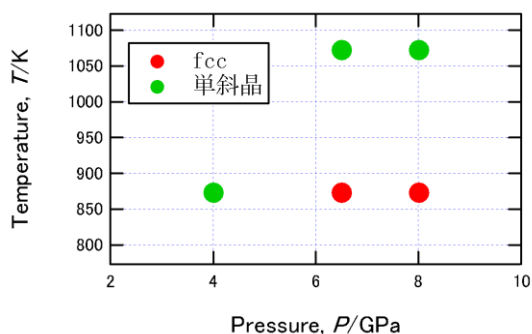


図 III.2.3.-(213) Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図。(混合比 6:1)

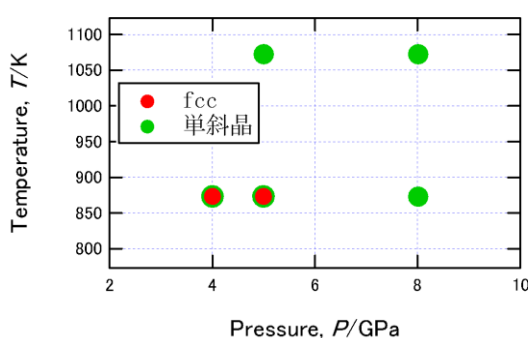


図 III.2.3.-(214) Mg-Zr 系水素化物の圧力温度相図。(混合比 2:3)

#### (4) Mg-Zr-K 系における単相化を目指した合成条件の最適化

Mg-Zr-K 系では、図 III.2.3.-(215) に示すように K 添加量の増加に伴い、水素化物に起因する回折ピーク位置が、K 添加量の増加に伴い、低角度側に移動していることから格子定数が増加していることがわかる。これより、Mg 及び Zr より、原子半径が大きい K が、不規則に固溶していることが推察される。当該水素化物の単相化に対して、Mg-Zr 系の結果を考慮し、出発原料の混合組成、合成圧力及び合成温度は、それぞれ  $\text{MgH}_2:\text{ZrH}_2:\text{AH}=6:1:1$ 、6.5 GPa、873 K に固定し、合成時間のみを変化させ水素化物の単相化を図った。図 III.2.3.-(216) に、種々の合成条件で得られた回収試料の XRD パターンを示す。8 GPa の圧力下では FCC 構造を有する Mg-Zr-K 水素化物が合成されるが、6.5 GPa 下では合成時間が 1 時間の試料では、当該水素化物相に起因する回折ピークは観察されず、出発原料 ( $\text{MgH}_2$ 、 $\text{ZrH}_2$ ) に帰属されるピークが観測された。しかしながら、反応時間を 2 時間、4 時間と長くすることで、FCC 相に起因する回折ピークが出現し、かつ、回折強度が増加することから収率が向上するが、本条件では単相化には至らなかった。以上の結果から、Mg-Zr-K 系においては、8 GPa の超高压下で長時間保持することにより、FCC 構造を有する水素化物の収率が増加すると推察される。

#### (5) Mg-Zr 系における水素化物の精密結晶構造解析

水素吸蔵・放出特性の機構を解明するため、Rietveld 解析による結晶構造の精密化を行った。新規に形成された FCC 相は、 $\text{Mg}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{H}_2$  となる組成を設定して、結晶構造を空間群  $Fm-3m$  (No.225) に属する単純 FCC とした場合に、Rietveld 解析結果において最良



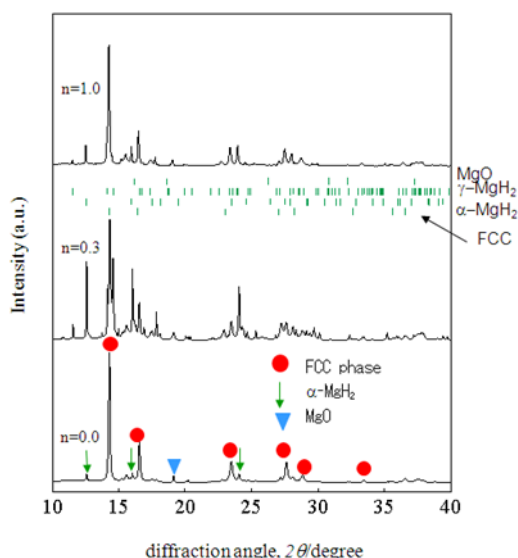


図 III.2.3.-(215) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-K-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{KH}$ ) の放射光 X 線回折パターン。

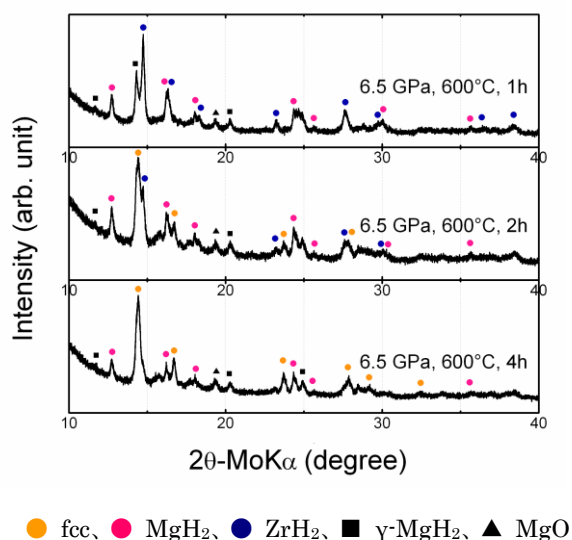


図 III.2.3.-(216) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-K-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{KH}$ ) の X 線回折パターン。

のフィッティングに至った。MgとZr原子は $4a$ 位置を共有し、H原子は $8c$ 位置を占有している。MgとZrの原子半径はほぼ同じ ( $r_{\text{Mg}} = 0.160 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Zr}} = 0.162 \text{ nm}$ ) であることから、8 GPa, 873 Kのような超高压合成条件下では両原子は結晶格子内において任意に位置交換し易い、即ち、不秩序化を起し易いと考えられ、その結果このFCC構造が形成されたと推察される。

結晶構造解析の手法に、化学組成及び構成元素等を考慮し、分子、若しくは、結晶構造データベースで検索した類似構造を基に、単位胞内で構築した結晶構造から算出される回折プロファイルと実験結果を比較しながら、最適化を行う実空間法と呼ばれる手法がある。この実空間法の解析手法を組み込んだ解析ソフトであるFOX等を利用して、高温相である単斜晶系水素化物相について、初期結晶構造モデルを構築し、その構造の精密化を実施した。結晶構造を空間群  $C2/m$  (No.12)に属する単斜相とした場合に、Rietveld解析結果において最良のフィッティングに至った。単斜晶系水素化物の結晶構造を図III.2.3.-(217)に、得られた結晶構造データを表III.2.3.-(8)に示す。当該水素化物の水素の原子座標についてはこれまでに決定されていないため、本研究で水素の座標決定を試みた。単位胞中には水素のサイトとして以下の5つの候補がある(表III.2.3.-(9))。

H1 : 3つの Mg と 1つの Zr からなる四面体の中心

H2 : 1つの Mg と 3つの Zr からなる四面体の中心

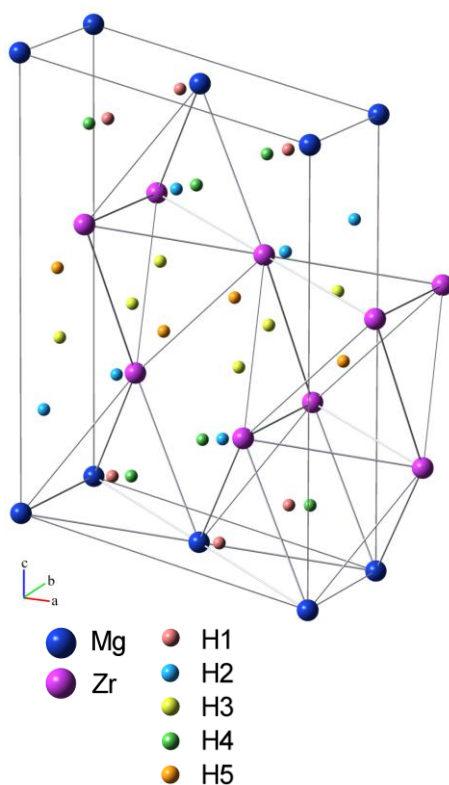
H3 : 4つの Zr からなる四面体の中心

H4 : 3つの Mg と 3つの Zr からなる八面体の中心

H5 : 6つの Zr からなる八面体の中心

H1 ~ H5 の占有状態の異なる種々のモデルについて Rietveld 解析を行い、占有率を試

算した。得られた結果を表Ⅲ2.3.-(10)に示す。想定した種々のモデルの中で、収束の度合いがよい ( $R$  因子の値が小さい) ものがあればそれが妥当なモデルになるかと考えた  
が、実際に計算してみたところ、いずれのモデルにおいても  $R_p$  および  $R_{wp}$  の値はそれぞれ 14.5 ~ 15.0 および 17.0 ~ 17.3 の範囲で大差なく、現状では妥当なモデルを決定する  
までには至らなかった。しかしながら、H2 サイトを含むモデルの共通点として、H2 サ  
イトの占有率が低くなる傾向が見られた。これは、H2-H3 原子間が 1.41 Å と非常に近  
いことに起因していると考えられる。



図Ⅲ.2.3.-(217) 単斜晶系水素化物の結晶構造モデル。

表Ⅲ.2.3.-(8) monoclinic 相構造を有する  
MgZr 水素化物の結晶学的パラメーター。

Atom	Site	$x$	$y$	$z$
Mg	2a	0	0	0
Zr	4i	0.776	0	0.326

空間群 :  $C 2/m$  (12)

格子定数  $a = 0.58178$  nm

$b = 0.33603$  nm

$c = 0.85998$  nm

表Ⅲ.2.3.-(9) monoclinic 相構造を有する MgZr 水素化物で想定される水素サイトの原子座標および近接原子間距離 (nm)。

H1 (0.6939,0,0.0815)	H1-Mg: 0.206	H1-Zr: 0.205	H1-H1: 0.237	H1-H2: 0.237	H1-H4: 0.205, 0.206
H2 (0.0817,0,0.2444)	H2-Mg: 0.205	H2-Zr: 0.206	H2-H3: 0.141	H2-H4: 0.206	H2-H5: 0.289
H3 (0.1378,0,0.4129)	H3-Zr: 0.207, 0.218	H3-H3: 0.242	H3-H4: 0.286	H3-H5: 0.207	
H4 (0.3878,0,0.1629)	H4-Mg: 0.237	H4-Zr: 0.237	H4-H5: 0.283		
H5 (0.5,0,0.5)	H5-Zr: 0.243				

表Ⅲ.2.3.-(10) Rietveld 解析より導出された monoclinic 相構造を有する MgZr 水素化物の各水素サイトの占有率とフィッティング信頼性因子。

H サイト	H1 occ.	H2 occ.	H3 occ.	H4 occ.	H5 occ.	Rp (%)	Rwp (%)
1, 2, 4	0.86	0	-	0.11	-	14.9	17.3
1, 3, 4	1.0	-	0.78	0.53	-	14.5	17.0
1, 2, 3, 4	1.0	0.03	0.80	0.52	-	14.5	17.0
1, 4, 5	0.96	-	-	0.36	0.94	15.0	17.3
1, 2, 3, 4, 5	1.0	0.18	0.68	0.80	0.18	14.5	17.0

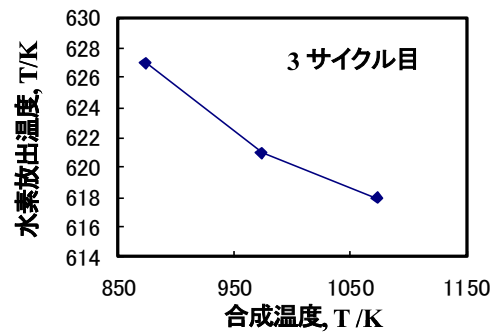
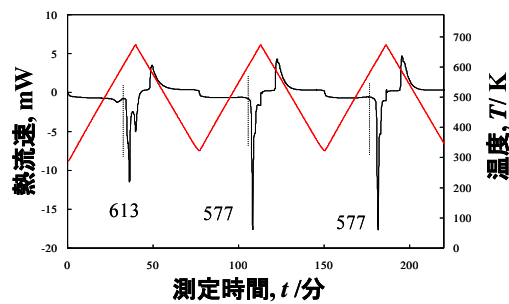
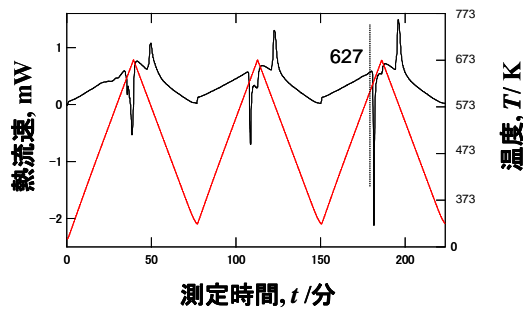
#### 2.3.7.2.2 超高压合成されたマグネシウム系新規水素化物の特性評価

超高压合成法で得られた水素化物の水素放出・吸蔵特性を評価するため、示差走査熱量計 (DSC) を用いて、温度サイクル試験 (昇温-降温の繰り返し) を行った。測定条件は、圧力 0.5 MPa の水素雰囲気、温度範囲 293~673 K、昇降温速度を 10 K/分とした。

Mg-Zr 系において、先に記述したように高温領域では、従来の面心立方構造ではなく、単斜晶系に属する水素化物が合成される。これら水素化物の水素放出・吸蔵特性を評価し、図Ⅲ2.3.-(218)に示差熱スペクトルを示した。合成条件 8 GPa、873 K では、FCC 構造を有する水素化物相が、一方、合成条件 6 GPa、1073 K では、単斜晶系に属する水素化物相が主相である。このことを考慮すると、FCC 相および単斜晶相の両水素化物とも、可逆的な水素・吸蔵放出特性を示し、水素放出温度は FCC 相よりも単斜晶相の方が低いことがわかった。また、試料合成圧力を 8 GPa に固定し、合成温度を 873~1073 K の範囲で変化させ得られた試料の水素貯蔵特性を評価した。3 サイクル目の水素放出温度を比較すると、合成温度により水素放出温度が 627 K から 618 K へと僅かではあるが減少する傾向を得た(図Ⅲ2.3.-(219))。

#### (2)Mg-Zr-K 系水素化物の水素貯蔵特性

合成に成功した Mg-Zr-(Na, Li, K)水素化物は、いずれも本測定条件下においては、可逆的に水素を吸蔵・放出することがわかった。図Ⅲ2.3.-(220)に、Mg-Zr-K 水素化物の示差熱スペクトルを示す。本水素化物においては、昇温-降温サイクルを繰り返すことにより発熱及び吸熱ピークが明確になる。これは、昇温-降温過程が繰り返されることに



図III.2.3-(218) Mg-Zr 水素化物の示差熱スペクトル (合成条件(a)8 GPa, 873 K, (b)6 GPa, 1073 K)。

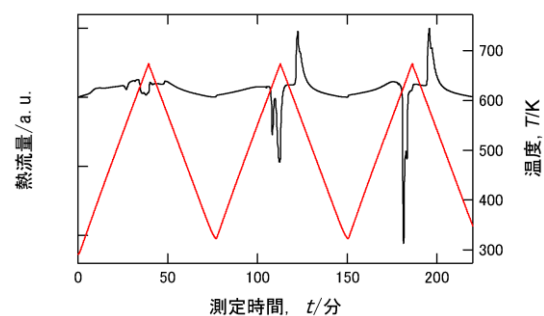
図III.2.3-(219) 合成温度による水素放出温度の変化 (合成圧力 : 8 GPa)。

より、試料の均質化に起因すると推察される。また、水素放出温度は 613 K 程度であり、Mg-Zr 水素化物と比較すると、約 15 K 程度低下することがわかった。

### (3) Mg-Zr-(Li, Na, K)系水素化物の水素貯蔵特性

前章で記述したように Mg-Zr-(Na, Li, K)系において、超高压合成法を適応すると空間群  $Fm-3m$  (No.225) に属する単純 FCC 型水素化物、若しくは、空間群  $Fm-3m$  (No.225) に属する  $Ca_7Ge$  型超格子構造型水素化物が合成される。合成された水素化物は、可逆的に水素を吸蔵・放出することができる。添加したアルカリ金属元素が、水素吸蔵・放出特性に及ぼす影響を明確にするため、3 サイクル目の示差熱スペクトルを比較した (図 III.2.3-(221))。Mg-Zr 系水素化物の水素吸蔵・放出温度は、 $MgH_2$  の温度よりも低温化している。更に、アルカリ金属元素を添加することにより、より低温化することが分かる。例えば、K を添加した系では、水素放出温度は 613 K 程度であり、Mg-Zr 水素化物と比較すると、約 15 K 程度低下している。

Mg-Zr-(Na, Li, K)水素化物の水素放出温度を、添加したアルカリ金属元素の原子半径 ( $r_{Li} = 0.152$  nm,  $r_{Na} = 0.186$  nm,  $r_K = 0.226$  nm) に着目すると、アルカリ金属元素の原子半径が大きくなるにつれて水素放出温度は低くなる傾向がある (図



図III.2.3-(220) Mg-Zr-K 水素化物の示差熱スペクトル。

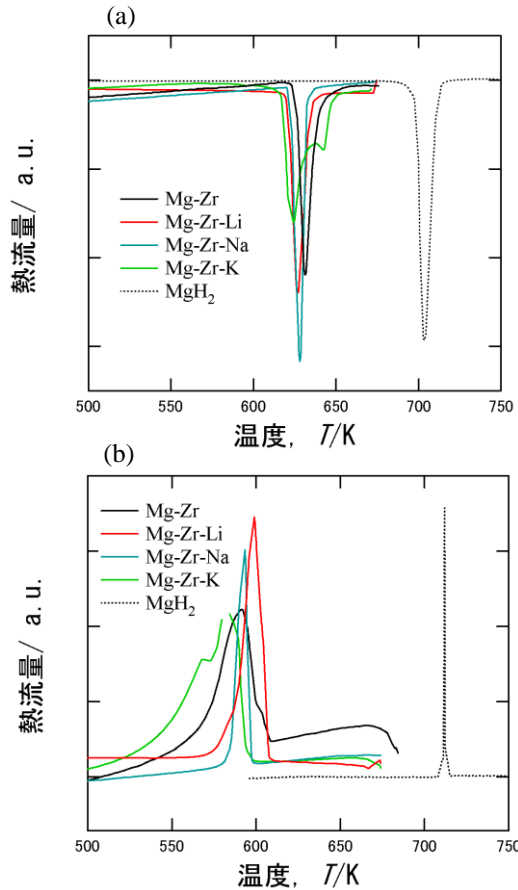


図 III.2.3-(221) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-A-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{AH}$  (A=Li, Na, K)) の 3 サイクル目の示差熱スペクトル(a)水素放出過程(b)水素吸蔵過程。

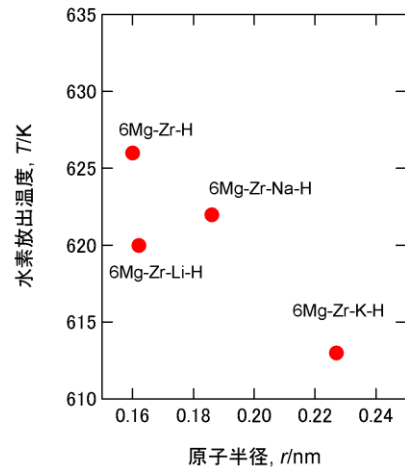


図 III.2.3-(222) 超高压水素化処理後の Mg-Zr-A-H 系 ( $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{AH}$  (A=Li, Na, K)) の 3 サイクル目における水素放出温度のアルカリ金属元素依存性。

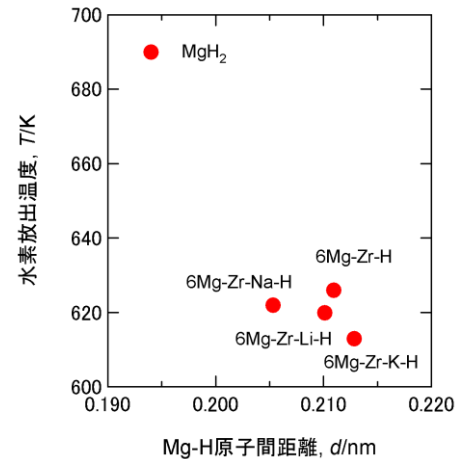


図 III.2.3-(223) 水素化物中の Mg-水素原子間距離と水素放出温度との関係。

III.2.3-(222))。MgH<sub>2</sub> の呈する水素吸蔵・放出特性が、非常に安定な Mg-H 間の結合に起因していることが推察される。超高压合成法で得られた水素化物の水素吸蔵・放出特性が改善されていることから、水素化物中の水素の環境が変化している可能性がある。Mg-Zr-H 系に K を添加した Mg-Zr-K 系においては、K 添加量に依存することなく空間群 *Fm-3m* (No.225) に属する単純 FCC 型構造を有するモデルで最適化することができ、Mg、Zr 及び K 原子はいずれも *4a* サイトを共有することとなる。つまり、Mg 及び Zr

より原子半径の大きい K を添加することにより、Mg-H 間距離が拡張し水素との相互作用が小さくなり、放出温度が低下した可能性がある。そこで、超高压水素化処理を施した  $6\text{MgH}_2 + \text{ZrH}_2 + n\text{AH}$  (A:Li, Na, K ;  $n = 1.0$ ) 試料から得られた水素化物の結晶構造を解析し、Mg-水素原子間の最近接原子間距離を算出した。図III2.3.-(223)に示すように、Mg 原子と水素原子間の距離と水素放出温度との間に、Mg-水素原子間距離が増加すると、水素放出温度が低下する傾向を見出せる。つまり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であった。無論、 $\text{MgH}_2$  とは結晶構造が異なる、触媒能を有する遷移金属等を含んでいるなど、相違点はあるが、Mg 基水素貯蔵材料の設計指針となりうる結果であると考えられる。

### 2.3.7.3 超高压合成及び高压用水素貯蔵材料に関する研究動向調査

(東北大学 大学院工学研究科 亀川研究室、再委託：産業技術総合研究所)

平成 22 年度は、アメリカ サンフランシスコで開催された LANL-NEDO-AIST ワークショップ (水素貯蔵) LANL と NEDO 及び AIST の情報交換覚書に基づく、水素貯蔵材料に関するワークショップに参加し、アメリカにおける水素貯蔵材料及び水素貯蔵技術の研究開発状況を調査した。また、EMRS 2010 Fall Meeting (ポーランド、9 月) 及び、2010 AIChE Fall Meeting (アメリカ、11 月) に参加し、IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting (オーストラリア、2011 年 1 月) の各会議において、最新の研究動向について情報収集を行った。

LANL-NEDO-AIST ワークショップにおいては、DOE における水素・燃料電池、水素貯蔵に関する報告があった。燃料電池に関しては、長期的な燃料電池自動車に関する研究開発から、定置用や小型移動体といった短期的に実現可能な用途へ研究開発がシフトしていた。貯蔵材料の開発に関しては、無機錯体系材料を主体的に取り扱っている。例えば、 $\text{LiAlH}_4$  をジメチルエーテルに溶解し Ti-Al 系触媒を添加することで可逆的な水素貯蔵を実現したとの報告があった。また、ボロン系材料においては、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  において、ジボランの生成なしに  $200^\circ\text{C}$  で可逆的水素放出が可能である報告がなされた。

産総研において、超高压下で合成した  $\text{Mg}_7\text{TiH}_x$  に関連した報告として、Mg-Ti 系において超高压合成法以外の技術で水素化物が、合成可能であるかといった研究報告がなされた。PNNL の E.Rönnebro らは高エネルギーボールミリングで合成を試みている。ボールミリング時において、ボール同士の衝突、又は、ボールが容器内壁に衝突する際に数 GPa の衝撃力が発生することから、高压下で合成された水素化物の合成が期待される。しかし、現時点では  $\text{Mg}_7\text{TiH}_x$  の合成には至っておらず、Mg 高濃度領域で新規水素化物を合成するには高压及び高温の環境が必要である。

EMRS 2010 Fall Meeting では、ヨーロッパでの水素貯蔵材料に関する研究動向についての情報収集をおこなった。ヨーロッパでは、炭素系や高表面積材料に関する研究が盛んに行われている。とりわけ、高表面積 MOF 材料においては、水素吸着サイトの吸着エネルギーの分布を利用して低压領域での吸着量変化を大きくする試みがなされ、Hirscher らは、MOF と液体水素貯蔵と組合わせて低温吸着貯蔵の可能性を示す研究事例

であった。

AICHE 2010 Fall Meeting では、無機系水素貯蔵材料を用いた水素貯蔵容器の実証が数例報告された。ドイツの HZK (旧 GKSS) で試作されている  $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2\text{+5mol\%TiCl}_3$  による水素貯蔵容器は、 $350^\circ\text{C}$  に加熱し  $5\text{MPa}$  での水素吸放出を行ったところ、52 分で容量の 80% が水素化された。一方、サンディア国立研究所では、 $\text{NaAlH}_4\text{+4mol\%TiCl}_3$  (水素吸蔵量 4wt%) を用いた水素貯蔵量 3kg の水素貯蔵の開発が行われ、 $120^\circ\text{C}$  程度にて 10min で 95% の水素充填が可能であった。サバンナリバー国立研究所でも同等の性能が得られたとの報告がなされた。これまで、高圧用水素貯蔵材料としては、合金系に着眼していたが、これら水素化物の反応温度が  $100^\circ\text{C}$  以下になれば無機系水素貯蔵材料も念頭に入れることも必要である。

IEA Hydrogen Implementing Agreement, Task 22 meeting では、各国における水素貯蔵材料及び貯蔵技術に関する研究が報告された。貯蔵容器及び貯蔵技術に関しては、米国 DOE の目標に対して、技術実証、課題の抽出、成果普及、システムモデリング、システム設計、エネルギーマネジメント、車載システムのサブスケールプロトタイプ開発を行っていた。充填する材料としては、 $\text{NaAlH}_4$  や  $\text{MgH}_2$  が使用されていた。貯蔵材料の開発目標としては、軽量高圧容器の単位質量あたりの水素貯蔵量が、一つの超えるべき課題である。貯蔵材料に関しては、ボロン系、Mg 系及び Al 系材料に関する報告があった。ボロン系材料においては、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  に関心が集中していた。特に、低温度領域での可逆的な水素吸蔵放出を可能とするための材料の改良や水素放出機構の解明に注力されていた。Mg 系材料では、Mg-Ti 系において Ti 高濃度領域でボールミリングの条件を調整することにより、合成される合金の結晶構造が制御でき、これらを水素化すると面心立方構造を有する水素化物が形成されることが報告された。超高圧合成では、Mg 高濃度領域で材料探索を中心に行っているが、組合わせる遷移金属元素の高濃度領域においても、新規の水素化物が形成できる可能性を示しており、材料探索にあたって参考となる有力な情報であった。

国内においては、日本金属学会等に参加し、大学、公的研究機関、企業が行っている水素貯蔵材料に関する開発を行っている合金系、水素貯蔵特性や結晶構造に関する情報を収集した。

平成 23 年度においては、MRS 2011 Spring Meeting (アメリカ、4 月) では、シンポジウム N”Recent Developments in Materials for Hydrogen Storage and Carbon-Capture Technologies”に参加し、アメリカにおける水素貯蔵材料の研究動向に関する状況を調査した。放射光や中性子を解析手法に用い、材料開発を行っている研究報告があった。

また、日本金属学会等において水素や水素貯蔵材料に関するセッションに参加し、大学、公的研究機関、企業が行っている水素貯蔵材料に関する情報を収集した。ラーベス相構造を有する  $\text{YMn}_2$  において、高圧水素下で水素化すると  $\text{YMn}_2\text{H}_6$  が生成することが報告された。単位質量あたりの水素密度は大きい値ではないが、単位体積あたりの水素吸蔵量は大きい値であった。この報告は、既存の合金系においても、より高容量の水素吸蔵量を有する水素化物の形成を示す事例であった。



本研究開発項目におけるまとめを以下に示す。

「2.3.7.1 超高压法によるリチウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究」では、新規水素化物の探索に有力である超高压法を用いて、高水素量の期待できる Li 系に着目し、これまでに水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti、Zr、Hf、Ni、V、Nb、Ta) を構成元素として新規水素化物の探索を行ない、得られた新規水素化物の結晶構造、熱的安定性、水素放出特性及び水素含有量の調査を行なった。その結果、これまでにない新しい複合水素化物を合成することに成功した。

Hf、Nb、Ta を構成元素とした試料について得られた新規水素化物は Li 量の多い組成であるにも関わらず 500-600 K 程度の低温で水素を放出することが分かった。これらの新規水素化物について、水素との親和性の低い第三元素を添加することによる放出特性の変化についても検討する必要がある。また、考察で少し触れたが、本研究では合成できなかった Ti や Zr を構成元素とする新規水素化物は、本研究で用いた合成圧力より更に高压下において得られる可能性がある。特に Li-Ti 系で新規水素化物が得られれば、非常に高い水素量が期待でき、今後の開発のベースとなりうる可能性を秘めており、更なる調査が期待される。

さらに Li-Ni-H 試料について常圧下では安定に存在することのできない高压水素化物と同じ結晶構造、同程度の格子定数を有する新規水素化物が得られた。本研究では単相化が不十分で、正確な水素貯蔵量は分からなかったが、リチウム系水素化物ながら約 100°C で水素を放出する、これまでにない新しい新規水素化物の合成に成功した。これらの結果は Li と Ni の相関について、さらに詳しくしらべることによって、今後のリチウム系水素貯蔵材料の低エンタルピー化の為の水素貯蔵材料の設計指針となりうる結果であると考えられる。本研究では考察だけにとどまったが、中性子回折等を用いた実験的に構造中での Li および H の存在位置、またその結合状態を詳細に調べ、安定化の要因を明らかにすることにより、今後の水素貯蔵材料の探索の幅が広がっていくことが期待される。

#### a. 超高压合成法によるリチウム系新規水素化物の合成

実施計画通り、水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti、Zr、Hf、Ni、V、Nb、Ta) を構成元素とした系について、全ての系において新規水素化物の合成を行った。超高压合成法がこれまで困難とされたリチウム系材料の探索における材料選択の範囲を拡大させることが可能であることが分かった。さらに、水素特性などについても性能評価を行い、実用的な材料設計指針として Ni など遷移金属などを複合化させることによって、元来水素放出温度が高いとされるリチウム系でも 150°C 以下で水素放出することが分かった。

#### b. 超高压合成された新規リチウム系水素化物の結晶構造解析

得られた全ての新規化合物において結晶構造解析を行い、妥当な結晶構造の提示を行った。ただし、リチウムや水素など軽元素については、精密な位置の解析には至らなかったが、原子番号の大きな金属元素の副格子については、概ね同定された。

### c. リチウム系水素貯蔵材料における高性能材料の開発指針

これまでにリチウムを主たる組成とする化合物の水素貯蔵能は、リチウム水素化物のほかにはリチウムアラネート ( $\text{LiAlH}_4$ ) やリチウムボロハイドライド ( $\text{LiBH}_4$ ) など錯体系化合物が主であった。しかしながら、今回の超高压合成法を用いた材料探索によって、リチウムと組み合わせが困難とされてきた遷移金属などの金属元素と組み合わせることが可能であることを実証し、リチウム-ニッケル系水素化物においては  $150^\circ\text{C}$  以下で水素を放出するなど、新たにリチウム系水素貯蔵材料が低温動作可能であることを示した。これらのことから、これまで困難とされていたリチウムと遷移金属を組成する方法を提供し、これによる軽量で低温動作可能な水素貯蔵材料の可能性を提案するものである。

「2.3.7.2 超高压法によるマグネシウム系高水素吸蔵材料の合成などに関する研究」では、新規水素化物の探索に有力である超高压法を用いて、高性能な水素貯蔵材料の存在が期待される Mg 系に着目し、平衡状態図において金属間化合物等の存在が無い遷移金属及び軽金属を構成元素として新規水素化物の探索を行った。また、得られた新規水素化物の結晶構造、熱的安定性、水素吸蔵・放出特性の調査を行なった。

Mg-Zr 系水素化物に対して第 3 元素を添加し、超高压下で得られた試料の水素吸蔵・放出特性を評価した。Mg-Zr-(Li, Na, K) 水素化物が、可逆的に水素を吸蔵・放出することを確認した。また、水素放出温度が、Mg-Zr 水素化物、及び、 $\text{MgH}_2$  と比較すると、それぞれ約 15 K 程度と約 90 K 程度低下した。

高輝度放射光を用いた結晶構造解析の結果から、Mg 原子と水素原子間距離と水素放出温度に相関があり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であり、水素貯蔵材料の設計指針となりうると考えられる。本研究では、X 線ツールとした解析にとどまっているが、中性子回折等を用い水素化物中の水素に関する、より詳細な情報を入手し、水素の占有位置、また、金属元素との結合状態を明らかにすることにより、今後の水素貯蔵材料の探索が広がっていくことが期待される。

### a. 超高压合成法によるマグネシウム系新規水素化物の合成

実施計画に従い、通常条件のもとで化合物や固溶体を形成しないマグネシウム-遷移金属、及び、軽元素を構成元素とした系について、新規水素化物の合成を行った。超高压合成法を駆使することにより、新規水素化物の合成に成功しており、マグネシウム系水素貯蔵材料の探索において材料選択の範囲を拡大させることが可能となった。また、高輝度放射光を用いた結晶構造解析の結果から、Mg 原子と水素原子間距離と水素放出温度に相関があり、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性を示唆する結果であり、水素貯蔵材料の設計指針となりうると考えられる。

### b. 超高压合成されたマグネシウム系新規水素化物の特性評価

超高压法で合成された新規水素化物に対して、水素貯蔵特性などの性能評価を行った。遷移金属と組み合わせることにより、水素化マグネシウムよりも  $80\sim 100^\circ\text{C}$  程度低い温度で水素放出が観察された。更に、Mg-遷移金属水素化物にアルカリ金属を添加すると、

10～15℃程度低下することが分かった。ただし、水素放出温度は、現時点では 250℃以上であり、より低温度領域での特性向上が望まれる。

#### c. 超高压合成及び高压用水素貯蔵材料に関する研究動向調査

日本のみならず欧米において、ここ数年勢力的に超高压下での材料合成に関する研究開発がなされている。より高性能な材料開発及びその指標設定のため、国内外で開催されたワークショップや学会等に参加し水素貯蔵材料及び水素貯蔵技術の最新の研究開発状況や研究動向を調査し、最先端の研究開発動向を反映し、本研究の指針の確立と研究戦略の策定に役立てた。

#### d. マグネシウム系水素貯蔵材料における高性能材料の開発指針

マグネシウムは、多量の水素を吸蔵し水素化マグネシウム(MgH<sub>2</sub>)を形成する。しかしながら、MgH<sub>2</sub> は、Mg-水素原子間の結合力が強固なため、水素を放出させるには高温を有する。そのため、Mg が有る高容量の水素吸蔵特性を保持し常温常圧付近において、可逆的に水素を吸蔵放出する Mg 基水素貯蔵材料の開発を目指した。本研究開発事業を通じて得られた知見を基に、高性能な材料開発に向けた指標をまとめる。

(1) MgH<sub>2</sub> 中の、Mg-水素原子間の結合力を弱めるため、Mg と少なくとも一種類以上の他金属元素種と組み合わせる。ただし、超高压下で水素化物を合成する場合、組み合わせる元素種の選択は、平衡状態図上に化合物等の存在の有無に無関係である。

(2) 組み合わせる他金属元素をできる限り最小限にとどめることで、質量水素密度を保持することができる。

(3) MgH<sub>2</sub> より低温度域において、可逆的に水素吸蔵・放出させるには、MgH<sub>2</sub> 中の Mg - 水素原子間距離より拡張するような元素を組み合わせることで可能となる。また、結合距離を任意に調整することにより、水素放出温度を制御できる可能性がある。

本事業を通じて得られた知見は、超高压下で合成された水素水素化物から得られた知見であるため、生産技術を含め課題がありすぐに実用化される材料開発に適応できるかは難しいかもしれない。しかしながら、高容量の水素を吸蔵することができる新規材料開発の一つの可能性を呈している。更に、その水素放出温度は、水素原子との結合距離を制御することにより、使用する環境に適応した特性を有する材料として提供することができる。

#### 参考文献

##### 2.3.2.1.6

- [1] K. H. Rieder, M. Baumberger and W. Stocker, Phys. Rev. Lett. 51, 1799 (1983).
- [2] M. Baumberger, W. Stocker and K. H. Rieder, Appl. Phys. A 41, 151 (1986).
- [3] R. J. Behm, V. Penka, M. -G. Cattania, K. Christmann and G. Ertl, J. Chem. Phys. 78, 7486 (1983).
- [4] M. G. Cattania, V. Penka, R. J. Behm, K. Christmann and G. Ertl, Surf. Sci. 126, 382 (1983).
- [5] O. Sakata et al., Surf. Rev. Lett. 10, 543-547 (2003)

### 2.3.2.3

- [1] A. Taniike, N. Kubota, M. Takeuchi, Y. Furuyama, A. Kitamura, *J. Appl. Phys.*, 92, 11 , 6489 (2002).
- [2] A. R. Nyaiesh, W. B. Nowak, *J. Vac. Sci. Technol.*, A1, 2 , 308 (1983).
- [3] G. E. Caledonia, R. H. Krech and D. B. Green, *AIAA Journal*, 25, 59 (1987).
- [4] K. Yokota, M. Tagawa, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 6710 (2009).
- [5] K. Yokota, M. Tagawa, N. Ohnae, *J. Spacecraft and Rockets*, 40, 1, 143 (2002).
- [6] M. Tagawa, K. Yokota, K. Maeda, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, *Applied Physics Express*, Vol.2, No.6, 066002 (2009).
- [7] K. Kanda, T. Kitagawa, Y. Shimizugawa, Y. Haruyama, S. Matsui, M. Terasawa, H. Tsubakino, I. Yamada, T. Gejo, M. Kamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 4295 (2002).
- [8] T. K. Minton, J. W. Seale, D. J. Garton, J. Zhang, in *Evolving and Revolutionary Technologies for the New Millennium*, 44th International SAMPE Symposium and Exhibition, p. 1051 (1999).
- [9] M. Tagawa, C. Sogo, K. Yokota, S. Hachiue, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.44, No.12, 8300 (2005).

### 2.3.4.2

- [1] S.Hino, T.Ichikawa, H. Leng, and H. Fujii, *J. Alloys. Compd.* 398, 62 (2005).
- [2] Y. Kojima, Y. Kawai, and N. Ohba, *J. Power Sources* 159, 81 (2006).
- [3] H. Y. Leng, T. Ichikawa, S. Hino, N. Hanada, S. Isobe, and H. Fujii, *J. Power Sources* 156, 166 (2006).
- [4] N. Kamakura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tsubota, B. Paik, T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita, *Phys. Rev. B* 83, 033103 (2011).

【達成状況】

※) 達成度：「◎：大幅達成、○：達成、△：一部未達、×：未達

2.3 水素と材料の相互作用の実験的解明

2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
<p>2.3.1 高密度水素化物の構造物性研究 (日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 放射光 X 線及び中性子を利用した高密度水素化物の構造研究から高濃度かつ高密度の水素貯蔵材料開発に向けた原子レベルでの物質設計に関する知見を得る。</p> <p>放射光の特長を活かした水素吸蔵・放出反応過程その場観察 X 線回折システムの開発を実施し、水素化反応速度向上に向けた反応律速過程の解明に向けた研究基盤の構築を行う。</p> <p>実施内容) 希土類金属水素化物を対象に物質系統的な高圧力下 X 線回折測定による構造研究。 水素位置の決定のための中性子回折実験。 高温高圧下での遷移金属の水素化技術および液体水素金属合金の X 線回折測定技術の開発と Ti、V 等各種遷移金属水素合金の融解および液体構造研究。 アルミニウム水素化反応の放射光その場観察。 反応温度圧力条件と反応収率の調査。</p>	<p>希土類金属 2 水素化物で圧縮により水素濃度の異なる二相への分解が起こることを発見。 相分離圧力が希土類金属の原子半径と相関があることを解明。 中性子線と放射光 X 線を相補的に利用して、LaH<sub>2</sub> の高圧分解反応によって NaCl 構造をもつ 1 水素化物の生成を発見。 高温高圧下で各種遷移金属の水素化、融解の確認、X 線回折による液体状態での金属原子間の 2 体分布関数の導出に成功。 Mn、Fe、Co、Ni は、4GPa では液体金属水素合金を形成すること、水素量は結晶と変わらないと推察されること、Ti、V は高圧下で実験可能な温度では融解が観測されないことを発見。 8.9 GPa, 600°C以上の温度圧力条件でアルミニウムが水素化されることを確認。 アルミニウムは水素化反応に先だって微細化</p>	<p>◎</p>

	<p>アルミニウムに異種金属を添加した合金の水素化反応を探索。</p> <p>NOVA で利用する中性子用高圧プレス装置の開発と中性子回折データの補正法等の解析方法を開発。</p> <p>SPring-8 の BL22XU に水素化反応その場時分割 X 線回折システムの構築と、LaNi<sub>5</sub>系合金の水素吸蔵・放出過程の時分割 X 線回折測定。</p>	<p>する事を発見。</p> <p>約 600℃以上で表面酸化膜の影響が抑制され、水素化反応が実現されることを解明。</p> <p>Al-Ga 合金の水素化により、反応収率の向上を実現。</p> <p>Al<sub>3</sub>Ti 合金の水素固溶体相を新たに実現。</p> <p>A6061 合金の水素化反応条件を決定。</p> <p>国内での中性子回折実験の最高圧力（17 万気圧）を達成。</p> <p>良質の高圧下中性子回折データ取得に成功。</p> <p>リートベルト解析を可能にするデータ補正法の開発に成功。</p> <p>毎秒 125 フレームでの水素吸蔵過程時分割 X 線回折データの取得に成功。</p> <p>毎秒 2 フレームで測定した回折パターンのリートベルト解析に成功。</p> <p>LaNi<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub> 合金の水素化過程における中間相の形成を初めて観測。</p>	
--	---	--	--

### 2.3.2 水素貯蔵材料表面の化学的制御と材料特性の相関研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
2.3.2.1 表面変性層制御と水素脱離温度特性との相関研究	目標) SPring-8 の放射光を利用した光電子分光法、X 線吸収分光法及び X 線回折法を用いて、水素吸放	自然酸化膜を通して D <sub>2</sub> <sup>+</sup> イオンビームを注入と昇温脱離ピークの観測に成功。	○

<p>(日本原子力研究開発機構)</p>	<p>出過程における表面及び内部の構造及び電子状態の変化と水素吸放出特性の相関を明らかにし、触媒・表面効果の解明に向けた研究基盤を構築する。</p> <p>実施内容) SPring-8 の既存表面分析装置に高性能の昇温脱離ガス分析システムを構築。 重水素化試料の D<sub>2</sub> の昇温脱離スペクトルの測定。 単色化軟 X 線放射光 X 線光電子分光法による構成金属元素、酸素、窒素の内殻光電子スペクトルとその温度依存性を測定。 水素化反応の時間分解 XAFS 測定を実施。 水素放出曲線と XAFS のその場同時連続測定を実施。 水素誘起表面超構造の放射光 X 線回折測定を実施。</p>	<p>D<sub>2</sub> 分子の昇温脱離測定と同時に光電子分光測定を行うことで、D<sub>2</sub> 脱離と酸化膜変性の関係を精密に評価することに成功。 酸化膜中の拡散が D<sub>2</sub> 脱離を律速することを解明。 XAFS と水素放出曲線のその場同時連続測定の実現と有効性の実証。 Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> への TiCl<sub>3</sub> 添加効果の解明。 Pd 微粒子の水素吸蔵放出過程の高速時間分解 XAFS 測定を実現し水素吸蔵の粒径・水素分圧依存性の解明。 Pt 錯体担持 ZTC の Pt 状態変化の観測と水素吸着量との相関の解明。 Pd(110)表面への水素吸着によって誘起される表面第1層から3層までにおよぶ金属原子再配列を定量的に決定することに成功。</p>	
<p>2.3.2.2 水素貯蔵材料の表面改質と軟 X 線分光による表面化学分析 (兵庫県立大学)</p>	<p>目標) 軟 X 線照射、イオンにより、DLC 膜中の水素が含有量・構造・性質にどのような変化を起こすかを見出し、高性能水素貯蔵材料開発への指針を示す。 放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であるこ</p>	<p>水素化 DLC 膜中の水素と炭素骨格の結合とアニールによる水素量、水素の結合方式の変化の解明に成功。 DLC 膜中に存在する金属イオンの触媒効果の解明に成功。 TiVCr 系合金表面の酸化膜の厚さ評価、加熱に</p>	<p>◎</p>



	<p>とを実証し、産業界への高性能水素貯蔵材料開発における評価手法を確立する。</p> <p>吸収端近傍微細構造 (NEXAFS) 測定が DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証し、産業界への高性能水素貯蔵材料開発における評価手法を確立する。</p> <p>実施内容) 水素化 DLC 膜中貯蔵水素の軟 X 線照射および金属イオンによる結合と、アニールに対する影響の解明を実施。</p> <p>TiVCr 系合金の価電子光電子分光スペクトル測定による表面状態研究を実施。</p> <p>様々な水素化 DLC 膜の NEXAFS スペクトルを測定による局所構造研究を実施。</p>	<p>よる Ti の表面拡散など、放射光光電子分光測定が水素貯蔵合金表面の電子状態評価に有効であることを実証。</p> <p>水素放出による NEXAFS スペクトルの変化から放出される水素の DLC 骨格に対する結合方式を決定するなど NEXAFS 測定が水素貯蔵材料としての DLC 膜の局所構造評価に有効であることを実証。</p>	
<p>2.3.2.3 水素化ダイヤモンドドライクカーボンの表面処理と水素定量解析 (神戸大学)</p>	<p>目標) 水素化DLC薄膜の水素貯蔵特性を評価し、水素化DLCの膜内構造と放出水素量の関連性についての知見を得る。</p> <p>水素化DLC薄膜の表面を改質による表面状態と水素脱離特性変化に関する知見を得る。</p> <p>水素化DLCに金属原子をドーピングと改質による機能性表面層を形成し、それと水素脱離特性の関連</p>	<p>ERDA より DLC 内部に含まれている水素のうち 90% 以上の水素は容易には脱離しないことを解明。</p> <p>DLC における水素利用効率を向上させる C-H 結合の切断のための軟 X 線や紫外線利用の効果を確認。</p> <p>Si を 10% ドーピングした金属含有 DLC (水素含有量 24%) に酸素原子</p>	<p>○</p>

	<p>性に関する知見を得る。 上記の研究手法・結果を金属系、非金属系など他の水素貯蔵材料の評価に適用する可能性について検討を行う。</p> <p>実施内容) ERDA による DLC に含まれる水素量の評価と、TDS による昇温脱離量を測定し、その関係の解明研究を実施。DLC 表面改質や機能性表面層形成の実施と、SR-PES、ERDA、XANES、RBS、TDS により改質後の表面状態研究を実施。上記の研究手法・結果を金属系・非金属系など他の水素貯蔵材料の評価に適用する可能性について調査・検討を実施。</p>	<p>処理を施すことにより DLC 表面に SiO<sub>2</sub> 膜を、Ti を 10% ドーピングした金属含有 DLC に TiO<sub>2</sub> が形成されることを確認。</p> <p>ナノメートルオーダーでの酸化膜の存在が水素脱離に影響を与えることを確認。</p> <p>酸化皮膜の制御による水素脱離促進の可能性を確認。</p> <p>TiVCr 合金に低温で表面炭素コンタミネーションの除去を行ったところ、水素脱理が促進されることを確認。</p>	
<p>2.3.2.4 水素貯蔵材料の反応における表面構造変化に関する研究 (大阪大学)</p>	<p>目標) 水素の吸着構造や吸着量をナノレベルで調べるための低速電子回折 (LEED) と走査型トンネル顕微鏡を融合した表面構造解析システムの整備。 水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いて各種合金表面構造の水素吸着特性を解明。</p> <p>実施内容) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) と低速電子回折装置 (LEED) を組み合わせ、水素貯蔵材料に対応できる構造解析</p>	<p>振動対策が十分に行えず構造解析に必要な STM の分解能が得られず、低速電子線回折装置 (LEED) を独立に使用した表面構造解析装置を整備した。</p> <p>LEED 装置を利用して水素吸着による表面構造緩和や水素吸着位置を調査した結果、当該装置において、水素貯蔵合金設計のための指針マップの開発が可能であることを示した。</p> <p>表面構造解析システム</p>	<p>△</p>

	<p>システムを整備する。          実験で得られる表面緩和情報を横軸のパラメータに、水素吸蔵能を縦軸のパラメータにとることで、両者の相関を可視化。          水素貯蔵合金表面構造の解析システムを用いた各種合金表面構造の水素吸着特性の解明研究を実施。</p>	<p>を用いた研究を推進するための予備的な研究として、Ti 表面の酸素の吸着量に対する水素貯蔵能の変化を高分解能 X 線光電子分光により観測し、Ti 合金表面については酸化特性を解明。</p>	
--	---	--	--

### 2.3.3 水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
<p>2.3.3.1 水素貯蔵物質の局所電子・振動状態の研究            (日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 放射光を利用した高圧水素下メスバウアー分析技術を確立。            金属の水素化反応に伴う原子間相互作用の変化を元素別に解析できる手法として、メスバウアー分光と核共鳴非弾性散乱を融合した超先端的評価技術を確立。</p> <p>実施内容) DAC 内の微小試料を測定できる先端的メスバウアー評価技術の開発。            金属、合金に水素を高濃度吸収させ、金属-水素間、及び合金を構成する原子間相互作用の変化を調べる事で、高性能材料の開発指針を得る実験を実施。            高速検出器と小型水素化</p>	<p>放射光メスバウアー分光による未踏の超高压水素下における金属水素化反応と電子物性の研究に成功。            遷移金属、希土類や典型的な水素吸蔵合金の高濃度水素化物形成過程と物性を調べる事で水素化(体積膨張、電荷移動)に伴う新しい磁気転移、価数転移を複数発見。            水素ガス雰囲気中で金属の水素化反応や電子・磁気状態や原子間の結合形態を同時に評価できる新しい計測法を確立。            電子・磁気・格子振動状態を構成元素別に測定することで、合金への可逆的な水素の(侵入/脱</p>	<p>◎</p>

	<p>反応炉から成る装置を製作し、金属水素化物に含まれる核共鳴元素の電子・磁気・格子振動状態を個別に解析できる手法の開発。</p> <p>水素吸蔵合金の原子間相互作用の変化を元素別に評価し、水素の侵入・脱離が原子間相互作用に与える効果を調査。</p>	<p>離)が、各構成原子間の結合力と磁気相互作用を同時に(減少/増加)させることを解明。</p> <p>水素吸放出の可逆性を維持/破壊する要因を原子レベルで解析することに成功。</p>	
<p>2.3.3.2 水素貯蔵物質の精密結晶構造の研究 (高輝度光科学研究センター)</p>	<p>目標) 放射光を用いた精密 X 線構造解析と同時物性測定技術を開発し、金属水素化物の極限環境での構造物性研究を実現。</p> <p>低温/高温・高圧下において、金属水素化物の合成・構造制御、及び相図や相平衡の決定。</p> <p>実施内容) 精密自動ステージ、X線集光光学系、新型機能性DACの開発、製作を実施。</p> <p>高圧下における金属水素化物の結晶構造と同時物性測定手法の開発、及びそれらを用いた高圧構造物性研究を実施。</p>	<p><math>\mu\text{m}</math> レベルでの制御可能なステージの実現。</p> <p>10<math>\mu\text{m}</math> 径以下の X 線ビームサイズが実現される集光光学系開発に成功。</p> <p>小型で機能性に優れた多目的 DAC 開発に成功。</p> <p>鉄の水素化過程と圧力誘起構造-磁性転移の発見。</p> <p>難水素化元素系に関する新奇水素化物(PtH<sub>x</sub>,EuH<sub>x</sub>)の合成と結晶構造解析に成功。</p> <p>高圧下におけるその場 X 線回折と磁性や電気抵抗同時測定手法の開発に成功。</p>	◎

#### 2.3.4 水素貯蔵材料の電子物性の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.4.1 硬 X 線分光を用いた水素化物の電子・磁気状態の	<p>目的) 水素と金属の結合状態、および物性に対する水素の寄与を X 線分光</p>	<p>水素化による <i>d</i> 電子の非占有状態密度の段階的な増加、サイト依存性</p>	○

<p>研究 (広島大学 理学研究科)</p>	<p>法を用いて電子状態の観点から解明。</p> <p>実施内容) La 水素化物の作製と XAS 測定による電子状態における水素の効果の評価を実施。</p> <p>Fe、Co、Ni 水素化物の圧力下 XMCD 測定により磁気状態、電子状態における水素の効果の評価を実施。</p> <p>高圧セルのサンプリング環境と試料評価装置の整備を実施。</p>	<p>の検出に成功。</p> <p>水素化による強磁性相の消失と発現の検出に成功。</p> <p>水素による電子状態の再構成の実験的検出に成功。</p> <p>高圧下 XMCD 用のサンプリングの効率化を実現。</p> <p>高水素濃度 La 水素化物の作製に成功。</p>	
<p>2.3.4.2 放射光分光法による電子構造と磁性の研究 (日本原子力研究開発機構)</p>	<p>目標) 水素化物に対する放射光電子分光を用いた電子構造研究の技術的基盤を確立すると共に、バルク電子構造および磁気構造について電子構造計算を併用した系統的研究を推進し、実用的水素貯蔵材料開発への指針へ繋げる。</p> <p>実施内容) 軟 X 線吸収分光・発光分光によりアルミニウム水素化物と金属アミド系水素化物の電子構造を調べる研究を実施。</p> <p>La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 化合物について軟 X 線分光実験を実施。</p> <p>アルミニウム水素化物と金属アミド系水素化物の電子構造をバンド構造計</p>	<p>絶縁性の水素化物試料の電子構造を軟 X 線吸収分光と発光分光を組み合わせて解析する手法を確立。</p> <p>アルミニウム水素化物について共有結合的性質の重要性を明らかにすることに成功。</p> <p>金属アミド系水素化物については、実験結果と理論計算との比較から、金属元素とアミド基の間の化学結合の性質の解明と、その金属元素依存性に関する知見の取得に成功。</p> <p>La(Fe<sub>0.88</sub>Si<sub>0.12</sub>)<sub>13</sub> 化合物について軟 X 線光電子分光実験並びに磁気円二色性測定実験を実施し、価電子帯の電子構造の磁気転移に伴う変化を</p>	<p>◎</p>

	算を実施。	実験的に捉えることに成功した。 アルミニウム水素化物、金属アミド系水素化物の電子構造について理論的に示すことに成功。 軟 X 線吸収分光・発光分光の実験結果に理論的な解釈を与えることに成功。	
--	-------	---	--

### 2.3.5 水素吸蔵合金の極限環境下における電子光物性の研究

項目	目標と実施内容	成果	達成度※)
2.3.5.1 水素吸蔵合金の超高压環境下の電氣的・磁氣的の研究 (大阪大学)	<p>目標) 水素吸蔵合金の電気伝導とその光照射効果を測定し、金属-水素結合状態変化に対する材料安定性に関する知見を得る。</p> <p>実施内容) 高密度水素中において水素吸蔵試料を育成し低温・高圧力下の物性測定を可能とする装置の制作を実施。 高圧力下における金属水素化物中の微視的な水素の挙動を観測するために高圧力下核磁気共鳴の技術開発と測定を実施。 水素吸蔵によって絶縁体になった希土類金属が高圧力の印加で金属に戻る現象を調査するため高圧力下の電気伝導特性の評価を実施。</p>	<p>高密度水素中での水素吸蔵試料を育成と低温・高圧力下の物性測定用装置の開発に成功。 高圧力下核磁気共鳴は研究方針転換のため平成 20 年度をもって終了。 圧力誘起の構造相転移と連動した電気伝導特性の解明に成功。 水素吸蔵量の違いによってその温度依存性や光応答性が変化することを発見。</p>	○

<p>2.3.5.2 高圧力下の光スペクトロスコピーによる金属水素化物の光電子物性の研究 (岐阜大学)</p>	<p>目標) 高圧力下における金属水素化物の振動状態およびエネルギーバンド構造に関する知見の取得。 高濃度水素化物の圧力誘起相の金属-水素結合状態および結晶構造と母体金属の原子半径との相関を解明。</p> <p>実施内容) 水素と金属材料の振動状態の直接観測によるそれぞれの位置(構造)と動きの高圧ラマン散乱実験による観測を実施。 高圧力下における光吸収測定により、バンドギャップの観測を実施。</p>	<p>圧力誘起相転を母体金属の原子半径により整理することに成功。 高密度相である面心立方相のさらに高密度側に新たな相を発見。 希土類水素化物のバンド構造が格子中の水素位置に強く影響される事を発見。</p>	<p>○</p>
---	---	--	----------

### 2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解

(東北大学 大学院工学研究科 高村研究室)

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
<p>2.3.6 水素貯蔵材料における M-e-H 間相互作用の NMR 分光解 (東北大学 大学院工学研究科 高村研究室)</p>	<p>目標) 水素圧制御下で金属系及び錯体系水素化物の水素吸放出過程の NMR 測定を実現。 化学シフトおよび緩和時間から得られる水素の運動性に関する知見の取得。 金属系及び錯体系水素化物の金属元素周囲の局所構造の解明。 NMRから得られる化学シ</p>	<p>300℃, 1 MPa-H<sub>2</sub> の条件下で 1H, 7Li, 27Al 核の測定が可能な高温プローブ並びに試料ホルダーを開発に成功。 高圧合成により Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物を高圧合成に成功。 ラーベス系合金を高周波溶解と熱処理により作製することに成功。 Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物</p>	<p>◎</p>



	<p>フト、運動性と実測の水素吸放出特性との相関を解明。</p> <p>実施内容) 水素貯蔵材料に特化した高温・雰囲気制御 NMR プローブの開発を実施。</p> <p>NMR 及び電子状態計算に供する試料の合成。</p> <p>開発された NMR 装置により水素貯蔵材料の評価・解析を実施。</p> <p>電子状態解析の観点から水素貯蔵材料における M-H 間の結合に関する知見を取得。</p> <p>NMR から得られる化学シフト, 拡散係数と水素貯蔵特性を関連づけ, 高濃度水素化物の開発指針を検討。</p>	<p>では, 化学シフトと拡散係数の測定に成功。</p> <p>錯体水素化物では <math>\text{LiBH}_4</math> における <math>\text{Li}^+</math> と <math>(\text{BH}_4)^-</math> 錯イオンのダイナミクスの解明に成功。</p> <p>ラーベス系合金では <math>\text{ZrCr}_2</math> の水素化・脱水素化過程を in-situ 測定し, 吸着水素の状態が吸着量に依存する新たな知見の取得に成功。</p> <p>Mg-Y, Ca-Zr 系水素化物における水素の有効電荷を計算し, NMR の化学シフトと相関があることを確認。</p> <p>格子振動モードの解析からラマンシフトを同定し, 水素の占有位置を同定する事に成功。</p> <p>NMR により水素貯蔵材料への吸蔵プロセスの素過程 (吸着→原子状水素→固体内水素) を観察する超先端的評価手法を確立。</p>	
--	---	---	--

### 2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究

(東北大学 大学院工学研究科 亀川研究室、再委託：産業技術総合研究所)

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
<p>2.3.7 超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究</p> <p>(東北大学 大学院工学研究科 亀川研</p>	<p>目標) 超高压合成法による新規リチウム系水素化物および新規マグネシウム系水素化物の探索指針について提案する。</p> <p>実施内容) Li-遷移金属系新規水素化物について探</p>	<p>Li-遷移金属 (Ni, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) について探索を行い、遷移金属が Ni, Hf, V, Nb, Ta とした系で、新しい水素化物の合成に成功。</p> <p>新規水素化物について、実験室レベルの X 線お</p>	<p>◎</p>

<p>究室、再委託：産業技術総合研究所)</p>	<p>索を実施。 合成した新規水素化物相の結晶構造解析を実施。 <b>Mg-Zr</b>-アルカリ金属系水素化物の探索、及び、結晶構造解析を実施。 合成した新規水素化物の水素吸蔵・放出特性を評価。</p>	<p>よび放射光を用いて回折測定し、金属副格子の構造の決定に成功。 <b>Mg-Zr-K</b> 系で新しい水素化物の合成に成功し、放射光を用いた回折測定で水素原子の位置も含め結晶構造を決定。 上記で得られた水素化物について、水素化マグネシウムよりも <b>80~100°C</b> 程度低い温度で水素放出することを見出すことに成功。 <b>Mg</b> 原子-水素原子間距離と水素放出温度に相関があることを見出すことに成功。</p>	
--------------------------	--	---	--

#### 【成果の意義】

(1) Alはクラーク数がO、Siに次いで大きく資源としても豊富であり、AlH<sub>3</sub>は10.1 wt%、148 kg/m<sup>3</sup>の軽量かつ高濃度水素貯蔵物質であることへの魅力は大きい。車載用水素貯蔵材料としては水素放出後、直接反応による再水素化が困難なため実用化が難しい。この AlH<sub>3</sub> を直接水素化が困難な軽金属水素化物の一つのモデル物質として直接水素化の可能性の探索、水素化メカニズムの解明を実現するため、高温高圧下その場観察による研究手法を開発した。直接水素化の実現とその場観察による反応条件の決定及び反応過程の観測を実現することによって、Al-H の相互作用に関する知見や水素化阻害因子を得ることが可能となり、それらの取得に成功した。

また Al-H 結合状態の解明は Al ベースの水素貯蔵合金を開発する上での重要な知見であり、先端計測技術の利用により水素と材料との相互作用が解明され、新規水素貯蔵材料の開発研究が推進されことを示す好例である。例えばその結合状態の知見に基づいて Al 系水素貯蔵合金水素化物の探索を進めた結果として、Al<sub>3</sub>Ti 合金では高温高圧下で水素固溶体の形成を確認した。Al<sub>3</sub>Ti 水素固溶体は高温高圧下のみで形成され、且つ水素量は H/M~0.1 程度と見積もられるため水素貯蔵材料として利用はできないが、AlH<sub>3</sub> とは異なる結合様式の Al 基水素化物が実現できる可能性を示したものであり、今後の物質探索が期待される。このように反応過程メカニズム及び Al-H 結合状態等は、より容易な水素化条件を有する物質開発指針に繋がる重要な知見になると期待される。また、ここで開発された実験手法は他の物質系へ展開が可能であり、その反応過程の解明は新規水素貯蔵合金の開発などにも威力を発揮すると考えている。さらに高温高圧の極限状態を実現できることから、耐水素材料の性能評価にも適用可能である。実際に A6061-T6 合金の水素化反応条件の決定を実現し、その応用範囲が広いことを示した。

(2)侵入型の金属水素化物、水素貯蔵合金では、水素が極限的にはどれくらいまで入ることが可能なのかということは、材料開発を行う上で最も重要な情報であるとともに金属系材料について永遠の課題である。特に本研究で対象とした Eu における  $H/M=2$  を超える高濃度状態の実現に成功したことは世界初の成果であり *Physical Review Letters* 誌に掲載された。またそのプレス発表では、日刊工業新聞、日本経済新聞 (web) の2誌に掲載されるなど注目度は高い。従来知られているより高濃度な状態が実現可能であること、金属の価数によって材料の結晶構造、水素濃度がコントロールできる可能性を示したことは、他の材料への展開の可能性もあり、例えば平均価数は元素置換によってコントロールが可能であるため、より水素が入るような価数に近づけることも可能になると考えられる。超高压技術を利用することで極限まで水素を吸蔵させることが実現できた。例えばラーベス系合金や希土類-Ni系合金などは  $H/M$  が1またはそれを超える物質も存在し、繰り返し水素吸蔵放出が可能なることから実用に近い材料と期待されている。そのような実用に近い材料の吸蔵量のポテンシャルを明らかにすることは高性能水素貯蔵材料の開発に繋がると考えている。他の手法では実現不可能であり、材料開発にとって非常に有効な手法であると考えている。また LaH という希土類金属では初めてとなる状態の観測には SPring-8 の放射光と J-PARC の中性子の利用が必要不可欠であり、高压力下の測定に関しての相補的利用の研究基盤が構築されたことによる成果である。LaH の発見については *Physical Review Letters* 誌に掲載され、またそのプレス発表も実施し日刊工業新聞では紙面と web の両方で掲載されるなど注目度は高い。放射光利用と中性子利用の研究協力によって新しい知見が得られることを示した意義は大きい。

(3)同時計測その場観察手法は水素放出温度の低下など水素貯蔵材料の高性能化のカギとなる添加物の作用機序を明確化するのに極めて有効であることが示された。すなわち、放射光を利用した XAFS 測定と水素放出スペクトルの同時計測によって初めて明かされた成果である。Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> では TiCl<sub>3</sub> の添加効果をまた Pt 錯体担持 ZTC ではその水素吸着量と担持した Pt の状態変化との相関を明らかにするなど、水素貯蔵材料の高性能化のカギとなる物質の役割を明確化するのに最も適した手法の一つである。ZTC については担持する Pt 錯体を改良し Pt 微粒子生成を抑制することで、水素吸着量の飛躍的な増大に繋がると期待される。また、時分割測定を活用することで、実際ガスチャージを行っている際の材料の変化を模した研究が可能となり、水素化の速度を決めている構造上の因子に関する知見につながる。ガスチャージのように一気にガスを導入した際、例えば過渡的な中間生成物の存在が速度の律速となっているならば、それをコントロールするような物質設計で反応速度の向上に繋がると考えている。このような時分割測定は放射光の特長を生かしたものであり、SPring-8 においては他では無い数ミリ秒の時間分解能での変化の観測に成功している。

放射光を利用した多様な計測技術に加えて NMR などの先端計測技術を駆使し、金属材料の水素吸収・放出反応のその場観察、高水素組成の金属水素化物の合成と結晶・電子構造の解明などの基礎基盤研究を通して水素貯蔵材料の研究開発基盤の構築に注力

してきた。革新的水素貯蔵材料開発には経験的、定性的な考えではなく、実験事実に基づいた定量的な考えも必要であることを実証することができた。例えば Al-H 反応過程や結合状態の解明によりその結合をコントロールできるような物質設計に方針を与えることが可能となり、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  への  $\text{TiCl}_3$  添加効果の解明により、水素貯蔵材料への触媒的效果に関してこれまでの考えを見直す必要があることが示された。新規水素貯蔵材料の開発には、ここで構築した技術基盤、装置群の有効利用により、新たな知見に基づいた物質設計が必要である。

## 2.4 研究開発項目④「計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究」

### 【研究開発の概要】

水素を安全かつ大量に貯蔵・輸送する技術の確立は、今後の水素燃料電池車の普及、更には将来の水素社会の構築に向けた必須の課題である。そのためには材料中での水素貯蔵のメカニズムや阻害要因を正しく理解し、貯蔵特性向上への方策を見出すことが重要である。材料中の水素の状態や異なる条件下での貯蔵特性の変化を理解するには、材料モデルに基づく計算科学的手法が有用である。そこで、分子軌道法や密度汎関数法といった第一原理計算法と古典分子動力学法により、金属系、非金属系、カーボン系の各種水素貯蔵材料の水素貯蔵特性とそのメカニズムを解析し、高性能化のための方策を検討した。

### 【中間目標】

種々の水素吸蔵材料について、電子密度分布、最安定な水素位置等を明らかにし、吸蔵特性等に寄与するマイクロ構造等に関する指針を得る。

### 【最終目標】

計算科学的手法による開発指針を提示する。

### 【本研究開発の構成】

計算科学的手法の水素貯蔵材料への応用を中心に、第一原理計算に基づく水素貯蔵材料の特性評価に関する研究、水素貯蔵メカニズムに関する分子動力学的研究、水素貯蔵材料の構造安定性に関する分子動力学的研究、新規水素貯蔵材料のシミュレーション探索研究、水素貯蔵物質の電子状態と動的挙動解析、ゼオライト鋳型炭素をモデル物質とするスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明、非金属系水素貯蔵物質の電子状態と構造安定性の7研究項目、6研究委託先、1研究再委託先により構成された。

### 【成果の概要】

貯蔵材料の種類、貯蔵特性、計算手法に応じて各委託先にそれぞれ得意とする分野を分担させて研究を行い、以下のような成果が得られた。

#### (1) 新規カーボン系水素貯蔵材料の解析と提案

東北大多元研で初めて合成された ZTC (ゼオライト鋳型炭素) は約  $4,000\text{m}^2/\text{g}$  と世界最高レベルの比表面積を持つカーボン材料である。ZTC は炭素原子 30 個程度からなる湾曲したグラフェン断片が 3 次元的に連結した構造を持ち、内包された均一なポア中に水素分子を 2.2 wt% (at 35 MPa) 貯蔵できる。本研究では ZTC に白金を添加し、解離した水素原子を発生させてグラフェン断片に化学吸着させる、いわゆるスピルオーバー現象を応用して水素貯蔵量を増やすことを検討した。分子軌道法および密度汎関数法によ

る ZTC にスピルオーバー水素原子を加えた計算では、グラフェン断片の曲率および位置（中心部・エッジ部）により吸着エネルギーが異なることを見いだした。また一部の炭素原子の窒素原子への置換により、吸着エネルギーを変化させて水素の吸放出温度を制御できる可能性を示した。実際に ZTC に白金を単原子担持した実験では、1 気圧水素中で従来の最大 20 倍のスピルオーバー水素の貯蔵を確認した。

またグラファイト表面上の水素原子の STM 像を第一原理計算により解析し、その正確な吸着位置を解析した。更に Li 原子で修飾したグラフェンシートおよび BN シートを用いた新しい水素貯蔵法を提案した。

## (2) 非金属系水素貯蔵材料における添加物効果の解析

非金属系グループで取り組んでいるアミドボラン等の軽元素系材料は、水素吸放出に高温・高圧が必要である、反応進行が遅いなどの問題がある。そこで水素吸放出過程の微視的機構と反応経路を解明するために、アルカリ金属水素化物とアンモニアの反応の第一原理分子動力学計算を行った。その結果、水素放出の過程を動的シミュレーションで追跡することに成功した。水素放出過程のポテンシャル障壁はアルカリ金属原子の電荷に依存し、Li→Na→K の順に障壁が低くなることを示した。この傾向は反応率の実験結果でも確認された。更にニオブ酸化物を触媒として添加した場合の反応障壁の変化を解析した。

一方、BN クラスタへの水素吸着のシミュレーションを行い、Li 原子をクラスタに添加することにより水素吸着量が増大することを示した。同様の計算を、水素貯蔵材料として近年注目を集めている MOF（金属有機構造体）についてもを行い、Li 添加が水素貯蔵量増大に有効であることを示した。

更に、4 wt% 程度の水素貯蔵能を持つ水-水素系の低温・高圧相（クラスレート構造）について、ヘルプガスを添加した場合の安定条件の変化を計算した。その結果、5% のプロパンの添加により、クラスレート形成圧力が 1000 気圧から 50 気圧へ劇的に下がることを見出した。

## (3) 金属系水素貯蔵材料の水素誘起構造変化の解析

金属系水素貯蔵材料の研究の歴史は古く、様々な組成の水素吸蔵合金が提案されている他、近年は金属ナノ粒子による水素貯蔵も注目されている。金属系材料の課題は、重元素を用いることによる重量密度の低さと、水素吸放出サイクルに伴う金属格子の変形による耐久性の低下である。そこで金属ナノ粒子および金属バルクの水素化の古典分子動力学計算を行い、金属格子への影響を調べた。その結果、BCC 金属ナノ粒子では水素化に伴う BCT への変態が粒界生成を引き起こしており、それが粒子サイズと M-H 相互作用の強さに応じて異なる頻度で起こることが分かった。FCC ナノ粒子では更に 20 面体構造を加えた 3 つの構造が競合して粒界が生成する様子が観察された。更に水素圧を変えた計算から、 $0 \leq H/M \leq 1$  の領域においてプラトーを伴わない傾いた PC 等温線が得られた。これは実験で得られている PC 等温線の特徴と一致している。

一方、金属バルクの水素化に伴う構造変化については、 $AB_2$  ラーベス相合金の A、B 元素を変えたシミュレーションを行い、A、B 元素半径比の特定条件下において非晶質化が起こる様子が再現された。結果は実験と良く一致しており、B 原子の副格子の不安定化によって非晶質化が起こることが理論的に示された。またバルクの PC 等温線につ

いても検討を行い、各格子間位置における水素吸着エネルギー等の値から、複数のプラトーを伴う PC 等温線の再現に成功した。



## 【これまでの成果】

### 2.4.1 第一原理計算に基づく水素貯蔵材料の特性評価に関する研究

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

#### (1) 新規カーボン材料 ZTC への水素吸着特性評価

(研究開発項目 4-2-5※ および 4-1-7~8)

※ 次節 4.2 の項目であるが便宜上ここで説明する。

【研究目的】 高表面積カーボン材料の水素貯蔵への応用が期待されている。その中で東北大学多元研で開発されたゼオライト鑄型炭素(ZTC)は、室温 34MPa の水素圧力下で 2.2wt%の水素貯蔵量を持ち、純粋なカーボン材料としては世界最高クラスの水素貯蔵能を誇っている。ZTC は多孔性でポア中に水素分子を物理吸着することで水素を貯蔵していると考えられるが、物理吸着のみでの大幅な水素貯蔵量の増大は期待できないため、化学吸着も視野に入れた技術開発が今後の課題である。そこで、触媒により水素分子から解離した原子状水素をカーボン表面へ拡散し吸着させる「スピルオーバー水素貯蔵法」について、東北大多元研と共同で検討を行った。カーボン表面の水素吸着特性を向上させるためには、炭素原子の別元素での置換や、カーボン表面構造の最適化などが考えられる。これらの方法による水素の吸着特性変化を計算科学的に推算し、実験結果と比較することにより、貯蔵特性向上の可能性を検討した。

【計算手法】 ZTC は、鑄型であるゼオライトの空孔に収まる形で生成した屈曲グラフェン断片が小単位となって相互連結した、3次元周期的な構造を取ると推測されている。周期構造自体を第一原理で計算することはサイズの的に困難なため、小単位に似ていると考えられる4種類のモデル分子(図 III.2.4-(1))について解析を行った。計算手法には分子軌道法と経路積分分子動力学法を用いた。絶対零度での構造緩和とエネルギー解析には分子軌道法(MP2、HF、B3LYP)を、有限温度での水素拡散の解析には経路積分分子動力学(PIMD)法を用いた。計算プログラムには GAMESS、Gaussian03、および自作のコードを用いた。

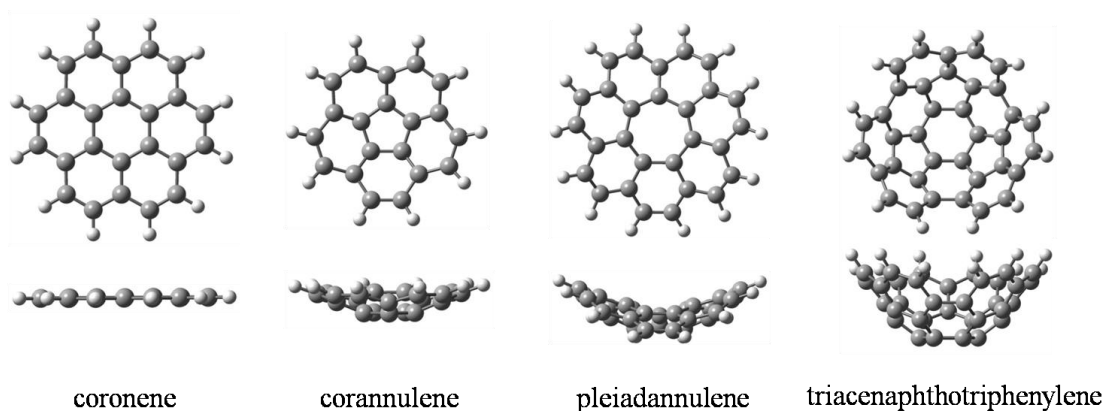


図 III.2.4-(1) モデル分子4種の正面および側面図

【窒素置換の効果】 部分的に炭素原子から窒素原子に置換した場合の水素吸着への効果を調べた。平面状分子 coronene (図 III.2.4-(1) 左) 中の炭素 2 か所を窒素で置換した 19 種のモデル分子について、HOMO-LUMO gap および分極率を比較した。その中で特徴的な 3 種の窒素置換分子 (N-I、N-II、N-III=図 III.2.4-(2)) を選び、水素分子が解離して化学吸着する際の構造安定性とエネルギー変化を計算した。解析の結果、窒素の置換位置により水素が吸着されやすいサイトが大きく異なることが分った (図 III.2.4-(2))。N-I や N-II の様に中心部からエッジ手前までの炭素を窒素で置換した場合 (C→N) では、窒素置換位置により吸着エネルギーのばらつきが大きいものの、N-I の様に多くのエッジ部で吸着エネルギーが増大するケースも見い出された。一方、N-III の様にエッジ部の炭素を窒素で置換した場合 (C-H → N) には、窒素置換位置による違いが小さく、構造安定性も置換前と比べてあまり変動がなかった。このように窒素置換位置や水素吸着位置によりエネルギー利得が大きくばらつくという結果は、実験的に得られている窒素置換カーボン材料の水素貯蔵量が増える／減る／変わらないという異なる報告が存在する理由を説明していると考えられる。解析したモデルの中では N-I が水素の化学吸着に最も有利であり、水素吸着位置としては窒素置換系全般にエッジ部が有利であることが分った。水素貯蔵量増加のためには、置換位置依存性が大きいいため、選択的な置換技術が必要であることが示唆される。

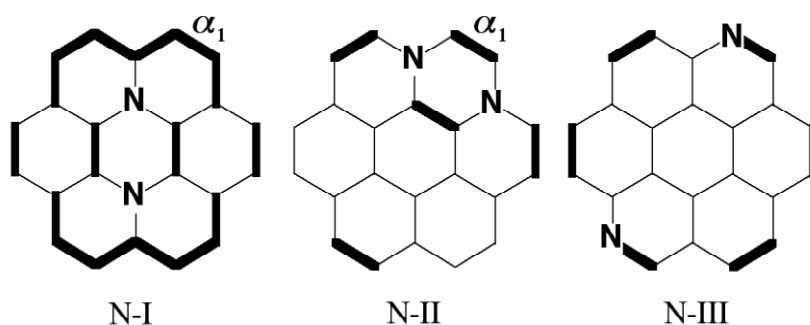


図 III.2.4-(2) 特徴的な 3 種類の窒素置換モデル分子と水素吸着サイト (太線)

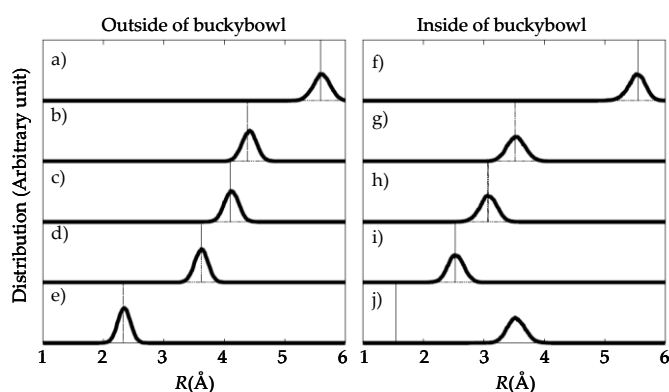
【曲率の効果】 水素の吸着エネルギーが ZTC 中の小単位の曲率によりどう変化するかを解析した。図 III.2.4-(1) に示した、曲率の異なる 4 種類のモデル分子について水素吸着サイトと吸着エネルギーを計算した。その結果、平面に近い構造では内側よりエッジ部の吸着エネルギーが大きかったが、曲率が大きい場合は逆転して凸面側の中心部の吸着エネルギーが大きくなった。全般に曲率が大きいほど水素は強く吸着する。この結果から、十分な量の spillover 水素が供給されれば、化学吸着によってカーボン表面に保持することは容易であると推測される。但し吸着エネルギーの推算値が 100~200 kJ/mol と大きいため、室温付近での水素放出は難しいと予想される。東北大多元研での実験では、150°C までの昇温で spillover 水素が完全に放出されることが確認されており、現実系でも計算モデルに近い形で水素が貯蔵されているものと考えられる。

また spillover 水素がカーボン表面で拡散する経路についても検討した。曲率を持つカーボン表面上で水素原子の位置を変えてポテンシャル表面を解析した結果を表 1 に示す。曲率の小さい場合はカーボン表面上を水平移動する際のポテンシャル障壁が垂直移動（解離）の障壁よりも高いが、曲率の大きい場合には逆転し水平移動の方が障壁が低いという結果が得られた。この傾向はモデル分子の中心部よりもエッジ部でより顕著であった。また水素原子がエッジに移動し全てのエッジ部が水素化された場合には、中央部での吸着エネルギーが増大した。spillover 水素の貯蔵量を増やすポイントとして、曲率を制御して最適な吸着エネルギーと適切な拡散経路の双方を得ることが重要と考えられる。

表 1 屈曲グラフェン凸面上での水素拡散のポテンシャル障壁 (kJ/mol)

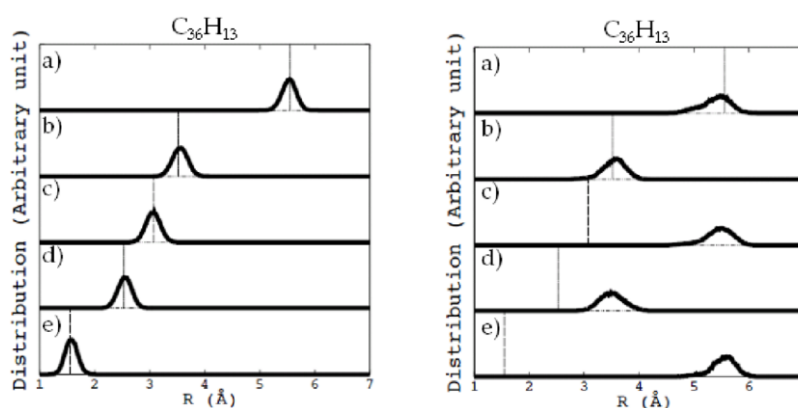
	中心部		エッジ部	
	水平移動	垂直移動	水平移動	垂直移動
$C_{24}H_{12}$	–	91.3	178.1	151.1
$C_{20}H_{10}$	167.0	154.9	171.5	173.5
$C_{24}H_{14}$	170.1	144.6	189.4	169.2
$C_{36}H_{12}$	184.5	192.6	178.6	181.9

【凸面側と凹面側での水素拡散】 PIMD法によって得られた300Kにおける吸着水素原子の存在位置の一次元分布を図III.2.4-(3) に示す。横軸は、 $C_{36}H_{12}$ の重心と吸着した水素原子の距離を示している。ピークに幅は熱振動を反映している。また垂直の破線はPM3によって得られた吸着サイトの位置である。 $C_{36}H_{12}$ の凸面側と凹面側にそれぞれ安定な吸着サイトがあり、凸面側は全て安定であるが、凹面側で $\delta$ 炭素付近に置いた水素は $\beta_1$ 炭素付近への移動が観察された。この結果は、凹面側中心部では水素の吸着が不安定であり、室温付近でもエッジ部に向けて移動することを示している。核の量子性を考慮しない従来のMD法を用いた計算ではこの凹面側での $\delta$ 炭素上水素の $\beta_1$ への移動が再現されておらず、水素の吸放出温度を精密にシミュレートするためには原子核の量子性の考慮が重要であることを示している。



図III.2.4-(3) 300 KのPIMD計算の初期（左）および緩和後（右）における吸着水素存在確率の一次元分布。a)およびf)、b)およびg)、c)およびh)、d)およびi)、e)およびj)の初期構造はそれぞれ、 $\alpha$ 位、 $\beta_1$ 位、 $\beta_2$ 位、 $\gamma$ 位、 $\delta$ 位の炭素に水素原子を吸着させた構造を用いている。

【低温と高温での水素拡散】 100 K および 900 Kでの、 $C_{36}H_{12}$ 凹面側での水素原子の一次元分布を図III.2.4-(4)に示す。300 Kでの結果と異なり、100 Kでは $\delta$ 位置は安定吸着サイトである。一方 900 Kでは、 $\delta$ に加えて $\gamma$ 、 $\beta_2$ の水素も不安定化し、それぞれ $\beta_1$ 付近、 $\alpha$ 付近へ移動することが分った。この結果は、適切な温度を設定することによって水素吸着が可能な位置とサイト数、すなわち水素吸着量を制御できる可能性を示している。また別途行った軽水素と重水素の比較計算では、重水素の方が水素貯蔵量が多くなるという東北大多元研の実験結果と対応する結果が得られた。



図III.2.4-(4) 100 K（左）および 900K（右）のPIMD計算に得られた吸着水素の一次元分布。図III.2.4-(3) で用いたものと同じ初期配置を仮定した。

【結論】 以上述べたように、計算科学的手法はZTCの水素吸蔵特性に対する元素置換・表面構造・温度効果等、様々な要因について定量的な情報を与えることができた。これらの要因に伴う特性変化をうまく組み合わせることにより、目標とする貯蔵特性に近づけることが可能になると考えられる。具体的には、お椀構造の凹面側の、温度により安定性が変化する吸着サイトを利用した水素吸放出プロセスの温度制御設計が考えられる。その他にも元素置換や曲率に伴う変化をうまく利用した貯蔵特性制御や貯蔵量増加が期待される。

<本項目で得られた評価手法と材料設計指針>

- ・分子軌道法および経路積分法を用いて、屈曲グラフェン表面上の水素吸着サイトと拡散能を評価する手法を確立した。

- ・スピルオーバー水素は ZTC 構造ユニットの主に凹面側を拡散し、エッジ部および凸面側に吸着する。
- ・ZTC 構造（元素置換・曲率）の変化により、カーボン表面における水素拡散と吸着サイトが制御可能である。
- ・スピルオーバー水素の導入により ZTC の水素貯蔵量増大が可能である。

## (2) LaNi<sub>5</sub> および NaAlH<sub>4</sub> 中の水素拡散の特性評価

（研究開発項目 4-1-1～7）

【研究目的】 LaNi<sub>5</sub>とNaAlH<sub>4</sub>という2つの代表的な、性質の異なる水素貯蔵物質を対象に、材料中での水素拡散特性を解析した。LaNi<sub>5</sub>は水素吸放出速度は速いが重量貯蔵密度が低く、NaAlH<sub>4</sub>は貯蔵密度は高いが水素吸放出速度が遅い。これらの違いは水素と貯蔵物質を構成している元素の結合の強さに起因している。本項目では計算科学的解析による結晶質物質中の水素拡散の特性評価技術の確立を目的とする。

【計算手法】 計算プログラムとして産総研で開発された平面波基底を用いたPAW法による密度汎関数法コード QMAS、及びオーダーN法を含む局所基底を用いたコード OpenMX を使い、各結晶中の水素占有サイトと拡散経路に関するエネルギー解析を行った。ポテンシャル表面の計算にはナッジドエラスティックバンド (NEB) 法を用いた。

【LaNi<sub>5</sub> 中の水素拡散】 水素の主要な拡散経路は、異なる水素吸蔵サイトを結ぶ最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path, MEP) であると考えられる。LaNi<sub>5</sub> 場合、水素の吸蔵サイトとして 6m, 12o, 4h, 12n, 3f 等が考えられるが、実験的に見いだされている吸蔵サイトは 6m, 12o, 4h, 6i の4つである。そこで 6m, 12o, 4h を含む面と 12n, 3f, 6i を含む面でのポテンシャルエネルギー表面を計算した。前者のエネルギー表面を図 III.2.4-(5) に示す。ここから、m-o, o-h, h-h の水素移動の経路と活性化エネルギー、零点振動エネルギーを計算した。その結果、3f サイトは不安定なこと、Ni 原子の緩和に伴い 12n サイトも不安定化し、代わりに 6i サイトが安定化することが示された。12o-6i サイト間の MEP を解析したところ、MEP は3次的にわずかに湾曲していることが分った。同様の方法で、全ての水素吸蔵サイトをつなぐ他の拡散経路の位置及び活性化エネルギーも決定した。活性化エネルギーの値は最小で 0.04eV 程度、最大で 0.4eV 程度の値が得られた。最小の活性化エネルギーの温度換算値は水素放出温度と同程度、一方で最大の値は核磁気共鳴により測定された実験値と同程度であった。

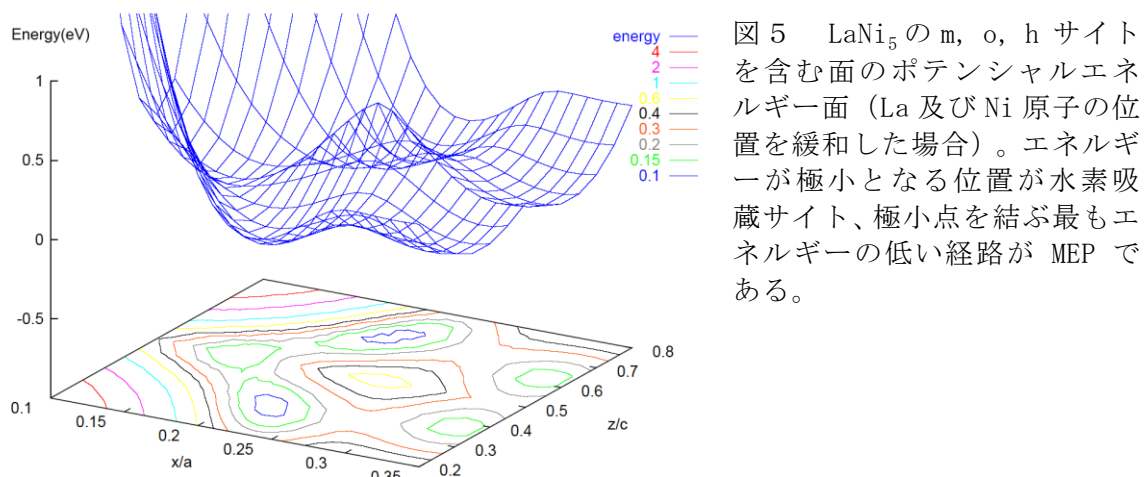


図5 LaNi<sub>5</sub>の m, o, h サイトを含む面のポテンシャルエネルギー面 (La 及び Ni 原子の位置を緩和した場合)。エネルギーが極小となる位置が水素吸蔵サイト、極小点を結ぶ最もエネルギーの低い経路が MEP である。

【NaAlH<sub>4</sub> 中の水素拡散】 NaAlH<sub>4</sub> 中の水素拡散は LaNi<sub>5</sub> よりも困難であると考えられる。水素は格子間原子ではなく AlH<sub>4</sub> の形で Al 原子と配位結合している。そのため、AlH<sub>4</sub> 中の 1 つの水素が結晶欠陥として存在する隣接の AlH<sub>3</sub> の水素空孔へ向けて移動することが拡散過程の候補として考えられる。この過程について NEB 法により MEP 及び活性化エネルギーを計算した。LaNi<sub>5</sub> と異なり、NaAlH<sub>4</sub> 中の MEP は大きく湾曲しており、湾曲部分付近での Na 原子位置の変化が大きい。これは H と Na<sup>+</sup> のクーロン相互作用によるものと考えられる。水素拡散の活性化エネルギーは 0.3eV 程度と見積もられた。この値は報告されている実験値よりやや大きい、LaNi<sub>5</sub> における活性化エネルギーの最大値よりはやや小さかった。

NaAlH<sub>4</sub> の水素吸放出速度を上げるために、適切な触媒元素を添加することが提案されている。実験的に Ti 添加により水素吸放出速度が上がるが見いだされているが、触媒元素の果たす役割は明確でない。そこで Ti 添加と無添加の場合について、水素空孔有無の影響を解析した。その結果、Ti を添加した系では Ti は周囲の Al と共に TiAlH<sub>x</sub>、TiAl<sub>2</sub>H<sub>y</sub> 型のクラスタ構造が形成され、周囲の原子が変位した状態で安定化することが分った (図 III.2.4-(6))。水素空孔及び Ti 近傍での電子状態を調べるために、部分電子状態密度解析を行った結果、水素空孔なし、Ti なしの場合にはフェルミ準位付近に状態が存在しないのに対し、水素空孔あり、Ti なしの場合、及び水素空孔なし、Ti ありの場合、欠陥近傍でフェルミ準位付近にピークが現れ、金属的な結合が確認された。一方、水素空孔あり、Ti ありの場合にはフェルミ準位付近に状態は存在せず、水素空孔なし、Ti ありの場合と比較するとピークが低エネルギー側に移動した。Ti 添加によって水素空孔形成エネルギーがわずかに下がり、空孔が安定化すると結論が得られた。Ti 添加 NaAlH<sub>4</sub> 中では、Ti 近傍に存在する空孔に向けての水素の移動がより容易となり、脱水素反応にも有利になっていることが示唆される。

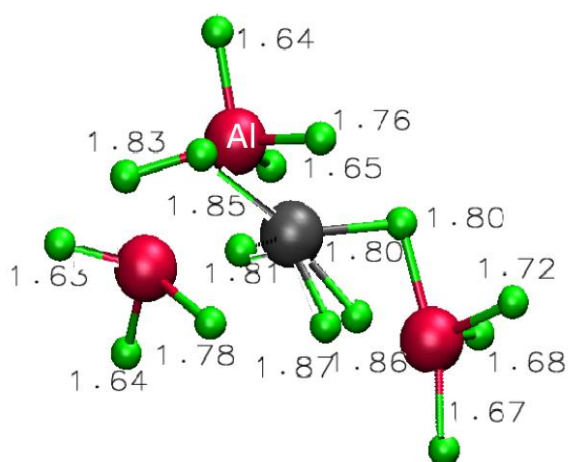


図6 Ti 添加された  $\text{NaAlH}_4$  の Ti 原子周辺の原子配置の例。Ti (灰) 近傍に 5 個の水素 (緑) が配位している一方、水素の不足している  $\text{AlH}_3$  クラスタが見られる。

【結論】 以上のように、密度汎関数法と NEB 法を用いて 2 種類の性質の異なる水素貯蔵材料中の水素拡散特性を定量的に再現することができた。Ti 添加  $\text{NaAlH}_4$  の計算では水素空孔の安定化と Ti 周囲の構造変化で水素吸放出特性が改善されるメカニズムを明らかにできた。異なる材料と添加元素の組み合わせの計算を進めることにより、水素貯蔵特性改善への理論的バックアップが可能になると期待される。

<本項目で得られた評価手法と材料設計指針>

- ・ 第一原理計算を用いて、結晶性水素貯蔵材料中の水素吸着位置、拡散経路、添加金属元素効果を評価する手法を確立した。
- ・  $\text{NaAlH}_4$  中の水素拡散能増大には Ti 添加が有効である。



## 2.4.2 水素貯蔵メカニズムに関する分子動学的研究

産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門

### (1) 金属バナジウム中の格子欠陥と水素貯蔵メカニズム変化

(研究開発項目 4-2-6~7)

【研究目的】 バナジウム V は室温付近で水素吸放出が可能な bcc 金属で、その合金は有望な水素吸蔵材料として多くの研究がなされてきた[1]。金属系グループが行った V-Mo 系および V-Cr 系  $\beta$  相水素化物の NMR 解析では、金属格子中の水素占有サイトと拡散挙動が置換元素 (Mo、Cr) によって異なることが示された。また金属系貯蔵材料では水素の繰り返し吸放出に伴う特性劣化が問題となるが、その一部は格子欠陥の増加によるものと推測されている。本項目ではバナジウムの一部を Mo や Cr で置換した場合 (0 次元欠陥) の水素貯蔵メカニズム変化の原因を調べるとともに、転位 (1 次元欠陥) および表面・界面 (2 次元欠陥) を含む系について計算科学的解析を行い、水素貯蔵特性への影響を調べた。

【手法】 元素置換 (点欠陥) については密度汎関数法、線欠陥および面欠陥については古典分子動力学法により解析した。密度汎関数法では  $2 \times 2 \times 2$  の bct セルに 16 個の金属原子 (V, Mo, Cr) と 8 個 + 数個の水素原子を配置した  $\beta$  相構造モデルを用いて各格子間サイトの水素吸蔵エネルギーを求めるとともに、NEB 法によりサイト間の水素拡散障壁を計算した。計算コードには VASP を用いた。古典分子動力学法では、数千~数万原子の V と H からなる単結晶に転位や表面を導入した構造モデルについて、半経験的原子間ポテンシャルに基づいた計算を行った。

【Mo および Cr 置換 (点欠陥) の効果】 密度汎関数法により得られた結晶構造および格子定数は文献値を良く再現し、 $c/a$  比の元素置換量依存性も金属系グループの実験結果とほぼ一致した (図 III.2.4-(7))。NEB 法によるエネルギー障壁の解析では、純粋な  $\beta$  相では O サイト占有水素の拡散障壁が約 0.6 eV と高く室温付近では拡散しにくいこと、 $H/M > 0.5$  では T サイト占有水素が増加し拡散障壁が 0.3 eV 程度まで低下することが分った。元素置換の効果は Mo と Cr で異なり、Mo 置換では Mo 近傍のサイト間エネルギー障壁が増大したが (図 III.2.4-(8))、Cr 置換ではその差は小さかった。これらの結果は金属系グループで得られている実験結果と整合しその発現メカニズムを説明するものである。

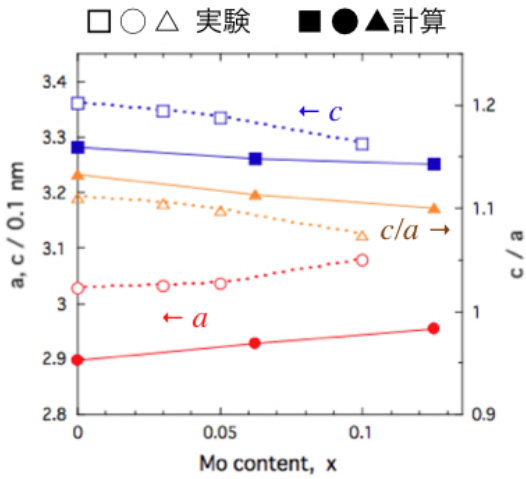


図 III.2.4-(7) V-Mo系 $\beta$ 相水素化物の格子定数の Mo 濃度依存性。白抜きは実験値 (H/M=0.68、室温)、黒は計算値 (H/M=0.5, 0 K)。

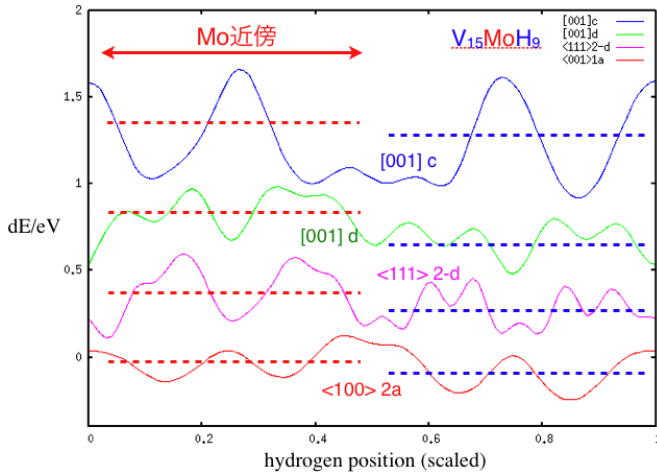


図 III.2.4-(8) V-Mo 系 $\beta$ 相水素化物中での水素拡散経路上のポテンシャル変化。指数は仮定した拡散経路を示す。

【転位（線欠陥）による動径分布変化】 水素吸蔵に伴い金属中の欠陥が導入されるが、欠陥密度が高くなると水素拡散や耐久性に影響を及ぼす。そのため欠陥密度の定量法が重要である。金属系グループでは、中性子全散乱法で得られた長距離相関中に転位やその他の欠陥情報が含まれていると考え、その解析を進めている。そこで転位を含む系について古典分子動力学計算を行い、10 nm までの動径分布関数をシミュレートした。図 III.2.4-(9) に結果を示す。単結晶に比べて転位を含む系では中～長距離の分布関数の減衰が大きいことが分る。転位密度を変えた計算では減衰の大きさとの相関が明瞭に示された。これらの結果に基づき、水素吸放出に伴う材料中の転位密度の定量が可能になると期待される。

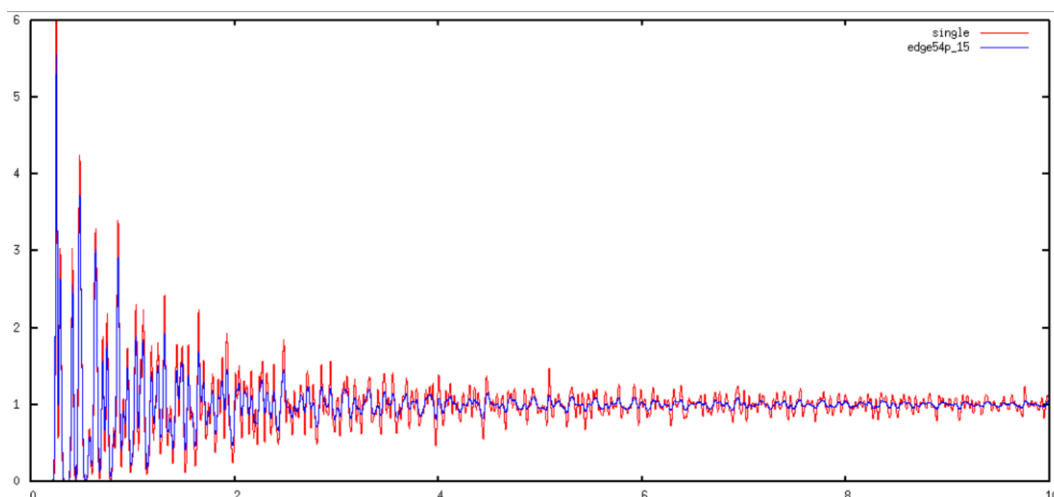


図 III.2.4-(9) 単結晶（赤）および転位モデル（青）の V-V 動径分布関数

【表面（面欠陥）の効果】 水素貯蔵における金属表面の影響を調べるために、半径 1～5 nm のナノ粒子モデルについて古典分子動力学シミュレーションを行った。水素原子はまず表面のホローサイトに吸着し、その後内部へ拡散した。水素化前後の構造変化は仮定した粒子形状によって異なった。 $\{110\}$ 面で作られたナノ粒子では、水素化に伴い面境界（エッジ）と粒子内部で構造が変化する様子が観察された（図左）。一方、 $\{100\}$ 面で作られたナノ粒子では、表面原子の再配列により水素化前に発生していた変形がホローサイトへの水素吸着により一旦 bcc 構造へ戻り、その後、水素の粒子内部への拡散に伴い別の構造変化が起こる現象が観察された（図右）。ナノ粒子の水素化の際に起

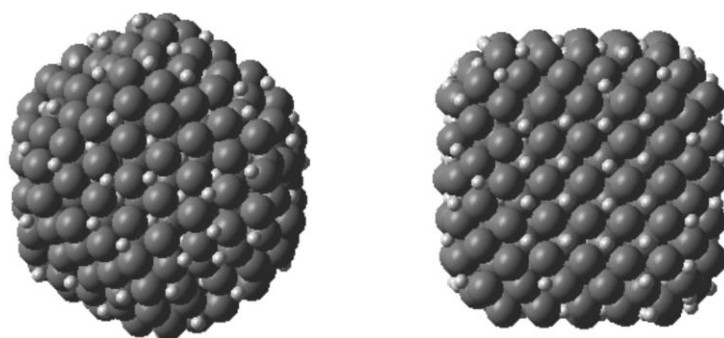


図 III.2.4-(10) 2種類のナノ粒子モデルの水素化初期のスナップショット。

白が水素原子、黒がバナジウム原子。

左： $\{110\}$ 表面モデル、右： $\{100\}$ 表面モデル

この内部変化については次の研究項目で詳述する。

【結論】 密度汎関数法と古典分子動力学法を用いて、バナジウム中の点、線、面欠陥が水素貯蔵メカニズムに及ぼす影響を解析した。Mo および Cr 置換（点欠陥）では置換元素によって水素貯蔵特性への影響が異なること、O サイト占有水素の T サイトへの移

動、置換元素近傍での水素拡散障壁が変化することを計算によって示した。転位（線欠陥）を含む系の計算では、中性子全散乱実験で得られた動径分布関数の変化を説明することができた。表面（面欠陥）を含む系では、解離水素原子の表面吸着と構造変化が表面指数によって異なることを示した。水素貯蔵特性に違いが出るのが計算によって確認された。

<本項目で得られた評価手法と材料設計指針>

- ・ 第一原理計算に基づいた BCC 金属での元素置換効果の評価手法を確立した。
- ・ BCC 金属において母相元素より原子半径の大きな元素で一部置換すると、c/a 比を 1 に近づけ、O サイト占有水素を T サイトへ移動させ、置換元素近傍の水素拡散障壁を増大する効果を持つ。
- ・ 母相より原子半径の小さい元素の場合、上記の効果は小さい。

## (2) 金属ナノ粒子の水素貯蔵メカニズム

(研究開発項目 4-2-1~4)

【研究目的】 ナノ粒子の特長は比表面積が大きいことで、水素吸放出速度の向上や表面活性による特性改善の効果が期待できる。しかし現実のナノ粒子の水素化はもっと複雑であり、PC等温線におけるプラトーの消失や、水素吸放出に伴う欠陥の導入、非晶質化等が観測されている。貯蔵特性向上を実現するには、まずナノ粒子に特徴的な水素化メカニズムを理解することが重要である。水素化時のナノ粒子内部の変化を実験的に捉えることは困難なため、本項目ではモデル化した金属ナノ粒子への水素吸蔵を古典分子動力学によりシミュレートし、ナノ粒子内部で起こっている現象の把握と、それらが各種条件でどのように変わるかについて解析した。

【手法】 球形で直径1 nm~10 nmのbccおよびfcc単体金属ナノ粒子に水素原子を加えた系について古典分子動力学計算を行った。金属-金属間の相互作用にはbcc-Feおよびfcc-NiのEAMポテンシャルを用い、M-H相互作用には多様な金属-水素系を想定したシミュレーションを行うために、Rudaらによって提案された各系のM-H相互作用関数に結合半径および結合エネルギーを可変とする2つのパラメータ ( $\Delta r$ ,  $\epsilon$ ) を導入して用いた。H-H相互作用には理論計算によって提案された反発型のポテンシャルを用いた。H-H相互作用が水素分子の結合を表現できないため、以下では水素分子解離後の水素原子がナノ粒子表面から粒子内部への侵入し吸蔵される過程について議論する。

【ナノ粒子内部の吸蔵水素分布】 粒子内部への水素原子拡散の時間発展には強いポテンシャル・パラメータ依存性が確認された。特にエネルギー・パラメータは水素の吸蔵量と拡散係数に大きな影響を与えることが分かった。図 III.2.4-(11)に水素原子の

粒内拡散に関するエネルギー・パラメータ依存性を示す。金属-水素の相互作用増大とともに表面付近での吸蔵量は増大するが、水素原子が吸蔵サイトにトラップされる度合いも強まり、結晶内部への拡散は遅くなった。この結果は、材料表面に水素化物皮膜が生成して材料内部への水素拡散が阻害されるという一部で報告されている実験事実とも整合している。

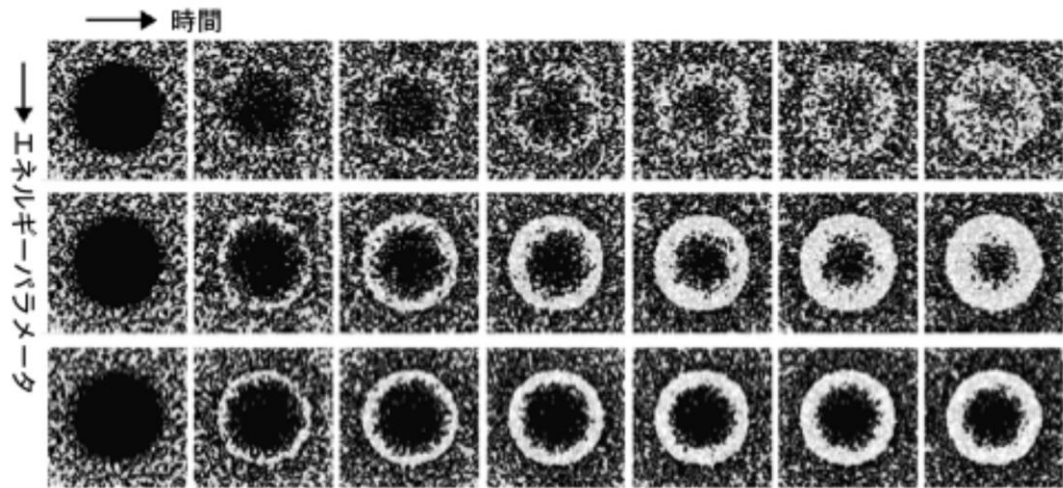
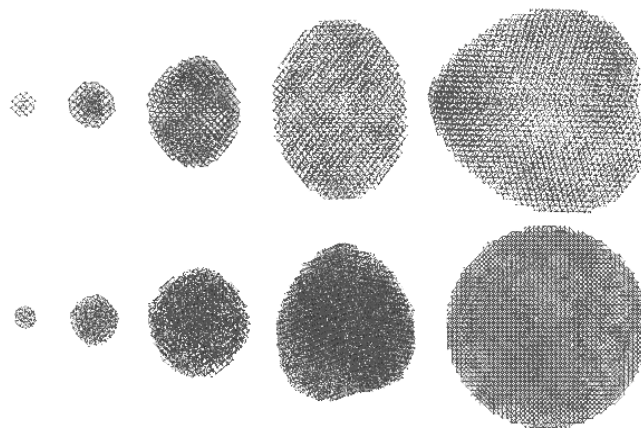


図 III.2.4-(11) ナノ粒子内部への水素原子拡散とパラメータ依存性（断面図）

【水素化による構造変化と粒径依存性】 ナノ粒子の水素化の際に粒子内部で自発的に界面が形成されるケースが観察された。図III.2.4-(12)に5つの粒径におけるbccおよびfcc金属ナノ粒子の水素化の際の構造変化を示す。Bccナノ粒子ではbct転移にともなう粒子の一軸伸長や粒界生成が観察された。生成した界面は主に $\{110\}<001>$ の対称傾角粒界で、時間とともに移動した。Fccナノ粒子では小粒径では20面体構造が生成し、中間の粒径では粒界を伴った歪んだfcc構造が、大粒径では欠陥の無いfcc構造がそれぞれ得られた。格子歪みや粒界生成は水素吸放出に伴う材料劣化の一要因であるが、ナノ粒子においても発生していることが推測される。



図III.2.4-(12) 水素化bcc（上）およびfcc（下）ナノ粒子の構造変化。  
粒径は左から1,2,4,6,8 nm。

【水素貯蔵量の粒径依存性】 図 III.2.4-(13)に fcc 金属ナノ粒子における水素吸蔵量 (H/M) の粒径依存性およびエネルギー・パラメータ依存性を示す。全ての  $\epsilon$  値において粒径の増加に伴い水素貯蔵量は増加した。水素が貯蔵されるサイトは相互作用パラメータによって変化し、M-H 相互作用が弱い場合は殆どが八面体サイト (6 配位 H) に貯蔵されたのに対して、相互作用が強い場合は四面体サイト (4 配位 H) に多く貯蔵された。四面体サイトへの貯蔵が全体の H/M 値を増大させる要因である。

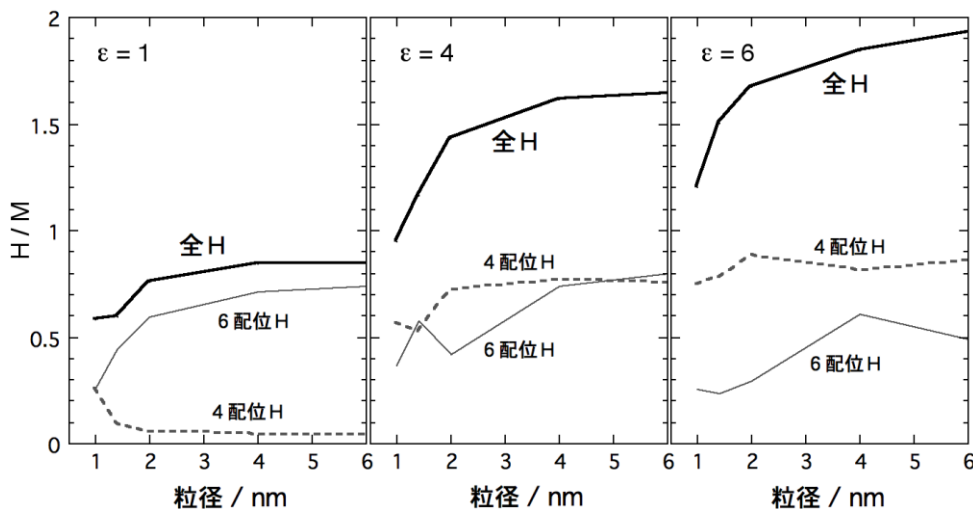


図 III.2.4-(13) 水素吸蔵量 (H/M) の粒径および相互作用パラメータ ( $\epsilon$ ) 依存性

【PCT 曲線の推算】 水素貯蔵材料において PCT 曲線は基礎的かつ重要な特性であり、その予測が可能になれば材料開発への強力な支援となる。図 III.2.4-(14)にシミュレーション・セル内の水素原子数を変えた際の固相中の水素平衡濃度の変化から求めた PCT 曲線を示す。ナノ粒子ではプラトーを伴わない傾いた PCT 曲線が山内らによって実験的に得られているが、今回の計算結果は温度変化、粒径依存性を含めてその特徴を良く再現している。。

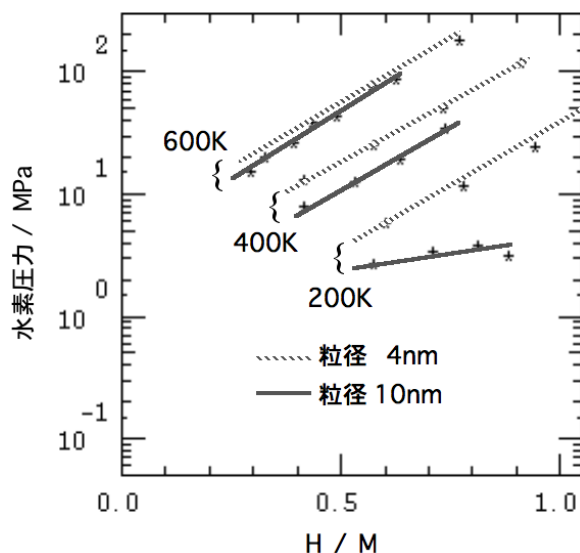


図 III.2.4-(14)  
ナノ粒子の PCT 曲線の推算結果

【結論】 以上のように古典分子動力学法による計算結果は、金属ナノ粒子への水素吸蔵を現象論的に良く説明していると考えられ、ナノ粒子の応用技術開発に向けて現象的な理解を深めるには非常に有効と思われる。現在の方法はモデル計算の要素が強いため、モデル原子間相互作用と現実系との対応付けが必要であるが、既にバナジウム系とアルミニウム系において第一原理計算を用いた M-H 相互作用の定量を行っている。このような相互作用関数の整備を進めることにより、近い将来、定量的予測が可能なシミュレーション技術を確立できると期待される。

<本項目で得られた評価手法と材料設計指針>

- ・古典分子動力学法に基づいた金属ナノ粒子中の水素貯蔵特性、構造変化、PC 等温線の評価手法を確立した。
- ・金属ナノ粒子中の貯蔵水素分布は2つの原子間相互作用パラメータの大小により3種類に分類される。吸蔵量増大には半径パラメータを、表面層から粒子内部への水素拡散促進にはエネルギー・パラメータを下げる方向での制御が必要である。

### (3) 新規カーボン材料 ZTC の水素貯蔵メカニズム

(研究開発項目 4-2-5)

4.1 (1) に記載した



### 2.4.3 水素貯蔵材料の構造安定性に関する分子動力的研究

(独) 物質・材料研究機構

金属系水素貯蔵材料について、貯蔵メカニズムを解明し、高性能貯蔵材の開発指針を得ることを目的として原子論的基礎研究を行った。水素吸蔵特性を直接表現するのが、水素圧力(P)-組成(C)-温度(T)の関係を表すPCT曲線であり、その基本になるのが構成相の構造安定性である。V及びAB<sub>5</sub> (A=希土類)系について、水素吸蔵特性を支配する重要な因子である構造安定性について第一原理計算に基づく解析を行った。

第一原理法とフォノン解析に基づく構造安定性：

バナジウムVは純金属中、唯一つ室温、大気圧付近での水素の吸蔵、排出が可能な元素であるV系合金は、Vを主成分とする水素吸蔵合金で、3.0mass%近い水素吸蔵量を持っている。一方、水素貯蔵原理に関しては解明されていない点がある。そこで、これらV系合金の貯蔵材料の基礎である、バナジウム単体-水素系(V-H)の第一原理シミュレーション解析を行った。

V-H系では、圧力組成等温線(PCT)曲線に、2段階のプラトー圧が現れる。このプラトーはαからβ、βからγ相への相変態を伴う2相共存状態によって説明されている(図III.2.4-(15)参照)。大気圧付近、室温付近で水素の吸、放出を可能とするプラトーはβ-γ間における2相共存状態において実現されている。水素濃度VH付近において、安定構造としてβ相が安定に存在することが、2段階プラトーの存在に必要である。また、水素占有サイトはβ相でのみ八面体サイトを占有し、α、γ相では四面体サイトを占有する。何故β相のみ八面体サイトを占有するのか、これまで明確にされていない。そこで、特にこのβ相の構造相安定性について検討した。

図III.2.4-(16)に示すように、零点振動と格子振動(フォノン)の効果을考慮することにより、BCT構造の八面体サイ

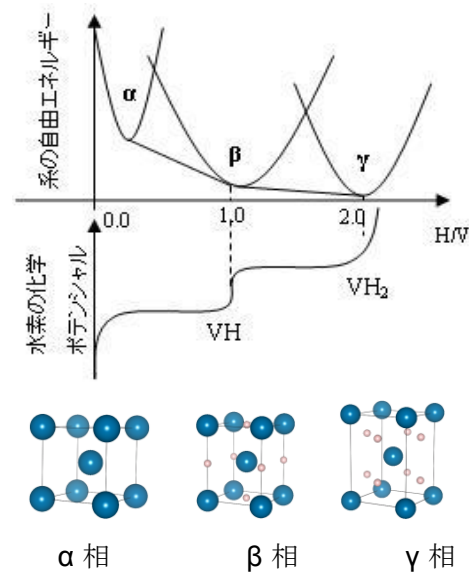


図 III.2.4-(15) V-H系の水素濃度と相変態、水素の化学ポテンシャルの概略図

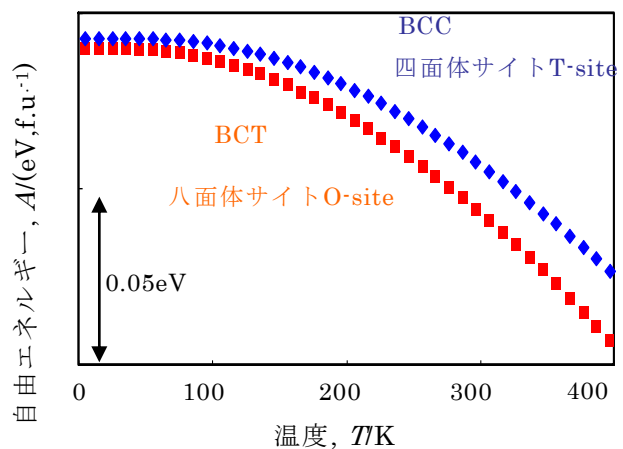


図 III.2.4-(16) 振動効果寄与と構造安定性

トが最安定となり、水素濃度が VH 付近の  $\beta$  相の安定性を再現することが出来た。一方、振動効果を考慮しない場合、BCC 構造の四面体サイトが最安定となり、実験結果を説明できないことが分かった[1]。つまり、水素が八面体サイトを占有する場合の方が四面体サイトを占有する場合に比べ振動のエネルギーが小さいことが、化学組成が VH 付近である  $\beta$  相の安定性を支配していると結論された。

統計熱力学による水素貯蔵量の予測：

本プロジェクトの目的の一つとして、水素貯蔵量を制御している原子論的因子の解明およびその知見を基にした貯蔵量増大に対する基礎的知見を得ることが挙げられる。水素吸蔵特性を直接現す量として、水素圧力(P)-組成(C)-温度(T)の関係を表す PCT 曲線があり、このプラトー領域の広さと温度範囲によって水素貯蔵量を知ることができる。図 III.2.4-(17) にその概念図を示す。この PCT 曲線をマクロな統計熱力学モデルを用いて再現することを試みた。まずは統計熱力学を基礎においた現象論的 PCT 曲線のモデルを構築し、パラメータフィッティングにより実験の PCT 曲線を再現することを目指した。

水素-金属間の相互作用をフェルミ-ディラック統計に従うものと仮定し、次式より水素貯蔵量を計算した[2]。

$$N = \hat{a}_s n_s^{\max} \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{1}{2} a^0(H_2) + b(e_s^0 + gN)\right] \sqrt{\frac{p(H_2)}{p^0}}} \quad (1)$$

ここで  $N$  は  $\text{LaNi}_5$  単位格子当たりの水素原子数、 $p(\text{H}_2)$  は水素ガスの圧力を意味する。また、 $\alpha^0$ ,  $\epsilon_s^0$ ,  $g$ ,  $p^0$  は、それぞれ、水素ガスの標準圧力での化学ポテンシャル、水素の占有するサイトエネルギー（但し、水素量ゼロに対する外挿値）、水素貯蔵によるエネルギー低下を決めるパラメータ、水素ガスの標準圧力を意味する。上式は、水素ガスと金属中の水素の化学ポテンシャルが等しいとする条件のもとに導出された。PCT 曲線は

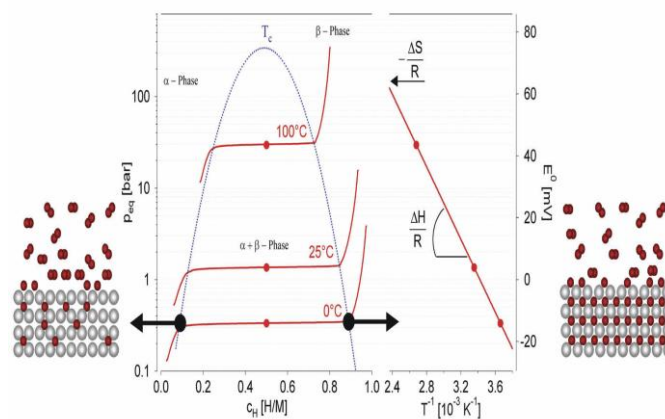


図 III.2.4-(17) 圧力組成等温線の概念図。固溶体相 ( $\alpha$  相、左図) と水素化物相 ( $\beta$  相、右図) と 2 相共存域の存在を示す。共存域はプラトー直線で表わされる[3]

水素貯蔵によるエネルギー低下を決めるパラメータ、水素ガスの標準圧力を意味する。上式は、水素ガスと金属中の水素の化学ポテンシャルが等しいとする条件のもとに導出された。PCT 曲線は

P(H<sub>2</sub>)とNとの関係を示したものであり、上式を解くことでPCT曲線を求めることができる。ここで、従来のモデルではフィッティングパラメータとしていた水素ガスのケミカルポテンシャル、 $\alpha^0 = \mu^0_{H_2}$ 、を理想気体の状態方程式から求めた。

$$\begin{aligned} \mu_{H_2}^0 = & -kT \ln \left( \frac{Ve}{\Lambda^3 N} \right) - kT \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_r} \right) \\ & + kT \left[ \frac{\Theta_v}{2T} + \ln(1 - e^{-\Theta_v/T}) \right] - kT \left[ \ln \omega_{el} + \frac{D_e}{kT} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ 、 $\Theta_r = h/8\pi^2 Ik$ 、 $\Theta_v = h\nu/k$ 、 $D_e = -\varepsilon_{el}$ 、NはH<sub>2</sub>分子数、hはプランク定数、mは水素分子の質量、Iは慣性モーメント、 $\sigma$ は対称数、 $\nu$ は振動数、 $\omega_{el}$ は基底電子状態の縮退度、 $\varepsilon_{el}$ は基底状態のエネルギーを表す。

RNi<sub>5</sub>(R=La, Pr, Nd)化合物は六方晶の対称性を有し、吸蔵された水素の占有位置としては、八面体格子間サイトの3fと四面体格子間サイトの12n、6m、12o、4hの5種類がよく知られている。各サイトの最大占有可能水素数（(1)式中の $n_s^{max}$ ）は、3f及び12nの合計で3（RNi<sub>5</sub>H<sub>n</sub>表示）

、6m、12o、4hの各サイトについては、それぞれ2, 1, 1である。

このモデルを基にLaNi<sub>5</sub>H<sub>N</sub>、PrNi<sub>5</sub>H<sub>N</sub>、及びNdNi<sub>5</sub>H<sub>N</sub>の各化合物について、最も低い測定温度における実験値を再現するためのパラメータの最適化計算を行った結果を表1に示す。

それぞれの化合物について、表2に示した同一のパラメータを用いて、他の温度についても計算した結果、図III.2.4-(18)に示すように極めてよく再現できることがわかった。つまり、サイトエネルギー及び水素導入による格子膨張に起因するサイトエネルギー変化を表すパラメータ $\gamma$ （式(1)参照）は定数であり、水素吸蔵に関する温度依存性は水素の化学ポテンシャル項のみに由来することを示しており、一温度で測定してパラメータの最適化を図れば、他の温度でのP-C-T曲線を予測することが可能である。この結果は、第一原理計算などで上記の各定数パラメータを決定することで任意の合金系に対するP-C-T曲線の予測が可能な

表2 各合金の表示温度における P-C-T 曲線を再現するための、水素無添加 (N= 0) の場合のサイトエネルギー及び格子膨張によるサイトエネルギー変化係数の最適値。

	<i>LaNi<sub>5</sub></i>	<i>PrNi<sub>5</sub></i>	<i>NdNi<sub>5</sub></i>
<i>T</i> (K)	298	273	248
$\varepsilon_0^0$ (kJ/mole)	-8.383	-6.686	-6.340
$\varepsilon_1^0$	1.231	4.923	5.827
$\varepsilon_2^0$	1.232	-0.786	-0.600
$\varepsilon_3^0$	11.067	9.162	10.655
$\gamma$	-3.357	-2.923	-2.848

ことを示唆している。

正のサイトエネルギーは、 $N=0$ では占有サイトとして不利であり、水素濃度が高くなり、格子膨張によりサイトエネルギー、 $(\epsilon_s^0 + \gamma N)$ 、が負の値になって初めて水素占有サイトとして有効になることを示している。LaNi<sub>5</sub>の場合、水素はまず3fと12nの両サイト(ともに $\epsilon_0^0$ )を $N=3$ まで占有する。6m及び12oの両サイトは、正のサイトエネルギー(6mは $\epsilon_1^0$ 、12oは $\epsilon_2^0$ )であるが、絶対値は小さいため、大きな圧力増加無しに $N=3+2+1=6$ までの水素量増加できるため幅の広いプラトー領域が現れると考えられる。一方、PrNi<sub>5</sub>及びNdNi<sub>5</sub>では、12oサイトまでは大きな圧力増加なしに水素量 $N=3+1=4$ まで占有するが、次の6mサイトのエネルギーが高いため、2段目のプラトーが生じると考えられる。

これらのサイトエネルギー、及び格子膨張に起因するサイトエネルギー変化を表すパラメータ $\gamma$ がプラトーの高さや水素濃度範囲を決定することから、この $\gamma$ を合金元素の添加等でコントロールできれば、プラトー領域を広げるための指針が得られると期待される。

以上、RNi<sub>5</sub>(R=La, Pr, Nd)化合物系では、一化合物系につき一温度でP-C-T曲線を実測すれば他の任意の温度におけるP-C-T曲線を予測可能な計算手法を確立することができた。これ自体が、研究開発の効率化に貢献するものであるが、サイトエネルギー及び格子膨張に伴うサイトエネルギー変化を示す係数は本来第一原理計算から求めることが可能であり、今後の進

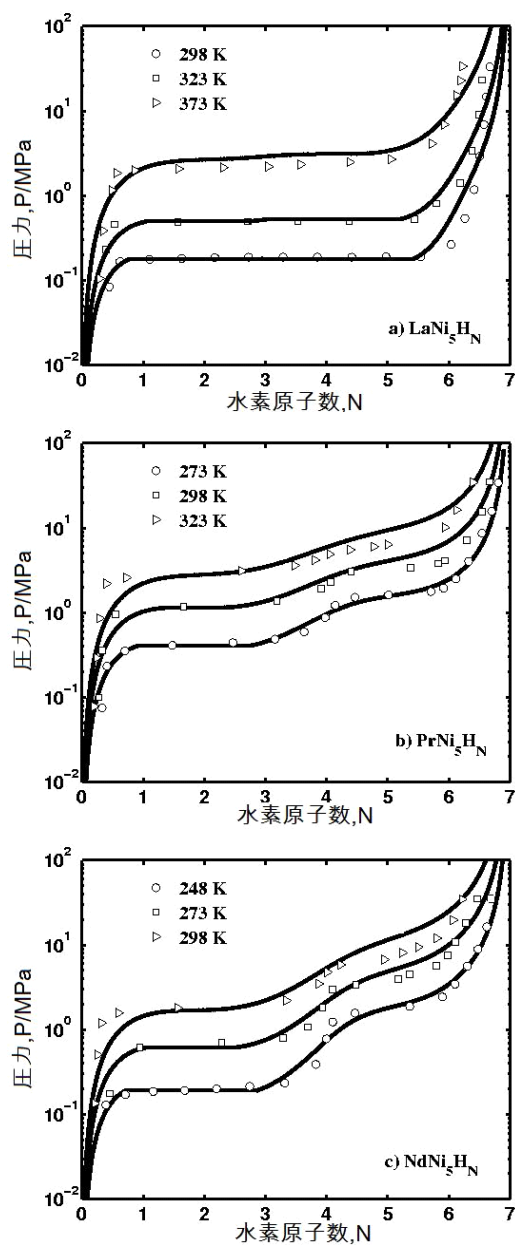


図 III.2.4-(18) PCT 曲線の統計熱力学モデルによる再現。横軸は単位胞での水素原子数,  $N$ 。縦軸は水素ガスの圧力,  $P$ 。a) LaNi<sub>5</sub>H<sub>N</sub>, b) PrNi<sub>5</sub>H<sub>N</sub>, c) NdNi<sub>5</sub>H<sub>N</sub>。

展により計算のみで水素吸蔵特性を予測し、材料設計を行うことで研究開発の著しい効率化を図る道を開いたといえる。[4]。

参考文献

- [1] Y. Tanaka, M. Katagiri, H. Onodera and H. Ogawa, *Int. J. Nanosci.* 8 (2009) 345.
- [2] H. Senoh, N. Takeichi, K. Yasuda and T. Kiyobayashi, *J. Alloys and Compd*, 470 (2009) 360.
- [3] A. Zuttel, *Materials Today*, 6 (2003), p24.
- [4] V. Tserolas, M. Katagiri, H. Onodera, H. Ogawa, *Inter. J. of Nanoscience*, 8, (2009), 409.

## 2.4.4 新規水素貯蔵材料のシミュレーション探索研究

東北大学 金属材料研究所

### 研究開発・研究内容

東北大学・金属材料研究所は「新規水素貯蔵材料のシミュレーション探索研究」の一環として、第一原理計算を主な計算手法として新規水素貯蔵材料の探索と評価を行った。

クラスレートハイドレート（包接水和物）はゲストと呼ばれる原子、分子をケージ状に取り囲む水分子のネットワーク構造を持っている（図 III.2.4-(19) 参照）。水素ハイドレートの主成分は水分子のみであり、環境負荷、資源の偏在化の問題もなく、新しい水素貯蔵材料としての利用可能性が指摘されているが、水素ハイドレート構造が高压、低温の条件下でのみ形成される欠点がある。本事業では、この形成圧力を下げ、温度を上げる添加剤（ヘルプガス）の探索を行った。材料中の水素量とハイドレート相が存在できる温度・圧力領域を示す相図を描き、ヘルプガスの有効性を示した。

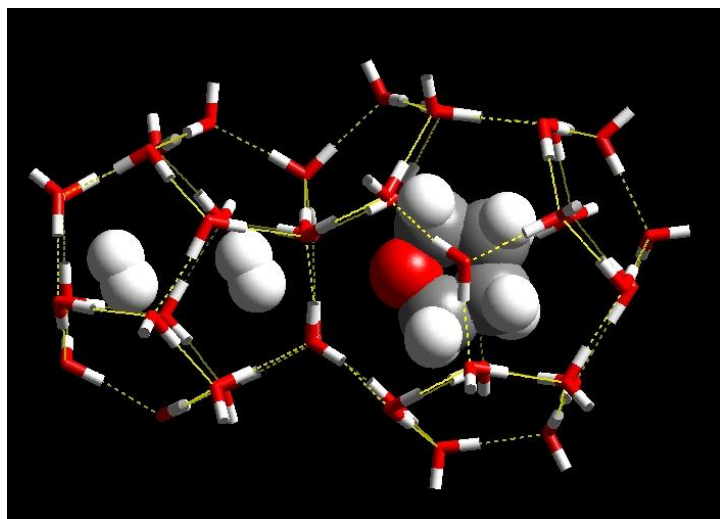


図 III.2.4-(19) ハイドレート構造 CS-II の大きいケージにテトラヒドロフラン分子を、小さいケージに 2 個の水素分子を取り込んだハイドレート構造の一部

水素ハイドレートを水素貯蔵材料として利用するためには、異なるハイドレート結晶構造ごとに安定に存在できる圧力、温度領域の情報は重要である。しかし、実験・測定による研究、多成分系クラスレートハイドレートの相図作成は大変難しく、貯蔵媒体中のゲスト成分に関する重要な情報を見落としてしまう危険性がある。本事業では、理論計算によりハイドレート構造をベースにした水素貯蔵材料の実用化に必要な情報を得ることを目的として、第一原理計算と格子力学計算を組み合わせた計算手法に基づく相図作成方法を提案し、アルゴン、メタン、キセノンのハイドレートの実験データとの比較から、計算方法の妥当性を確認した。この手法を用いて水素分子+第2ゲスト分子（候補となるヘルプガス）を貯蔵したハイドレートの相図を作成し、水素ハイドレートの形成圧力を劇的に下げることができる添加剤（ヘルプガス）を探索した。図 III.2.4-(20)

に水素+プロパン2成分系のCS-IIハイドレート構造を示す。図 III.2.4-(21) にこの水素+プロパン系ガスハイドレートにおけるプロパン濃度の化学ポテンシャルへの影響を示す。図 III.2.4-(21) では 260K の温度条件下の氷の化学ポテンシャルとハイドレート構造の化学ポテンシャルを比較し、ハイドレート構造の方が安定になる圧力を表している。プロパンを全く含まない系では 1100 気圧必要であった形成圧力が 5% のプロパンを導入することにより 50 気圧にまで低下することが明らかになった。図 III.2.4-(22) は各種プロパン量におけるハイドレート構造が形成される圧力、温度条件を示している。各温度においても 5% プロパンにより形成圧力が低下することが示された。

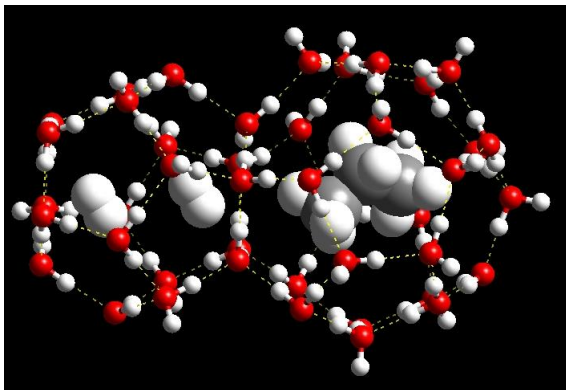


図 III.2.4-(20) 水素+プロパン2成分系のCS-IIハイドレート構造、大小2種類のケージを示す。大きいケージにプロパン分子、小さいケージに2個の水素分子を含む。

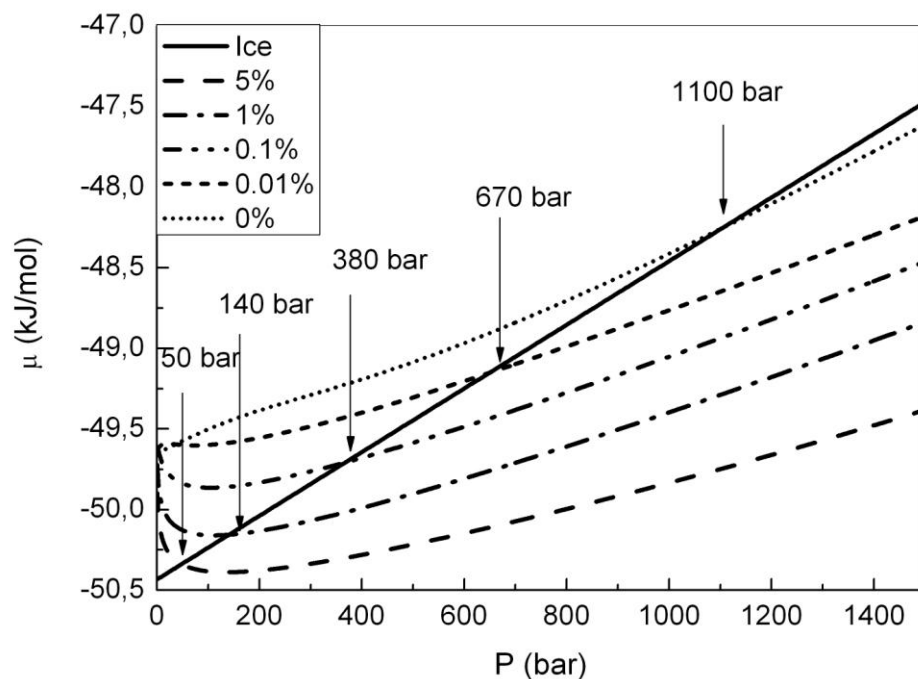




図 III.2.4-(21) 260K における 0% から 5% プロパンを含む水素+プロパン系ガス水素ハイドレートの各圧力条件下での化学ポテンシャルを示す。プロパンを 5% 含むことにより 50 気圧以上の圧力で水素ハイドレートは氷の化学ポテンシャルよりも小さい値を示す。

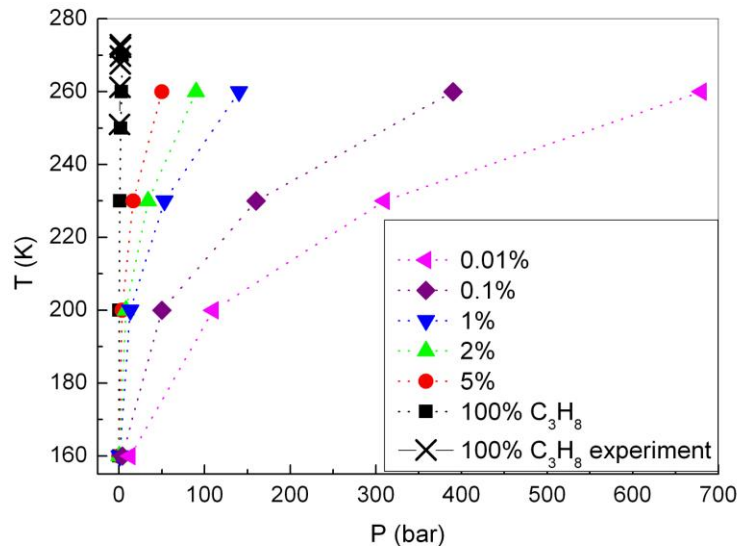


図 III.2.4-(22) 第 2 成分としてプロパンを 5% 入れた水素ハイドレートは形成圧力を下げることが可能であることが示された。×は実験結果（文献[2]）を示す。

実験報告がある水素ハイドレート結晶構造 CS-II 以外に関しても、水素ハイドレート形成と貯蔵材料としての可能性について、化学ポテンシャルと相図に基づいて議論した。さらに、水素ハイドレートをより常温、常圧でも形成可能にする微量のヘルプガス（水素ハイドレート相安定化促進剤）の探索を行い、構造安定性と吸放出温度を向上させるヘルプガス種（プロパン分子）を明らかにした。例えば、水素+メタン 2 成分系 sH 水素ハイドレート構造では、ガス相に 75%メタンを含む条件では、400bar, 200K の環境下で sH 水素ハイドレート構造は安定化することを明らかにした。

第一原理計算による電荷密度の解析から、材料中に電荷の偏りを創ることで、水素吸蔵量増加、温度特性制御が可能であることを明らかにした。これらの結果はゲストとホスト間の相互作用が本質的要素であり、水素ハイドレートの相図計算では正確に見積もるべき物性値であることを示している。また、水素ハイドレート内の水素分子間の距離は固体水素よりも短いという結果が得られた。この傾向は文献[1]とも一致している。THF 分子などのヘルプガス（促進剤）による安定性向上のメカニズムはヘルプガスと水分子との相互作用が水素分子と水分子間のものよりも強いこと、さらに、水素分子と水分子の相互作用が小さくなることをシミュレーションにより明らかにした。

有機材料を用いた水素貯蔵材料には多くの有望な候補材料がある。本事業では、異種

元素から生まれる電荷の偏りを吸着エネルギー制御に利用する手法を探るため、第一原理計算を用いて、BN 材料、有機金属構造体 Metal Organic Framework (MOF)、カーボンナノホーン、グラフェンシート、BN シート、ハイドレート等の水素吸着サイトおよび水素貯蔵能を調べた。多くの材料でアルカリ金属元素をドーピングすることにより水素貯蔵能が向上することが知られている。B<sub>36</sub>N<sub>36</sub> フラーレンではリチウム、ナトリウム、カリウムを 6 個吸着させることができ、この系の水素吸着エネルギーへの影響を算定した。これらの系において、アルカリ金属元素のドーピング前後での電荷密度の増減から、水素吸着メカニズムを探った。同様の計算を、リチウムをドーピングした MOF、カーボンナノホーンの系において行い、水素分子の吸着エネルギー、水素分子が材料から離脱する温度を求めた。さらに、AlLi ナノクラスターのようにリチウムを含む合金クラスターとそれが繋がったナノ細線の吸着エネルギーを求め、高い質量比の可能性を示した。さらに、グラフェンシート、BN シートをリチウムで修飾した系、水素ハイドレートの計算結果についても検討し、これらの電荷密度変化の計算結果から吸着エネルギーに影響する要因について議論した。

水素原子の形で水素を貯蔵する材料に関しては、BN シート、グラフェンシートを主な調査対象として、水素原子の材料上の吸着サイト、吸着水素原子の STM 像のシミュレーションによる再現などを行った。

#### 全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料の開発

TOMBO (TOhoku Mixed-Basis Orbitals *ab-initio* program) は、「全電子混合基底法」に基づいた第一原理計算プログラムであり、理論の構築からコード化までを一貫して東北大学で行っている [3-5]。全電子混合基底法とは、原子に局在した原子軌道関数 (AO) と空間的に一様に広がる平面波 (PW) で一電子波動関数を記述し、内殻電子から価電子までの全電子状態を記述することが可能である。混合基底であるため、比較的少ない平面波で電子状態を記述することができる効率的な計算手法である。図 III.2.4-(23) に、TOMBO における一電子波動関数の記述のモデルを示す。

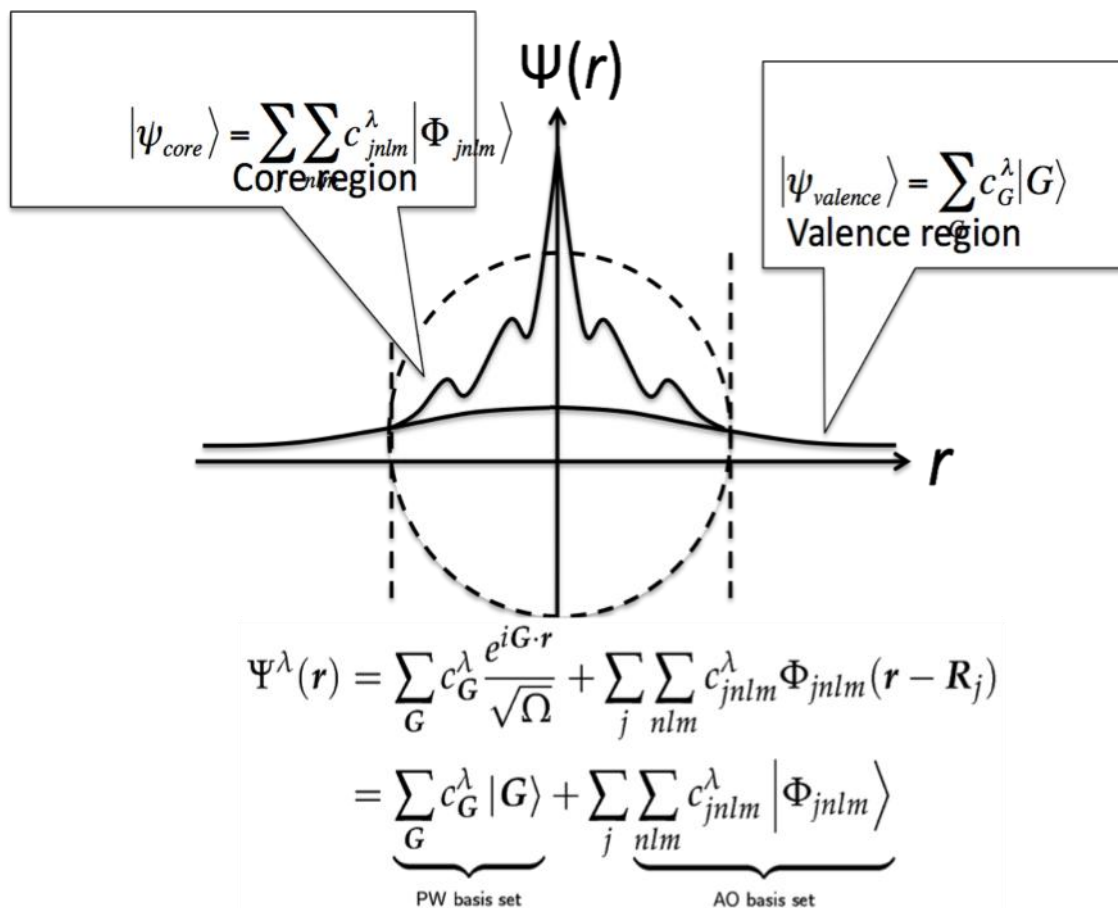


図 III.2.4-(23) TOMBO における一電子波動関数の記述

混合基底を導入することにより、TOMBO は、特に軽元素や 3d 遷移金属原子から構成される大規模系においてその威力を発揮する。例として図 III.2.4-(24) に、メタンの構造緩和に対する PW のカットオフエネルギー依存性を示す。図 (a) (b) は各々、C-H 間のボンド長、系のトータルエネルギーの PW カットオフエネルギーとの関係である。計算を行う際に、炭素の AO を 1s のみ(○)、1s および 2s(□)、1s、2s、2p について導入した場合を示した。これらの図から明らかかなように、AO として 1s、2s、2p について導入することにより平面波を小さくすることができる。水素を含む系についても、高々 300eV のカットオフエネルギーで収束させることが可能であり、標準的な平面波基底のプログラム (500-600eV) と比較しても計算時間を軽減させることが可能であることが分かる [6]。

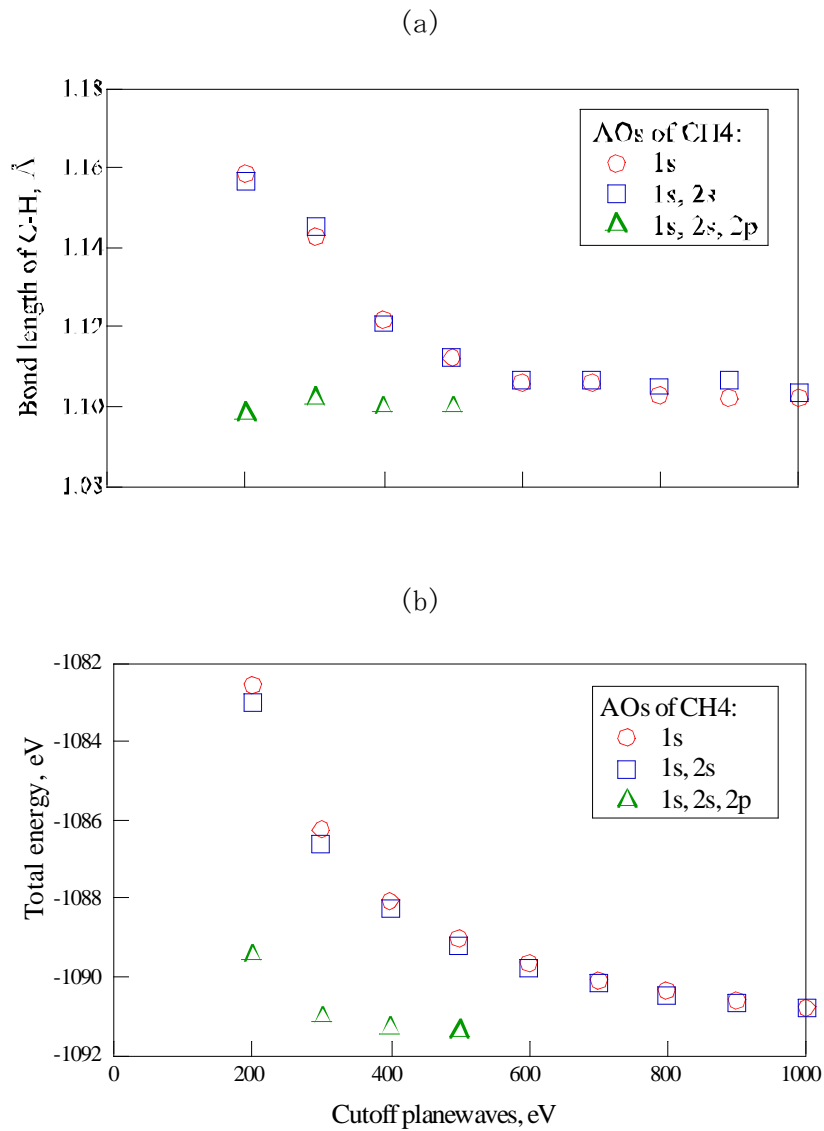


図 III.2.4-(24) TOMBO による構造緩和のカットオフエネルギー依存性

TOMBO を用いた水素貯蔵材料開発の一例として、水素貯蔵材料の候補であるカリックスアレーンの構造緩和を示す。図 III.2.4-(25) に示すように、カリックスアレーンは全体としてカップ型の構造を有している。カリックスアレーンにドーパントとして Li を導入することにより、水素分子を包接可能であることが、TOMBO を含むこれまでの理論計算により明らかにされた [7]。

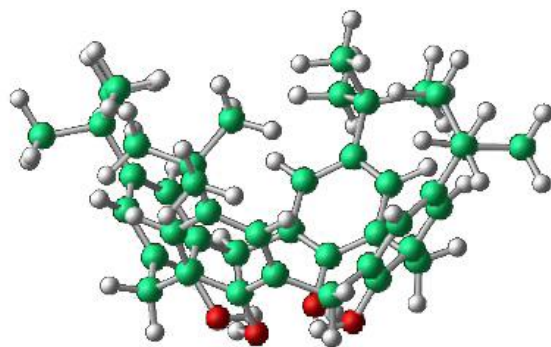


図 III.2.4-(25) TOMBO で得られた水素貯蔵材料カリックスアレーンの構造

また、TOMBO に時間依存密度半関数理論 (Time Dependent Density Functional Theory, TDDFT) を機能追加することで、励起状態を考慮した分子動力学シミュレーションを実行した。本手法によりこれまでにリチウムダイマーあるいはフッ素分子と水素分子の反応のシミュレーションを行った実績がある [8-11]。本研究の一例として、スピルオーバープロセスの初期段階である、担持金属上における水素分子の原子状水素への動的機構解明について示す。

第一原理計算による水素のスピルオーバーの研究は、これまでも多数行われている。しかし、これらの研究対象は解離した原子状水素の最終的な安定吸着位置などに対するものが多く、それらの全てが基底状態による静的な研究のみである [12-16]。本プログラムを用いる事により初めて、水素分子の解離現象における担持金属の効果を明らかにすることができた [17]。

本研究では、我々の研究グループでこれまでに明らかにした、ニッケルクラスターに水素をドーピングした際の安定構造に対する第一原理計算の結果 [18] を踏まえ、最も簡単且つ重要な系として、ニッケルダイマーを担持金属クラスターとして導入し、水素分子の解離過程のシミュレーションを行った。その際、初期条件として、ニッケルダイマーと水素分子が互いに 90 度の角度で配置する系を導入し、(1) 基底状態と (2) HOMO の電子を LUMO へ一電子励起した場合を比較した。

はじめに基底状態のシミュレーションにより、水素分子はニッケルダイマー上で振動するのみであることが確認された。一方、一電子励起の場合は、水素分子がニッケルダイマー上へ近づきながら原子状水素へと解離してゆくことが分かった (図 III.2.4-(26))。

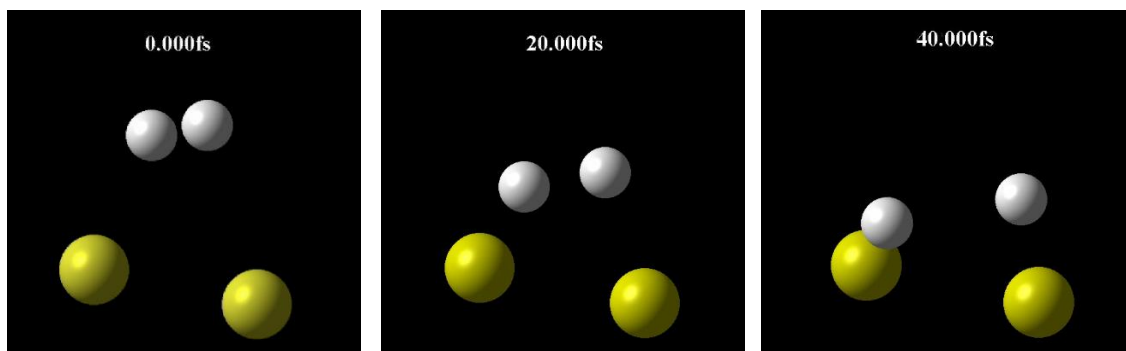


図 III.2.4-(26) 一電子励起状態における、ニッケルダイマー(黄色)における水素分子(白色)の解離過程。左から 0fs、20fs、40fs におけるスナップショット。

図 III.2.4-(27) は、一電子励起の場合について、各エネルギー軌道の期待値の時間変化と、30-32 番目のエネルギー軌道についての波動関数を示した図である。本研究での一電子励起は、アップスピンの HOMO(最高被占有軌道, Highest Occupied Molecular Orbital)を占める電子が LUMO(最低空軌道, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)へ励起された状態を初期状態として用いたものである。本系では HOMO は 30 番目の軌道、LUMO は 31 番目の軌道に対応している。

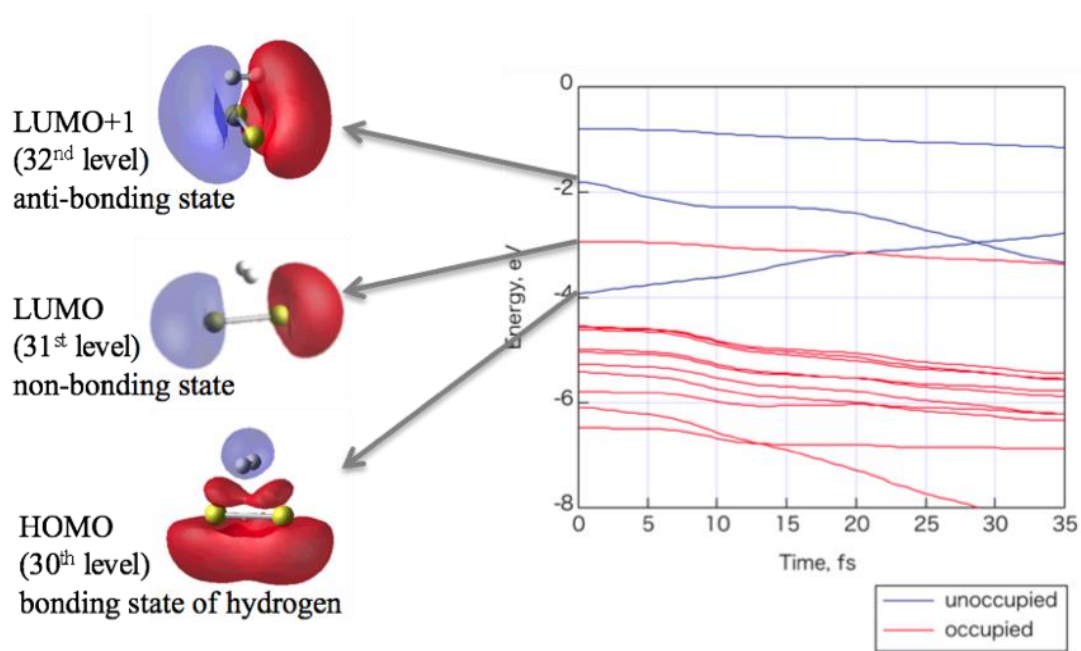


図 III.2.4-(27) エネルギー期待値の時間発展と、30-32 番目のレベルの波動関数

図 III.2.4-(27)のうち右図は、赤線が被占有軌道、青線が空軌道を示しているが、シミュレーション開始後、約 20fs で 30 番目と 31 番目の軌道が交差し、電子が高い軌道 (originally LUMO) から低い軌道 (originally HOMO) へと移行することが分かる。この際に水素分子が解離し原子状水素となる。

また、波動関数の図は、青と赤の領域で符号が異なり、水素周囲の波動関数から、HOMO はボンディング状態、LUMO はノンボンディング状態、LUMO+1 番目のレベルはアンチボンディング状態であることが分かる。ニッケルダイマーを導入することで、水素をアンチボンディング状態まで励起させることなく、ノンボンディング状態への励起で水素分子が解離することが明らかになった。

今後は、クラスターの元素種、サイズ等を系統的に変化させることで、これらの担持金属クラスターの効果を調べる予定である。さらに、本系に水素貯蔵材料を追加し長時間側のシミュレーションを行うことで、最終年度は解離した原子状水素の振る舞いを調べている。本研究に示すように、TOMBO により、軽元素から構成される新規水素貯蔵材料の大規模シミュレーションに展開することが可能である。

参考文献：

- [1] Konstantin A. Lokshin, Yusheng Zhao, Duanwei He, Wendy L. Mao, Ho-Kwang Mao, Russell J. Hemley, Maxim V. Lobanov, Martha Greenblatt, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 125503 (2004).
- [2] K. Yasuda and R. Ohmura, *J. Chem. Eng. Data* **53**, 2182 (2008).
- [3] T. Ohtsuki, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe, Y. Maruyama, and K. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 967 (1998).
- [4] K. Ohno, K. Esfarjani, and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science: From ab initio to Monte Carlo Methods*, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 129 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999), 42-46.
- [5] M. S. Bahramy, M.H.F. Sluiter, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev.* **B73**, 045111 (2006).
- [6] 佐原亮二, 水関博志, 川添良幸, ナノ学会会報第 9 巻, 45(2011).
- [7] N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Computational Materials Science* **49**, S263 (2010).
- [8] T. Sawada, J. Wu, Y. Kawazoe, and K. Ohno, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **29**, 3727 (2004).
- [9] T. Sawada, Y. Kawazoe, and K. Ohno, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **5**, 689 (2004).
- [10] T. Sawada and K. Ohno, *Chem. Phys. Lett.* **405**, 234 (2005).
- [11] Y. Kodama and K. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 034101 (2010).
- [12] Y. Li, F. H. Yang, and R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 3405 (2007).
- [13] Galina P. Petrova, Georgi N. Vayssilov, and Notker RÅNosch, *J. Phys. Chem. C* **111**, 14484 (2007).
- [14] L. Chen, A. C. Cooper, G. P. Pez, and H. Cheng, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18995 (2007).



- [15] Xianwei Sha, M. Todd Knippenberg, Alan C. Cooper, Guido P. Pez, and Hansong Cheng, *J. Phys. Chem. C* **112**, 17465 (2008).
- [16] George M. Psofogiannakis and G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14908 (2009).
- [17] R. Sahara, H. Mizuseki, Marcel H. F. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe, under review.
- [18] N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19676 (2008).

## 2.4.5 水素貯蔵物質の電子状態と動的挙動解析

広島大学

### ⑤-1.水素貯蔵物質の電子状態と構造安定性の解明

#### ・研究の目的と概要

本項目では、遷移金属系水素貯蔵材料に関わる基本物質に関して、第一原理手法により電子状態を調べ、物質設計指針を構築することを目的としている。

平成 22 年度は、 $\text{FeH}_x$ 、 $\text{CoH}_x$ 、 $\text{NiH}_x$  などの遷移金属水素化物系について、その電子状態、結合状態、構造安定性、相安定性を第一原理手法に基づき解析した。平成 23 年度は、これらの遷移金属水素化物系に対して高圧下での水素の安定性や物性の変化を調べ、新規水素貯蔵物質の可能性を探索した。

プロジェクトを通して、広島大学の石松直樹氏（「研究開発項目：水素と材料の相互作用の実験的解明」）とは遷移金属水素化物の電子状態と磁性に関して数多くの議論を重ねている。また、計算科学グループ（特に大阪大学グループ）との議論も有効であった。

#### ・遷移金属水素化物の電子状態：一般的性質

遷移金属水素化物では遷移金属の spd 軌道と水素の 1s 軌道との混成により、水素原子あたりほぼ一つ分の電子が d バンドを余分に埋めた電子状態が実現される。図 III.2.4-(28) に面心立方 (fcc) 構造の Ni と NaCl 構造の NiH の計算された状態密度を示す。水素を含まない純粋な Ni の場合には、ほぼ  $s^1d^9$  の電子配置が実現され状態密度の高いところにフェルミ準位が位置し、Stoner 条件を満たすことから強磁性状態が安定化されている。一方、NiH では Ni-spd 軌道と H-1s 軌道の混成によりその結合状態が低エネルギー領域に現れ、またその反結合状態がエネルギー的に高い位置にくるため、結果的に見かけ上状態密度の高い d バンドがほぼ一つ分多く占有された状況が起こる。また、遷移金属間距離が広がることに起因して近隣 d 軌道間の飛び移り積分が小さくなり d バンド幅が狭くなる。これらは、NiH では Stoner 条件を満たさないことから強磁性とはならず、それ以外の水素化物では磁気秩序の安定性に優位に働くことになる。一般に、遷移金属の構造と磁性は d 電子数に強く依存していることがよく知られており、その変化を系統的に調べるため、本研究では遷移金属水素化物の中で FeH、CoH、NiH を取り上げ、その電子状態と構造安定性を第一原理計算に基づき解析した。

#### ・Fe 水素化物の電子状態

体心立方 (bcc) 構造の強磁性 Fe は水素高圧下で二重六方最密 (dhcp) 構造の強磁性 FeH に転移する。dhcp 構造では Fe に 2 種類の結晶学的原子位置 (2a、2c サイト) が存在し、水素原子位置が微妙に理想位置より変位を起こすことにより、2 種類の Fe の電子状態に差異が生じ、磁性 (スピン磁気モーメント、内部磁場) に変化をもたらすことを明らかにした。図 III.2.4-(29) は水素位置座標の関数として計算された水素原子に働く力、Fe の 2a 及び 2c サイトにおけるスピン磁気モーメント及び内部磁場を示す。実験的に得られている水素位置は  $z(\text{H})=0.882$  であり、計算の与える平衡位置  $z(\text{H})=0.880$  はこれ

をよく再現している。また、理想的な水素位置  $z(\text{H})=0.875$  では Fe の 2a 及び 2c サイトのスピนมーメントや内部磁場に大きな違いはないが、平衡位置ではサイトによる違いに導いていることが明らかとなった。内部磁場のサイトによる差異はメスバウアー実験とつじつまが合う。

FeH に圧力をかけると室温において約 30GPa で強磁性が消失することがメスバウアー実験及び磁気円二色性実験より報告されている。ここでは、格子定数を変化させた第一原理計算に基づき状態方程式を求めることから強磁性消失の圧力を理論的に求め 48GPa を得た。計算結果は絶対零度での転移圧力に対応し、実験結果より大きな値となることは定性的に合理的である。bcc Fe では 14GPa で強磁性が消失することが知られており水素化により強磁性の安定領域が広がったことが明らかになった。

#### ・Co 水素化物の電子状態

六方最密 (hcp) 構造の強磁性 Co は、水素圧下でその格子間位置に水素が順に入りいくつかの組成中間相を経て fcc 基の CoH に至る。CoH<sub>x</sub> に対しては、hcp Co を出発点とし H 原子層を八面体位置に順次挿入した  $x=0, 1/4, 1/3, 1/2, 1$  の 5 つの構造と fcc Co および CoH を考慮して第一原理計算を行った。hcp 基の CoH<sub>x</sub> では構造の自由度が多く、内部自由度に伴う構造パラメータの最適化を実行した。考慮した全ての構造で強磁性解が安定に存在した。また、水素固溶による磁気モーメントの減少率は hcp CoH<sub>x</sub> では  $0.27\mu_{\text{B}}$ /水素原子であった。さらに  $x=1$  においては hcp 基よりも fcc 基 CoH の方がエネルギー的に安定であることが分かった。

圧力下における相安定性に関して、CoH に対して fcc 基構造と hcp 基構造のエネルギーを比較したところ、常圧から 40GPa までの範囲で fcc 基構造の方が hcp 基構造より安定である結果を得た。これは実験結果と一致する。しかしながら、水素濃度の異なる CoH<sub>x</sub> に対して生成エンタルピーを計算したところ 20GPa までの範囲では水素化物は生成されない結果を得た。これは明らかに実験結果とは矛盾する。現在、水素気体をファンデアワールス気体として扱う補正の効果を取り入れて、安定性を解析しているところである。

#### ・Ni 水素化物の電子状態

NiH<sub>x</sub> に対しては、fcc Ni を出発点とし八面体位置に水素原子を逐次挿入することで  $x=0, 1/4, 1/2, 3/4, 1$  の 5 つの構造を用意した。それぞれの構造で、常磁性解および強磁性解を求め構造パラメータの最適化を行った。水素を固溶させることで磁性は大きく変化し、 $x=1/4$  においてさえも自己無撞着強磁性解を得ることが困難となり固定モーメント法を併用した。水素固溶量を増やすことで体積は単調に増加するが体積弾性率はほとんど変化しない ( $\sim 200\text{GPa}$ ) ことがわかった。Ni あたりの磁気モーメントはおおよそ  $0.8\mu_{\text{B}}$ /水素原子の割合で減少し、 $x=3/4$  では強磁性消失寸前であることがわかった。NiH では強磁性の解は存在しない。これは水素原子の 1s 軌道と Ni の軌道の結合状態が形成された結果、Ni の sp 軌道状態の大部分はフェルミ準位より上の非占有状態に押し出され、見かけ上 d バンドの占有数が増えることに起因する (図 III.2.4-(28) 参照)。NiH における状態密度では、H-Ni 結合・反結合軌道がフェルミ準位をまたいで大きく分裂しており、かなり安定な状態であることが予想される。実際、 $E(\text{Ni})$  を fcc Ni の平衡体積での全エネルギー、 $E(\text{H}_2)$  を孤立水素分子の平衡結合距離での全エネルギー、 $E(\text{NiH}_x)$  を NiH<sub>x</sub> の平衡体積での全エネルギーとして、NiH<sub>x</sub> の生成熱を  $Q(x) = E(\text{NiH}_x)$

–  $E(\text{Ni}) - x E(\text{H}_2)/2$  で定義し計算すると、 $Q(x=1)$ で $-5\text{mRy}$ となった(図 III.2.4-(30) 青線)。これは常圧絶対零度では、考慮した構造のなかで NiH がエネルギー的に最も安定であることを示す。これは常圧で Ni 相が安定である実験結果を説明できない。圧力下での相安定性を調べるため、体積とエネルギーの関係から状態方程式を決定し、エンタルピー  $H=E+pV$  を求めたが、計算されたエンタルピーも同様の傾向を示し、常圧から 6GPa までの範囲では NiH が最も安定であった。

以上の議論に含まれていない重要な効果は、零点振動エネルギーと有限温度に伴う水素気体の運動エネルギー補正の効果である。前者の効果に関して、格子振動及び分子振動を計算し  $Q$  に対して補正を行ったがほとんど効果はなかった。一方、水素気体をファンデアワールス気体として扱うことにより水素分子のエネルギーは大きく補正を受け、常温常圧では Ni 相が安定である結果を得た(図 III.2.4-(30) 赤線)。この議論を加圧条件下に拡張し、生成エンタルピーを圧力の関数として計算すると、約 60MPa で  $x=1$  に対する生成エンタルピーは正から負に転じ NiH へ相転移することを説明することができた。

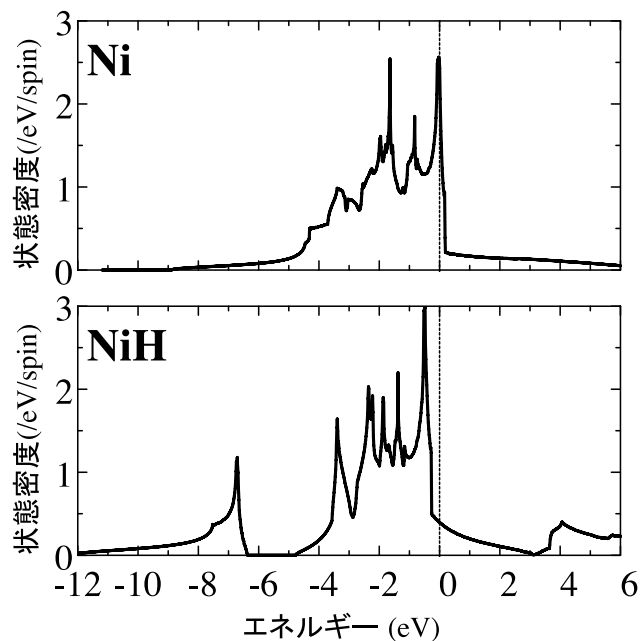


図 III.2.4-(28) fcc 構造の Ni と NaCl 構造の NiH に対して計算された状態密度。それぞれのフェルミ準位をエネルギーの原点に採っている。NiH では Ni-4sp 軌道と H-1s 軌道の結合状態が $-12\text{eV}$ から $-6\text{eV}$ に現れると同時に、Ni の場合と比較して Ni-3d バンドが見かけ上ほぼ 1 つ余分に占有された電子状態が実現される。また、Ni 原子間距離の拡大に伴い d バンド幅が狭くなる様子が見られる。

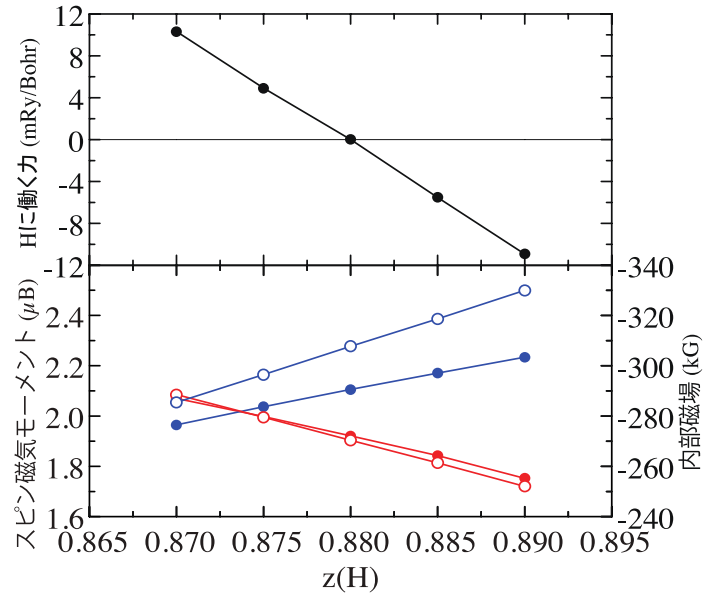


図 III.2.4-(29) dhcp 構造の FeH に対して計算された水素位置座標  $z(H)$  の関数としての水素原子に働く力、Fe の 2a 及び 2c サイトでのスピン磁気モーメントと内部磁場。●は水素原子に働く力を、●及び●はそれぞれ Fe の 2a 及び 2c サイトのスピン磁気モーメントを、○及び○はそれぞれ Fe の 2a 及び 2c サイトの内部磁場を示す。

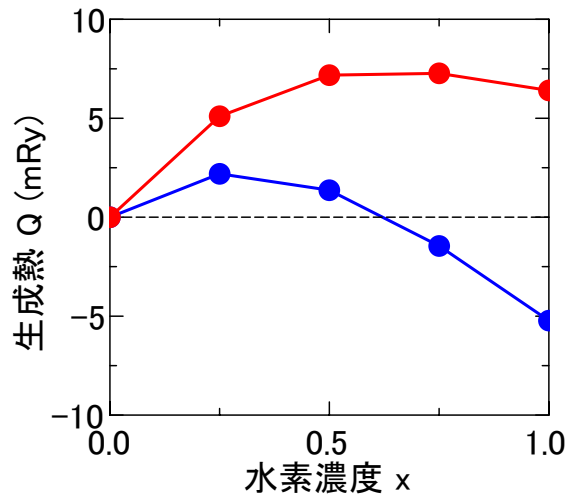


図 III.2.4-(30)  $NiH_x$  に対して計算された生成熱  $Q(x) = E(NiH_x) - E(Ni) - x E(H_2)/2$ 。青は第一原理計算の全エネルギー結果。赤は水素気体に対するファーンデアワールス気体の補正を加えた結果。

## ⑤-2.水素貯蔵物質の動的解析

### ・研究の目的と概要

本研究は、軽元素系水素貯蔵物質の水素吸蔵・放出過程の機構を、第一原理計算により解析し、水素貯蔵物質設計の指針を微視的視点から提示することを目的としている。平成 22 年度は、優れた水素貯蔵物質の候補であるアルカリ金属水素化物・アンモニア系の水素放出過程を第一原理計算により解析した。平成 23 年度は、リチウム・窒素・水素による水素貯蔵系として有望なりチウム水素化物・アンモニア系およびリチウム水素化物・リチウムアミド系に対する触媒作用の微視的機構を解明し、更なる反応率向上の指針を得るために、これらの系に対する塩化チタンの触媒作用を第一原理計算により解析した。

アルカリ金属水素化物 MH とアンモニア NH<sub>3</sub> からの水素放出反応の解析としては、第一原理計算により水素放出反応の再現を試み、そのアルカリ金属 M(=Li, Na, K)依存性を調べることにより、アルカリ金属による反応性の違いとその起源を微視的視点から明らかにした。また、同様にしてリチウム水素化物 Li<sub>n</sub>H<sub>n</sub> クラスタと NH<sub>3</sub> からの水素放出反応の再現も試み、クラスタサイズ n(=1-4)依存性とその起源を微視的視点から明らかにした。

触媒作用の解析としては、LiH・NH<sub>3</sub> 系および LiH・リチウムアミド LiNH<sub>2</sub> 系への触媒として有効な塩化チタン TiCl<sub>3</sub> の触媒作用を調べた。具体的には、これらの系の反応過程において現れる LiH、NH<sub>3</sub>、LiNH<sub>2</sub> と TiCl<sub>3</sub> との相互作用を第一原理計算により解析した。

### ・アルカリ金属水素化物 M<sub>2</sub>H<sub>2</sub> クラスタとアンモニア NH<sub>3</sub> の反応

リチウム金属水素化物 LiH とアンモニア NH<sub>3</sub> による水素貯蔵系 LiH+NH<sub>3</sub>←→LiNH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> は、理論的には 8.1mass%の水素を貯蔵することができる。この系は水素放出反応が発熱反応であり常温で容易に反応が進行し、逆反応も比較的低温低圧で進行する。ただし、LiH と NH<sub>3</sub> の反応率は必ずしも高くない。一方、LiH の Li を他のアルカリ金属に変えることによりこの系の反応率は上昇し、アルカリ金属水素化物 MH と NH<sub>3</sub> の反応率は M=Li, Na, K の順に高くなっていくことが実験的に知られている。第一原理計算の結果、MH と NH<sub>3</sub> の反応のポテンシャルバリアが M=Li, Na, K の順に低くなり、また NH<sub>3</sub> 側の H の正の電荷が M にほとんど依らない一方で MH 側の H の電荷は M=Li, Na, K の順により大きな負の値を取ることが明らかになった。

図 III.2.4-(31) に、M<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub> 系からの水素放出反応におけるポテンシャルエネルギーの M 依存性を示す。ここで水素放出過程は M<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 側の H と NH<sub>3</sub> 側の H 間の距離を縮めることにより見積もられ、M の座標は MH 結晶中における座標で固定した。図の横軸は H-H 間距離で図右側が反応前、左側が反応後である。図より、反応のポテンシャルバリア、すなわち反応過程におけるエネルギーの最大値は M=Li, Na, K の順に低くなり、またエネルギーが最大値を取る H-H 間距離も M=Li, Na, K の順に長距離側にシフトしていることが分かる。これらの結果は、MH と NH<sub>3</sub> の反応が Li, Na, K の順に起こりやすくなることを示し、実験による反応率の M 依存性とコンシステントである。

図 III.2.4-(32) に、反応の過程における M<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 側の H、及び NH<sub>3</sub> 側の H の電荷の H-H 間距離依存性を示す。図より、反応前(図右側)においては、M<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 側の H の電荷が M に依存

し、 $M=Li, Na, K$ の順により大きな負の値を取るのに対し、 $NH_3$ 側のHの電荷は正の値を取りM依存性は小さい。 $M_2H_2$ 側のHの電荷のM依存性は、Mの電気陰性度がLi、Na、Kの順に小さくなることとコンシステントである。これらの結果から、 $M_2H_2$ と $NH_3$ の反応においては、H-H間のクーロン相互作用がLi、Na、Kの順に大きくなることによって反応のエネルギーバリアを下げることに寄与していることを明らかにした。

#### ・リチウム水素化物 $Li_nH_n$ クラスタとアンモニア $NH_3$ の反応

$LiH+NH_3$ 水素貯蔵系の性能向上のためには、LiH結晶の表面と $NH_3$ が実際にどのように反応しているかを知ることが有益であるが、シミュレーションで再現可能な清浄なLiH表面は、 $NH_3$ とは容易には反応しない。 $NH_3$ が実際にどのようにLiH表面と反応するかに関する洞察を得る方法の一つは、LiHの不規則な表面に対応するモデルとして $Li_nH_n$ クラスタを考え、このクラスタと $NH_3$ の反応のクラスタサイズ依存性を調べることである。第一原理計算の結果、反応過程におけるポテンシャルエネルギーの変化がクラスタサイズに強く依存し、 $n=1-4$ のクラスタサイズにおいては $n=2$ の場合に反応のエネルギーバリアが最も小さくなることを明らかにした。

図 III.2.4-(33) に、 $Li_nH_n+NH_3$ からの水素放出過程におけるポテンシャルエネルギーのn依存性を示す。図より、反応のポテンシャルバリアは $n=2$ の時最小値を取り、 $n=2$ から外れるほどより大きな値を取ることが分かる。このことから、実際の反応においては、 $Li_2H_2$ クラスタに相当するような表面構造の箇所では反応が容易に進行すると考えられる。

図 III.2.4-(34) に、反応の過程における $Li_nH_n$ 側のH、及び $NH_3$ 側のHの電荷のH-H間距離依存性を示す。図より、反応前(図右側)においては、 $Li_nH_n$ 側のHの電荷がnに依存し、 $n=2$ の時に最も大きな負の値を取るのに対し、 $NH_3$ 側のHの正の電荷のn依存性は小さい。これらの結果から、 $Li_nH_n$ 側のHの電荷はクラスタサイズに依存し、H-H間のクーロン相互作用が反応のエネルギーバリアを下げることに寄与していることを明らかにした。

#### ・リチウム・窒素・水素系に対する塩化チタンの触媒作用

リチウム水素化物LiHとアンモニア $NH_3$ による水素貯蔵系、LiHとリチウムアミド $LiNH_2$ による水素貯蔵系に対する触媒としては、塩化チタン $TiCl_3$ が有効であることが実験的に知られているが、触媒作用の微視的機構は明らかになっていない。本研究では、触媒作用の微視的機構を理論的に明らかにすることを目的として、まず $TiCl_3$ とLiH、 $LiNH_2$ 、 $NH_3$ の相互作用を調べた。 $TiCl_3$ とLiHの相互作用については、 $Li_2H_2$ クラスタと $Ti_2Cl_6$ クラスタからなる系、および $Li_{72}H_{72}$ スラブと $Ti_2Cl_6$ クラスタからなる系に対する第一原理計算を行うことにより、 $TiCl_3$ はLiHを強く吸着し( $\Delta E=-2.5eV$ 程度)、 $TiCl_3$ とLiHの相互作用は $Ti^{\delta+}-H^{\delta-}$ 間の相互作用が主であることを明らかにした。ここで、 $Ti^{\delta+}-H^{\delta-}$ 間の距離はTi-Cl間の距離より短く、相互作用は共有結合的な要素を含みつつも静電相互作用による面が大きい。また、 $TiCl_3$ と $NH_3$ の相互作用については、 $NH_3$ 分子と $Ti_2Cl_6$ クラスタからなる系に対する第一原理計算の結果、 $TiCl_3$ は $NH_3$ を強く吸着し( $\Delta E=-1.7eV$ 程度)、 $TiCl_3$ と $NH_3$ の相互作用は $Ti^{\delta+}-N^{\delta-}$ 間の相互作用が主であることを明らかにした。 $Ti^{\delta+}-N^{\delta-}$ 間についても、原



子間距離は Ti-Cl 間より短く、相互作用もやや共有結合性を含んだ静電相互作用となっている。

図 III.2.4-(35) に、 $\text{Li}_{72}\text{H}_{72}$  スラブと  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  クラスタからなる系の常温(300 K)での分子動力学(MD)シミュレーションにおける、LiH スラブを構成する Li 原子および H 原子の z 座標 (LiH 表面に垂直な方向) の時間変化を示したものである。 $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  クラスタは時間 3 ~ 4ps 程度でスラブの上側に吸着するが、その後 LiH スラブ表面の原子のいくつかがスラブ表面から浮き上がっていることが分かる。これは、LiH スラブ表面の原子が  $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  によって吸い上げられているためであるが、LiH スラブ表面からの浮き上がりは Li 原子よりも H 原子においてより顕著である。清浄な LiH 表面は  $\text{NH}_3$  とは容易に反応しないが、 $\text{TiCl}_3$  の LiH 表面に対するこれらの効果は、LiH 表面の反応性向上に寄与すると考えられ、 $\text{TiCl}_3$  の  $\text{NH}_3$  吸着効果と併せて  $\text{NH}_3$  分子を乱れた LiH 表面の近くに存在させ、 $\text{H}_2$  放出反応を促進すると考えられる。現在、 $\text{LiNH}_2$  に対する  $\text{TiCl}_3$  の効果について解析中である。

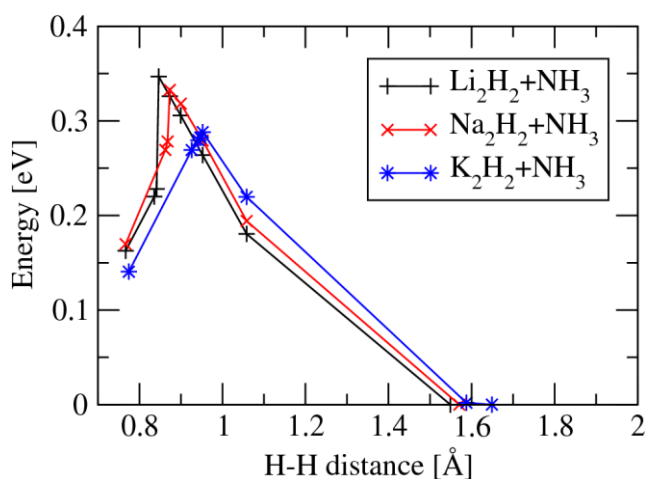


図 III.2.4-(31)  $\text{M}_2\text{H}_2+\text{NH}_3$  系のポテンシャルエネルギーの H-H 間距離依存性。  
エネルギーの原点は反応前の最安定点 (図右側)。

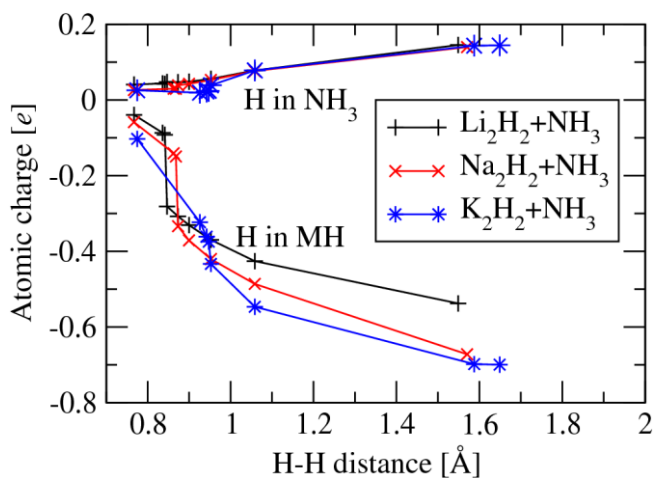


図 III.2.4-(32)  $\text{M}_2\text{H}_2+\text{NH}_3$  系の H の電荷の H-H 間距離依存性。

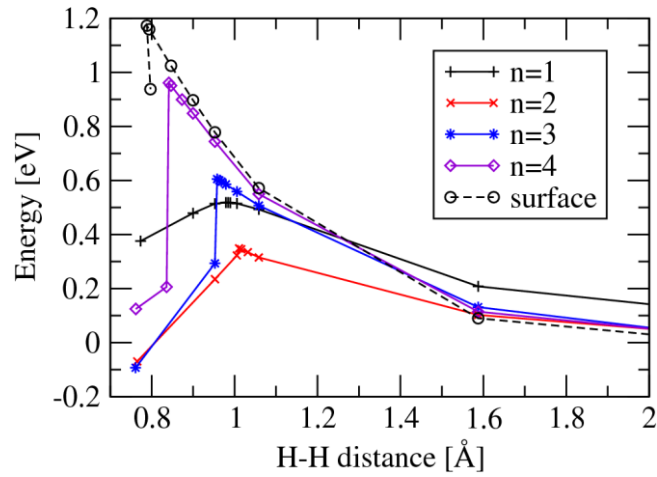


図 III.2.4-(33)  $\text{Li}_n\text{H}_n + \text{NH}_3$  系のポテンシャルエネルギーの H-H 間距離依存性。  
エネルギーの原点は反応前の最安定点 (図右側)。

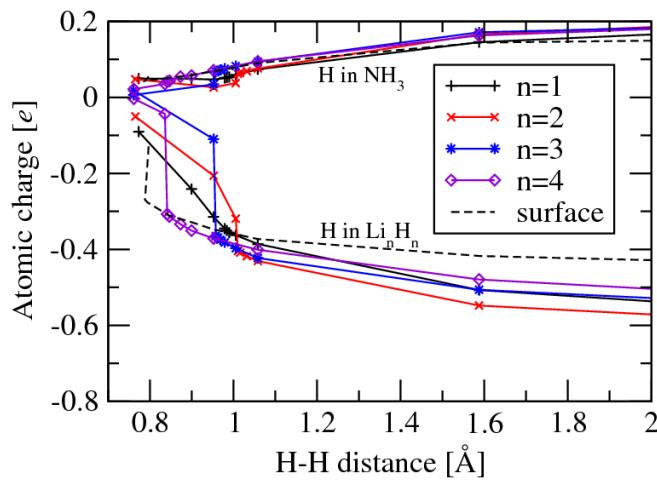


図 III.2.4-(34)  $\text{Li}_n\text{H}_n + \text{NH}_3$  系の H の電荷の H-H 間距離依存性。

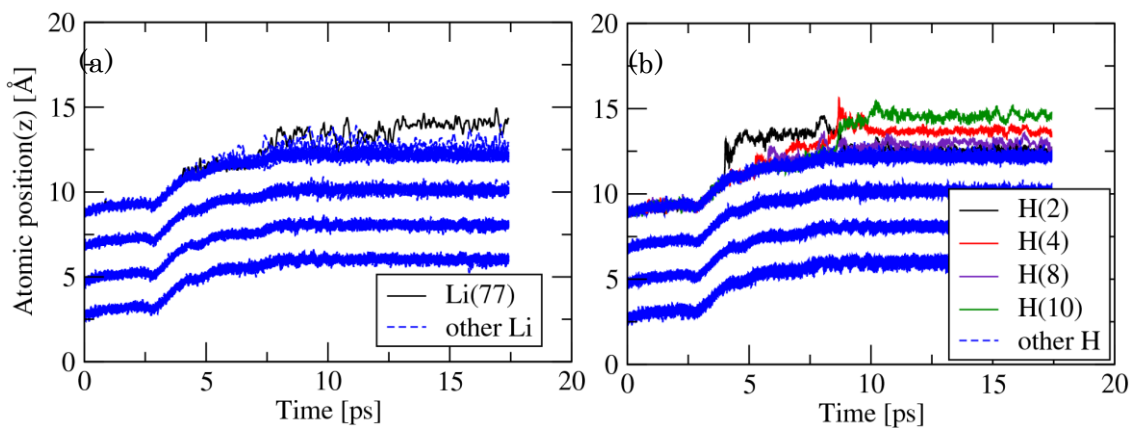


図 III.2.4-(35)  $\text{Li}_{72}\text{H}_{72}$  スラブを構成する (a) Li 原子および (b) H 原子の  $z$  座標 (スラブ表面に垂直な方向) の時間変化。 $\text{Ti}_2\text{Cl}_6$  クラスタは時刻 3 ~ 4ps でグラフ上側から  $\text{Li}_{72}\text{H}_{72}$  スラブ表面に吸着。

## 2.4.6 ゼオライト鑄型炭素をモデル物質とするスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明

国立大学法人 東北大学

### 研究開発項目 4-6-1. 細孔径およびグラフェンの曲率がスピルオーバー貯蔵に及ぼす影響の解明

グラフェンの湾曲がスピルオーバー貯蔵に及ぼす影響の検討に取り組んだ。まず、グラフェンの湾曲度の自在制御に取り組んだ。具体的には、ゼオライト鑄型炭素 (ZTC) への応力印加によるグラフェンの湾曲度制御を検討し、これを可能とする技術開発に成功した。湾曲度を制御した状態でのスピルオーバー貯蔵量測定までは至らなかったが、応力印加による ZTC の細孔径とグラフェン曲率の可逆制御は世界初の技術である。

炭素材料の細孔径は水素の物理吸着量に大きく影響する。また、グラフェンの曲率はスピルオーバー貯蔵に影響すると考えられる。したがって、「物理吸着+スピルオーバー」による貯蔵量を最大化するには、これらの最適化が必要であるが、従来の炭素材料では 2 nm 以下の領域でグラフェンの曲率と細孔径を自在に制御することは不可能であった。我々は ZTC が幅 0.74~1.2 nm の帯状ナノグラフェンネットワーク構造から成り、均一な細孔 (径: 1.2 nm) を持つことに着目し、機械的圧縮により帯状ナノグラフェンの曲率と細孔径を可逆的に制御することを試みた。

図 III.2.4-(36) に CO<sub>2</sub> 吸着等温線を示す。ZTC に 100 MPa の応力を印加した状態では (ZTC-100MPa)、CO<sub>2</sub> 吸着量が大幅に増大した。これは細孔径が 1.2 nm から 0.88 nm へと小さくなり、細孔内のポテンシャル井戸が深くなったためである。さらに、応力を解放すると (ZTC-0MPa-解放) CO<sub>2</sub> 吸着量が元の値に戻り、細孔径が元の 1.2 nm に可逆的に戻ったことがわかる。

以上の結果は、ZTC が応力印加に対し弾性変形することを示している。弾性変形はグラフェンの曲率増加を伴うため、本手法を用いれば、ZTC の細孔径とグラフェンの曲率を自在に制御することができる。以上、多孔性炭素材料の細孔径とグラフェンの曲率を単に応力印加するだけで自在に変化させる手法を世界で初めて示すことができた。

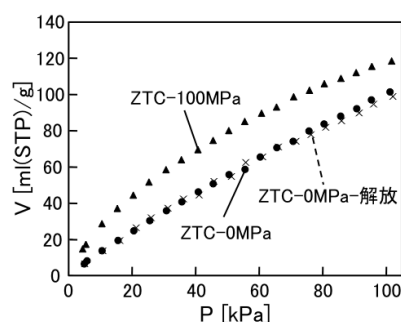


図 III.2.4-(36) 273 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線 (●加圧前、▲加圧状態、×加圧後解放)

### 研究開発項目 4-6-2. エッジの構造および量とヘテロ原子ドーピングがスピルオーバー貯蔵に及ぼす影響の解明

過去の実験結果より、エッジ構造や窒素原子ドーピングがスピルオーバー貯蔵量に影響する可能性が示唆されているが、より詳細なメカニズムを解明するには、実験の精度をより高める必要がある。そこで、Pt 担持炭素へのスピルオーバー貯蔵の挙動および貯蔵された水素の放出挙動を明らかにした。

Pt 担持 ZTC は、ZTC にジニトロジアンミン白金錯体を担持し、ヒドロホウ素化ナト

リウムにて液相中で還元することで調製した。Pt 担持量は 2.3 wt% である。図 III.2.4-(37) に Pt 担持 ZTC (Pt/ZTC) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。粒径 1~3 nm の Pt 粒子が担持されていることがわかる。図 III.2.4-(38) に ZTC および Pt/ZTC の H<sub>2</sub> 吸脱着等温線を示す。ZTC の H<sub>2</sub> 吸着量は圧力に対してほぼ比例しており、脱着等温線は吸着等温線に一致している。すなわち、吸脱着は完全にリバーシブルである。Pt/ZTC (1 回目) においては、圧力 0 kPa 付近で Pt 表面への H 化学吸着による吸蔵量増加が見られ、その後は圧力に対して吸蔵量が直線的に増加する。しかし、その傾きは未担持の ZTC よりも大きい。これは、物理吸着に加えてスピルオーバーした原子状の水素も貯蔵されているためである。Pt/ZTC の脱着等温線は吸着等温線と一致していないが、これは吸蔵された水素が減圧しただけでは完全に放出されないことを示している。1 回目の測定後、室温で 3 h の減圧処理を行い、2 回目の測定を行った。その結果、吸蔵量は 1 回目よりも大幅に低減した。これは、スピルオーバー貯蔵量が減少したためと考えられる。すなわち、スピルオーバーし ZTC に貯蔵された水素は単に減圧しただけでは放出されないことがわかった。また、貯蔵サイトは水素に占有されていると、それ以上の水素を貯蔵しないことがわかった。2 回目の測定後、試料を大気に暴露し、150 °C で 6 h の減圧処理を行い、3 回目の測定を行ったところ、吸蔵量は 1 回目の測定と同じ値まで回復した。すなわち、スピルオーバー貯蔵された水素を放出するには 150 °C 程度の加熱が必要であることがわかった。

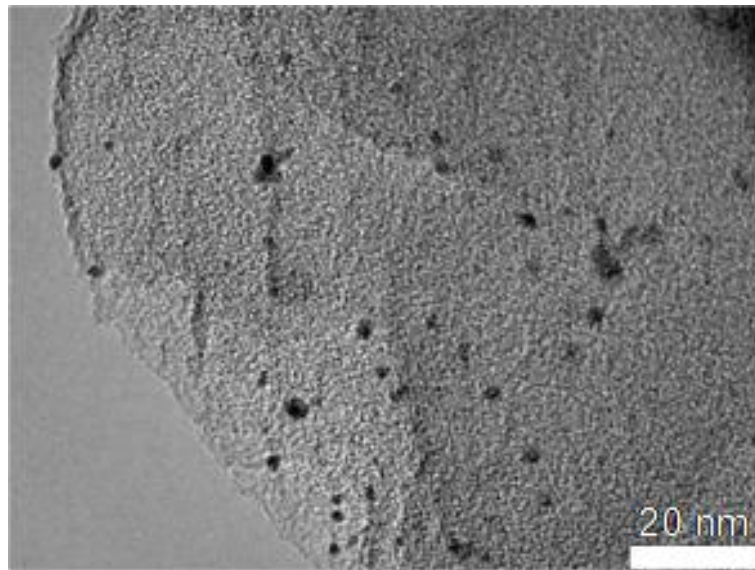


図 III.2.4-(37) Pt/ZTC の TEM 写真

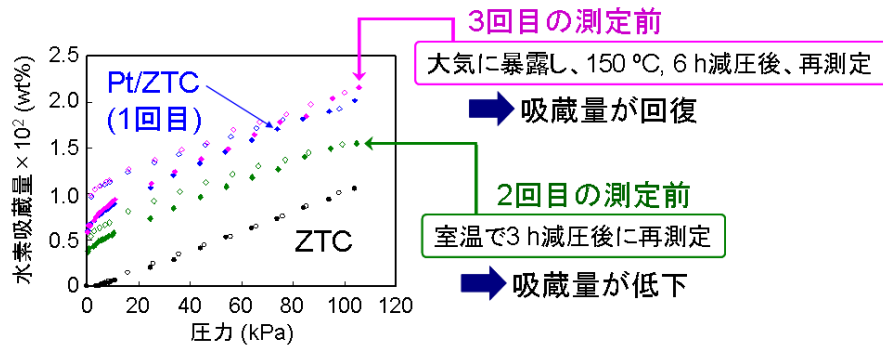


図 III.2.4-(38) ZTC および Pt/ZTC の H<sub>2</sub> 吸脱着等温線 (298 K) ; それぞれ、中塗りのプロット (●) が吸着、白抜きのプロット (○) が脱着を示す。

以上まとめると、低圧領域で占有される貯蔵サイトに関する放出挙動を検討した。低圧領域でのスピルオーバー貯蔵量の測定を繰り返し行う場合、試料を 150 °C で加熱真空脱気すれば、再現性のよいデータが得られることを明らかにした。スピルオーバー水素の貯蔵サイトには様々な種類が存在し、水素を引き付ける力が大きいものから順番に占有されていくものと考えられる。今回検討した低圧領域で占有される貯蔵サイトは比較的水素を引き付ける力が強いが、高圧領域で占有される貯蔵サイトは放出温度条件が 150 °C より低いと予想される。

#### 研究開発項目 4-6-3. 炭素表面と原子状水素との相互作用の解明

スピルオーバーした水素の貯蔵は下記に示す多段階のプロセスによるものである。

- (i) 気相中の水素分子の金属表面への解離吸着
- (ii) 解離吸着した水素原子の金属から炭素表面への移動 (スピルオーバー)
- (iii) 炭素表面における原子状水素の表面拡散
- (iv) 原子状水素の吸着サイトへの吸着

このため、どの段階のプロセスが吸蔵量に影響するのか判断することが困難である。そこで金属を介さず炭素単体へ直接 H ラジカルをドーブし、その放出挙動を昇温脱離測定 (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> のガス放出パターンを測定) によって分析しようと試みた。5 min の H ラジカルドーブ処理前後の昇温脱離パターンを図 III.2.4-(39) に示す。H ラジカルドーブ前の ZTC (図 a) は 750 °C 付近に含酸素官能基の分解による CO 放出ピーク、1000 °C 付近にエッジの H からの H<sub>2</sub> 放出ピークを示す。TPD パターンから計算される ZTC の酸素と水素の含有量はそれぞれ 9.1 wt%、2.8 wt% である。一方、H ラジカルドーブを行った ZTC (図 b) では CO 放出温度が高温側にシフトしており、また H<sub>2</sub> 放出量が大幅に減少している。さらに、低温領域に大きな H<sub>2</sub>O 放出ピークが現れている。この大量の H<sub>2</sub>O は物理吸着水であり、ラジカル処理により ZTC が極めて親水化されたことを示している。H ラジカル処理によりカーボンが親水化することは考えにくいから、これはチャンバー内に微量存在していた H<sub>2</sub>O により OH ラジカルが発生し、この OH ラジカルにより大量の含酸素官能基が ZTC のエッジにドーブされたものと推察される。今回の実験では H ラジカルより OH ラジカルの発生量が多くなり、ZTC が激しく酸化されたものと考えられるが、

僅か5 min の処理にもかかわらず大量のエッジが効率よく酸化されていた点は注目に値する。今後、OH ラジカルの発生量を低減させH ラジカルによる処理を行うことで、大量のHをZTCにドーピングできる可能性があると言える。

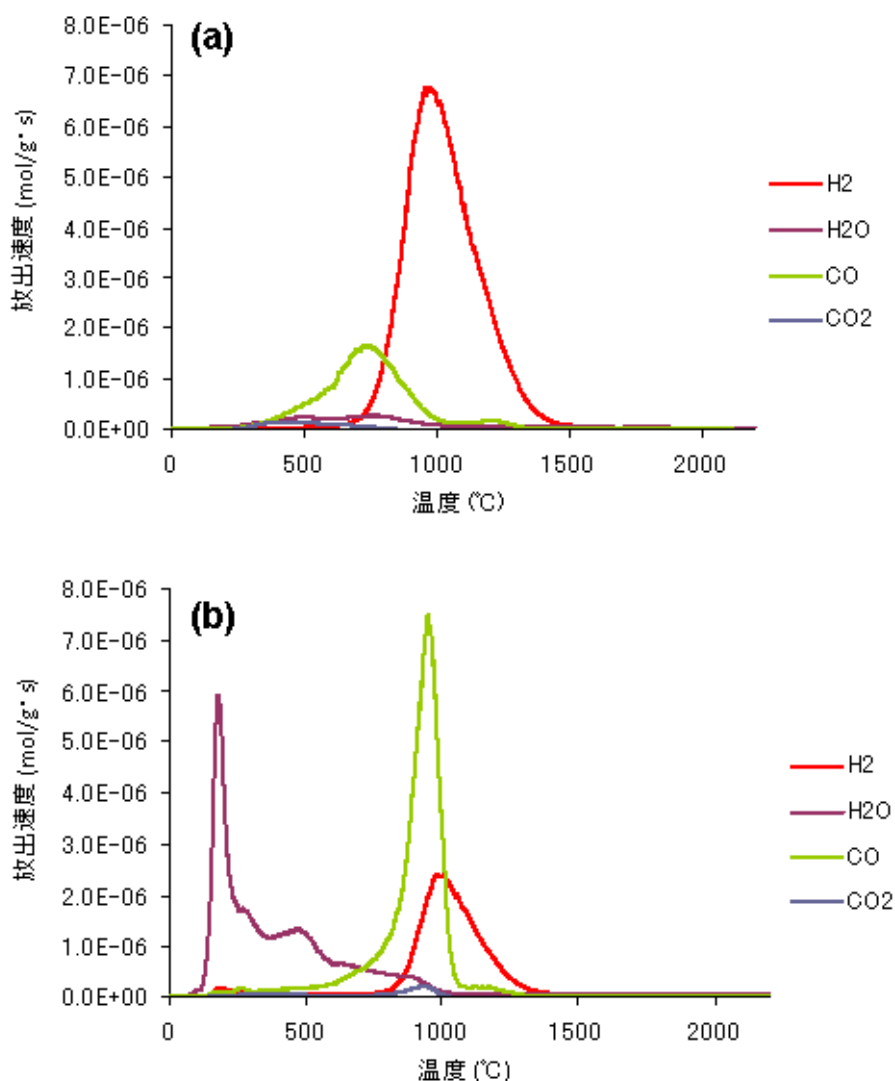


図 III.2.4-(39) (a) ZTC および(b)H ラジカルドーピングした ZTC の昇温脱離パターン

#### 研究開発項目 4-6-4. 金属とその周囲の構造がスピルオーバー貯蔵に及ぼす影響の解明

図 III.2.4-(37) に示した材料のように、粒径 1~5 nm 程度の Pt ナノ粒子をポーラスカーボンに担持し、これを水素のスピルオーバー貯蔵に利用する検討は国内外でこれまでに多く行われてきた。実験の再現性に問題があるものの、一般に粒径が小さくなるほど Pt の比表面積が増加するためスピルオーバーの活性は高くなる傾向にある。しかし、1 nm 以下の超微粒子のスピルオーバー活性についてはこれまで全く不明であった。そこで、従来は困難であった 1 nm 以下の Pt 超微粒子を ZTC に担持し、その水素吸蔵特性の検討を行った。

まず図 III.2.4-(40) に示すスキームにより、有機 Pt 錯体 ((1,5-シクロオクタジエン)



ジメチル白金(II) を ZTC に高分散に担持した。アセトニトリル還流中にシクロオクタジエンはアセトニトリルと入れ替わるので、ZTC に担持されるのはジメチル白金にアセトニトリル 2 分子が配位した状態の Pt 錯体となる (図 III.2.4-(40))。このようにして得られた試料を ZTC-PtComp とする。次に、ZTC-PtComp を水素雰囲気中 25 °C, 50 °C, 70 °C と段階的に熱処理することで Pt 錯体を還元し、超微粒子を生成させた。このようにして調製した Pt 超微粒子担持 ZTC を ZTC-PtSNP とする。

図 III.2.4-(41) に ZTC-PtComp(図 a)と ZTC-PtSNP(図 b)の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を示す。図 a においては、Pt 粒子と思われるような粒子は全く観察されない。これは Pt が錯体として担持されているためである。一方、図 b においては 1 nm 以下の微小な粒子が無数に観察された。図 III.2.4-(37) に示した従来の方法で調製した Pt/ZTC と比較すると、明らかに粒径が小さいことがわかる。このように粒径が極めて小さい Pt 超微粒子がポラスカーボンに大量にかつ高分散に担持された例は過去には類を見ない。

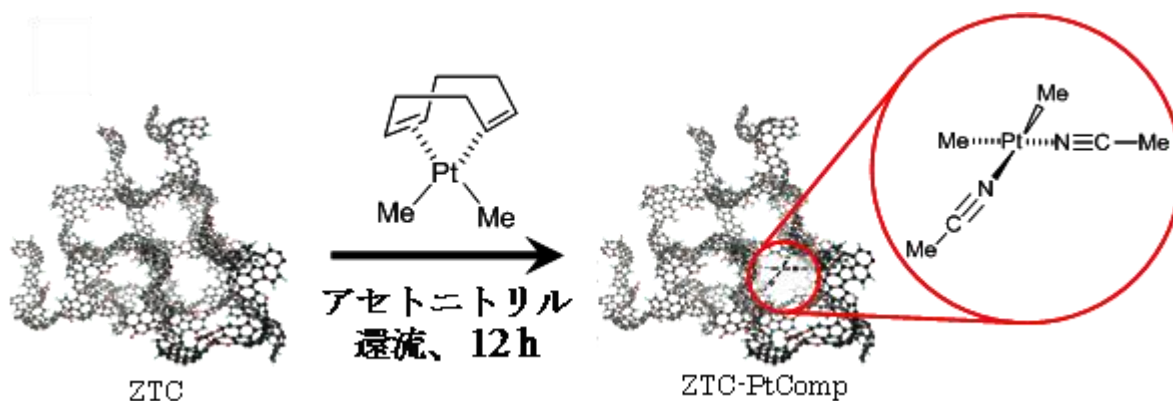


図 III.2.4-(40) ZTC への(1,5-シクロオクタジエン)ジメチル白金(II)錯体導入のスキーム

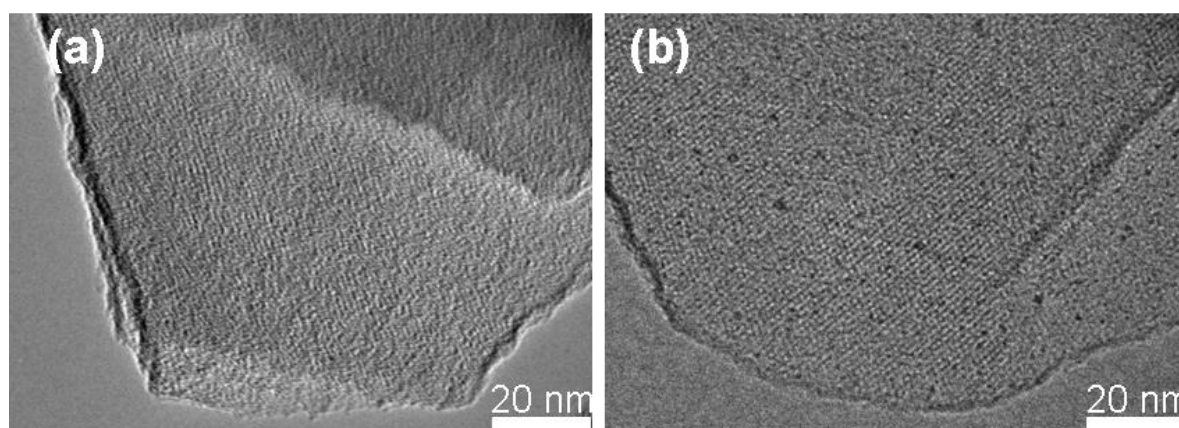


図 III.2.4-(44) (a) ZTC-PtComp と(b) ZTC-PtSNP の TEM 写真

ZTC, Pt/ZTC, ZTC-PtComp, ZTC-PtSNP の水素吸脱着等温線を図 III.2.4-(42) に示す。興味深いのは、Pt 錯体を担持しただけの ZTC-PtComp が 25 °C で大きな吸蔵量を示していることである (青色のプロット)。水素圧力が 10 kPa 以下の低圧領域で約 0.045 wt% の化学吸着量を示している。また、10 kPa 以上の圧力領域での吸着等温線の傾きが ZTC



より大幅に増加している。ZTC-PtComp の比表面積は  $2770 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、ZTC の比表面積 ( $3690 \text{ m}^2/\text{g}$ ) より大幅に小さい。このため、ZTC-PtComp の水素物理吸着量は ZTC より小さいはずである。しかし、 $10 \text{ kPa}$  以上の領域で吸着等温線の傾きが ZTC より大きいことから、ZTC-PtComp においてスピルオーバーによる水素貯蔵が生じていることがわかる。しかも、その傾きは図 III.2.4-(37) に示した Pt/ZTC より大幅に大きい。このように、Pt 金属ナノ粒子ではなく、Pt 錯体そのものにもスピルオーバー貯蔵の能力があることが初めて明らかになった。研究開発項目 4-6-2 で述べたように、Pt ナノ粒子担持炭素では測定の実現性がしばしば問題になる。しかし、Pt 錯体は空気中でも安定であり Pt ナノ粒子より再現性が得やすいため、今後の検討が飛躍的に進むと期待できる。

ZTC-PtComp を水素雰囲気中で還元して調製した ZTC-PtSNP は、還元前より大きな水素の化学吸着量及びスピルオーバー貯蔵量を示した (図 III.2.4-(42), 赤色のプロット)。粒径が  $1\sim 3 \text{ nm}$  の Pt ナノ粒子を担持した Pt/ZTC に比べ、粒径が  $1 \text{ nm}$  以下の Pt 超微粒子を担持した ZTC-PtComp の方が  $10 \text{ kPa}$  以上での吸着等温線の傾きが大きく、スピルオーバー貯蔵量が極めて大きいことがわかる。しかも、測定温度を  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  に増加させると吸着量はさらに増加した。Pt 超微粒子は空気に暴露すると発熱し燃焼してしまうため取り扱いに難があるが、極めて高いスピルオーバー貯蔵能を示すことが明らかとなった。しかも、脱着等温線の低圧力領域では水素が放出されていることがわかる。ZTC-PtSNP を各温度で繰り返し等温線測定を行ったところ、2 回目の等温線は 1 回目の等温線と全く一致することを確認している。すなわち、ZTC-PtSNP は可逆的に水素の貯蔵-放出を繰り返すことができる。

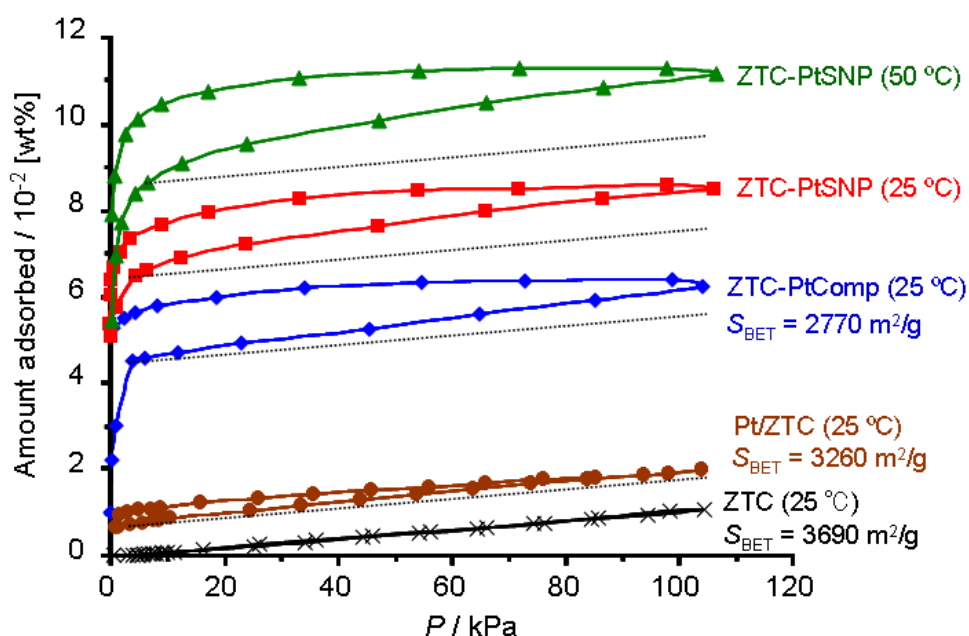


図 III.2.4-(42) ZTC, Pt/ZTC, ZTC-PtComp, ZTC-PtSNP の水素吸脱着等温線。測定温度は  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  または  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  で、図中に示してある。Pt 担持試料の各等温線に付帯の黒色の点線は、ZTC の吸着等温線を平行移動したものである。

以上まとめると、金属とその周辺がスピルオーバー貯蔵の及ぼす影響について、下記

に示す多くの新しい知見が得られた。

- ① カーボン担体と疎水性相互作用する有機 Pt 錯体を前駆体とすることで、1 nm 以下のサイズの Pt 超微粒子を高分散に担持できることがわかった。
- ② 1 nm 以下のサイズの Pt 超微粒子は極めて高いスピルオーバー貯蔵能を示す。しかも、貯蔵された水素は減圧するだけで可逆的に放出される。
- ③ 有機 Pt 錯体そのものもスピルオーバー貯蔵能を示すことがわかった。しかもその能力は従来材料（粒径 1~3 nm の Pt ナノ粒子）に比べて大幅に大きい。また、貯蔵は可逆的であり減圧するだけで水素放出が可能である。

特に、③の成果は大変意義深い。有機 Pt 錯体は空気中でも安定であり実験の再現性を大幅に向上させるため、今後の検討も飛躍的に進展することが期待できる。また、配位子を変えることで Pt の電子状態を変化させ、スピルオーバー貯蔵能を制御することも原理的には可能であるし、金属種を Pt 以外の安価なもの（Fe, Ni, Co など）にできる可能性もある。有機 Pt 錯体に関しては、さらに高圧領域での吸蔵-放出特性を検討した。結果は次節に述べる。

#### 研究開発項目 4-6-5. 100 atm 以上の高圧水素下での水素吸蔵能の測定

Pt 錯体担持 ZTC の調製法は、図 III.2.4-(40) に示すスキームをベースにし、より Pt 錯体を安定化させるための工夫を行った。まず、ZTC に水溶性アゾ重合開始剤である VA044 を接触させ、ZTC のエッジとアミジンを反応させた。次にクロロトリフェニルホスフィンのアミジンに配位させ、さらに(1,5-シクロオクタジエン)ジメチル白金(II)錯体を導入して目的の試料を得た。本試料は ZTC-PPtComp と表す。

図 III.2.4-(43) に ZTC, Pt/ZTC, ZTC-PPtComp の 25 °C における 10 MPa までの水素吸着等温線を示す。今回の調製法ではアンカーの量が多かったため、ZTC-PPtComp の比表面積は 1550 m<sup>2</sup>/g と ZTC の約半分まで低下してしまった。したがって、物理吸着量も ZTC の半分になるはずであるが、実際の吸蔵量はその予想値を大きく上回っている。一方、Pt/ZTC は ZTC より比表面積が低いので物理吸着量は小さいが、スピルオーバー貯蔵量があるため全吸蔵量は ZTC とほぼ同じになっている。

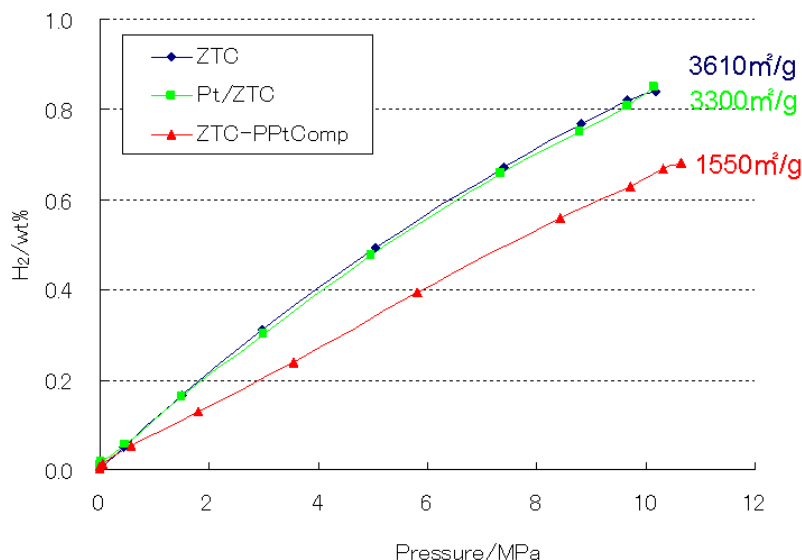


図 III.2.4-(43) ZTC, Pt/ZTC, ZTC-PPtComp の 25 °C における 10 MPa までの水素吸着等温線

Pt/ZTC と ZTC-PPtComp の水素吸着等温線に関し、物理吸着量とスピルオーバー貯蔵量の内訳を図 III.2.4-(44), (45) にそれぞれ示す。物理吸着量は比表面積から推算し、全吸着量から物理吸着量を差し引いた分をスピルオーバー貯蔵量として求めた。図 III.2.4-(37) に示した粒径 1~3 nm の Pt ナノ粒子が分散した Pt/ZTC では、スピルオーバーによる貯蔵量は全体の約 10% である (図 III.2.4-(44))。一方、Pt 錯体を担持した ZTC-PPtComp (図 III.2.4-(45)) では、スピルオーバー貯蔵量の割合が 46% に達している。低圧領域で予想されたように、10 MPa までの高圧領域においても、Pt 錯体そのものがスピルオーバーにより水素貯蔵量をエンハンスでき、しかもその効果は粒径 1~3 nm の Pt ナノ粒子よりも大幅に高いことが明らかとなった。

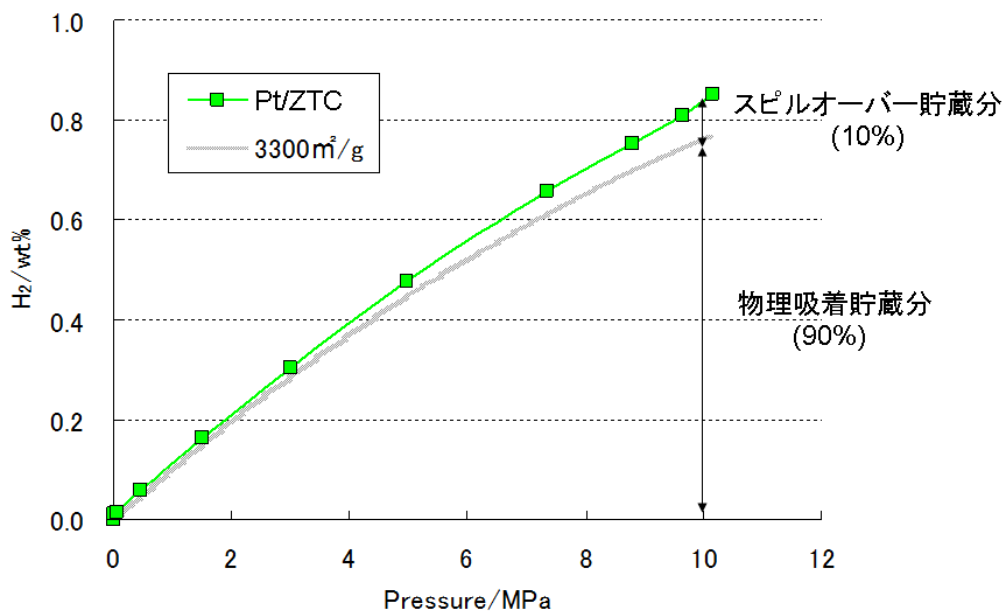


図 III.2.4-(44) Pt/ZTC の 25 °C における 10 MPa までの水素吸着等温線の、物理吸着量とスピルオーバー貯蔵量の内訳

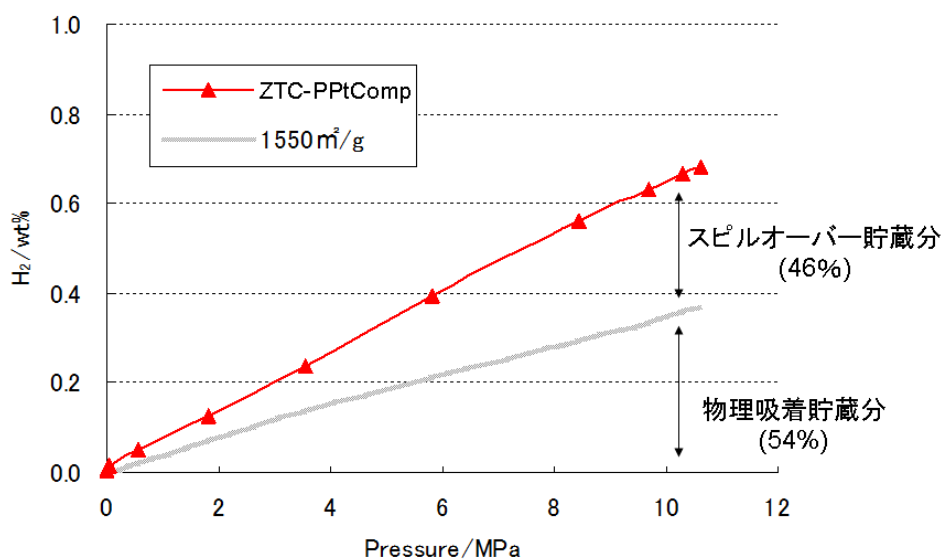


図 III.2.4-(45) ZTC-PPtComp の 25 °C における 10 MPa までの水素吸着等温線の、物理吸着量とスピルオーバー貯蔵量の内訳

図 III.2.4-(46) に、Pt/ZTC および Pt-PPtComp の水素放出挙動のデータを示す。25 °C、10 MPa まで吸蔵させた後、単に圧力を下げただけで、ほぼ全ての水素が放出されていることがわかる。図 III.2.4-(43) に示した低圧領域のデータでは、Pt 担持 ZTC では Pt が錯体であっても金属であっても脱着等温線は吸着等温線に一致しないヒステリシスが観察されたが、高压領域ではその効果はほぼ無視小であることが明らかとなった。スピルオーバーによる水素貯蔵は物理吸着と同じく加熱不要で放出が可能のため、スピルオーバー+物理吸着の原理により水素吸蔵する材料は、現行の高压水素ポンベに充填する材料として適していると言える。

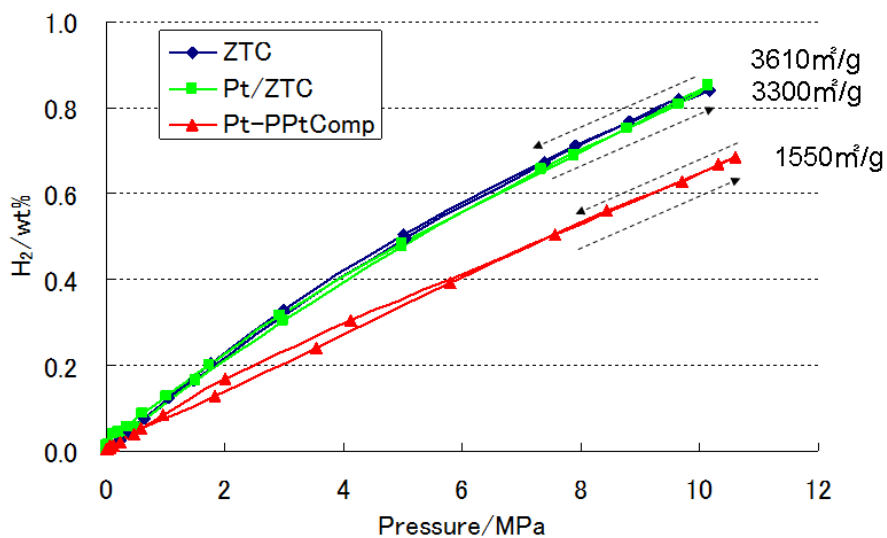


図 III.2.4-(46) ZTC, Pt/ZTC, ZTC-PPtComp の 25 °C における 10 MPa までの水素吸着等温線と、脱着等温線（放出挙動）

## 2.4.7 非金属系水素貯蔵物質の電子状態と構造安定性

大阪大学産業科学研究所

### ・研究の目的と概要

本研究では、第一原理手法により水素貯蔵物質の電子状態や構造安定性を解明し、物質設計の指針を提示することを目的とする。

平成 22 年度は、アンモニアボラン  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  及びアルカリ及びアルカリ土類アミドボラン  $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  ( $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, n=1; \text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}, n=2$ ) について、その電子状態を第一原理手法に基づき解析した。電子状態・分子結合状態の理解に際しては、第一原理電子状態計算の結果を基に分子軌道論的なアプローチを用い系統的な解釈を試みた。

平成 23 年度は、アンモニアボラン及びアミドボラン系の結晶としての結合形態について、二水素結合と分散力（ファンデアワールス相互作用）に注目することにより解析し、アミドボラン系結晶の反応生成熱を評価した。

### ・アンモニアボラン $\text{NH}_3\text{BH}_3$ の電子状態

水素貯蔵物質の候補であるアンモニアボラン  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  は、室温では固体で、空気中および水中で安定しており、19.6wt%の水素を含んでいる。もし、大部分の水素が放出可能であれば、アンモニアボランの質量密度は、報告されている他の殆どの物質系よりも高いことを示している。第一原理計算の結果、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  の電子状態は、孤立した  $\text{BH}_3$  分子および  $\text{NH}_3$  分子での分子軌道から出発して理解することが可能で、N-B 間の結合は、 $\text{NH}_3$  の HOMO  $2a_1$  分子軌道と  $\text{BH}_3$  の LUMO  $2a_1$  分子軌道による  $\sigma$  結合に起因することが明らかにされた。図 III.2.4-(47) の  $\text{C}_{3v}$  構造分子の軌道準位に関する Walsh ダイアグラムに示すように、 $2a_1$  分子軌道が、 $\text{BH}_3$  では最低非占有分子軌道 LUMO を、 $\text{NH}_3$  では最高占有分子軌道 HOMO を構成している。この  $2a_1$  分子軌道の最大の特徴は、傘状となった  $\text{C}_{3v}$  分子構造の B や N から見て H の反対側に大きな耳たぶ状の分子軌道となっていることであり、この HOMO-LUMO が強い  $\sigma$  結合を構成して安定な  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子をつくり上げていることである。 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  結晶では、この  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子が BN の向きを揃えるように積み上げられた構造をつくっている。従って、基本的には中性  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子がつくる電気双極子的な分子間力が存在すると期待され、結晶での電子状態は分子軌道に分子間の小さな飛び移り積分が加わったものとなる。図 III.2.4-(48) に、実験で観測された結晶構造（空間群  $\text{Pmn}21$ ）に対して計算された  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  結晶の状態密度を示す。実際、 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  結晶の電子状態は基本的に  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子の分子軌道とのよい対応が見られる。 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  結晶での価電子帯の頂きのバンドは主として  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子の HOMO であり、元々の  $\text{BH}_3$  分子での HOMO が支配的な状態となっている。先に述べた  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子の結合を担っている分子軌道は価電子帯の上から 2 番目のバンドを構成している。

### ・アルカリ及びアルカリ土類アミドボラン $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$ の電子状態

$\text{NH}_3\text{BH}_3$  はその水素脱離反応において、BN の強い結合に起因してアンモニア  $\text{NH}_3$  やジボラン  $\text{B}_2\text{H}_6$  への分離を起こすことなく多くの水素量を放出することが知られている。しかしながら、その反応は非可逆であること、及び脱離反応において毒性の強いボラ

ジン(BH-NH)<sub>3</sub> を発生する問題点が指摘されている。この問題を解決するため、最近、NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> の水素をアルカリ元素もしくはアルカリ土類元素で置き換えたアルカリ及びアルカリ土類アミドボラン M(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> が注目を集めている。アルカリ及びアルカリ土類アミドボラン M(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (M=Li, Na, K, n=1; M=Ca, Mg, n=2) 結晶の電子状態は、基本的に M<sup>+</sup> と (NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sup>-</sup> のイオン結合から構成されている。従って、その価電子帯は主として (NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sup>-</sup> の分子軌道からつくられている。図 III.2.4-(49) の分子軌道準位ダイアグラムに示すように、BH<sub>3</sub> 分子の LUMO と (NH<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 分子の 2a<sub>1</sub> 分子軌道が (NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sup>-</sup> 分子での σ 結合を、BH<sub>3</sub> 分子の HOMO と (NH<sub>2</sub>)<sup>-</sup> 分子の 2b<sub>2</sub> 分子軌道が (NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sup>-</sup> 分子での π 結合を構成していることが明らかにされた。M(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 結晶の電子状態は、NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> 結晶と同様に、基本的に分子軌道からの理解が可能である。しかしながら、結晶の体積は M<sup>+</sup> のイオン半径に従って変化し、これにより分子間の飛び移り積分が決定されているため状態密度ピーク構造の幅は M<sup>+</sup> イオン半径に依存して変わることが明らかにされた。また、アルカリ元素に比べてアルカリ土類元素の場合に、M イオンの軌道がより大きく価電子帯に混成している。これはアミド系水素化合物に対してこれまでに理解されていることと類似の状況である。従って、アルカリ土類アミドボランでは相対的に (NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sup>-</sup> 分子内の結合が弱まっている可能性がある。M=Ca の場合に Ca-d 軌道の混成が顕著であり特徴的である。

・アンモニアボラン結晶の結合形態：二水素結合と分散力

アンモニアボラン NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> 結晶は二水素結合を示す典型物質としてよく知られている。図 III.2.4-(48) に示したように、N に共有結合した H と、B に共有結合した H は異なる局所電子状態を示し、結果的に符号の異なる電荷をもつことで結晶では N-H<sup>δ+</sup>...<sup>δ-</sup>H-B の様な強い分子間力に導いている。これまでに報告された第一原理計算及び我々の計算から、GGA-PBE の近似の範囲で決定された分子内の結合距離と二水素結合距離は中性子回折の実験結果を正しく再現し、重要な二水素結合の効果は GGA-PBE 計算でよく表現されていることが分かる。しかしながら、計算された平衡格子定数、平衡体積及び体積弾性率は中性子回折等の結果をまったく再現できていない(表 III.2.4-(3))。分子内構造はよく再現しているものの、分子間結合に関わる、平衡体積を過大評価、体積弾性率を過小評価していることは、分子間結合に重要な要素が欠落していることを示唆しており、分子性結晶にしばしば見られる分散力(ファンデアワールス相互作用)であると予想される。分散力を第一原理計算で考慮する手法は、Dion らによる非経験的手法と Grimme らによる経験的手法が知られている。ここでは、分散力の結合における効果を調べるため簡敏な後者の手法を用いた。その結果を表 III.2.4-(3) に示す。分散力を含めた計算結果は平衡格子定数、平衡体積、体積弾性率を定量的にも実験を再現し、分散力の重要性を示している。当然なことではあるが、分散力の効果による分子内構造の変化は無視できるくらい小さい。また、二水素結合に関わる水素原子上の電荷の定量的評価に関して、以前の第一原理計算では Mulliken 電荷による解析法により計算されているが期待される電荷を必ずしも与えて居らず、今回、Berry 位相の方法により計算された Born の有効電荷が二水素結合における電荷に対して有効な指標を与えることが明らか

かとなった。

・アミドボラン系結晶の結合形態と反応生成熱

$M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  結晶の電子状態は図 III.2.4-(49) に示すようにその価電子帯は $(\text{NH}_2\text{BH}_3)^-$  の分子軌道から構成されており、 $M^{n+}$  イオンとのイオン結合が主たる結合形態であると予想される。実際、 $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  結晶の格子定数、平衡体積は分散力の効果を含まない GGA-PBE の範囲でよく再現され、分散力は無視できることが第一原理計算から明らかとなった。また、 $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  結晶におけるイオン周りの配位構造は  $M^{n+}$  のイオン半径で整理ができ、配位数はイオン半径に従って多くなるイオン結晶に特有の傾向を示しており、電子状態から期待されるイオン性とコンシステントである。 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  で二水素結合に関与した H のうち B と結合したものは  $\text{H}^\delta$  状態をほぼ維持し、同じく陰イオニックな N イオンとともに  $M^{n+}$  イオンに配位している局所構造はたいへん興味深い (図 III.2.4-(50))。

アンモニアボラン  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  からアミドボラン系  $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  ( $M=\text{Li}, \text{Na}, n=1; M=\text{Ca}, \text{Mg}, n=2$ ) が生成される反応熱を第一原理計算から評価した。反応式は  $n\text{NH}_3\text{BH}_3 + M\text{H}_n \rightarrow M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n + n\text{H}_2$  である。結果は、 $M=\text{Li}$  に対して  $6\text{kJ}/\text{H}_2 \text{ mol}$ 、 $M=\text{Na}$  に対して  $21\text{kJ}/\text{H}_2 \text{ mol}$ 、 $M=\text{Ca}$  に対して  $14\text{kJ}/\text{H}_2 \text{ mol}$ 、 $M=\text{Mg}$  に対して  $17\text{kJ}/\text{H}_2 \text{ mol}$  を得、いずれの反応も発熱反応である。 $M=\text{Mg}$  に関してはこの反応は実験的に知られておらず、別の安定相の存在が示唆される。

・まとめ

結晶における結合形態に関してまとめると、アンモニアボラン  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  は、アンモニアボラン分子の共有結合的な分子軌道としての電子状態を色濃く残し、分子間結合としては二水素結合と分散力が重要な役割をもっている。一方、アミドボラン  $M(\text{NH}_2\text{BH}_3)_n$  系では、価電子状態については $(\text{NH}_2\text{BH}_3)^-$  の分子軌道でよく記述される電子状態をもちアンモニアボランとの類似性を有している一方で、結合については $(\text{NH}_2\text{BH}_3)^-$  と  $M^{n+}$  イオン間のイオン結合が支配的であり分子性結晶のアンモニアボランとは異なる結合形態を有している。この意味で、アミドボラン系はアミド系やアラネート系と類似な電子状態、結合形態を有する物質群と見ることができ、アルカリ元素やアルカリ土類元素の軌道が価電子帯に混成する傾向をみてもその類似性が確認される。物質設計指針に関して、分子性結晶の結合形態を有する物質からスタートして、水素原子の一部をアルカリ元素やアルカリ土類元素で置換した系は、水素貯蔵物質として既に注目を集めているアミド系やアラネート系と類似の電子状態・結合形態が期待され、物質探索の有力な候補となるものと期待される。



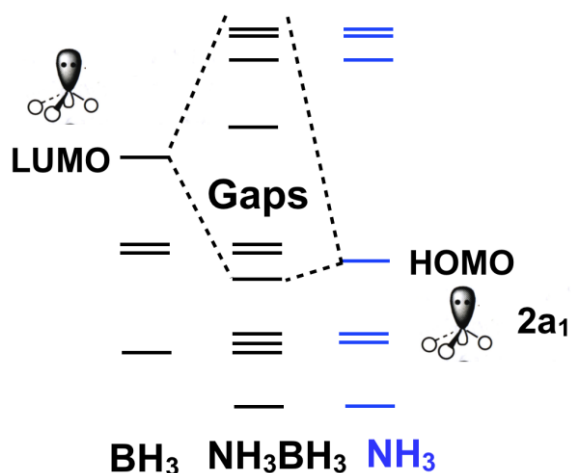


図 III.2.4-(48) 実験で観測された結晶構造（空間群  $Pmn21$ ）に対して計算された  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  結晶の全状態密度と各軌道角運動量成分に射影した部分状態密度。エネルギーの原点は価電子帯の頂きを取られている。黒実線は全状態密度、赤実線は s 軌道成分、青実線は p 軌道成分を表す。

図 III.2.4-(47)  $C_{3v}$  構造分子  $\text{BH}_3$  及び  $\text{NH}_3$  の分子軌道準位に関する Walsh ダイアグラムと  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子の分子軌道準位。 $\text{NH}_3\text{BH}_3$  分子の結合は主として  $\text{BH}_3$  分子の LUMO と  $\text{NH}_3$  分子の HOMO からなる  $\sigma$  結合で構成され、両分子軌道はともに大きな耳たぶ形状を有する  $2a_1$  分子軌道である。

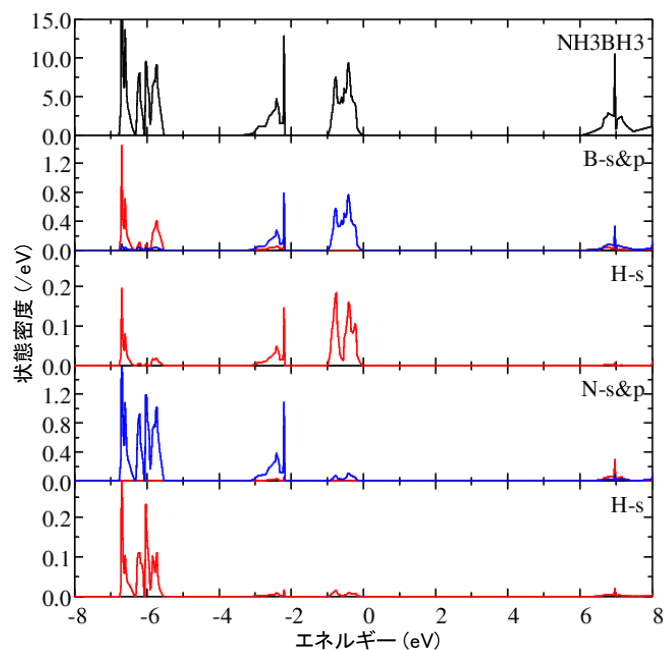


図 III.2.4-(49)  $\text{BH}_3$ 、 $(\text{NH}_2)^-$ 、 $(\text{NH}_2\text{BH}_3)^-$  の分子軌道準位ダイアグラム。 $\text{BH}_3$  分子の LUMO と  $(\text{NH}_2)^-$  分子の  $2a_1$  分子軌道が  $(\text{NH}_2\text{BH}_3)^-$  分子での  $\sigma$  結合（黒点線）を、 $\text{BH}_3$  分子の HOMO と  $(\text{NH}_2)^-$  分子の  $2b_2$  分子軌道が  $(\text{NH}_2\text{BH}_3)^-$  分子での  $\pi$  結合（赤点線）を構成している。

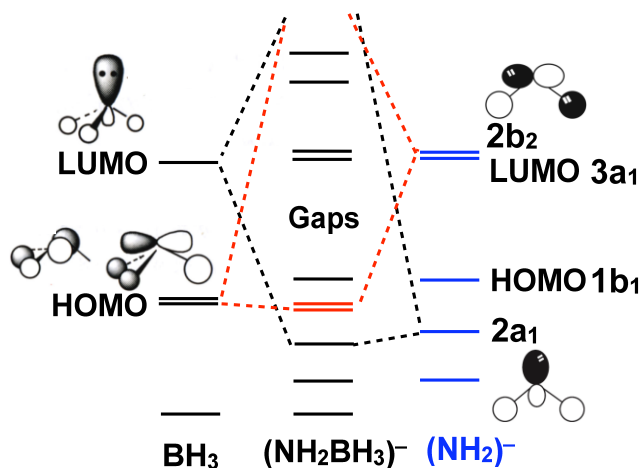


表 III.2.4-(3) アンモニアボラン  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  の平衡格子定数  $a$ ,  $b$ ,  $c$ 、平衡体積  $V$ 、体積弾性率  $B_0$ 。GGA-PBE は交換相関汎関数として現在標準的な GGA-PBE を用いた第一原理計算の結果、GGA-PBE-D\* は GGA-PBE に Grimme により提唱されている経験的分散力を含めた計算結果。実験の格子定数、平衡体積は Hess らによる中性子回折[J. Phys. Chem. 113, 5723, (2009)] に、体積弾性率は Flinchuk ら [Phys. Rev. B 79, 214111(2009)] による。

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$B_0$ (GPa)
GGA-PBE	5.197	4.961	5.572	143.68	5.1
GGA-PBE-D*	5.308	4.665	4.994	123.70	11.7
実験	5.546	4.619	4.992	127.86	9.9

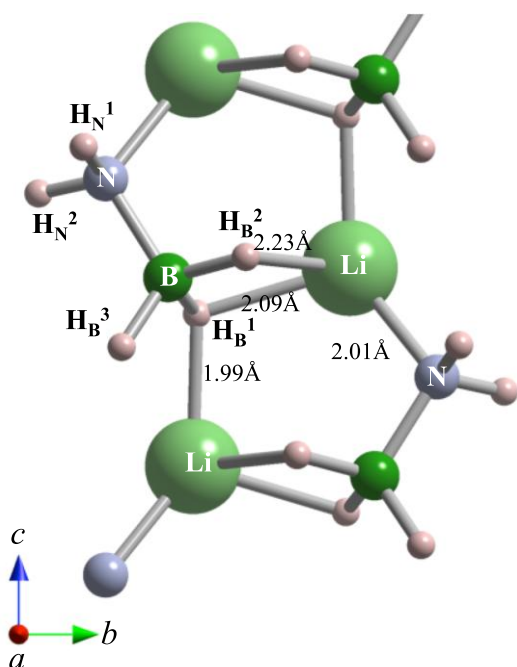


図 III.2.4-(50)  $\text{LiNH}_2\text{BH}_3$  における Li イオン周りの局所構造。Li イオンは、いずれも負電荷を帯びた H ( $\text{H}_B$ ) 及び N イオンに配位している。

項目	目的と実施内容	成果	達成度
4-1	<p>目的：カーボン系および金属系材料の水素貯蔵特性の評価技術を確立する。</p> <p>実施内容：ZTC, <math>\text{LaNi}_5</math>, <math>\text{NaAlH}_4</math> の水素吸蔵サイト・エネルギー・拡散経路等を第一原理計算により解析・評価する。</p>	<p>ZTC 中の水素の吸着特性の評価技術を確立し、スピルオーバー水素貯蔵が可能であることを理論的に示し、貯蔵特性向上への指針を得た。また <math>\text{LaNi}_5</math>, <math>\text{NaAlH}_4</math> 中の水素拡散経路の評価技術を確立し、元素添加による吸放出特性向上の理論的根拠を得た。</p>	◎
4-2	<p>目的：金属系材料における貯蔵特性の決定要因を特定し、水素貯蔵メカニズムを解明する。</p> <p>実施内容：格子欠陥を含む系について古典分子動力学計算と第一原理計算を行い、構造的特徴と水素貯蔵特性との関連を解析し、各種構造における水素貯蔵メカニズムを明らかにする。</p>	<p>バナジウムへの元素置換による構造変化と水素貯蔵特性変化を理論的に予測し、実験と整合する結果を得た。また bcc, fcc 金属ナノ粒子の水素化シミュレーションにより、粒径・結晶構造・相互作用・温度等の変化によって異なる水素貯蔵メカニズムが発現することを明らかにした。</p>	◎
4-3	<p>目的：金属系材料の水素化に伴う構造安定性発現のメカニズムを解明する。</p> <p>実施内容：分子動力学法、モンテカルロ法、第一原理、統計熱力学に基づく計算・解析を行う。</p>	<p>第一原理法とフォノン解析に基づいてバナジウム水素化物の構造安定性発現のメカニズムを解明した。また統計熱力学に基づく計算により <math>\text{LaNi}_5</math> の PCT 曲線の再現に成功した。</p>	○
4-4	<p>目的：新規材料に関するシミュレーション研究から、新規水素貯蔵材料を探索する。</p> <p>実施内容：第一原理計算プログラム TOMBO に時間依存密度汎関数理論のコードを追加し、各種水素貯蔵材料に適用し、水素貯蔵能と水素吸着エネルギーを求めた。またドーパントによる水素吸着エネルギーの改善、電荷移動とその起源を詳細に検討する。</p>	<p>大きい重量密度を実現するために、軽い元素 (Li, B, C, N 等) を主成分とする材料系を選び、水素分子の安定吸着位置、吸着エネルギーを求めた。小さい吸着エネルギーの欠点を改善するために、ドーパントの導入、ラジカルなサイトを持つナノ構造の利用の有効性を示した。またその材料と水素分子の系における電荷密度分布を描き、水素貯蔵材料として使用するための設計指針を得た。</p>	◎

項目	目的と実施内容	成果	達成度
4-5	<p>目的：遷移金属水素化物系に対する高圧下での水素の安定性や物性の変化から新規水素貯蔵物質の可能性を探索する。さらにアルカリ金属水素化物・アンモニア系の水素放出反応率向上の指針を得る。</p> <p>実施内容：FeH<sub>x</sub>、CoH<sub>x</sub>、NiH<sub>x</sub>などの遷移金属水素化物系、およびアルカリ金属(Li,Na,K)水素化物・アンモニア系に対する第一原理計算を行う。</p>	<p>高水素圧下での遷移金属水素化物の相安定性の議論には第一原理計算による固相のエネルギー、エンタルピーの評価と共に水素気体のギブスエネルギーの評価が重要であることを明らかにした。</p> <p>アルカリ金属水素化物・アンモニア系の水素放出のアルカリ金属依存性は Li&gt;Na&gt;K の順にポテンシャルのバリアが低くなり、実験による反応性の違いと同様の傾向が見られた。また、電子状態計算により、アルカリ金属水素化物側の水素の電荷の絶対値が大きいほどエネルギーバリアが低くなることを明らかにした。</p>	○
4-6	<p>目的：ゼオライト鑄型炭素をモデル物質とするスピルオーバー水素貯蔵メカニズムの解明</p> <p>実施内容：実験的手法により ZTC へのスピルオーバー水素貯蔵技術を検討する。</p>	<p>有機 Pt 錯体そのものにもスピルオーバー貯蔵能があることを世界で初めて示した。また、Pt 超微粒子が極めて高いスピルオーバー貯蔵能を示すこともわかった。これらいずれの材料も貯蔵された水素は減圧するだけで可逆的に放出された。</p>	◎
4-7	<p>目的：水素貯蔵物質、特に非金属系の電子状態や構造安定性を解明し物質設計の指針を提示する。</p> <p>実施内容：第一原理手法により上記内容の解析を行う。</p>	<p>アンモニアボラン NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> 及びアルカリ及びアルカリ土類アミドボラン系 M(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (M=Li, Na, K, n=1; M=Ca, Mg, n=2) の電子状態については第一原理電子状態計算の結果を基に分子軌道論的なアプローチを用い系統的な解釈を試みた。また、結晶としての結合形態について分散力(ファンデアワールス相互作用)を考慮することにより解析し、アンモニアボランの分子結合は二水素結合と分散力が重要である一方、アミドボラン系ではイオン結合が主たる結合形態であることが明らかとなった。</p>	○

## 【成果の意義】

今回得られた成果のポイントは、各種材料における構造・元素・温度等の変化が水素貯蔵特性に与える影響を計算機シミュレーションによって再現し、貯蔵特性向上への条件を定量的に示したことである。このような計算機支援による特性改善手法の発展は、今後の産業界等での水素貯蔵材料開発において、以下のように大きな意義を持つ。

### (1) カーボン系材料

ZTC の白金単原子担持による水素吸蔵量の大幅な増大とスピルオーバー水素原子の吸着エネルギー最適化の条件を示したことにより、今後のカーボン系材料を用いた車載用ハイブリッドタンクの充填材等への応用が期待できる。日本の ZTC 合成技術は世界の最先端にあり、今回示された曲率や窒素置換等の制御により更なる ZTC の特性向上を図るとともに、同じ水素貯蔵メカニズムを持つ他の吸着系材料への応用も進めることで、吸着系水素貯蔵材料研究における日本の優位性を維持・発展させることが期待できる。また今回新たに提案した Li 修飾グラフェンシート及び BN シートについても合成試験等の検証研究と理論計算との比較を早急に行うことで、計算に基づく水素貯蔵特性の予測精度向上と研究開発コストの低下が期待できる。

### (2) 非金属系材料

今回明らかになったアルカリ金属元素による違いや Li 添加の効果を基に、反応速度の改善と吸放出温度・圧力の低減を進めることにより、非金属系水素貯蔵材料の実用化と産業応用を加速することができると期待される。一方、クラスレート氷+ヘルプガスによる水素貯蔵では、その貯蔵能を大きく落とすことなく $-30^{\circ}\text{C}$ 程度までの温度特性改善が可能であることを示しており、この予測に基づいて、自然条件の厳しい寒冷地域における新しい水素貯蔵技術等への応用が期待できる。

### (3) 金属系材料

金属系材料は高い体積密度で水素を貯蔵できることから、特に定置型の水素貯蔵材料としての期待が高いが、水素吸放出に伴うミクロな構造変化に伴う耐久性低下の克服が課題の一つとなっていた。今回、実験的に把握が難しい、水素吸放出に伴うミクロ構造変化の詳細を推測できたことにより、性能低下をもたらす構造変化を回避し耐久性を向上させる技術の開発へ繋がることを期待される。また一定レベルで成功した、金属ナノ粒子への水素貯蔵シミュレーションや PC 等温線シミュレーションの基となった計算プログラム・計算手法等を産業界へ公開・共有することで、今後の水素貯蔵材料研究の一層の加速が期待できる。

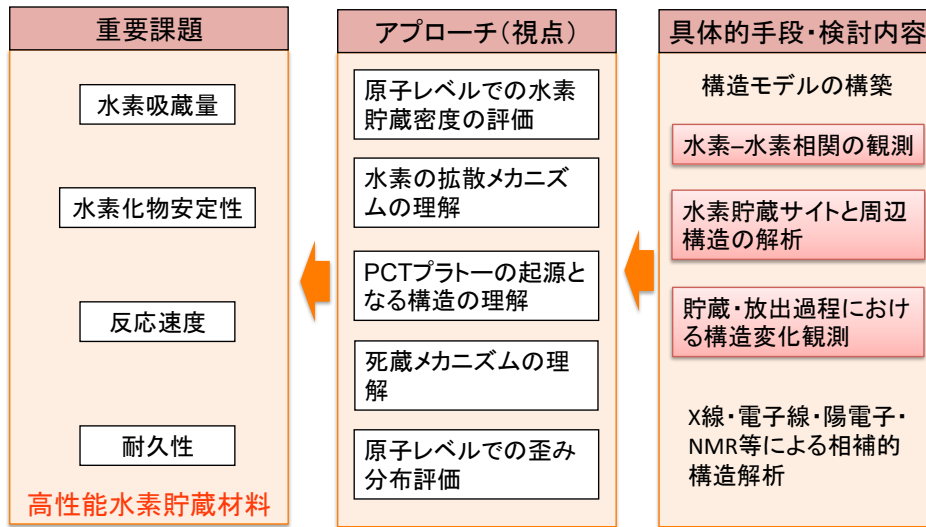
## 2.5 研究開発項目⑤「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

### 【研究開発の概要】

水素貯蔵・放出過程における水素の空間配置を精度良く知ることは、材料開発における基盤技術であり、その技術確立の必要性は高い。中性子は水素原子に対する感度が高いため、水素貯蔵材料における水素の配置を結晶構造解析により原子レベルで明らかにでき、とくに金属材料中で水素原子が吸蔵されるサイトの解析に中性子回折は威力を発揮してきた。これまでは、ブラッグ反射と呼ばれる原子配置の規則性に由来する信号を中心に解析が行われてきたが、最近の水素貯蔵材料に多くみられる、結晶として十分な大きさを持たないナノ材料や結晶としての性質に欠ける非晶質の材料、つまりブラッグ反射が弱い、または全く生じない構造の解析も必要となっている。さらに、吸蔵サイト間を頻繁に移動している水素原子同士がどのように影響を及ぼし合っているか（水素原子間相関）ということは、材料中の水素密度や吸蔵・放出速度を左右するものであるが、十分な研究がなされていないのが現状である。中性子全散乱法は、規則構造をもたないアモルファスや液体の研究に利用され、水素貯蔵過程におけるアモルファル化や結晶材料中の死蔵サイトの解析等で成果をあげてきた。中性子全散乱法は、中性子の回折パターンをフーリエ変換することにより得られる実空間の2体分布関数（Pair Distribution Function, PDF）から、物質の構造を解析するものである（PDF解析）。ブラッグ反射に着目した粉末結晶構造解析とPDF解析を合わせて実施することにより、水素貯蔵材料における水素原子間相関の解明が期待できる。さらに原子核により散乱される中性子と電子により散乱されるX線による回折データと組み合わせた解析を行うことで、原子位置精度を向上するとともに、原子間の結合状態について知見を得ることもできる。電子顕微鏡観察、NMR、陽電子消滅等との相補的利用も極めて効果的である。このようにして得られた実験データと第一原理計算や分子動力学計算の結果とを比較・対応させることで水素原子の拡散メカニズムの解明や新規材料予測等への展開の期待もできる。

本研究開発は、大強度陽子加速器施設（Japan Proton Accelerator Research Complex, J-PARC）の世界最高レベルのパルス中性子源の21番ビームライン（BL21）に、高強度中性子全散乱装置（NOVA）を設置し、水素貯蔵材料の基盤技術としての中性子散乱法を確立することを最終目標とした。空間分解能の高いPDFを得るためには、短波長、すなわち高エネルギー（～5 eV）中性子の利用が必要で、高エネルギー中性子を効率よく発生するパルス中性子源は中性子全散乱法に最も適している。NOVAの特徴は、最隣接原子間相関から数十ナノメートル程度までの幅広い距離相関を一挙に観測でき、かつ短時間で測定可能ということであり、全散乱装置として世界最高水準の装置となる。結晶構造解析とPDF解析の両方が可能なデータを測定可能なため、結晶、アモルファス、液体と様々な構造を有する水素貯蔵材料のナノスケールでの構造変化の観測が可能である。NOVAでは、水素-水素相関の観測、水素貯蔵サイトと周辺構造の解析、及び貯蔵・放出過程における構造変化観測といった構造情報を得て、原子レベルの水素貯蔵密度の評価、拡散メカニズムの理解等の視点により構造を解析することで、高性能水素貯蔵材料の重要課題への指針を提示することができると考えている（図III.2.5-(1)）。本研究開発では、世界最高水準での構造情報取得のための基盤技術の確立を目

標とした。



図Ⅲ.2.5.-(1) 中性子全散乱装置を用いた指針提供に向けた科学的アプローチ

#### 【中間目標】

J-PARC における中性子全散乱装置の運用を開始し、中性子全散乱装置の性能を実証するとともに、水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する。

#### 【最終目標】

基盤技術としての中性子散乱法を確立する。

#### 【本研究開発の構成】

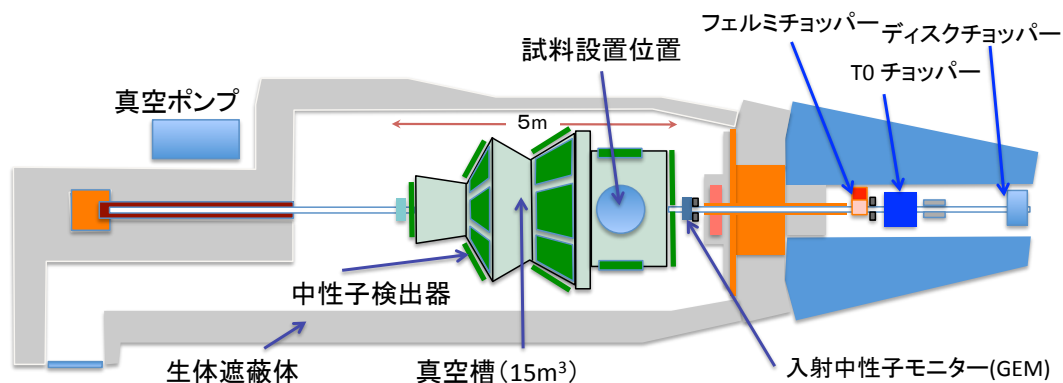
上記目標を達成するために、高エネルギー加速器研究機構が中心となって再委託先の6機関と密接な連携の下、世界最高性能を有する中性子全散乱装置（NOVA）のハードウェア及びソフトウェア開発研究を進め、NOVAの装置性能検証を行いながら、水素貯蔵材料の構造研究を展開する。再委託先は、中性子全散乱法により世界トップレベルの成果を上げてきた研究者であり、NOVAの性能評価を行いながら、世界最高性能実現に向けた検討を進めた。また金属系、非金属系及び物性サブグループと水素貯蔵材料を共有し、多面的な構造解析を展開した。

#### 【成果の概要】

図Ⅲ.2.5.-(2)は、NOVAの全体構成図（概念図）である。平成19年度に建設に着手し、平成21年5月28日の初中性子回折実験を経て、平成22年度までにハードウェア研究開発を終了するとともに、ソフトウェア開発を進め、所期の性能をほぼ満たしていることを実証した。粉末結晶試料、非晶質物質及び液体物質の構造解析を行いながら、データ解析ソフトウェアの整備を行った。詳細な解析を行いながら、NOVAの低いノイズレベルで高精度に測定する能力は世界最高水準であることを確認した。具体的には、運動量遷移量が  $60 \text{ \AA}^{-1}$  までの回折



プロフィールを取得可能であることを確認した。また、数十 mg 程度の試料量でも測定が可能であり、試料の量が 1g 程度あれば数分程度で測定が完了する。構造解析のための装置分解能も所期の性能を満たしている。また、10MPa の水素ガス圧下での実験を始めとする水素貯蔵材料計測用機器の整備と水素位置精密測定のためのフェルミチョッパー整備によりハードウェア整備を終えた。水素貯蔵・放出過程の経時変化観測の実現が期待できる。平成 22 年度後半より、アルミ水素化物の表面構造解析や高圧下でのランタン水素化物の構造解析を始めとする水素貯蔵材料の構造研究を開始した。基盤技術としての中性子散乱法を確立するという目標は達成した。



図Ⅲ.2.5.-(2) 中性子全散乱装置の全体構成図

## 【これまでの成果】

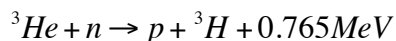
### 2.5.1 中性子検出器システムの開発・製作

(高エネルギー加速器研究機構)

#### 2.5.1.1 高性能中性子検出器システムの開発

試料により散乱された中性子を観測するための検出器システムを開発し、平成 20 年度から平成 21 年度にかけて製作・設置した。平成 21 年 5 月 28 日より中性子ビーム実験を開始した。

中性子は陽子よりやや重く、電荷は持たない。そのため、中性子は物質とクーロン相互作用を起こさず、主として核力による原子核との相互作用の結果、中性子反応を起こす。中性子検出器は、中性子反応で放出された荷電粒子を検出することで、中性子を検出する。具体的には、中性子吸収断面積の大きな元素に吸収させる。ヘリウムの同位体であるヘリウム-3 ( $^3\text{He}$ ) ガスは、中性子検出のための非常に使いやすい変換元素として広く使用されている。ヘリウム-3 は、中性子を吸収して、陽子 ( $^1\text{H}$ ) とトリチウム ( $^3\text{H}$ ) に分解する。



上記の中性子反応で生成した陽子とトリチウムは、周囲のガス分子を電離し、中性子 1 個あたり約 8000 個の電子-イオン対を生成する。これらの電離電子は中性子検出器内に形成された高電場のために、二次的な電離現象 (ガス増幅) を引き起こす。中性子検出器では、ガス増幅過程で生成した大量の荷電粒子が電極に向かって流動する様子が信号として検出される。ヘリウムガスを使う中性子検出器は、ガンマ線と中性子線の区別が容易であるこ

とや動作が安定していることから、広く使われており、技術的には確立されたものと言える。ただし、ヘリウムガス検出器は、ヘリウムガス圧や検出器形状により動作が変わるため、所期の性能が実現されることの実験的な確認が必要となる。NOVA では、直径 1/2 inch、中性子検出有効長さ 80 cm の円筒形状のヘリウムガス検出器を使用している。ヘリウムガス圧力は、2 MPa である。ヘリウムガス圧力が高い方が中性子を検出する能力が高くなる。検出器の中心に芯線（電極）が配置されており、芯線の両端からの電荷を検出し、電荷の比から検出器内のどの位置で中性子が検出されたのかを求める位置敏感型検出器である。位置分解能は約 5 mm である。原子炉中性子源と NOVA の中性子線を使った動作試験を行った上で、総計約 900 本のヘリウムガス検出器を製作し、図 III.2.5.-(3) に示した面上に配置し、立体的に配置することで検出器バンクを構成している（図 III.2.5.-(4)）。散乱角（ビーム進行方向と試料-検出器を結ぶ直線のなす角度）は、0.8 度から 165 度である。総計約 900 本のヘリウムガス検出器の総面積は、図 III.2.5.-(4) の総有効検出面積の 70% に相当する。ヘリウム-3 ガスが世界的に高騰したため（最大 10 倍程度）、残り 30% を充足することの費用対効果が極めて小さくなったため、検出器の設置は 70% で完了することとした。主に使用する 90 度バンクと背面バンクは 100% 充足しており、NOVA の性能への影響は小さい。

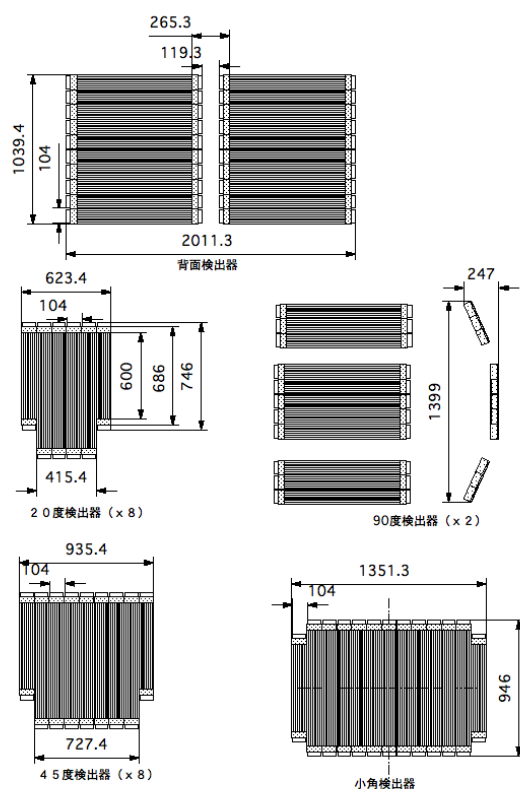
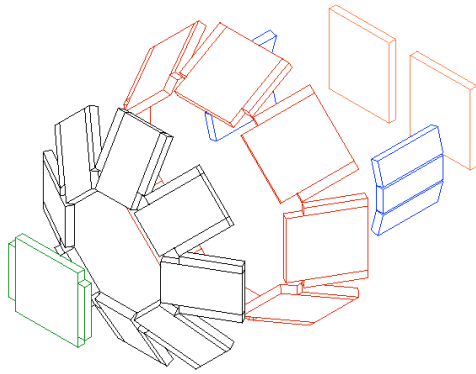
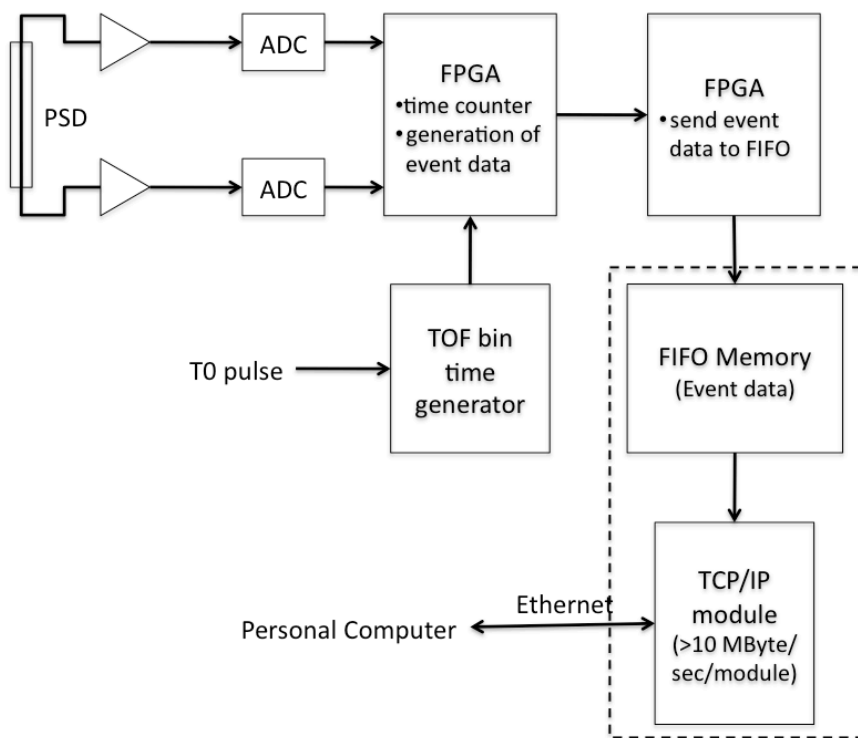


図 III.2.5.-(3) ヘリウムガス検出器による面上検出器の構成。



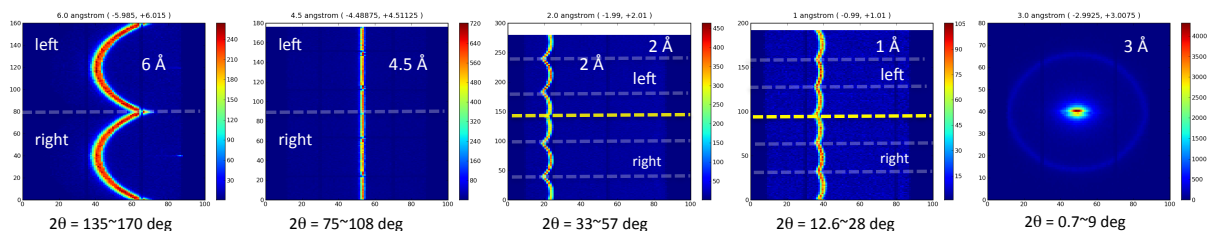
図Ⅲ.2.5-(4) NOVA の検出器配置図。左手側から、小角、20度、45度、90度及び背面検出器バンクを示す。

ヘリウムガス検出器は、上述のとおり、中性子検出を電気信号（電荷）として出力する。ピコクーロン程度の極めて微弱なアナログ信号であり、これを増幅し、デジタル化して計算機上に記録するためのアナログ信号処理回路が必要となる。NOVA では、高エネルギー加速器研究機構（以後、高エネ機構）で長年蓄積された技術により開発され、MLF 標準となっている信号処理回路「NeuNET」[2] を使用することとした。データ集積システムの構成を図Ⅲ.2.5-(5)に示す。検出器（図中 PSD）で測定された中性子は、アンプによる信号増幅とアナログ-デジタル変換を経て、TOF 時間、検出器位置情報、実時間対応指数の3つの値から構成される「中性子検出イベント」として1次メモリー（図中 FIFO Memory）に保存される。その後、TCP/IP モジュールにより計算機に送られ、計算機上の記憶媒体に保存される。これをイベント方式のデータ集積システムと呼ぶ。温度や磁場、雰囲気など試料環境の外場の変化と試料の構造変化を、実時間対応指数により対応させて、時分割測定が可能となっている。



図Ⅲ.2.5.-(5) 中性子検出信号の処理回路概要

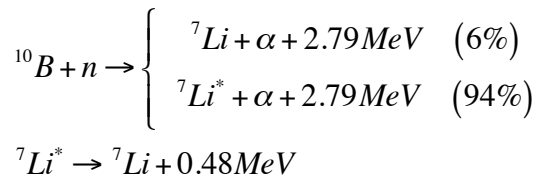
図Ⅲ.2.5.-(6)に各検出器バンクのシリコン粉末の測定強度マップ（横軸を検出器内ピクセル、縦軸を検出器 ID により、熱中性子のシグナルを積分した強度分布）を示す。ただし、小角バンクについてはシリコン粉末でブラッグピークを検出することが難しいので、メソポーラスシリカの 100 面によるブラッグ散乱強度を示した。青色は強度が弱く、赤色が強度の強い箇所を表す。ブラッグ散乱強度が、2次元面でスムーズなカーブとして観測されており、検出器調整が適切であることが確認できる。



図Ⅲ.2.5.-(6) 各検出器バンクの測定強度マップ（横軸を検出器内ピクセル、縦軸を検出器 ID により、熱中性子のシグナルを積分した強度分布を表示）。左上より右に、背面バンク、90度バンク、45度バンク、20度バンク、小角バンクのマップを示す。

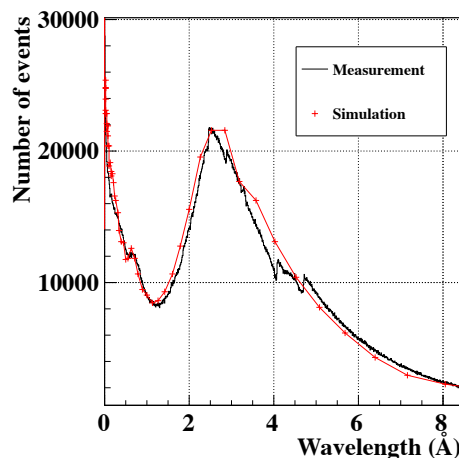
一般に散乱実験では、試料に入射した中性子数と散乱された中性子数を求めることで、散乱断面積を求める。全散乱測定においても、散乱断面積を精度よく求めることが必要になる。そのため、試料に入射する中性子数を正確に計数できるモニターが必要である。NOVA

の場合、1秒間に100万個余りの中性子が試料に入射される。このような大量の中性子を既存の検出器では精度の良く測定することはできない。こうした状況を踏まえ、次世代の検出器として有望なGEM（Gas Electron Multiplier）検出器をベースに、NOVA用の中性子モニターを作り上げた。GEMモニター用の信号処理回路は、高エネ機構の測定器開発室が開発したものを使用した。GEM検出器は、中性子反応 $n(^{10}\text{B},\alpha)^7\text{Li}$ （ボロンが中性子を吸収してアルファ線とリチウム原子核を放出する反応）で生成した荷電粒子を検出するものである。

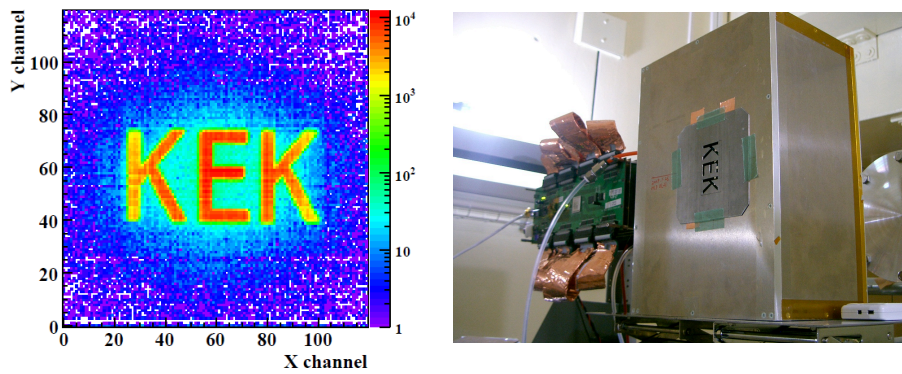


平成20年度には、原子炉中性子源を用いて試作器の試験を実施した。試験結果を踏まえて改良を加え、平成20年12月から平成21年2月までの期間において、BL21の中性子ビームを利用した試験を行い、1MHzの計数率を有していること、検出位置空間分解能がおよそ1mmであること、中性子検出効率が約0.1%であること、図III.2.5.-(7)に示したように飛行時間法によりNOVAでの中性子の波長分布が測定可能であること等、所期の性能を有していることが確認できた。また、GEMモニターは、図III.2.5.-(8)に示すように、検出器平面内の分布（2次元イメージ）を測定することが可能である。

平成22年度において行った測定から、GEMモニターの系統誤差は約0.1%と見積もられている[5]。入射中性子モニターに加え、試料を透過した中性子のモニターも整備した。この透過モニターを使用することで、実験試料の中性子透過率を実測でき、精度の良いデータ補正を行う事が可能となった。



図III.2.5.-(7) GEMモニターにより観測したNOVAの入射中性子分布



図III.2.5-(8) GEM モニターにより観測した中性子。モニター面に「KEK」と文字をくり抜いた中性子遮蔽材を置き(右写真)、2次元のイメージが測定されていることを確認した。

平成 22 年度において行った測定から、GEM モニターの系統誤差は約 0.1%と見積もられている。入射中性子モニターに加え、試料を透過した中性子のモニターも整備した。この透過モニターを使用することで、実験試料の中性子透過率を実測でき、精度の良いデータ補正を行う事ができる。

#### 2.5.1.2 経時変化測定用回路

2.1.1 に記述したように、中性子の検出は、イベントデータという形式により実時間も含めて記録することで、経時変化測定に対応した。測定例は、2.5.3.4.4 及び 2.5.6 に示す。

### 2.5.2 中性子ビーム制御デバイスの研究開発

(高エネルギー加速器研究機構)

#### 2.5.2.1 中性子ビーム整形機器製作

ディスクチョッパー (平成 19 年製作)、T0 チョッパー及びフェルミチョッパー (平成 21 年度製作) を据付け、平成 22 年度に中性子ビームを用いた調整を行った。図III.2.5-(9)は設置されたチョッパー群である。写真上方が中性子源で、ディスクチョッパー、コリメーター (黒に塗装した鉄遮蔽)、T0 チョッパー (写真中の箱)、フェルミチョッパー (写真下部の円筒) である。





図Ⅲ.2.5.-(9) 設置された NOVA の中性子ビーム整形機器

ディスクチョッパーは、パルス中性子源で TOF 実験を行う場合、25 Hz の繰り返しにおいて、速度の低い中性子（波長の長い中性子）が、次のパルス中性子発生後に検出器に到達することを防ぐ機器である。円周の一部に中性子遮蔽材が塗布されたディスクが 25 Hz で回転し、速度の低い中性子を吸収する機構となっている。

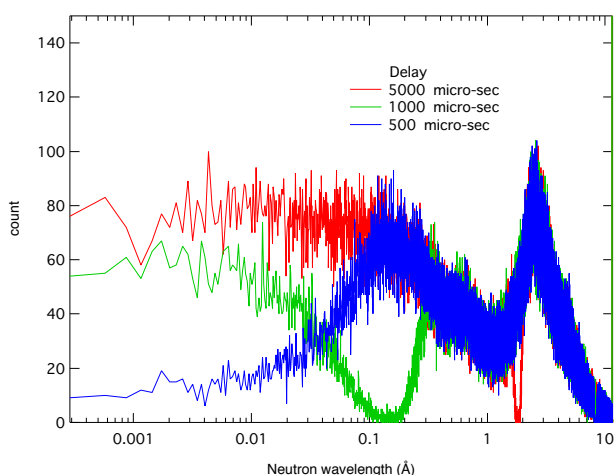
フェルミチョッパー[6]は非弾性散乱実験を行うための単色化デバイスであり、全散乱データにおける非弾性散乱項補正のために使用する。通常の実験では中性子ビームから離れたところまで退避する。

T0 チョッパー[7]は、高エネルギー中性子がノイズとなることを防ぐため、高エネルギー中性子が到達する時間のみインコネル製の回転遮蔽体（遮蔽厚さ 30cm）で中性子ビームを遮蔽する機構となっている（図Ⅲ.2.5.-(10)）。T0 チョッパーにより高エネルギー中性子が遮蔽されていることを実測により確認した。図Ⅲ.2.5.-(11)は、回転位相の最適化のため、T0 チョッパーの位相をずらし、入射中性子モニターにより入射中性子の波長分布を実測した結果である。0.12 Å 以上の中性子が使用可能となるように、位相を 500 μs と決定した。位相の揺らぎも仕様通り ±10 μs を達成していることが確認できたため、中性子回折実験での運用を開始した。



図Ⅲ.2.5.-(10) T0 チョッパーの内部。インコネル製のローターは真空中で回転する。





図III.2.5-(11) GEM モニターにより測定した入射中性子分布による T0 チョッパーの遮蔽効果の検証結果。横軸は波長である。位相を 500  $\mu\text{s}$  (青線) とすると、0.12 $\text{\AA}$  以下の中性子が遮蔽されていることが確認された。1000  $\mu\text{s}$  の場合 (緑線) には、T0 チョッパーの遮蔽効果が遅れて現れるために、必要とする波長領域まで遮蔽している。

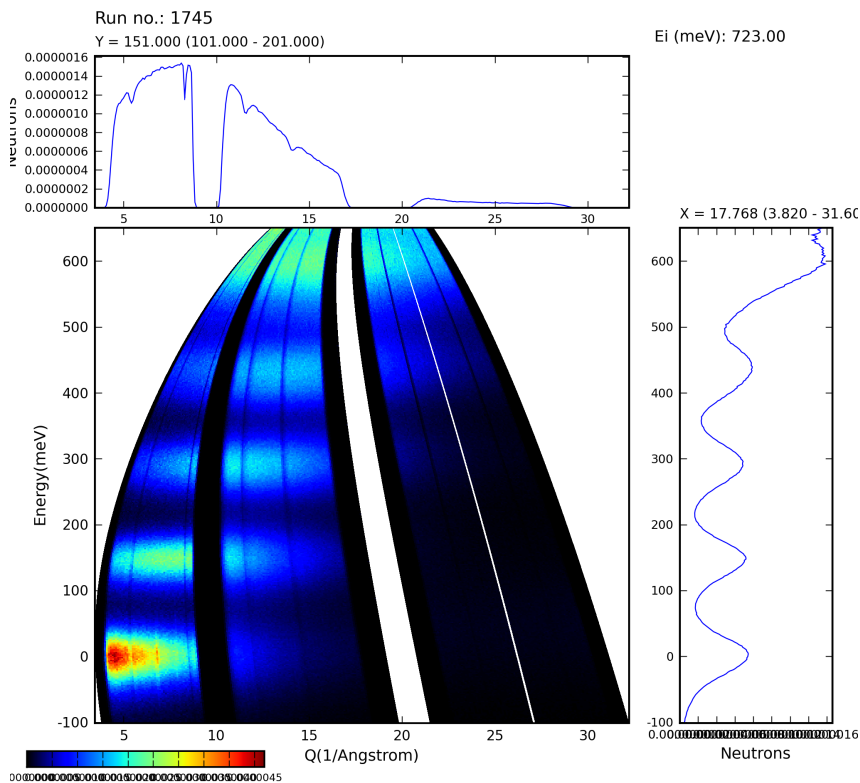
### 2.5.2.2 水素位置情報の精密解析手法の確立

中性子による軽水素原子 ( $^1\text{H}$ ) の構造観測において、非干渉性散乱と呼ばれる原子の構造情報を含まない散乱がバックグラウンドとなるため、構造観測の精度を向上させるためには適切な補正が必要となる。現状では、経験式による補正が行われているが、定量的な信頼性は低いという問題がある。つまり、水素位置情報については、水素原子が規則正しく配列している場合以外は、有意な情報を得る事が非常に難しい。このために、通常中性子回折実験では、重水素 ( $^2\text{H}$ ) に置換して実験が行われる。これは、軽水素と重水素の化学的性質がほぼ同じという前提に立つが、より精度の高い情報を得るためには、化学的性質の違いが無視できない場合がある。そのため、軽水素を用いた場合でも水素位置情報が解析可能となる手法の検討を行った。

非干渉性散乱は、水素原子の核スピンと中性子のスピンの相関により生じる。したがって、水素原子と中性子のスピンを偏極させることで、非干渉性散乱の大きさを変化させることができる。この方法が、物質中の水素の位置と運動に関する構造情報を得るために有効と思われる。偏極中性子の利用について、He-3 中性子偏極フィルターおよびスーパーミラー偏極子等のデバイスについて検討を進めた。とくに、実験試料 (材料) 中の水素の核スピンを偏極させる事が最も重要であるので、山形大とともに、「動的核スピン偏極法」、「NMR-変調中性子散乱」等について検討を進めた。これらの方法は、1K 以下の極低温にする必要がある、試料を均一磁場下に置く必要がある等、試料環境が限定的であることが問題である。偏極中性子を生成するための、He-3 中性子偏極フィルターおよびスーパーミラー偏極子等のデバイスについて検討を行ったが、検出器で検出される中性子数が、偏極しない場合の 1/100 近くに減少してしまい測定精度が下がること、偏極率に波長依存性が生じるため補正の困難さが残ることから、本事業期間内に有効な手法として確立することは

困難であると判断した。

別な方法として、非弾性散乱デバイスによる非干渉性散乱補正についての検討を進めフェルミチョッパー型の非弾性散乱デバイスを導入することとした。フェルミチョッパーの導入により、特定の波長の中性子を選択的に入射し、非弾性散乱実験を行うことで水素原子の反跳効果を見積もることができる。ただし、NOVA は非弾性散乱測定に最適化できていないので、エネルギー分解能 10%~20%程度である。図III.2.5.-(12)に、723 meV（ミリ電子ボルト）を選択した場合の、TiH<sub>2</sub> の非弾性散乱測定データを示す。NOVA において水素の結合状態についての情報を得られることが確認できた。このデータから、水素の弾性散乱ピーク位置から反跳エネルギーを求め、水素の断面積を計算し、バックグランド補正を行う。測定は、平成 23 年 2 月に実施できたが、水素位置情報の精密解析手法の確立までは至らなかった。しかしながら、全散乱測定と非弾性散乱測定の両方を実施可能な装置は他になく、水素貯蔵・放出過程の解明や高性能材料開発に向けた指針の提供に有効と考えている。当初の想定を上回る成果である。



図III.2.5.-(12) NOVA に設置したフェルミチョッパーを用いて測定された TiH<sub>2</sub> の非弾性散乱測定データ。縦軸は、水素の振動エネルギーを示しており、赤に近い色のエネルギーは、そのエネルギーで振動している水素が多いことを示す。水素の振動エネルギーが均等なエネルギー差であることから、水素の振動が調和振動であることを示している。

### 2.5.3 全散乱装置の研究開発

(高エネルギー加速器研究機構)

平成 19 年度において、中性子検出器の性能として要求される計数率をシミュレーション及び数値計算により求め、位置敏感型ヘリウムガス検出器の採用を決定した。さらに検出器配置の最適化を行い、全散乱真空槽の概念設計を実施し、真空槽製作に着手した。真空槽製作を行い、平成 21 年度 3 月に据付けを完了した。真空槽の製作図面作成は、日本原子力研究開発機構と共同で進めた。

#### 2.5.3.1 中性子検出器配置の最適化設計

(再委託：京都大学原子炉実験所)

平成 19 年度は、検出器配置最適化のため、中性子強度および分解能についてモンテカルロシミュレーションを行った。すなわち、NOVA が設置される 21 番ビームラインの線源データに基づきソースコンポーネントを作成し、試料位置および検出器位置における中性子強度および分解能の計算を行った。その結果、既存のヘリウムガス中性子検出器の性能でも対応可能であることが判明したので、一次元位置敏感型ヘリウムガス中性子検出器を採用する事に決定した。その上で、1) 本装置の背面検出器（後方散乱測定）はリートベルト解析による結晶構造に必要な分解能（0.5%以下）を有すること、2) 検出器は散乱角（ビーム進行方向と試料-検出器を結ぶ直線のなす角度）が  $0.8^\circ$  から  $165^\circ$  に設置されること、3) 利用可能中性子波長範囲は  $0.12\text{\AA}$  から  $8.3\text{\AA}$  であること、4) 生体遮蔽体内に設置されることによる空間的制限を考慮し短波長中性子を有効利用するために中性子源から試料までの距離をなるべく短くすること、を検討条件として、ヘリウムガス中性子検出器配置の最適化を行った。これらの条件は、全散乱法による構造解析に加えて、高強度粉末構造解析や小角散乱測定も実施可能にするものであり、検討結果を次項 2.5.3.2 の開発に反映させた。

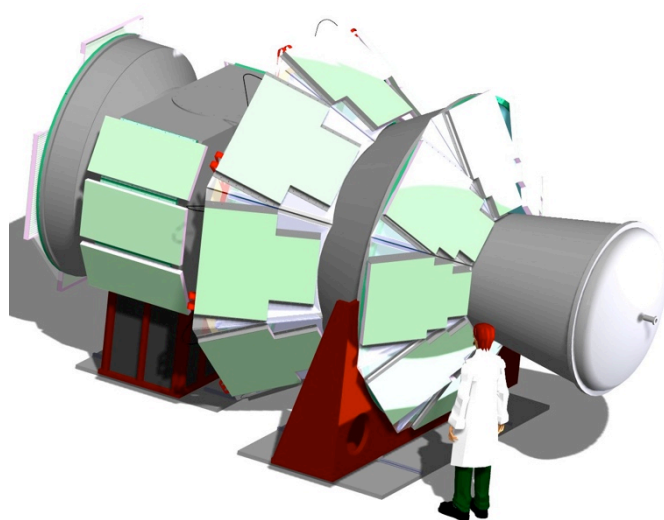
平成 20 年度には、真空槽の製作図面の値を決定するため、検出器位置における中性子強度および分解能をモンテカルロシミュレーションにより評価した。さらに、さまざまな位置における中性子ビームの形状をモンテカルロシミュレーションにより計算し、それらの結果を実測のビーム形状と比較、検証した。その結果、上記の 4 つの条件を満たす配置となったことを確認できた。

#### 2.5.3.2 全散乱装置真空槽の研究開発

(高エネルギー加速器研究機構)

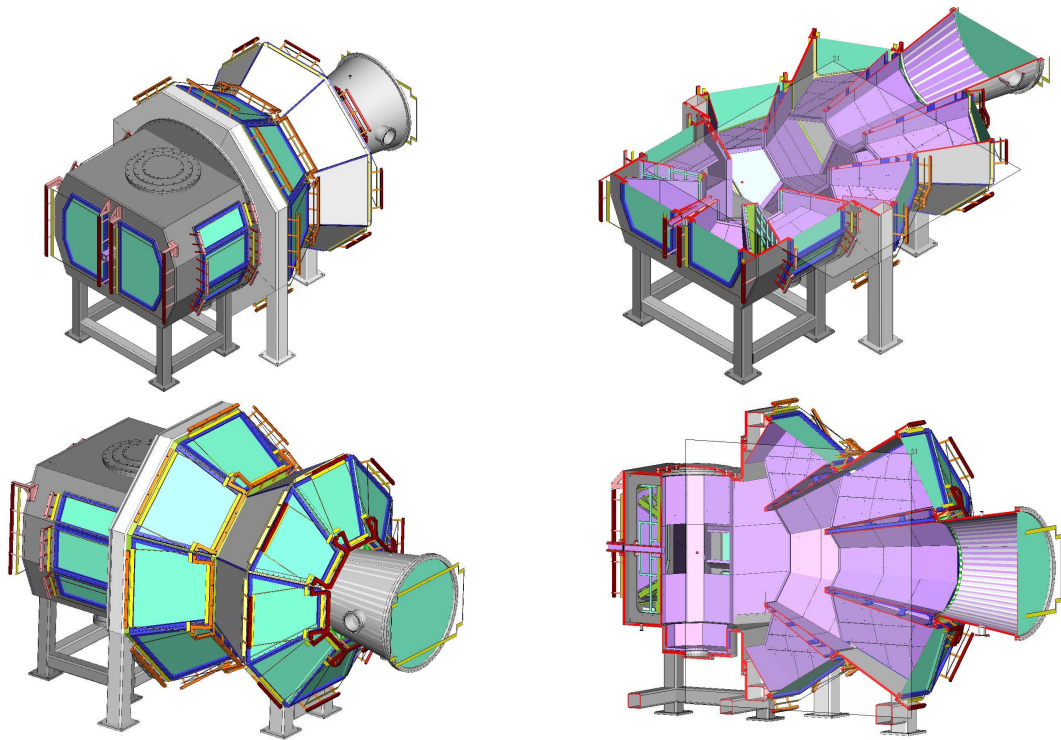
平成 19 年度は、検出器配置の最適化設計に基づき全散乱装置真空槽の設計を行った（図 III.2.5.-(13)）。ヘリウム-3 ガス中性子検出器の採用に伴い、本検出器の空間分解能（5mm）の制約から試料-検出器間距離を決定した。一方で、高い S/N 比が得られるように真空槽と検出器間の空気相厚さを薄くする必要がある。空気による中性子の散乱は、空気層の厚さが 80cm の場合に約 4%、30cm の場合に約 1.6%、10cm の場合に約 0.5%と見積もられる。空

気層が厚い程、S/N比を下げることになる。計画当初の真空槽形状は、最大で80cmの空気層厚さを許容しており、しかも検出器によって空気層厚が異なっていた。これは真空槽の形状の単純化によるコストダウンを考慮したためである。空気層の低減を軽微な改良で実現することも検討したが、構造が複雑になり、安定性を損なうことが判明した。このため、真空槽の形状が複雑になるが、空気層厚さを小さくし、高性能化することを選択した。平成20年度に行った製作設計の結果を図III.2.5.-(14)に示す。真空槽は、長さ約5m、高さ約3.3m、横幅約3mであり、可能な限り全方位を検出器が覆い、かつ検出器と真空槽間の空気層が10cm以下となるような設計になっている。次に、全散乱測定におけるバックグラウンド低減のための遮蔽体設計を行った。J-PARC中性子源において中性子強度が飛躍的に向上したことを最大限に生かして、従来の中性子施設で精度の点で問題があった微小・微量試料の測定や同位体置換実験などを可能とするためには、バックグラウンドを極力下げるための工夫が必要である。装置設計上で特に考慮しなければならない点は、熱外中性子の散乱から生じるバックグラウンドである。最短の利用波長の0.12 Å (5 eV) よりも波長の短い(エネルギーの高い)入射中性子は、T0チョッパーと呼ばれる遮蔽機器(重量金属塊の高速回転体)により吸収または散乱され、試料に到達しないようにする。T0チョッパーと装置本体の間には、コンクリートと鉄による遮蔽体を配置しており、T0チョッパーが周囲に撒き散らす中性子、ガンマ線のバックグラウンド散乱が装置本体に届かないように遮蔽する。高強度全散乱装置の大立体角の検出器においても、試料から散乱された中性子のみが検出器に達するように適切な中性子遮蔽材として、B<sub>4</sub>C(炭化ホウ素)粉で覆われたB<sub>4</sub>Cゴムの開発に成功し、全散乱装置の真空槽内壁に装填された。このような遮蔽体を内部にもつ真空槽は、図III.2.5.-(14)に示すような複雑な立体構造となっている。また、ビームサイズは4象限スリットにより20 mm × 20 mm以下で可変としている。真空槽は、平成20年度に製作し、平成21年3月に設置が完了した(図III.2.5.-(15))。



図III.2.5.-(13) 全散乱装置真空槽(概念図) 緑色はヘリウム-3 検出器群





図Ⅲ.2.5.-(14) 全散乱装置真空槽の製作設計に基づく 3 次元図



図Ⅲ.2.5.-(15) 全散乱装置真空槽の製作。J-PARC への設置は、平成 21 年 3 月に行われた。

平成 19 年度に、計算機システム、クレーン、真空ポンプを購入し、実験配電盤を製作した。平成 20 年度、平成 21 年度には、キャビン、電源配線、冷却水配管を行った。

### 2.5.3.3 全散乱装置の性能評価

(高エネルギー加速器研究機構)

平成 21 年 5 月 28 日より性能評価を開始した。様々な標準的試料について全散乱測定を行い、散乱断面積（静的構造因子  $S(Q)$ ）および実空間 2 体分布関数 ( $g(r)$ ) の導出を行った。データ処理ソフトウェアの検証を行うため、複数の再委託先により、それぞれのデータ処理ソフトウェアにより平行してデータ処理を行った。図 III.2.5.-(16) にシリコン粉末による分解能評価を示す。分解能 ( $\Delta d/d$ ) は、背面バンクが 0.28%~0.38%、90 度バンクが 0.4%~0.7%、45 度バンクが 0.7%~1.2%、20 度バンクが 1.3%~2.8% の検出器の分解能が、ほぼ設計値である 0.6% であることを確認した。指数の異なる反射ごとに見積もっており、 $d$  値の大きい反射についてはパルス幅の大きな長波長中性子を用いるために、分解能が悪くなる。また、散乱角の小さなバンクになるほど、角度分解能の寄与が大きくなるため、分解能の  $d$  値依存性が小さくなる。

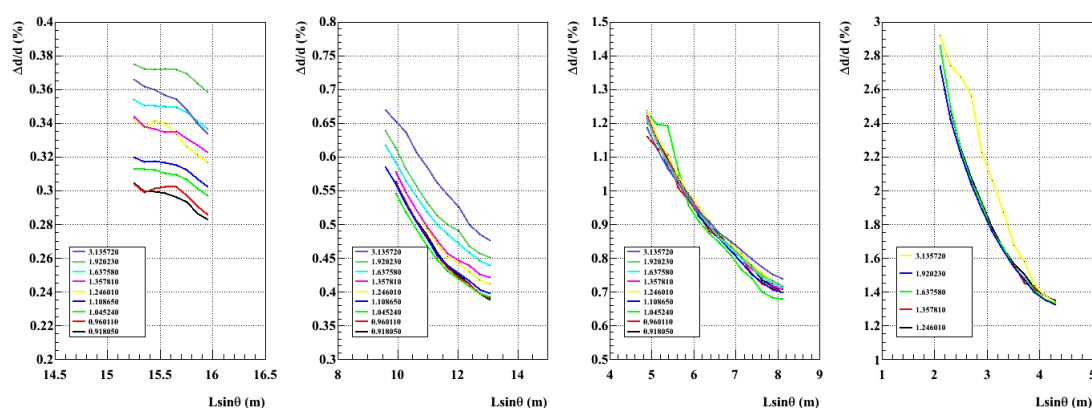
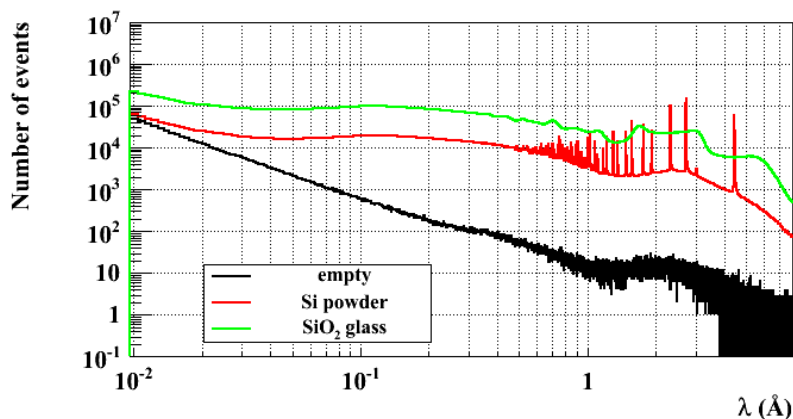


図 III.2.5.-(16) NOVA により測定されたシリコン粉末のブラッグピーク幅から見積もられた分解能。左から、背面バンク、90 度バンク、45 度バンク、20 度バンクを示す。

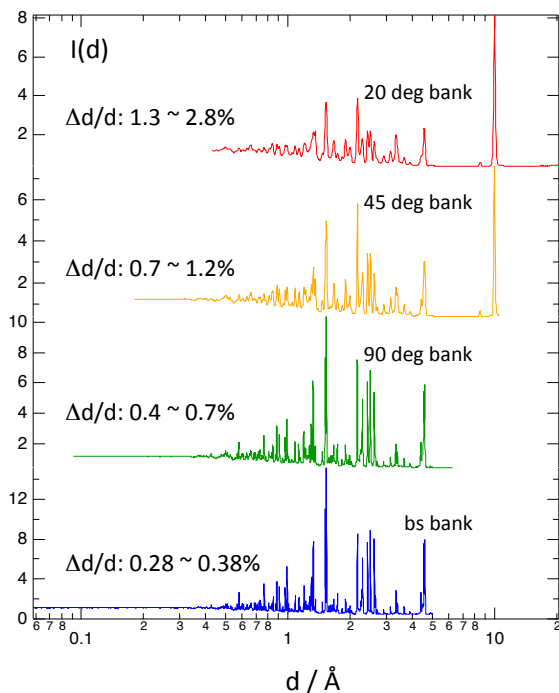
また、装置のバックグラウンドが十分に低いことも確認できた (図 III.2.5.-(17))。NOVA が使用する波長範囲 (0.12 Å 以上) で、バックグラウンドレベルは試料からの強度の 1/100 以下である。シリカガラスの場合には、1/1000 程度であり、試料量を現在の 1/10 程度、つまり 100 mg 程度にしても測定が可能であることを意味する。シリコン粉末についても、ブラッグピーク強度に比べると 1 万分の 1 程度である。また、ブラッグピークの裾野付近の強度と比べると 1/100 程度である。これは、0.1 mm 厚さのバナジウム製試料容器からの散乱強度であり、NOVA 本体からのノイズレベルは極めて低いことが確認された。このようなバックグラウンドノイズレベルの低さは、微量試料の測定に有効である。



図III.2.5-(17) NOVA のバックグラウンドレベル。

### 測定領域

標準試料 (NIST Mica) による測定例を図III.2.5-(18)に示す。検出器バンク毎に測定データ (回折プロファイル) を足し合わせたもので、それぞれの検出器バンクの測定  $d$  領域 ( $d$  は格子定数) を表している。ただし、特定の検出器ピクセルの  $d$  値を横軸としているため、実際の測定領域よりも若干狭くなっている。とくに小角 (small-angle) バンクの long- $d$  側が狭まっている。散乱角度が大きい程、分解能が高くなるため、背面検出器 (Back scattering) バンクのピークが最もシャープになる。角度が小さい程分解能は低くなるが、より  $d$  値の大きな構造を測定できる。図III.2.5-(18)のような広い  $d$  領域を一挙に測定できる点が NOVA の特長である。



図III.2.5-(18) Mica により検証された NOVA の測定  $d$  領域。



また、小角バンクを用いることで、240 Å 程度までの  $d$  値の測定が可能である。図 III.2.5.-(19)は、メソポーラスシリカ (MCM-41) のハニカム構造により生じるブラッグ散乱を NOVA 小角散乱バンクで観測したものである。

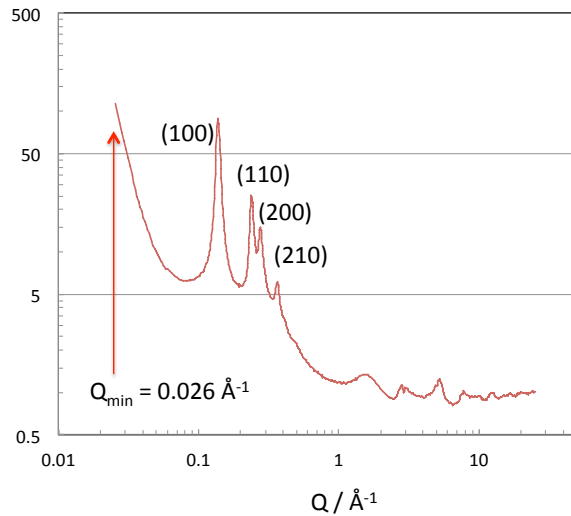


図 III.2.5.-(19) メソポーラスシリカ (MCM-41) により検証された NOVA の小角散乱測定領域。

### 測定強度

図 III.2.5.-(20)に、ダイヤモンド粉末、シリコン粉末、シリカガラスについて、90度バンクで1秒間測定したデータを示す。補正は行っていない。試料によっても測定強度は異なるが、単純な構造の変化であれば、十分に観測できると考えられる。NOVAでの標準的な試料量は、0.6cc ~ 1ccである。また、この測定時のJ-PARC陽子加速器のパワーは120 kWであり、1 MWに向けてパワーが増加した際には、測定時間は1/8程度になることになる(平成24年4月時点でのパワーは200 kW)。測定時間の短縮が必要でない場合には、NOVAのバックグランドレベルが低いため、試料の量を減らすという選択肢をとることが可能である。

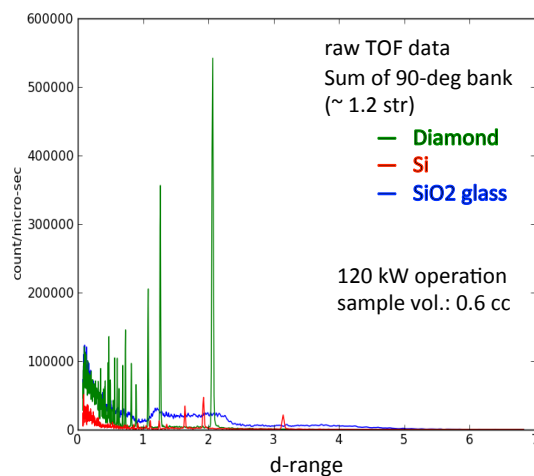
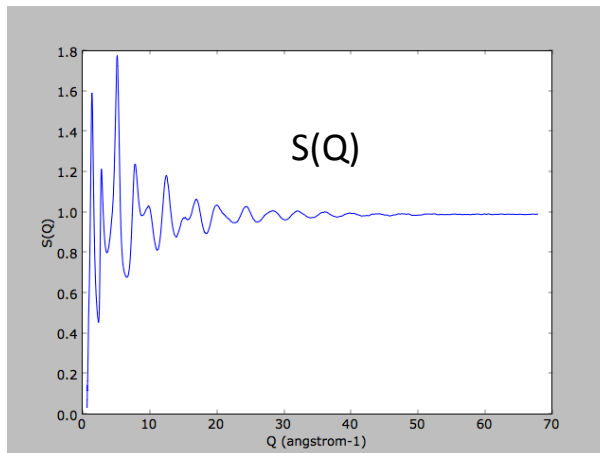


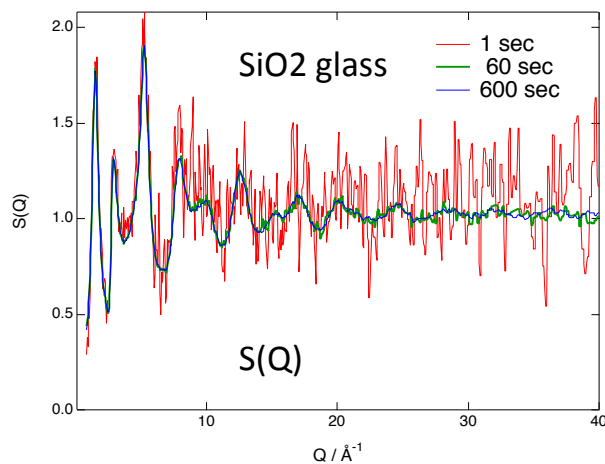
図 III.2.5.-(20) 標準試料の1秒間測定データ

図Ⅲ.2.5.-(21)に、各種補正を完了した SiO<sub>2</sub> ガラスの  $S(Q)$  を示す。測定時間は、8 時間である。平滑化処理は行っておらず、データの平滑さから十分な統計精度が得られていることがわかる。



図Ⅲ.2.5.-(21) SiO<sub>2</sub> ガラスの  $S(Q)$  (8 時間測定)

図Ⅲ.2.5.-(22)に、SiO<sub>2</sub> ガラスの測定時間毎の  $S(Q)$  の精度の比較を示した。これによれば、60 秒程度で、 $S(Q)$  の概要を知るのには十分な統計精度が得られている。J-PARC 加速器のパワーが 1 MW を達成した場合には、SiO<sub>2</sub> ガラスの  $S(Q)$  測定時間は数秒から数分で可能と見積もることができる。



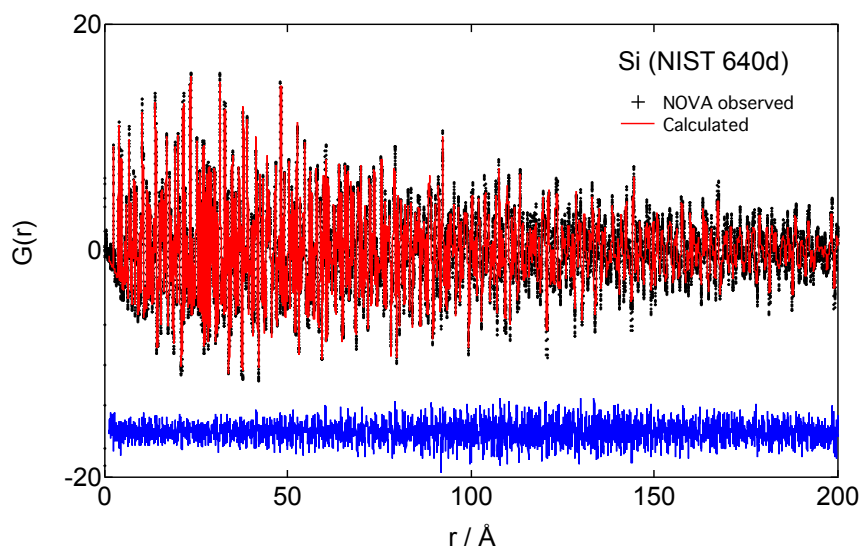
図Ⅲ.2.5.-(22) SiO<sub>2</sub> ガラスの NOVA90 度バンクにより測定された  $S(Q)$  の測定時間依存性。

### 2.5.3.3.1 PDF(pair distribution function:2 体分布関数)解析法による結晶性水素貯蔵材料の構造解析による全散乱装置性能の実証

(再委託：日本原子力研究開発機構)

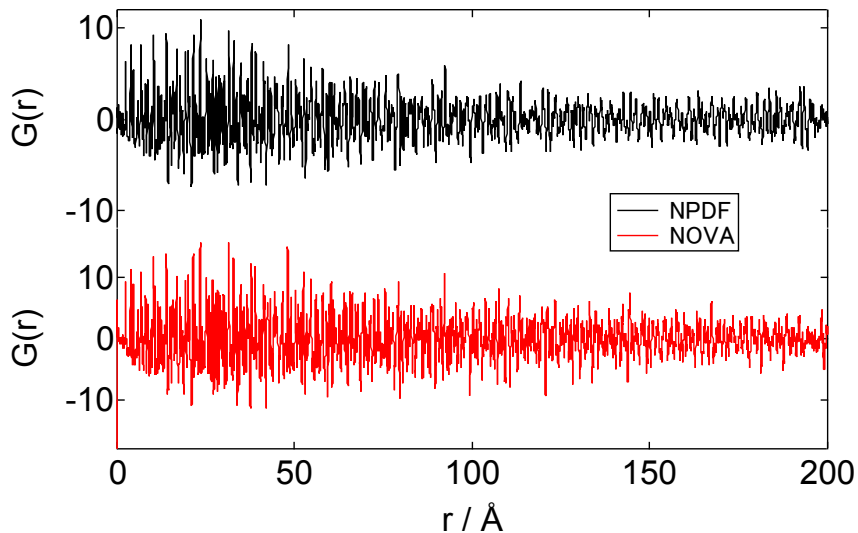
シリコン標準試料 (NIST 640d) のデータについて、NOVA において開発したソフトを用いて原子対相関関数  $G(r)$  を導出している (図Ⅲ.2.5.-(23))。200 Å までピーク構造がはっきりと観測されている。 $S(Q)$  に対してリートベルト解析 (使用ソフトウェア: Z-Rietveld[8, 9])

を行って得られた結晶パラメータをもとに  $G(r)$  を計算し (使用ソフトウェア: PDFgui[10])、最適化することが可能になっており、結晶 PDF 解析が可能であることが実証された。



図III.2.5.-(23) NOVA 用に開発したソフトウェアにより導出された  $G(r)$

ロスアラモス国立研究所 LANSCE にある粉末回折装置 NPDF は、結晶 PDF 法による結晶構造解析が長年にわたり広く行われてきている確立された装置である。そこで、NOVA の性能を調べるために、NPDF の結果と比較した (図III.2.5.-(24))。NPDF も NOVA も散乱角の小さな位置に配置された検出器の  $Q$  分解能は低いため、散乱角の大きな検出器のみを使うことで分解能を高くすることが可能であるが、データの統計精度を確保するために、分解能の低い検出器を使わざるを得ない場合がある。同じ散乱角の検出器を比較すると、NPDFの方が数倍高い分解能を有するので、より  $r$  の大きな  $G(r)$  まで測定可能である。しかしながら、図III.2.5.-(24)が示すように、NOVA のデータは NPDF と遜色ない。これは、NOVA が分解能の高い検出器のみを使っているためである。つまり、高強度であることが、PDF 解析の性能を向上させていることが実証された。水素化物の PDF 解析については、2.5.5.2.2 において行った。



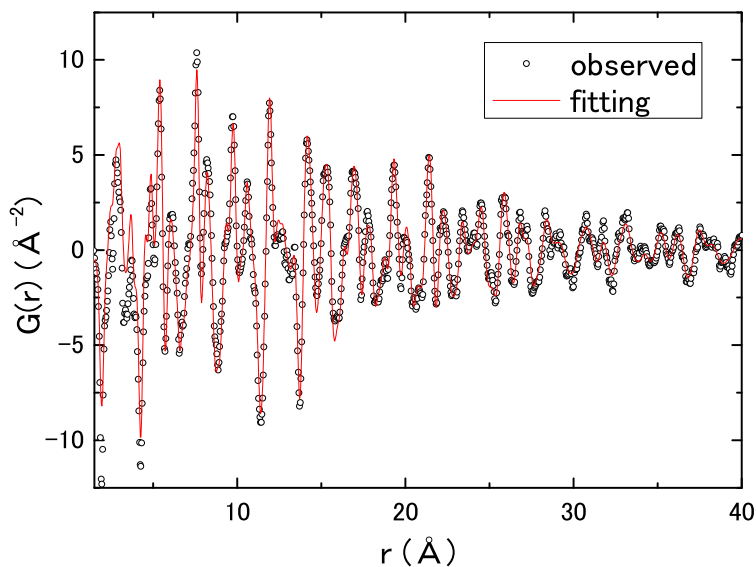
図III.2.5.-(24) NOVA および NPDF により観測された Si 粉末の  $G(r)$  の比較

### 2.5.3.3.2 PDF 解析法によるナノ構造体またはバルク結晶材料の構造解析による全散乱装置性能の実証

(再委託：日本原子力研究開発機構)

水素貯蔵材料の反応速度を向上させるために粒子サイズを小さくするナノ粒子化がしばしば行われる。ナノ粒子の場合、原子対相関距離と粒子サイズが同程度になるため、バルクの場合と比べ  $G(r)$  の強度は  $r$  の増大とともに減衰する。また  $G(r)$  の減衰は装置分解能によっても生じる。プログラム PDFgui では、球状ナノ粒子の粒子サイズおよび装置分解能による減衰効果の双方をパラメータとしてデータ解析を行うことができるが、粒子サイズによる減衰効果を正確に求めるためには 2 つの減衰効果を分離する必要がある。そこでまずはバルクの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  標準試料を用いて、NOVA の 90 度バンクでの装置分解能による減衰パラメータを決定した。そのパラメータを固定しさらに球状粒子を仮定して、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の粒径をパラメータとしてフィッティングを行った (図III.2.5.-(25))。得られた粒径は 7.3 nm であり、電子顕微鏡で観測された値 (約 7 nm) とよく一致している。

以上よりナノ粒子化した場合の構造解析も可能であることが実証された。



図III.2.5.-(25) NOVAにより観測されたTiO<sub>2</sub>ナノ粒子のG(r)

#### 2.5.3.3.3 水素貯蔵非晶質金属、水素貯蔵ナノ複合材料の構造解析による全散乱装置性能の実証

(再委託：京都大学原子炉実験所)

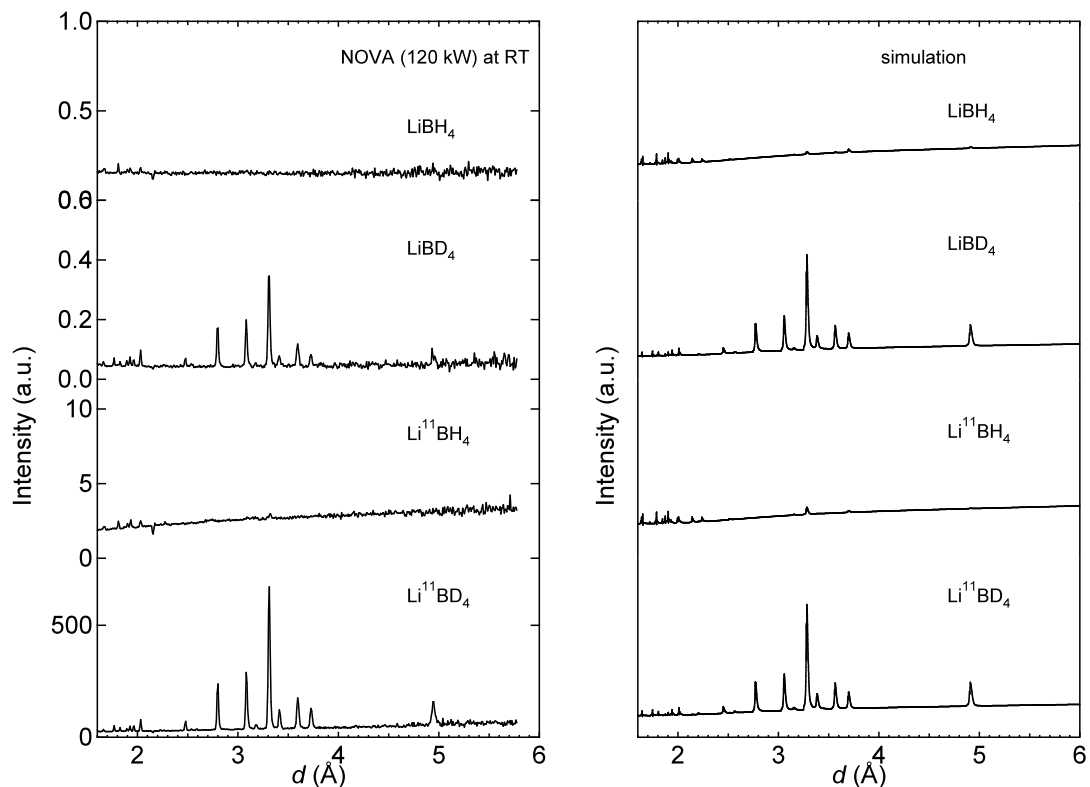
水素貯蔵非晶質金属であるAlD<sub>3</sub>の構造解析を行い、結晶とは異なる単範囲構造を有していることを明らかにした。株式会社本田技術研究所との共同研究である。

(以下、詳細は非公開情報)

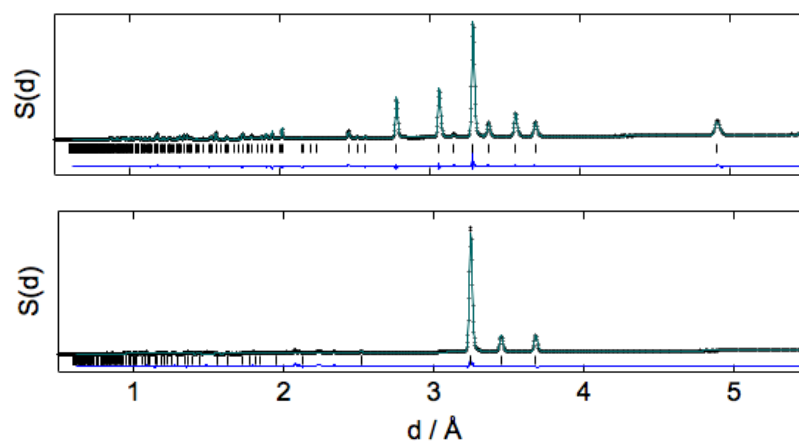
#### 2.5.3.3.4 イオン伝導物質をモデル物質に用いた構造解析による全散乱装置性能の実証

(高エネルギー加速器研究機構)

水素貯蔵材料としても注目されているLiBD<sub>4</sub>について、構造解析を行った。<sup>11</sup>BやDによる置換を行い、Dによる置換が中性子による構造解析に十分な統計精度を得る上で有利であることがわかった(図III.2.5.-(28))。図III.2.5.-(29)にLi<sup>11</sup>BD<sub>4</sub>のリートベルト解析結果を示す。

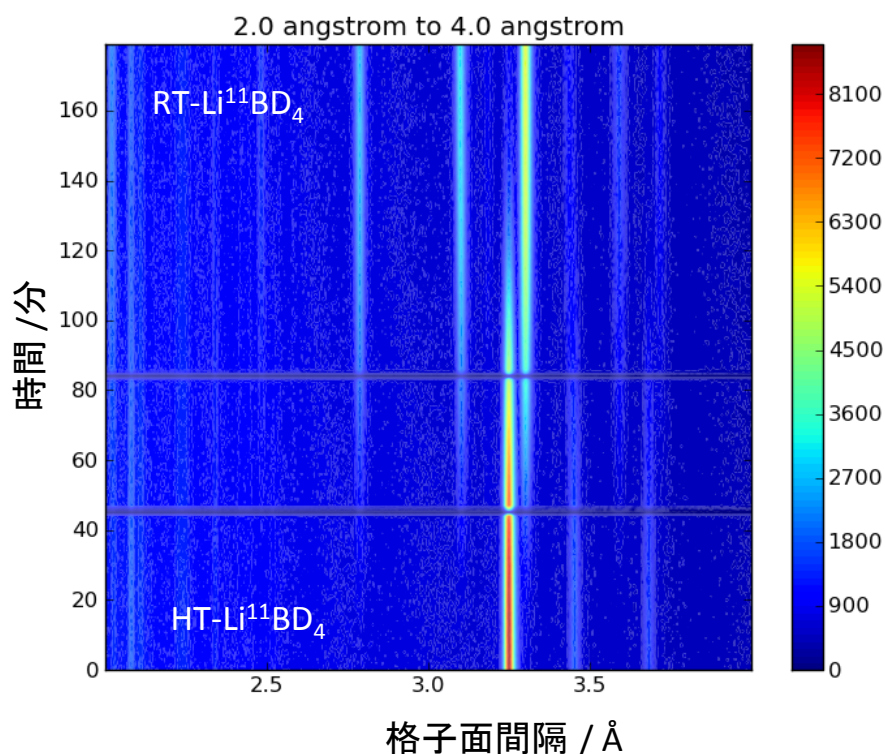


図Ⅲ.2.5.-(28)  $\text{LiBH}_4$ の元素を同位体置換した場合の中性子回折パターン。左図がNOVAによる実測で、右図が中性子に対する散乱断面積を考慮して計算した回折パターン



図Ⅲ.2.5.-(29)  $\text{Li}^{11}\text{BD}_4$ の低温相（上図）と高温相（下図）のリートベルト解析結果

また、 $\text{Li}^{11}\text{BD}_4$ の昇温・降温実験から相転移過程における回折曲線の変化を測定した。特に、1分単位の時間分解能でも、十分な統計精度で構造相転移の情報が得られることがわかった（図Ⅲ.2.5.-(30)）。



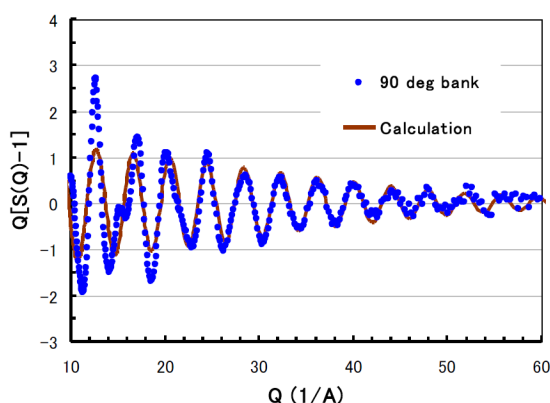
図III.2.5.-(30)  $\text{Li}^{11}\text{BD}_4$  の昇温・降温実験により得られた中性子回折プロファイル。温度が時間変化するのに追従して、高温相から低温相への転移が観測されている。

#### 2.5.3.3.5 酸化物ガラスをモデル物質に用いた構造解析による全散乱装置性能の実証

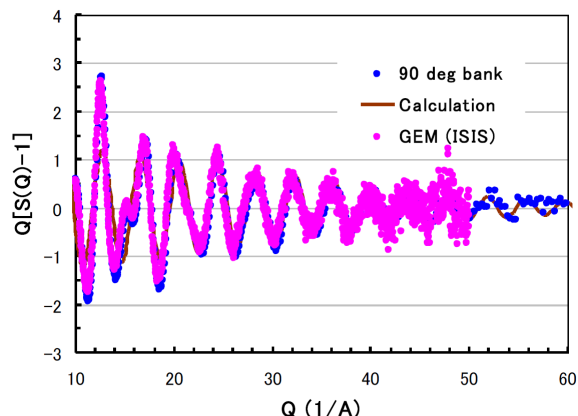
(再委託：日本原子力研究開発機構)

$\text{SiO}_2$  ガラスの NOVA での測定および従来の測定結果に基づく計算との比較によって、NOVA 分光器の精度を確認し、その性能実証を行った。 $\text{SiO}_2$  ガラスは、 $\text{SiO}_4$  四面体を構造ユニットとし、構造ユニットが無秩序な配向しながら頂点共有した原子配置をしている。このような構造の解析が可能になれば、錯体系水素化物において、錯イオンが無秩序な配向を取る場合の構造解析に有用と考え、 $\text{SiO}_2$  ガラスをモデル物質として性能検証を行った。





図III.2.5.-(30) SiO<sub>2</sub>ガラスのNOVA90度バンクのデータとSi-O部分構造因子(計算)との比較



図III.2.5.-(31) SiO<sub>2</sub>ガラスのNOVA90度バンクのデータとISIS-GEMのデータとの比較

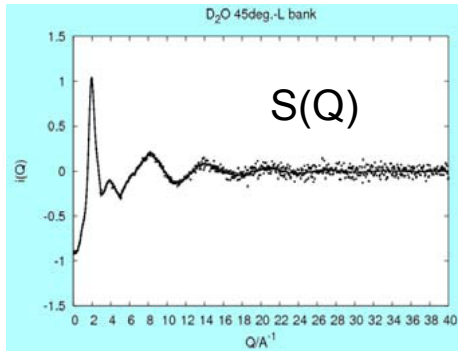
その結果、SiO<sub>2</sub>ガラスのSi-O部分構造因子の従来結果に基づく計算とNOVAデータの比較から、Si周りのOの配位数3.85、Si-Oの距離1.605 Åを得た。これは従来の最も信頼できる値(ISIS LADによる3.85 Å、1.608 Å)に極めて近いものである。図III.2.5.-(30)に示したようにNOVAのデータは $Q = 60 \text{ \AA}^{-1}$ まで極めてよく計算値を再現しており、図III.2.5.-(31)で比較しているISIS-GEMの統計精度、 $Q$ 範囲を凌駕していることが明白である。これはランダム系物質としては標準的なSiO<sub>2</sub>ガラスの $S(Q)$ のチャンピオンデータを得たこと、またNOVAが(J-PARCの中性子強度を含めて)世界最高レベルの性能を持っていることを示している。

#### 2.5.3.3.6 有機溶液および水溶液中の水素位置の構造解析による全散乱装置性能の実証

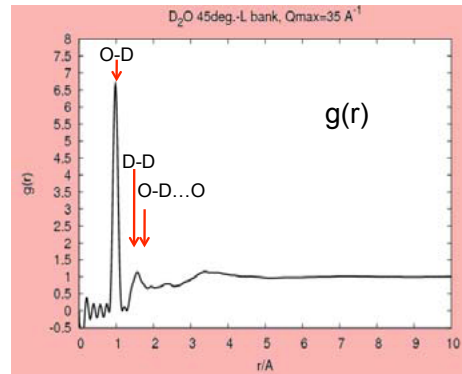
(再委託：山形大学)

水素原子を多量に含んだ液体試料の場合には、正確な $S(Q)$ を得るためには、軽水素原子の非弾性散乱効果の補正を行う必要がある。代表的な試料として、液体D<sub>2</sub>Oについて、45度バンク検出器から得られた散乱データについて解析を行った。同じ散乱角、試料-検出器距離のPSDピクセルを合計した80本のデータについて、不良なデータの選別、吸収補正、<sup>0</sup>H<sub>2</sub>Oの散乱データを用いた非弾性散乱補正[11]を施した後に、 $\Delta Q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ の間隔でデータの合計、平均化を行い、 $0.4 \text{ \AA}^{-1} < Q < 40 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で良好な構造因子 $S(Q)$ の導出に成功した(図III.2.5.-(32))。

$Q$ の上限  $Q_{\max} = 36 \text{ \AA}^{-1}$  でフーリエ変換を行い得られた $g(r)$ は従来報告されている結果と比較して格段に $r$ 分解能が優れていることが明らかになった(図III.2.5.-(33))。



図III.2.5.-(32) 液体 D<sub>2</sub>O の構造因子  $S(Q)$



図III.2.5.-(33) 液体 D<sub>2</sub>O の 2 対分布関数  $g(r)$

### 2.5.3.3.7 大量の水素を含む生体分子をモデル物質に、それに特有な水和構造解析による全散乱装置性能の実証

(再委託：福岡大学)

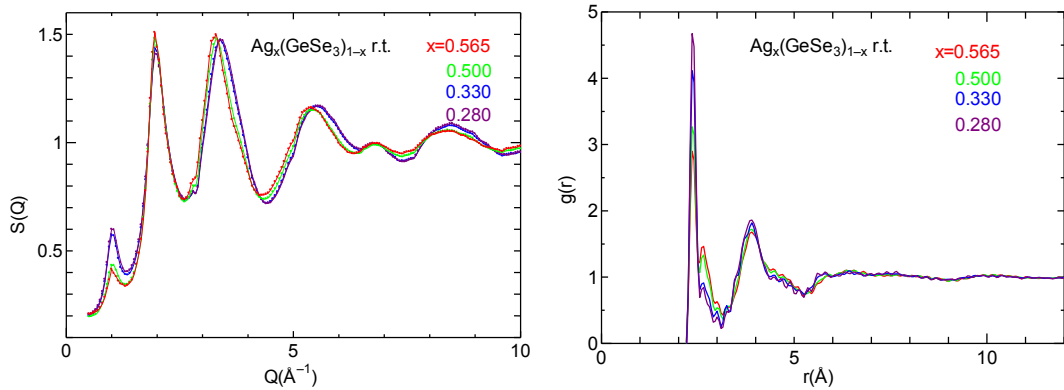
テトラヒドロフラン (THF) を 0.1%程度添加することで、水溶液が 50 気圧で水素ハイドレートを形成することが知られている。したがって、THF がどのようにハイドレート形成を促進しているか、ということが原子レベルで観測できれば新たな水素貯蔵材料の開発指針を与えること期待できる。そこで、軽水素原子を多量に含んだ液体のモデルとして、THF-水混合溶液(10 mol% THF)について構造解析を行った。THF のアルキル基、ならびに水分子の H/D 置換を行った 7 つの同位体置換試料を調製し、室温にて測定を行った。軽水素原子の非弾性散乱効果の補正には  $^0\text{H}_2\text{O}$  を用いた方法を適用した。2.5.5.2.7 に記述した経験的ポテンシャルに基づくシミュレーション結果との比較から、軽水素原子を多量に含んだ THF-水混合溶液についても、妥当な  $S(Q)$  が得られる事が確認できた。

### 2.5.3.3.8 金属ガラス、単純金属液体等のガラス状態あるいは液体状態の金属をモデル物質に用いた構造解析による全散乱装置性能の実証

(再委託：日本原子力研究開発機構)

水素貯蔵材料において水素-水素間の相関は、水素の吸蔵限度を決める大きな因子になっている可能性が高い。結晶やガラス物質の中で部分相関を決定するための実験的手法を確立するため、 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  超イオン伝導ガラスの構造測定を行い、カチオン-カチオン分布を決定を試みた。NOVA での測定データから、 $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  超イオン伝導ガラスの  $S(Q)$  および  $g(r)$  を得ることができた (図III.2.5.-(34))。Ag が 5.2 eV 付近に共鳴吸収断面積を持つため、試料による吸収補正に時間を要したが、吸収補正処理の妥当性を検証することができた。

リバースモンテカルロ法[12]によって 3 次元原子配置の構造モデルを得る予定であったが、補正処理の確立が遅れたため、モデル構築に達しなかった。



図III.2.5.-(34)  $\text{Ag}_x(\text{GeSe}_3)_{1-x}$  の構造因子  $S(Q)$  (左図) と 2 対分布関数  $g(r)$  (右図)

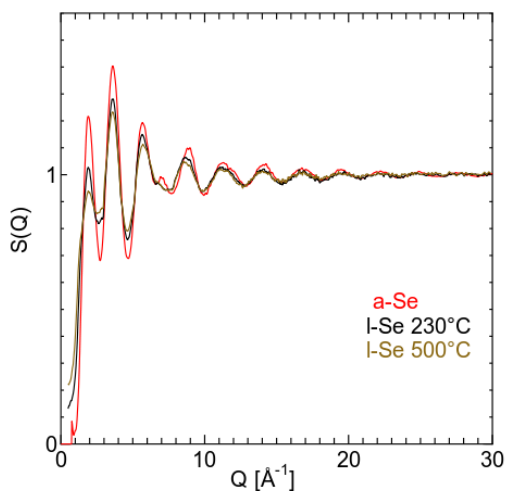
### 2.5.3.3.9 液体金属、半導体金属等のモデル物質を用いた構造解析による全散乱装置性能の実証

(再委託：新潟大学)

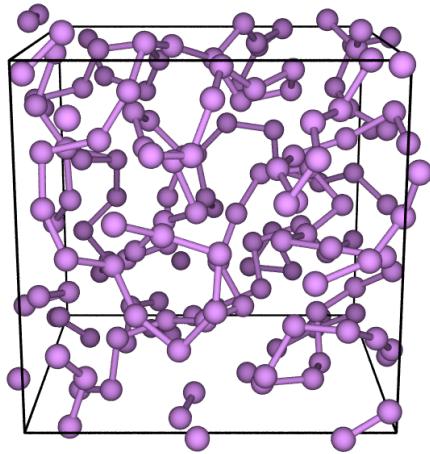
水素貯蔵材料における空隙の評価は、水素貯蔵メカニズムの理解に重要であるが、数 Å 程度の大きさの空隙の評価は容易ではない。これまで液体セレンに適用した方法を、アモルファス・セレンに適用し、空隙の評価を試みた。

測定した  $S(Q)$  の振幅の温度変化は予想通りであり、アモルファスでは液体と違って 3 つ目のピークのあとの谷にはっきりと小さい盛り上がりが見られた (図III.2.5.-(35))。この特徴は他の測定例を一致しており、 $S(Q)$  の測定と解析は妥当であることが実証された。液体セレンは、過去に高エネ機構中性子研究施設において測定したものである。

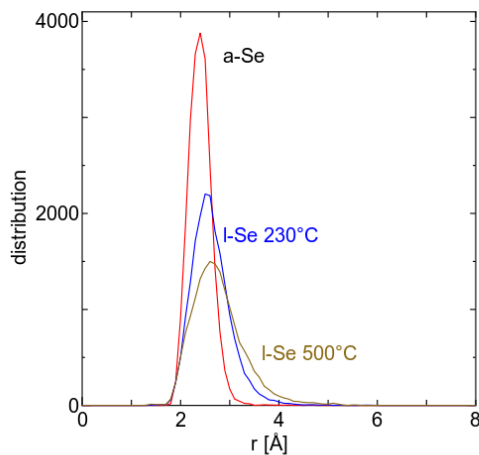
リバースモンテカルロ法にて構造モデルを作成したところ、鎖状の Se のつながりが見える。構造モデルの 8000 個の Se 原子のうちほとんどが結合していることがわかった (図 III.2.5.-(36))。また、空隙の大きさ分布を解析した結果を図III.2.5.-(37)に示すが、液体と比べて小さいサイズ ( $\sim 2.2$  Å) の鋭いピークとなっており結晶に近い構造 (螺旋鎖中心で環は少ない) 示唆する結果となった。



図III.2.5.-(35) NOVA により測定したアモルファス・セレン (a-Se) と液体セレン



図III.2.5.-(36) リバースモンテカルロ法により構築したアモルファス・セレンの構造モデル



図III.2.5.-(37) RMCにより構築した構造モデルから評価した空隙の大きさ。

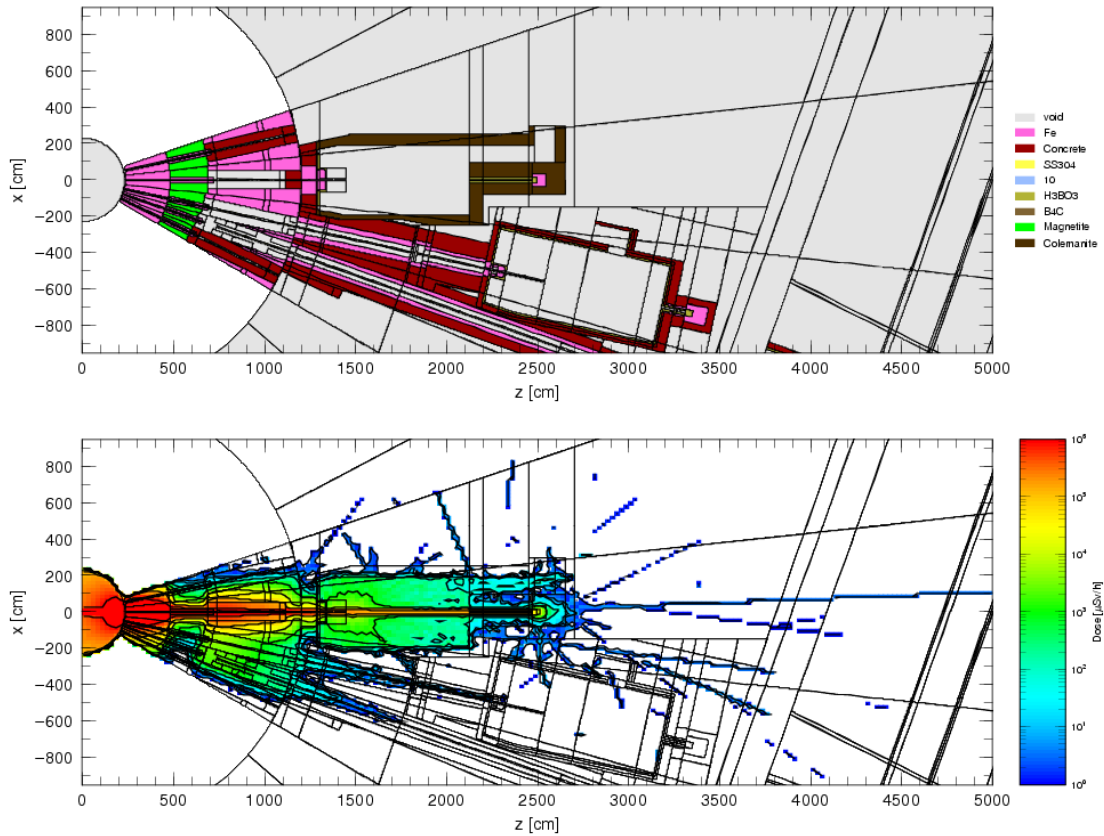
#### 2.5.4 放射線安全設備の建設

(高エネルギー加速器研究機構)

中性子は放射線であるため、まず第1に環境への影響を考慮する必要がある。そのため、NOVA 本体真空槽を取り囲むように、中性子遮蔽体を日本原子力研究開発機構との密接な連携のもとに平成19年より設計し、平成20年5月に据付けを完了した。NOVA 本体へのアクセスのためには、中性子遮蔽体内に入域することが必要で、中性子発生時に入域することを防ぐインターロックの設置を平成20年11月に完了した。

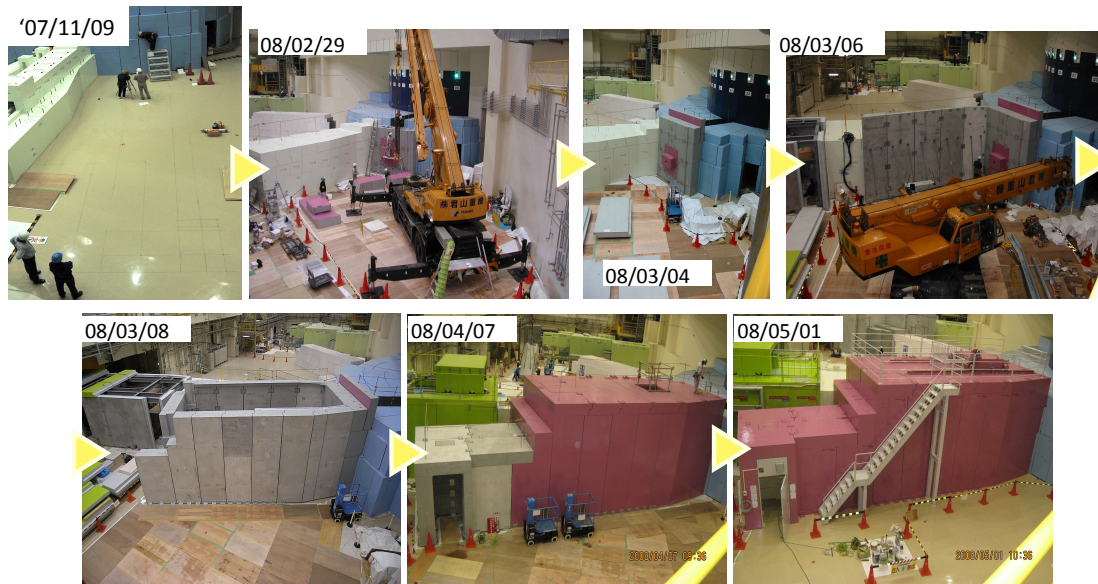
中性子遮蔽は、コンクリート、鉄およびホウ素が用いられる。ホウ素は熱中性子吸収元素であり中性子遮蔽として有効であるがエネルギーの高い熱外中性子の遮蔽には適さない。コンクリートは高エネルギー中性子のエネルギーを下げる役割があり、鉄はガンマ線の遮蔽とコンクリートで低エネルギー化した熱外中性子の遮蔽を行う。

J-PARC 加速器がフルパワーで運転されることを想定し、他のビームラインへの影響も考慮しつつ、粒子（中性子・光子）輸送計算により生体遮蔽体表面での線量が 0.6 mSv/hr 以下であると見積もられた（図Ⅲ.2.5.-(38)）。放射線安全評価は、J-PARC 放射線等安全検討委員会で認められた PHITS(NMTC/JAM)コードが使用されている。図Ⅲ.2.5.-(39)に NOVA 中性子遮蔽材設置作業の様子を示す。



図Ⅲ.2.5.-(38) PHITS コードによる中性子全散乱装置 NOVA の放射線レベル計算。





3

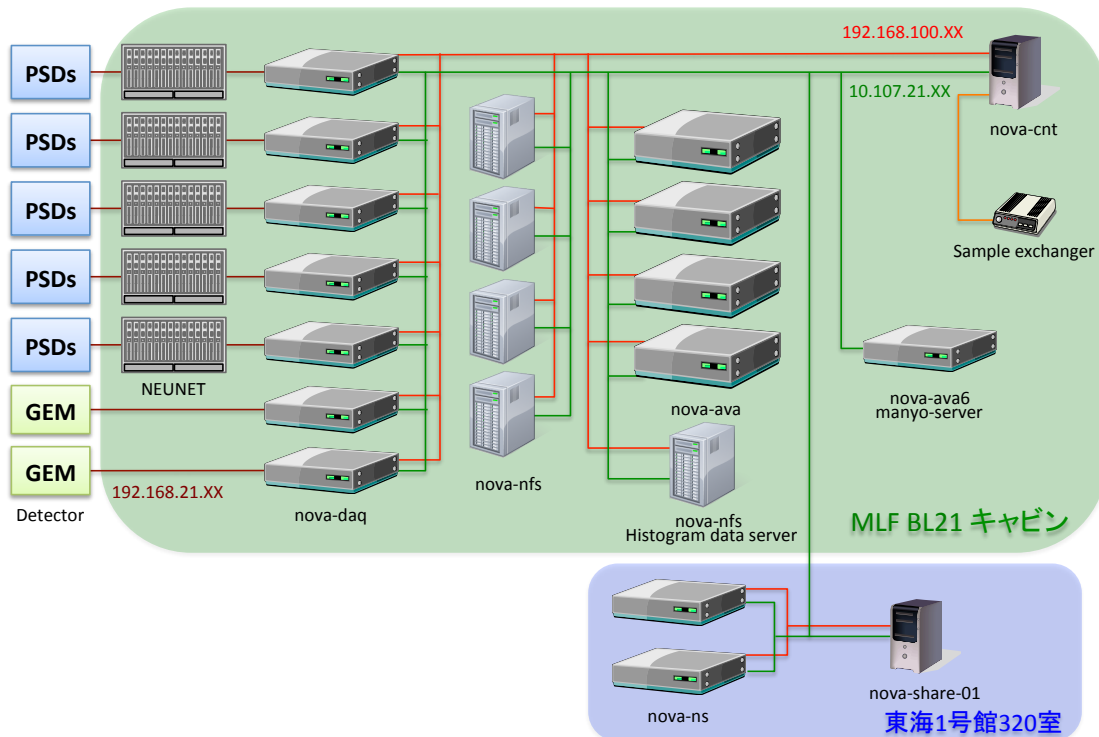
図III.2.5.-(39) NOVA 中性子遮蔽材設置作業の様子。

### 2.5.5 装置制御・データ解析ソフトウェアの研究開発

(高エネルギー加速器研究機構)

NOVA で取得される中性子回折データは、最大で 33 MByte/sec = 2.9 TByte/day にも達する。データ量は、J-PARC 陽子加速器の運転パワーにほぼ比例し、現状は最大の 1/10 程度である。このようなデータ量进行处理するため、21 台の計算機を使用している。図III.2.5.-(40) に NOVA 計算機構成を示す。

中性子検出イベントデータを漏れなく計算機上に保存するため、検出器バンク毎に 1 台のデータ集積専用の計算機 (図III.2.5.-(40)中 nova-daq) が割り当てられている。これらの計算機が、中性子検出器システムを監視しながら、信号 (イベントデータ) を収集し、ネットワークを介してストレージに保存する (図III.2.5.-(40)中 nova-nfs)。このデータ集積制御には、高エネ機構で J-PARC 用に開発された DAQ-middleware を使用している[13]。サーバー上のデータは、データ補正及び解析専用の計算機によりデータ処理される (図III.2.5.-(40)中 nova-ana)。データ集積や補正は、1 台の計算機 (図III.2.5.-(40)中 nova-cnt) により制御される[14]。さらに 4 台の構造解析用計算機を導入し、中性子全散乱データの解析の効率を上げるための設備を整えた。J-PARC 物質生命科学実験施設において開発されたシステムを活用し、短期間で効率的に運用開始することができた。



図III.2.5.-(40) NOVA の計算機構成図。左端の PSD および GEM は、それぞれヘリウムガス検出器、GEM モニターを意味する。

### 2.5.5.1 装置制御ソフトウェアシステム開発

装置制御ソフトウェアは、J-PARC 物質生命科学実験施設で開発された汎用ソフトウェアを利用している。平成 21 年 2 月に試験運用を行い、良好な結果を得た。これを踏まえて平成 21 年 5 月より、NOVA での中性子回折実験のための運用を開始した。室温測定において、試料交換を自動で行うシステムを構築できた。

### 2.5.5.2 データ解析ソフトウェアシステム開発

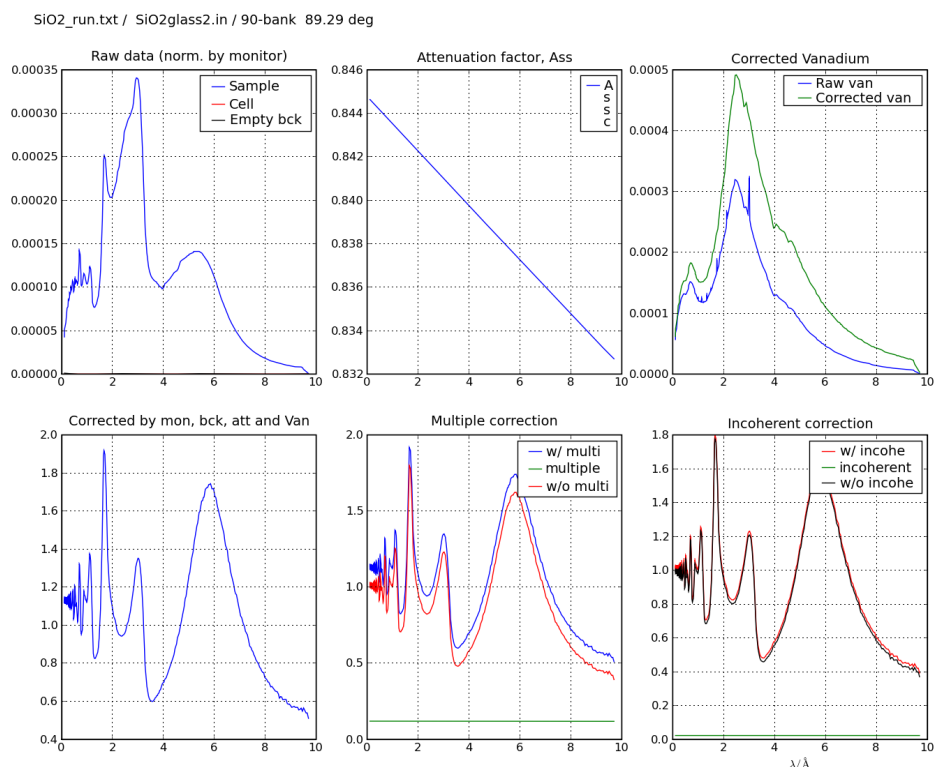
NOVA では、加速器駆動型パルス中性子源の特性を生かし、試料に入射された白色中性子の波長を飛行時間法により解析している。様々な波長依存性を補正して始めて回折パターンの解析が可能になるが、処理が複雑で、かつデータサイズが数ギガバイトにのぼるため、処理速度を考慮しつつ、信頼性の高い処理を可能にするデータ解析ソフトウェアシステムが不可欠である。

データ処理ソフトウェアは、MLF において標準化されているデータ処理ソフトウェアライブラリ（万葉ライブラリ、Manyo-lib[15]）を使用して、NOVA 用に静的構造因子  $S(Q)$  導出ソフトウェアを開発した。再委託先と連携して、これまでのグループ員の豊富な経験・ソフトウェア資産をベースに開発を行った。基本言語は、C++及び Python 言語であり、計算負荷が大きい処理については、C++言語により並列化処理を行っている。

データ処理は、データ補正とデータ解析の二つに分類される。データ補正では、バックグラウンド補正、入射中性子分布補正、中性子吸収係数補正、検出効率補正、検出器立体角

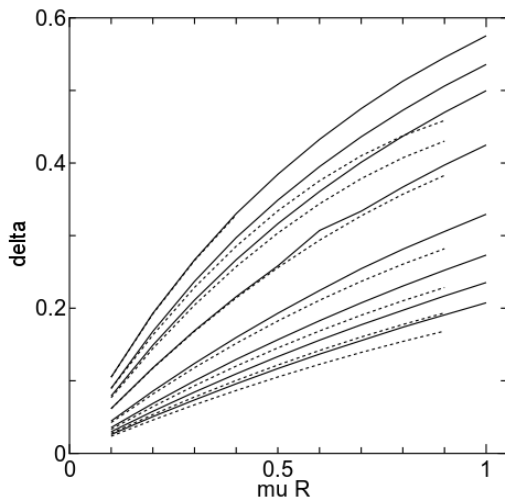


補正、多重散乱補正、非干渉散乱補正等を行う。図Ⅲ.2.5-(41)は、各種補正が適切に行われている事を確認するために、データ補正ソフトにより出力されるもので、SiO<sub>2</sub> ガラスの補正の様子を示している。水素が多い試料では、非干渉性非弾性散乱の効果を補正する必要がある。NOVA では、散乱理論に基づく補正值の計算、H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O 溶液を用いた実験的な補正值の導出による補正の他に、フェルミチョッパーを用いた非弾性散乱実験値による補正を検討した。上記の補正を完了した後、PDF 解析やリートベルト解析を行うシステムを整備した。



図Ⅲ.2.5-(41) データ補正ソフトウェアにより出力される補正結果の概要を把握するための図示例。横軸は、中性子波長である。

2.5.3.3.9 に記述したアモルファス・セレンの解析による性能検証を進める上で、多重散乱補正プログラムの作成が必要となったため、平成 22 年度に作成した (新潟大学)。中性子が試料によって散乱されるとき、試料を通過する前に 2 回以上散乱される場合がある (多重散乱)。このような散乱を受けた中性子は試料の構造情報を正しく表わさないためデータ解析の際は取り除く必要がある。これまでは以前の Blech & Averbach による論文[16]によって解析をしてきたがその精度についてあまり検討されていない。さらに、水素貯蔵材料の場合には、水素量が多くなるために試料の散乱断面積が大きくなり、多重散乱の評価が重要となる。そこで、多重散乱の評価をモンテカルロ法により計算するプログラムを作成し、精度のよい計算であることを確認した (図Ⅲ.2.5-(42))。多重散乱について得られた結果は NOVA での多重散乱補正プログラムに組み込まれている。



図III.2.5-(42) 円筒形試料の多重散乱の計算結果。実線：本計算、点線：Blech & Averbach による値

#### 2.5.5.2.1 全散乱装置による結晶水素貯蔵合金の詳細構造解析のため、J-PARC 全散乱装置に特化した 2 体分布関数のモデル計算プログラムの開発

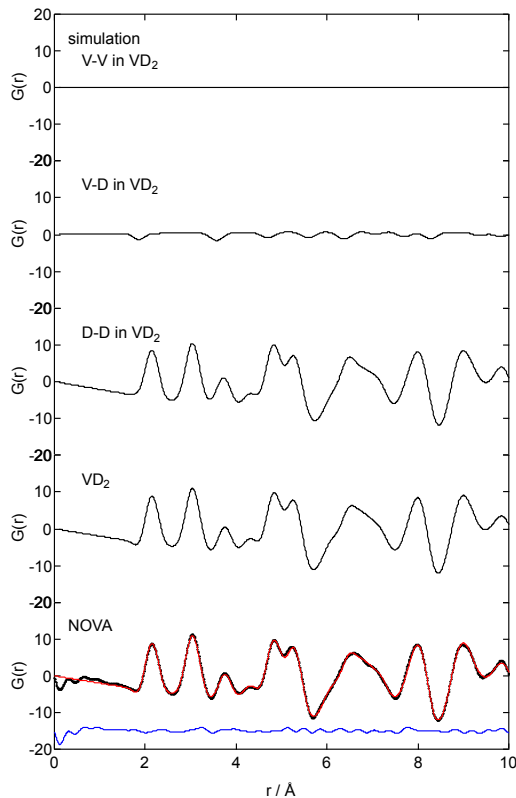
(再委託：京都大学原子炉実験所)

2 体分布関数から配位数を計算するプログラムを整備した。時間変化を伴う構造について、任意の時間のデータを取り出し解析可能となった。

#### 2.5.5.2.2 PDF 解析法とリートベルト解析法の特徴を使った解析システムの構築

(再委託：京都大学原子炉実験所)

VD<sub>2</sub> は、水素が入り得るすべてのサイトに貯蔵されており、その構造はリートベルト解析により得られる平均構造とほぼ同じであるため、NOVA の水素化物の PDF 解析性能の検証に適している。図III.2.5-(43)に、PDF 解析を行った結果を示す。VD<sub>2</sub> は、金属グループより提供を受けた。図中一番下が VD<sub>2</sub> の結晶パラメータを実験データに最適化した結果である。最適化された結晶パラメータから、D-D、V-D、V-V 各相関を計算した  $G(r)$  が図中に併記されている。このように、PDF 解析を行う事で、D-D 相関を表す  $G(r)$  を導出することができた。これより、最も短い V-V 相関は、約 2.1 Å にピークを持つ事が分かる。このような PDF 解析の手法を様々な物質の固溶相や 2 相共存領域に適用することで水素-水素相関の導出し、原子レベルでの水素密度評価に展開できる。ちなみに、バナジウム (V) は、原子間の相関に起因する中性子解析をほとんど生じないという特性を有しており、V-V 相関の  $G(r)$  はほぼゼロとなっている。



図III.2.5.-(43) リートベルト解析データに基づいて行った  $VD_2$  の PDF 解析結果

#### 2.5.5.2.3 水素貯蔵ナノ結晶材料の PDF 解析法の開発

(再委託：京都大学原子炉実験所)

2.5.3.3.3 に述べたように非晶質水素化物の構造解析も可能とした。また PDFgui[10]を組み合わせて使用することで、非晶質化過程の PDF 解析が可能になった。

#### 2.5.5.2.4 PDF 解析法を用いたナノ構造体またはバルク結晶材料の構造解析法の開発

(再委託：日本原子力研究開発機構)

2.5.3.3.2 に述べた方法により、装置分解能による  $G(r)$  の減衰パラメータを求め、さまざまなナノ構造体の数値解析式[17]を用いて、構造パラメータを決定することとした。

#### 2.5.5.2.5 モンテカルロ法を用いた構造シミュレーション（リバースモンテカルロ法）のガラス物質への適用

(再委託：日本原子力研究開発機構)

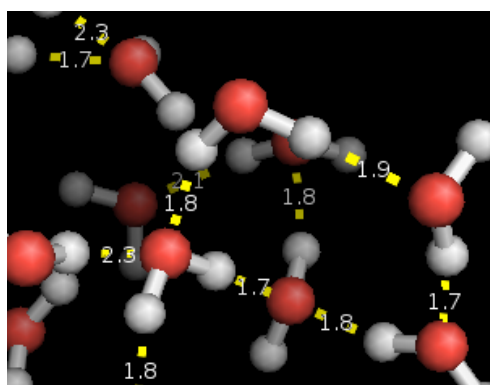
2.5.3.3.8 に示した  $Ag_x(GeSe_3)_{1-x}$  超イオン伝導ガラスの  $S(Q)$  導出までに時間を要したため、構造シミュレーションまで至らなかった。しかし、2.5.2.6 および 2.5.3.3.9 に示すように、リバースモンテカルロ法のための整備は完了している。

#### 2.5.5.2.6 モンテカルロ法を用いた構造シミュレーション（リバースモンテカルロ法）の液体物質への適用

（再委託：新潟大学）

構造の可視化のためにリバースモンテカルロ法（RMC）を改良し、これまでの欠点であった、共有結合をもった物質に対して非現実的な原子配置の生成を防ぐ方法を考案した。これは、錯体系水素化物が融解を伴いながら水素放出をする場合の構造解析に適用できると考えられる。

プロパノールの水溶液をモデル物質とした。三沢ら[18]により粗視化したRMC法により3次元モデルが作成されているが、分子配向などの局所的構造は不明であった。NOVAでは、水とアルコール分子の相互配向を明らかにすることで、水素原子のミクロスケールでの揺らぎ解析を行った。これは、水溶液中での疎水性水和の解明にも重要である。このため、モンテカルロ法において分子の遠距離への移動を可能にする準格子モデルにより組成揺らぎの生成と分子間配向の解析を可能にする方法を開発した。図III.2.5.-(44)には水についてシミュレーションを行い求めた分子配向のスナップショットを示した。



図III.2.5.-(44) 水分子の配向のシミュレーション結果

#### 2.5.5.2.7 経験的ポテンシャルを用いた構造シミュレーション（EPSR法）の水素系物質への適用

（再委託：福岡大学）

水溶液中の生体分子のような多原子分子系では、構造情報を与える部分構造因子は多種にわたり、同位体置換した試料の中性子回折実験でも3次元構造を一義的に決定することは難しい。一方、計算機シミュレーションは3次元の液体構造を与えるが、用いる原子間ポテンシャルに敏感であるため、実験結果をよく再現する原子間ポテンシャルが望まれる。Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) [19]モデリング法は英国ラザフォードアップルトン研究所(RAL)ISIS施設の不規則系物質研究グループが開発し、ソフトウェアを配布しているものであり、X線・中性子回折実験から得られた構造因子を用いて原子間ポテンシャルに修正を加え、より現実系に近いポテンシャルで計算機実験を行う方法である。この解析手法を水素結合系超臨界流体や水素原子を多量に含む生体関連分子の溶媒和構造を含む系に適用し、液体構造の3次元的可視化ならびに分子集合体（クラスター）解析が可能である。これらの結果は液体構造の直観的かつ本質的理解の手助けとなる。そのため、水

素結合系超臨界流体などの機能を有する液体について、構造と機能の関連を明らかにすることができる。

THF-水混合溶液の測定値を用いて EPSR 法による構造モデリングを行い、各原子対の 2 体分布関数、配位数、空間分布関数を求めた。図 III.2.5.-(45) にスナップショットを示したが、THF 分子同士の会合が見られ、濃度ゆらぎが生じていることが分かった。図 III.2.5.-(46) には、THF 分子の周囲の水分子の空間分布を表わした。水分子は主に THF 分子の酸素原子に配位していることがわかった。これらの結果ならびに 2 体分布関数、配位数についても、RAL の ISIS 施設で実施された純 THF 液体、23mol% THF-水混合溶液の構造解析の結果から判断して矛盾がなかった。つまり、NOVA による水素系物質測定データに対して、EPSR 法が適用可能であることが確認された。

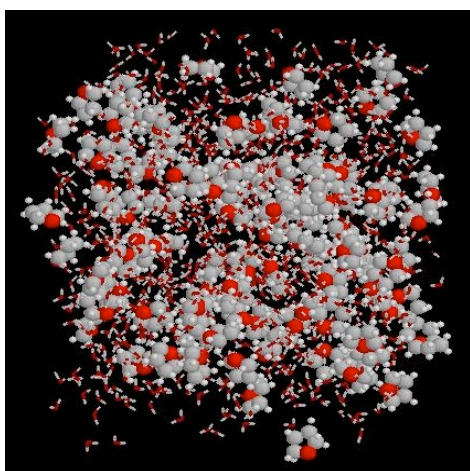


図 III.2.5.-(45) テトラヒドロフラン (THF) -水混合溶液のスナップショット図：水分子は wireframe モデル、THF 分子は CPK モデルで表わした。

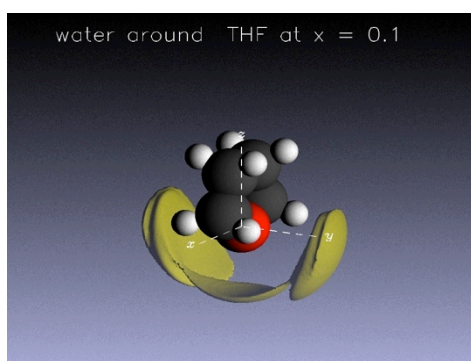


図 III.2.5.-(46) THF 分子周囲の水分子の空間配置

#### 2.5.5.2.8 同位体置換を用いた精密構造解析法の水素系物質への適用

(再委託：山形大学)

H/D 同位体置換試料から得られた散乱データを組み合わせる事により、水素原子周囲の構造情報を抽出する「H/D 同位体置換法」を適用するために必要なデータ解析方法の確立を目標とした。水素を多量に含む試料溶液に対する非弾性散乱補正の具体的方法としては、

これまでに多くの研究結果が報告されているが、どのような試料の構造解析に対しても有効な非弾性散乱補正の方法は未だに確立されているとはいえない。NOVA に対する非弾性散乱補正を実施するには、NOVA 用のデータ解析プログラムを新たに開発し、さらに非弾性散乱補正用ルーチンを組み込む必要がある。実測の  $^0\text{H}_2\text{O}$  液体( $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O} = 64:36$ , 水素の平均散乱長を 0 とした試料)の散乱強度を用いる方法[11]を H/D 同位体分率が異なる 10mol% テトラヒドロフラン水溶液に適用し、同方法による非弾性散乱補正の有効性を確かめた。

$2\theta = 20^\circ$  の検出器バンクにより観測された 10mol%重水素化テトラヒドロフラン ( $\text{THF-}d_8$ )重水溶液の散乱断面積を図 III.2.5.-(47)に示す。観測された散乱断面積の低  $Q$  側には非弾性散乱効果に由来する散乱強度の増加が見られる。さらに、この増加の程度は散乱角の大きさに依存している。試料に含まれる H 原子の数を合わせた  $^0\text{H}_2\text{O}$  の散乱断面積は、この低  $Q$  領域の散乱強度の増加を良く再現している。非弾性散乱補正を施した  $\text{THF-}d_8$  重水溶液の散乱断面積を図 III.2.5.-(48)に示す。各散乱角のデータは互いに良く一致しており、非弾性散乱補正が良好に実行された。

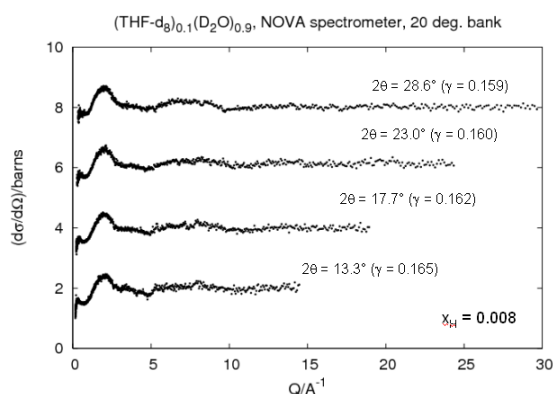
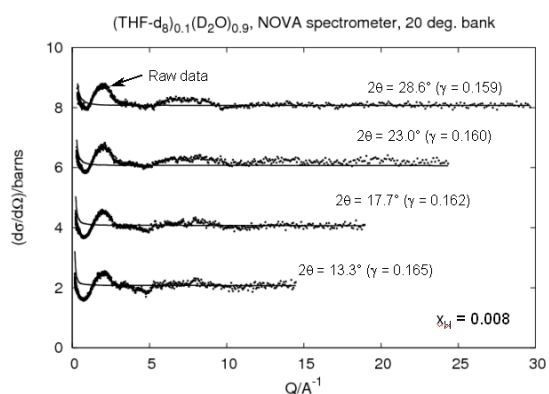


図 III.2.5.-(47)  $(\text{THF-}d_8)_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.9}$  について 観測された散乱断面積(点)。非弾性散乱補正項  
図 III.2.5.-(48) 非弾性散乱補正を施した  $(\text{THF-}d_8)_{0.1}(\text{D}_2\text{O})_{0.9}$  の散乱断面積(点)。  
を実線で示す。

同様の非弾性散乱補正を、H 原子の割合が多い 10mol%天然同位体比テトラヒドロフラン ( $\text{THF-}h_8$ )重水溶液に対して適用した結果を図 III.2.5.-(49)および図 III.2.5.-(50)に示す。 $\text{THF-}d_8$  重水溶液に比較して、非弾性散乱効果による低  $Q$  領域における散乱強度の増加がより大きくなっている。さらに、この傾向は散乱角が大きくなるに従って、より顕著になっていることが分かる。補正後の散乱断面積は異なる散乱角のデータの間で良く一致しており、 $^0\text{H}_2\text{O}$  の散乱強度を用いた非弾性散乱補正が有効に働いている事が実証された。



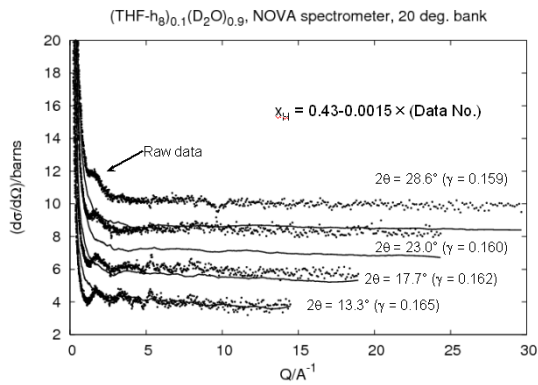


図 III.2.5.-(49) (THF- $h_8$ ) $_{0.1}$ (D $_2$ O) $_{0.9}$  について観測された散乱断面積(点)。非弾性散乱補正項を実線で示す。

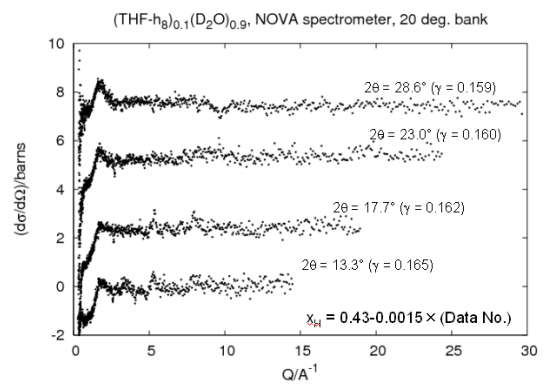


図 III.2.5.-(50) 非弾性散乱補正を施した (THF- $h_8$ ) $_{0.1}$ (D $_2$ O) $_{0.9}$  の散乱断面積(点)。

非弾性散乱補正を行った後、 $20^\circ$  検出器バンクのデータを合計して干渉項を求め、干渉項の Fourier 変換より、動径分布関を求めた (図 III.2.5.-(51)、図 III.2.5.-(52))。Fourier 変換の際に用いた  $Q$  の上限は  $30 \text{ \AA}^{-1}$  である。

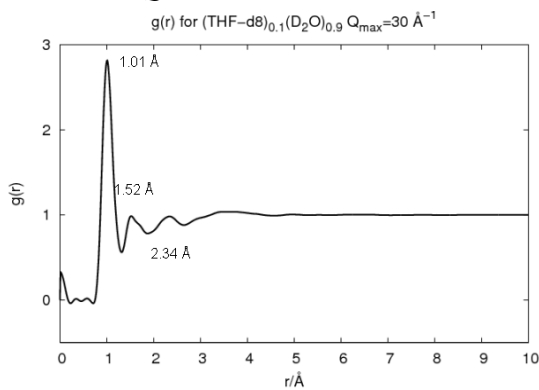


図 III.2.5.-(51) (THF- $d_8$ ) $_{0.1}$ (D $_2$ O) $_{0.9}$  について観測された 2 体分布関数  $g(r)$ 。

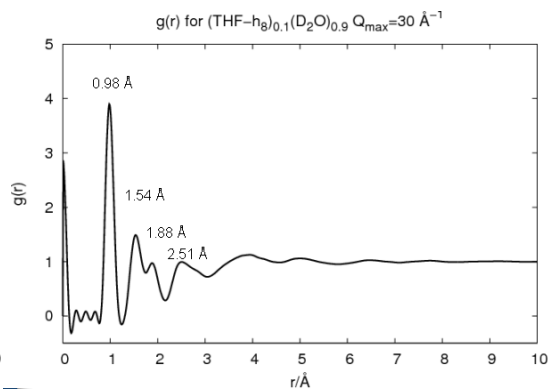


図 III.2.5.-(52) (THF- $h_8$ ) $_{0.1}$ (D $_2$ O) $_{0.9}$  について観測された 2 体分布関数  $g(r)$ 。

(THF- $d_8$ ) $_{0.1}$ (D $_2$ O) $_{0.9}$  および(THF- $h_8$ ) $_{0.1}$ (D $_2$ O) $_{0.9}$  について観測された  $g(r)$ には、THF 分子内の水素原子の散乱長の違いによる差が明瞭に観測された。

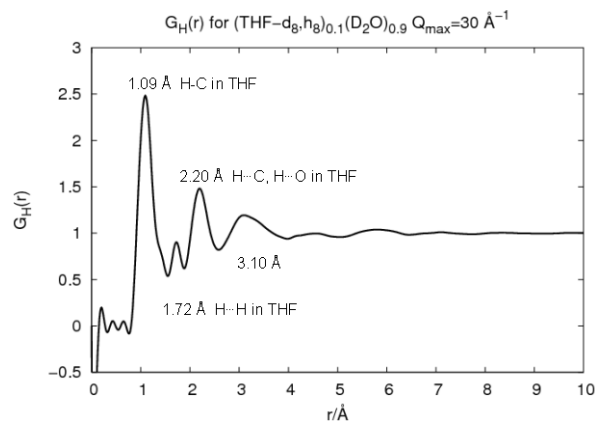


図 III.2.5.-(53) THF 分子内水素原子周囲の原子分布を表す分布関数  $G_H(r)$ 。



(THF- $d_8$ )<sub>0.1</sub>(D<sub>2</sub>O)<sub>0.9</sub> および(THF- $h_8$ )<sub>0.1</sub>(D<sub>2</sub>O)<sub>0.9</sub> について観測された干渉項の差  $\Delta_H(Q)$  の Fourier 変換より、THF 分子内の水素原子周囲の原子分布を表す分布関数  $G_H(r)$  を求めた (図 III.2.5.-(53))。  $G_H(r)$  の  $r = 1.09$  および  $1.72 \text{ \AA}$  に見られる第 1 および第 2 ピークは、THF 分子内 H-C 相関および H $\cdots$ H 相関に各々帰属される。  $G_H(r)$  の  $r = 2.20 \text{ \AA}$  に見られるピークは、THF 分子内 H $\cdots$ C および H $\cdots$ O 相関によるものである。

$^0\text{H}_2\text{O}$  の散乱強度を用いた非弾性散乱補正により、H 原子を多量に含む試料のデータ解析を良好に行う事ができる事が示された。

## 2.5.6 水素貯蔵材料の構造研究

(高エネルギー加速器研究機構)

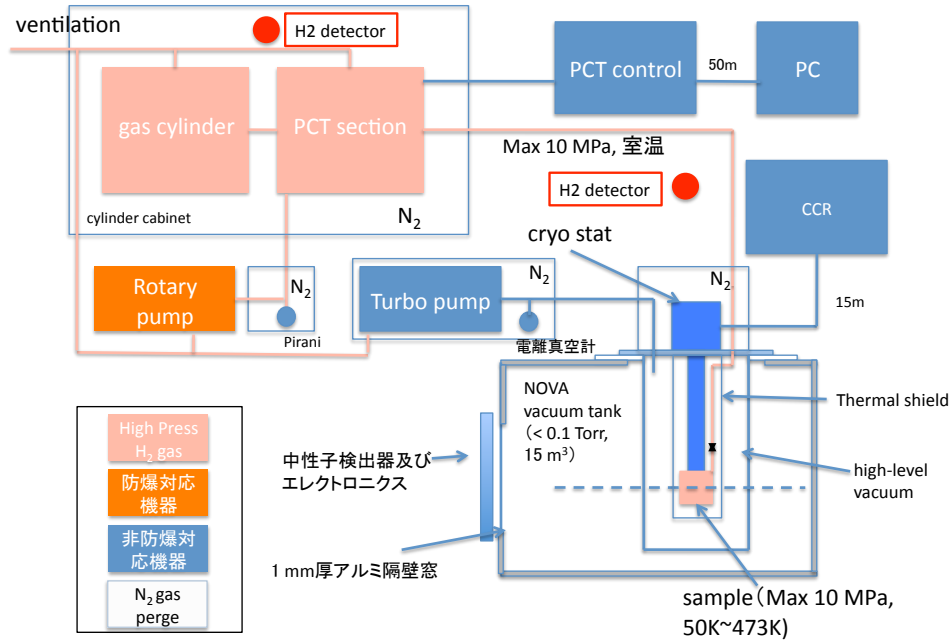
水素貯蔵材料の構造研究のために整備した NOVA での試料環境制御機器は表のとおりである。

機器名	性能	備考
水素ガス雰囲気下 in-situ 実験装置	最大 10 MPa 温度制御範囲：50 K ~ 473 K	
高温実験装置	温度制御範囲：室温 ~ 1373 K	
高压実験装置	最高圧力: 17 GPa 室温のみ	HydroStar 物性グループ 製作
室温実験装置	10 個の試料の自動測定可能	
非弾性散乱実験	エネルギー分解能は 10 ~ 20%	他の試料環境制御と併用が可能だが、測定時間は 10 倍以上必要

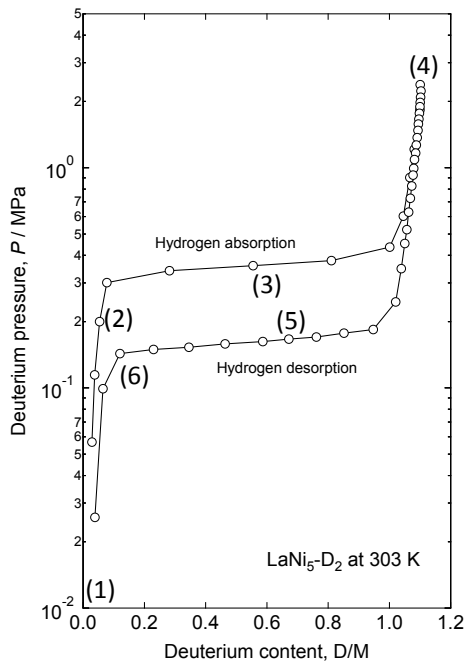
### 水素ガス雰囲気下 in-situ 実験

水素貯蔵材料の構造や水素を吸蔵放出する反応に伴う構造変化を調べるため、最大水素ガス圧力 10 MPa、測定温度範囲 50 K ~ 473 K の制御を可能とする水素ガス雰囲気下 in-situ 実験装置(以後 PCT 装置、図 III.2.5.-(54)) の仕様検討を京都大学とともに行った。製作は平成 21 年度に実施し、平成 22 年度に据付け・調整を行った。耐圧力、視認性、中性子回折バックグラウンド処理などについて優れるサファイア高压容器を PCT 装置用に設計し、導入した。これにより、試料部ガス容積が減少して試料量が増加したため、PCT 装置の水素量測定精度を 200 倍向上できた。典型的な水素貯蔵材料である LaNi<sub>5</sub> を用いて検証を行った。室温において、水素吸蔵過程の重水素ガス圧力-組成-等温 (PCT) 曲線を測定しつつ (図 III.2.5.-(55))、いくつかの圧力条件を維持して中性子散乱測定を実施した (図 III.2.5.-(56))。重水素圧力の上昇に伴う回折ピークのシフトおよび新たな回折ピークの出現

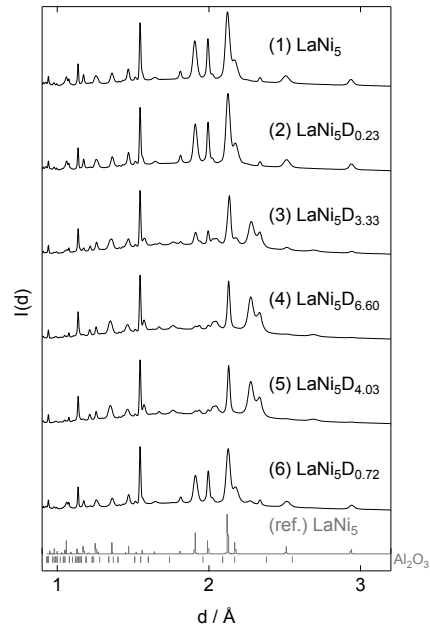
が観測でき、装置の性能を確認できた。これにより、水素貯蔵・放出過程を中性子回折により観測する準備が完了した。



図III.2.5.-(54) NOVA 水素ガス雰囲気下 in-situ 実験装置の機器構成の概要

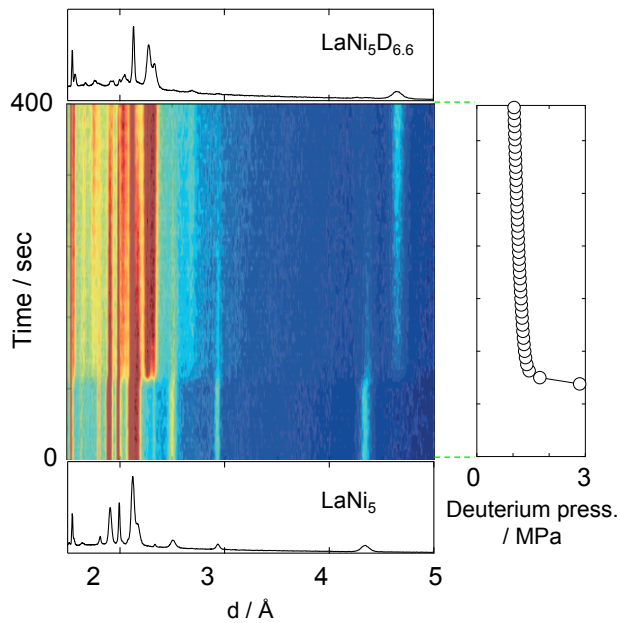


図III.2.5.-(55) LaNi<sub>5</sub> の室温における重水素ガス圧力-組成-等温曲線



図III.2.5-(56) 重水素ガス雰囲気における  $\text{LaNi}_5$  の中性子散乱パターン。(1)～(6)の条件は図III.2.5-(55)に示す。

また経時変化測定回路を利用し、水素ガスに試料を暴露した瞬間からの構造変化を観測することにも成功した (図III.2.5-(57))。



図III.2.5-(57) 重水素ガス雰囲気における  $\text{LaNi}_5$  構造変化の時間分割観測

#### アルミニウム水素化物

高密度水素貯蔵材料として期待されている  $\text{AlH}_3$  の脱水素化過程を解明するための構造の情報を得ることを目的とし、 $\text{AlD}_3$  ( $\text{AlH}_3$ ) を  $\text{LiAlD}_4$  ( $\text{LiAlH}_4$ ) と  $\text{AlCl}_3$  を用いた液相反

応により合成して、高強度中性子回折を NOVA において行った[20]。リートベルト 解析により、これまでに報告されている  $\alpha$ -AlD<sub>3</sub> (AlH<sub>3</sub>) と同様の結晶構造パラメータを確認できた (図 III.2.5.-(58))。さらに、SPring-8 で測定された高輝度 X 線回折曲線と合わせて解析することにより、TEM で観察されていた、AlD<sub>3</sub> (AlH<sub>3</sub>) の脱水素化反応を抑制する数 mol% の表面層がアルミニウム酸化物 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であることが示唆された。

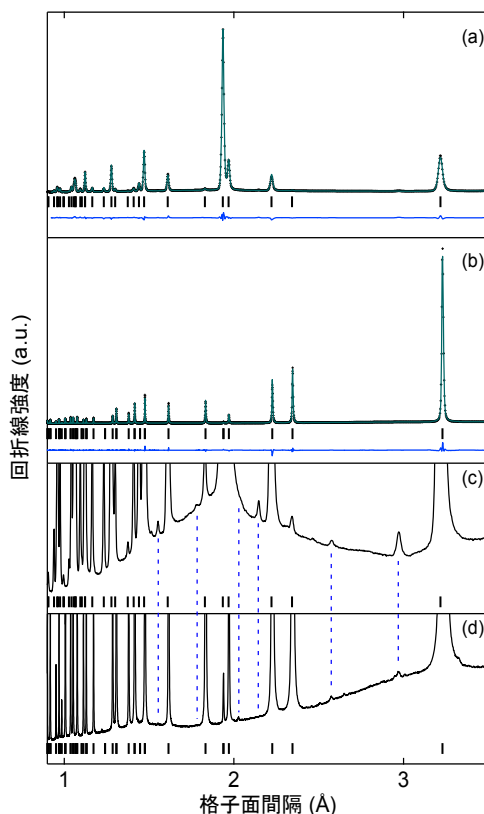
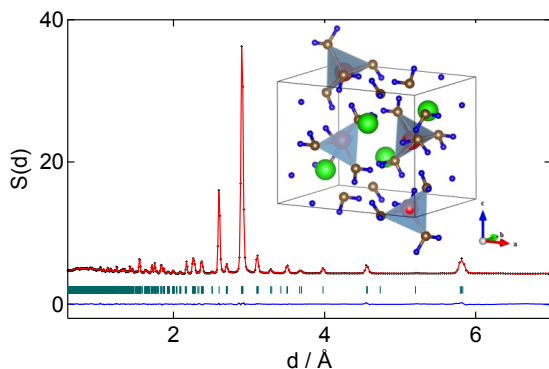


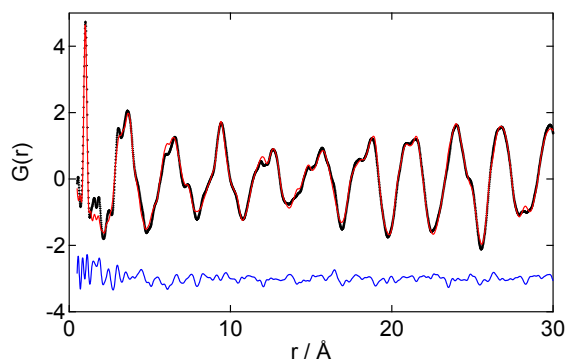
図 III.2.5.-(58) (a)  $\alpha$ -AlD<sub>3</sub> の高強度中性子回折パターンと (b)  $\alpha$ -AlH<sub>3</sub> の放射光 X 線回折パターン。(c), (d) は (a), (b) の縦軸を 70 倍拡大した回折パターンを示す。

#### リチウムアルミニウムアミド $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$ (非金属系グループとの連携)

リチウムアルミニウムアミド  $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$  (以下、Li-Al-amide) の熱分解過程を解明するため、種々の熱処理試料について NOVA で中性子散乱測定を実施して局所構造を調べた。試料合成の制約により測定試料量は 50 mg 程度の非常に少量であったが、検出器バンク全体のデータを適切に足し合わせれば十分な統計精度の  $S(Q)$  が得られることを実証できた。さらに、 $S(d)$  および  $G(r)$  をそれぞれリートベルトおよび PDF 解析することにより平均・局所構造の精密化を行うことにより (図 III.2.5.-(59)、図 III.2.5.-(60))、NOVA の高い S/N と中性子散乱測定の特長を活かして水素の原子位置および変位をより詳細に決定できることを確認した。



図III.2.5-(59) LiAl(ND<sub>2</sub>)<sub>4</sub>のNOVAによる中性子散乱パターン $S(d)$ のRietveld解析結果。



図III.2.5-(60) LiAl(ND<sub>2</sub>)<sub>4</sub>のNOVAによる中性子散乱パターン $G(r)$ のPDF解析結果。

#### 高圧下でのLaD<sub>2</sub>相分離の観察（物性グループとの連携）

高圧下の希土類水素化物La(H/D)<sub>2</sub>の高圧構造変化を観測した。物性グループにより、希土類2水素化物全般で、高圧下において金属格子中を水素が移動し、水素密度が異なる2つの状態に自発的に相分離するという興味深い発見がなされている[21]。高圧下における金属格子間の水素の状態を直接観測するために、高圧装置をJ-PARC高強度全散乱装置(NOVA)に導入し、国内最高圧力となる17 GPaでの高圧中性子実験データの取得に成功した。その結果、LaD<sub>2</sub>が、岩塩構造を持つLaDと面心立方構造をもつLaD<sub>3</sub>に相分離することをX線回折データと合わせた解析により、初めて明らかにすることができた[22]。高圧実験では、圧力を高めるために試料容積は小さくする必要があり(17 GPaでは15 mm<sup>3</sup>)、高圧装置により生じるバックグラウンドの低減措置とNOVAでの大強度中性子線(200 kW)により成功に至ったものである。

#### MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>重水素化物（金属系グループとの連携）

水素化物の中性子回折データを解析し、水素占有位置と占有率について解析を試みた。MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>重水素化物(以下、水素化物と表記)を失活化し、NOVAを用いてex situ測定によ

り中性子回折を測定した。主な水素占有サイトは、 $\text{MgCaNi}_4$  セル内の A2B2 サイトと  $\text{CaNi}_5$  セル内の AB3 サイトであった。同じ結晶構造をとることが報告されている  $\text{LaY}_2\text{Ni}_9$  水素化物のサイトと比較すると、上記サイトの占有は両水素化物に共通だが、 $\text{MgCa}_2\text{Ni}_9$  水素化物の方がこれらのサイトの水素の占有数が多かった。逆に AB5 セル内の別の AB3 サイトは  $\text{LaY}_2\text{Ni}_9$  水素化物では多く占有されているが、 $\text{MgCa}_2\text{Ni}_9$  水素化物では占有が非常に少ないことがわかった。このことから、Mg、Ca を構成元素として含む場合の特徴として、A2B4 セル内の A2B2 および AB3 サイトへの水素占有数が多くなることが挙げられ、そのため、水素化物の安定性や平衡水素化特性は A2B4 セル内の水素占有に大きく依存するものと考えられる。

#### $\text{V}_{20}\text{Ti}_{25}\text{Cr}_{50}\text{Mo}_5$ 合金 (金属系グループとの連携)

中性子を用いた水素化物の構造解析の場合、H の代わりに D(重水素)を使うのが常道であるが、V-水素系では同位体効果が知られていることから、実際に貯蔵に用いる H を用いて解析を試みることにした。H を用いると非干渉性散乱がとて大きくするために解析が難しくなるが、リートベルト法で水素位置と占有率を解析した。概ね妥当な結果が得られた。水素放出後の試料については、水素濃度が小さいために解析の不確定性が大きく、さらに検討が必要とわかった。

#### 2.5.7 水素貯蔵材料の PDF 解析

(高エネルギー加速器研究機構-共同実施 ロシアラモス国立研究所)

米国ロシアラモス国立研究所の中性子全散乱装置 NPDF との性能評価を行うため、共通試料の測定を行い、2.3.4.1 に示した解析を行った。また、平成 22 年 2 月 22 日及び 23 日に、ロシアラモス国立研究所の Thomas Proffen 博士とともにワークショップを開催し、PDF 解析の性能比較を行った。

シリコン粉末やニッケル粉末の構造解析の結果、NOVA の性能が優れていることがわかった (2.5.3.3.1)。

#### 【目標の達成状況】

※) 達成度：「◎：大幅達成、○：達成、△：一部未達、×：未達」

項目	目標と実施内容	成果	達成度 <sup>※)</sup>
2.5.1 中性子検出器システムの開発・製作	高強度全散乱装置 (NOVA) のための中性子検出器システムの開発と稼働。水素ガス雰囲気下実験において、数秒程度の経時変化測定を実現。	所期の性能を有する検出器システムを稼働させた。水素ガス雰囲気下で秒単位の経時構造変化を観測した	○

2.5.2 中性子ビーム制御デバイスの研究開発	バックグラウンド低減のためのデバイスの開発と稼働。非弾性散乱実験のためのデバイスの開発と稼働。	所期の性能を満たすデバイスを開発し、定常稼働している。非弾性散乱実験デバイスを製作し、水素貯蔵・放出過程における水素の結合状態について情報を得ることが可能となった。全散乱装置としては世界初。	◎
2.5.3 全散乱装置の研究開発	結晶、液体、アモルファス、水素貯蔵物質、超イオン伝導物質、水素含有物質など、多様物質の構造解析による性能検証。	装置分解能、測定 $d$ 領域 ( $Q$ 領域)、測定強度といった基本性能は、世界トップレベルであることが検証の結果、明らかになった。	◎
2.5.4 放射線安全設備の建設	中性子線という放射線を安全に利用するための生体遮蔽体等の設備の建設。	J-PARC の安全基準に従い、適切な設備を計画通り建設した。	○
2.5.5 装置制御・データ解析ソフトウェアの研究開発	水素貯蔵材料の中性子全散乱法による測定と構造研究に必要な計算機システムとソフトウェアの整備。	数十ギガバイトから数百ギガバイトに及ぶデータ集積、データ補正、データ解析が行える計算環境を整備した。	○
2.5.6 水素貯蔵材料の構造研究	水素貯蔵材料研究用実験設備の開発と水素貯蔵材料研究	水素ガス雰囲気下でのその場測定装置の完成、アルミ水素化物の構造解析、リチウムアルミニウムアミドの構造解析、高圧下での岩塩構造を有する LaD 相生成の観測、 $MgCa_2Ni_9$ 重水素化物、 $V_{20}Ti_{25}Cr_{50}Mo_5$ 合	◎



		金、ゼオライト鋳型炭素の構造解析を実施した。	
2.5.7 水素貯蔵材料のPDF解析	水素化物についてNOVAで概要測定し、米国ロスアラモス国立研究所の中性子全散乱装置NPDFで精密解析を行う。	標準試料によるNOVAとNPDFとの比較の結果、NOVAの性能が優れており、NOVAにおいて精密解析が可能であることがわかった。	○

【参考文献】

1. Egami, T. and S.L.J. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks - Structural Analysis of Complex Materials*, 2003: Pergamon.
2. Satoh, S., et al., *Development of a readout system employing high-speed network for J-PARC*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009. **600**(1): p. 103-106.
3. Sauli, F., *GEM: A new concept for electron amplification in gas detectors*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1997. **386**(2-3): p. 531-534.
4. Ohshita, H., et al., *Development of a neutron detector with a GEM*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2010. **623**: p. 126-128.
5. Ohshita, H., et al., *Stability of neutron beam monitor for High Intensity Total Diffractometer at J-PARC*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012. **672**: p. 75-81.
6. Itoh, S., K. Ueno, and T. Yokoo, *Fermi chopper developed at KEK*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012. **661**(1): p. 58-63.
7. Itoh, S., et al., *T0 chopper developed at KEK*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2012. **661**(1): p. 86-92.
8. Oishi, R., et al., *Rietveld analysis software for J-PARC*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2009. **600**: p. 94-96.
9. Oishi-Tomiyasu, R., et al., *Application of matrix decomposition algorithms for singular matrices to the Pawley method in Z-Rietveld*. Journal of Applied Crystallography, 2012. **45**: p. 299-308.
10. Farrow, C.L. and et al., *PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(33): p. 335219.
11. Kameda, Y., et al., *Inelasticity Effect on Neutron Scattering Intensities of the Null-H<sub>2</sub>O*. Journal of

- Neutron Research, 2003. **11**(3): p. 153 - 163.
12. McGreevy, R.L. and L. Pusztai, *Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures*. Molecular Simulation, 1988. **1**(6): p. 359 - 367.
  13. Nakayoshi, K., et al., *DAQ-Middleware for MLF/J-PARC*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2010. **623**: p. 537-539.
  14. Nakatani, T., et al., *Prototype of network distributed control system for MLF/J-PARC*. Physica B: Condensed Matter, 2006. **385-386**: p. 1327-1329.
  15. Suzuki, J., et al., *Object-oriented data analysis framework for neutron scattering experiments*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009. **600**(1): p. 123-125.
  16. Blech, I.A. and B.L. Averbach, *Multiple Scattering of Neutrons in Vanadium and Copper*. Physical Review, 1965. **137**(4A): p. A1113.
  17. Kodama, K., et al., *Finite size effects of nanoparticles on the atomic pair distribution functions*. Acta Crystallographica Section A, 2006. **62**(6): p. 444-453.
  18. Misawa, M., et al., *A visualized analysis of small-angle neutron scattering intensity: concentration fluctuation in alcohol-water mixtures*. Journal of Applied Crystallography, 2007. **40**(s1): p. s93-s96.
  19. Soper, A.K., *Partial structure factors from disordered materials diffraction data: An approach using empirical potential structure refinement*. Physical Review B, 2005. **72**: p. 104204.
  20. Ikeda, K., et al., *Structural and Hydrogen Desorption Properties of Aluminum Hydride*. Materials Transactions, 2011. **52**: p. 598-601.
  21. Machida, A., et al., *Phase separation of lanthanum hydride under high pressure*. Physical Review B, 2011. **83**(5): p. 054103.
  22. Machida, A., et al., *Formation of NaCl-type monodeuteride LaD by the disproportionation reaction of LaD<sub>2</sub>*. Physical Review Letters, 2012.

### 【成果の意義】

NOVA は、中性子による回折実験として世界で最も短い時間での測定が可能な装置となっており（高強度）、新規に開発された物質で作製量が少ない場合でも測定が可能であること（高い信号/ノイズ比）、結晶、非晶質、液体等さまざまな構造の解析が可能であること（高汎用性）を実現した世界最高水準の装置であり、産業界からの多様なニーズに応えられる装置となった。今後、NOVA による構造解析が産業界による水素貯蔵材料開発を加速することが期待される。すでに、一般公募により採択された産業界からの実験テーマ 2 件を実施済みで、データ解析を終了した。NOVA の優れた性能を生かすことで、これまで中性子実験では困難と思われていたような実験、例えば反応過程の観測や表面・界面の構造解析等を実施できる可能性を有している。水素貯蔵材料のみならず、触媒や磁性材料等の様々な材料研究や物質科学に貢献できるものと期待される。中性子検出器システム、真空槽、生体遮蔽体、水素貯蔵材料計測用機器等、ほとんどの機器は NOVA のために設計・開発されたものであり、同程

度規模の中性子実験装置と比較しても、コストは相応であると考えている。

## IV. 実用化の見通しについて

### 1. 成果の実用化について

本事業では、水素貯蔵材料の先端的な基礎基盤的研究成果を実用化に結びつける道筋として、産業界に対して材料開発指針を提供することを目指して推進された。平成 19 年度から平成 21 年度までの当初 3 年間においては、世界最高性能を誇る中性子全散乱装置による水素貯蔵材料の構造・状態解析の研究基盤や、放射光による高圧・高温など極限環境下における材料研究基盤を初めとする水素貯蔵材料の研究開発に必要なかつ有効な、様々な実験環境・計算科学的基盤を整えた。平成 22 年度から平成 23 年度は開発した計測評価技術および計算科学的手法を活用して各種材料の結晶構造、局所構造、欠陥構造等の解析、及び材料中の水素存在位置、存在状態の解析等を行い水素貯蔵等に係る基本原理を解明し、産業界に対して水素貯蔵材料の高性能化への開発指針を提供するとともに、その成果の活用および普及を目的として産業界等との連携を図ってきた。

具体的には、並行事業である「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」の中で実施している、水素貯蔵材料関連の個々のプロジェクト「車載等水素貯蔵・輸送容器システム技術に関する研究開発」、「ホウ素系水素貯蔵材料の開発」ならびに「ラーベス構造を有した高容量水素吸蔵合金の開発」から、それぞれ水素貯蔵材料の研究用試料が提供され、本事業により構築された研究基盤を活用して測定・観察等がなされ、当該研究の推進に必要な実験・解析結果を提供した。特に、車載用水素貯蔵システムは、高圧水素圧縮貯蔵技術と水素貯蔵材料を組み合わせたハイブリッドタンクとして、車載に求められるコンパクトなシステムが期待されていることから、高圧水素中における貯蔵材料の実用特性改善に繋がる基礎研究的知見が本事業より提供され、システム技術開発の加速を図った。また、同並行事業の次世代技術開発プロジェクトである、「ゼオライト鑄型炭素をベースとしたスピルオーバー水素貯蔵に関する研究開発」では、本事業の計算科学的アプローチを持つ委託先との共同により、研究開発の推進を図るとともに、平成 22 年度以降は本事業内で研究を実施した。このように、NEDO の関連事業間における連携を着実に進めることで本事業の実験解析技術のさらなる高度化と、産業界等における材料開発の加速を図ってきた。今後、本事業で得られた開発指針や計測評価技術を産業界が活用することで、高性能な水素貯蔵材料開発の更なる加速が期待される。

金属系グループでは、本事業で行った構造解析の結果から、より水素吸蔵量の多い材料の探索対象として Mg, Ca などの軽金属元素を含む  $AB_2$  系ラーベス相合金および積層型合金が有望であること、また、金属間化合物および BCC 型合金の繰り返し特性向上のためには金属格子における欠陥の生成・蓄積を抑制する方策が有効であることを提案した。本提案を基に開発された金属系水素貯蔵材料は、燃料電池自動車用の水素タンクとして用いられると期待さ

れる。走行時は燃料電池の廃熱の供給により速やかに水素を放出し、燃料補給時は水素ステーションにおいて水素ガスを速やかに充填できる。圧縮ガスタンクに比べて、体積の低減、充填圧力の低下、充填時の冷却作業の簡素化等が実現できる。

開発のマイルストーンおよび引き続き研究開発が行われる見通しについては、平成24年度に調査研究が行われ、その後の開発のロードマップが検討される予定である。

非金属系グループでは、種々の非金属系水素貯蔵材料を解析した結果、水素貯蔵材料として、アンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$  : 水素量 20mass%) と水素化アルミニウム ( $\text{AlH}_3$  : 水素量 10mass%) が 2030 年の NEDO の目標値 (システムとして 7.5mass% 以上) を満足できる有力候補として提案した。米国エネルギー省においても、多くの水素貯蔵材料の中からアンモニアボランを選択して実際にタンクに詰めて性能試験を行うこととしている。これらの物質の水素吸蔵・放出速度 (動力学特性)、反応温度 (熱力学的安定性) は実用的な水素貯蔵材料として現状では必ずしも十分ではなく、水素吸蔵・放出速度 (動力学特性) の改良と反応温度 (熱力学的安定性) の改良を本事業で進めて来た。今後も、本事業で提案しているナノ構造化の更なる高度化で改良を進めることが期待される。開発のマイルストーンおよび引き続き研究開発が行われる見通しについては、平成24年度に調査研究が行われ、その後の開発のロードマップが検討される予定である。

放射光利用に関しては、水素吸蔵または放出過程に関して、構造や電子状態変化のその場観察手法の確立とその有効性の実証を進めた。SPring-8 の原子力機構ビームラインに構築したその場観察システムは、平成24年度より原子力機構の施設供用課題制度による利用申請を行うことで産業界をはじめとする他の研究機関でも課題審査を経て利用することが可能となり、水素貯蔵材料の高性能化へ資する実用化が始まっている。また、アルミニウム水素化物  $\text{AlH}_3$  は水素貯蔵能の点から水素貯蔵材料の有力な候補であるが、熱力学的安定性の点で実用材料としては不十分である。放射光を利用した反応過程のその場観察や電子構造研究からアルミニウムをベースにした水素貯蔵材料開発の方針を得るための研究を実施してきたが、その一つとして  $\text{AlH}_3$  とは異なる結合様式を持つ材料の探索を実施し、 $\text{Al}_3\text{Ti}$  合金で高温高圧下ではあるが水素固溶体を実現した。これは新規アルミニウム系水素貯蔵合金の開発に一つの方向性を示した結果であり、今後もより高性能な材料の探索が期待される。

計算科学的手法の水素貯蔵材料への適用に関して、実験グループの成果や文献値との詳細な比較により、我々が用いた手法・計算モデルが現実系と良く対応していることが確認できた。その意味で計算科学は、理論を基礎とした水素貯蔵材料の解析評価技術として実用化の域に達していると言えよう。

本事業での解析対象とした水素貯蔵材料の中では、特に ZTC による物理吸着+スピルオーバー貯蔵方式が、燃料電池自動車への搭載に求められる特性 (水素の放出温度は  $100^\circ\text{C}$  以下、十分な吸蔵・放出速度、高い繰り返し耐久性、低コスト) を満たす材料として期待される。

今後 10 年以内を視野に実用化を目指す方針である。その他の材料についてもそれぞれの利点を生かした開発を進めることにより実用化の可能性はある。

開発のマイルストーンおよび引き続き研究開発が行われる見通しについては、平成 24 年度に調査研究が行われ、その後の開発のロードマップが検討される予定である。

本事業で建設した中性子全散乱装置 NOVA は、世界トップレベルの中性子全散乱装置として大きな関心を持たれている。今後、NOVA を用いた水素貯蔵材料の研究が展開して行く見通しが立っている。

高強度中性子全散乱装置 (NOVA) を利用することで、水素貯蔵材料の水素に着目した構造解析が可能であることが実証されており、様々な材料の構造解析を展開していくことで、高性能水素貯蔵材料開発の指針が得られる可能性が高い。また、世界的にもユニークな装置であるので、引き続き、水素貯蔵材料の研究が発展していくのは間違いない。

水素貯蔵材料は、燃料電池自動車の大量生産期に必要となる「水素貯蔵材料容器システム」の実現のために高性能化が必要とされる。本事業は高性能化を図るために必要な基本原理の解明に基づき、高性能水素貯蔵材料の開発指針を産業界へ提供する事を目的としている。また、それと同時に水素貯蔵材料の高度な解析評価技術の確立を図ることも目的としてきた。

ここに述べた本事業の成果に基づき、産業界を中心に学界との連携の基、実用化を目指した研究開発を進めることで、燃料電池自動車への搭載のための「水素貯蔵材料容器システム」が開発され、大量生産の時期には実際に燃料電池自動車へ採用されると期待される。

## **2. 波及効果**

本事業における研究開発は、水素貯蔵材料の構造物性測定や反応機構解明の基礎となる基盤研究を高度化することを通して、材料科学・技術の進歩に対しても大きく貢献するものであり、J-PARC における中性子全散乱装置による高度な材料解析手法の構築を初めとする様々な研究成果については、その汎用性・応用性が極めて高いといえる。また、SPring-8 にて開発した装置群も同様に各種の材料の高度な解析評価に利用されることが見込まれる。したがって、本事業の成果は、水素貯蔵材料の実用普及にむけた研究開発のみならず、2次電池用材料など、他のエネルギー関連分野も含めて広く材料開発のための研究基盤として波及効果が期待されるものである。

また、本事業を開始するにあたっては、多くの若手研究者がサブリーダーや各委託先の登録研究員として登用され、様々な分析技術・材料研究の専門家として、今日に至るまで水素貯蔵材料の基本原理解明に向けて課題に取り組んでいる。我が国のエネルギー施策として、水素貯蔵材料が長期的に重要な研究課題と位置づけられている状況において、本事業に携わる多くの研究者が、先端的研究人材として育成されていることは重要な意義があるとともに、水素貯蔵材料を初めとする材料科学技術の分野において我が国が世界を先導するという、大

きな波及効果が期待される。

金属系グループにおいて開発された解析手法については、水素貯蔵材料関連研究だけでなく、幅広く各種の材料研究に活用できるため、波及効果が大きい。とくに、局所構造解析の手法は、これまで解析が困難だったナノ構造や非晶質材料内部の原子配列の解析ができるため、多くの機能材料に展開が可能である。また、開発されたその場観察手法は、水素を含む種々のガスと固体との反応の解析に応用できる。

材料研究の成果については、直接的には、水素貯蔵材料関連の研究者、企業の技術者へ新しい知見を提供するもので、次の材料開発・研究に活かされるものと考ええる。

本プロジェクトの実施により採用した博士研究員（ポスドク）・特任研究員・テクニカルスタッフは7名で、そのうち4名はプロジェクトに従事した後も引き続きポストを得て水素貯蔵材料の研究開発に携わることとなったことから、水素貯蔵材料の研究分野の人材の確保・育成につながったと考える。

代表的な国際的連携としては、米国ロスアラモス研との共同研究を実施し、その中で水素貯蔵材料を対象とした中性子全散乱測定の実験環境を構築することができた。今後、多くの関連研究者に本環境が活用されることを期待している。

非金属系グループから提案した高性能水素貯蔵材料であるアンモニアボラン（ $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ：水素量 20mass%）と水素化アルミニウム（ $\text{AlH}_3$ ：水素量 10mass%）を用い、ナノ複合化の手法を用いた性能改良によりシステムとして7.5mass%以上を満足できる材料が開発される事が期待される。これにより、産業界において燃料電池自動車への搭載が検討されることになると予想される。

本事業で開発された様々なその場観察技術は、高性能二次電池開発者が電池反応を観察するためなどに極めて効果的に活用できる。

当プロジェクト実施により、国内外の博士研究員（国内7名、中国6名、インド1名、バングラディッシュ1名）を雇用した。また、大学院生（15名）を研究補助員として雇用した。その内の多くは水素貯蔵材料研究を継続しており、水素貯蔵材料分野の若手人材育成を促進した。

ロスアラモス国立研究所（米国）-広島大学ワークショップを二回開催して、国際的な交流を行った。その成果として、アンモニアボランから水素放出後に生成する BN が、化学的プロセスを経てアンモニアボランに再生することを見出し、世界的にも注目された。

SPring-8 の放射光利用研究の波及効果としては、高温高圧極限環境下における水素化反応その場観察を一例として挙げるができる。この計測手法は水素貯蔵材料研究以外にも適用され、高圧水素貯蔵用の複合容器技術基準で規定された A6061-T6 合金の高温、高圧下における水素化条件の決定が実施された。A6061-T6 合金試料は、NEDO の委託を受けた「水素社会構築共通基盤整備事業／水素インフラ等に係る規制再点検及び標準化のための研究開発／水



素用アルミ材料の基礎研究」実施グループを通じて提供されたものであり、産業界等との連携により極限環境下における高圧水素容器に使用されるライナー材の特性に関わる知見を提示した好例であると考えている。このように、開発した先端的解析設備は、水素安全等に係わる広い範囲で利用されると期待される。

本事業によって高度化された放射光利用によるその場観察技術等や先端的計測装置等によって、水素化物の新たな構造特性や電子状態等を明らかにすることに成功している。その例として希土類金属をモデルとした高濃度水素化物の実現やアルミニウム水素化物の結合状態の観測が挙げられる。特にアルミニウム水素化物の結合状態の知見は、新規アルミニウム系水素貯蔵材料の開発に一つの方向性を与える結果である。産業界等において開発される材料に対しても、本事業で開発した手法を用いることによって従来は得られない知見の取得が期待される。そのため、本研究開発項目で構築した研究開発基盤によって産業界等における材料開発の加速することができると期待される。

本事業で多数の若手研究員（11名）を専従研究員として雇用し、また委託先に属する博士研究員（7名）も広く事業に従事した。その多くが、事業終了後も水素貯蔵材料の研究開発あるいは開発した超先端的解析技術の更なる高度化に取り組んでおり、若手の人材育成には大きく貢献した。

計算科学により多種多様な条件下での水素貯蔵材料の特性変化が予測できる可能性が示された。これにより、実験研究者が知りたいと思いつながらデータ取得が困難だった極限環境下や未合成物質等に関する情報を提供するなど、さまざまな波及効果が期待できる。

計算科学は材料特性予測のみならず、材料中の水素の挙動を時系列として追跡する能力がある。これにより水素貯蔵に関する未知のメカニズムを解明するなどの波及効果も期待できる。本事業の遂行にあたり、大学・研究所職員以外に、水素貯蔵材料の計算科学的研究を展開し得る博士研究員24名を育成した。

高強度全散乱装置（NOVA）を利用することで、水素貯蔵材料の水素に着目した構造解析が可能であることが実証されており、今後、水素貯蔵材料に限らず、燃料電池材料、二次電池材料、太陽電池材料、超伝導材料、熱電材料のような様々なエネルギー材料あるいはその他の機能性材料の構造解析が展開していくことが期待される。

NOVA の建設にあたって、これまで中性子回折を行っていなかった人材を研究員として雇用し、NOVA での中性子散乱を利用して水素貯蔵材料研究を展開しうる人材を（2名）育成した。

NOVA での水素貯蔵材料研究はこれから本格化する段階であるため、成果の波及がどこまで広く及ぶかを想定するにまでは至っていないのが実情である。しかし、国内外の機関と連携して、今後成果が更に波及されていくことは間違い無い。

## エネルギーイノベーションプログラム基本計画

### 1. 目的

資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。他方、エネルギー技術開発は、長期間を要するとともに大規模投資を伴う一方で将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的な取組を行うことは必ずしも容易ではない。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となる。以下に 5 つの政策の柱毎に目的を示す。

#### 1 - . 総合エネルギー効率の向上

1970年代以来、官民をあげて省エネルギーに取り組み、産業構造の転換や新たな製造技術の導入、民生機器の効率改善等により世界最高水準の省エネルギーを達成している。今後、「新・国家エネルギー戦略」に掲げる、2030年までにGDPあたりのエネルギー利用効率を約30%向上を実現していくためには、産業部門はもとより、全部門において、総合エネルギー効率の向上に資する技術開発とその成果の導入を促進する。

#### 1 - . 運輸部門の燃料多様化

ほぼ100%を石油に依存する運輸部門は、我が国エネルギー需給構造上、最も脆弱性が高く、その需給構造の次世代化は、将来に向けた早急な対策が不可欠な課題となっている。

「新・国家エネルギー戦略」に掲げる目標（2030年に向け、運輸部門の石油依存度が80%程度となることを目指す）の実現のためにも、官民が中長期的な展望・方向性を共有しつつ、技術開発と関連施策を推進する。

#### 1 - . 新エネルギー等の開発・導入促進

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーは、エネルギー源の多様化や地球温暖化対策の観点から重要である。しかし、現時点では経済性や出力安定性といった普及へ向けての課題が存在する。

そのため、これらの課題解決に向けた技術開発の推進及び新エネルギーの導入促進のための関連施策の実施により、更なる新エネルギーの普及を推進する。

#### 1 - . 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

原子力発電は供給安定性に優れ、運用時にCO<sub>2</sub>を排出しないクリーンなエネルギー源である。安全確保を大前提に核燃料サイクルを含む原子力発電を着実に推進する。

#### 1 - . 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

化石燃料資源の大宗を輸入に依存する我が国にとって、その安定供給の確保は国家安全保障に直結する課題である。このため、石油・天然ガス等の安定供給確保を目指し、我が国企業による資源国における資源開発等に対する支援等の施策を進めるとともに、その有効かつクリーンな利用を図る。

## 2. 政策的位置付け

エネルギー基本計画（2007年3月閣議決定）

重点的に研究開発のための施策を講ずべきエネルギーに関する技術及びその施策として、

1. 総合エネルギー効率の向上に資する技術
2. 原子力利用の推進とその大前提となる安全の確保に資する技術
3. 運輸部門のエネルギー多様化に資する技術
4. 新エネルギーに関する技術
5. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用に資する技術

以上が位置づけられている。

新・国家エネルギー戦略（2006年5月）

世界最先端のエネルギー需給構造の実現を図るため

1. 省エネルギーフロントランナー計画
2. 運輸エネルギーの次世代化計画
3. 新エネルギーイノベーション計画
4. 原子力立国計画

以上の計画が位置づけられている。また、資源外交、エネルギー環境協力の総合的な強化を図るため、「総合資源確保戦略」が位置づけられている。

第3期科学技術基本計画（2006年3月閣議決定）

国の存立にとって基盤的であり国として取り組むことが不可欠な研究開発課題を重視して研究開発を推進する「推進4分野」であるエネルギー分野、分野別推進戦略（2006年3月総合科学技術会議）における「推進4分野」であるエネルギー分野に位置付けられている。

経済成長戦略大綱（2006年7月財政・経済一体改革会議）

資源・エネルギー政策の戦略的展開として

1. 省エネルギーフロントランナー計画
2. 次世代自動車・燃料イニシアティブ等による運輸エネルギー次世代化
3. 新エネルギーイノベーション計画
4. 原子力立国計画
5. 資源外交、環境・エネルギー協力等の総合的な強化

以上が位置づけられている。

京都議定書目標達成計画（2005年4月閣議決定）

「京都議定書の約束を達成するとともに、更に「脱温暖化社会」に向けて長期的・継続的な排出削減を進めるには、究極的には化石燃料への依存を減らすことが必要である。環境と経済の両立を図りつつ、これらの目標を達成するため、省エネルギー、未利用エネルギーの利用等の技術革新を加速し、効率的な機器や先進的なシステムの普及を図り、世界をリードする環境立国を目指す。」とされている。

### 3. 達成目標

#### 3-1. 総合エネルギー効率の向上

転換部門における「エネルギー転換効率向上」、産業部門における「製造プロセス向上」、民生・運輸部門における「省エネルギー」などにより、エネルギー消費効率を2030年度までに少なくとも30%改善することを目指す。

#### 3-2. 運輸部門の燃料多様化

バイオマス由来燃料、GTL、BTL、CTLなどの新燃料、電気自動車や燃料電池自動車などの導入により、現在ほぼ100%の運輸部門の石油依存度を2030年までに80%程度とすることを目指す。

#### 3-3. 新エネルギー等の開発・導入促進

太陽光、風力、バイオマスなどの新エネルギーの技術開発や燃料電池など革新的なエネルギー高度利用を促進することにより、新エネルギー等の自立的な普及を目指すことで、エネルギー源の多様化及び地球温暖化対策に貢献する。

#### 3-4. 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

2030年以降においても、発電電力量に占める比率を30～40%程度以上とすることを目指すため、高速増殖炉サイクルの早期実用化、既設軽水炉代替へ対応する次世代軽水炉の開発、軽水炉技術を前提とした核燃料サイクルの確立、放射性廃棄物対策などの技術開発を推進する。

#### 3-5. 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

石油・天然ガスの化石燃料の安定供給確保を目指し、資源獲得能力の強化に資する先端的な技術開発を推進するとともに、環境負荷低減のために化石燃料の効率的かつクリーンな利用を促進するための技術開発・導入を目指す。

## 4．研究開発内容

### 4 - . 総合エネルギー効率の向上

#### 4 - - . 共通

##### (1) エネルギー使用合理化技術戦略的開発(運営費交付金)

###### 概要

省エネルギー技術開発の実効性を高めるために、シーズ技術の発掘から実用化に至るまで、民間団体等から幅広く公募を行い、需要側の課題を克服し得る省エネルギー技術開発を戦略的に行う。

###### 技術目標及び達成時期

中長期的視点に立った省エネルギー技術戦略を構築し、技術開発の相互連携によりシナジー効果が発揮され技術開発が促進されるよう、超燃焼システム技術、時空を超えたエネルギー利用技術、省エネ型情報生活空間創生技術、先進交通社会確立技術、次世代省エネデバイス技術の技術群に重点化して、省エネルギー技術戦略に沿った技術開発を戦略的に推進する。

###### 研究開発時期

2003年度～2010年度

##### (2) エネルギー使用合理化産業技術研究助成事業(運営費交付金)

###### 概要

産業界や社会のニーズに応える省エネルギー技術のシーズの発掘とその育成、並びに、省エネルギー技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。この目的のため、産業界からの期待が高い技術領域・課題を提示した上で、大学や独立行政法人の研究者等から研究開発テーマを募集する。厳正な外部評価によって省エネルギー効果があり且つ独創的・革新的なテーマを選定し、研究者代表者個人を特定して助成金を交付する。

###### 技術的目標及び達成時期

独創性のある研究者等を助成すると共に、中間評価ゲート方式が醸成する競争的環境の下で企業との連携を強化させることにより、10～15年後の実用化が有望な革新的省エネルギー技術の研究開発を促進する。本事業では革新的省エネルギー技術の実用化への第1歩となる特許について、助成期間終了後の出願比率を100%とすることを目標とするとともに、省エネルギー技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。

###### 研究開発期間

2000年度～

##### (3) 研究開発型中小企業挑戦支援事業(スタートアップ支援事業)

###### 概要

省エネルギー対策に資する中小企業の優れた技術シーズ、ビジネスアイデアの事業化による創業・新事業展開を促進するため、実用化研究開発に要する経費(原材料費、直接人件費、機械装置費、知的財産取得費等)の一部を補助するとともに、補助事業を行う中小・ベンチャー企業等に対して中小企業基盤整備機構によるビジネスプランの具体化・実用化に向けたコンサルティング等を一体的に実施

する。

技術的目標及び達成時期

中小企業の技術開発を推進し、産業におけるエネルギー使用合理化技術の利用を図り、もって、中小企業の振興と経営の安定を促進する。

補助事業期間終了後2年後の採択企業の研究開発成果の事業化率50%を目標とするとともに、省エネルギー技術開発の高度化を戦略的に推進する。

研究開発期間

2004年度～

#### (4) 地域イノベーション創出エネルギー研究開発

概要

地域において新産業の創出に貢献し得るような最先端の技術シーズを基に、企業、公設試、大学等の研究開発資源を最適に組み合わせて形成された共同研究体が行うエネルギー使用の合理化並びに非化石エネルギーの開発及び利用に寄与する実用化研究開発の実施。

技術的目標及び達成時期

研究開発終了後3年後における成果の事業化達成率30%以上を目標とする。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(5) イノベーション実用化補助事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

(6) 非化石エネルギー産業技術研究助成事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

### 4 - - . 超燃焼システム技術

#### (1) 環境調和型製鉄プロセス技術開発(運営費交付金)(再掲)

概要

高炉ガスからの効率的な二酸化炭素分離と中低温排熱の有効活用及び水素を炭素(コークス)の一部代替として鉄鉱石を還元する革新的製鉄プロセスの開発を行う。

技術的目標及び達成時期

最終的な技術開発目標として製鉄プロセスにおけるCO<sub>2</sub>排出量を30%削減することを目指し、2050年までに実用化する。

研究開発期間

2008年度～2017年度

#### (2) 革新的ガラス溶融プロセス技術開発(運営費交付金)

概要

プラズマ等による高温を利用し瞬時にガラス原料をガラス化することにより、極めて効率的にガラスを気中で溶融(インフライトメルティング法)し省エネに資する革新的ガラス溶融プロセス技術を開発する。

技術的目標及び達成時期

2012年度までに、インフライトメルティング法により原料を溶解する技術、

カレットをガラス原料として利用するため高効率で加熱する技術、カレット融液とインフライトメルティング法による原料融液とを高速で混合する技術を開発する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

### (3) 革新的マイクロ反応場利用部材技術開発(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、マイクロリアクター、ナノ空孔などの精密反応場を利用し、反応分子の自由な運動を活性種レベルで制御した革新的な化学反応プロセスと新機能材料創成技術の確立を目指す。さらに、マイクロリアクターとナノ空孔反応場の組み合わせ、各反応場とマイクロ波等のエネルギー供給手段との組み合わせにより協奏的反応場を構成し、さらなる高効率生産等を可能にする基盤技術を開発する。これらの技術の確立により、反応システムの小型化、多段プロセスの簡略化等を通じた化学産業の製造工程等の省エネルギー化を図る。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、マイクロリアクター技術、ナノ空孔技術を軸とし、これらに更にマイクロ波、超臨界流体等のエネルギー供給手段を組み合わせた協奏的反応場を構成することにより、これまでにない革新的な化学反応プロセスを確立し、新機能材料創成技術を実現する。さらに、これらの技術を用いて高性能・高機能電子材料、医薬中間体などの部材を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

### (4) 植物機能を活用した高度モノ作り基盤技術開発

#### i) 植物利用エネルギー使用合理化工業原料生産技術開発(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、現在の化学工業プロセスに代わる、植物の有する有用物質生産能を活用した省エネルギー・低環境負荷型の工業原料生産プロセスへの変換を促進する。具体的には、工業原料の生産に関わる重要な物質生産プロセスに関する代謝系をゲノム情報に基づき解析するとともに、有用物質生産制御に必要な一連の代謝遺伝子群の発現を統一的に制御する技術の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、工業原料として有望なバイオマスとしてイソプレノイド、油脂などの有用物質生産に関わる代謝経路とその調節メカニズム及び生産物質の蓄積・移動に係るメカニズムの解析を行い、関連遺伝子情報を整備するとともに、統括的発現制御技術を開発する。

研究開発期間

2002年度～2009年度



#### (5) 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発(運営費交付金)

##### 概要

プラント、構造物や自動車等の革新的な高効率化、省エネルギー化、長寿命化、安全・安心化を図るため、最新の科学的知見を導入し、鉄鋼材料及び鋼構造体を超高機能化する基盤的研究開発を行う。具体的には、高強度鋼、高機能鋼の実用化拡大の基盤となる(1)高級鋼厚板(高強度鋼、極低温用鋼、耐熱鋼)溶接部の信頼性・寿命を大幅に向上する溶接施工技術(高密度・清浄熱源溶接技術)及びクリープ破壊、金属組織制御技術を基本とする溶接材料技術(クリープ破壊及び水素破壊の機構解明等を踏まえた)の開発、(2)部材の軽量化を図るために強度、加工性等の最適機能傾斜を付与する機械部品鍛造技術(駆動部材の信頼性確保のための耐疲労破壊特性の向上を踏まえた)の開発を行う。

##### 技術目標及び達成時期

2011年度までに、高級鋼厚板(高強度鋼・極低温用鋼・耐熱鋼)の溶接を予熱・後熱なしに可能とする溶接技術と材料技術を開発するとともに、傾斜機能部材の鍛造技術を開発する。

##### 研究開発期間

2007年度～2011年度

#### (6) 高機能チタン合金創製プロセス技術開発プロジェクト

##### 概要

大量の電力を必要とする従来のバッチ処理方式のチタン製錬法(クロール法)を、エネルギー効率の高い連続処理方式へ転換する抜本的なプロセス改善のための技術を開発する。また、併せて、成形性の高いチタン合金設計技術及び成形プロセス技術を開発する。

##### 技術目標及び達成時期

2008年度までに省エネ型チタン新製錬プロセスの基盤技術を開発し、2010年までに実用化を目指す。また、本製錬技術により得られるチタンをベースとして、加工性、強度等をさらに向上させた合金設計・成形プロセス技術を確立する。

##### 研究開発期間

2005年度～2008年度

#### (7) 革新的分離膜技術の開発

##### 概要

河川水等の浄水工程における、微量の有害物質、微生物等の除去に係る水処理技術のうち、分離膜方式による高効率(省エネ)な分離技術を開発する。

##### 技術目標及び達成時期

2013年度末までに、現行の分離膜に比較して単位処理水量当たり50%のエネルギー削減を図る技術を確立する。

##### 研究開発期間

2008年度～2012年度

( 8 ) 微生物機能を活用した環境調和型製造基盤技術開発

i) 微生物機能を活用した高度製造基盤技術開発 ( 運営費交付金 )

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、省エネルギーかつ環境負荷が少ないといった特徴を有する微生物機能を活用した有用物質の革新的な生産プロセス ( モノ作り ) の技術を構築するため、産業用途に必要な機能既知遺伝子で構成されたゲノムを持ち、物質生産性向上につながる性能を備えた高性能宿主細胞の創製や、微生物反応の多様化・高機能化技術を開発するとともに、バイオマスを原料として有用物質を体系的かつ効率的に生産する ( バイオリファイナリー ) ための基盤技術を開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、物質生産性向上につながる性能を備えた高性能宿主細胞を創製するとともに、バイオプロセスの実用化適用範囲の拡大のための微生物反応の多様化・高機能化技術の開発を行う。バイオリファイナリー技術については、バイオマスを高効率で糖化し、糖から高効率で各種化成品の基幹物質を生産するバイオプロセス体系を構築する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

ii) 微生物群のデザイン化による高効率型環境バイオ処理技術開発 ( 運営費交付金 )

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、従来エネルギー多消費・廃棄物多排出型であった廃水・廃棄物処理において、微生物群の構成及び配置等を人為的に制御 ( デザイン化 ) することで、その処理効率を大幅に向上させ、省エネルギーで廃棄物も少ない高効率型廃水、廃棄物処理の基盤技術を確立する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、特定有用微生物群を人為的に安定導入・維持もしくは人為的に空間配置・優先化させる等のデザイン化技術を開発し、従来の廃水、廃棄物処理に比べより高効率で省エネルギーな処理技術を開発するとともに、実用化に資するための実証可能なテストプラント規模にて評価する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

( 9 ) 省エネルギー型化学技術創成研究開発補助事業

概要

化学産業はそれ自身が裾野の広い産業というだけでなく、自動車、IT機器等の川下製品の部材として産業界・国民生活の様々な分野に深く関連している。従って化学業界において、省エネポテンシャルの大きい有望な技術シーズがありながら民間だけでは十分な研究開発投資が行われていない技術について、戦略的な研究開発支援を実施することにより、化学産業のみならず、各種最終製品、他産業においてエネルギー効率の改善を促進する。

#### 技術的目標及び達成時期

2007年度までに、化学分野の生産プロセスや、製品等に関する環境に配慮した省エネルギー技術の革新に向けて、国内・国際市場の創出・拡大も見据えつつ、将来の発展が有望な技術に関する研究開発を行うことにより、化学産業のみならず、我が国の省エネルギー対策に一層寄与する。

#### 研究開発期間

2004年度～2010年度

### (10) 高効率酸化触媒を用いた環境調和型化学プロセス技術開発プロジェクト

#### 概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、N-オキシ系触媒等の炭素ラジカル創生触媒を化学反応プロセスに適用し、製造工程の短縮や製造効率の向上を図ることで、温暖化効果ガスの排出抑制や省エネルギー効果など総合的なプロセスコストを低減させるため要素技術の開発を行う。

#### 技術的目標及び達成時期

2008年度までにカルボン酸、アルコール、ケトンなどの含酸素化合物製造プロセスに対し、N-オキシ系触媒を適用していくため、現状の触媒活性・選択性の向上、触媒の安定性・寿命の改善、触媒分離プロセスの効率化等を開発する。

#### 研究開発期間

2005年度～2008年度

### (11) エネルギー使用合理化繊維関連次世代技術開発

#### 概要

製造エネルギーの低減を図ることができる革新的な繊維製品製造技術の開発や、使用することでエネルギー消費の低減が可能となる新たな繊維製品を開発。

#### 技術的目標及び達成時期

2009年度までに、以下の開発を行う。

炭素繊維製造エネルギー低減技術の研究開発

廃棄衣料のリサイクル技術及び高付加価値商品の開発

排水処理における余剰汚泥の減容化技術開発

次世代資材用繊維の開発

ポリエチレンテレフタレート製造エネルギー低減技術の開発

VOC含有廃棄物の溶剤回収及び再利用処理技術の開発

#### 研究開発期間

2005年度～2009年度

### (12) 無曝気・省エネルギー型次世代水資源循環技術の開発（運営費交付金）

#### 概要

所用動力が少なく、汚泥発生も少ない嫌気性処理の利点と、良好な水質が得られる好気性処理の利点の双方の特長を生かし、かつ双方の欠点を克服した、省エネルギー性に優れた廃水処理技術を開発する。

#### 技術目標及び達成時期

2008年度までに、既存技術で廃水処理を行った際に発生する汚泥量の70%削減を実現し、廃水処理に要するエネルギーの70%削減を実現する廃水処理システムを開発する。

研究開発期間

2006年度～2008年度

### (13) 高効率ガスタービン実用化技術開発

概要

省エネルギー及びCO<sub>2</sub>削減の観点から電力産業用高効率ガスタービンの実用化を目指し、大容量機(25万kW程度(コンバインド出力40万kW))の高効率化(52%～56%)のために1700級ガスタービンの実用化に必要な先端要素技術を適用した各要素モジュールの検証等を実施する。また、小中容量機(10万kW程度)の高効率化(45%～51%)のために有望とされている高湿分空気利用ガスタービンの実用化に必要な多段軸流圧縮機、多缶燃焼器等の開発を行うとともにシステムの信頼性等の検証を行う。

技術的目標及び達成時期

1700級ガスタービン実用化技術開発：先端要素技術を活用した燃焼器、タービン、圧縮機等各モジュールの検証等を行い、送電端熱効率56%以上の達成が可能なことを確認する。

高湿分空気利用ガスタービン実用化技術開発：2011年までに軸流圧縮機の3.5%(空気重量比)吸気噴霧冷却技術、低NO<sub>x</sub>燃焼技術(運用負荷帯で10ppm以下)等を開発すると共に、実機に近い条件での要素機器の信頼性・耐久性を確認する。

研究開発期間

2008年度～2011年度

### (14) エネルギー使用合理化高効率パルプ工程技術開発(運営費交付金)

概要

紙パルプ産業では、環境に関する自主行動計画に基づき、2010年度までに製品当たり化石エネルギー原単位を1990年度比13%削減し、CO<sub>2</sub>排出原単位を10%削減することを目指し、紙パルプ工程における省エネルギー対策を着実に進めているものの、より一層の省エネルギー対策を進めるためには、技術開発によるブレークスルーが必要となっている。紙パルプ産業は、エネルギー多消費型産業のひとつであり、紙パルプ工程での省エネルギー対策は波及効果が大いことから、紙パルプ工程におけるエネルギー使用合理化に資する技術開発を提案公募により実施する。

技術的目標及び達成時期

京都議定書の第1約束期間中、又は、第2約束期間中を目途として実用化に至るような技術開発を行うことで、京都議定書の第1約束期間の目標を着実に達成するとともに、現在、検討が行われている第2約束期間に向けた省エネルギー対策の更なる深化を進めていく。

研究開発期間

2005年度～2010年度

- (15) 発電プラント用超高純度金属材料開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (16) 先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発(4 - - 参照)
- (17) 噴流床石炭ガス化発電プラント開発(4 - - 参照)
- (18) 石油精製高度機能融合技術開発(4 - - 参照)

#### 4 - - . 時空を超えたエネルギー利用技術

- (1) カーボンナノチューブキャパシタ開発プロジェクト(運営費交付金)

##### 概要

従来の活性炭電極では不可能な高出力かつ高エネルギー密度の電気二重層キャパシタを実現するため、高度に配向した長尺の単層カーボンナノチューブの大量合成技術を開発するとともに、これを用いたキャパシタ電極の開発を行う。

##### 技術目標及び達成時期

2010年度までに、単層カーボンナノチューブの高度配向技術及び大量生産技術を確立するとともに、キャパシタ製造技術を確立することで、20Wh/Kgの高エネルギー密度と耐久性を有する電気二重層キャパシタを開発する。

##### 研究開発期間

2006年度～2010年度

- (2) イットリウム系超電導電力機器技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) 高温超電導電力ケーブル実証プロジェクト(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (4) 固体酸化物形燃料電池実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (5) 燃料電池先端科学研究(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (6) 新利用形態燃料電池技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (7) 固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (9) 水素貯蔵材料先端基礎研究事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (8) 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (10) 固体酸化物形燃料電池実証研究(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (11) 風力発電電力系統安定化等技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (12) 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (13) 次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)

#### 4 - - . 省エネ型情報生活空間創生技術

- (1) グリーンITプロジェクト(運営費交付金)

##### 概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、IT化の進展により、ネットワークを流れるデータ量が大幅に増加する中で、IT機器による消費電力量の大幅な増大に対応し、環境調和型IT社会の構築を図るため、個別のデバイスや機器に加え、ネットワーク全体での革新的な省エネルギー技術の開発を行う。

#### 技術的目標及び達成時期

2012年度までに、IT機器・システムのエネルギー消費効率を2倍に向上させる基盤技術を開発する。

#### 研究開発期間

2008年度～2012年度

### (2) 次世代高効率ネットワークデバイス技術開発(運営費交付金)

#### 概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、ネットワークで伝送されるデータ量の爆発的増加に伴い、関連機器の消費エネルギーが増大している中で、ネットワーク全体の消費電力量を抑制することが喫緊の課題であり、消費エネルギーの低減に大きく貢献するルータ・スイッチの高速化のための研究開発を実施するとともに、機器そのものの消費エネルギーを低減するための研究開発を実施する。

#### 技術的目標及び達成時期

2011年度までに、1チャンネルあたり40Gbps超の通信速度に対応するトラフィック計測・分析・管理技術や40Gbpsのインターフェース、さらなる通信速度向上(100Gbps超)を実現するハードウェア技術、SFQ(単一磁束量子)スイッチに関する実現を可能とするための基盤技術を開発する。

#### 研究開発期間

2007年度～2011年度

### (3) 次世代大型低消費電力ディスプレイ基盤技術開発(運営費交付金)

#### 概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、次世代の大型液晶及び大型プラズマディスプレイに関する低消費電力ディスプレイを実現するための研究開発を行う。

#### 技術的目標及び達成時期

2011年度までに、液晶に関しては、高効率バックライト、革新的なTFTアレイプロセス技術・製造装置及び低消費電力型の画像処理エンジン等に係る技術を確立する。また、プラズマディスプレイに関しては、超低電圧駆動等に係る技術を確立する。

#### 研究開発期間

2007年度～2011年度

### (4) 有機発光機構を用いた高効率照明の開発(運営費交付金)

#### 概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、蛍光灯に代わる高効率照明として有機EL発光機構を用いるための技術開発課題(発光効率、演色性、面均一性、生産コスト)等を明らかにし、それをブレークスルーしうる技術シーズを抽出する。

#### 技術目標及び達成時期

2009年までに現在一般に普及している蛍光灯照明に代わる高効率照明としての必要スペックを達成するとともに、次世代照明として同じく期待されているLEDとの差別化要素を技術的に達成し、大面積/高スループット/低コストで量産するプロセス技術を開発する。また、現在蛍光灯の間接・拡散照明が用いられている照明機器を代替する有機EL照明を実用的なコストで製造できる技術を確立する。

研究開発期間

2007年度～2009年度

#### (5) マルチセラミックス膜新断熱材料の開発(運営費交付金)

概要

住宅やビルなどの冷暖房における大幅な省エネを実現する画期的な断熱性能を示す壁および窓材料を、セラミックスのナノ多孔体構造やナノ羽毛状構造およびセラミックス・ポリマー複合化構造などからなるマルチセラミックス膜アセンブリ技術によって開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、熱貫流率(熱の伝わりやすさ)が $0.3\text{ W/m}^2\text{K}$ 以下、壁厚さ10mm程度の超断熱壁材料および熱貫流率が $0.4\text{ W/m}^2\text{K}$ 以下、光(可視光)透過率が65%以上(Low-Eガラス使用)、ヘイズ率が1%以下の超断熱窓材料を実現する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

#### (6) 超フレキシブルディスプレイ部材技術開発(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から、製造工程等の省エネルギー化を実現するために行う。従来、表示デバイスの製造には、真空蒸着と高温下での焼成と、それに伴う排ガス排水処理が必須であった。これを、ロールtoロール方式に代替することで常圧、常温下での製造を実現し、フレキシブルな薄型ディスプレイを効率よく製造する。そのために、有機TFT材料およびコンタクトプリント技術等を開発する。

技術的目標及び達成時期

2009年度までに、実用化に向けた実証のための巻き取り方式ディスプレイのプロトタイプを試作する。またフレキシブルデバイス材料開発に貢献する部材ならびに薄膜複合化技術を開発し、これらをパネル化するための実用化技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2009年度

#### (7) 低損失オプティカル新機能部材技術開発(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、近接場光の原



理・効果を応用した低損失オプティカル新機能部材技術を開発し、実用化の目処を得ることを目的とする。動作原理に近接場光を用いるオプティカル新機能部材は、従来の材料特性のみに依存した光学部品では不可能な機能・性能を発揮し、液晶プロジェクター・液晶ディスプレイなど情報家電の省エネルギー、高性能・高信頼化を図る上でのキーデバイスとなることが期待できる。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、共通基盤技術として、ナノ構造部材の設計・作製・評価技術を開発するとともに、ナノ構造部材に発現する近接場光の機能を動作原理とする低損失オプティカル新機能部材を検討し機能を確認する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

#### (8) 高環境創造高効率住宅用VOCセンサ等技術開発(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、住宅における換気負荷を最小化することによって省エネルギーを達成するため、VOCセンサ及びモニタリング併用型換気システム等を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、VOCに対して高選択性・高感度性・即応性を有するVOCセンサ及びVOCセンサを用いたモニタリング併用型換気システム等を開発する。

研究開発期間

2005年度～2008年度

#### (9) 革新的構造材料を用いた新構造システム建築物研究開発

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、我が国鉄鋼業の約50%を占める建設市場において、建築物のメインフレームに高強度鋼を用いることで、鉄鋼部材の軽量化(リデュース)とそれに伴う輸送効率の向上、高強度化、非溶接化に伴う部材のリユース促進、製造・施工の省エネ・省力化等を図る。

同時に、柔剛混合構造(高強度鋼とダンパーの組み合わせ)技術の確立、関連法規への対応等により、震度7にも耐えうる新構造システム建築物の建設が可能となり、我が国で大きなリスクである大規模地震災害から国民を守り、安心安全社会の実現に寄与する。

技術目標及び達成時期

2013年度までに、最大規模の地震(震度7)に対しても倒壊・損壊しない建築物を高強度鋼(800N/mm<sup>2</sup>級鋼材)とダンパーの組み合わせによる柔剛混合構造により実現を図るものであり、国土交通省や民間企業と連携してこの建築物のメインフレームに必要な高強度鋼部材、接合法等の開発を行う。主な研究開発目標は以下の通りである。

・震度7弾性新構造システム開発

- ・高強度部材の製造技術開発
- ・超高強度接合部品開発
- ・高強度部材の接合技術開発

研究開発期間

2006年度～2008年度

#### (10) 次世代光波制御材料・素子化技術（運営費交付金）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、ガラス材料に関する精密モールド技術を確立し、機能性の高い光波制御素子を低コストで生産できるプロセス技術を開発することで部材の小型化・高機能化を図りつつ、省エネを実現する。

技術目標及び達成時期

2010年度までにサブ波長レベルの微細構造をガラス表面にモールド成形する技術を実現し、実装可能な具体的なデバイスを作製する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

### 4 - - . 先進交通社会確立技術

#### (1) エネルギーITS（運営費交付金）

概要

平成19年5月の「次世代自動車・燃料イニシアティブ」に基づき、運輸部門のエネルギー消費効率改善のため、自動運転・隊列走行技術、高度交通流制御技術等の省エネルギーに資するITS技術の開発を行う。

技術的目標及び達成時期

2012年度までにプローブ情報を利用した信号制御機能の実用化を図るとともに、2020年代に実用化が見通せる運転制御、隊列走行の基盤技術の確立を目指す。

研究開発期間

2008年度～2012年度

#### (2) 革新的次世代低公害車総合技術開発（運営費交付金）

概要

大気環境・地球温暖化・エネルギー問題の同時解決に向けて、次世代の低公害車の技術開発を実施する。

特に、都市間の輸送に用いられる「都市間トラック・バス」を中心とした分野における要素技術の開発を自動車技術・燃料技術の両面から実施していく。

技術目標及び達成時期

平成20年度において、都市間の輸送に用いられる「都市間バス・トラック」を中心とした分野における次世代低公害車の要素技術を確立する。具体的には、以下のとおり。

- ・燃費向上率

貨物車 現行基準値に対して10%

乗用車 2015年基準値に対して20%

・排出ガス

貨物車 NOx：ディーゼル重量車のポスト新長期（挑戦目標）規制値

PM：ディーゼル重量車のポスト新長期規制値

乗用車 NOx：ガソリン車のポスト新長期規制値

PM：ガソリン車のポスト新長期規制値

研究開発時期

2004年度～2008年度

(3) サステナブルハイパーコンポジット技術の開発（運営費交付金）

概要

炭素繊維複合材料は、軽量、高強度等の優れた特性を有している。従来の熱硬化性樹脂を用いた炭素繊維複合材料では成形性・加工性に乏しくリサイクルが困難であったため、熱可塑性樹脂を用いた炭素繊維複合材料（CFRP）の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、炭素繊維と熱可塑性樹脂との中間基材を開発し、熱可塑性CFRP加工技術を開発する。

研究開発時期

2008年度～2012年度

(4) 次世代構造部材創製・加工技術開発（次世代航空機用）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、航空機、高速車両等の輸送機器への先進材料の本格導入を加速させるため、先進複合材料及び先進金属材料について部材開発、設計試作及び評価を実施することで、軽量化によりエネルギー使用効率を大幅に向上させる革新的な構造部材の創製・加工技術の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、複合材の構造健全性診断技術、チタン合金の創製・加工技術を確立するとともに、航空機用エンジンへの適用を目指し、耐熱・耐衝撃性に優れた複合材料を開発する。

研究開発期間

2003年度～2012年度

(5) 環境適応型小型航空機用エンジン研究開発（運営費交付金）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、エネルギー使用効率を大幅に向上し、環境対策にも優れた次世代の小型航空機用エンジンの開発にとって重要な要素技術の研究開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、エネルギー使用効率を大幅に向上する構造設計技術、騒音、NOx等の環境負荷対応に優れた環境対策技術、インテグレーション技術、高バイパス比化等の高性能化技術といった要素技術の研究開発・実証を行う。

研究開発期間

2003年度～2010年度

#### (6) 省エネ用炭素繊維複合材技術開発

概要

航空機、自動車、鉄道、船舶等の輸送機械等における炭素繊維複合材の適用範囲を拡大し、省エネルギーの促進を図るため、先進的な炭素繊維複合材成形技術や、耐雷対策の低コスト化技術等の研究開発・実証を行う。

技術目標及び達成時期

2013年度までに、従来の方法に比べ低コストであり、曲率の大きな部位の成形も行うことができるVaRTM（バータム）法等の炭素繊維複合材成形技術や、炭素繊維複合材を用いた製品の耐雷性能を低コストで確保する技術の研究開発・実証を行う。

研究開発期間

2008年度～2013年度

#### (7) 燃料電池システム等実証研究（4 - - 参照）

### 4 - - . 次世代省エネデバイス技術

#### (1) パワーエレクトロニクスインバータ基盤技術開発（運営費交付金）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、省エネルギーを進めるために、シリコンよりも材料特性に優れたワイドギャップ半導体デバイスを用いた高効率インバータ等の実用パワーエレクトロニクス機器システムの基盤技術の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、ワイドギャップ半導体デバイスを用いた高効率インバータ等の実用パワーエレクトロニクス技術を開発する。

研究開発期間

2006年度～2008年度

#### (2) ナノエレクトロニクス半導体新材料・新構造技術開発 - うち窒化物系化合物半導体基板・エピタキシャル成長技術の開発（運営費交付金）

概要

窒化物系化合物半導体は日本が強みを有し、パワーデバイス、高周波デバイス、発光デバイス等、今後のIT社会を支えとなることを期待されている分野である。しかし、既存のバルク単結晶基板成長技術やエピタキシャル成長技術では、従来の半導体では実現できない領域で動作可能なハイパワー、超高効率デバイス性能を十分に引き出すには至っていない。

これを突破するため、大学あるいは研究所を拠点に材料メーカー、デバイスメーカー、装置メーカー等が相互連携して、窒化物半導体の結晶欠陥低減技術やナノ構造作製技術等の革新を図り、これらデバイスの飛躍的な性能向上と消費電力削減の実現を図る。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、次世代窒化物系半導体デバイスを実現する以下結晶作製技術を開発する。

- ・ 基板技術（GaN、AlNバルク結晶作製技術）
  - 口径2～4インチで高品質エピ成膜を可能とする低コストの単結晶基板作製技術の確立。
- ・ エピ技術（エピタキシャル成膜及び計測評価技術）
  - 低欠陥高品質エピ層を実現する成膜技術及び膜成長過程を計測評価する技術の確立。
  - 高出力かつ高安定動作可能なエピ層の実現
  - 高耐圧超高速な新しいデバイス構造の開発

研究開発期間

2007年度～2011年度

### (3) 次世代低消費電力半導体基盤技術開発（MIRAI）(運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、IT化の進展、IT利活用の高度化を支え、あらゆる機器に組み込まれている半導体の低消費電力化を図るため、テクノロジーノード（微細化レベル）45nm以細の次世代低消費電力半導体を実現するため、微細加工の基盤技術やマスク（半導体素子製造過程で用いる原板）の低コスト化・製造時間短縮に必要な基盤技術の開発等を行う。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、マスク設計・描画・検査の各工程に共通的なマスクデータ処理技術、繰り返しパターンやパターン重要度を利用した描画・検査高速化技術等の基本的な開発及びEUVLマスク基盤技術として、許容欠陥の指標明確化、ブランクスの位相欠陥検査技術の確立等を完了する。

研究開発期間

2001年度～2010年度

### (4) 半導体アプリケーションチッププロジェクト（運営費交付金）

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、IT化の進展、IT利活用の高度化を支え、あらゆる機器に組み込まれている半導体の低消費電力化を図るため、情報通信機器、特に、情報家電の低消費電力化を実現できる半導体アプリケーションチップ技術の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、情報家電の低消費電力化を実現できるアプリケーション

チップ技術を開発する。

研究開発期間

2003年度～2009年度

(5) 次世代高度部材開発評価基盤の開発 (CASMAT2) (運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。半導体産業分野で、集積回路の消費電力低減に必要な配線形成用各種材料等の開発のネックとなっているナノレベルでの材料間の相互影響を評価可能な統合部材開発支援ツールを開発する。これにより、集積回路の種類やデザインルールに応じて、配線形成用各種材料とプロセスの最適な組み合わせの提案技術(統合的材料ソリューション提案技術)を確立する。

技術的目標及び達成時期

2008年度までに、半導体材料開発に貢献する材料評価基盤を構築するとともに、上記の統合的材料ソリューション提案技術を確立する。また、本プロジェクトを通して得られた基礎データ等については、プロジェクト実施期間中にデータを体系的に整理し、幅広く社会に提供を図る。

研究開発期間

2006年度～2008年度

(6) 次世代プロセスフレンドリー設計技術開発 (運営費交付金)

概要

エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものであり、IT化の進展、IT利活用の高度化を支え、あらゆる機器に組み込まれている半導体の低消費電力化を図るため、テクノロジーノード45nm以降の半導体に対応するSoC(System on Chip)設計技術を開発する。具体的には、テクノロジーノード45nm以細の半導体の共通設計基盤技術開発として、DFM(Design For Manufacturing)基盤技術を中核とした設計及び製造の全体最適を確保する全く新しいSoC製造フローを開発する。

技術目標及び達成時期

テクノロジーノード45nm以細のSoC開発において製造性を考慮した共通設計基盤技術を確立し、システムLSIデバイスの省エネルギーを実現するとともに、設計生産性を従来予想に比べ2倍にすることを目標とする。

研究開発期間

2006年度～2010年度

4 - - . その他

(1) 希少金属等高効率回収システム開発

概要

小型電子・電気機器にはベースメタルや、金、銀等の貴金属の他、インジウム、ニッケル等の希少金属等を含有している。現状では、これらの機器が廃棄された後は、非常に高温で処理する乾式製錬技術を用いてリサイクル・処理されている

ため、多大なエネルギーを消費するばかりか、回収可能な金属が銅、金、銀等に限定されており、その他の希少金属等は回収できずに廃棄処分されている。このため、湿式製錬技術を活用した高効率な最適技術の開発等を通じて、回収工程の省エネルギー及び希少金属等の回収率向上を図る。

技術目標及び達成時期

- ・ 従来方法（乾式製錬）で処理する場合に比べて、大幅な省エネルギーの実現（省エネルギー効果：原油換算で約78万kl/年削減）
- ・ 廃小型電子・電気機器、廃超硬工具等中に含まれる希少金属等の回収率の向上（インジウム0% 90%、ニッケル50% 95%、コバルト0% 95%、タンタル0% 80%、タングステン90% 95%、レアアース0% 80%）

研究開発期間

2007年度～2010年度

## （2）次世代構造部材創製・加工技術開発（次世代衛星基盤）

概要

国際商業市場における我が国衛星メーカーの競争力を強化するべく、次世代の衛星技術として期待されている、準天頂衛星システム（移動中の利用者等に対し、米国が運用するGPSとの補完による高精度な位置情報等の提供を可能にする新システム）の構築に不可欠な基盤技術（産業競争力強化にも直結する衛星の軽量化、長寿命化に関する技術等）の開発を行う。本プロジェクトの一部については、他部門と比較して需要増加の割合が高い運輸部門のエネルギー消費を抑制すべく、航空機、自動車、高速車両等の輸送機器の軽量化・効率化にも資する複合材料製造設計のための基盤技術を確立するためのものであり、エネルギー需給構造の高度化を図る観点から行うものである。

静止軌道と一定の角度をなす傾斜軌道に複数の衛星を配置し、見かけ上、常に天頂付近に最低1つの衛星を位置させるシステム。

技術的目標及び達成時期

2010年度までに、準天頂衛星システムの構築に不可欠な基盤技術（産業競争力強化にも直結する衛星の軽量化、長寿命化に関する技術等）の開発を行う。

研究開発期間

2003年度～2010年度

## （3）高効率重金属処理剤研究開発

概要

重金属等によって汚染された土壌、飛灰、ばいじん、排水・廃液等を安全かつ経済的に処理する技術開発として、少量の使用で重金属等を安定的かつ効率的に捕捉できる複合金属汚染土壌のオンサイト処理に適した高性能の無機系重金属等処理剤及び自然環境への負荷が少ない新規有機系処理剤を開発する。

技術的目標及び達成時期

2008年度までに、飛灰における金属選択性が高く安価な重金属等処理・回収剤及び排水中における亜鉛や6価セレンなどを処理できる重金属等処理剤を開発する。



研究開発期間  
2003年度～2008年度

4 - . 運輸部門の燃料多様化

4 - - . 共通

- (1) イノベーション実用化補助事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) 非化石エネルギー産業技術研究助成事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - - . バイオマス由来燃料

- (1) 新エネルギー技術研究開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) E3地域流通スタンダードモデル(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) バイオマス等未活用エネルギー実証事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (4) バイオマスエネルギー地域システム化実験事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - - . G T L等の合成液体燃料

- (1) 革新的次世代低公害車総合技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) 天然ガス未普及地域供給基盤確立実証試験(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) 天然ガスの液体燃料化(G T L)技術実証研究(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - - . 燃料電池自動車および水素関連技術

- (1) 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (2) 燃料電池先端科学研究(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (3) 新利用形態燃料電池技術開発(運営費交付金)(4 - 参照)
- (4) 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (5) 水素貯蔵材料先端基盤研究事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (6) 水素社会構築共通基盤整備事業(運営費交付金)(4 - - 参照)
- (7) 燃料電池システム等実証研究(4 - - 参照)

4 - - . 電気自動車

- (1) 次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)

4 - . 新エネルギー等の開発・導入促進

4 - - . 共通

- (1) 新エネルギー技術研究開発(運営費交付金)

概要

新エネルギーの自立的普及に向けて、太陽光、風力、バイオマスなど新エネルギー分野でのイノベーションを促進すべく、高効率かつ低コストを目指した先進的技術開発を実施する。具体的には以下の研究開発を実施する。

- A. 革新的な太陽電池の開発を実施する研究拠点を形成し、海外との研究協力等を行いながら、超長期の視野に立って、飛躍的な性能向上を目指した太陽光発電技術の開発を推進する。(革新型太陽電池国際研究拠点整備事業)
- B. 中長期的に、より一層の高効率化と低コスト化を目指して、革新的な材料、構造等を採用した太陽光発電技術の開発を推進する。(太陽光発電システム未来技術研究開発)

- C．2020年の目標発電コスト14円/kWhおよび太陽光発電システムの大幅な効率向上を実現すべく、未来技術研究開発などで得られた要素技術開発の成果の内、実用化が期待できる太陽電池作製に係る技術について課題を設定し早期実用化を助成する。(太陽光発電システム実用化促進技術開発)
- D．電力供給源としての太陽光発電の信頼性を確立し、今後の太陽光発電システムの円滑な普及促進を図るため、太陽光発電システムの大量普及時に不可欠な性能評価技術やリサイクル・リユース技術等システムの共通基盤技術に係る研究等を実施する。(太陽光発電システム共通基盤技術研究開発)
- E．PVシステムの普及拡大のため、「集中連系型太陽光発電システム実証研究」の設備を有効利用しながら、認証制度にも資する複数台連系に係わる試験方法を確立する。(単独運転検出装置の複数台連系試験技術開発研究)
- F．風力発電技術の国際的な動向を把握しつつ、我が国の複雑地形における風力発電利用上の各種課題を克服するための基礎から応用までの技術について研究開発を行う。具体的には我が国の厳しい風特性を反映した風特性モデルの確立及び高々度風況観測を簡便に行うためのリモートセンシング技術の精度検証・評価を行う。
- また、全国規模での落雷電流計測、落雷様相観測による雷特性の把握、落雷特性・落雷保護対策と被害実態との相関把握、上記を踏まえた効果的な落雷保護対策の検討及び実機規模での実雷による保護対策検証等を実施し、高精度落雷リスクマップを作成するとともに、風力発電設備へのより効果的な落雷等に対する対策を策定する。(次世代風力発電技術研究開発事業)
- G．我が国特有の海上特性や気象・海象条件を把握し、これらの自然条件に適した洋上風況観測法や風力発電システムに関する技術開発とその実証を行なうと共に、環境影響評価システム手法を確立する。(洋上風力発電技術研究開発)
- H．バイオマスのエネルギー利用の促進を図るためには、発生地域が分散し、形状・性状が多種多様にわたるバイオマス資源を利用しやすい形態の有用エネルギーへ効率的に転換できる技術を開発する。(バイオマスエネルギー等高効率転換技術開発)
- I．世界的にもベンチャー企業による太陽光発電、新型風力発電、燃料電池、バイオ燃料分野におけるイノベーション活動が活発化していることを踏まえ、詳細目標設定・多段階選抜形の米国S B I R制度を参考に特定のキーテクノロジーに対するベンチャーのチャレンジを強力に支援する。(新エネルギーベンチャー技術革新事業)

#### 技術目標及び達成時期

- A．2050年までに「変換効率が40%超」かつ「発電コストが汎用電力料金並み(7円/kWh)」の太陽電池を実用化することを目指した研究開発の中で、変換効率40%超の実現に向けた技術の基礎・探索研究段階と位置づけて研究開発を実施する。
- B．2020年頃に業務用電力料金並の発電コスト(14円/kWh、モジュール製造原価として75円/W程度)、2030年頃に火力発電の発電コスト(7円/kWh、モジュール製造原価として50円/W程度)の実現に向けた中・長期的な技術開発を行う。

- C . 2015年に向けて市場競争力を備えた本格生産・商用化を目指す。
- D . 2020年度の技術開発目標である発電コスト14円/kWhを目指し、中期的な視点での太陽光発電の普及拡大に資する。
- E . 2009年度末までに、電力系統側が受け入れ可能な、導入台数の制限のない能動型単独運転検出装置の試験方法を確立する。
- F . 2012年度までに、風力発電の基礎から応用までの技術について、国際的な動向を把握しつつ、我が国特有の気象・地形に起因する各種問題(風車耐久性等)を克服するための研究開発を行って、我が国の風車産業の振興に資するとともに、IEA RD&D WINDなどの最先端の国際的風力発電共同研究に研究成果を反映させる。  
また、2012年度までに、高精度落雷リスクマップを作成するとともに、風力発電設備へのより効果的な落雷等に対する対策を策定する。
- G . 2013年度までに、我が国の海象・気象条件に適した、洋上風況観測システム、洋上風力発電システム及び環境影響評価の手法等の技術を確立する。
- H . 2004年度より、バイオマスエネルギー転換プロセスにおける各工程のボトルネックを抽出し、2008年度までに開発が完了するよう、それぞれのボトルネックをブレイクスルーする要素技術開発を提案公募方式により実施する。更に、2005年度より2009年度まで、バイオマスのエネルギー転換・利用技術等の分野において2030年の普及を目指した新規な革新的技術を開発するための先導技術研究開発を提案公募方式により実施する。
- I . 潜在的なオプションの顕在化や関連産業分野の技術開発による技術革新により、新エネルギー導入促進技術オプションの多様化と経済性の向上に寄与する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

## (2) 新エネルギー技術フィールドテスト事業(運営費交付金)

### 概要

2010年度の新エネルギー導入目標達成に向け、新技術を活用した太陽光発電及び太陽熱利用システムの有効性の検証、バイオマス熱利用システムの性能・経済性等の検証、風車立地に必要な高所の風況データの収集・解析など総合的な新エネルギーフィールドテストを実施する。具体的には以下のフィールドテストを実施する。

- A . 新技術を活用した太陽光発電システム等を設置し、出力特性等の情報収集及び分析を行うことで、その有効性を確認するとともに、ガイドラインの策定等により広く情報発信を行う。(太陽光発電新技術等フィールドテスト事業)
- B . 新利用形態の太陽熱利用システムや未利用分野においてシステムを設置し、出力特性等の情報収集及び分析を行うことで、その有効性を確認するとともに、ガイドラインの策定等により広く情報発信を行う。(太陽熱高度利用システムフィールドテスト事業)
- C . 広く薄く賦存するバイオマスを、民間企業や研究機関等において研究開発が終了段階をむかえた高効率に熱利用できるシステムを設置し、設置場所の熱需要に合わせたフィールドテストを実施することにより、実運転におけるバイオマス熱

利用転換システムとしての課題抽出、解決を行い、早期実用化を図り、バイオマスエネルギーの導入促進を行う。(地域バイオマス熱利用フィールドテスト事業)

- D. 風力発電の導入目標(2010年度300万kW)を達成するため、共同研究事業者と大型風車の導入普及に必要な高所の風況データの収集・解析・評価を行い、公開する。(風力発電フィールドテスト事業)

技術目標及び達成時期

- A. 設置システムについて、2007年度に策定したガイドラインを2009年度、2012年度及び2015年度に見直し改訂する。
- B. 設置システムについて、2007年度に策定したガイドラインを2009年度に改訂する。また、2012年度及び2015年度に見直し改訂する。
- C. 一定レベルまで確立されたバイオマス熱利用技術について、性能や経済性等の状況・データを収集・分析し、熱利用システムの有効性を実証するとともに、これらの結果を公表することで汎用性の高い熱利用システムの確立し、2010年度のバイオマス熱利用の導入目標(308万KL)達成を目指す
- D. 2010年度までに、高所の風況データの解析・評価を行い、導入普及に有用な資料の取りまとめを行い、これらの結果を風力発電事業者、研究機関や風力発電事業を計画している各種団体等に公開することにより、風力発電導入の素地を形成し、風力発電の導入を拡大する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

### (3) イノベーション実用化補助金(運営費交付金)

概要

科学技術基本計画における戦略的技術領域・課題にかかる技術課題等で石油代替エネルギーの製造・生成・利用に資する実用化開発を行う民間企業に対し助成支援する。

技術目標及び達成時期

助成事業終了後3年以上を経過した時点で25%の実用化達成率。加えて、知的資産経営の方針に対する審査時の評価を通じて、「技術等の知的資産を活かす経営の下で収益拡大を図る(技術を経営、収益につなげる)」意識を普及させる。

研究開発期間

2000年度～

### (4) 非化石エネルギー産業技術研究助成事業(運営費交付金)

概要

産業界や社会のニーズに応える石油代替技術のシーズの発掘とその育成、並びに、石油代替技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。この目的のため、産業界からの期待が高い技術領域・課題を提示した上で、大学や独立行政法人の若手研究者等から研究開発テーマを募集する。厳正な外部評価によって石油代替効果があり且つ独創的・革新的なテーマを選定し、研究者代表者個人を特定して助成金を交付する。

#### 技術目標及び達成時期

独創性のある若手研究者等を助成すると共に、中間評価ゲート方式が醸成する競争的環境の下で企業との連携を強化させることにより、10～15年後の実用化が有望な革新的石油代替技術の研究開発を促進する。本事業では革新的石油代替技術の実用化への第1歩となる特許について、助成期間終了後の出願比率を100%とすることを目標とするとともに、石油代替技術に関する次世代の研究リーダーの育成を図る。

#### 研究開発期間

2000年度～

### 4 - - . 太陽・風力

#### (1) 太陽光発電無線送受電技術の研究開発

##### 概要

新たな電力供給方式として地上において様々な用途への応用が見込まれ、また、長期的には将来の新エネルギーシステムとして期待される宇宙太陽光発電システムの中核的技術として応用可能な太陽光発電無線送受電技術を確立するため、安全性等を確保しつつ、太陽エネルギーを効率良く伝送するための要素技術等について研究開発を行う。

#### 技術目標及び達成時期

2010年度までに高効率半導体増幅回路の開発、複数フェーズドアレイパネルの統合による精密ビーム制御技術の開発、高効率受電整流回路の開発を目指すことにより、無線送受電技術の高効率化を図る。

#### 研究開発期間

2008年度～2010年度

### 4 - - . 電力系統制御・電力貯蔵

(1) 次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)

(2) 風力発電電力系統安定化等技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)

(3) 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

### 4 - - . バイオマス・廃棄物・地熱等

(1) E3地域流通スタンダードモデル創成事業(運営費交付金)

##### 概要

離島(全域)におけるエタノール3%混合ガソリン(E3)の製造から給油までの大規模なフィールドテストを通じ、E3利用に関する社会システムモデルの構築と一般社会へ適用する際の技術課題の抽出を行う。

#### 技術目標及び達成時期

2010年の「京都議定書目標達成計画」の導入目標(50万kl)に資するため、2009年度にE3利用の社会モデルを構築し、2011年度までにその検証を行う。

#### 研究開発期間

2007年度～2011年度

(2) バイオマス等未活用エネルギー実証事業(運営費交付金)

概要

地域に賦存する未活用の資源であるバイオマスをエネルギーとして有効活用するため、溶融ガス化等熱化学的変換技術による燃料化システムやメタンガス等生物化学的変換技術による燃料化システム等の実証試験事業、事業可能性調査等を実施し、利用ノウハウ等を蓄積、本格的なバイオマス等エネルギーの導入を推進する。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、バイオマス等の種別やエネルギー変換手法、更には地域特性を加味した一連のエネルギー転換システム毎のフィージビリティスタディや試験設備の設置により、バイオマス等の運搬・収集、エネルギー転換及びエネルギー利用に係るデータの収集、分析、評価を実施し、その結果をフィードバックすることによって本格的なバイオマス等エネルギーの導入を目指す。

研究開発期間

2001年度～2009年度

(3) バイオマスエネルギー地域システム化実験事業(運営費交付金)

概要

バイオマスエネルギーの資源収集・運搬、転換、残渣処理、利用までの一連の利活用システムについての、各要素の連携の最適化を図るための実証を実施することによって、地域特性に適合した地域主導によるバイオマスの地産地消・地域循環型の先導的モデルシステムを構築することによりバイオマスエネルギーの導入を促進する。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、国内バイオマス資源の安定的かつ経済的な供給システム、最適なエネルギー転換技術、エネルギー転換後に発生する残渣の処理等の一連の地産地消型エネルギー転換システムについて、ノウハウ蓄積、課題抽出及びその対策方法の策定、技術確立を行う。また、ここで確立されたバイオマスエネルギーシステムは他地域への波及を先導する事例となることを目標とする。

研究開発期間

2005年度～2009年度

4 - - . 燃料電池

(1) 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発(運営費交付金)

概要

自動車用、家庭・業務用等に利用される固体高分子形燃料電池(PEFC)の実用化・普及に向け、要素技術、システム化技術及び次世代技術等の開発を行うとともに、共通的な課題解決に向けた研究開発の体制の構築を図る。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、固体高分子形燃料電池の経済性・耐久性の向上や高性能

化のための技術開発を行い、燃料電池の普及段階へ向けて必要な基本的技術を確立する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(2) 燃料電池先端科学研究(運営費交付金)

概要

燃料電池の基本的反応メカニズムについての根本的な理解を深めるために、高度な科学的知見を要する現象解析及びそのための研究体制の整備を行い、現状の技術開発における壁を打破するための知見を蓄積する。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、燃料電池内における反応機構を電気化学(電極触媒反応、イオン移動、分子移動等)及び材料化学(溶解・腐食反応、錯形成反応、ラジカル反応、固相内拡散等)の観点から解明する。また、燃料電池新技術の性能を適切に評価・実証するための基本システムを構築する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(3) 新利用形態燃料電池技術開発(運営費交付金)

概要

ユビキタス社会に対応する燃料電池の実用化・普及拡大を図るため、小型可搬電源となり得る小出力燃料電池等の安全性確保等を目的とする基準・標準化研究開発及び燃料電池の用途開拓のための技術開発を行う。

技術目標及び達成時期

2010年までに、燃料電池の新利用形態、使用環境の拡がり等を考慮した高出力特性等の性能特性向上によって必要となる燃料容器等の周辺機器を含めたシステムの安全・環境基準の設定・標準化、規制緩和に資する試験データの取得、試験方法の開発及びこれらの規格・標準化に準じた新利用携帯用燃料電池技術を開発する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(4) 高耐久性メンブレン型LPガス改質装置の開発(運営費交付金)

概要

高耐久性の水素透過型メンブレン(膜)を開発し、家庭用LPガス供給システムから高純度の水素を供給可能な高効率LPガス改質装置を開発する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、家庭用LPガス供給システムから燃料電池へ高純度の水素を供給する高効率かつ低コストでコンパクトなメンブレン型LPガス改質装置を開発する。

研究開発期間



2006年度～2008年度

(5) 固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発(運営費交付金)

概要

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は発電効率が高く、分散型電源として期待されるが、実用化・普及のためには耐久性・信頼性向上、低コスト化等の課題を解決することが必要であり、材料開発や劣化要因解明など基盤的な要素技術の研究を行う。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、耐久性・信頼性の向上のための劣化要因解明等の基礎研究、低コスト化のための材料等や高出力セルスタックの開発、起動停止対応等の実用性向上のための技術開発を実施する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(6) セラミックリアクター開発(運営費交付金)

概要

電気化学的に物質やエネルギーを高効率で変換する次世代型セラミックリアクターの実現のため、低温作動と急速作動停止を可能とする材料の開発とマイクロセルの集積構造化技術等の開発を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、新電解質材料の適用や電極反応の高効率化等による、低温作動時(650以下)での出力性能を向上させる材料技術と共に、マイクロセルの集積構造化や精緻なインターフェース構築のための製造プロセス技術を開発。そして、これらの技術を統合することにより、次世代型セラミックリアクターとしてのプロトタイプモジュール実証(出力性能2kW/部等)を行う。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(7) 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発(運営費交付金)

概要

水素の製造・輸送・貯蔵等に係る機器やシステムについて、性能・信頼性・耐久性の向上や低コスト化を目指す水素利用技術の研究開発を行い、水素社会の実現に必要な基盤技術の確立を図る。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、水素製造・貯蔵・輸送・充填に関する機器やシステムの信頼性・耐久性向上、低コスト化、性能向上等実用化検証や要素技術開発、及び当該技術を飛躍的に進展させることができる革新的技術開発や調査研究などを行い、その成果を産業界に提供することにより、水素エネルギー初期導入間近の関連機器製造・普及技術として完成させ、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を図る。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(8) 水素貯蔵材料先端基盤研究事業(運営費交付金)

概要

世界トップ水準の優れた研究者を中核に、国内外の研究機関・企業のバーチャルな連携の下、高圧水素貯蔵に比べよりコンパクトかつ効率的な水素貯蔵を可能とする水素貯蔵材料の性能向上に必要な条件等を明らかにすることにより、燃料電池自動車の航続距離の飛躍的向上を図る。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、水素貯蔵材料の基本原則、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにすることにより、水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送・貯蔵するための技術基盤を確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(9) 水素先端科学基礎研究事業(運営費交付金)

概要

水素の輸送や貯蔵に必須な材料に関し、水素脆化等の基本原則の解明及び対策の検討を中心とした高度な科学的知見を要する先端的研究を、国内外の研究者を結集し行うことにより、水素をより安全・簡便に利用するための技術基盤を確立する。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、水素脆化、水素トライボロジーの基本原則の解明及び対策の検討等を行い、水素をより安全・簡便に利用するための技術指針を産業界に提供する。

研究開発期間

2006年度～2012年度

(10) 水素社会構築共通基盤整備事業(運営費交付金)

概要

燃料電池の導入・普及に資する基盤整備のため、製品性能の試験・評価手法及び国内外の基準・標準の確立を図る。

技術目標及び達成時期

2009年度を目的に、安全性等に係るデータを取得し、そのデータを基に試験・評価手法の確立、国際標準の確立、規制の再点検を三位一体で進める。

研究開発期間

2005年度～2009年度

(11) 固体酸化物形燃料電池実証研究(運営費交付金)

概要

発電効率が高く、分散型電源として期待される固体酸化物形燃料電池(SOFC)の研究開発・実用化の促進のため、耐久性を始めとしたデータの取得・課題

抽出等のための実証を実施する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、SOFCシステムの実証試験を数十～数百台規模で実施し、蓄積が不足している耐久性を始めとした実証データの取得・課題抽出等を行い、SOFC技術開発等へのフィードバックを行う。

研究開発期間

2007年度～2010年度

#### (12) 定置用燃料電池大規模実証事業(運営費交付金)

概要

定置用燃料電池コージェネレーションシステムの実用化開発を支援するため、量産技術の確立と実用段階に必要なデータ収集を行う大規模実証を実施する。

技術目標及び達成時期

2008年度までに、定置用燃料電池を大規模かつ広域的に設置し、実使用条件下における耐久性等の運転データを取得・分析、コストダウンに向けた課題抽出を行い、製品改良へのフィードバックを行う。

研究開発期間

2005年度～2008年度

#### (13) 燃料電池システム等実証研究

概要

実条件に近い中での燃料電池自動車等の実証走行や、高圧水素貯蔵システム、多角的な燃料供給システムの検証を進め、水素エネルギー社会における水素利用の課題等を抽出するとともに、燃料電池・水素に対する国民的理解の醸成を図る。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、実使用条件下における技術的課題を抽出するとともに、環境特性、エネルギー総合効率、安全性、耐久性等に関する基準・標準に資するデータを取得し、燃料電池自動車、水素ステーションの研究開発等へのフィードバックを行う。

研究開発期間

2006年度～2010年度

### 4 - . 原子力等利用の推進とその大前提となる安全の確保

#### 4 - - . 軽水炉・軽水炉核燃料サイクル

< 新型軽水炉 >

##### (1) 次世代軽水炉等技術開発

概要

2030年前後に見込まれる大規模な代替炉建設需要に対応するため、安全性・経済性、信頼性等に優れ、世界標準を獲得し得る次世代軽水炉の技術開発を行う

技術目標及び達成時期

2010年度までに、次世代軽水炉の実現に必要な要素技術開発等及びプ

ラント概念の成立性について見通しを得るための概念設計検討を行う。

研究開発期間

2008年度～2010年度（見直し）

#### < プルサーマルの推進 >

##### (2) 全炉心混合酸化物燃料原子炉施設技術開発

概要

プルサーマルが当面のプルトニウム利用策として期待されていることを踏まえ、既存の軽水炉に比べ約3倍のプルトニウムを装荷することができる全炉心混合酸化物燃料原子炉に必要な技術開発を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、原子炉の開発に必要な設計、解析、試験等を行い、全炉心混合酸化物燃料原子炉技術を確立する。

研究開発期間

1996年度～2011年度

#### < 軽水炉サイクルから高速増殖炉サイクルへの円滑な移行のための技術開発 >

##### (3) 高速炉再処理回収ウラン等除染技術開発

概要

FBR実証炉及び関連サイクル施設の早期実現を図るため、文部科学省と連携し、「高速増殖炉サイクル実用化研究開発」を推進する。そのなかで、次世代再処理工場から発生する高線量回収ウラン等を既存軽水炉燃料製造施設で取扱可能とする、次世代再処理工場と調和可能な回収ウラン等の除染技術について、調査・基礎試験等を行い、商業的に利用可能な除染技術候補の検討等を実施する。選定された技術については、プロセス試験等を実施する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、回収ウラン等の除染プロセスの候補技術の洗い出し及び候補プロセス技術の基礎試験を終了し、次世代再処理技術との適合性の検証を行い、プロセス試験を実施すべき除染プロセス技術を選定する。

また、2015年までに、選定した除染プロセス技術について工学化規模でのプロセス試験を行い、商業的に利用可能な転換前高除染技術としての実効性を検証する。

研究開発期間

2007年度～2015年度

#### < ウラン濃縮技術の高度化 >

##### (4) 遠心法ウラン濃縮技術開発

概要

我が国におけるウラン濃縮技術や生産能力の維持・向上のため、世界最高水準の性能を有するなど国際的に比肩し得る経済性と性能を有する新型遠心分離機を開発する。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、国際役務価格\$100/kg SWU相当を目指して、現在実用化している金属胴遠心分離機の約5倍という高い分離性能や同遠心分離器を上回る寿命など国際的に比肩し得る技術レベルを有する新型遠心分離機の開発を目指すとともに、最終仕様の新型遠心分離機を多数台用いたカスケード試験の実施により商用プラントとしての信頼性を確立し、運転要領の策定を行う。

研究開発期間

2002年度～2009年度

#### < 回収ウラン >

##### (5) 回収ウラン利用技術開発

概要

六ヶ所再処理工場で回収される回収ウランを再濃縮し、再び軽水炉で利用するため、濃縮施設等既存施設への影響等を把握し、転換プロセスを中心とした回収ウラン利用技術を開発する。併せて劣化ウラン酸化固形化についても検討を行う。

技術目標及び達成時期

2012年頃までに、劣化ウランの取扱・管理の容易さや貯蔵効率を向上させるための劣化ウラン酸化固形化（再転換を含む）技術の研究開発を行い、同技術に係る基礎プロセスを確立する。2015年度頃までに、再処理により回収される回収ウランの濃縮が可能な商用遠心分離機の設計を確定する。

研究開発期間

2008年度～2015年度

#### < 共通基盤技術開発 >

##### (6) 革新的実用原子力技術開発費

概要

原子力発電及び核燃料サイクルに関する革新的かつ基盤的技術であって実用化につながる研究開発テーマを競争的環境の下で広く提案公募方式により募集し、将来の原子力技術の発展及び技術の多様化につながる研究開発を行う。

なお、実施に当たっては、研究開発の特性に応じて既存技術分野、基盤技術分野、国際協力技術分野の3分野を設け事業を実施する。

技術目標及び達成時期

2012年まで、既存技術分野、基盤技術分野、国際協力技術分野において個別テーマ毎に研究開発を実施する。

なお、既存技術分野は2008年度で終了となる。

研究開発期間

2000年～2010年（見直し）

#### 4 - - . 高速増殖炉（FBR）サイクル

##### (1) 発電用新型炉等技術開発

概要

FBR実証炉及び関連サイクル施設の早期実現を図るため、文部科学省と連携し、「高速増殖炉サイクル実用化研究開発」を推進する。具体的には、実証炉に必

要な要素技術のうち、設計・建設段階において必要となる実プラント技術として、格納容器設計技術、耐震性評価技術、高温材料設計技術、保守技術の試験等を実施する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、実証炉の概念設計へ反映しうる設計基準データ等の技術的根拠を得る。

研究開発期間

2007年度～2010年度

(2) 高速炉再処理回収ウラン等除染技術開発(4 - - 参照)

#### 4 - - . 放射性廃棄物処理処分

(1) 地層処分技術開発

概要

) 地層処分共通技術開発

高レベル放射性廃棄物等の地層処分における共通的技术として、今後段階的に進められる処分地選定の際に重要となる地質等調査技術の高度化開発を行う。

) 高レベル放射性廃棄物関連処分技術開発

高レベル放射性廃棄物処分に係る基盤技術として、人工バリア等の長期性能評価技術、処分場操業の際のオーバーパック溶接や搬送・定置等の遠隔操作技術の開発を行う。

) TRU廃棄物処分関連技術開発

TRU廃棄物の地層処分に係る基盤技術として、高レベル放射性廃棄物との併置処分の可能性も念頭に、TRU廃棄物に固有に含まれる核種の閉じ込め技術や人工バリア等の長期性能評価技術の開発を行う。

技術目標及び達成時期

) 地層処分共通技術開発

2011年度までに、処分地選定の初期段階で必要となる地上からの調査技術のうち、特に沿岸域の環境や高精度での地下水評価等に係る調査評価技術の高度化・確証を行う。

) 高レベル放射性廃棄物関連処分技術開発

2011年度までに、人工バリア等の長期性能評価技術や遠隔操作等の工学技術について高度化を図り、幅広い地質環境に対応可能な技術選択肢と成立性を提示する。

) TRU廃棄物処分関連技術開発

2011年度までに、TRU廃棄物に固有に含まれるヨウ素129や炭素14の閉じ込め、高アルカリ環境下での人工バリアの性能評価等に関し、幅広い地質環境に対応可能なデータ・モデルの整備と技術選択肢の提示を行う。

研究開発期間

1998年度～2011年度

(2) 管理型処分技術開発

）地下空洞型処分施設性能確認試験

概要

T R U廃棄物や発電所廃棄物等の余裕深度処分において検討されている「地下空洞型処分施設」の成立性確認のため、実規模大の空洞を利用した総合的な確認試験を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、実規模大の空洞内にコンクリートピット等からなる地下空洞型処分施設を構築し、施工性や初期性能の総合的な確認を行う。

研究開発期間

2006年度～2011年

(3) 放射性廃棄物共通技術開発

概要

）放射性廃棄物重要基礎技術研究調査

放射性廃棄物処分に係る国内外の最新知見の収集・分析、重要かつ基礎的な課題の抽出並びに研究を実施し、長期に及ぶ処分事業等を支える技術基盤の拡充を図る。

）放射性核種生物圏移行評価高度化調査

放射性廃棄物処分の安全評価に共通的な基盤情報として、生物圏における核種移行プロセスを評価するため、日本の風土を反映した核種移行パラメータ・モデルを整備する。

技術目標及び達成時期

）放射性廃棄物重要基礎技術研究調査

2011年度までに、放射性廃棄物処分に共通的な重要基礎技術として、地質環境の長期安定性評価、人工バリアや岩盤の長期挙動評価等に係る知見を整備する。

）放射性核種生物圏移行評価高度化調査

2011年度までに、沿岸域の環境も含めたわが国表層環境への適用とT R U廃棄物に固有の核種等を考慮した、生物圏核種移行のモデルとデータベースを構築する。

研究開発期間

2001年度～2011年度

4 - - . 原子力利用推進に資する電力系統技術

(1) イットリウム系超電導電力機器技術開発(運営費交付金)

概要

世界的にも我が国が最先端の技術力を有する次世代高温超電導線材を活用し、経済社会の基盤となる電力の安定的かつ効率的な供給システムを実現するため、系統を適正に制御し、電力供給を安定化させるための技術及び発電電力を無駄なく輸送するための高効率な送電技術の確立を目指す。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、イットリウム系超電導線材を用いたS M E S、電力ケー



ブル、変圧器実現のための重要な技術開発を行い、各機器の成立性を実証する。

研究開発期間

2008年度～2012年度

(2) 高温超電導ケーブル実証プロジェクト(運営費交付金)

概要

革新的な超電導送電技術を確立するため、工業生産プロセスで実用化レベルに達している高温超電導線材を活用し、実用化のための実証試験及び評価を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、200MVA級の中間接続部を有した三心一括型高温超電導ケーブルを、冷却装置や保護装置などの付帯設備とともに66KV実系統に接続して、12ヶ月以上の長期連系試験を行うことによって総合的な安全性や信頼性を実証する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

4 - - . その他電力供給安定化技術

(1) 風力発電電力系統安定化等技術開発(運営費交付金)

概要

大規模風力発電所等の普及拡大時において懸念される周波数変動等系統上の問題対策として、蓄電システムの併設による出力安定化技術を開発し、実態に応じたシステム稼働データの抽出や当該システムの有効性の検証を行う。

技術目標及び達成時期

長期実証運転を強いられた大容量システムの耐久性や信頼性を評価するため解体分析調査を行うことにより、当該技術の有効性を検証するとともに、そのシステムを確立する。

研究開発期間

2003年度～2008年度

(2) 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証事業(運営費交付金)

概要

大規模太陽光発電を電力系統に連系した場合に課題となる系統安定化対策やピーク対策のための技術等を開発するとともに、その有効性を実証する。

また、国内外の先進的な次世代技術の価格性能を比較することを通じて技術開発を加速する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、下記の実証研究を行い、その有効性を確認する。

(イ) 蓄電池等を組み合わせた出力変動抑制システムの有効性。

(ロ) 発電出力のピーク制御(午後のピーク帯へのシフト)の有効性。

(ハ) 大型インバータによる高調波抑制システムの有効性。

(ニ) 国内外メーカーの太陽電池モジュールの特性比較を行い、性能、経済性等を比較・検証。

研究開発期間

2006年度～2010年度

(3) 次世代蓄電システム実用化戦略的技術開発(運営費交付金)

概要

蓄電池技術は、新エネルギーの出力安定化や燃料電池自動車(FCV)・ハイブリッド自動車(HEV)・電気自動車(EV)等の高効率次世代自動車に共通する重要なコア技術である。そこで、高性能蓄電システムに係る要素技術開発、新材料開発及び基盤技術の開発を行う。

A．系統連系円滑化蓄電システム技術開発

B．次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発

技術目標及び達成時期

A．2010年度末において、寿命10年、コスト4万円/kWh、1MW規模のシステムおよび要素技術の確立と2030年において寿命20年、コスト1.5万円/kWh、20～30MW規模の蓄電システムを見通せる技術開発。また、新エネルギー対応の充放電パターン等、基礎データの整備、大型化に伴う安全性や寿命等の評価手法の確立。

B．2011年度末において、電池開発では、0.3kWhモジュールを作製し、重量エネルギー密度100Wh/kg、出力密度2000W/kg、寿命10年、コスト4万円/kWhを達成すること(条件:3kWhの組電池、100万台生産ベース)。電池構成材料及び電池反応制御技術の開発では重量エネルギー密度200Wh/kg、出力密度2500W/kg、コスト3万円/kWhを小型単電池で達成すること(上記と同条件)。また、電池周辺機器開発では、格段の高性能化、コンパクト化、低コスト化を達成すること。さらに、重量エネルギー密度500Wh/kgを見通せる新規概念・構造の蓄電池基礎開発の他、劣化・寿命診断法、安全性評価などの各種試験法等の開発およびそれら共通基盤技術の基準・標準化。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(4) 発電プラント用超高純度金属材料の開発(運営費交付金)

概要

従来の金属材料と比べ耐食性、耐久性、加工性などの飛躍的な向上が期待できる超高純度金属材料の発電プラント部材としての実用化を目指し、低コスト・量産化製造プロセス、及び加工・溶接技術等の開発を行い、部材としての実用特性の評価・検証を行う。

また、実用化に向けたフィージビリティ調査を行い経済性の評価等を実施するとともに、材料特性に関するデータベースの整備及びそれに必要な試験研究を行う。

技術目標及び達成時

2009年までに、不純物総量100ppm未満、溶解量数100kg以上の低コスト・量産化技術製造技術を開発するとともに、製造された超高純度材料が発電プラントの各種機器に適用でき、本材料の持つ優れた特性を長期に亘って

発揮できることを確認する。

研究開発期間

2005年度～2009年度

#### 4 - . 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

##### 4 - - . 石油・天然ガス・石炭の探鉱・開発・生産技術

###### (1) 石油・天然ガス開発・利用促進型大型ノ特別研究(運営費交付金)

概要

石油及び可燃性天然ガス資源の開発に係る技術の振興を図る観点から、大水深、複雑な地層といった悪条件化が進む石油・天然ガスの探鉱・開発技術、利用拡大が見込まれる天然ガス田の開発促進に資する天然ガス有効利用技術等について、短期間で実用化が期待され、民間ニーズに直結した研究開発を提案公募により実施する。

技術目標及び達成時期

2012年度までに、我が国の石油・天然ガスの探鉱・開発技術力の向上、及び天然ガスの利用の促進に向けた天然ガスの有効利用技術の開発を行う。

研究開発期間

2001年度～2012年度

###### (2) 石炭生産技術開発(クリーン・コール・テクノロジーの研究開発の一部)

概要

石油代替エネルギーである石炭の安定供給を図るため、低品位炭の有効利用、石炭生産性の向上のための研究開発等を行う。

技術目標及び達成時期

2009年度までに、インドネシアにおいて低品位炭の有効利用を図ることを目標に、低品位炭の発熱量を高め、自然発火性を抑制する低品位炭改質技術を確立する。

研究開発期間

2001年度～2009年度

###### (3) 石油精製物質等簡易有害性評価手法開発(運営費交付金)

概要

石油の生産及び流通の合理化を図る観点から、石油製品等に含まれる化学物質によるリスクを把握し、必要な対策を適切に行うことを可能とするため、*in vitro*培養系技術等の活用により遺伝子組換え細胞等を用いた*in vitro*系簡易有害性予測手法、また、トキシコゲノミクスを活用した短期動物試験結果と相関する遺伝子発現データセットを開発する。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、遺伝子導入技術、幹細胞分化誘導技術、生物発光技術等を適用した培養細胞を用いて、試験期間1ヶ月程度、発がん性、催奇形性及び免疫毒性を予測評価できる試験手法を開発し、また、遺伝子発現解析技術を短期動物試験に適用し、28日間反復投与試験結果と相関する遺伝子発現データセット

を完成させる。また、標準的な試験プロトコルを策定する。

研究開発期間

2006年度～2010年度

#### (4) 石油資源遠隔探知技術の研究開発

概要

我が国が開発・運用する多様な地球観測センサ(ASTER、PALSAR等)の地球観測データを用いて、石油・天然ガス等の安定供給確保のため、資源開発・探査、環境観測等に有効なデータの処理解析手法の研究開発を行う。また、地球観測データのような大容量のデータを容易に扱えるシステムの研究開発を実施することで資源開発・探査、環境観測を含む多様な分野でのリモートセンシングの利用拡大を図る。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、資源開発・探査、環境観測等の分野における地球観測データ処理・解析技術の向上及び地球観測データの利用の拡大を図る。

研究開発期間

1981年度～2010年度

#### (5) ハイパースペクトルセンサ等の研究開発(運営費交付金)

概要

資源開発に有効な岩石・鉱物や地質構造解析の高次元解析を可能とするハイパースペクトルセンサの開発を行うとともに、軌道上におけるデータ取得の実証を行い、センサ技術の確立を行う。

技術目標及び達成時期

2011年度までにスペクトル分解能200バンド前後のハイパースペクトルセンサを開発し、地表面のスペクトル情報を取得して資源開発に有効なセンサ技術の実証を行う。

研究開発期間

2007年度～2011年度

#### (6) 次世代合成開口レーダ等の研究開発

概要

石油の生産及び流通の合理化を図る観点から行うものであり、石油及び可燃性天然ガス資源等の開発に資するため、資源探査能力を格段に向上した合成開口レーダである次世代合成開口レーダ(PALSAR)の健全性評価やセンサを維持することにより、取得される画像データを用いた石油・天然ガス資源の遠隔探知を行う技術を確立する。

技術目標及び達成時期

PALSARの開発、健全性の評価・維持を実施することにより、2010年度までに、レーダ技術の高度化(アンテナ指向の電子制御化、分解能の向上、多偏波観測等)を図る。

研究開発期間

1993年度～2010年度

#### (7) 極軌道プラットフォーム搭載用資源探査観測システムの研究開発

##### 概要

石油の生産及び流通の合理化を図る観点から行うものであり、石油及び可燃性天然ガス資源等の開発に資するため、資源探査能力を格段に向上した光学センサである資源探査用将来型センサ(ASTER)の健全性評価やセンサを維持することにより、取得される画像データを用いた石油・天然ガス資源の遠隔探知を行う技術を確立する。

##### 技術目標及び達成時期

ASTERの開発、健全性の評価・維持を実施することにより、2010年度までに、センサ技術の高度化(ポインティング機能の追加、分解能の向上、熱センサの搭載等)を図る。

##### 研究開発期間

1987年度～2010年度

### 4 - - . 石油・天然ガスの有効利用技術

#### (1) 石油燃料次世代環境対策技術開発

##### 概要

バイオマス燃料から製造した石油製品が自動車排出ガスに及ぼす影響、新たな自動車燃焼技術(自着火燃焼(着火までに燃料と空気を十分に混合し、その混合気体を点火プラグの使用なしで圧縮することにより着火させる燃焼法でNOx排出低減、熱効率が高い等の利点がある))に適応した燃料に関する技術開発を実施する。

また、建設機械、発電機等のオフロードエンジンの排ガスによる環境負荷低減や石油燃焼機器の効率的な利用を進めるための技術開発を実施する。

##### 技術目標及び達成時期

バイオマス燃料の利用時における、燃料と自動車エンジン技術の両面の影響評価を進め、技術的課題を解決し、運輸部門における燃料多様化を目指す。

また、オフロードエンジンの規制は欧米が先行していることから、2012年頃、欧米において規制強化が予定されている排ガス規制に対応した技術を確立し、我が国における規制強化に対応可能な燃焼技術を実現することを目指す。

##### 研究開発期間

2002年度～2011年度

#### (2) 石油精製高度機能融合技術開発

##### 概要

石油精製業を中心とする石油コンビナート全体の横断的かつ高度な運営機能の融合を図り、単独企業のみでは達成困難なコンビナート域内の省資源、省エネルギーの向上を進めるため、異業種異企業間における限りある貴重なエネルギー資源の利用効率の高い生産技術に関し技術の開発・実証を行う。

##### 技術目標及び達成時期

2009年度までに、我が国における他のコンビナートへの波及効果を含め、CO<sub>2</sub>排出量を63万トン/年削減可能とする技術を確立する。

研究開発期間

2006年度～2009年度

### (3) 将来型燃料高度利用技術開発

#### 概要

省エネ、二酸化炭素削減効果が見込まれる燃料電池自動車の燃料である高純度(99.99%以上)水素を安定的かつ経済的に供給することは重要である。石油は、その長所として豊富な水素供給余力と安価な水素製造技術及び全国に展開した災害に強いガソリンスタンドを保有している。これら石油の長所を活かした水素供給システムの確立により、水素社会の早期実現に貢献するものである。本事業では、製油所からの高純度水素供給技術開発とガソリンスタンドを拠点とする高純度水素製造技術開発を行う。

技術目標及び達成時期

コスト低減のため製油所におけるナフサから高効率(80%以上)な高純度水素製造を可能とする新たな技術を開発する。また、供給地のガソリンスタンドにおいて有機ハイドライドから高純度の水素を高効率(80%)に取り出すための水素発生装置を開発する。また、脱硫後の灯油硫黄分を検出限界以下の10ppb以下とする脱硫剤の開発を行うとともに、貴金属使用量を2-3wt%から0.5wt%以下まで低減しても、従来と同等の高い性能が維持できる改質触媒を開発する。さらに、膜分離型反応器を用いた99.99%高純度水素の製造効率を80%、4万時間の耐久性が期待できる水素製造システムを開発する。

研究開発期間

2008年度～2010年度

### (4) 革新的次世代石油精製等技術開発

#### 概要

原油価格の高騰・高止まりや原油の重質化と製品需要構造変化等の石油を巡る大きな環境変化のなか、連産品である石油製品を今後とも長期的に安定化かつ効率的に供給するためには、製油所の更なる高度化に向けた技術の開発実用化が必要である。このため、非在来型原油を含めた重質油を原料として、製油所におけるボトムレス化、余剰となる分解留分の高付加価値等のためのプロセスや触媒技術等の開発を行う。また、次世代の技術シーズ創出のため、これまでの技術とは異なる発想により我が国唯一の革新的な新規触媒研究、新規膜分技術研究、新規製造プロセス研究等を産官学の連携等により実施する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに重質油対応型高過酷度接触流動分解技術(HS-FCC)については、3千BD規模(商業レベルの1/10規模)の実証研究を通じ、プロピレン収率20%以上(既存技術4%程度)、将来不足が予想される高オクタン価ガソリン基材(RON98(既存技術92程度))の製造を可能とする技術を確立する。

研究開発期間

2007年度～2011年度

(5) 次世代高信頼性ガスセンサー技術開発

概要

一酸化炭素中毒やガス漏れなどのガス事故を限りなくゼロに近づけるため、センサー素子のナノレベルでのメカニズム解析及び開発設計を行い、コードレスで高信頼性を有する次世代高信頼性ガスセンサー（COセンサー・メタンセンサー）を開発する。

技術目標及び達成時期

2011年度までに、最先端のナノテクノロジーおよびMEMS技術を導入し、電池駆動で5年以上の長寿命、高信頼性（数百PPM以下の故障率）、低コストなCOとメタンのセンサを開発する。

研究開発期間

2008年度～2011年度

(6) 天然ガス未普及地域供給基盤確立実証試験（運営費交付金）

概要

天然ガスの供給手段が存在せず（パイプラインはもとよりサテライト供給でも採算が合わないため）石油等の燃料に依存している地方都市部の中小規模の天然ガス需要に対し、天然ガスハイドレートを利用した、新たな輸送技術を確認する。

技術目標及び達成時期

従来のLNGチェーンによる供給に係る投資コストに対し、そのコストを約1/4に低減する事が可能な天然ガスハイドレート（NGH）供給システムを2008年度までに確立する。

研究開発期間

2006年度～2008年度

(7) 天然ガスの液体燃料化（GTL）技術実証研究（運営費交付金）

概要

硫黄等を含まず排出ガスがクリーン、着火性が高いという特徴を有することから石油系燃料代替として期待されるGTLについて、天然ガス中に含まれるCO<sub>2</sub>を除去せず、原料として積極的に活用することから、従来利用が困難であったCO<sub>2</sub>を多く含むガス田からの天然ガスが利用可能、CO<sub>2</sub>除去装置が不要であることによる生産設備コストの低減が可能、といった強みを有する我が国独自のGTL製造技術の確立を図る。

技術目標及び達成時期

2010年度までに、実証プラントによる運転研究（500バレル/日）を行い、商業規模でのGTL製造技術を確認する。

研究開発期間

2006年度～2010年度



- ( 8 ) 高耐久性メンブレン型 L P ガス改質装置の開発 ( 運営費交付金 ) ( 4 - - 参照 )
- ( 9 ) 石油・天然ガス開発・利用促進型大型 / 特別研究 ( 運営費交付金 ) ( 4 - - 参照 )
- ( 1 0 ) 高効率ガスタービン実用化技術開発 ( 4 - - 参照 )

#### 4 - - . オイルサンド等非在来化石資源の利用技術

##### ( 1 ) メタンハイドレート開発促進委託費

###### 概要

日本周辺海域に相当量の賦存が見込まれ、国産のクリーンなエネルギー資源として有望なメタンハイドレートを利用可能とするため、資源量評価手法、生産手法及び環境影響評価手法等の確立のための技術開発を行う。

###### 技術目標及び達成時期

2 0 1 6 年度までに、商業的産出のための技術を整備することを目指し、日本周辺海域におけるメタンハイドレートの賦存状況と特性の明確化、有望賦存海域からのメタンハイドレート資源フィールドの選択及び現場産出試験等による生産手法の確立等を推進する。

###### 研究開発期間

2 0 0 1 年度 ~ 2 0 1 6 年度

##### ( 2 ) 革新的次世代石油精製等技術開発 ( 4 - - 参照 )

#### 4 - - . 石炭クリーン利用技術

##### ( 1 ) 革新的ゼロエミッション石炭火力発電プロジェクト

###### 概要

石炭の高効率な利用を図るために、

- ・ 酸素吹きによる石炭ガス化発電 ( I G F C ) の開発実証
- ・ 化学吸収法による C O 2 の分離・回収技術の実証
- ・ C O 2 を輸送するための船舶の設計
- ・ C O 2 を貯留するための発生源近傍における貯留ポテンシャルやコストの評価
- ・ 石炭ガス化から CCS まで一貫したトータルシステムの設計等を行う。

###### 技術目標及び達成時期

石炭ガス化については、2 0 0 9 年度までに、パイロットプラントにおいて、高圧の石炭ガスから C O 2 の分離・回収技術の確立及びガス化炉の信頼性向上へ向けて、3 炭種以上の適応炭種拡大試験を実施する。また、C C S については、2 0 1 6 年度頃から C O 2 地中貯留の実証試験に着手する。

###### 研究開発期間

2 0 0 7 年度 ~ 2 0 1 2 年度

##### ( 2 ) 国際革新的ゼロエミッション石炭火力発電プロジェクト補助金

###### 概要

石炭火力発電から排出されるCO<sub>2</sub>の削減技術について諸外国との実証普及事業等を実施し、当該技術の普及基盤を整備することにより、エネルギー供給に対する環境上の制約を取り除き、もって我が国エネルギー需給構造の安定化を図る。

技術目標及び達成時期

石炭ガス化技術等実証普及事業では、ゼロエミッション型石炭火力発電の実証プロジェクト(Future Genプロジェクト)への参画を通じた石炭ガス化・発電技術、CO<sub>2</sub>分離回収技術、CO<sub>2</sub>輸送貯留技術等に関する情報収集や関連する技術調査の実施等により、我が国におけるゼロエミッション型石炭火力発電の実用化開発に資する技術・知見を得る。また、将来のCO<sub>2</sub>の地中貯留に際しては、国民の正しい理解が不可欠であり、これを念頭においたゼロエミッション型石炭火力発電に係る普及啓蒙活動を積極的に実施する。

酸素燃焼国際共同実証事業では、既存の微粉炭火力発電の改造による酸素燃焼方式のゼロエミッション型石炭火力発電プラントの実用化を目標とするものであり、既存のプラントの改造により対応可能であること、酸素燃焼を行うことにより、燃焼ガスからCO<sub>2</sub>を分離する装置が不要であることから、比較的低コストで極めて大きなCO<sub>2</sub>削減効果が期待できる。

研究開発期間

2007年度～2016年度

### (3) 先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発費補助金

概要

従来の超々臨界圧火力発電(USC)は、蒸気温度の最高温度は630程度が限界で、送電端熱効率も42～43%が原理的限界といわれてきた。しかしながら、近年の材料技術の進歩により、700以上の蒸気温度を達成できる可能性が見えてきたことから、これらの材料を活用した先進超々臨界圧火力発電技術(A-USC)の開発を行うものである。A-USCは、蒸気温度700級で46%、750級で48%の高い送電端熱効率の達成が可能な技術であり、2020年以降増大する経年石炭火力発電のリプレース需要に対応するため、早急に技術開発を進める必要がある。そのため、ボイラーメーカー、タービンメーカー及び材料メーカーが共同でA-USCの技術開発に取り組む。

技術目標及び達成時期

平成22年度までにシステム基本設計を完了し、シミュレーションにより送電端熱効率46%～48%の達成が可能なことを確認する。平成24年度までにボイラー、タービン部材等が700以上の蒸気温度に耐えられるかどうかを試作、評価し、経済性を含めたシステム成立性への見通しを得る。平成27年～平成28年度に実缶試験、回転試験を実施し、蒸気温度700以上の条件下でボイラー、タービンの信頼性を確認する。また、ボイラー、タービン部材について3万～7万時間の長期信頼性試験を実施し材料特性を検証する。

研究開発期間

2008年度～2016年度

### (4) 石炭利用技術開発(一部、運営費交付金)(クリーン・コール・テクノロジーの

## 研究開発の一部)

### 概要

環境適合的な石炭利用の拡大を図るため、石炭ガス化、無灰化技術による転換効率向上に資する技術や石炭からの水素製造技術等、クリーン・コール・テクノロジーの開発を行う。

### 技術目標及び達成時期

2008年度までに、

- ・ 石炭から合成ガスや軽質オイルを併産する高効率な石炭部分水素化プロセス技術を20t/日のパイロットプラント規模で確立する(石炭部分水素化熱分解技術の開発)

2009年度までに、

- ・ 化学原料等に利用可能な合成用ガスを石炭乾留ガスから無触媒で製造する技術をパイロットプラントで確立する(無触媒石炭乾留ガス改質技術開発)

2011年度までに、

- ・ 石炭利用プロセスにおいて、環境分析技術の高精度化、環境影響成分の挙動解析のためのモデルの構築等により、環境への影響低減手法を開発する(戦略的炭素ガス化・燃焼技術開発)

### 研究開発期間

1995年度～2008年度(2008年度見直し)

- ・ 戦略的炭素ガス化・燃焼技術開発 2007年度～2011年度
- ・ 無触媒石炭乾留ガス改質技術開発 2006年度～2009年度
- ・ 石炭部分水素化熱分解技術 2003年度～2008年度

## (5) 噴流床石炭ガス化発電プラント開発費補助金

### 概要

供給安定性に優れた石炭の高効率かつ低環境負荷での利用を図るため、石炭をガス化して燃料とし、コンバインドサイクル(ガスタービンと蒸気タービンの組合せ)を駆動する高効率発電技術(石炭ガス化複合発電技術(IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle)の実証試験を行う。

### 技術目標及び達成時期

2009年度までに、25万kWの実証機を用いた実証試験により、熱効率40.5%(送電端、高位発熱量ベース)を目指す。この目標は50万kWの商用機における熱効率46～48%に相当する。本技術は実証試験終了後の2010年度より商用化が可能である。

### 研究開発期間

1999年度～2009年度

## (6) 環境調和型製鉄プロセス技術開発(運営費交付金)(4 - - 参照)

## 4 - - . その他共通

### (1) イノベーション実用化補助事業(運営費交付金)(4 - - 参照)

- ( 2 ) 非化石エネルギー産業技術研究助成事業 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 3 ) 固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 4 ) 燃料電池先端科学研究 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 5 ) 新利用形態燃料電池技術開発 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 6 ) 高耐久メンブレン型 L P ガス改質装置の開発( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 7 ) 固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 8 ) 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 9 ) 水素貯蔵材料先端基礎研究事業 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 1 0 ) 水素社会構築共通基盤整備事業 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 1 1 ) 水素先端科学基礎研究事業 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 1 2 ) 固体酸化物形燃料電池実証研究 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 1 3 ) 定置用燃料電池大規模実証事業 ( 運営費交付金 )( 4 - - 参照 )
- ( 1 4 ) 燃料電池システム等実証研究 ( 4 - - 参照 )

## 5．政策目標の実現に向けた環境整備（成果の実用化、導入普及に向けた取組）

### 5 - ．総合エネルギー効率の向上

- 事業者単位の規制体系の導入
- 住宅・建築物に係る省エネルギー対策の強化
- セクター別ベンチマークアプローチの導入と初期需要創出（高効率機器の導入補助等）
- トップランナー基準の対象機器の拡充等
- アジアにおける省エネルギー対策の推進を通じた我が国の国際競争力の向上
- 国民の省エネルギー意識の高まりに向けた取組

### 5 - ．運輸部門の燃料多様化

- 公共的車両への積極的導入
- 燃費基準の策定・改定
- アジアにおける新エネルギー協力
- 国際標準化による国際競争力向上

### 5 - ．新エネルギー等の開発・導入促進

- 事業者支援補助金等による初期需要創出
- 新エネルギーベンチャービジネスに対する支援の拡大
- 新エネルギー産業構造の形成
- 電気事業制度・ガス事業制度の在り方の検討

### 5 - ．原子力利用の推進とその大前提となる安全の確保

- 電力自由化環境下での原子力発電の新・増設の実現
- 資源確保戦略の展開
- 次世代を支える人材育成
- 中小型炉の海外市場への展開、我が国原子力産業の国際展開支援
- 原子力発電拡大と核不拡散の両立に向けた国際的枠組み作りへの積極的関与
- 国と地域の信頼強化

### 5 - ．化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

- 資源国等との総合的な関係強化（研究開発の推進・協力、人材育成・技術移転、経済関係強化など）
- 化石燃料のクリーンな利用の開拓

## 6．研究開発の実施に当たっての留意事項

事業の全部又は一部について独立行政法人の運営費交付金による実施されるもの（事業名に（運営費交付金）と記載したもの）は、中期目標、中期計画等に基づき、運営費交付金の総額の範囲内で当該独立行政法人の裁量によって実施されるものである。

また、事業名に（採択テーマ）と記載された事業は、提案公募事業により採択されたテーマを記載したものであり、その採択や評価等は、提案公募事業の実施機関の責任の下、実施されるものである。

## 7. 改訂履歴

- (1) 平成16年7月7日付け、省エネルギー技術開発プログラム基本計画、新エネルギー技術開発プログラム基本計画、燃料技術開発プログラム基本計画、電力技術開発プログラム基本計画、原子力技術開発プログラム基本計画制定。固体高分子形燃料電池/水素エネルギー利用プログラム基本計画(平成16・02・03産局第6号)は、新エネルギー技術開発プログラム基本計画に統合することとし、廃止。
- (2) 平成17年3月31日付け制定。省エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成16・06・04産局第8号)、新エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成16・06・04産局第10号)、燃料技術開発プログラム基本計画(平成16・06・04産局第12号)、電力技術開発プログラム基本計画(平成16・06・04産局第11号)、原子力技術開発プログラム基本計画(平成16・06・04産局第13号)は、廃止。
- (3) 平成18年3月31日付け制定。省エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成17・03・25産局第14号)、新エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成17・03・25産局第9号)、燃料技術開発プログラム基本計画(平成17・03・25産局第17号)、電力技術開発プログラム基本計画(平成17・03・25産局第12号)、原子力技術開発プログラム基本計画(平成17・03・25産局第13号)は、廃止。また、次世代低公害車技術開発プログラム基本計画(平成17・03・29産局第2号)は、省エネルギー技術開発プログラム基本計画及び燃料技術開発プログラム基本計画に統合することとし、廃止。
- (4) 平成19年4月2日付け制定。省エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成17・03・31産局第19号)、新エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成18・03・31産局第15号)、燃料技術開発プログラム基本計画(平成18・03・31産局第18号)、電力技術開発プログラム基本計画(平成18・03・31産局第17号)、原子力技術開発プログラム基本計画(平成18・03・31産局第16号)は、廃止。
- (5) 平成20年4月1日付け、エネルギーイノベーションプログラム基本計画制定。省エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成19・03・26産局第1号)、新エネルギー技術開発プログラム基本計画(平成19・03・20産局第4号)、燃料技術開発プログラム基本計画(平成19・03・19産局第7号)、電力技術開発プログラム基本計画(平成19・03・16産局第3号)、原子力技術開発プログラム基本計画(平成19・03・23産局第2号)は、本プログラム基本計画に統合することとし、廃止。

(エネルギーイノベーションプログラム)  
「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」基本計画

新エネルギー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

資源に乏しい我が国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となることを目指し「エネルギーイノベーションプログラム」が制定された。本事業は、その「エネルギーイノベーションプログラム」の一環として実施する。

燃料電池は、上記の目的達成に向けたキーテクノロジーとして、その実用化への期待が高く、燃料電池実用化戦略研究会(経済産業省資源エネルギー庁長官の私的研究会、1999年12月設置)において「固体高分子形燃料電池／水素エネルギー利用技術開発戦略」が策定され、産学官が一体となって燃料電池実用化のための技術開発等に積極的に取り組むべきことが提言されている。

政府の第3期科学技術基本計画(2006年3月閣議決定)においては、「先進燃料電池システムと安全な革新的水素貯蔵・輸送技術」が戦略重点科学技術として選定されている。また、経済成長戦略大綱(2006年7月財政・経済一体改革会議決定)においても、運輸エネルギーの次世代技術開発が重点分野として位置付けられている。

このように、官民挙げて燃料電池の導入・普及に積極的に取り組んでいるところであるが、水素エネルギー社会実現のためには大量の水素をコンパクトかつ効率的に輸送貯蔵する技術が必要である。

現在、燃料電池自動車に大量の水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送するための技術として「水素貯蔵材料(水素を吸蔵することが可能な合金等)」が注目を浴びている。しかしながら、現状の性能では実用化には十分ではなく、実用化・普及のためには水素貯蔵能力の大幅な性能向上が必要とされている。車載用には5～6質量%以上の高い水素貯蔵量を持つ材料の開発、水素貯蔵に最適な水素化エンタルピー(水素化反応の反応熱)を有する材料の開発及び十分な耐久性を有する材料の開発などが主たる研究開発課題としてあげられている。これらの材料開発にあたり水素貯蔵材料に関する基本原理から解明し、それに基づいて応用技術の発展を図らなければ水素エネルギー社会実現のための必要な技術のブレークスルーはもたらされない。

このため、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(以下、「NEDO」という。)は、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明及び材料の応用技術に必要な基盤研究を幅広い分野で横断的に行い、水素貯蔵材料の基本原理



の解明、計算科学等材料研究への応用技術の基礎を確立する。本事業により得られた成果を水素貯蔵材料の開発指針として産業界に提供することにより、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を促進すること及び将来の燃料電池自動車の実用化・普及を図ることが期待される。

## (2) 研究開発の目標

中間目標（平成21年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進め、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。

### 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

金属系水素貯蔵材料の構造解析を高度化し、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明への道筋を見出す。

### 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

ナノ複合水素貯蔵材料の反応機構解明のための指針を得るとともに、電子状態や構造安定性を解明する。

### 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明

水素と材料との相互作用により出現する構造の変化などの研究から、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定めるための基礎知見を獲得する。

### 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究

種々の水素吸蔵材料について、電子密度分布、最安定な水素位置等を明らかにし、吸蔵特性等に寄与するミクロ構造等に関する指針を得る。

### 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

J-PARCにおける中性子全散乱装置の運用を開始し、中性子全散乱装置の性能を実証するとともに、水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する。

最終目標（平成23年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を実施して、高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。

### 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

### 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

### 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明

水素と材料の相互作用の実験的解明：高濃度水素化物の開発指針を提示する。

### 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究

計算科学的手法による開発指針を提示する。

### 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

基盤技術としての中性子散乱法を確立する。

## (3) 研究開発の内容

上記の目標を達成するため、以下の研究開発項目について、別紙の研究開発計画に基づき

研究開発を実施する。

[委託事業、共同研究事業(NEDO 負担率:2/3)]

- ① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究
- ② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究
- ③ 水素と材料の相互作用の実験的解明
- ④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究
- ⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

なお、本事業の推進にあたっては、水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発等における水素貯蔵材料開発事業とも連携しつつ、基盤的な研究を実施する。

平成22年3月に実施する研究開発項目②、③、④に関する追加公募については、(i)実用化まで長期間を要するハイリスクな「基盤的技術」に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して実施する事業、又は(ii)試験・評価方法、基準・プラットフォームの提案等、国民経済的には大きな便益がありながらも、民間企業の研究開発投資に見合うものが見込めない「公共財の研究開発」事業であり、原則、委託事業として実施する。ただし、(i)については、上記以外のもの(※1)は、共同研究事業[NEDO 負担率:2/3]として実施する。

※1 民間企業単独、民間企業のみでの連携、大学等の単独等、産学官連携とならないもの

## 2. 研究開発の実施方式

### (1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、NEDOが公募によって選定する本邦の企業、大学等の研究機関が、NEDOがプロジェクトリーダーとして委嘱する、独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門客員研究員 秋葉悦男氏の下で、それぞれの研究テーマの達成目標を実現すべく、研究開発を委託により実施する。なお、研究内容に応じて、海外研究機関を再委託先等として研究体制に含めることとする。

### (2) 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任を有するNEDOは、経済産業省及びプロジェクトリーダーと密接な関係を維持しつつ、プログラムの目的及び目標、並びに本研究開発の目的及び目標に照らし適切な運営管理を実施する。

具体的には、NEDOに設置する委員会や技術検討会等において外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、四半期に一回程度、プロジェクトの進捗について報告を受けるなどを行う。また、事業を効率的に推進するために、情報と認識の共有を目的に、年に一回程度、本研究開発の実施者を集めた報告会を開催する。

## 3. 研究開発の実施期間

本研究開発の期間は、平成19年度から平成23年度までの5年間とする。

#### 4. 評価に関する事項

NEDOは、技術的及び政策的観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果などについて、外部有識者による研究開発の中間評価を平成21年度に、事後評価を平成24年度に実施する。また、中間評価結果を踏まえ必要に応じプロジェクトの加速・縮小・中止等見直しを迅速に行う。なお、評価の時期については、当該研究開発に係わる技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

#### 5. その他の重要事項

##### (1) 研究開発成果の取扱い

###### ① 研究成果の普及

本事業により得られた成果は、NEDO、プロジェクトリーダー及び研究実施者がともに、水素社会に向けた燃料電池自動車、定置用燃料電池システム、水素インフラ等の普及に資する企業等における材料開発及び国際標準形成に必要不可欠な基礎的科学的知見としてその普及に努めるものとする。

###### ② 知的基盤整備事業又は標準化等との連携

得られた研究開発の成果については、知的基盤整備または標準化等との連携を図るため、データベースへのデータの提供、標準情報（TR）制度への提案等を積極的に行う。

###### ③ 知的財産権の帰属

委託研究開発の成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

##### (2) 基本計画の変更

NEDOは、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、内外の研究開発動向、政策動向、プログラム基本計画の変更、評価結果、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

##### (3) 根拠法

本プロジェクトは、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第一号二に基づき実施する。

#### 6. 基本計画の改訂履歴

(1) 平成19年3月、制定。

(2) 平成20年7月、イノベーションプログラム基本計画の制定により、「(1) 研究開発の目的」の記載を改訂。

(3) 平成21年3月、中間目標、最終目標の詳細化、研究開発項目の分類変更等による改訂。

(4) 平成22年3月、研究内容の拡充(追加公募)にともなう改訂。

(5) 平成23年7月7日、「石油代替エネルギーの開発及び導入の促進に関する法律改正」

に伴う根拠法の変更による改定。

## (別紙) 研究開発計画

### 研究開発項目:

- ① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究
- ② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究
- ③ 水素と材料の相互作用の実験的解明
- ④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究
- ⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

### 1. 研究開発の必要性

現在、燃料電池自動車に大量の水素を、より安全に・簡便・効率的かつ低コストに輸送するための技術として「水素貯蔵材料(水素を吸蔵することが可能な合金等)」が注目を浴びているが、実用化・普及のためには水素貯蔵能力の大幅な性能向上が必要とされている。

そこで、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明及び応用技術に必要な知見に係る基礎研究を幅広い分野で横断的に行い、その成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供することにより水素社会の真の実現を目指すことを目的に、水素貯蔵の基本原理の解明、応用技術に必要な知見に係る基礎研究を行う。

### 2. 研究開発の具体的内容

#### 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

金属系材料の結晶構造、局所構造、欠陥構造等の様々なスケールに対応した構造解析、および材料中の水素の存在位置、存在状態等の解明を行う。また、金属系材料に特有な結合状態や水素の格子中での位置に関する情報を得るために in situ(その場観察)測定が可能な手法の開発を進め、水素吸蔵機構の基本原理を解明する。

#### 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

水素と非金属系元素間の結合の不安定化、水素と材料の反応機構の解明を行う。また、非金属系材料合成・探索に必要な革新的手法の開発等を行う。

#### 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明

先端的手法による固体中の水素の存在状態・構造・ダイナミクス等の解明を行う。また、固体中での水素の量子現象の解明とその利用を行う。

#### 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究

計算科学的手法による新規材料開発指針の提案を行う。また、システム設計に必要なシミュレーション手法及び材料の諸物性推算法の確立を行う。さらに、固体-水素系の計算に必要な手法の開発を行う。

#### 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

先端デバイス技術の開発を行い、水素貯蔵材料評価用中性子全散乱装置として世界トップレベルの装置の実現を図るとともに、装置の基本的性能の検証を中心に行いながら、先端デバイスの実地試験研究を進める。

### 3. 達成目標

本事業の実施により、高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明及び応用技術に必要な知見に係る基礎研究を幅広い分野で行い、その成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供することにより水素社会が真に実現するために、必要となる水素貯蔵材料の基本原理解明、応用技術に必要な知見に係る基礎研究を行う。

#### 中間目標（平成21年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を進め、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める。

##### 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

金属系水素貯蔵材料の構造解析を高度化し、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明への道筋を見出す。

##### 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

ナノ複合水素貯蔵材料の反応機構解明のための指針を得るとともに、電子状態や構造安定性を解明する。

##### 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明

水素と材料との相互作用により出現する構造の変化などの研究から、水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定めるための基礎知見を獲得する。

##### 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究

種々の水素吸蔵材料について、電子密度分布、最安定な水素位置等を明らかにし、吸蔵特性等に寄与するミクロ構造等に関する指針を得る。

##### 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

J-PARCにおける中性子全散乱装置の運用を開始し、中性子全散乱装置の性能を実証するとともに、水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する。

#### 最終目標（平成23年度）

- ・水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を実施して、高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。

##### 研究開発項目① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

##### 研究開発項目② 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

##### 研究開発項目③ 水素と材料の相互作用の実験的解明

水素と材料の相互作用の実験的解明：高濃度水素化物の開発指針を提示する。

##### 研究開発項目④ 計算科学による水素貯蔵材料の基盤研究

計算科学的手法による開発指針を提示する。

##### 研究開発項目⑤ 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究

基盤技術としての中性子散乱法を確立する。

# エネルギー分野

資源に乏しいわが国が、将来にわたり持続的発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によって、各国に先んじて次世代型のエネルギー利用社会の構築に取り組んでいくことが不可欠である。他方、エネルギー技術開発は、長期間を要するとともに大規模投資を伴う一方で将来の不確実性が大きいことから、民間企業が持続的な取組を行うことは必ずしも容易ではない。このため、政府が長期を見据えた将来の技術進展の方向性を示し、官民双方がこの方向性を共有することで、将来の不確実性に対する懸念が緩和され、官民において長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能となる。

また、「新・国家エネルギー戦略」や「エネルギー基本計画」においても、エネルギー技術戦略策定の必要性が明記されており「新・国家エネルギー戦略」が想定する2030年という長期の時間設定の中、超長期エネルギー技術ビジョン（2005年10月策定）を参考にしつつ、2006年11月策定のエネルギー技術戦略マップ2006をベースにし、技術戦略マップ2007（エネルギー分野）を作成した。技術戦略マップ2008は2007年5月の総理イニシアティブ「クールアース50」を受けて策定された「Cool Earth-エネルギー革新技术計画」（2008年3月策定）をもとに、足下の2030年頃までの見通しに変更があったものについて修正を行ったものである。

技術戦略マップ2009の策定に当たっては主に下記の3項目の内容について見直しを実施し、改訂を行った。

- ・省エネルギー技術戦略との整合【参考資料：省エネルギー技術戦略2009】
- ・既存ロードマップに最新技術を反映
- ・個別技術の統廃合（235技術→178技術（新2技術））



# エネルギー分野の技術戦略マップ

## I. 検討の手順

技術戦略マップは、政策目標を実現するために必要な技術を要素技術を含めて抽出した技術マップ、技術開発の進展を時間軸に沿って示した技術ロードマップ、及び技術開発とそれ以外の関連施策を併せて示した導入シナリオから構成されている。

本技術戦略マップの作成にあたっては、2006年に策定した「新・国家エネルギー戦略」における政策の柱を踏まえ、①総合エネルギー効率の向上、②運輸部門の燃料多様化、③新エネルギーの開発・導入促進、④原子力の利用、そして、⑤化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーン利用、の5つの政策目標を設定した上で、これらに寄与する主なエネルギー分野の技術を抽出した。

### ①総合エネルギー効率の向上

### ②運輸部門の燃料多様化

### ③新エネルギーの開発・導入促進

### ④原子力利用の推進と その大前提となる安全の確保

### ⑤化石燃料の安定供給確保と 有効かつクリーンな利用

次に、抽出した技術を時間軸展開することによりロードマップの作成を行い、技術開発及びその成果が導入されるにあたって必要となる関連施策を整理した導入シナリオの作成を行った。

## II. 技術の特徴付けについて

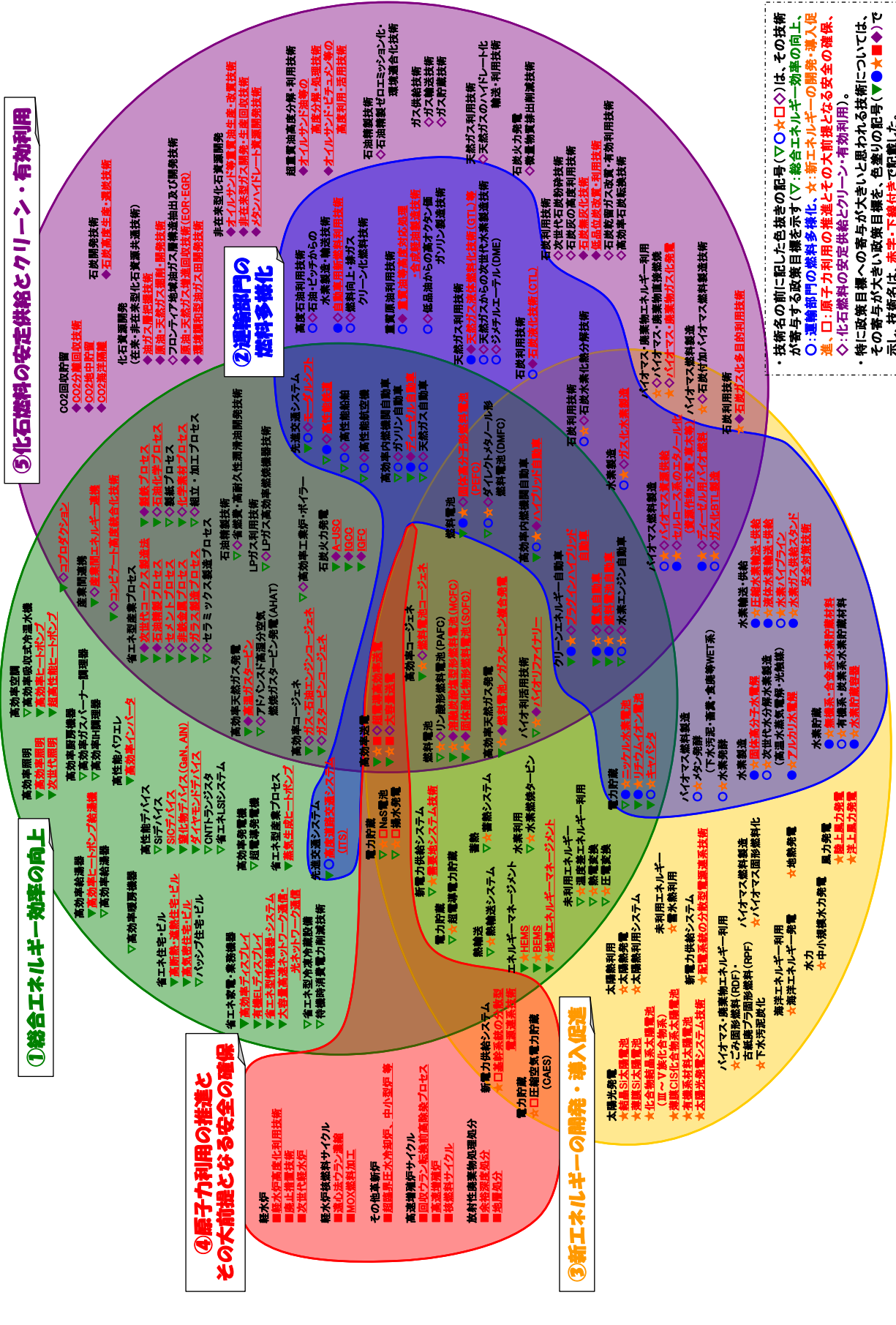
エネルギー技術分野全体を俯瞰するため、有識者にアンケート調査を行い、5つの政策目標に対する寄与について定性的な評価を行った。

評価項目	内容
政策目標に関する指標	
①総合エネルギー効率の向上	転換部門における「エネルギー転換効率向上」、産業部門における「製造プロセス効率向上」、民生・運輸部門における「省エネルギー」など、GDPあたりの最終エネルギー消費指数を向上することに寄与する技術
②運輸部門の燃料多様化	バイオマス由来燃料、GTL (Gas to Liquid)、BTL (Biomass to Liquid)、CTL (Coal to Liquid) などの新燃料、EV (電気自動車) やFCV (燃料電池自動車) など、運輸部門の石油依存度を低減することに寄与する技術
③新エネルギーの開発・導入促進	太陽、風力、バイオマス等を起源とするエネルギーに関連する技術の開発・導入促進に寄与する技術。また、再生可能エネルギーの普及に資する新規技術、エネルギー効率の飛躍的向上に資する技術、エネルギー源の多様化に資する新規技術など「革新的なエネルギー高度利用技術」も含む。
④原子力利用の推進とその大前提となる安全の確保	2030年以降においても、発電電力量に占める原子力発電の比率を30～40%程度以上とすることに寄与する技術。負荷平準化等、原子力利用の推進に資する技術や安全確保に資する技術も含む。
⑤化石燃料の安定供給とクリーン・有効利用	化石資源の開発・有効利用技術、CCT (クリーン・コール・テクノロジー) などのクリーン利用や、資源確保に資する技術

## III. エネルギー技術全体の俯瞰図について

評価結果を基に、5つの政策目標に対する寄与を示したエネルギー技術全体を俯瞰するマップを作成した。

# エネルギー技術 - 俯瞰図 -



## ① 総合エネルギー効率の向上

- 高効率空調
  - 高効率冷却式冷暖水機
  - 高効率省エネ空調機
  - 高効率省エネ照明
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
- 高効率省エネ照明
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
- 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
- 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
- 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具
  - 高効率省エネ照明器具

## ④ 原子力利用の推進と その大前提となる安全の確保

- 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電
- 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電
- 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電
- 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電
  - 原子力発電

## ② 運輸部門の燃料多様化

- CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
- CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
- CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
- CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留
  - CO2回収貯留

## ③ 新エネルギーの開発・導入促進

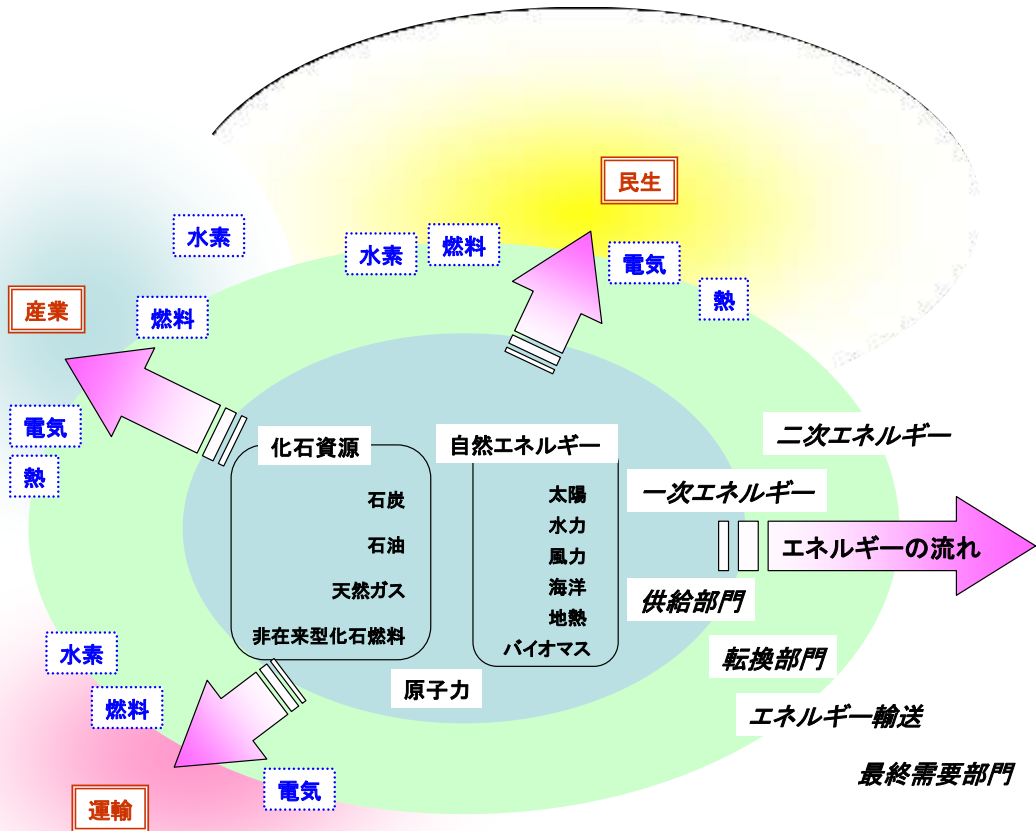
- 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電
- 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電
- 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電
- 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電
  - 太陽光発電

・ 技術名の前に記した色抜きの記号(▽○★◇)は、その技術が寄与する政策目標を示す(▽:総合エネルギー効率の向上、○:運輸部門の燃料多様化、★:新エネルギーの開発・導入促進、◇:化石燃料の安定供給とクリーン・有効利用)。  
 ・ 特に政策目標への寄与が大きいと思われる技術については、その寄与が大きい政策目標を、色抜きの記号(▽○★◇)で示し、技術名は、赤字・下線付きで記載した。

#### IV 技術マップ・技術ロードマップ・導入シナリオの見方

##### ○技術マップ

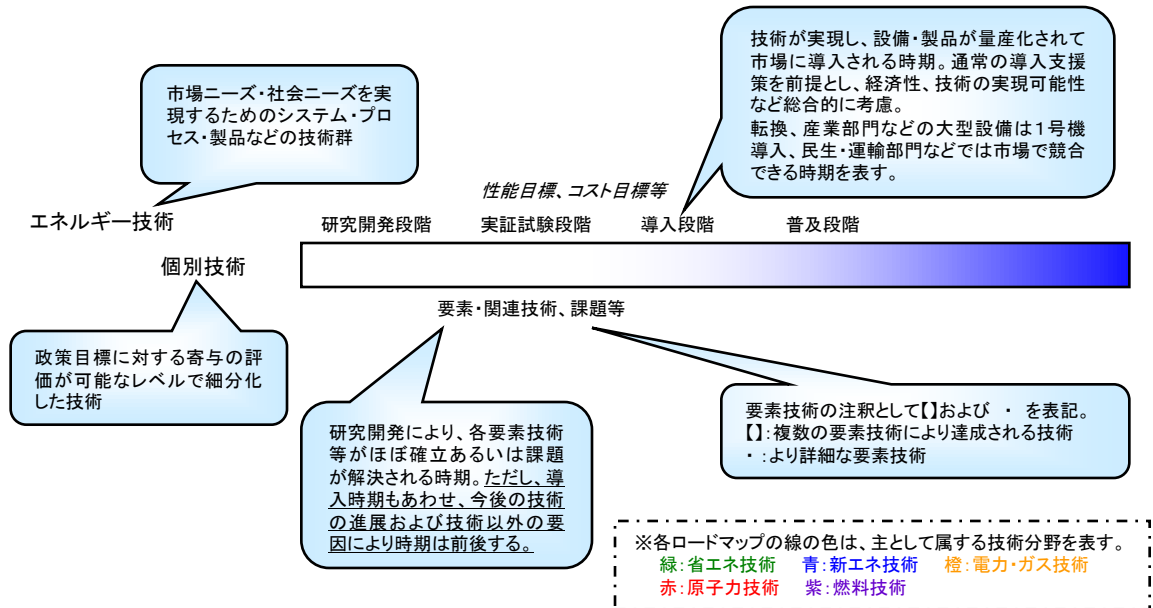
エネルギー分野全体から2030年頃までに実用化され、5つの政策目標に寄与すると思われる178個の技術を洗い出し、それぞれの政策目標の達成に寄与する技術別に、分類・整理してリストとして示すとともに、下図のように一次エネルギー／二次エネルギー／最終エネルギー消費のエネルギーの流れ、電気／熱／燃料等のエネルギーの形態、産業／民生／運輸の需要部門別に整理を行い図示した。



## ○技術ロードマップ

それぞれの政策目標達成に寄与する技術について、技術開発を推進する上で必要な要素技術・課題、求められる機能等の向上、技術開発フェーズの進展等を時間軸上にマイルストーンとして展開した

また、技術スペックの記載にあたっては、分野別推進戦略や他分野のロードマップを参考とした。



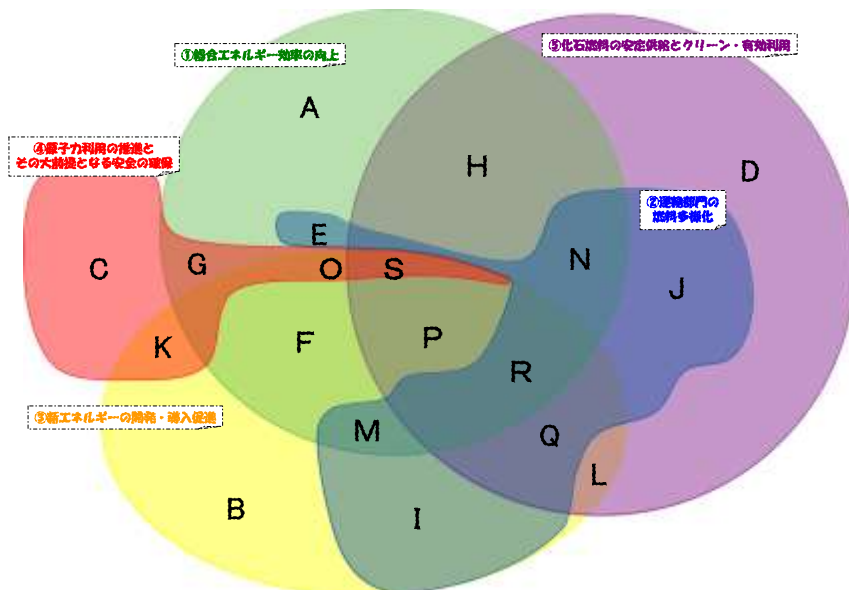
個別技術No. は次の考え方で区分した。

1桁目 : 「新・国家エネルギー戦略」における5つの政策目標のうち一番関連が強い政策目標を表す。

2, 3桁目 : エネルギー技術を指す。

(4桁目 : 個別の番号)

5桁目 : 俯瞰図における位置を指す。



## ○導入シナリオ

5つの政策目標毎に、国内外の背景、エネルギー政策の動向、主な技術開発及び関連施策、その政策目標を達成するための共通関連施策について整理した。

## V. 改定のポイント

- 省エネルギー技術戦略との整合【参考資料：省エネルギー技術戦略2009】
- 既存ロードマップに最新技術を反映
- 個別技術の統廃合（235技術→178技術（新2技術））

## VI 政策目標に寄与する技術の

### 「技術マップ」・「技術ロードマップ」・「導入シナリオ」

#### i. 総合エネルギー効率の向上

##### (i-1) 目標と将来実現する社会像

1970年代以来、官民をあげて省エネルギーに取り組み、産業構造の転換や新たな製造技術の導入、民生機器の効率改善等により相当程度の成功を収めてきた。今後約30年においても、「新・国家エネルギー戦略」に掲げるこれまでと同程度の成果（2030年までにGDPあたりのエネルギー利用効率を約30%向上）を実現していくためには、産業部門はもとより、全部門において、総合エネルギー効率の向上に資する技術開発とその成果の導入を促進することが不可欠である。

##### (i-2) 研究開発の取組み

関連技術を5つ分類した。

- 燃料を省く、または効率的に利用することによる製造プロセスの抜本的な効率化を図るための「超燃焼システム技術」
- 余剰エネルギーを時間的・空間的な制約を超えて利用し、エネルギー需給のミスマッチを解消するための「時空を超えたエネルギー利用技術」
- 生活スタイルの変化に伴う民生部門でのエネルギー消費量の増加に対応し、高効率機器とITとの融合により省エネルギーを図るための「省エネ型情報生活空間創生技術」
- 運輸部門のエネルギー消費量の削減に向け、輸送機器の効率化とモーダルシフト等利用形態の高度化により省エネルギーを図るための「先進交通社会確立技術」
- 幅広い分野で使用される半導体等のデバイスの高性能化により省エネルギーを図るための「次世代省エネデバイス技術」

また、電力貯蔵技術等の電力安定供給に資する技術、送電ロスを大幅に低減する技術等は、「時空を超えたエネルギー利用技術」に分類した。

##### (i-3) 関連施策の取組み

- 事業者支援補助金による初期需要創出（高効率機器の補助導入など）
- セクター別ベンチマークの導入によるエネルギー消費原単位改善
- 省エネ評価制度の国際的整備
- 国際標準化・規格化による国際競争力の向上
- 国民の省エネルギー意識の高まりに向けた取組

## ii. 運輸部門の燃料多様化

### (ii-1) 目標と将来実現する社会像

ほぼ100%を石油に依存する運輸部門は、わが国エネルギー需給構造上、最も脆弱性が高く、その需給構造の次世代化は、将来に向けた早急な対策が不可欠な課題となっている。

「新・国家エネルギー戦略」に掲げる目標（2030年に向け、運輸部門の石油依存度が30%程度となることを目指す）の実現のためにも、官民が中長期的な展望・方向性を共有しつつ、技術開発と関連施策を推進していくことが必要である。

### (ii-2) 研究開発の取組み

#### ○バイオマス由来燃料

地域における実証的な取組が進みつつあるが、供給インフラの未整備や、燃料利用の際の利便性に関する制約等の課題が存在する。このため、こうした課題の解決に向け、バイオマス由来燃料の導入促進に向けた実証実験の推進や供給インフラの整備に加え、低コストなエタノール製造技術等の技術開発を推進することが必要である。

#### ○天然ガスを起源とするGTL (Gas to Liquid)

ディーゼルエンジンでの活用が可能であり、また、硫黄分等を含まないため環境面で優れた新たな形態の燃料として注目されている。今後、バイオマス由来のBTL (Biomass to Liquid) や石炭由来のCTL (Coal to Liquid) とともに、これら合成液体燃料の製造技術の早期確立を図ることが必要である。

#### ○燃料電池自動車関連

走行距離の拡大、燃料電池本体の抜本的低コスト化や耐久性の向上等の技術の確立とともに、水素供給に係わるインフラの整備及び水素製造、並びにそれらの安全対策の確立が不可欠である。

#### ○電気自動車等

近年急速に普及しているハイブリッド自動車の技術をさらに進め、搭載する電池の性能を向上させることにより、プラグインハイブリッド自動車、さらには電気自動車の技術開発を推進することが必要である。

### (ii-3) 関連施策の取組み

#### ○公共的車両への積極的導入

#### ○燃料基準の策定・改定

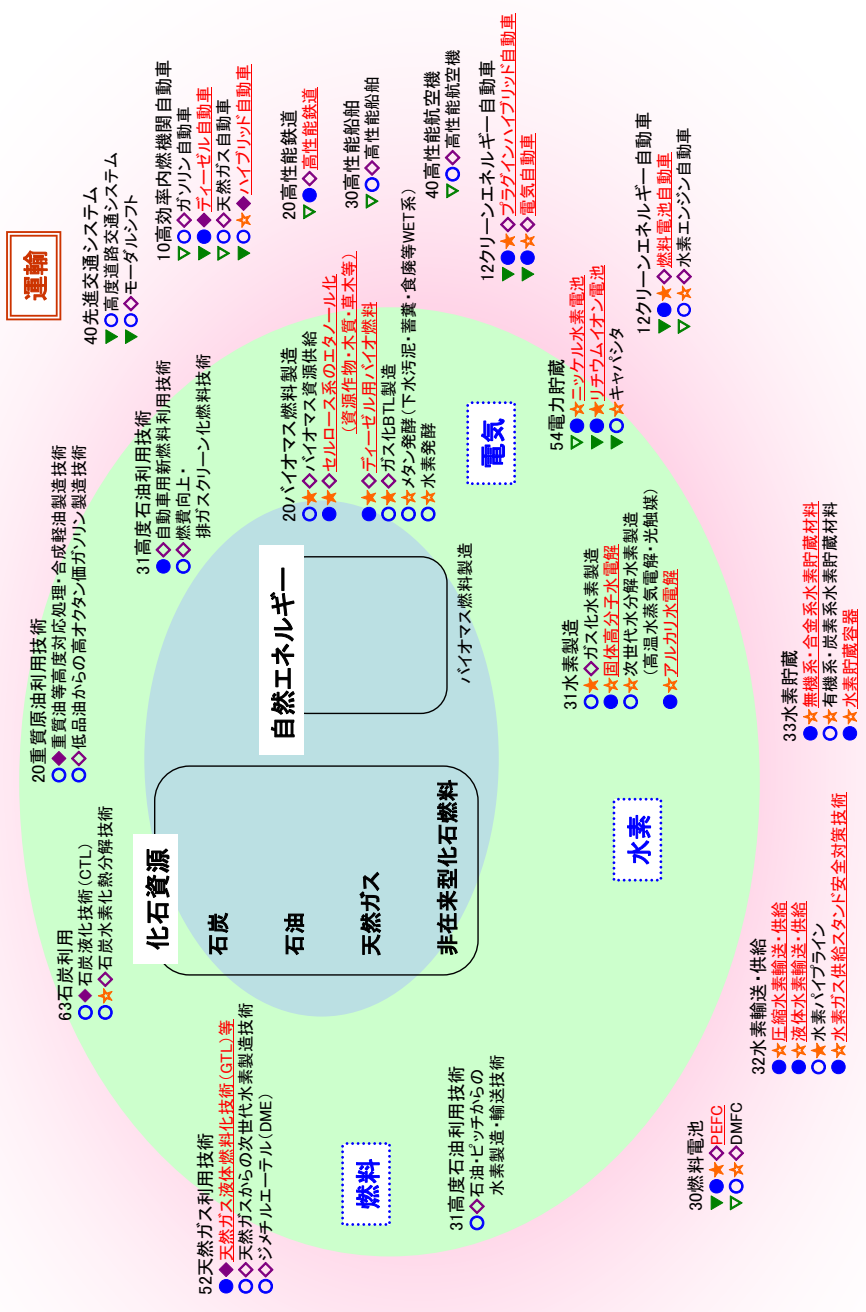
#### ○アジアにおける新エネルギー協力

#### ○国際標準化による国際競争力向上



#### (ii-4) 改訂の主たるポイント

- 技術の目的、方向性が同一の技術であるものを統廃合し、45の技術とした。
  - 具体的には、
    - ・「天然ガス等からのLPガス合成技術」は同じ天然ガスからの液化技術である5521「天然ガス液体燃料化技術（GTL）」に統廃合した。
    - ・「LPG/DME混合燃料利用技術」は、同じDMEの製造・利用技術である5524J「ジメチルエーテル（DME）」に統廃合した。
    - ・水素貯蔵材料は、貯蔵メカニズムや水素との反応速度など基礎的なメカニズムが解明され、新材料の開発などのステージにある3331I「無機系・合金系水素貯蔵材料」と、基礎的なメカニズムがまだ完全に解明されていない3332I「有機系・炭素系水素貯蔵材料」に分別した。
    - ・「石油からの水素製造・輸送技術」、「石油残渣コークス・ピッチからの水素製造・輸送技術」は同じ製油所から副生、製造される水素の製造・輸送技術であることから5311J「石油・ピッチからの水素製造・輸送技術」に統合した。
    - ・船舶管理システムである「高効率海運システム」は、2301N「高性能船舶」に統廃合した。
    - ・「バイオマス等非在来石油高度利用活用技術」、「GTL等新燃料、石油の共利用技術」は、同じ新燃料利用技術であることから5312J「自動車用新燃料利用技術」に統合した。
    - ・「環境負荷低減オフロードエンジン技術」、「自動車燃費向上・排ガスクリーン化燃料技術」は同じクリーン化技術であることから5313J「燃費向上・排ガスクリーン化燃料技術」に統合した。
- 2008年6月の燃料電池・水素ロードマップの改定に伴い、2123S「燃料電池自動車」等の改定を行った。
- 新エネルギーに定義されているクリーンエネルギー自動車（2121S「プラグインハイブリッド自動車」、「2122S電気自動車」）に、次世代自動車用蓄電池の技術動向を中心に要素技術、マイルストーンの改定を実施した。
- 2101N「ガソリン自動車」、2102N「ディーゼル自動車」に省エネ技術戦略の要素技術を加味すると共に、最新の技術動向を追加した。
- バイオ燃料、GTL等新燃料の混合技術である5312J「自動車新燃料利用技術」は燃料の多様化に欠かせない技術であることから政策寄与度が大きいと思われる技術に位置づけた。



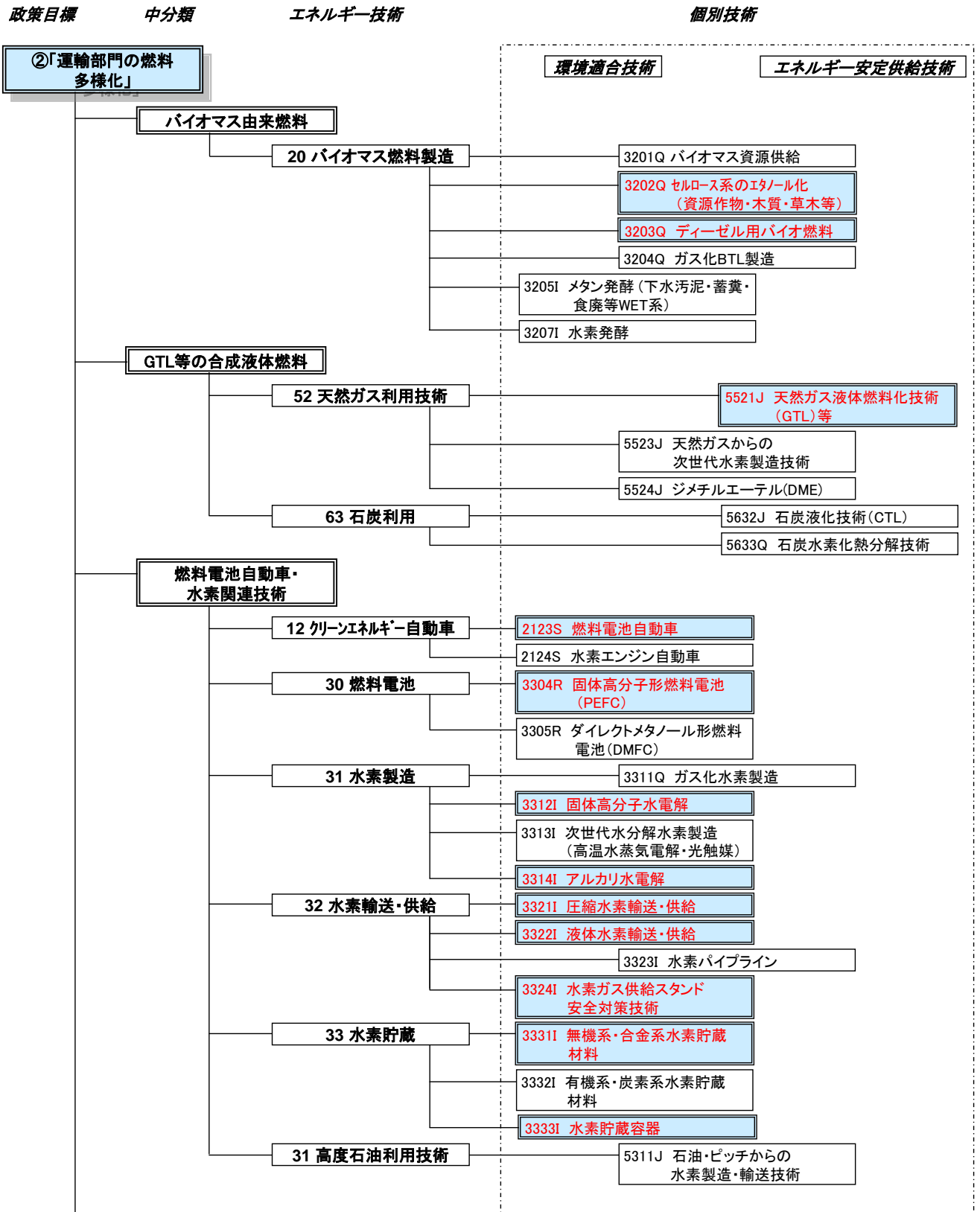
## ②「運輸部門の燃料多様化」に寄与する技術の技術マップ(整理図)

● 技術名の前に記した色括弧の記号(▽○◇☆◇)は、その技術が寄与する政策目標を示す(▽:総合エネルギー効率の向上、○:運輸部門の燃料多様化、☆:新エネルギーの開発・導入促進、◇:原子力利用の推進とその大前提となる安全の確保、◇:化石燃料の安定供給とクリーン・有効利用)。

● 「運輸部門の燃料多様化」への寄与が大きいと思われる技術名を、色塗りの記号(●、赤字・下線付き)で記載した。

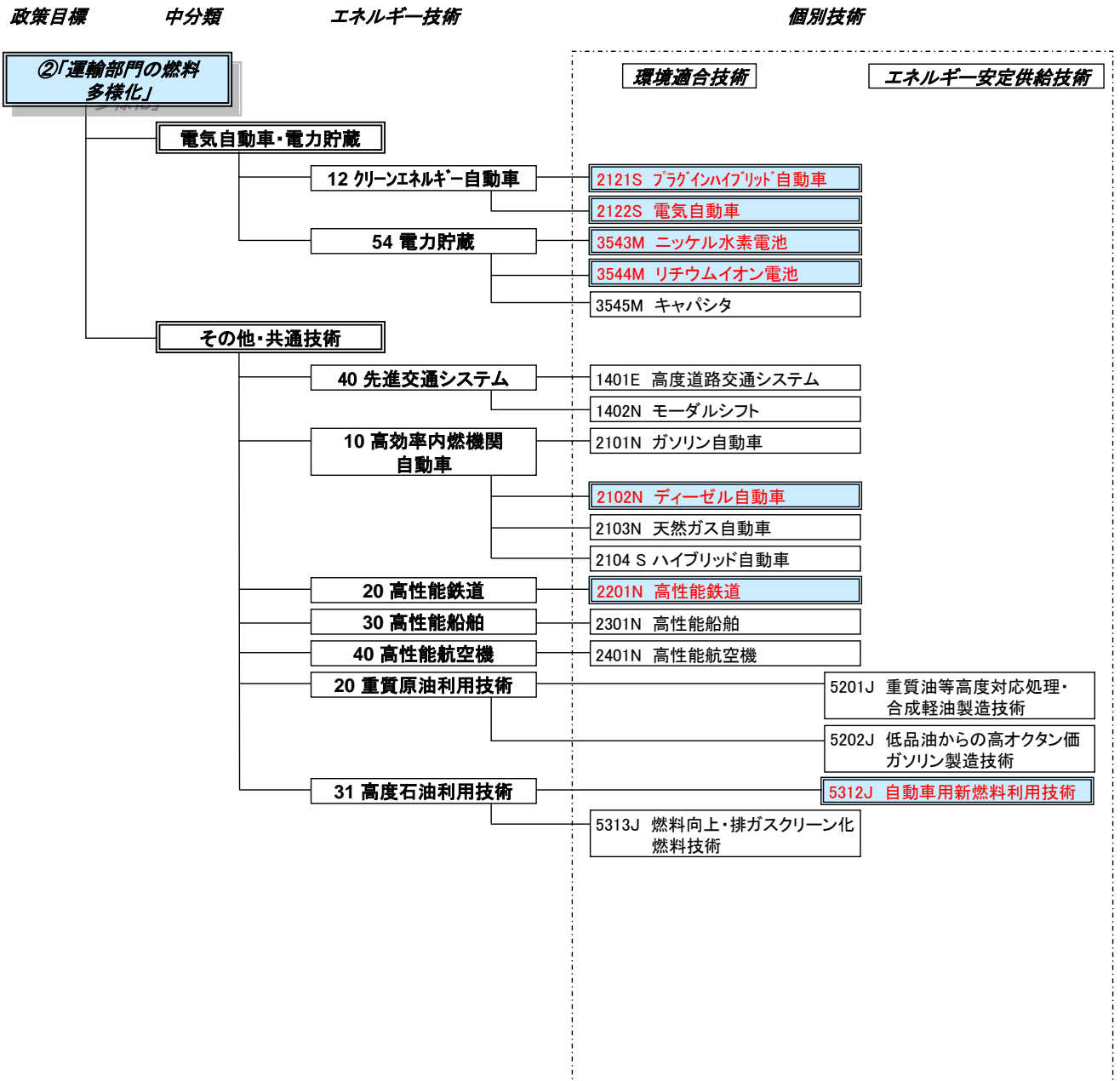
## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術マップ(技術リスト)(1/2)

※それぞれの政策目標への寄与が大きいと思われる個別技術を **赤字** で示す。



## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術マップ(技術リスト)(2/2)

※それぞれの政策目標への寄与が大きいと思われる個別技術を **赤字** で示す。



## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術ロードマップ(1/7)

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
3201Q	20.バイオマス燃料製造 バイオマス資源供給					
				バイオマス原料用植物の選抜・育成 遺伝子組み換え技術 栽培技術の開発・実証 収穫・乾燥・圧縮・運搬技術 機器・画像技術の低コスト化 基盤技術(ゲノム情報の整備、ミネラルの回収・再利用技術など)		
3202Q	20.バイオマス燃料製造 セルロース系の エタノール化 (資源作物・木質・ 草木等)	ETBE安全性確認 ETBE導入	100円/L(木質・林地残材等から) 40円/L(資源作物等から)			
				大規模エタノール製造技術 製造コスト低減 糖分解酵素の開発 酵母機能改変等によるバイオプロセス効率化 バイオマス燃料(エタノール)精製処理技術(エタノールの膜分離精製など) バイオマス熱分解液化燃料製造技術		
3203Q	20.バイオマス燃料製造 ディーゼル用バイオ燃料					
				水素化バイオ軽油 地産地消型BDF利用 連続エステル化製造 高品質化・製造コスト削減 グリセリン等バイオプロ有効利用 自動車用バイオマス燃料利用技術 石油とバイオマス燃料の共利用技術		
3204Q	20.バイオマス燃料製造 ガス化BTL製造					
				BTL製造技術 バイオマス/廃棄物ガス化技術 水電解水素による収率向上 効率的廃棄物収集システム		BTL製造効率の向上 低コスト化
3205I	20.バイオマス燃料製造 メタン発酵 (下水汚泥・畜糞・ 食廃等WET系)					
				大規模施設・工場導入 中小規模施設・工場導入 発酵効率向上 可溶性技術 発酵菌改良 プロセス最適化 都市ガスとの混焼		都市ガスへの混合供給 直接燃焼との組合せシステム 下水処理場内の電気・熱利用 設備低コスト化
3207I	20.バイオマス燃料製造 水素発酵					
				嫌気性水素発酵技術 二段発酵(水素+メタン)技術 高効率化・低コスト化		光合成細菌による光水素生産技術 水素生産菌株(高温耐性)探索・育成 高効率フォトバイオリクター 水素発酵微生物の高密度化
5521J	52.天然ガス利用技術 天然ガス液体燃料化 技術(GTL)等					
				パイロットプラント実証 7 bbl/d 500 bbl/d実証 液体燃料(GTL)製造 FT合成技術(コバルト系触媒の高生産、安定的生産) 天然ガス・石炭・CO2等からのLPG合成技術 スケールアップ手法、運転技術 合成ガス製造技術(累積6,600時間の安定的運転)		

## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術ロードマップ(2/7)

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
5523J	52.天然ガス利用技術 天然ガスからの次世代 水素製造技術	水蒸気改質+PSA	水素透過型メンブリアクタ	CO2分離型水素製造 CO2分離膜		
5524J	52.天然ガス利用技術 ジメチルエーテル(DME)	間接DME合成法	直接DME合成法			
5632J	63.石炭利用技術 石炭液化技術(CTL)	設備規模(国内) 設備規模(中国) 1 t/d試験装置(PSU)(インドネシア)	3,000 t/d 3,000 t/d	6,000 t/d 6,000 t/d		
5633Q	63.石炭利用技術 石炭水素化熱分解技術	実証試験 パイロット試験				
2123S	12.クリーンエネルギー自動車 燃料電池自動車	車両効率(HHV) 約50% 耐久性 3,000時間 始動・作動温度 -30～約90℃ スタック製造原価 約5～6万円/kW	60% 5,000時間 -30～約90-100℃ 約1万円/kW		5,000時間以上 -40～約100-120℃ 約4000円/kW未満	
2124S	12.クリーンエネルギー自動車 水素エンジン自動車	ロータリーエンジン レシプロエンジン		水素直噴・ターボ過給システム		
3304R	30.燃料電池 固体高分子形 燃料電池(PEFC)	発電効率(HHV) 約33% 耐久性 約4万時間	約34% 約4～9万時間		>36% 9万時間	

## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術ロードマップ(3/7)

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
3305R	30.燃料電池 ダイレクトメタノール形 燃料電池(DMFC)	PC・携帯用 (出力密度(W/kg)、 耐久性(時間)) 小型移動体用 (出力密度(W/kg)、 耐久性(時間))	>15 >1,500時間 >5千時間 >28(低速)、>52(中速・高速) >1,200時間 >1,500時間	>20 >5千時間 >33(低速)、>54(中速・高速) >2,500時間	>40 >1万時間	
		低コスト化 耐久性向上		PC、PDA、携帯用実用化・普及 小型移動体(車いす、スクーター等)実用化・普及 超低クロスオーバー膜 低膨潤膜 高活性触媒		
3311Q	31.水素製造 ガス化水素製造	水素価格(水素製造全体) 150円/Nm <sup>3</sup>	80円/Nm <sup>3</sup> 5 t/d パイロットプラント	40円/Nm <sup>3</sup>		
		ケミカルループ利用ガス化技術 吸収剤リサイクル技術 部分酸化改質 水蒸気改質 オートサーマル改質		CO2回収技術		水素分離膜技術
3312I	31.水素製造 固体高分子水電解	電解効率(HHV) 70%(3A/cm <sup>2</sup> )・80%(2A/cm <sup>2</sup> ) 設備費 約1億8千万円/Nm <sup>3</sup> /h(300Nm <sup>3</sup> /h)		75%(3A/cm <sup>2</sup> )・85%(2A/cm <sup>2</sup> ) 約1億2千万円/Nm <sup>3</sup> /h(300Nm <sup>3</sup> /h)		
		セパレータの低コスト化 MEA製造方法改良 高電流密度化によるコンパクト化 酸素過電圧抑制触媒 貴金属削減		更なる低コスト化 耐久性向上		
3313I	31.水素製造 次世代水分解水素製造 (高温水蒸気電解・ 光触媒)					【高温水蒸気電解】 高温水蒸気電解運転圧力の高圧化 高温水蒸気電解大電流密度化技術 インターコネクタ技術 高温水蒸気電解シール技術  【光触媒】 可視光応答型光触媒 格子欠陥の少ない光触媒調製法 活性化エネルギーの低い 水素生成サイトの構築 光触媒反応装置基礎検討
3314I	31.水素製造 アルカリ水電解		設備費 40万円(Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> @500Nm <sup>3</sup> /h)	25万円(Nm <sup>3</sup> -H <sub>2</sub> @500Nm <sup>3</sup> /h)		
			低コスト化 総合効率の向上 高電流密度化 大型化			
3321I	32.水素輸送・供給 圧縮水素輸送・供給		水素輸送コスト 10円/Nm <sup>3</sup>		7円/Nm <sup>3</sup>	
		高強度金属材料技術 軽量化 高圧水素圧縮機技術 圧縮効率向上 圧力・容量最適化	高圧水素ディスベンサ技術 高速充填技術 耐久性向上 低コスト化 大型CFRP容器技術 高圧大型圧縮機			
3322I	32.水素輸送・供給 液体水素輸送・供給		水素輸送コスト 6円/Nm <sup>3</sup>		3円/Nm <sup>3</sup>	
		内槽タンク支持構造技術 タンク断熱法改善 高効率液化システム技術 磁気冷凍技術 液水容器断熱性能向上	液体水素ディスベンサ・流量計技術 耐久性向上 低コスト化			



## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術ロードマップ(4/7)

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
3323I	32.水素輸送・供給  水素パイプライン	<p>パイプラインの技術基準策定 短距離(周辺・家屋)</p> <p>工業用水素輸送</p> <p>炭素鋼鋼管と溶接部の材料検討 施工条件の確立 漏洩検知技術の確立 摺動部・可動部の保持方法・シール材</p> <p>水素配管方法 水素計測技術</p> <p>高圧輸送技術</p> <p>メタン・水素混合輸送・供給</p>				
3324I	32.水素輸送・供給  水素ガス供給スタンド 安全対策技術	<p>基準・規格の見直し 安全性検討と例示規準作成</p> <p>ステーション安全計装システム 高速充填への対応(通信、ブレーク) ポイルオフ低減</p> <p>低コスト化 ステーション総合効率の改善 予防保全システム</p>				
3331I	33.水素貯蔵  無機系・合金系 水素貯蔵材料	<p>【合金系材料】 材料の劣化機構の解明と対策案検証 水素吸蔵・放出速度の向上技術 水素放出温度の低温化 合金系材料新規探索</p> <p>合金系材料 無機系材料</p> <p>アラネート系 アミド・イミド系 ポリハイドライド系 複合系 など</p> <p>【無機系材料】 有望材料の探索と材料組成最適化 ハンドリング技術の確立 吸蔵・放出温度低温化 反応速度・耐久性向上 副反応生成物等の放出抑制</p>				
3332I	33.水素貯蔵  有機系・炭素系 水素貯蔵材料	<p>有機系水素貯蔵材料 炭素系水素貯蔵材料</p> <p>【有機系水素貯蔵材料】 高性能水素放出触媒 ステーション用水素発生装置 水素ステーション用輸送・回収技術 有機ハイドライド貯蔵技術</p> <p>【炭素系水素貯蔵材料】 高水素吸蔵量材料の構造設計 または合成指針の確立・適用 (新規形状、化学修飾、元素置換、複合化など)</p>				
3333I	33.水素貯蔵  水素貯蔵容器	<p>水素貯蔵容器コスト (車1台あたり)約300～500万円 水素単量 5kg 約5～7kg 約7kg</p> <p>圧縮水素容器 高強度材料 液体水素容器 耐久性向上 ハイブリッド(高圧水素貯蔵材料容器) 軽量・コンパクト化 断熱性能向上</p> <p>～数十万円</p>				
5311J	31.高度石油利用技術  石油・ピッチからの 水素製造・輸送技術	<p>灯油等改質オフサイト水素製造技術 灯油改質等オンサイト水素製造技術 ピッチの粘結材利用技術</p> <p>水素製造触媒技術 水素製造プロセス技術</p> <p>灯油脱硫・改質技術 膜分離技術 自動車オンボード改質技術 水素貯蔵・輸送・供給技術</p> <p>灯油吸着脱硫技術 灯油改質触媒技術 SOFC用熱自立型改質器システム技術 自動車オンボード改質技術</p>				
2121S	12.クリーンエネルギー自動車  プラグインハイブリッド 自動車	<p>バッテリー性能 2,000W/kg 出力密度 1,800W/kg エネルギー 70Wh/kg 密度 コスト 約20万円/kWh 約10万円/kWh</p> <p>100Wh/kg 2,500W/kg 200Wh/kg 約3万円/kWh 約2万円/kWh</p> <p>モータ効率向上 高性能二次電池(高エネルギー密度化・長寿命化・低コスト化) 最適走行制御技術 電力供給システム 小型・軽量化</p>				

## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術ロードマップ(5/7)

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
2122S	電気自動車	バッテリー性能 エネルギー 100Wh/kg 密度 約10万円/kWh コスト 約20万円/kWh 走行距離 80 km(/80kg)	150Wh/kg 約3万円/kWh 120 km(/80kg)	250Wh/kg 約2万円/kWh 200 km(/80kg)	一般ユーザー型EV 本格的EV	500Wh/kg 約1万円/kWh 400 km(/80kg)
3543M	ニッケル水素電池	サイクル寿命 10年 風力・太陽光発電の安定化 ハイブリッド車用	負荷変動補償			20年
3544M	リチウムイオン電池	サイクル寿命 10年 モバイル用	ハイブリッド車用	プラグインハイブリッド車、電気自動車用		20年 革新型蓄電池
3545M	キャパシタ	エネルギー密度 4 Wh/kg(モジュール) 出力密度 1.5 kW/kg(モジュール)	20 Wh/kg(デバイス) 10 kW/kg(デバイス)	民生用 電力品質維持用	運輸用	新概念に基づくキャパシタ
1401E	高度道路交通システム (ITS)	交通流改善技術 ・最適出発時間予測システム(プローブ情報利用) ・異常事態検知システム(プローブ情報利用) プローブ情報利用信号制御	自動運転・隊列走行(高速道路) 信号連携エコドライブ	自動運転・ 協調走行 信号連携グリーンウェアブ走行		
1402N	モーダルシフト	インテリジェント集配システム 汎用標準化送配システム(ICタグの高度利用)	デュアルモードトラック	バイモーダル物流システム(道路→鉄道、船舶)		
2101N	ガソリン自動車	バイオマス等代替燃料・混合燃料利用エンジン技術 部分負荷効率向上のための気筒停止 最適傾斜機能鍛造軽量部材	超高強度CFRP製造技術 HCCIエンジン			
		低摩擦材料表面制御 リーンバーン技術	高負荷領域におけるノック抑制 可変圧縮(膨張)比 連続可変バルブ/可変気筒 軽量化 オクタン価向上 MgCo(OH)系利用実証試験			

## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術ロードマップ(6/7)

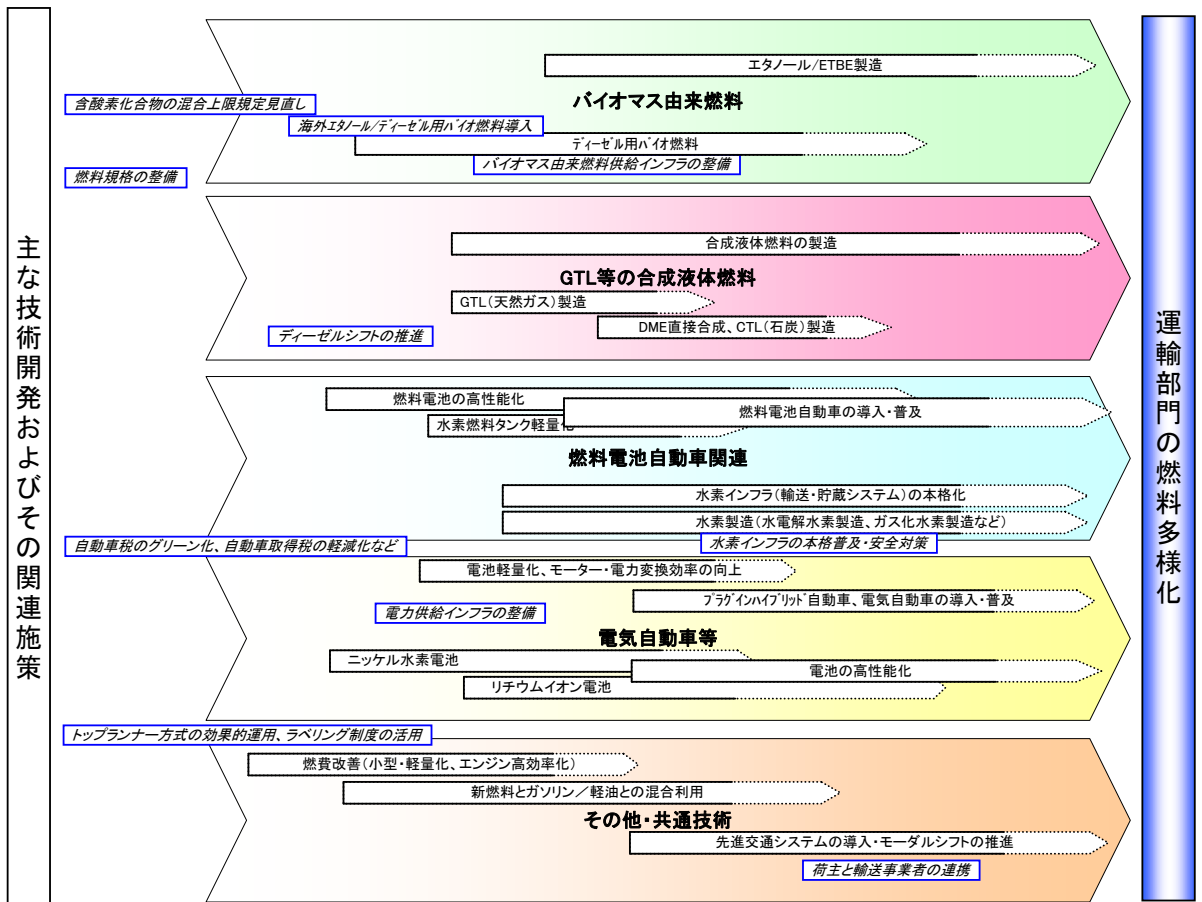
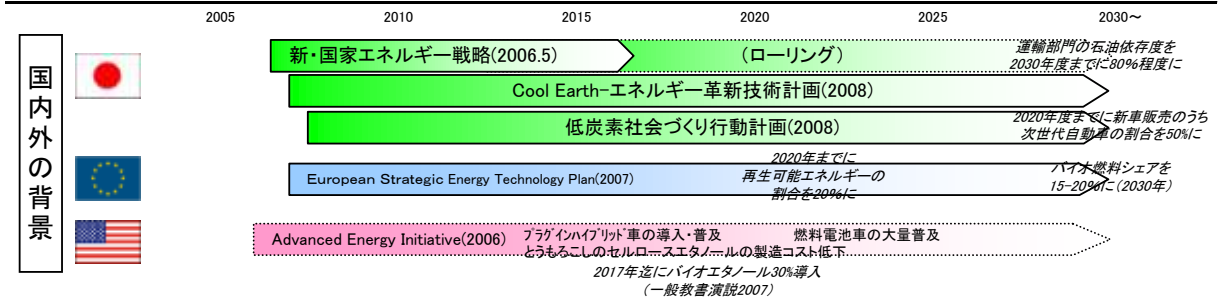
No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
2102N	10.高効率内燃機関自動車  ディーゼル自動車					バイオマス等代替燃料・混合燃料利用エンジン技術 低エミッション後処理技術(尿素SCRなど) 高効率・低エミッション燃焼技術 HCCIエンジン 最適傾斜機能鍛造軽量部材 低摩擦材料表面制御 乗用車用噴射系の向上(超高压化)・小型高過給化 MgCo(OH)系利用実証試験 超高強度CFRP製造技術 小型・軽量化 天然ガスエンジンの高効率化(小型化、ハイブリッド化等) ガス供給インフラの拡充
2103N	10.高効率内燃機関自動車  天然ガス自動車					ガソリンとのハイフューエル車 燃料タンクの長寿命化 天然ガス吸蔵材料 MgCo(OH)系利用実証試験 充填インフラの低コスト化 天然ガスエンジンの高効率化(小型化、ハイブリッド化等) ガス供給インフラの拡充
2104S	10.高効率内燃機関自動車  ハイブリッド自動車					バッテリー性能 出力密度 2,000W/kg 1,800W/kg コスト 約20万円/kWh 約10万円/kWh 約3万円/kWh 2,500W/kg 約2万円/kWh 次世代HEV 動力回生システム エンジン効率向上 高性能二次電池(高エネルギー密度化・長寿命化・低コスト化) 低摩擦材料表面制御 軽量化
2201N	20.高性能鉄道  高性能鉄道					高速鉄道 ハイブリッド鉄道車両 燃料電池鉄道車両 車体軽量化 車体傾斜システム 遺伝アルゴリズムによる空力解析
2301N	23.高性能船舶  高性能船舶					ディーゼル発電/電動モータ推進 電動ポッド推進 航行支援システム 超電導モーター推進船 高信頼度知能化船 陸運との連携 ハブ港ネットワーク化 排ガス後処理システム 軽量化 燃料電池 エンジン廃熱回収 船型等省エネ機器技術 摩擦抵抗低減技術 性能評価シミュレーション技術
2401N	24.高性能航空機  高性能航空機					炭素系複合材利用拡大などによる軽量化 ジェットエンジンの高効率化 更なる省エネ化 環境性、経済性、安全性等の一層の向上
5201J	20.重質原油利用技術  重質油等高度対応処理 合成軽油製造技術					HSFCCプロセス開発技術 分解軽油水素化分解触媒技術 重質油からの合成軽油製造技術(ATL) FT合成技術 分解ガス成分異性化触媒技術 水素化分解技術 重質油対応直接脱硫触媒技術 重質油のガス化技術 残油分解触媒技術 組成制御型高度石油精製技術

## ②「運輸部門の燃料多様化」 に寄与する技術の技術ロードマップ(7/7)

No.	エネルギー技術 個別技術	2010	2015	2020	2025	2030～
5202J	20.重質原油利用技術					
	低品油からの 高オクタン価 ガソリン製造技術	<p>低級ナフサ有効利用技術</p> <p>新規ナフサ異性化触媒技術 高オクタンガソリン製造流動接触分解触媒技術 高オクタンガソリン製造触媒技術</p> <p>高度脱硫(サルファーフリー)技術 ・高度脱硫触媒 ・高度脱硫プロセス</p>				
5312J	31.高度石油利用技術					
	自動車用新燃料 利用技術	<p>バイオ燃料・GTL等新燃料とガソリン・軽油との混合の燃料技術</p> <p>GTLとの混合利用 石炭液化油との混合利用技術 混合燃料対応自動車技術</p> <p>高度脱硫(サルファーフリー)技術 ・高度脱硫触媒 ・高度脱硫プロセス</p>				
5313J	31.高度石油利用技術					
	燃費向上・排ガス クリーン化燃料技術	<p>超低セタン価対応技術 定置式・汎用ディーゼルエンジン用低セタン価燃料開発技術 低セタン価対応エンジン技術</p> <p>最新ディーゼル車対応燃料技術 自動車燃費向上技術 HCCI等の次世代自動車対応燃料技術 アンテック性向上技術</p> <p>高度脱硫(サルファーフリー)技術 ・高度脱硫触媒 ・高度脱硫プロセス</p> <p>燃料多様化対応技術 排ガス等高精度大気シミュレーション技術</p>				

## ②「輸部門の燃料多様化」に向けた導入シナリオ

バイオマス由来燃料、GTL、BTL、CTLなどの新燃料、電気自動車や燃料電池自動車などの導入により、現在ほぼ100%の運輸部門の石油依存度を2030年までに80%程度とすることを目指す。



### 共通関連施策

- 公共的車両への積極的導入
- 燃費基準の策定・改定
- アジアにおける新エネルギー協力
- 国際標準化による国際競争力向上

## 事前評価書

	作成日	平成19年2月22日
1. 事業名称 (コード番号)	水素貯蔵材料先端基盤研究事業	
2. 推進部署名	燃料電池・水素技術開発部	
3. 事業概要	<p>(1) 概要：本事業では、燃料電池自動車の実用化に向けて重要となる水素貯蔵材料の開発のために、各種実験的検証と計算科学的検証を多角的・融合的に実施することにより、水素貯蔵の基本原理の解明、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにして、開発指針を産業界へ提供することを目指す。</p> <p>(2) 事業規模：平成19年度 7.6億円（100%委託）</p> <p>(3) 事業期間：平成19年度～23年度（5年間）</p>	
4. 評価の検討状況		
<p>(1) 事業の位置付け・必要性</p> <p>本事業は、新エネルギー技術の開発等によってエネルギー供給の安定化・効率化、地球温暖化問題(CO<sub>2</sub>)等地球環境問題の解決、新規産業・雇用の創出、水素エネルギー社会の実現等を図ることを目的とする「新エネルギー技術開発プログラム」の一環として実施する。</p> <p>現在、燃料電池自動車に大量の水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送・貯蔵するための技術として「水素貯蔵材料(水素を吸蔵することが可能な合金等)」が注目を浴びているが、実用化・普及のためには水素吸蔵能力の大幅な性能向上が必要とされている。</p> <p>このような情勢を踏まえ、本事業では各種実験的検証と計算科学的検証を多角的・融合的に実施することにより、水素貯蔵の基本原理の解明、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにして、開発指針を産業界へ提供することを目指す。</p> <p>そして、本事業により得られた成果を水素貯蔵材料の開発指針として産業界に提供することにより、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を促進すること及び将来の燃料電池自動車の実用化・普及を図ることが期待できることから、本事業の必要性は高い。</p>		
<p>(2) 研究目標の妥当性</p> <p>本事業では、水素貯蔵材料の基本原理、さらには水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件を明らかにすることにより、水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送・貯蔵するための技術基盤を確立することを目標としており、妥当である。</p>		

### (3) 研究マネジメント

本事業は、水素貯蔵材料に関するトップサイエンティストである独立行政法人産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門の秋葉悦男主幹研究員をプロジェクトリーダーに指名し、国内研究機関を結集した緊密かつ柔軟なネットワークを構築することにより、集中的な研究開発を行うことを想定している。また、若手・異分野の研究者の参加を積極的に促すとともに、海外のトップレベルの研究所との共同研究を行うことも想定している。

よって、このようなハイレベルかつ充実した研究体制を構築することにより、水素貯蔵材料の吸蔵能力の大幅な性能向上を図るために必要な効率的かつ効果的な研究マネジメントを実施することができると考えられる。

### (4) 研究成果

本事業により得られる、水素貯蔵の基本原理及び水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件などの成果を水素貯蔵材料の開発指針として産業界に提供することにより、水素社会の真の実現に必要な基盤技術の確立を促進すること及び将来の燃料電池自動車の実用化・普及を図ることが期待できる

### (5) 実用化・事業化の見通し

本事業の研究成果を踏まえ、燃料電池自動車用の革新的な吸蔵能力を有する水素貯蔵材料からなる水素貯蔵タンクとしての将来的な実用化・普及が期待される。

### (6) その他特記事項

平成18年3月に総合科学技術会議で策定された、第3期科学技術基本計画において、今後重点投資される戦略重点科学技術に、「先端燃料電池システムと安全な革新的水素貯蔵・輸送技術」が選定されている。本事業は、本重点施策に対応した研究開発プロジェクトである。

また、経済成長戦略大綱(2006年7月財政・経済一体改革会議決定)においても、運輸エネルギーの次世代技術開発が重点分野として位置付けられている。

## 5. 総合評価

本事業は、これまでに実施している水素貯蔵材料開発では解決できていない水素貯蔵の基本原理の解明及び水素貯蔵能力の革新的向上に必要な条件の探索等を行うことにより、燃料電池自動車の実用化に向けたハードルとなっている航続距離等の問題を解決することにつながるものである。

よって、本事業を実施する意義は大きい。





# NEDO POST 3 19年度新規研究開発プロジェクト(案) 概要



技術研究機構

## 水素貯蔵材料先端基礎研究事業

### 研究目的

#### ○背景・必要性

現在、燃料電池自動車に大量の水素をより安全・簡便・効率的かつ低コストに輸送・貯蔵するための技術として「水素貯蔵材料(水素を吸蔵することが可能な合金等)」が注目を浴びているが、実用化・普及のためには、水素吸蔵能力の大幅な性能向上が必要とされている。

#### ○目的

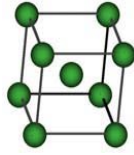
高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明及び材料開発への応用技術の基礎研究を幅広い分野で横断的に行い、その成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供することにより、水業社会の真の実現を目指す。

### プロジェクトの規模

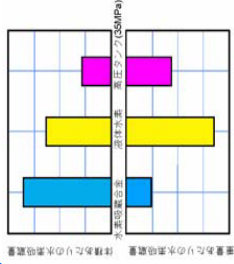
#### ○事業費と研究開発期間(目安として)

平成19年度事業費 7.6億円、事業期間 5年

### その他関連図表



結晶構造、ナノ構造、表面構造などの解析と評価(応用技術に必要な知見の基礎的研究)



〔水素貯蔵材料の能力〕

### 研究内容

#### ○研究開発課題(目的達成のための技術課題)

水素貯蔵材料の貯蔵機構の原理解明  
結晶構造、ナノ構造、表面構造などの解析と評価

#### ○キーテクノロジー、ブレークスルーのポイント、オリジナリテイ(課題を解決するためのポイント及びその現状)

##### 「水素貯蔵材料の基本原理の解明」

水素と他の原子・分子との結合様式、結合エネルギー、結晶構造などを基礎的に解明し、新材料設計指針を確立する。

水素化・脱水素化反応時のナノ構造・結晶構造変化、表面状態変化、反応速度等について、最先端の分析装置等を利用して解明する。

「計算科学等材料研究への応用技術の基礎確立」  
水素貯蔵材料設計への計算科学的手法の適用を図る。

更に、海外研究機関との国際共同研究を実施する予定。

#### ○目標

水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を実施して、高圧水素貯蔵に比べよりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。

### ロードマップ上の位置付け

NEDO燃料電池・水素技術開発ロードマップにおける水素貯蔵材料分野において、長期的課題として、水素貯蔵メカニズム解明及び高水素貯蔵材料の構造設計等を位置付けている。

「水素貯蔵材料先端基盤研究事業基本計画（案）」に対するパブリックコメント募集の結果について

平成19年3月22日  
NEDO技術開発機構  
燃料電池・水素技術開発部

NEDO POST 3において標記基本計画（案）に対するパブリックコメントの募集を行いました結果をご報告いたします。  
お寄せいただきましたご意見を検討し、別添の基本計画に反映させていただきました。  
みなさまからのご協力を頂き、ありがとうございました。

1. パブリックコメント募集期間

平成19年2月26日～平成19年3月4日

2. パブリックコメント投稿数<有効なもの>

計1件

3. パブリックコメントの内容とそれに対する考え方

ご意見の概要	ご意見に対する考え方	基本計画への反映
全体について		
1. 研究開発の目的		
(1) 研究開発の目的		
(2) 研究開発の目標		
(3) 研究開発の内容		

**[意見1] (1件)**

『基本計画案』において、「研究開発の目標」は「水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵原理の基礎解明等を実施して、高圧水素貯蔵よりコンパクトで効率的な材料の開発指針を提供する」となっています。また、『プロジェクト(案)概要』の中では、「研究開発課題」として「貯蔵機構の原理解明」と「結晶構造、ナノ構造、表面構造などの解析と評価」の2つが挙げられています。

しかしながら、『(別紙)研究開発計画』の中の「研究開発の具体的内容」には、これらに必ずしも則していない部分が見受けられます。例えば、項目1の金属系材料の基礎研究の内容として挙げられている、「革新的材料の合成」、「合成・探索に必要な革新的手法の開発」、「システム設計に必要な物性値の評価」などは、ここで課題として挙げられている「貯蔵機構の原理解明」や「構造解析」の内容とは言えないのではないのでしょうか。これら内容はむしろ、将来的に本プロジェクトの成果を活用して材料探索やシステム設計を実施する際に必要なものであり、ここに含めるのは適当でないと思います。

また、研究課題には「構造の解析・評価」が明確に挙げられているにもかかわらず、研究内容にはそれらは明らかに書かれていません。(もちろん、水素の存在位置の解明などは、構造解析の一部にあたるのでしょうか)水素貯蔵材料の反応機構を考える上で、構造評価は不可欠なものと考えられます。特に金属系材料に関しては、結晶構造および局所構造、水素化に伴う構造変化や欠陥の生成などが機構解明に関する重要な知見になると考えられますので、これらの評価を研究の中心的な内容として盛り込むべきであると考えます。

種々の先端的手法を用いて詳細な構造・特性の情報を得た上でそれらを統合的に解釈し、場合によっては計算的手法とも組み合わせることにより、初めて「貯蔵原理の解明」が実現するのではないのでしょうか。そのためには、これまで水素貯蔵材料にはあまり用いられなかった手法を適用したり、既存の方法をさらに高度化してより詳細な観測ができるようにするなど、測定手法の開発・高度化のような観点も必要になってくると思います。特に、反応機構の解明のためには、水素吸蔵・放出反応の過程、あるいはその途中の状態をその場観察できるような手法の開発が重要であると考えます。

**[考え方と対応]**

水素貯蔵材料先端基盤研究事業の目的・目標に照らして当を得たご意見であり、研究開発の具体的内容を見直させていただきます。

**[反映の有無と反映内容]**

基本計画5ページの下記部分を変更し、ご意見を反映しました。

(別紙)研究開発計画

2. 研究開発の具体的内容

① 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

金属系材料の結晶構造、局所構造、欠陥構造等の様々なスケールに対応した構造解析、および材料中の水素の存在位置、存在状態等の解明を行う。また、金属系材料に特有な結合状態や水素の格子中での位置に関する情報を得るためにin situ (その場観察)測定が可能な手法の開発を進め、水素吸蔵機構の基本原則を解明する。

2. 研究開発の実施方式		
(1) 研究開発の実施体制		
(2) 研究開発の運営管理		
3. 研究開発の実施期間		
4. 評価に関する事項		
5. その他重要事項		
その他		

以上

平成 19 年度  
水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO☆STAR)  
活動記録

※=参加グループ名

2007 年 6 月 14 日

**第 1 回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業技術検討会議 (キックオフミーティング)**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター (つくば)

※プロジェクト全体

2007 年 6 月 14 日

**第 1 回 中性子サブグループ会議**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター (つくば)

※中性子グループ

2007 年 8 月 28 日

**第 1 回材料物性グループ会議**

会 場：日本原子力研究開発機構 (兵庫県佐用町)

※材料物性グループ

2007 年 8 月 31 日

**第 1 回 中性子サブグループ・GEM 検出器開発打ち合わせ**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 (つくば)

※中性子グループ

2007 年 9 月 6 日～7 日

**第 2 回 中性子サブグループ会議**

会 場：日本原子力研究機構 J-PARC センター (茨城県東海村)

※中性子グループ

2007 年 9 月 25 日

**第 1 回 中性子サブグループ・計算機仕様打ち合わせ**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 (つくば)

※中性子グループ

2007年9月26日

**平成19年度 第1回 三者推進会議**

会 場：広島大学（東広島市）

※非金属系グループ

2007年9月27日

**第1回 材料物性グループ JAEA 研究連絡会議**

会 場：日本原子力研究開発機構（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ（JAEA メンバー＋JASRI 大石）

2007年9月28日

**内閣府総合科学技術会議科学技術連携施策群 本田主監殿ご視察**

会 場：Spring-8（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ

2007年10月1日

**第1回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※PL、SL

2007年10月9日

**第1回 中性子サブグループ・RMC 検討会議**

会 場：高エネルギー加速器研究機構（つくば）

※中性子グループ

2007年10月16日

**第2回 中性子サブグループ・RMC 検討会議**

会 場：高エネルギー加速器研究機構（つくば）

※中性子グループ

2007年10月29日～11月1日

**Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage Materials**

会 場：10月29日～30日 ホテルグランパシフィックメリディアン（お台場）

10月31日～11月1日 東京国際交流間（お台場）

※プロジェクト全体・ロスアラモス国立研究所

2007年10月31日

**第2回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会場：産業技術総合研究所臨海副都心センター（お台場）

※PL、SL

2007年11月2日

**第1回 AIST-LANL 水素貯蔵材料セミナー**

会場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ、ロスアラモス国立研究所、計算科学グループ、中性子グループ

2007年11月2日

**第2回 JAEA 研究連絡会議**

会場：日本原子力研究開発機構（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ（JAEA メンバー）

2007年11月16日

**第2回 中性子サブグループ・計算機仕様 打ち合わせ**

会場：高エネルギー加速器研究機構（つくば）

※中性子グループ

2007年11月19日～20日

**水素貯蔵材料先端基盤研究事業 第1回 計算科学グループ会議**

会場：ホテル大観荘（宮城県松島町）

※計算科学グループ

2007年11月22日

**第1回 水素化物の光電子分光実験に関する打ち合わせ**

会場：日本原子力研究開発機構（兵庫県佐用町）

※非金属系グループ、材料物性グループ

2007年11月29日

**第3回 中性子サブグループ検討会議**

会場：九州大学（箱崎）

※中性子グループ

2007年12月3日

**第3回 JAEA 研究連絡会議**



会 場：日本原子力研究開発機構（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ（JAEA メンバー）

2008年1月10日

**第3回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会 場：日本原子力研究開発機構 テクノ交流会館 RICOTTI（茨城県東海村）

※PL、SL

2008年1月10日～11日

**International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (SABAC2008)**

会 場：日本原子力研究開発機構 テクノ交流会館 RICOTTI（茨城県東海村）

※プロジェクト全体・ロスアラモス国立研究所

2008年1月16日

**第1回金属系グループ進捗ミーティング**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ

2008年1月18日

**水素貯蔵材料に関するセミナー**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ、計算科学グループ

2008年1月24日

**金属系グループ・計算科学グループ意見交換会**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ、計算科学グループ

2008年1月28日

**第4回 JAEA 研究連絡会議**

会 場：日本原子力研究開発機構（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ（JAEA メンバー）

2008年2月6日

**第2回 水素化物の光電子分光実験に関する打ち合わせ**

会 場：広島大学（東広島市）  
※非金属系グループ、材料物性グループ  
2008年2月13日～14日

**第2回 AIST-LANL 水素貯蔵材料セミナー**

会 場：ロスアラモス国立研究所（米国ニューメキシコ州）  
※プロジェクト全体・ロスアラモス国立研究所

2008年2月26日

**第3回 日中水素貯蔵材料セミナー**

会 場：産業技術総合研究所臨海副都心センター（お台場）  
※プロジェクト全体

2008年2月27日

**第1回 国際水素貯蔵フォーラム**

会 場：東京国際交流館（お台場）  
※プロジェクト全体

2008年3月3日

**第2回 計算科学グループ会議**

会 場：産業技術総合研究所つくばセンター（つくば）  
※計算科学グループ、金属系グループ、PL

2008年3月4日

**第2回材料物性グループ会議**

会 場：Spring-8 萌光館（兵庫県佐用町）  
※材料物性グループ

2008年3月6日

**NEDO 玉生主査による研究進捗ヒアリング**

会 場：日本原子力研究開発機構 放射光物性研究棟（兵庫県佐用町）  
※材料物性グループ（町田 SL、青木シニアサイエンティストが対応）

平成 20 年度  
水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO☆STAR)  
活動記録

※=参加グループ名

2008 年 4 月 14 日

**第 3 回 水素化物の光電子分光実験に関する打ち合わせ**

会 場：高輝度光科学研究センター(SPring-8) (兵庫県佐用町)

※非金属系グループ、材料物性グループ

2008 年 5 月 12 日

**第 2 回非金属系グループ会議**

会 場：広島大学 (東広島市)

※非金属系グループ

2008 年 5 月 21 日

**第 4 回中性子グループ会議**

会 場：いばらき量子ビーム研究センター (茨城県東海村)

※中性子グループ

2008 年 5 月 26 日

**第 1 回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 推進助言委員会**

会 場：川崎日航ホテル (川崎)

※プロジェクト全体

2008 年 5 月 26 日

**第 4 回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会 場：新エネルギー・産業技術総合開発機構 (川崎)

※PL、SL

2008 年 6 月 23 日～26 日

**平成 19 年度研究成果報告シンポジウム**

会 場：明治大学アカデミーコモン (東京)

※プロジェクト全体

2008年7月10日

**第3回非金属系グループ会議**

会場：広島大学（東広島市）

※非金属系グループ

2008年7月18日

**NEDO 山本副理事長ご視察**

会場：日本原子力研究開発機構 放射光物性研究棟（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ

2008年7月24日

**第1回 計算科学グループつくばメンバー・ミーティング**

会場：物質・材料研究機構（つくば）

※計算科学グループ

2008年8月5日

**第5回中性子グループ会議**

会場：いばらき量子ビーム研究センター（茨城県東海村）

※中性子グループ

2008年8月28日

**第2回 計算科学グループつくばメンバー・ミーティング**

会場：産業技術総合研究所つくばセンター（つくば）

※計算科学グループ、中性子グループ

2008年9月8日～11日

**第3回 LANL-NEDO-AIST ワークショップ**

会場：シェラトン・サンディエゴ・ホテル&マリーナ（米国、サンディエゴ）

※プロジェクト全体・ロスアラモス国立研究所

2008年9月11日

**第5回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会場：シェラトン・サンディエゴ・ホテル&マリーナ（米国、サンディエゴ）

※PL、SL

2008年10月9日～10日

**第3回 計算科学グループ全体会議**

会場：ホテル松島大観荘（宮城県松島町）

※計算科学グループ

2008年10月16日

**金属系グループ（産総研）と材料物性グループ（原子力機構）との意見交換会、産総研設備見学**

会場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ、材料物性グループ

2008年10月17日

**第2回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業技術検討会議**

会場：上智大学（東京）

※プロジェクト全体

2008年10月17日

**第3回 材料物性グループ会議**

会場：上智大学（東京）

※材料物性グループ

2008年11月13日

**第1回 軟X線XAFS 実験に関する打ち合わせ**

会場：兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所（NewSUBARU）（兵庫県赤穂郡）

※非金属系グループ、材料物性グループ

2008年11月17日

**第1回 中性子散乱実験に関する打ち合わせ**

会場：日本原子力研究開発機構本部（茨城県東海村）

※非金属系グループ、中性子グループ

2008年12月15日

**第1回 ランタン重水素化物合成に関する打ち合わせ**

会場：広島大学 自然科学研究支援開発センター（東広島市）

※非金属系グループ、材料物性グループ

2009 年 1 月 9 日

**第 6 回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会 場：産業技術総合研究所 東京本部（東京）

※PL、SL

2009 年 1 月 21 日

**第 2 回 金属系グループ進捗ミーティング**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ

2009 年 2 月 2 日

**金属系グループと計算科学グループ（物材機構）との意見交換会、産総研設備見学**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ、計算科学グループ

2009 年 2 月 3 日～4 日

**第 6 回中性子グループ会議 中性子を用いた水素貯蔵材料の構造解析に関する検討会**

会 場：J-PARC 物質・生命科学研究所施設、いばらき量子ビーム研究センター（茨城県東海村）

※金属系グループ、中性子グループ、ロスアラモス国立研究所

2009 年 2 月 24 日

**水素貯蔵材料フォーラム 2009**

会 場：東京国際交流館（東京）

※プロジェクト全体

2009 年 2 月 25～27 日

**FC EXPO 2009**

会 場：東京ビッグサイト（東京）

※プロジェクト全体

2009 年 3 月 10 日

**金属系グループ（産総研）と計算科学グループ（物材機構）との意見交換会**

会 場：物質・材料研究機構（つくば）

※金属系グループ、計算科学グループ

2009 年 3 月 23 日

**第 4 回 材料物性グループ会議**

会 場：Sping-8 萌光館(兵庫県佐用町)

※材料物性グループ、金属系グループ

2009 年 3 月 26 日

**Seminar on Hydrogen Storage Materials (HYDRO☆STAR 講演会)**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター (つくば)

※プロジェクト全体



平成 21 年度  
水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO☆STAR)  
活動記録

※=参加グループ名

2009 年 4 月 10 日～12 日

**第 4 回 日中水素貯蔵材料セミナー**

会 場：(広州)

※プロジェクト全体

2009 年 4 月 17 日

**第 4 回非金属系グループ会議**

会 場：広島大学 (東広島市)

※非金属系グループ

2009 年 6 月 2 日

**中性子全散乱装置完成披露式典**

会 場：いばらき量子ビーム研究センター (茨城県東海村)

※高エネ研主催 (プロジェクト全体)

2009 年 6 月 2 日

**第 2 回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 推進助言委員会**

会 場：いばらき量子ビーム研究センター (茨城県東海村)

※プロジェクト全体

2009 年 6 月 22 日

**アルミハイドライド研究者会議**

会 場：産業技術総合研究所関西センター (大阪)

※プロジェクト内外の研究関係者

2009 年 6 月 30 日～7 月 3 日

**平成 20 年度研究成果報告シンポジウム**

会 場：東京国際交流館(お台場)

※プロジェクト全体

2009年7月3日

**Hydro☆Star 全体会議**

会場：産業技術総合研究所臨海副都心センター（お台場）

※プロジェクト全体

2009年7月8日

**水素貯蔵材料関連WG（並行事業）**

会場：佐賀大学（佐賀）

※PLオブザーバ参加

2009年7月10日

**第5回非金属系グループ会議**

会場：広島大学（東広島市）

※非金属系グループ

2009年7月23日～24日

**研究評価委員会/**

**「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」（中間評価）分科会**

会場：ホテル テラスザガーデン水戸（水戸）

※プロジェクト全体

2009年7月23日

**第7回中性子グループ会議**

会場：ホテル テラスザガーデン水戸

※中性子グループ

2009年9月9日～10日

**第1回 LANL-HU ワークショップ**

会場：ロスアラモス国立研究所（米国）

※非金属系グループ

2009年9月16日

**金属系グループ（産総研）と計算科学グループとの意見交換会**

会場：金属学会秋期大会会場

※金属系グループ、計算科学グループ

2009年10月6日

**金属系グループ（産総研）、中性子グループ（高エネ機構）と計算科学グループ（産総研）との意見交換会**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター第2（つくば）

※金属系グループ、中性子グループ、計算科学グループ

2009年10月19日

**金属系グループ（産総研）と材料物性グループ（原子力機構）との意見交換会、Spring-8  
設備見学および予備実験**

会 場：SPring-8（兵庫県佐用町）

※金属系グループ、材料物性グループ

2009年10月23日

**第6回非金属系グループ会議**

会 場：広島大学（東広島市）

※非金属系グループ

2009年11月10日

**第5回材料物性グループ会議**

会 場：SPring-8 萌光館（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ

2009年11月12日

**第2回 LANL-HU ワークショップ**

会 場：広島大学（東広島市）

※非金属系グループ

2009年12月4日

**第4回 LANL-NEDO-AIST ワークショップ**

**LANL-NEDO-AIST Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage  
Materials**

会 場：ボストン

※プロジェクト全体、ロスアラモス国立研究所

2009年12月11日

**第8回中性子グループ会議**

会 場：東北大学金属材料研究所（仙台）

※プロジェクト全体

2009年12月15日

**第2回アルミハイドライド研究者会議**

会 場：いばらき量子ビーム研究センター（茨城県東海村）

※中性子グループ

2010年1月5日～2月5日

**ロスアラモス研の研究員が産総研に滞在**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ

2010年1月12日

**豊田中研と産総研による今後の進め方に関する検討会**

TV会議

※金属系グループ

2010年1月14日～15日

**第4回 計算科学G会議**

会 場：ホテル松島大観荘（宮城県松島町）

※計算科学グループ

2010年1月22日～23日

**金属系グループ（産総研、ロスアラモス研）、中性子グループ（高エネ機構）との検討会、J-PARC 設備見学**

会 場：J-PARC（茨城県東海村）

※金属系グループ、中性子グループ

2010年1月23日～26日

**中性子実験**

会 場：J-PARC（茨城県東海村）

※金属系グループ、中性子グループ

2010年2月4日

**第9回中性子グループ会議**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス 1 号館  
※中性子グループ

2010 年 2 月 22 日～23 日

**全散乱ワークショップ (LANL-AIST-NEDO workshop)**

会 場：いばらき量子ビーム研究センター (茨城県東海村)  
※中性子グループ、金属系グループ

2010 年 2 月 24 日

**計算科学G代表者会議**

会 場：SPring-8 (兵庫県佐用町)  
※計算科学グループ、非金属系グループ

2010 年 2 月 25 日～26 日

**材料物性G・計算科学G研究打ち合わせ会議**

会 場：SPring-8 (兵庫県佐用町)  
※計算科学グループ、材料物性グループ

2010 年 2 月 25 日

**LANL-AIST/NEDO ワークショップ(水素貯蔵材料)**

**LANL-AIST-NEDO workshop on Neutron Total Scattering**

会 場：J-PARC(茨城県東海村)  
※プロジェクト全体、ロスアラモス国立研究所

2010 年 2 月 25 日

**第 5 回 JAEA 放射光科学研究シンポジウム**

**-Material Science on Metal Hydride-**

会 場：SPring-8(兵庫県佐用町)  
※材料物性グループ

2010 年 3 月 1 日

**第 2 回 国際水素貯蔵フォーラム**

会 場：東京国際交流館(お台場)  
※プロジェクト全体

2010 年 3 月 2 日

**第5回 日中水素貯蔵材料セミナー**

会 場：東京国際交流館(お台場)

※プロジェクト全体

2010年3月8日

**第3回 LANL-HU ワークショップ**

会 場：ロスアラモス国立研究所 (米国)

※非金属系グループ

2010年3月25日

**金属系グループ(産総研)と計算科学グループ(産総研)との意見交換会**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター第5(つくば)

※金属系グループ、計算科学グループ

2010年3月27日

**NEDO 水素貯蔵材料関連プロジェクト連携成果報告会**

会 場：つくば国際会議場(つくば)

※プロジェクト全体

平成 22 年度  
水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO☆STAR)  
活動記録

※=参加グループ名

2010 年 4 月 15 日

**第 10 回中性子グループ会議**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス 1 号館

※中性子グループ

2010 年 5 月 24 日

**金属系グループ (産総研) と材料物性グループ (原子力機構) との時分割 X 線回折実験  
に関する打ち合わせ**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター第 5 (つくば)

※金属系グループ、材料物性グループ

2010 年 6 月 17 日

**第 7 回非金属系グループ会議**

会 場：広島大学 (東広島市)

※非金属系グループ

2010 年 6 月 21 日

**豊田中研と産総研による研究の進捗報告および今後の進め方に関する検討会**

TV 会議

※金属系グループ

2010 年 7 月 8 日

**平成 21 年度 NEDO 成果報告シンポジウム**

会 場：東京国際交流館 (お台場)

※プロジェクト全体

2010 年 7 月 8 日

**第 7 回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会 場：東京国際交流館 (お台場)



※PL、SL

2010年7月9日

**金属系グループ(産総研)と材料物性グループ(原子力機構)とのPd-H系研究に関する  
打ち合わせ**

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター第5(つくば)

※金属系グループ、材料物性グループ、中性子グループ

2010年7月15日

**第11回中性子グループ会議**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス1号館

※中性子グループ

2010年8月11日～8月12日

**第5回 計算科学G全体会議**

会 場：松島センチュリーホテル(宮城県松島町)

※計算科学グループ

2010年8月17日

**第5回 LANL-AIST/NEDO ワークショップ(水素貯蔵材料)**

**"The 5th LANL-NEDO-AIST Workshop on Hydrogen Storage Materials"**

会 場：サンフランシスコ

※プロジェクト全体、NEDO

2010年8月30日

**第12回中性子グループ会議**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス1号館

※中性子グループ、材料物性グループ、金属系グループ

2010年9月3日

**金属系グループ、中性子グループと豊田中央研究所との中性子実験に関する検討**

会

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス1号館

※金属系グループ、中性子グループ

2010年9月3日

**第6回材料物性グループ会議**

会 場：Spring-8（兵庫県佐用町）

※材料物性グループ

2010年10月18日

**第8回非金属系グループ会議**

会 場：広島大学（東広島市）

※非金属系グループ

2010年10月25日

**第13回中性子グループ会議**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス1号館

※中性子グループ、材料物性グループ

2010年11月22日

**第8回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会 場：産業技術総合研究所東京本部(霞が関)

※PL、SL

2010年11月24日

**第14回中性子グループ会議（S型課題研究会）**

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス1号館

※中性子グループ、材料物性グループ、金属系グループ

2010年12月12日～12月13日

**第6回 材料物性G会議**

会 場：Spring-8(兵庫県佐用町)

※材料物性グループ、PL、NEDO

2010年12月12日～12月13日

**水素貯蔵・計算材料ワークショップ**

**Workshop on Computational Materials Science on Hydrogen Storage (WCMS-HS)**

会 場：東北大学金属材料研究所／ホテル松島大観荘（宮城県仙台市／松島町）

※計算科学グループ、東北大金研、一般参加者

2011年1月13日

#### 第4回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 技術検討会議

会 場：産業技術総合研究所 臨海副都心センター（お台場）

※プロジェクト全体

2011年1月14日

#### 金属系グループ（産総研）と材料物性グループ（原子力機構）との時分割 X 線回折実験 に関する打ち合わせ

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター第5（つくば）

※金属系グループ、材料物性グループ

2011年1月19日

#### 豊田中研と産総研による研究の進捗報告および今後の進め方に関する検討会

会 場：産業技術総合研究所 臨海副都心センター（台場）

※金属系グループ

2011年2月17日

#### NOVA データ解析打ち合わせ

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス1号館

※中性子グループ、金属系グループ

2011年2月23日～28日

#### ロスアラモス研研究員が産総研に滞在

会 場：産業技術総合研究所 つくばセンター（つくば）

※金属系グループ

2011年2月24日

#### 金属系グループ（産総研、ロスアラモス研）、中性子グループ（高エネ機構）との意見 交換、J-PARC の設備およびNOVA の見学

会 場：J-PARC（茨城県東海村）

※金属系グループ、中性子グループ

2011年3月1日

#### 水素貯蔵材料フォーラム 2011

会 場：東京国際交流館（お台場）

※プロジェクト全体

2011年3月1日

**第7回材料物性グループ会議**

会 場：日本原子力研究開発機構東京事務所(東京都千代田区)

※材料物性グループ

平成 23 年度  
水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (HYDRO☆STAR)  
活動記録

※=参加グループ名

2011 年 4 月 28 日

産総研とロスアラモス研による研究内容と今年度の進め方に関する打合せ

会 場：MRS Spring Meeting 会場(サンフランシスコ)

※金属系グループ

2011 年 5 月 13 日

金属系グループ(産総研)と材料物性グループ(原子力機構)との検討会

会 場：SPring-8(兵庫県佐用町)

※金属系グループ、材料物性グループ

2011 年 5 月 27 日

水素貯蔵材料先端基盤研究事業 検討会

会 場：NEDO 日比谷オフィス

※PL、SL、企業

2011 年 5 月 27 日

材料物性グループ(原子力機構)と計算科学グループ(物材機構)との研究打ち合わせ

会 場：物質・材料研究機構(つくば)

※材料物性グループ、計算科学グループ

2011 年 6 月 2 日

非金属系グループ研究討論会

会 場：北海道大学(札幌市)

※非金属系グループ

2011 年 6 月 30 日

第 15 回中性子グループ会議

会 場：高エネルギー加速器研究機構 東海キャンパス 1 号館

※中性子グループ、材料物性グループ、金属系グループ

2011年10月3日～10月4日

**平成22年度成果報告シンポジウム**

会場：東京国際交流館(お台場)

※プロジェクト全体

2011年11月7日

**第9回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 サブリーダー会議**

会場：(沖縄)

※PL、SL、NEDO 藤井主査

2011年12月6日

**豊田中央研究所と産総研による研究の進捗報告および今後の進め方に関する検討会**

会場：産業技術総合研究所 つくばセンター (つくば)

※金属系グループ

2011年12月7日

**金属系グループ(産総研)と中性子グループとの打合せ**

会場：産業技術総合研究所 つくばセンター (つくば)

※金属系グループ、中性子グループ

2011年12月12日～12月14日

**水素貯蔵物質・材料の研究討論会**

会場：北海道大学 工学研究院 材料化学棟 (札幌市)

※非金属系グループ、計算科学グループ

2012年1月26日

**水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO☆STAR)最終報告会**

会場：東京国際交流館(お台場)

※プロジェクト全体

2012年1月30日～1月31日

**Physics of Hydrogen in Materials**

会場：大阪大学産業科学研究所

※計算科学グループ、金属系グループ、非金属系グループ

特許・論文・発表・プレスリリース・受賞・その他リスト

特許【全8件】

平成20年度【3件】

※詳細は非公開情報

平成21年度【1件】

※詳細は非公開情報

平成22年度【1件】

※詳細は非公開情報

平成23年度【3件】

※詳細は非公開情報



論文・雑誌等掲載【全 260 件（重複除く）】 平成 19 年度【6 件（重複除く）】

（非金属系 G：北海道大学）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2007/10/15	Advanced Materials Research, vol. 26-28, 877-880, 2007	Development of Environmental Cell for Gas Reaction of Nano-size Particles	K. Okudera K. Hamada T. Suda N. Hashimoto S. Ohnuki

（非金属系 G：広島大学）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/2/1	学術論文 Thermochimica Acta, 468, 35 (2008)	Evaluation of enthalpy change due to hydrogen desorption for lithium amide/Imide system by differential scanning calorimetry	S. Isobe T. Ichikawa K. Tokoyoda N. Hanada H.Y. Leng Y. Kojima H. Fujii

（材料物性 G：日本原子力研究開発機構）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2007/12/31	誌上発表 水素エネルギーシステム Vol. 32, No.4 (2007), pp. 14-19.	放射光を利用した水素貯蔵材料研究の可能性と最近の研究成果	町田 晃彦 青木 勝敏

（計算 G：産業技術総合研究所）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/3/16	Advances in Computational Engineering and Sciences (Proceedings of ICCES'08), p.331-388 (2008)	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H. Onodera H. Ogawa N. Nishikawa

（計算 G：物質・材料研究機構）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/3/16	Advances in Computational Engineering and Sciences	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H. Onodera

	(Proceedings of ICCES'08), p.331-388 (2008)		H. Ogawa N. Nishikawa
--	--	--	--------------------------

(中性子G：高エネルギー加速器研究機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/2/1	結晶学会誌 2月号	高強度全散乱装置の概要と水素吸蔵材料研究	大友 季哉 鈴谷 賢太郎
2008/2	プラズマ・核融合学会誌 第84巻 第6号	パルス中性子を用いた構造解析の最前線	社本 真一 神山 崇 福永 俊晴 樹神 克明 大友 季哉 鈴谷 賢太郎

平成20年度【36件（重複除く）】

（金属系 G：産業技術総合研究所）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/2/1	誌上発表 NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A-ACCELERATORS SPECTROMETERS DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT	Distribution of Hydrogen in Metal Hydrides Studied by In situ Powder Neutron Diffraction	中村 優美子 中村 仁 岩瀬 謙二 秋葉 悦男

（非金属系 G：広島大学）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/9/1	学術論文 J. Appl. Phys., 104, 053511 (2008).	Characterization of hydrogen absorption/desorption states on lithium-carbon-hydrogen system by neutron diffraction	H. Miyaoka K. Itoh T. Fukunaga T. Ichikawa Y. Kojima H. Fuji
2008/8/1	学術論文 炭素, 46, 1628 (2008)	Hydrogenation properties of lithium intercalated graphite	W. Ishida H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2009/1/1	学術論文 JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 105, 023527 (2009)	Thermodynamic properties of lithium amide under hydrogen pressure determined by Raman spectroscopy	S. Hino N. Ogita M. Udagawa T. Ichikawa Y. Kojima
2008/6/1	学術論文 Phys. Rev. B 77, 235114/1-7 (2008)	Theoretical analysis of X-ray absorption spectra of Ti compounds used as catalysts in lithium amide/imide reactions	T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi
2008/12/1	学会誌 水素エネルギーシステム Vol.33, No.4, 49 (2008)	燃料電池自動車用水素貯蔵技術の現状と将来展望	小島 由継
2008/12/1	学会誌 水素エネルギーシステム Vol.33, No.4, 20 (2008)	アンモニアを利用した水素貯蔵・輸送	小島 由継 坪田 雅己 市川 貴之

2008/7/1	業界専門誌 工業材料 2008年7月号 Vol.56 No.7	マグネシウムの水素吸蔵・放出技術と応用性	市川 貴之 小島 由継
2009/3	学術論文 J. Phys.: Condens. Matter 21, 185501(2009)	Ab initio study on the electronic structure and vibration modes of alkali and alkaline-earth amides and alanates	T.Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi

(非金属系 G : 上智大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008	プロシーディング Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1042E, 1042-S03-11.	Hydrogen Degradation Property of Electrochemically Charged Aluminum	Hiroshi Suzuki Daisuke Kobayashi Kenichi Takai Yukito Hagihara

(材料物性 G : 日本原子力研究開発機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/7/31	誌上発表 Journal of Physics: Conference Series, Vol. 121 (2008), p. 042011.	Raman and Visible Absorption Study of ScH3 at high pressure	久米 徹二 大浦 裕之 竹市 知生 佐々木 重雄 清水 宏晏 大村 彩子 町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏 竹村 謙一
2008/10/1	誌上発表 波紋 (日本中性子科学会誌) Vol. 18, No. 4 (2008), pp. 214-219.	研究用原子炉 JRR-3 に設置の中性子粉末回折装置の現状と将来	深澤 裕 大山 研司
2008/10/17	誌上発表 Applied physics letters, Vol. 93, No. 15 (2008), p. 151918.	Formation and decomposition of AlH3 in the aluminum-hydrogen system	齋藤 寛之 町田 晃彦 片山 芳則 青木 勝敏
2009/2/20	誌上発表 高圧力の科学と技術 (日本高	水素貯蔵材料の高圧中性子散乱実験	町田 晃彦 大友 季哉

	圧力学会誌) Vol. 19, No. 1 (2009), pp. 24-30.		服部 高典 深澤 裕
2009/3/15	誌上発表 Journal of Surface Analysis, Vol. 15, No. 3 (2009), pp. 303-306.	Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy for Native Oxide Layer on Vanadium and VCrTa	寺岡 有殿 吉越 章隆 ハリーズ・ジェームズ
2009/3/4	誌上発表 Applied Surface Science, Vol. 255, No. 13-14 (2009), pp. 6710-6714.	Hydrogen desorption from a diamond-like carbon film by hyperthermal atomic oxygen exposures	K. Yokota M. Tagawa A. Kitamura K. Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka

(材料物性 G : 兵庫県立大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/9/12	誌上発表 Japanese Journal of Applied Physics, 47(9) 7464-7466.	Effects of annealing on material characteristics of diamond-like carbon film formed by focused-ion-beam chemical vapor deposition	神田 一浩 井垣 潤也 西窪 明彦 米谷 玲皇 鈴木 常生 新原 皓一 斎藤 秀俊 松井 真二
2008/10/30	誌上発表 Diamond and Related Materials, 18(2-3), 490-492.	Graphitization of thin films formed by focused-ion-beam chemical-vapor-deposition	神田 一浩 山田 倫子 岡田 真 井垣 潤也 米谷 玲皇 松井 真二
2009/3/20	Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 5 (2009), p.055505.	Photoemission Study of Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films as a Function of Annealing Temperature	Yuichi Haruyama Masahito Tagawa Kumiko Yokota Shinji Matsui

(材料物性 G : 神戸大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
-----	-----	------	----

2009/3/4	誌上発表 Applied Surface Science, Vol. 255, No. 13-14 (2009), pp. 6710-6714.	Hydrogen desorption from a diamond-like carbon film by hyperthermal atomic oxygen exposures	Kumiko Yokota Masahito Tagawa Akira Kitamura Koji Matsumoto Akitaka Yoshigoe Yuden Teraoka
2009/3/20	Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48, No. 5 (2009), p.055505.	Photoemission Study of Hydrogenated Amorphous Carbon Thin Films as a Function of Annealing Temperature	Yuichi Haruyama Masahito Tagawa Kumiko Yokota Shinji Matsui

(材料物性 G : 岐阜大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/7/31	誌上発表 Journal of Physics: Conference Series, vol. 121, 42011 (2008).	Raman and Visible Absorption Study of ScH3 at high pressure	T. Kume T. Takeich S. Sasaki H. Shimizu A. Ohmura A. Machida T. Watanuki K. Aoki K. Takemura

(材料物性 G : 東北大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/1/2	誌上発表 J. Am. Chem. Soc., <u>131</u> (2009) 894-895.	Halide-Stabilized LiBH4, a Room-Temperature Lithium Fast-Ion Conductor	H. Maekawa M. Matsuo H. Takamura M. Ando Y. Noda T. Karahashi S. Orimo

(計算 G : 産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2008/6/1	誌上発表 Proceedings of	Computer Simulation of	M.Katagiri

	Nanotechnology 2008, CDRom, 2008.	Hydrogen Storage Materials	H.Onodera H.Ogawa
2008/6	Clean Technology Conference Technical Proceedings, p.306-309 (2008)	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/8	Mater. Trans., Vol.49 No.9 p.1983-1986 (2008)	Parameter Physics on Hydrogen Storage by Classical Molecular Dynamics Method	H. Ogawa A. Tezuka H. Wang T. Ikeshoji M. Katagiri
2008/10	Proceedings of Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2008), p.559-562 (2008)	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2009/6	誌上発表 Int. J. Nanoscience, 8, 39-42(2009)	Molecular Dynamics Simulation on Hydrogen Storage in Metallic Nanoparticles	H. Ogawa A. Tezuka H. Wang T. Ikeshoji M. Katagiri
2009/8	誌上発表 Int. J. Nanoscience, 8, 49-52(2009)	First principles analysis on hydrogen hopping in LaNi <sub>5</sub>	A. Tezuka H. Wang H. Ogawa T. Ikeshoji
2009/8	誌上発表 Int. J. Nanoscience, 8, 345-349(2009)	Electronic and Crystal Structural Changes in bcc Type Hydrogen Storage Materials	Y. Tanaka M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2009/8	誌上発表 Int. J. Nanoscience 8, 409-413(2009)	Reconstruction of Pressure-Composition-Temperature Curves of RNi <sub>5</sub> (R = La, Pr, Nd, And Sm ) Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	T. Vasileios M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa

(計算G：物質・材料研究機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
-----	-----	------	----



2008/8/13	誌上発表 Materials Transactions, Vol.49, NO.9, 1983-1986 (2008)	Parameter Physics on Hydrogen Storage by Classical Molecular Dynamics Method	H.Ogawa A.Tezuka H.Wang T.Ikeshoji M.Katagiri
2008/6/1	誌上発表 Proceedings of Nanotechnology 2008, CDROM, 2008.	Computer Simulation of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/10/27	誌上発表 Proceedings of Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2008), CDROM, 2008.	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2009/8	誌上発表 Int. J. Nanoscience, 8, 345-349(2009)	Electronic and Crystal Structural Changes in bcc Type Hydrogen Storage Materials	Y. Tanaka M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2009/8	誌上発表 Int. J. Nanoscience 8, 409-413(2009)	Reconstruction of Pressure-Composition- Temperature Curves of RNi <sub>5</sub> (R = La, Pr, Nd, And Sm ) Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	T. Vasileios M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa

(計算G : 東北大学 金属材料研究所)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/8/6	J. Chem. Phys. <b>131</b> (2009) 114507	Theoretical Study of Phase Transitions in Kr and Ar Clathrate Hydrates from Structure II to Structure I under Pressure	O. Subbotin T. Adamova R. Belosludov H. Mizuseki Y. Kawazoe J. Kudoh P. M. Rodger V. Belosludov
2009/8/12	Phys. Status Solidi B <b>246</b> (2009) 2248-2256	Clustering of Functional Molecules on a Single-walled Carbon-nanotube Surface and its Effect on Hydrogen	K. Iyakutti V. J. Surya M. Rajarajeswari

		Storage	N. S. Venkataramanan Y. Kawazoe
2009/7/27	Carbon <b>47</b> (2009) 3306-3312	Geometrical Indications of Adsorbed Hydrogen Atoms on Graphite Producing Star and Ellipsoidal Like Features in Scanning Tunneling Microscopy Images: Ab Initio Study	M. Khazaei M. S. Bahramy A. Ranjbar H. Mizuseki Y. Kawazoe
2009/6/12	誌上发表 International Journal of Nanoscience, <b>8</b> (2009) 57-63	Thermodynamics and hydrogen storage ability of binary hydrogen + help gas clathrate hydrate	V.Belosludov O.Subbotin R.Belosludov H.Mizuseki Y.Kawazoe J.Kudoh
2009/7/29	NANO <b>4</b> (2009) 253-263	Hydrogen Storage on Nanofullerene Cages	N.S. Venkataramanan H. Mizuseki Y. Kawazoe
2009/9/12	J. Appl. Phys. <b>106</b> (2009) 094303	Chemical Engineering of Prehydrogenated C and BN-sheets by Li: Application in Hydrogen Storage	M. Khazaei M. S. Bahramy N.S. Venkataramanan H. Mizuseki Y. Kawazoe
2009/12/29	J. Chem. Phys. <b>131</b> (2009) 244510	Accurate Description of Phase Diagram of Clathrate Hydrates at the Molecular Level	R. Belosludov O. Subbotin H. Mizuseki Y. Kawazoe V. Belosludov

(中性子G : 高エネルギー加速器研究機構)

	掲載誌	タイトル	著者
2009/2/1	高圧の科学と技術 第19巻 第1号 (2009)	水素貯蔵材料の高圧中性子 散乱実験	町田 晃彦 大友 季哉 服部 高典 深沢 裕
2009/3/1	日本結晶学会誌 第51巻第1号 (2009)	J-PARC 中性子全散乱装置に よるナノ構造材料探査	大友 季哉

平成21年度【60件（重複除く）】

（金属系G：産業技術総合研究所）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/4/	Nanotechnology, 20(2009)204015. 誌上発表	The nanostructure and hydrogenation reaction of Mg50Co50 BCC alloy prepared by ball-milling	松田 潤子 Shao Huaiyu 中村 優美子 秋葉 悦男
2009/4/	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 477(2009)205. 誌上発表	Behavior of vacancy formation and recovery during hydrogenation cycles in LaNi <sub>4.93</sub> Sn <sub>0.27</sub>	榑 浩司 伊達 亮介 水野 正隆 荒木 秀樹 中村 優美子 白井 泰治 Robert C. Bowman 秋葉 悦男
2009/4/	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 113(2009)5853, 誌上発表	Structural Study of La <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub> Hydride by In situ X-ray and Neutron Powder Diffraction	中村 仁 岩瀬 謙二 早川 博 中村 優美子 秋葉 悦男
2009	日本伝熱学会, 48(2009)20. 誌上発表	水素の貯蔵輸送と水素貯蔵材料	秋葉 悦男
2009/9/	工業材料, 57(2009)41.	普及の鍵を握る水素貯蔵材料の動向	秋葉 悦男
2009/11/	JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION Vol. 16(2009) pp. 723-729	Development of an energy-domain 57Fe-Mössbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure studies with a diamond anvil cell	三井 隆也 平尾 直久 大石 泰生 増田 亮 中村 優美子 榑 浩利 榑 浩司 瀬戸 誠
2009/9/12	Journal of Synchrotron Radiation Vol.16 (2009) pp.723-729	Development of an energy domain synchrotron radiation 57Fe-Mössbauer spectrometer and its application to ultrahigh-pressure	T. Mitsui N. Hirao Y. Ohishi R. Masuda

		study with a diamond anvil cell	Y. Nakamura H. Enoki K. Sakakie M. Seto
2009/12/	化学工業, 60(2009)904.	水素貯蔵技術開発と水素貯蔵材料研究の現状と展望	秋葉 悦男
2010/1/	ペトロテック, 30(2010)58.	中性子回折法を用いた構造解析	中村 優美子

(非金属系 G : 広島大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/4	学術論文 Nanotechnology <b>20</b> , 204021 (2009)	Reaction process of hydrogen absorption and desorption on nano-composite of hydrogenated graphite and lithium hydride	H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2009/5	学術論文 J. Phys. Chem. C. <b>113</b> , 5409 (2009)	An Electron Spin Resonance Investigation of Hydrogen Absorption in Ball-milled Graphite	C. Smith H. Miyaoka T. Ichikawa M. Jones J. Harmer W. Ishida P. Edwards Y. Kojima
2009/	学術論文 Journal of Materials Research, <b>24</b> , 2185(2009)	Molecular Hydrogen Carrier with Activated Nano-Hydride and Ammonia,	Y. Kojima K. Tange S. Hino S. Isobe M. Tsubota K. Nakamura M. Nakatake H. Miyaoka H. Yamamoto T. Ichikawa
2009/6/	学術論文 Journal of Applied Physics, <b>105</b> , 023527 (2009)	Thermodynamic Properties of Lithium Amide under Hydrogen Pressure determined by Raman Spectroscopy	S. Hino N. Ogita M. Udagawa T. Ichikawa Y. Kojima

2009/6/	学術論文 The Journal of Physical Chemistry C, <b>113</b> , 13450 (2009)	X-ray Absorption Spectroscopic Study on Valence State and Local Atomic Structure of Transition Metal Oxides Doped in MgH <sub>2</sub>	N. Hanada, T. Ichikawa S. Isobe T. Nakagawa K. Tokoyoda T. Honma H. Fujii Y. Kojima
2009/10/	学術論文 International Journal of Hydrogen Energy, <b>34</b> , 9760 (2009)	Recyclable Hydrogen Storage System Composed of Ammonia and Alkali Metal Hydride	H. Yamamoto H. Miyaoka S. Hino H. Nakanishi T. Ichikawa Y. Kojima
2010/1/	学術論文 Journal of Chemical Thermodynamics, <b>42</b> , 140 (2010)	Thermodynamic Properties of Metal Amides Determined by Ammonia Pressure-Composition Isotherms	S. Hino T. Ichikawa Y. Kojima
2010/1/	学術論文 Journal of Molecular Structure THEOCHEM <b>944</b> , 137-145 (2010)	H <sub>2</sub> desorption from LiH cluster and NH <sub>3</sub> molecule studied by ab initio molecular dynamics simulation	A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
2010/1/	学術論文 International Journal of Hydrogen Energy <b>35</b> , 2058-2062 (2010)	Reaction between Magnesium Ammine Complex Compound and Lithium Hydride	M. Tsubota S. Hino H. Fujii C. Oomatsu M. Yamane T. Ichikawa Y. Kojima

(非金属系 G : 北海道大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009	Proceedings for MRS Fall Meeting, 1216-W03-34, 2009	In-site TEM observation for reaction of LiH and NaH with NH <sub>3</sub> by means of environmental cell	Hirasawa S. Isobe Y. Wang H. Yamamoto

			H. Miyaoka N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikawa Y. Kojima
2009	Proceedings for MRS Fall Meeting, 2009	In-situ TEM observation for reaction mechanism in MgH <sub>2</sub> hydrogen storage material,	A. Ono S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/3	学術論文 日本金属学会誌 第74巻第3号 pp205-208.	In-situ TEM observation for reaction mechanism in MgH <sub>2</sub> hydrogen storage material	A. Ono S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki

(非金属系 G : 上智大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/6/	学術論文 The Journal of Physical Chemistry C, <b>113</b> , 13450 (2009)	X-ray Absorption Spectroscopic Study on Valence State and Local Atomic Structure of Transition Metal Oxides Doped in MgH <sub>2</sub>	N. Hanada, T. Ichikawa S. Isobe T. Nakagawa K. Tokoyoda T. Honma H. Fujii Y. Kojima
2010/2	学術論文 日本金属学会誌 第74巻第2号 pp65-71.	電解チャージにより水素吸蔵した純アルミニウムにおける水素存在状態と引張特性に与える水素の影響	鈴木 啓史 小林 大輔 花田 信子 高井 健一 萩原 行人
2010	学術論文 Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Volume 1216, 1216-W08-24, (2010).	Electrochemical charge for the formation of metal hydrides from LiH+M(M=Mg, Al)	N. Hanada A. Kamura H. Suzuki K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima

(材料物性 G : 日本原子力研究開発機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/4/17	Applied physics letters, Vol. 94, No. 15 (2009), p.151915.	Hydrogenation of passivated aluminum with hydrogen fluid	H. Saitoh A. Machida Y.Katayama K. Aoki
2009/5/29	Applied Physics Express, Vol. 2, No. 6 (2009), p.066022.	Atomic Layer Fluorination of Highly Oriented Pyrolytic Graphite using Hyperthermal Atomic Fluorine Beam	M.Tagawa K.Yokota K.Maeda A.Yoshigoe Y.Teraoka
2009/6/2	Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, Vol.7 (2009) pp. Pc 37-Pc 42.	Si-doping for the protection of hydrogenated diamond-like carbon films in a simulated atomic oxygen environment in low earth orbit	K. Yokota M. Tagawa A. Kitamura K.Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka J. Fontaine M. Belin
2009/7/	SPring-8 Research Frontiers 2008, pp.62-63	In situ X-ray diffraction measurement on the hydrogenation and dehydrogenation of aluminum at high pressure and temperature	H. Saitoh K. Aoki
2009/9/12	Journal of Synchrotron Radiation Vol.16 (2009) pp.723-729	Development of an energy domain synchrotron radiation $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectrometer and its application to ultrahigh-pressure study with a diamond anvil cell	T. Mitsui N. Hirao Y. Ohishi R. Masuda Y. Nakamura H. Enoki K. Sakakie M. Seto
2009/10/1	未来を拓く原子力 原 子力機構の研究開発成 果 2009, p.47	水素エネルギー社会実現へ向けた 材料開発へ指針	齋藤寛之
2009/10/1	JAEA R&D Review 2009, p.47	Toward a Hydrogen Utilizin Society	H. Saitoh
2009/11/10	J. Phys: Conference	Effect of hydrogenation on the	N. Ishimatsu



	Series 190, 012070 (2009)	electronic state of metallic La hydrides probed by X-ray absorption spectroscopy at the La L-edges	R. Sasada H. Maruyama T. Ichikawa H. Miyaoka T. Kimura M. Tsubota Y. Kojima T. Tsumuraya T. Oguchi N. Kawamura A. Machida
2009/12/12	Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII (PFAM-XVIII) proceedings volume	Hydrogenation and dehydrogenation of passivated aluminum under high pressure	H. Saitoh A. Machida Y. Sakurai Y. Katayama K. Aoki
2010/2/19	Journal of Alloys and Compounds, 496 (2010) L24.	Formation and crystal growth process of AlH <sub>3</sub> in Al-H system	齋藤寛之 岡島由佳 米田安宏 町田晃彦 川名大地 綿貫徹 片山芳則 青木勝敏
2010/3/23	Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012024.	For high-pressure experiments using total scattering spectrometer NOVA at J-PARC	T. Hattori Y. Katayama A. Machida T. Otomo K. Suzuya
2010/3/23	Journal of Physics: Conference Series, 215 (2010) 012080.	Structure of liquid iron hydrogen alloy under high pressure	Y. Katayama H. Saitoh Y. Yomogida K. Aoki
2010/3/23	Journal of Physics: Conference Series 215 (2010) 012127.	In situ X-ray diffraction measurement of the hydrogenation and dehydrogenation of aluminum and characterization of the recovered AlH <sub>3</sub>	齋藤寛之 櫻井陽子 町田晃彦 片山芳則

			青木勝敏
2010/3/	高圧ガス Vol. 47、No. 3, (2010) pp.28-29.	水素貯蔵材料として期待されるアルミニウム水素化物の新合成法	齋藤寛之

(材料物性 G : 神戸大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/5/29	Applied Physics Express, Vol. 2, No. 6 (2009), p.066022.	Atomic Layer Fluorination of Highly Oriented Pyrolytic Graphite using Hyperthermal Atomic Fluorine Beam	M.Tagawa K.Yokota K.Maeda A.Yoshigoe Y.Teraoka
2009/6/2	Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Space Technology Japan, Vol.7 (2009) pp. Pc 37-Pc 42.	Si-doping for the protection of hydrogenated diamond-like carbon films in a simulated atomic oxygen environment in low earth orbit	K. Yokota M. Tagawa A. Kitamura K.Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka J. Fontaine M. Belin

(材料物性 G : 高輝度光科学研究センター)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/9/12	Journal of Synchrotron Radiation Vol.16 (2009) pp.723-729	Development of an energy domain synchrotron radiation $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer spectrometer and its application to ultrahigh-pressure study with a diamond anvil cell	T. Mitsui N. Hirao Y. Ohishi R. Masuda Y. Nakamura H. Enoki K. Sakakie M. Seto
投稿中	学術誌上发表	High-pressure synthesis and characterization of new platinum hydride	N. Hirao H. Fujihisa Y. Ohishi H. Orita K. Takemura T. Kikegawa

(材料物性 G : 広島大学理学研究科)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/11/10	J. Phys: Conference Series <b>190</b> , 012070 (2009)	Effect of hydrogenation on the electronic state of metallic La hydrides probed by X-ray absorption spectroscopy at the La L-edges	N. Ishimatsu R. Sasada H. Maruyama T. Ichikawa H. Miyaoka T. Kimura M. Tsubota Y. Kojima T. Tsumuraya T. Oguchi N. Kawamura A. Machida

(材料物性 G : 東北大学 大学院工学研究科)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/4/10	Appl. Phys. Lett. <b>94</b> , 141912 (2009)	Experimental and computational studies on structural transitions in the LiBH <sub>4</sub> - LiI pseudobinary system.	H. Oguchi M. Matsuo J. S. Hummelshøj T. Vegge J. K. Nørskov T. Sato Y. Miura H. Takamura H. Maekawa S. Orimo
2009/10/26	J. Am. Chem. Soc., <b>131</b> , 16389-16391 (2009)	Complex hydrides with (BH <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> and (NH <sub>2</sub> ) <sup>-</sup> anions as new lithium fast-ion conductors.	M. Matsuo A. Remhof P. Martelli R. Caputo M. Ernst Y. Miura T. Sato H. Oguchi H. Maekawa H. Takamura

			A. Borgschulte A. Züttel S. Orimo
2009/12/14	解説記事 次世代型二次電池材料の開発、 監修 金村聖志、シーエムシー 出版、53-66 (2009)	「固体水素化物電解質」	前川英己
2010/3/31	Solid State Ionics, <b>192</b> , 118-121	Lithium ion conduction in lithium borohydrides under high pressure.	H. Takamura Y. Kuronuma H. Maekawa M. Matsuo S. Orimo

(計算科学G：産業技術総合研究所)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/10	International Journal of Nanoscience, 8(1-2), 39-42 (2009).	Molecular Dynamics Simulation on Hydrogen Storage in Metallic Nanoparticles	Hiroshi Ogawa Akinori Tezuka Hao Wang Tamio Ikeshoji Masahiko Katagiri
2009/10	International Journal of Nanoscience (8 (4-5), pp. 345-349)	Electronic and Crystal Structural Changes in BCC Type Hydrogen Storage Materials	Yoshinori Tanaka Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2009/10	International Journal of Nanoscience (8 (4-5), pp. 409-413)	Reconstruction of Pressure-Composition-Temperature Curves of RNi <sub>5</sub> (R = La, Pr, Nd, and Sm) Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2010/1	Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1216E W08-30 (2010)	First-Principles study on Hydrogen atom hopping in NaAlH <sub>4</sub>	Hao Wang Akinori Tezuka Hiroshi Ogawa Tamio Ikeshoji
2010/1	Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1216 (2010) W03-02	Atomistic Simulation on Hydrogen Storage in Metallic Nanoparticles	Hiroshi Ogawa Masahiko Katagiri
2010/1	Materials Research Society Symposium Proceedings,	First-Principles Calculations of Phonon and Thermodynamic	Shigeki Saito Masahiko Katagiri

	Vol. 1216E W03-01 (2010)	Properties of Hydrogen Storage a-LaNi <sub>5</sub> -H	Vasileios Tserolas Jun Nakamura Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2010/1	Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1216E W08-05 (2010)	A Molecular-Dynamics Study on Metal-Immersed Hydrogen Fluids	Yasushi Takeuchi Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2010/2	Transactions of MRS-J, 35(2), 221-226(2010)	Thermodynamical Modeling of P-C Isotherms for Metal Hydride Materials	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2010/4	J. Phys. Cond. Matter, 22, 205503 (2010)	First-principles study on hydrogen vacancy in sodium alanate with Ti substitution	Hao Wang Akinori Tezuka Hiroshi Ogawa Tamio Ikeshoji
2010/4	Phys. Rev. B, 81, 134304 (2010)	Potential energy surface and hopping path for hydrogen in LaNi <sub>5</sub>	Akinori Teduka Hao Wang Hiroshi Ogawa Tamio Ikeshoji
2010/5	Phys. Rev. B, 81, 184302 (2010)	Quantum state of hydrogen in LaNi <sub>5</sub>	Tomoaki Kaneko Akinori Teduka Hiroshi Ogawa Tamio Ikeshoji

(計算科学G：物質・材料研究機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/10	International Journal of Nanoscience, 8(1-2), 39-42 (2009).	Molecular Dynamics Simulation on Hydrogen Storage in Metallic Nanoparticles	Hiroshi Ogawa Akinori Tezuka Hao Wang Tamio Ikeshoji Masahiko Katagiri
2009/10	International Journal of Nanoscience (8 (4-5), pp. 345-349)	Electronic and Crystal Structural Changes in BCC Type Hydrogen Storage Materials	Yoshinori Tanaka Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa

2009/10	International Journal of Nanoscience (8 (4-5), pp. 409-413)	Reconstruction of Pressure-Composition-Temperature Curves of RNi <sub>5</sub> (R = La, Pr, Nd, and Sm) Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2009/11	Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1216 (2010) W03-01	First-Principles Calculations of Phonon and Thermodynamic Properties of Hydrogen Storage a-LaNi <sub>5</sub> -H	Shigeki Saito Masahiko Katagiri Vasileios Tserolas Jun Nakamura Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2009/12	Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1216 (2010) W03-02	Atomistic Simulation on Hydrogen Storage in Metallic Nanoparticles	Hiroshi Ogawa Masahiko Katagiri
2010/1	Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 1216E W08-05 (2010)	A Molecular-Dynamics Study on Metal-Immersed Hydrogen Fluids	Yasushi Takeuchi Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa
2010/2	Transactions of MRS-Japan(35(2), 221-226)	Thermodynamical Modeling of P-C Isotherms for Metal Hydride Materials	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri Hidehiro Onodera Hiroshi Ogawa

(計算科学G：東北大学金属材料研究所)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/5/1	"Handbook of Nanophysics" (7 volumes, 350 chapters) Taylor&Francis Publisher (CRC press)	Theories for Nanomaterials to Realize a Sustainable Future	R. V. Belosludov N. S. Venkataramanan H. Mizuseki O. S. Subbotin R. Sahara V. R. Belosludov Y. Kawazoe
2010/3/9	J. Phys. Chem. A, 114 (2010) 5049-5057	Titanium-Doped Nickel Clusters TiN <sub>n</sub> (n = 1 - 12): Geometry, Electronic, Magnetic and Hydrogen Adsorption Properties	N. S. Venkataramanan R. Sahara H. Mizuseki Y. Kawazoe
2010/1/12	Comput. Mater. Sci., 49	Theoretical Investigation of	G. Chen

	(2010) S378-S382	Hydrogen Storage Ability of a Carbon Nanohorn	Q. Peng H. Mizuseki Y. Kawazoe
2010/2/13	Comput. Mater. Sci., 49 (2010) S263-S267	Quantum Chemical Studies on the Alkali Atom Doped Calix[4]arene as Hydrogen Storage Material	N. S. Venkataramanan R. Sahara H. Mizuseki Y. Kawazoe
2010/3/16	Comput. Mater. Sci., 49 (2010) S187-S193	Thermodynamic Phase Behavior of Binary Clathrate Hydrates: Computational Prediction	V. R. Belosludov O. S. Subbotin R.V. Belosludov H. Mizuseki Y. Kawazoe

(中性子 G : 高エネルギー加速器研究機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2009/12/	日本中性子科学会誌「波紋」 12月号 第19巻第3号 2009 技術ノート	GEM を用いた二次元中性子 検出器の開発	大下英敏 宇野彰二
2010/1/	日本中性子科学会誌「波紋」 1月号 第20巻第1号	高強度全散乱装置 NOVA	鈴木賢太郎
2010/3/	投稿論文 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A	Development of a neutron detector with a GEM	大下英敏 宇野彰二 大友季哉 小池貴久 佐藤節夫 村上武 関本美知子 内田智久



平成22年度【86件（重複除く）】

（金属系 G：産業技術総合研究所）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/3/15	環境エネルギー産業情報	インタビュー「高性能、低コストの水素貯蔵材料を開発」	秋葉 悦男
2010/4/1	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 114(2010)6869.	Reversible vacancy formation and recovery during dehydrogenation-hydrogenation cycling of Ti-doped NaAlH <sub>4</sub>	榊 浩司 中村 優美子 Meredith T. KUBA Craig M. JENSEN 秋葉 悦男
2010/6/1	水素エネルギーシステム, 35(2010)57.	HYDRO-STAR（水素貯蔵材料先端基盤研究事業）の進捗状況	秋葉 悦男
2010/10/1	INORGANIC CHEMISTRY, 49(2010)8763.	Phase transformation and crystal structure of La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>x</sub> studied by in situ X-ray diffraction	岩瀬謙二 榊 浩司 中村 優美子 秋葉 悦男
2010/10/1	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 507(2010)399.	Effect of substitutional Mo on diffusion and site occupation of hydrogen in the BCT monohydride phase of V-H system studied by <sup>1</sup> H NMR	浅野 耕太 林 繁信 中村 優美子 秋葉 悦男
2010/10/1	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 507(2010)502.	Controlled shape of magnesium hydride synthesized by chemical vapor deposition	松本 愛子 秋山 友宏 中村 優美子 秋葉 悦男
2011/2/1	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 509(2011)1841.	Hydrogenation properties of Ti-V-Mn alloys with a BCC structure containing high and low oxygen concentrations	中村 優美子 中村 仁 榊 浩司 浅野 耕太 秋葉 悦男
2011/3/1	MATERIALS TRANSACTIONS, 52(2011)481.	Decomposition of Magnesium Hydride Fiber Observed Using TEM and In-Situ AFM	松本 愛子 松田 潤子 中村 優美子 秋葉 悦男
2011/3/1	Journal of Alloys and Compounds,	Microstructure of Ti-V-Mn BCC alloys before and after	松田潤子 中村優美子

	509(2011)4352.	hydrogen absorption-desorption	秋葉悦男
2011/3/1	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 115(2011)7723.	"Local structural evolution of mechanically alloyed Mg50Co50 from the atomic pair distribution function analysis	Hyunjeong Kim Jin Nakamura Huaiyu Shao Yumiko Nakamura Etsuo Akiba Karena Chapman Peter Chupas Thomas Proffen

(非金属系 G : 広島大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/4/	学術論文 Journal of Physical Chemistry C 114, 8668 (2010)	Hydrogen Desorption Reaction between Hydrogen-Containing Functional Groups and Lithium Hydride	H. Miyaoka T. Ichikawa H. Fujii Y. Kojima
2010/	Materials Science Forum, 654-656, 2855 (2010), proceedings	Hydrogen Exchange Effect in MgH <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> System	L. Zeng H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/	Materials Science Forum, 654-656, 2815 (2010), proceedings	Thermodynamic Characterization on Hydrogen Absorption and Desorption Reactions of Lithium-Silicon Alloy	K. Doi S. Hino H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/	Materials Science Forum, 654-656, 2935 (2010), proceedings	Research and Development of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima
2010/	Renewable energy 2010 proceedings, P-Hf-25, (2010).	Electrochemical hydrogen charge for light hydrogen storage materials	N. Hanada R. Hanawa A. Kamura H. Suzuki K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima
2010/4/	学術論文 Chemical	Catalytic effect of ATiO <sub>3</sub> (A=Sr, Ba)	B. Paik

	Communications 46, 3982-3984, (2010)	on ammonia decomposition during mechanical milling	M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/	学術論文 The Journal of Physical Chemistry C, 114, 13132, (2010)	Superior Hydrogen Exchange Effect in MgH <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> System	L. Zeng H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/	"学術論文 Journal of Alloys and Compounds 506, 297-301 (2010)	Structural and thermal gas desorption properties of metal aluminum amides	T. Ono K. Shimoda M. Tsubota S. Hino K. Kojima T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/	学術論文 The Journal of Physical Chemistry C, 114, 14662-14664 (2010)	Activation of Ammonia Borane Hybridized with Alkaline-Metal Hydrides: A Low-Temperature and High-Purity Hydrogen Generation Material	Y. Zhang K. Shimoda T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/	学術論文 Journal of Alloys and Compounds 507, 547-550 (2010)	Anomalous Hydrogen Absorption on Non-Stoichiometric Iron-Carbon Compound	H. Miyaoka T. Ichikawa T. Fujii W. Ishida S. Isobe H. Fujii Y. Kojima
2010/9/	学術論文 International Journal of Hydrogen Energy 35, 12405-12409 (2010)	Thermal Decomposition of Alkaline-Earth Metal Hydride and Ammonia Borane Composites	Y. Zhang K. Shimoda H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/	学術論文 Journal of Power Sources 196, 504-507 (2011)	Hydrogen Storage Properties of Lithium Silicon Alloy Synthesized by Mechanical Alloying	K. Doi S. Hino H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/	学術論文 Journal of	A Synthesis and characterization of	H. Miyaoka

	Alloys and Compounds 509, 719-723 (2011)	lithium-carbon compounds for hydrogen storage	W. Ishida T. Ichikawa Y. Kojima
2010/10/	学術論文 Journal of Alloys and Compounds 509S, S584-S587 (2011)	Electrochemical charge and discharge properties for the formation of magnesium and aluminum hydrides	N. Hanada A. Kamura H. Suzuki K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima
2011/1/	学術論文 Journal of Materials Chemistry 21, 2609-2615 (2011)	Solid State NMR Study on Thermal Decomposition Pathway of Sodium Amidoborane $\text{NaNH}_2\text{BH}_3$	K. Shimoda Y. Zhang T. Ichikawa H. Miyaoka Y. Kojima
2011/2/	学術論文 Chinese Journal of Physics 49, 294-300 (2011)	Raman scattering of hydrogen storage material $\text{LiNH}_2$	A. Michigoe T. Hasegawa N. Ogita M. Udagawa M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima S. Isobe
2010/12/	学術論文 The Journal of Physical Chemistry C 115 589-593 (2011)	Catalytic effect of Ti-Li-N compounds in the Li-N-H system on hydrogen desorption properties	Y.-L. Teng T. Ichikawa Y. Kojima
2011/3/	学術論文 Journal of Chemical Physics 134, 124515 (2011)	Ab initio study on the hydrogen desorption from $\text{MH}_2\text{-NH}_3$ (M = Li, Na, K) hydrogen storage systems	A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
2010/11/	学術論文 Journal of Alloys and Compounds 509S, S891-S894 (2011)	Liquid ammonia electrolysis by platinum electrodes	B.-X. Dong T. Ichikawa N. Hanada S. Hino Y. Kojima
2011/3/	学術論文 セラミッ	$\text{NH}_3$ を用いた水素貯蔵・輸送	小島由継

	クス第46巻3月号		市川貴之
2011/3/	学術論文 セラミックス第46巻3月号	アンモニアボランを用いた水素貯蔵	宮岡裕樹 小島由継

(非金属系 G : 北海道大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/4/	学術論文 Materials Transaction, Vol.51, No.5 (2010) pp.1016-1019.	In-situ High-resolution TEM Observation for Decomposition of NaAlH <sub>4</sub>	H. Yao H. Kawasaki S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/6/2	学術論文 Applied Physics Letters 96, 223109(2010)	Study on reaction mechanism of dehydrogenation of magnesium hydride by in situ transmission electron microscopy	S. Isobe A. Ono H. Yao Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/6/8	学術論文 International Journal of Hydrogen Energy, 35(2010)7563-7567	Study on Decomposition Process of NaAlH <sub>4</sub> by In-situ TEM	S. Isobe H. Yao Y. Wang H. Kawasaki N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/6/	Materials Science Forum Vols. 654-656 (2010) pp. 2867-2870, proceedings	In-Situ TEM Observation for Dehydrogenation Mechanism in MgH <sub>2</sub> with Catalyst	E. Morita A. Ono S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/3/	学術論文 International Journal of Hydrogen Energy 36, 7909-7913 (2011)	Variable Temperature Neutron Diffraction Studies of Single Crystals of LiND <sub>2</sub>	S. Isobe S. Ohnuki W.I.F. David M. Gutmann M.O. Jones P.P. Edwards T. Ichikawa

			Y. Kojima
--	--	--	-----------

(非金属系 G : 上智大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/	Renewable energy 2010 proceedings, P-Hf-25, (2010).	Electrochemical hydrogen charge for light hydrogen storage materials	N. Hanada R. Hanawa A. Kamura H. Suzuki K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima
2010/11/	学術論文 Chemical Communications, 46 (2010), 3982-3984.	Hydrogen generation by elecrolysis of liquid ammonia	N. Hanada S. Hino T. Ichikawa H. Suzuki K. Takai Y. Kojima
2010/10/	学術論文 Journal of Alloys and Compounds 509S, S584-S587 (2011)	Electrochemical charge and discharge properties for the formation of magnesium and aluminum hydrides	N. Hanada A. Kamura H. Suzuki K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima
2010/12/	学術論文 Journal of Alloys and Compounds 509S, S759-S762 (2011)	Effects of deformation on hydrogen absorption and desorption properties of titanium	H. Suzuki H Taniguchi N. Hanada K. Takai Y. Hagihara

(材料物性 G : 日本原子力研究開発機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/4/23	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1262 (2010) W06-03.	Electronic Structure of La(Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub>	N. Kamakura T. Okane Y. Takeda S. -i. Fujimori Y. Saitoh H. Yamagami

			A. Fujimori A. Fujita S. Fujieda K. Fukamichi
2010/5/1	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1262 (2010) W06-09.	Ultrahigh-pressure study on the magnetic state of iron hydride using an energy domain synchrotron radiation $^{57}\text{Fe}$ Mössbauer spectrometer	三井隆也 平尾 直久
2010/5/6	Materials Research Society Symposium Proceedings, 1262, W06-10 (6 pages) (2010)	Real-time and direct observation of hydrogen absorption dynamics for Pd nanoparticles	D. Matsumura Y. Okajima Y. Nishihata J. Mizuki
2010/5/20	高圧力の科学と技術, 20 (2010) 166	$\text{AlH}_3$ の実用水素貯蔵材料利用を目指した高圧研究	齋藤 寛之
2010/8/30	サイエンス&テクノロジー 一 水素製造・吸蔵・貯蔵材料と安全化	アルミニウム水素化物による水素貯蔵	池田一貴 折茂 慎一 齋藤寛之 町田晃彦 片山芳則 青木勝敏
2010/9/20	Journal of Applied Physics 108 (2010) 063516.	Hydrogen permeation pathway for the hydrogenation reaction of aluminum	齋藤寛之 町田晃彦 片山芳則 青木勝敏
2010/10/1	電気学会論文誌 C, 130(10), 1723-1729	TiAl 表面酸化のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光研究	橋之口道宏 角本雄一 戸出真由美 J. R. Harries 岡田美智雄 寺岡有殿 笠井俊夫
2010/10/1	電気学会論文誌 C, 130(10), 1819-1820	放射光光電子分光による重水素イオン注入 V25Cr40Ti35 表面の熱変性分析	戸出真由美 J. R. Harries 寺岡有殿 角本雄一 井上敬介



			吉越章隆
2010/10/20	High Pressure Research vol.31, pp.64-47	Structural and electrical transport properties of FeHx under high pressures and low temperatures	T. Matsuoka N. Hirao Y. Ohishi K. Shimizu A. Machida K. Aoki
2010/11/3	Journal of Alloys and Compounds, 509S, S849-S852 (2011)	Fast and real-time observation of hydrogen absorption kinetics for palladium nanoparticles	D. Matsumura Y. Okajima Y. Nishihata J. Mizuki
2010/12/1	Materials Transactions, 52, 602-604 (2011)	Hydrogenation of Al <sub>3</sub> Ti at High Pressure and High Temperature	齋藤 寛之 町田 晃彦 片山 芳則 青木 勝敏
2010/12/6	Appl. Surf. Sci., 257, 4257-4263	Oxidation of TiNi surface with hyperthermal oxygen molecular beams	M. Okada M. Souwa T. Kasai Y. Teraoka
2010/12/15	Materials Transactions, 52, 595 (2011)	In Situ X-ray Diffraction Measurements of Aluminum Pulverization prior to the Hydrogenation Reaction	齋藤寛之 岡島由佳 米田安宏 町田晃彦 片山芳則 青木 勝敏
2011/1/10	Physical Review B 83, 033103 (2011).	Electronic structure of lithium amide	N. Kamakura Y. Takeda Y. Saitoh H. Yamagami M. Tsubota B. Paik T. Ichikawa Y. Kojima T. Muro Y. Kato T. Kinoshita
2011/1/26	Materials Transactions, 52,	Correlation between structure of	D. Matsumura

	635-640 (2011)	titanium additives and dehydrogenation reaction of magnesium borohydride studied by continuous observation of x-ray absorption spectroscopy	T. Ohyama Y. Okajima Y. Nishihata H.-W. Li S. Orimo
2011/2/11	Physical Review B 83, 054103 (2011).	Phase separation of lanthanum hydride under high pressure	A. Machida T. Watanuki D. Kawana K. Aoki
2011/3/1	セラミックス, 46, 178 (2011)	放射光その場 X 線回折測定を利用したアルミニウム水素化物の高温高压合成研究	齋藤寛之 町田晃彦 片山芳則 青木勝敏

(材料物性 G:兵庫県立大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/6/19	Applied Surface Science 256, 7678 (2010)	Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy and Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Study on Oxidative Etching of Diamond-Like Carbon Films by Hyperthermal Atomic Oxygen	M. Tagawa, K. Yokota, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, K. Kanda, M. Niibe
2010/6/21	Japanese Journal of Applied Physics 49, 06GH06 (2010)	Structural Changes in Diamond-Like Carbon Films Fabricated by Ga Focused-Ion-Beam-Assisted Deposition Caused by Annealing	K. Kanda, M. Okada, Y. Kang, M. Niibe, A. Wada, H. Ito, T. Suzuki, S. Matsui
2011/2/16	Transactions of Materials Research Society of Japan 36, 71 (2011)	Departure Process of Ga from DLC Films Fabricated Using Ga Focused Ion Beam Assisted Deposition by Heat Treatment	K. Kanda, M. Okada, Y. Kang, T. Suzuki, S. Matsui

(材料物性 G:神戸大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/6/19	Applied Surface Science 256, 7678 (2010)	Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy and Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Study on Oxidative Etching of Diamond-Like Carbon Films by Hyperthermal Atomic Oxygen	M. Tagawa, K. Yokota, A. Kitamura, K. Matsumoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka, K. Kanda, M. Niibe

(材料物性 G : 大阪大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/10/1	電気学会論文誌 C, 130(10), 1723-1729	TiAl 表面酸化のシンクロトロン放射光を用いた光電子分光研究	橋之口道宏 角本雄一 戸出真由美 J. R. Harries 岡田美智雄 寺岡有殿 笠井俊夫
2010/10/20	High Pressure Research vol.31, pp.64-47	Structural and electrical transport properties of FeHx under high pressures and low temperatures	T. Matsuoka N. Hirao Y. Ohishi K. Shimizu A. Machida K. Aoki
2010/12/6	Appl. Surf. Sci., 257, 4257-4263	Oxidation of TiNi surface with hyperthermal oxygen molecular beams	M. Okada M. Souwa T. Kasai Y. Teraoka

(材料物性 G : 高輝度光科学研究センター)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/4/22	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1262 (2010) W04-02	Magnetic state in iron hydride under pressure studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge	N. Ishimatsu Y. Matsushima H. Maruyama

			T. Tsumuraya T. Oguchi N. Kawamura M. Mizumaki T. Matsuoka K. Takemura
2010/5/1	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1262 (2010) W06-09.	Ultrahigh-pressure study on the magnetic state of iron hydride using an energy domain synchrotron radiation <sup>57</sup> Fe Mössbauer spectrometer	三井隆也 平尾 直久
2010/10/20	High Pressure Research vol.31, pp.64-47	Structural and electrical transport properties of FeH <sub>x</sub> under high pressures and low temperatures	T. Matsuoka N. Hirao Y. Ohishi K. Shimizu A. Machida K. Aoki

(材料物性 G : 広島大学理学研究科)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/4/22	Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1262 (2010) W04-02	Magnetic state in iron hydride under pressure studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge	N. Ishimatsu Y. Matsushima H. Maruyama T. Tsumuraya T. Oguchi N. Kawamura M. Mizumaki T. Matsuoka K. Takemura

(材料物性 G : 東北大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/4/16	Chem. Mater., <b>22</b> , 2702-2704	Synthesis and lithium fast-ion conductivity of a new complex hydride Li <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> I with double-layered structure.	M. Matsuo T. Sato Y. Miura H. Oguchi Y. Zhou

			H. Maekawa H. Takamura S. Orimo
2010/5/7	J. Appl. Phys., <b>107</b> , 096104	Lithium-ion conduction in complex hydrides LiAlH <sub>4</sub> and Li <sub>3</sub> AlH <sub>6</sub> .	H. Oguchi M. Matsuo T. Sato H. Takamura H. Maekawa H. Kuwano S. Orimo
2010/6/17	Solid State Ionics, <b>192</b> , 143-147	Room temperature lithium fast-ion conduction and phase relationship of LiI stabilized LiBH <sub>4</sub> .	R. Miyazaki T. Karahashi N. Kumatani Y. Noda M. Ando H. Takamura M. Matsuo S. Orimo H. Maekawa
2010/6/25	J. Alloys and Compounds, <b>505</b> , 654–656	Nanostructure-induced hydrogenation of layered compound MgB <sub>2</sub>	H.-W. Li T. Matsunaga Y. Yan H. Maekawa M. Ishikiriyama S. Orimo
2010/9/10	解説記事 月刊 Material Stage <b>10</b> (2010) 63.	水素化物系リチウムイオン伝 導体の開発	高村仁
2010/10/19	Rev. Sci. Instrum., <b>81</b> (10), 104101	Development of a nuclear magnetic resonance system for in situ analysis of hydrogen storage materials under high pressures and temperatures	S. Hashimoto Y. Noda H. Maekawa H. Takamura T. Fujito J. Moriya T. Ikeda
2011/1/1	解説記事 マテリアルイ ンテグレーション (株)TIC, <b>24</b> , 22-29	水素化物系リチウムイオン伝 導体の最新研究と材料開発状 況	前川英己

2010/12/1	Materials Transactions, <b>52</b> (2011) 49 - 53.	Novel Hydrides in Li-TM Systems Synthesized by High Pressure Method (TM = Ti, Zr, Hf)	R. Kataoka T. Sato T. Kuriwa A.Kamegawa M. Okada
-----------	--	---	--

(計算科学 G : 産業技術総合研究所ナノシステム研究部門)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/8/	Chem. Phys. Lett., 495 (2010) 251-255.	Adsorption and diffusion of atomic hydrogen on a curved surface of microporous carbon: A theoretical study	M. Kayanuma U. Nagashima H. Nishihara T. Kyotani H. Ogawa
2011/1/	Bull. Chem. Soc. Jpn, 84 (2011) 52-57.	Theoretical study of hydrogen chemisorption to Nitrogen-Substituted graphene-like compounds	M. Kayanuma T. Ikeshoji H. Ogawa
2011/1/	Phys. Rev. B 83, (2011) 045112.	NaAlH <sub>4</sub> doped with Ti or Sc: Bulk and surface investigation from first principles	Hao Wang Akinori Tezuka Hiroshi Ogawa Tamio Ikeshoji
2011/9/	J. Alloys Compds, 509 (2011) S868-871.	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2011/9/	J. Alloys Compds., 509 (2011) S675-678.	Hydrogen atom adsorption on aluminium icosahedral clusters: A DFT study	P.T.V. Bac H. Ogawa
2011/9/	J. Alloys Compds., 509 (2011) S853-856.	Simulation study of structural variation of metallic nanoparticles caused by hydrogenation	H. Ogawa
2011/1/	Mater. Trans. (2011) 614-617.	Molecular dynamics study of the particle size dependency of structural change in hydrogenated f.c.c.	H. Ogawa

		nanoparticles	
2011/3/	Computational and Theoretical Chemistry, 975 (2011) 128-133.	Path integral molecular dynamics for hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon with semi-empirical PM3 potential	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2011/1/	MRS 2010 fall meeting proc. (2011)	Hydrogen atom adsorption on aluminium clusters: An electronic structures density functional study	P.T.V. Bac H. Ogawa
2010/10/	Renewable Energy 2010 Proc, O-Hf-3-2 (2010) 1-4	MD simulation of hydrogen absorption in metallic nanoparticles	H. Ogawa M. Katagiri

(計算科学 G : 物質・材料研究機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/10/	Renewable Energy 2010 Proceedings, O-Hf-3-2 (2010) 1-4	MD simulation of hydrogen absorption in metallic nanoparticles	Hiroshi Ogawa Masahiko Katagiri

(計算科学 G : 東北大学金属材料研究所)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/8/20	Chem. Phys., 377 (2010) 54-59	Theoretical Investigation on the Alkali-Metal Doped BN Fullerene as a Material for Hydrogen Storage	N. S. Venkataramanan R. V. Belosludov R. Note R. Sahara H. Mizuseki Y. Kawazoe
2010/4/21	MRS Symposium Proc. 1262(2010) W04-02	Magnetic state in iron hydride under pressure studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge	N. Ishimatsu Y. Matsushima H. Maruyama T. Tsumuraya T. Oguchi N. Kawamura M. Mizumaki



			T. Matsuoka K. Takemura
2011/3/29	J. Chem. Phys. <b>134</b> (2011) 124515	Ab initio study on the hydrogen desorption from MH-NH <sub>3</sub> (M=Li, Na, K) hydrogen storage system	A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/	水素製造・吸蔵・貯蔵材料と安全化, サイエンス&テクノロジー, pp 182-192, 2010.	スピルオーバー水素を利用した新規水素貯蔵	西原洋知 京谷隆 伊藤仁 内山誠
2010/8/	Chemical Physics Letters, 495, 251-255 (2010).	Adsorption and diffusion of atomic hydrogen on a curved surface of microporous carbon: A theoretical study	M. Kayanuma U. Nagashima H. Nishihara T. Kyotani H.Ogawa
2011/1/	Computational and Theoretical Chemistry, 975, 128-133 (2011).	Path integral molecular dynamics for hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon with semi-empirical PM3 potential	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H.Ogawa H. Nishihara T. Kyotani, U. Nagashima

(中性子 G : 高エネルギー加速器研究機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/8/30	サイエンス&テクノロジー 水素製造・吸蔵・貯蔵材料と安全化	アルミニウム水素化物による水素貯蔵	池田一貴 折茂 慎一 齋藤寛之 町田晃彦 片山芳則 青木勝敏
2011/	論文 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 623, 126-128, 2010	Development of a neutron detector with a GEM	大下英敏 宇野彰二 大友季哉 小池貴久 村上武

			佐藤節夫 関本美知子 内田智久
2011/	RADIOISOTOPES, Vol.60, 35-46, 2010	J-PARC における全散乱実験の展 望（連載講座“中性子回折の基 礎と応用”）	大友季哉
2011/	論文 Materials Transactions, 52(4), 598-601, 2011	Structural and hydrogen desorption properties of aluminum hydride	池田一貴 大下英敏 金子直勝 J. Zhang 米村雅雄 大友季哉 鈴谷賢太郎 湯川宏 森永正彦 李海文 千星聡 折茂慎一
2011/	論文 セラミックス, Vol.46, 174-177, 2011	アルミニウム水素化物の合成お よび原子配置と水素放出特性	池田一貴 大友季哉 武藤俊介、 折茂慎一

平成23年度【77件（重複除く）】

（金属系 G：産業技術総合研究所）

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/4/1	INORGANIC CHEMISTRY, 50(2011)4548.	Synthesis and crystal structure of Pr <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub> superlattice alloy and its hydrogen absorption-desorption property	岩瀬謙二 榑 浩司 松田 潤子 中村 優美子 石垣 徹 秋葉 悦男
2011/4/1	MATERIALS TRANSACTIONS, 52(2011)586.	"Phase transformation and lattice strain formation in Ti <sub>1.0</sub> V <sub>1.1</sub> Mn <sub>0.9</sub> during the first absorption and desorption	山崎 幸春 中村仁 榑 浩司 中村 優美子 秋葉 悦男
2011/7/1	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 509(2011)7498.	Lattice defects introduced into LaNi <sub>5</sub> -based alloys during hydrogen absorption/desorption cycling	松田 潤子 中村 優美子 秋葉 悦男
2011/8/1	高圧力の科学と技術(日本高圧力学会誌), 21(2011)206	水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出反応に伴う構造変化のその場観察	中村 優美子
2011/8/1	MRS Symposium Proceedings, 1334(2011).	Structural Studies of Hydrogen Storage Alloys using X-ray/Neutron Diffraction and Total Scattering	中村 優美子 Kim Hyunjeong 山崎 幸春 榑 浩司 Thomas Proffen 秋葉 悦男
2011/9/7	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	Insight into the Hydrogenation Properties of Mechanically Alloyed Mg <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> from the Local Structure	Kim Hyunjeong Jin Nakamura Huaiyu Shao 中村 優美子 秋葉 悦男 Karena W. Chapman Peter J. Chupas Thomas Proffen
2011/10/1	INTERNATIONAL	Hydrogen absorption kinetics	松本 愛子

	JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 36(2011)14488	of magnesium fiber prepared by vapor deposition	浅野 耕太 榑 浩司 中村 優美子
2011/11/1	APPLIED SURFACE SCIENCE, 258(2011)1456.	In situ atomic force microscopy observation of hydrogen absorption/desorption by Palladium thin film	松本 愛子 榑 浩司 中村 優美子 秋葉 悦男
受理	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	In-situ X-ray diffraction study of phase transformation of $Mg_{2-x}Pr_xNi_4$ during hydrogenation and dehydrogenation ( $x = 0.6$ and $1.0$ )	榑 浩司 寺下尚克 角掛繁 中村 優美子 秋葉 悦男
投稿中	Zeitschrift Fur Kristallographie	Variation in the ratio of $Mg_2Co$ and $MgCo_2$ like phases in mechanically alloyed $Mg_xCo_{100-x}$ using the atomic pair distribution function analysis	Hyunjeong Kim Jin Nakamura Huaiyu Shao Yumiko Nakamura Etsuo Akiba Karena W. Chapman Peter J. Chupas Thomas Proffen
投稿中	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS	Effect of substitutional Cr on hydrogen diffusion and thermal stability for the BCT monohydride phase of the V-H system studied by $^1H$ NMR	浅野 耕太 林 繁信 中村 優美子 秋葉 悦男
投稿中	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	Reorientational Motion of $BH_4$ Ions in Alkali Borohydrides $MBH_4$ ( $M = Li, Na, K$ ) as Studied by Solid-state NMR	治村 圭子 林 繁信
投稿予定(2 月末まで)	JOURNAL OF ALLOYS AND	Dependence of Rare earth elements and alloy	K. SAKAKI N. TERASHITA

	COMPOUNDS	composition on crystal structure of hydride in $Mg_{2-x}RE_xNi_4$	S. TSUNOKAKE Y. NAKAMURA E. AKIBA
投稿予定(2 月末まで)	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	Identification of vacancy formation sites in $LaNi_5Cu$ during hydrogenation using in-situ coincidence Doppler broadening technique	Kouji Sakaki Yumiko Nakamura Etsuo Akiba
投稿予定(2 月末まで)	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	Vacancy formation and recovery in $LaNi_{5-x}Cu$ ( $x=0, 1$ ) during hydrogenation and dehydrogenation	Kouji Sakaki Yumiko Nakamura Etsuo Akiba
投稿予定(2 月末まで)	検討中	Probing the local, medium and long range structural order via rapid acquisition pair distribution function (RA-PDF) experiments (tentative)	Hyunjeong Kim Kouji Sakaki Yumiko Nakamura Akihiko Machida Tetsu Watanuki (tentative)
投稿予定(2 月末まで)	検討中	Phase structure and hydrogen absorbing property in the Ti-Fe-Al system	J. Matsuda Y. Nakamura E. Akiba
投稿予定(2 月末まで)	JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS	Phase structures and hydrogensites in vanadium deuterides studied by solid-state NMR	鈴木 陽 林 繁信
投稿予定(3 月以降)	検討中	Effect of heavy strain on cyclic stability of V-Ti bcc alloys from the local structural studies (tentative)	Hyunjeong Kim Kouji Sakaki Jin Nakamura Yumiko Nakamura Hiroshi Ogawa Etsuo Akiba Akihiko Machida Tetsu Watanuki Thomas Proffen (tentative)
投稿予定(3 月以降)	検討中	Hydrogen induced amorphization in $Mg_{1-x}Pr_xNi_2$	Hyunjeong Kim Kouji Sakaki

		x>0.5 Laves phase from the local structure (tentative)	Yumiko Nakamura Etsuo Akiba Naoyoshi Terashita Akihiko Machida Tetsu Watanuki Katharine Page Joan Siewenie (tentative)
投稿予定(3月以降)	検討中	Transmission electron microscopic study on Ti-V alloys after cycles of hydrogenation/dehydrogenation	J. Matsuda H. J. Kim K. Sakaki Y. Nakamura E. Akiba
受理済	Hyperfine Interactions	An in situ Mössbauer study using synchrotron radiation	増田亮 三井隆也 伊藤恵司 榊浩司 榎浩利 中村優美子 瀬戸誠
投稿予定		High speed x-ray diffraction measurements of hydrogen storage alloy on hydrogen absorption processes	K. Higuchi A. Machida Y. Katayama K. Sakaki Y. Nakamura
投稿予定	未定	Effects of substitutional Mo and Cr on site occupation and hydrogen diffusion in the beta1 phase vanadium hydride by first principles calculations	Phung T. V. Bac H. Ogawa K. Asano Y. Nakamura E. Akiba
投稿予定(3月以降)	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	Crystal structure and local structure analysis of Mg <sub>2-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ni <sub>4</sub> deuteride studied using neutron total scattering	K. SAKAKI N. TERASHITA H. KIM T. PROFFEN S. TSUNOKAKE Y. NAKAMURA

			E. AKIBA
投稿予定(3 月以降)	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	Structural degradation of $Mg_{0.8}Pr_{1.2}Ni_4$ upon hydrogenation studied using X-ray diffraction	K. SAKAKI N. TERASHITA S. TSUNOKAKE Y. NAKAMURA E. AKIBA

(金属系 G : 九州大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
投稿予定(3 月以降)	JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C	Transmission electron microscopic study on Ti-V alloys after cycles of hydrogenation/dehydrogenation	J. Matsuda H. J. Kim K. Sakaki Y. Nakamura E. Akiba
受理済	日本金属学会誌	超高压力下での A6061 合金の水素化反応	齋藤寛之 町田晃彦 片山芳則 青木勝敏 秋葉悦男

(非金属 G : 広島大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/5/	学術論文 The Journal of Physical Chemistry C 115, 10284-10291 (2011)	Ammonia Desorption Property and Structural Changes of $LiAl(NH_2)_4$ on Thermal Decomposition	T. Ono K. Shimoda M. Tsubota S. Kohara T. Ichikawa K. Kojima M. Tansho T. Shimizu Y. Kojima
2011/5/	学術論文 International Journal of Hydrogen Energy 36, 8217-8220 (2011)	Compressed Hydrogen Production via Reaction between Liquid Ammonia and Alkali Metal Hydride	H. Miyaoka T. Ichikawa S. Hino Y. Kojima
2011/6/	学術論文 Applied Physics Letters 99,	Identifying Catalyst in Li-N-H System by X-ray Absorption	S. Isobe S. Hino

	013101 (2011)	Spectroscopy	T. Ichikawa Y. Kojima
2011/7/	學術論文 International Journal of Hydrogen Energy 36, 12319-12323 (2011)	Correlation between Kinetics and Chemical Bonding State of Catalyst Surface in Catalyzed Magnesium Hydride	T. Ma S. Isobe E. Morita Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki T. Kimura T. Ichikawa Y. Kojima
2011/10/	學術論文 Chemical Communications 47, 12227-12229 (2011)	Improvement of hydrogen desorption kinetics in the LiH-NH <sub>3</sub> system by addition of KH	Y.-L. Teng T. Ichikawa H. Miyaoka Y. Kojima
2011/10/ 印刷中	學術論文 Applied Mechanics and Materials 117-119, 1195-1198 (2012)	Improvement of Hydrogenation and Dehydrogenation Kinetics on MgH <sub>2</sub> by the Catalytic Effect of ZrO <sub>2</sub>	L. Zeng T. Kimura S. Hino H. Miyaoka T. Ichikawa, Y. Kojima
投稿中	Physcal Review Letters	Formation of NaCl-type monodeuteride LaD by disproportionation reaction of LaD <sub>2</sub>	A. Machida M. Honda T. Hattori A.Sano-Furukawa T. Watanuki Y. Katayama K. Aoki K. Komatsu H. Arima H. Ohshita T. Otomo M. Tsubota K. Doi T. Ichikawa Y. Kojima D.Y. Kim



(非金属 G : 北海道大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/6/	学術論文 Applied Physics Letters 99, 013101 (2011)	Identifying Catalyst in Li-N-H System by X-ray Absorption Spectroscopy	S. Isobe S. Hino T. Ichikawa Y. Kojima
2011/7/	学術論文 International Journal of Hydrogen Energy 36, 12319-12323 (2011)	Correlation between Kinetics and Chemical Bonding State of Catalyst Surface in Catalyzed Magnesium Hydride	T. Ma S. Isobe E. Morita Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki T. Kimura T. Ichikawa Y. Kojima
2011/10/ 印刷中	学術論文 Journal of Electron Microscopy 0(0): 1-4 (2011)	Plastic Bag Method for Active Sample Loading into Transmission Electron Microscope	H. Yao S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki

(材料物性 G : 日本原子力研究開発機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2010/4/6	Solid State Communications <b>151</b> , 815 (2011)	Vibrational spectroscopy studies of a pressure-induced disproportionation reaction of LaH <sub>2</sub>	Y. Sakurai, A. Machida, K. Aoki
2011/4/1	日本結晶成長学会誌, 38, 55 (2011)	放射光その場 X 線回折測定による高温高圧下反応の研究 - アルミニウム水素化反応の放射光その場観察	齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/5/20	Japanese Journal of Applied Physics, <b>50</b> , 055801(2011).	Effect of the soft x-rays on highly hydrogenated diamond-like carbon films	K. Kanda, K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka, S. Matsui
2011/7/5	Physical Review Letters	Structural and valence change of	T. Matsuoka, H.

	Vol. 107 (2011) p. 025501	Europium hydride induced by application of high-pressure H <sub>2</sub>	Fujihisa, N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, R. Masuda, M. Seto , T. Yoda, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2011/8/20	高圧力の科学と技術 <b>21</b> , 168 (2011)	希土類金属 2 水素化物の圧力誘起相分離	町田晃彦, 綿貫徹、, 青木勝敏
2011/8/20	高圧力の科学と技術 <b>21</b> , 184 (2011)	高圧力下における希土類水素化物のラマン散乱および可視紫外吸収分光	久米徹二、町田晃彦、青木勝敏、佐々木重雄、清水宏晏
2011/8/20	高圧力の科学と技術 <b>21</b> , 190 (2011).	高圧水素中における金属水素化物の電気抵抗測定技術及び鉄水素化物の電気伝導性と結晶構造	松岡岳洋, 平尾直久, 大石泰生, 清水克哉, 町田晃彦, 青木勝敏
2011/8/31	Physical Review B Vol.84 064132-1 -7	High-pressure study of ScH <sub>3</sub> : Raman, infrared, and visible absorption spectroscopy	T. Kume, H. Ohura, T. Takeichi, A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu, K. Takemura
2011/10/1	Physical Review B <b>84</b> , 153102 (2011).	Electronic structure of aluminium trihydride studied using soft x-ray emission and absorption spectroscopy	Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, H. Yamagami, T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita, ,
2011/12/7	Hyperfine Interactions 204, 97 (2012).	Synchrotron Radiation <sup>57</sup> Fe-Mössbauer spectroscopy using Nuclear Monochromator	三井隆也, 増田亮, 平尾直久, 壬生攻, 瀬戸誠
2012/1/3	Hyperfine Interactions 204,	An in situ Mössbauer study using	増田亮, 三井隆

	139 (2012)	synchrotron radiation	也, 伊藤恵司, 榊浩司, 榎木浩 利, 中村優美子, 瀬戸誠
2012/2/1	日本金属学会誌 76, 139 (2012)	超高压力下での A6061 合金の 水素化反応	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏, 秋葉 悦男
2012/2/23	Appl. Phys. Express 5, 031802 (2012)	A chemical-state specific study of the composition of the natural oxide layer of $V_{25}Cr_{40}Ti_{35}$	J. R. Harries, Y. Teraoka, M. Tode, A. Yoshigoe
2012/2/24	Journal of Physical Society of Japan <b>81</b> , 034714 (2012)	Mössbauer study on the $SmFe_2$ hydride through $^{149}Sm$ and $^{57}Fe$	増田亮, 三井隆 也, 伊藤恵司, 小林康浩, 北尾 真司, 瀬戸誠
2012/5/14	Physical Review Letters 108, 205501 (2012).	Formation of NaCl-type monodeuteride LaD by disproportionation reaction of $LaD_2$	A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, K. Ikeda, K. Suzuya, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2012/8/31 発刊予定	Astrophysics and Space Science Proceedings	Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen beam exposures	K. Yokota, M. Tagawa, K. Matsumoto, Y. Furuyama, A. Kitamura, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y.

			Teraoka
投稿中		Particle size dependence of hydrogen absorption kinetics for palladium nanoparticles	D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki
投稿予定		Diffusion coefficient of hydrogen in AlH <sub>3</sub>	齋藤寛之, 池田一貴, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏, 折茂 慎一
投稿予定		Phase relationship of TiH <sub>2</sub> at high pressures and high temperatures	遠藤成輝, 齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
投稿予定		High speed x-ray diffraction measurements of hydrogen storage alloy on hydrogen absorption processes	K. Higuchi, A. Machida, Y. Katayama, K. Sakaki, Y. Nakamura
投稿予定	Appl. Surf. Sci.	Role of native oxide layer for D <sub>2</sub> desorption from V single crystals	Y. Teraoka, M. Tode, J. R. Harries, A. Yoshigoe
投稿予定		High-pressure phase transition of LaH <sub>3</sub> studied by XRD, Raman, visible absorption spectroscopy	T. Kume, T. Nakamoto, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu, K. Takemura

(材料物性 G : 兵庫県立大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/5/20	Japanese Journal of Applied Physics, 50, 055801 (2011).	Effect of the soft x-rays on highly hydrogenated diamond-like carbon films	K. Kanda K. Yokota M. Tagawa M. Tode Y. Teraoka

			S. Matsui
2012/8/31 発刊予定	Astrophysics and Space Science Proceedings	Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen beam exposures	K. Yokota M. Tagawa K. Matsumoto Y. Furuyama A. Kitamura K. Kanda M. Tode A. Yoshigoe Y. Teraoka

(材料物性 G : 神戸大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/5/20	Japanese Journal of Applied Physics, 50, 055801 (2011).	Effect of the soft x-rays on highly hydrogenated diamond-like carbon films	K. Kanda K. Yokota M. Tagawa M. Tode Y. Teraoka S. Matsui
2012/8/31 発刊予定	Astrophysics and Space Science Proceedings	Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen beam exposures	K. Yokota M. Tagawa K. Matsumoto Y. Furuyama A. Kitamura K. Kanda M. Tode A. Yoshigoe Y. Teraoka

(材料物性 G : 大阪大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/7/5	Physical Review Letters Vol. 107 (2011) p. 025501	Structural and valence change of Europium hydride induced by application of high-pressure H <sub>2</sub>	T. Matsuoka H. Fujihisa N. Hirao Y. Ohishi T. Mitsui R. Masuda

			M. Seto T. Yoda K. Shimizu A. Machida K. Aoki
2011/8/20	「高圧力の科学と技術」, 第21巻-第3号 pp.190-196, (2011).	高圧水素中における金属 水素化物の電気抵抗測定 技術及び鉄水素化物の電 気伝導性と結晶構造	松岡岳洋 平尾直久 大石泰生 清水克哉 町田晃彦 青木勝敏
2011/10/20	Review of Scientific Instruments 82, 105109 (2011)	Cryogenic implementation of charging diamond anvil cells with H <sub>2</sub> and D <sub>2</sub>	Z. Chi H. Nguyen T. Matsuoka T. Kagayama N. Hirao Y. Ohishi K. Shimizu

(材料物性 G : 高輝度光科学研究センター)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/7/5	Physical Review Letters Vol. 107 (2011) p. 025501	Structural and Valence Changes of Europium Hydride Induced by Application of High-Pressure H <sub>2</sub>	T. Matsuoka H. Fujihisa N. Hirao Y. Ohishi T. Mitsui R. Masuda M. Seto T. Yoda K. Shimizu A. Machida K. Aoki
2011/8/20	「高圧力の科学と技 術」, 第 21 巻-第 3 号 pp.190-196, (2011).	高圧水素中における金属水素 化物の電気抵抗測定技術及び 鉄水素化物の電気伝導性と結 晶構造	松岡岳洋 平尾直久 大石泰生 清水克哉 町田晃彦

			青木勝敏
2011/10/20	Review of Scientific Instruments 82, 105109 (2011)	Cryogenic implementation of charging diamond anvil cells with H <sub>2</sub> and D <sub>2</sub>	Z. Chi H. Nguyen T. Matsuoka T. Kagayama N. Hirao Y. Ohishi K. Shimizu
2011/12/7	Hyperfine Interactions 204, 97 (2012).	Synchrotron Radiation <sup>57</sup> Fe-Mössbauer spectroscopy using Nuclear Monochromator	三井隆也 増田亮 平尾直久 壬生攻 瀬戸誠

(材料物性 G : 広島大学理学研究科)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/8/20	「高圧力の科学と技術」, 第 21 巻, 第 3 号 pp.176-183, (2011).	X線磁気円二色性でみる 3d 遷移金属水素化物の磁気状態	石松直樹
投稿中	Physical Review B	Hydrogen-induced modification to the electronic structure and magnetic states of Fe, Co, and Ni monohydrides	N. Ishimatsu T. Shichijo Y. Matsushima H Maruyama Y Matsuura T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi N. Kawamura M. Mizumaki T. Matsuoka K. Takemura

(材料物性 G : 岐阜大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/8/20	「高圧力の科学と技術」, 第 21 巻, 第 3 号 pp.184-189, (2011).	高圧力下における希土類水素化物のラマン散乱および可視紫外吸収分光	久米徹二 町田晃彦 青木勝敏

			佐々木重雄 清水宏晏
2011/8/31	Physical Review B Vol.84 064132-1 -7	High-pressure study of ScH <sub>3</sub> : Raman, infrared, and visible absorption spectroscopy	T. Kume H. Ohura T. Takeichi A. Ohmura A. Machida T. Watanuki K. Aoki S. Sasaki H. Shimizu K. Takemura
投稿予定		High-pressure phase transition of LaH <sub>3</sub> studied by XRD, Raman, visible absorption spectroscopy	T. Kume T. Nakamoto A. Machida T. Watanuki K. Aoki S. Sasaki H. Shimizu K. Takemura

(材料物性 G : 東北大学)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/4/1	Mater. Trans., <b>52</b> , 654-657	Enhanced Electrical Conductivities of Complex Hydrides Li <sub>2</sub> (BH <sub>4</sub> )(NH <sub>2</sub> ) and Li <sub>4</sub> (BH <sub>4</sub> )(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> by Melting	Y. Zhou M. Matsuo Y. Miura H. Takamura H. Maekawa A. Remhof A. Borgschulte A. Zuttel T. Otomo S. Orimo
2011/5/25	Mater. Trans., <b>52</b> , 1443-1446	Formation Process of [B <sub>12</sub> H <sub>12</sub> ] <sup>2-</sup> from [BH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> during the Dehydriding Reaction of Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Y. Yan H-W. Li H. Maekawa M. Aoki



			T. Noritake M. Matsumoto K. Miwa S. Towata S. Orimo
2011/7/1	解説記事 Electrochemistry(電気化学および工業物理化学), 79(8), 625-630	錯体水素化物を用いた新規リチウムイオン伝導体群	前川英己

(計算科学 G : 産業技術総合研究所ナノシステム研究部門)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/9/	J. Appl. Phys., 110, 063533 (2011)	Hydrogen quantum effects in hydride $\text{LaNi}_5\text{H}_7$	Tomoaki Kaneko Akinori Teduka Hiroshi Ogawa Tamio Ikeshoji
2011/9/	Theoretical Chemistry Accounts, 130, 1039 (2011)	Isotope effect of proton and deuteron adsorption site on zeolite-templated carbon using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Tachikawa H. Ogawa S. Ittisanronnachai H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2011/9/	MRS 2011 Spring meeting proc. (2011) S11-1334-N03-15	Classical MD Simulation of Hydrogen Absorption in f.c.c. and b.c.c. Nanoparticles	H. Ogawa P.T.V. Bac
2011/9/	Journal of Alloys and Compounds, 509S, S868-S871 (2011).	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2011/	Theoretical Chemistry Accounts, 印刷中	H/D Isotope effect of hydrogen adsorption site on zeolite-templated carbon using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Tachikawa H. Ogawa S. Ittisanronnachai H. Nishihara

			T. Kyotani U. Nagashima
投稿予定	未定	Temperature dependence of H/D isotope effect on adsorption site for zeolite-templated carbon.	S. Ittisanronnchai K. Suzuki M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
投稿予定	未定	Effects of substitutional Mo and Cr on site occupation and hydrogen diffusion in the beta1 phase vanadium hydride by first principles calculations	Phung T. V. Bac H. Ogawa K. Asano Y. Nakamura E. Akiba

(計算科学 G : 東北大学金属材料研究所)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/4/1	ナノ学会会報	大規模シミュレーション計算による材料科学	佐原亮二 水関博志 川添良幸
2011/11/1	Handbook on Fullerene, Synthesis, Properties and Applications, Edited by R. F. Verner and C. Benvegna, Nova Science Pub. Inc.	Functionalized Nanofullerenes for Hydrogen Storage: A Theoretical Perspective	N. S. Venkataramanan A. Suvitha H. Mizuseki Y. Kawazoe

(計算科学 G : 広島大学大学院総合科学研究科)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/9/	J. Alloys Compd. <b>509</b> (2011) S728	Cluster size effect on hydrogen desorption process from $\text{Li}_n\text{H}_n\text{-NH}_3$ hydrogen storage system	A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
投稿準備中	Phys. Rev. B	First-principles study on the structural and magnetic properties of iron hydride	T. Tsumuraya Y. Matsuura T. Shishidou

			T. Oguchi
投稿準備中	Phys. Rev. B	Hydrogen-induced modification to the electronic structure and magnetic states of Fe, Co, and Ni hydrides	N. Ishimatsu T. Shichijo Y. Matsushima H. Maruyama Y. Matsuura T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi N. Kawamura M. Mizumaki T. Matsuoka

(計算科学 G : 東北大学多元物質科学研究所)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/9/	Journal of Alloys and Compounds, 509S, S868-S871 (2011).	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H.Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2011/	Theoretical Chemistry Accounts, 印刷中	H/D Isotope effect of hydrogen adsorption site on zeolite-templated carbon using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Tachikawa H.Ogawa S Ittisanronnachai H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima

(計算科学 G : 大阪大学産業科学研究所)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/11/2	Appl. Phys. Lett. 99, 181904 (2011).	Role of van der Waals interaction in crystalline ammonia borane	K. Yamauchi I. Hamada H. B. Huang T. Oguchi
投稿準備中	J. Phys. Soc. Jpn.	First-Principles Study of Ammonia	H. B. Huang

		Borane and Alkali-Metal Amidoboranes for Hydrogen Storage	K. Yamauchi T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi
投稿予定		Hydrogen-induced modification to the electronic structure and magnetic states of Fe, Co, and Ni monohydrides	N. Ishimatsu T. Shichijo Y. Matsushima H Maruyama Y Matsuura T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi N. Kawamura M. Mizumaki T. Matsuoka K. Takemura
投稿準備中	Phys. Rev. B	First-principles study on the structural and magnetic properties of iron hydride	T. Tsumuraya Y. Matsuura T. Shishidou T. Oguchi

(中性子 G : 高エネルギー加速器研究機構)

掲載日	掲載誌	タイトル	著者
2011/	投稿論文 (査読中) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A	Stability of neutron beam monitor for High Intensity Total Diffractometer at J-PARC	大下英敏 大友季哉 宇野彰二 池田一貴 内田智久 金子直勝 小池貴久 庄子正剛 鈴谷賢太郎 瀬谷智洋 坪田雅己
2011/	投稿論文 Journal of Physical Chemistry C, 115, 10284-10291, (2011)	Ammonia Desorption Property and Structural Changes of LiAl(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> on Thermal	小野泰輔 下田景士 坪田雅己

		Decomposition	小原真司 市川貴之 小島健一 丹所正孝 清水禎 小島由継
2011/4/1	Mater. Trans., <b>52</b> , 654-657	Enhanced Electrical Conductivities of Complex Hydrides $\text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ and $\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$ by Melting	Y. Zhou M. Matsuo Y. Miura H. Takamura H. Maekawa A. Remhof A. Borgschulte A. Zuttel T. Otomo S. Orimo
投稿予定	投稿論文 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A	High Intensity Total Diffraction (NOVA) at J-PARC	大下英敏 大友季哉 池田一貴 金子直勝 坪田雅己 瀬谷智洋 鈴谷賢太郎
投稿中	Physical Review Letters	Formation of NaCl-type monodeuteride $\text{LaD}$ by disproportionation reaction of $\text{LaD}_2$	A. Machida M. Honda T. Hattori A. Sano-Furukawa T. Watanuki Y. Katayama K. Aoki K. Komatsu H. Arima H. Ohshita T. Otomo M. Tsubota K. Doi T. Ichikawa

			Y. Kojima D. Y. Kim
--	--	--	------------------------

口頭発表・ポスター発表・講演【全 1252 件】 平成 19 年度【77 件】

(金属系 G : 産業技術総合研究所)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/6/13	NEDO 水素技術開発シンポジウム 講演	水素貯蔵材料先端基盤研究事業の研究開発構想 (平成19年度新規事業の紹介)	秋葉 悦男
2007/7/11	Gordon Research Conference 講演	Observation of Defect Structure in NaAlH <sub>4</sub> during the Decomposition Process	榊 浩司 Meredith T. KUBA 中村 優美子 Craig M. JENSEN 秋葉 悦男
2007/7/11	Gordon Research Conference ポスター発表	Redistribution of Hydrogen Occupation and Lattice Relaxation Observed in LaNi <sub>4.78</sub> Sn <sub>0.22</sub> D <sub>x</sub> using in situ Neutron Powder Diffraction Technique.	中村 優美子 R. C. Bowman, Jr. 秋葉 悦男
2007/7/24	2007 Annual Meeting of American Crystallographic Association 講演	In situ Powder Diffraction Studies of Metal Hydrides for Hydrogen Storage	中村 優美子 秋葉 悦男
2007/7/25	福岡水素エネルギー戦略会議記念講演会 講演	水素貯蔵材料研究開発の目指すものと現状	秋葉 悦男
2007/8/1	FCH 基盤技術懇談会 講演	水素貯蔵輸送技術の現状と展開	秋葉 悦男
2007/8/23	第2回水素若手研究会 講演	水素貯蔵材料の構造解析	中村 優美子
2007/8/30	経済産業省産業技術環境局と産業技術総合研究所の意見交換会 講演	水素貯蔵材料研究における国際研究協力	秋葉 悦男
2007/9/3	METI-RIETI-AIST-NEDO Symposium グローバルエコノミー下における今後の科学技術協力 講演	Collaboration on Advanced Hydrogen Storage Materials	秋葉 悦男

2007/9/4	水素・燃料電池関連独立行政法人産業技術総合研究所合同シンポジウム 講演	水素貯蔵材料先端基盤研究事業	秋葉 悦男
2007/9/6	First Polish Forum Fuel Cells and Hydrogen Technologies 講演	Japanese R & D Projects on Hydrogen Storage Materials	秋葉 悦男
2007/10/7	7th NSF-MEXT Joint Symposium Fuel Cell and Related Technologies 講演	Nano and Crystal Structures of Hydrogen Storage Materials	秋葉 悦男 榊 浩司 浅野 耕太 中村 優美子
2007/10/17	MH 利用開発研究会平成19年度シンポジウム 講演	粉末回折法で見た水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応	中村 優美子
2007/10/24	2007 水素エネルギー協会特別講演会 講演	水素の貯蔵・輸送その課題と展望	秋葉 悦男
2007/10/30	The 2nd LANL-AIST-NEDO Workshop on Fuel Cell and Hydrogen 講演	Advanced Fundamental Research Project on Hydrogen Storage Materials- Project and Collaboration -	秋葉 悦男
2007/11/2	1st AIST-LANL Seminar on Hydrogen Storage Materials 講演	Overview of Hydrogen Storage Research at AIST	秋葉 悦男
2007/11/2	1st AIST-LANL Seminar on Hydrogen Storage Materials 講演	Structural Studies of Metal Hydrides for Hydrogen Storage	中村 優美子
2007/11/12	CAS-AIST-NEDO Workshop 2007 on Fuel Cell & Hydrogen 講演	Introduction of 'Advanced Fundamental Research Project on Hydrogen Storage Materials'	秋葉 悦男
2007/11/16	日本太陽エネルギー学会第12回研究講演会 講演	水素吸蔵合金による水素の貯蔵・輸送	秋葉 悦男
2007/11/17	陽電子ビームの形成と理工学への応用 講演	錯体型水素貯蔵材料 NaAlH <sub>4</sub> の水素貯蔵・放出特性改善に対する Ti 添加	榊 浩司 Meredith T. KUBA 中村 優美子



		の影響	白井 泰治 Craig M. JENSEN 秋葉 悦男
2007/11/22	第5回産業技術総合研究所 水素エネルギーシンポジウ ム 講演	水素貯蔵材料の挑戦	秋葉 悦男
2007/11/26	MRS 2007 Fall Meeting 講演	Positron lifetime study of the lattice defect formation by hydrogenation in Ti-based BCC alloys	榊 浩司 岩瀬 謙二 中村 優美子 白井 泰治 秋葉 悦男
2007/11/26	MRS 2007 Fall Meeting 講演	Crystal structures and hydrogenation behaviors of the $RMn_{n-1}$ ( $3 \leq n < 5$ ) “superlattice” alloys	秋葉 悦男 Chai Yujin 中村 仁 岩瀬 謙二 榎 浩利 榊 浩司 浅野 耕太 中村 優美子
2007/11/26	MRS 2007 Fall Meeting 講演	Phase transformation and Structural properties of $La(Ni_{5-x}Co_x)$ hydrides	中村 優美子 秋葉 悦男
2007/11/28	日本中性子科学会 第7回 年会 ポスター発表	La-Mg-Ni系水素吸蔵合金 水素化物の結晶構造の in situ 粉末中性子回折	中村 仁 岩瀬 謙二 早川 博 中村 優美子 秋葉 悦男
2008/1/28	中性子科学会 第4期大 型施設供用問題特別委員会 第2回 会合 講演	材料分野から J-PARC へ の期待	秋葉 悦男
2008/2/26	The 3rd Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials 講演	Fundamental Research on Hydrogen Storage Materials (HYDRO ☆ STAR)	秋葉 悦男
2008/2/27	国際水素貯蔵フォーラム 2008	Introduction of Fundamental Research on	秋葉 悦男

	講演	Hydrogen Storage Materials (HYDRO ☆ STAR)	
2008/2/27	国際水素貯蔵フォーラム 2008 講演	金属系水素貯蔵材料の特性を理解するための構造解析からのアプローチ	中村 優美子
2008/2/29	FC EXPO 2008 専門技術セミナー 講演	水素貯蔵材料の課題と研究開発の方向	秋葉 悦男
2008/3/7	International Symposium on Pulsed Neutron and Muon Sciences (IPS 08) 講演	Distribution of Hydrogen in Metal Hydrides Studied by In situ Powder Neutron Diffraction	中村 優美子 中村 仁 岩瀬 謙二 秋葉 悦男
2008/3/27	日本化学会第 88 春季年会 (2008) 講演	水素貯蔵材料の研究の現状と展望	秋葉 悦男

(非金属系G：広島大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/9/21	口頭発表 日本物理学会第 62 回年次大会	第一原理分子動力学法による'ナノ構造化グラファイト中の水素・炭化水素の結合状態	原田 晶子 下條 冬樹 香山 正憲 星野 公三
2007/10/17	口頭発表 MH 利用開発研究会 平成 19 年度シンポジウム	触媒添加したマグネシウムの水素吸蔵反応速度	木村 通 磯部 繁人 日野 聡 市川 貴之 小島 由継
2008/2/27	口頭発表 国際水素貯蔵フォーラム 2008	Basic Research of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage	小島 由継
2008/2/26	口頭発表 The 3rd Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials	Characterization of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage	小島 由継
2008/3/28	口頭発表 日本金属学会 2008 年春	軽元素系水素貯蔵物質の電子状態と振動モード	圓谷 貴夫 獅子堂 達也

	季大会		小口 多美夫
2008/3/28	口頭発表 日本金属学会 2008 年春 季大会	軽元素系水素貯蔵物質単結晶 の調製とその特性	磯部 繁人 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/3/28	口頭発表 日本金属学会 2008 年春 季大会	Li-C-H 系物質の水素吸蔵/放出 サイクルに伴う特性変化	宮岡 裕樹 市川 貴之 小島 由継
2008/3/28	口頭発表 日本金属学会 2008 年春 季大会	ミリング処理によって合成し たリチウム・炭素層間化合物の 水素化特性	石田 渉 宮岡 裕樹 市川 貴之 小島 由継
2008/3/28	口頭発表 日本金属学会 2008 年春 季大会	高活性マグネシウムの水素吸 蔵反応における律速段階	木村 通 磯部 繁人 日野 聡 市川 貴之 小島 由継

(非金属系G：北海道大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/11/8	口頭発表 PRICM6, Jeju, Korea	In-situ High-resolution Observation for Decomposition of NaAlH.	H. Kawasaki S. Ohnuki T. Suda N. Hashimoto Y. Kojima
2007/11/8	口頭発表 PRICM6, Jeju, Korea	Development of Environmental Cell for Gas Reaction of Nano-size Particles	K. Okudera K. Hamada T. Suda, N. Hashimoto S. Ohnuki Y. Kojima
2008/1/11	口頭発表 Joint Symposium on Advances in Electron Microscopy for Materials Characterization, Sapporo,	Environmental Cell technique in Electron Microscopy	S. Ohnuki

2008/1/22	口頭発表 Norway-Japan Workshop, Hiroshima Univ.	TEM Observation by the Environmental Cell	S. Ohnuki
2008/2/22	口頭発表 産業技術総合研究所水素材 料先端科学研究センター特 別講演, 九州大学	環境セル電顕法による水 素吸蔵材料の研究	大貫 惣明

(非金属系G：上智大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/9/19	口頭発表 日本金属学会 2007 年秋季大 会	純 Al の水素脆化に及ぼす 水素存在状態とひずみ速度 依存性	鈴木 啓史 高井 健一 萩原 行人 小林 大輔
2007/11/27	ポスター発表 2007 MRS Fall Meeting	Hydrogen Degradation Property of Electrochemically Charged Aluminum	H. Suzuki D. Kobayashi K. Takai Y. Hagihara
2008/3/26	口頭発表 日本金属学会 2008 年春季大 会	弾性・塑性応力下における Ti 水素化物の室温水素放出 挙動	鈴木 啓史 高井 健一 萩原 行人 谷口 尚史 桐原 望

(材料物性G：日本原子力研究開発機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/9/24	口頭発表 日本物理学会第 62 回年次大 会	希土類金属二水素化物の圧 力誘起分解現象	町田 晃彦 大村 彩子 綿貫 徹 青木 勝敏
2007/10/31	口頭発表 Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage Materials	Study of the Structural and Electronic Properties of Hydrides using Synchrotron Radiation Source at SPring-8	町田 晃彦
2007/11/21	口頭発表 第 48 回高圧討論会	YH <sub>2</sub> の圧力誘起分解現象	町田 晃彦 綿貫 徹 大村 彩子

			青木 勝敏
2008/1/8	口頭発表 SPring-8 利用者懇談会 地球惑星科学研究会・高圧物質科学研究会 2007 年度合同研究会合	金属水素化物に特異な構造転移、不均化反応	町田 晃彦 綿貫 徹 大村 彩子 青木 勝敏 竹村 謙一
2008/1/11	口頭発表（招待講演） International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (SABAC2008)	Advanced Research on Metal Hydrides using Synchrotron Radiation in SPring-8	町田 晃彦 青木 勝敏
2008/2/13	口頭発表（招待講演） 「水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発」に関するワークショップ	水素貯蔵材料先端基盤研究事業の進捗状況及び当該分野における今後の研究課題	青木 勝敏
2008/3/25	口頭発表 日本物理学会第 63 回年次大会	液体金属水素化物の構造	片山 芳則 齋藤 寛之 青木 勝敏

(材料物性G：高輝度光科学研究センター)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/11/21	ポスター発表 第 48 回高圧討論会	白金水素化物の形成と相転移メカニズム	平尾 直久 藤久 裕司 大石 泰生 竹村 謙一 亀卦川 卓美

(材料物性G：岐阜大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/9/21	口頭発表 AIRAPT-21 and 45th EHPRG International Conference	Raman and optical absorption studies of rare-earth hydrides under high pressure	久米 徹二 清水 宏晏 町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏
2007/11/21	口頭発表 第 48 回高圧討論会	高圧力下におけるスカンジウム水素化物のラマン散乱	久米 徹二 清水 宏晏

			町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏
2007/12/15	口頭発表 関西・中部誘電体セミナー	金属水素化物の超高压振動 分光による水素のふるまい と高压相転移	久米 徹二 清水 宏晏

(材料物性G：東北大学 特定領域研究推進支援センター)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/9/19	口頭発表 日本金属学会 2007 年秋期大会	高压合成された Mg-Y 系水 素化物の高温 NMR 分光	高村 仁 片岡 理樹 前川 英己 岡田 益男
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会 2008 年春期大会	高压合成された Mg-Y 系 水素化物の局所構造解析	高村 仁 片岡 理樹 黒須 慶太 野田 泰斗 前川 英己 岡田 益男

(計算科学G：産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/3/17	口頭発表 International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences, Hawaii	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H. Onodera H. Ogawa N. Nishikawa
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会 2008 年春期大会 (東京)	水素貯蔵材料の構造安定性	片桐 昌彦 小野寺 秀博 小川 浩
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会 2008 年春期大会 (東京)	古典分子動力学法による水 素貯蔵材料に関するパラメ ータ・フィジックス	小川 浩 手塚 明則 王 昊 池庄司 民夫 片桐 昌彦

## (計算科学G：物質・材料研究機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/2/29	口頭発表 FC EXPO 2008 第4回国際水素・燃料電池 展 専門技術セミナー (東 京)	計算科学とアニメーション で描く水素と材料の世界	片桐 昌彦
2008/3/17	口頭発表 International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences, Hawaii	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H. Onodera H. Ogawa N. Nishikawa
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会2008年春期大 会 (東京)	水素貯蔵材料の構造安定性	片桐 昌彦 小野寺 秀博 小川 浩
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会2008年春期大 会 (東京)	古典分子動力学法による水 素貯蔵材料に関するパラメ ータ・フィジックス	小川 浩 手塚 明則 王 昊 池庄司 民夫 片桐 昌彦

## (計算科学G：東北大学 金属材料研究所)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/9/15	招待講演 The 4th Asian Consortium for Computational Materials Science (ACCMS-4)	Accurate Description of the Physical and Chemical Properties of Hydrogen Hydrates: Possible Application as Energy Storage	R. Belosludov
2007/10/31	Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage Materials (LANL-NEDO-AIST(FC-Cubi c))	Accurate Description of the Physical and Chemical Properties of Hydrogen Hydrates: Possible Application as Energy Storage	H. Mizuseki
2007/11/28	口頭発表 MRS 2008 Fall	Physical and Chemical Properties of Hydrogen	R. Belosludov O. Subbotin

		Clathrate Hydrate: Theoretical Aspects of Energy Storage Application	H. Mizuseki V. Belosludov Y. Kawazoe
2008/1/26	招待講演 The Second General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization)	Theory of Hydrogen Hydrates with Hexagonal Structure	V. Belosludov O. Subbotin R. Belosludov H. Mizuseki Y. Kawazoe
2008/1/26	ポスター発表 The Second General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization)	A First Principles Study on Mechanical and Electronic Properties in Metal Hydrides	R. Sahara B. Tuchiya H. Mizuseki S. Nagata T. Shikama Y. Kawazoe
2008/1/26	ポスター発表 The Second General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization)	Role of Guest Size on CS-I or CS-II Hydrate Formation	O. S. Subbotin V. R. Belosludov R. V. Belosludov P. M. Rodger H. Mizuseki Y. Kawazoe
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会	Hydrogen Dissociation on Platinum Clusters: A Theoretical Study	M. Khazaei V. Kumar M. S. Bahramy A. Ranjbar H. Mizuseki Y. Kawazoe
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会	First-principles Calculations of Hyperfine Structure in M doped S16H16 Fullerene Cages: M = Cr, Mn, and Fe	M. S. Bahramy V. Kumar M. Khazaei A. Ranjbar
2008/3/27	口頭発表 日本金属学会	Phase Diagram of Hydrogen Clathrate Hydrate: Application for Hydrogen Storage	R. Belosludov 水関 博志 川添 良幸 O. Subbotin V. Belosludov



2008/3/27	口頭発表 日本金属学会	Ti, Zr, Hf 水素化物の弾性 特性に関する理論研究	佐原 亮二 土屋 文 水関 博志 永田 晋二 四竈 樹男 川添 良幸
-----------	----------------	----------------------------------	---

(中性子G : 高エネルギー加速器研究機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2007/11/31	口頭発表 Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage Materials (LANL-NEDO-AIST(FC-Cubic))	Total Neutron Diffractometer for Research on Advanced Hydrogen Storage Material	大友 季哉
2008/1/11	口頭発表 International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (SABAC2008)	High Intensity Total Diffractometer at J-PARC	大友 季哉 鈴谷 賢太郎 三沢 正勝
2008/1/11	口頭発表 International Workshop on Structural Analyses Bridging over between Amorphous and Crystalline Materials (SABAC2008)	Structure of Hydrogen Storage Amorphous Materials	福永 俊晴
2008/3/6	ポスター発表 International Symposium on Pulsed Neutron and Muon Sciences at J-PARC 2008 (IPS 08)	Overview of the High Intensity Total diffractometer at J-PARC	大友 季哉 鈴谷 賢太郎 三沢 正勝 金子 直勝 福永 俊晴 伊藤 恵司 杉山 正明 森 一広 亀田 恭男 社本 真一 高田 慎一 中谷 健 吉田 亨次

			山口 敏男 川北 至信 丸山 健二 神山 崇 佐藤 節夫 鈴木 次郎 武藤 豪 清水 裕彦 安芳 次 宇野 彰二 田中 真伸
--	--	--	--

平成20年度【268件】

(金属系G：産業技術総合研究所)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/4/14	ノースフォーラム「高度化水素マテリアル研究会」 講演	水素貯蔵材料のこれからを占う	秋葉 悦男
2008/5/13	American Conference on Neutron Scattering (ACNS) 2008 ポスター発表	Local Structure of Mg <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> Hydrogen Storage Alloy by Neutron Powder Diffraction	中村 仁 Shao Huaiyu 松田 潤子 Thomas Proffen 中村 優美子 秋葉 悦男
2008/5/23	第2回HERMES, HRPD 合同ユーザズミーティング 講演	金属系水素貯蔵材料の貯蔵原理の解明を目指した構造解析からのアプローチ	中村 優美子
2008/6/6	燃料電池周辺材料・技術の進展 講演	水素の貯蔵輸送の課題と展望	秋葉 悦男
2008/6/27	International symposium on metal-hydrogen systems ポスター発表	Transmission electron microscopic studies on ball-milled Mg-Co alloy	松田 潤子 Shao Huaiyu 中村 優美子 秋葉 悦男
2008/6/27	International Symposium on Metal Hydrogen Systems ポスター発表	Phase transformation of La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> H <sub>x</sub> studied by in-situ X-ray diffraction	岩瀬 謙二 榑 浩司 中村 優美子 秋葉 悦男
2008/6/28	International Symposium on Metal Hydrogen Systems 講演	Vacancy Formation-Relaxation during Hydrogenation and Dehydrogenation in LaNi <sub>4+x</sub> Cu (x=0, 1)	榑 浩司 中村 優美子 白井 泰治 秋葉 悦男
2008/6/28	International Symposium on Metal Hydrogen Systems 講演	Crystal Structure and Hydrogenation Properties of La <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub>	中村 優美子 中村 仁 岩瀬 謙二 早川 博 秋葉 悦男

2008/7/1	The Ny-Alesund Symposium 2008 講演	Hydrogen on board storage for mobile applications	秋葉 悦男
2008/7/10	"2008 DOE Annual Merit Review"報告会 講演	DOE Hydrogen & Fuel Cell Program 2008 Annual Merit Review Meeting 報告会 水素貯蔵（化学水素化物およ び吸着材料を中心として）	秋葉 悦男
2008/8/27	福岡水素エネルギー人材育 成センター第一回高度人材 育成 講演	水素貯蔵材料研究の最前線	秋葉 悦男
2008/9/9	Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage Materials 講演	Hydrogen Overview and LANL-AIST collaboration	秋葉 悦男
2008/9/10	2008 LANL-AIST-NEDO Fuel Cell & Hydrogen Storage Workshop 講演	Characterization of Mg-Co alloy and hydride using TEM and neutron total scattering	中村 優美子 中村 仁 松田 潤子 Shao Huaiyu 秋葉 悦男
2008/9/24	日本金属学会2008年度秋期 大会 講演	LaNi <sub>5</sub> 基合金の水素吸蔵放 出反応と転位形成	松田 潤子 榊 浩司 中村 優美子 秋葉 悦男
2008/9/24	日本金属学会2008年度秋期 大会 講演	Ti <sub>45</sub> Cr <sub>25</sub> Mo <sub>30</sub> BCC 合金の 空孔による残留水素の捕獲 現象	榊 浩司 松田 潤子 中村 優美子 秋葉 悦男
2008/9/24	日本金属学会2008年度秋期 大会 講演	Mg <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> 水素吸蔵合金に おける粉末中性子回折を用 いた局所構造解析	中村 仁 Shao Huaiyu 松田 潤子 Hyunjeong Kim Thomas Proffen 中村 優美子 秋葉 悦男

2008/9/24	日本金属学会 2008 年度秋期大会 講演	(La, Mg) <sub>x</sub> Ni <sub>y</sub> (x/y = 2/7, 5/19) 合金および水素化物の結晶構造と水素化特性	中村 優美子 岩瀬 謙二 中村 仁 秋葉 悦男
2008/9/24	日本金属学会 2008 年度秋期大会 講演	β-VHx および β-V0.9Mo0.1Hx 中の水素の in-situ NMR 測定	浅野 耕太 林 繁信 中村 優美子 秋葉 悦男
2008/9/25	2008 International Fuel Cell Symposium 講演	On board hydrogen storage for mobile application	秋葉 悦男
2008/10/8	IEA HIA Task 22 expert meeting 講演	Characterization of Mg-Co alloy and hydride using TEM and neutron total scattering	中村 優美子 松田 潤子 中村 仁 Shao Huaiyu 秋葉 悦男
2008/11/5	AsiaNANO 2008 講演	Hydrogenation and structures of MgCo BCC alloys prepared by ball milling	秋葉 悦男 Shao Huaiyu 松田 潤子 中村 仁 浅野 耕太 中村 優美子
2008/11/11	第 2 回水素エネルギー利用開発研究会 講演	水素貯蔵技術の現状と将来	秋葉 悦男
2008/12/1	Materials Research Society 2008 Fall Meeting 講演	Crystal Structures and Hydrogenation Behaviors of the RMn (3<n<5) (R=La, Mg; M=Ni, Co) "Superlattice" Alloys	秋葉 悦男 中村 仁 岩瀬 謙二 Chai Yujin 榎 浩利 榊 浩司 浅野 耕太 中村 優美子
2008/12/6	京都大学原子炉実験所専門研究会 「陽電子科学とその理工学への応用」 講演	Ti45Cr25Mo30 BCC 合金の水素吸蔵に伴う格子欠陥形成と空孔による残留水素の捕獲	榊 浩司 松田 潤子 中村 優美子 秋葉 悦男

2009/1/13	第 1 回先端水素貯蔵材料研究交流会 講演	金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応に伴う構造変化の解析	中村 優美子
2009/2/24	水素貯蔵材料フォーラム 2009 講演	水素貯蔵材料先端基盤研究事業の進捗と連携の推進	秋葉 悦男
2009/3/26	Seminar on Hydrogen Storage Materials 講演	Overview of HYDRO-STAR Project	秋葉 悦男
2009/3/26	Seminar on Hydrogen Storage Materials 講演	Structure and Properties of Hydrogen Storage Alloys	中村 優美子
2009/3/30	日本金属学会 2009 年春期大会 講演	(Mg, Ca)Ni <sub>2</sub> ラーベス相合金と水素化物の中性子全散乱測定	中村 優美子 中村 仁 秋葉 悦男 寺下 尚克 Hyunjeong Kim Thomas Proffen
2009/3/30	日本金属学会 2009 年春期大会 講演	粉末中性子回折と放射光粉末 X 線回折を用いた Mg <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> 水素吸蔵合金の局所構造解析	中村 仁 Shao Huaiyu 松田 潤子 中村 優美子 秋葉 悦男 Hyunjeong Kim Thomas Proffen
2009/3/30	日本化学会第 89 春季年会	バナジウム重水素化物の <sup>1</sup> H および <sup>2</sup> H MAS NMR スペクトル	林 繁信
2009/3/30	日本金属学会 2009 年春期大会 講演	LaNi <sub>5</sub> 系金属間化合物の水素吸蔵放出反応と転位形成	松田 潤子 中村 優美子 秋葉 悦男
2009/3/30	日本金属学会 2009 年春期大会 講演	La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> 合金の水素化特性と in situ X 線回折による結晶構造	岩瀬 謙二 榊 浩司 中村 優美子 秋葉 悦男

(非金属系 G : 広島大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/6/15-19	口頭発表 17 <sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference "Hydrogen Distribution and Storage"(Australia)	Ammonia as Hydrogen Storage Media	T. Ichikawa K. Tange S. Hino Y. Kojima
2008/6/23-28	口頭発表 MH 2008 (Iceland)	Novel Hydrogen Storage System with Metal Hydride and Ammonia	Y. Kojima S. Hino C. Oomatsu K. Tange T. Ichikawa
2008/6/23-28	ポスター発表 MH 2008 (Iceland)	Reaction between Ammine Complex Compound and Metal Hydride	M. Tsubota C. Oomatsu S. Hino H. Fujii M. Yamana T. Ichikawa Y. Kojima
2008/6/23-28	ポスター発表 MH 2008 (Iceland)	Identification of Catalyst in the Li-N-H System by X-ray Absorption Spectroscopy	S. Isobe S. Hino T. Ichikawa Y. Kojima
2008/6/23-28	口頭発表 MH 2008 (Iceland)	Kinetic Improvement of the Li-Mg-N-H System	Y. Wang T. Ichikawa S. Isobe M. Tsubota S. Hino T. Nakagawa Y. Kojima
2008/6/23-28	口頭発表 MH 2008 (Iceland)	Thermal Decomposition Properties of Ammonia Borane with Metal Hydride	Md. R. Matin T. Ichikawa S. Isobe C.Z. Wu Y. Kojima
2008/6/23-28	ポスター発表 MH 2008 (Iceland)	Hydrogen Absorption and Desorption Properties of	H. Miyaoka T. Ichikawa

		Lithium-Carbon-Hydrogen System	Y. Kojima
2008/6/23-28	ポスター発表 MH 2008 (Iceland)	NH <sub>3</sub> Pressure-Composition Isotherms of Metal Amides	S. Hino T. Ichikawa Y. Kojima
2008/6/23-28	ポスター発表 MH 2008 (Iceland)	Hydrogen storage properties on Sc-M-B-H ( <i>M</i> = Mg, Ca) systems	T. Nakagawa T. Ichikawa Y. Kojima
2008/6/23-28	ポスター発表 MH 2008 (Iceland)	Ab-initio Study on Vibration Modes of Amides and Alanates	T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi
2008/6/23-28	ポスター発表 MH 2008 (Iceland)	X-ray Absorption Spectra of Ti Catalysts in Lithium Amide/Imide Reactions: A First-principles Study	T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi
2008/6/23-26	口頭発表 NEDO 平成 19 年度成果報告シンポジウム (東京)	NEDO 水素貯蔵材料先端基盤研究事業非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	市川 貴之
2008/7/13-18	ポスター発表 Carbon 2008 (長野)	The Atmospheric Effect on the Nano-Structuring of Graphite during Milling	T. Ichikawa W. Ishida S. Isobe H. Miyaoka Y. Kojima
2008/7/13-18	ポスター発表 Carbon 2008 (長野)	Iron Effect for Hydrogen Absorption and Desorption Properties of Ball-milled Graphite	H. Miyaoka T. Ichikawa S. Isobe Y. Kojima
2008/8/6-8	口頭発表 第 11 回 XAFS 討論会 (姫路市、高輝度光科学研究センター)	XAFS 法を用いた水素貯蔵材料開発 1	木村 通 日野 聡 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/8/6-8	口頭発表 第 11 回 XAFS 討論会 (姫路市、高輝度光科学研究センター)	XAFS 法を用いた水素貯蔵材料開発 2	磯部 繁人 坪田 雅己 日野 聡 市川 貴之 小島 由継



2008/8/7-8	口頭発表 第 48 回日本金属学会中四国 支部大会 (高知工科大学)	室温でのアンモニア分解 におけるペロブスカイト 型酸化物の触媒効果	P. Biswajit 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/8/7-8	口頭発表 第 48 回日本金属学会中四国 支部大会 (高知工科大学)	アンモニアを媒介とした 新規水素貯蔵システムの 研究	山本 ひかる 日野 聡 丹下 恭一 大松 千絵 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/8/7-8	口頭発表 第 48 回日本金属学会中四国 支部大会 (高知工科大学)	ボールミリングを用いた 金属-炭素化合物の作製お よび水素吸蔵/放出特性評 価	久保 田光 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/9/9-1	口頭発表 Third LANL-NEDO-AIST Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage (San Diego)	Hydrogen generation and storage using hydride and ammonia	Y. Kojima
2008/9/9-11	口頭発表 The Third LANL-NEDO-AIST Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage (San Diego)	Reaction Process of Nano-Carbon and LiHComposites	T. Ichikawa
2008/9/18-19	口頭発表 SPRING-8 産業利用報告会 (日 本科学未来館)	XAFS 法による水素貯蔵材 料で作用する触媒の状態 分析	市川 貴之
2008/9/20-23	口頭発表 日本物理学会 2008 秋季大会 (岩手)	中性子及び放射光 X 線回 折による軽元素水素貯蔵 物質 ${}^7\text{Li}_2\text{ND}$ の構造解析	坪田 雅己 M. Sorby 日野 聡 市川 貴之 B. Hauback

			小島 由継
2008/9/20-23	口頭発表 日本物理学会 2008 秋季大会 (岩手)	水素貯蔵物質 $\text{LiNH}_2$ のラマン散乱	道越 明孝 長谷川 巧 荻田 典男 磯部 繁人 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継 宇田川 眞行
2008/9/23-25	口頭発表 日本金属学会 2008 秋期大会 (熊本大学)	Catalytic Effect of $\text{ATiO}_3$ (A=Sr, Ba, Ca) in Ammonia Decomposition	P. Biswajit 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/9/23-25	口頭発表 日本金属学会 2008 秋期大会 (熊本大学)	Gas Desorption Properties of Ammonia Borane and Metal Hydrides Composites	Matin Md. Ruhul 市川 貴之 磯部 繁人 日野 聡 呉成 明 宮岡 裕樹 坪田 雅己 小島 由継
2008/9/23-25	口頭発表 日本金属学会 2008 秋期大会 (熊本大学)	Mg-C-H 系複合物質の水素 吸蔵/放出特性	宮岡 裕樹 市川 貴之 坪田 雅己 小島 由継
2008/9/23-25	口頭発表 日本金属学会 2008 秋期大会 (熊本大学)	$\text{ScH}_2\text{-MB}_n$ 混合物 ( $M=\text{Mg},$ $\text{Ca}$ ) の高水素圧ミリングに よる水素化特性	中川 鉄水 市川 貴之 坪田 雅己 小島 由継
2008/9/23-25	口頭発表 日本金属学会 2008 秋期大会 (熊本大学)	Metal-Al-Amide 系物質の熱 分解に伴うガス放出特性 及び構造変化	小野 泰輔 中川 鉄水 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/9/23-25	口頭発表 日本金属学会 2008 秋期大会	ミリング処理したアルカリ 金属水素化物の X 線を	中村 耕生 市川 貴之

	(熊本大学)	用いた分析	坪田 雅己 宮岡 裕樹 中川 鉄水 丹下 恭一 山本 ひかる 小島 由継
2008/9/23-25	口頭発表 日本金属学会 2008 年秋期大会 (熊本大学)	ミリング処理したアルカリ金属水素化物とアンモニアの反応性	山本 ひかる 日野 聡 丹下 恭一 大松 千絵 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/9/24-26	ポスター発表 触媒討論会 (名古屋大学)	水素吸蔵/放出反応過程における $MgH_2$ に添加した Nb 酸化物の XAFS 法によるキャラクタリゼーション	木村 通 日野 聡 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/9/24-26	ポスター発表 触媒討論会 (名古屋大学)	Li アミド-イミド系水素貯蔵物質に添加した Ti 触媒の XAFS 法による化学状態分析	市川 貴之 日野 聡 磯部 繁人 本間 徹生 坪田 雅己 小島 由継
2008/10/6	口頭発表 MH 利用開発研究会平成 20 年度シンポジウム (大阪)	カリウムを用いた新規水素貯蔵システムの研究	山本 ひかる 日野 聡 丹下 恭一 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/10/6-10	口頭発表 International Energy Agency Hydrogen Implementing Agreement Expert Meeting of	Basic research of nano-composite materials for hydrogen storage	Y. Kojima

	Hydrogen Storage - Task 22 (Roma), Italy		
2008/10/6	口頭発表 MH 利用開発研究会平成 20 年度シンポジウム (大阪)	種々のナノ構造を持つグ ラファイトとマグネシウ ムの反応性	久保田 光 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/10/8	口頭発表 JST Innovation Bridge 広島 大学研究発表会 (東京)	軽元素で構成され高容量 水素貯蔵材料の研究	市川 貴之
2008/10/14	口頭発表 JAEA 特別セミナー (JAEA/SPring-8)	軽元素系水素貯蔵物質に 関する最近の研究	坪田 雅己
2008/10/21	口頭発表 もみじ・やまぐちビジネスマ ッチングフェア(広島)	水素機能性材料の研究開 発	小島 由継
2008/11/3-5	口頭発表 The 11th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN11) The National Sun Yat-sen University in Kaohsiung (Taiwan	Metal Ammine Halides for HydrogenStorage	T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi
2008/11/3-6	口頭発表 Asia NANO 2008 (Singapore)	Hydrogen Storage System with Nano Hydride and Ammonia	Y. Kojima S. Hino H. Yamamoto K. Tange H. Miyaoka M. Tsubota T. Ichikawa S. Ohnuki
2008/11/3-6	ポスター発表 Asia NANO 2008 (Singapore)	Factors Controlling Reactivity of Ammonia and Metal Hydrides	K. Tange H. Yamamoto H. Miyaoka S. Hino H. Fujii M. Tsubota

			T. Ichikawa Y. Kojima
2008/11/8-9	口頭発表 日韓セミナー (Korea)	Research activities of nano-composite materials for hydrogen storage	T. Ichikawa M. Tsubota Y. Kojima
2008/11/8-9	ポスター発表 日韓セミナー (Korea)	Gas desorption and structural properties of Li-Al-Amide system	T. Ono T. Nakagawa M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2008/11/8-9	ポスター発表 日韓セミナー (Korea)	XPS study on lithiumhydride	K. Nakamura T. Ichikawa M. Tsubota H. Miyaoka T. Nakagawa K. Tange H. Yamamoto Y. Kojima
2008/11/8-9	ポスター発表 日韓セミナー (Korea)	Raman scattering of LiNH <sub>2</sub>	A. Michigoe T. Hasegawa N. Ogita M. Udagawa S. Isobe M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2008/11/20-22	口頭発表 材料における水素有効利用 研究会 平成 20 年度研究会 (宮古島)	ホウ素系複合水素貯蔵物 質の作製と反応機構調査	小島 由継 中川 鉄水 坪田 雅己 市川 貴之
2008/11/20-22	口頭発表 材料における水素有効利用 研究会 平成 20 年度研究会 (宮古島)	LiAl(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> のアンモニア放 出に伴う構造変化	宮岡 裕樹 小野 泰輔 坪田 雅己 市川 貴之 小島 健一 小島 由継
2008/11/29	口頭発表	水素エネルギー社会の構	小島 由継

	第15回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国 (広島大学)	築を目指して～水素貯蔵技術の現状と展望～	
2008/12/3-6	ポスター発表 第35回炭素材料学会年会 (筑波大学)	リチウム-炭素-水素 (Li-C-H)系複合物質の水素吸蔵/放出機構	宮岡 裕樹 市川 貴之 坪田 雅己 小島 由継
2008/12/3-6	ポスター発表 第35回炭素材料学会年会 (筑波大学)	マグネシウム-炭素(Mg-C)化合物の合成及び水素吸蔵/放出特性	久保田 光 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/12/9	口頭発表 2008 International Conference and Exposition on Hydrogen and PEM Fuel Cell Technologies	Basic Research of Nano-Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima
2008/12/9-13	口頭発表 IUMRS-ICA 2008 (Nagoya)	Catalytic effect of $ATiO_3$ (A= Sr, Ba) in Ammonia Decomposition at Ambient Temperature	P. Biswajit M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2008/12/9-13	ポスター発表 IUMRS-ICA 2008 (Nagoya)	Gas Desorption Properties of Ammonia-Borane and Metal Hydride Composites as Hydrogen Storage Materials	Matin Md. Ruhul T. Ichikawa S. Isobe S. Hino C. Wu H. Miyaoka M. Tsubota Y. Kojima
2008/12/11-12	口頭発表 第28回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール船堀、東京)	アンモニア-金属水素化物反応による水素貯蔵システム	市川 貴之 山本 ひかる 丹下 恭一 日野 聡 宮岡 裕樹 坪田 雅己 小島 由継

2008/12/11-12	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール 船堀、東京)	Li-N-H 系水素貯蔵物質に 添加された Ti 系触媒の XAFS 法による評価	磯部 繁人 坪田 雅己 日野 聡 本間 徹生 市川 貴之 小島 由継
2008/12/11-12	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール 船堀、東京)	水素化グラファイト-水素 化リチウム複合物質の水 素吸蔵/放出反応機構	宮岡 裕樹 市川 貴之 坪田 雅己 小島 由継
2008/12/11-12	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール 船堀、東京)	組成分析により評価した Li アミド-イミド系水素 貯蔵物質の熱力学特性	日野 聡 市川 貴之 荻田 典男 宇田川 眞行 小島 由継
2008/12/11-12	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール 船堀、東京)	CaH <sub>2</sub> -CaB <sub>6</sub> 混合物のミリン グ処理による水素化特性	中川 鉄水 市川 貴之 坪田 雅己 小島 由継
2008/12/11-12	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール 船堀、東京)	Metal-Al-Amide 系物質の熱 分解に伴うガス放出特性 及び構造変化	小野 泰輔 中川 鉄水 坪田 雅己 市川 貴之 小島 健一 小島 由継
2008/12/11-12	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール 船堀、東京)	アルカリ金属水素化物の X線光電子分光分析	中村 耕生 坪田 雅己 仲武 昌史 日野 聡 市川 貴之 小島 由継
2008/12/11-12	ポスター発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール 船堀、東京)	触媒添加したマグネシウ ムの水素化過程における 律速段階	木村 通 市川 貴之 小島 由継
2008/12/11-12	ポスター発表 第 28 回水素エネルギー協会	高純度 MH (M=Li, Na, K)の 合成	山本 ひかる 宮岡 裕樹

	(HESS)大会 (タワーホール船堀、東京)		坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2008/12/11-12	ポスター発表 第28回水素エネルギー協会(HESS)大会 (タワーホール船堀、東京)	マグネシウム-炭素系複合物質の水素貯蔵特性	久保 田光 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2009/1/3-6	ポスター発表 International Conference on Hydrogen and Hydrogen Storage India, Methods and Materials (Bangalore)	Decomposition of ammonia by mechanical attrition of $ATiO_3$ (A= Sr, Ba)	P. Biswajit M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2009/2/16	口頭発表 MH 利用開発研究会 平成20年度第4回研究会(大阪府立大学大阪)	カリウムを用いた新規水素貯蔵システムの研究	山本 ひかる 日野 聡 丹下 恭一 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2009/2/18	口頭発表 第14回産学連携セミナー「エネルギー」(広島)	高密度水素貯蔵技術の現状と展望	小島 由継
2009/2/27	口頭発表 FC EXPO 2009 (東京)	高性能水素機能材料の研究開発	小島 由継
2009/3/13	口頭発表 FCH基盤技術懇談会 第44回定例懇談会 (大阪)	水素貯蔵技術の現状と未来	小島 由継
2009/3/10-11	ポスター発表 The 13 <sup>th</sup> Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation (Hiroshima University)	X-ray photoelectron spectroscopy for mechanically treated lithium hydride	K. Nakamura M. Tsubota M. Nakatake S. Hino T. Ichikawa Y. Kojima
2009/3/16-20	口頭発表 American Physical Society, March Meeting (Pittsburgh)	First-principles calculation for light element hydrogen-storage materials	T. Tsumuraya T. Shishidou T. Oguchi



2009/3/27-28	口頭発表 日本化学会第 89 春季年会 (2009) アドバンスト・テクノロジー・プログラム(ATP) T7.新エネルギー技術 (日本大学)	水素化物を用いた水素貯蔵の新展開	小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2009 春期大会 (東京工業大学)	アンモニアを用いた水素貯蔵システム(1)	宮岡 裕樹 藤井 博信 丹下 恭一 山本 ひかる 日野 聡 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2009 春期大会 (東京工業大学)	アンモニアを用いた水素貯蔵システム(2)	山本 ひかる 日野 聡 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2009 春期大会 (東京工業大学)	第一原理分子動力学法による LiH 表面とアンモニアの相互作用	山根 阿樹 下條 冬樹 星野 公三 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	LiAl(NH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> の熱分解に伴うガス放出特性及び構造変化	小野 泰輔 中村 耕生 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	Thermal Diffusivity of Light Metal Amides [M(NH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> ; M = Li, Na, and Mg] by Heat Wave Propagation Method	P. Biswajit M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2009/3/28-30	口頭発表	Mg-C 複合物質の水素貯蔵	久保田 光

	日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	特性評価	宮岡 裕樹 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	水素貯蔵物質 $\text{LiNH}_2$ 単結 晶のラマン散乱による振 動の帰属と低温特性	道越 明孝 長谷川 功 荻田 典男 宇田川 眞行 磯部 繁人 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	アルミニウム水素化物 $M(\text{AlH}_4)_n$ の振動モードと 電子状態	圓谷 貴夫 獅子堂 達也 小口 多美夫
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	Thermal Decomposition of Ammonia Borane and Calcium Hydride Composite	Md. R. Matin M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	アルカリ金属水素化物の 電荷密度分布解析	坪田 雅己 山本 ひかる 中村 耕生 日野 聡 宮岡 裕樹 丹下 恭一 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	アンモニア PCT 測定によ る金属アミドの熱力学特 性評価II	日野 聡 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	核磁気共鳴法を用いた Sc-M-B-H 系水素貯蔵物質 ( $M=\text{Mg}, \text{Ca}$ )のキャラクタ リゼーション	中川 鉄水 市川 貴之 宮岡 裕樹 坪田 雅己 小島 健一 小島 由継
2009/3/28-30	ポスター発表 日本金属学会 2008 春期大会	X 線光電子分光による LiH の表面分析方法の確	中村 耕生 坪田 雅己

	(東京工業大学)	立	仲武 昌史 日野 聡 中川 鉄水 丹下 恭一 山本 ひかる 市川 貴之 小島 由継
2009/3/28 -30	ポスター発表 日本金属学会 2008 春期大会 (東京工業大学)	触媒添加マグネシウムの 水素吸蔵/放出過程におけ る熱力学特性	木村 通 須賀 潔 市川 貴之 鈴木 譲 小島 由継

(非金属系G：北海道大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/4/2	口頭発表 International Symposium on Materials Design for Infrastructures	Observation of Hydrogen Strange Materials by Means of Environmental Cell TEM	S. Ohnuki K. Okudera K. Hamada T. Suda N. Hashimoto
2008/6/18	口頭発表 The workshop for early-stage researchers on The use of in-situ TEM/ion accelerator techniques in the study of radiation damage in solids, University of Salford	Application of In-Situ Electron Microscopy on Materials Science in Hokkaido University	S. Ohnuki
2008/11/2	口頭発表 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, Jeju	Micro-lamellar Structure in Hydrogen Storage Mg-Ni Alloys	A. Ono H. Sitoh S. Ohnuki N. Hashimoto
2008/12/13	口頭発表 平成 20 年度日本顕微鏡学 会北海道支部学術講演会, 札幌	環境セルによる LiH と NaH の分解過程のその場観察	大貫 惣明 平澤 寛子 濱田 弘一 橋本 直幸 須田 孝徳 小島 由継

2009/1/22-1/23	口頭発表 日本鉄鋼協会・日本金属学会 両北海道支部合同冬季 講演大会, 室蘭	その場 TEM 観察による NaAlH 分解ナノ構造変化	川崎 洋 須田 孝徳 橋本 直幸 大貫 惣明
2009/2/25-2/26	口頭発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research, Hyogo	Microscopic Reaction Mechanism of Hydrogen Storage Materials by TEM	S. Isobe Y. Wang A. Ono H. Hirasawa Y. Hao N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikaw Y. Kojima

(非金属系 G : 上智大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/6/24-28	ポスター発表 MH 2008- International Symposium on Hydrogen-Metal Systems	Effect of mechanical stress on absorption and desorption of hydrogen of light materials at room temperature	Hiroshi Suzuki Nozomi Kirihara Hisashi Taniguchi Nobuko Hanada Kenichi Takai Yukito Hagihara
2008/9/19	口頭発表 日本金属学会 2008 年秋 季大会	有機溶媒を用いた Al の電解 水素チャージ	花田 信子 花輪 亮 鈴木 啓史 高井 健一
2009/3/28	口頭発表 日本金属学会 2009 年春 季大会	有機溶媒中での電解水素チ ャージによる金属(Ti、Mg、 Al)の水素化特性	花田 信子 花輪 亮 鈴木 啓史 高井 健一
2009/3/29	口頭発表 日本金属学会 2009 年春 季大会	非水溶液中での電解水素チ ャージにおける Al 水素吸蔵 特性の溶媒及び電解質依存 性	鈴木 啓史 花輪 亮 花田 信子 高井 健一

(材料物性 G : 日本原子力研究開発機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
-----	------	------	-----

2008/5/19	口頭発表 The 9th International Conference on “Protection of Materials and Structures from Space Environment”	Protection of diamond-like carbon films from an energetic atomic oxygen bombardment with Si-doping technology	M. Tagawa K. Yokota A. Kitamura K. Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka J. Fontaine M. Belin
2008/6/24	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2008 (MH2008)	Instability of cubic-YH <sub>2</sub> at high pressure	町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏
2008/6/24	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2008 (MH2008)	Raman and Visible Absorption Study of ScH <sub>3</sub> at high pressure	久米 徹二 竹市 知生 佐々 木重雄 清水 宏晏 大村 彩子 町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏 竹村 謙一
2008/6/24	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2008 (MH2008)	Lattice Compression of Lithium Hydride up to 200 GPa	大石 泰生 平尾 直久 飯高 敏晃 町田 晃彦 青木 勝敏
2008/6/27	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2008 (MH2008)	Synthesis of AlH <sub>3</sub> by hydrogenation of the metal at high pressure and temperature	齋藤 寛之 町田 晃彦 片山 芳則 青木 勝敏
2008/7/1	口頭発表 The 26th International Symposium on Space Technology and Science	Si-doping for the protection of hydrogenated diamond-like carbon films in a simulated atomic oxygen environment in LEO	K. Yokota M. Tagawa A. Kitamura K. Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka

			J. Fontaine M. Belin
2008/8/6	口頭発表 第 11 回 XAFS 討論会	La 金属水素化物の La L 吸収端 XAS 測定とその電子状態	石松 直樹 甲斐 広樹 笹田 良平 松下 昌輝 圓山 裕 町田 晃彦 綿貫 徹 竹村 謙一 中野 智志 河村 直己 谷田 肇
2008/8/21	ポスター発表 第三回水素若手研究会	X 線吸収スペクトルでみる La 金 属水素化物の電子状態	石松 直樹 甲斐 広樹 笹田 良平 松下 昌輝 圓山 裕 町田 晃彦 綿貫 徹 竹村 謙一 中野 智志 河村 直己 谷田 肇
2008/8/22	口頭発表 4th International Workshop on Reactions involving Oxidation and Hydrogen	Synchrotron radiation photoemission spectroscopy for native oxide, its thermal instability and re-oxidation of hydrogen storage metals	寺岡 有殿 ハリーズ・ジェ ームズ 吉越 章隆
2008/8/22	口頭発表 4th International Workshop on Reactions involving Oxidation and Hydrogen	SERDA/RBS/SR-PES study on the effect of reactive atomic beam exposures to hydrogenated diamond-like carbon films relevance to hydrogen storage	M. Tagawa K. Yokota A. Kitamura A. Yoshigoe Y. Teraoka
2008/9/2	口頭発表 第 69 回応用物理学会学 術講演会	原子状酸素を照射した水素化ダ イヤモンドライクカーボン薄膜 の水素分布	田川 雅人 横田 久美子 北村 晃

			松本 康司 吉越 章隆 寺岡 有殿
2008/9/10	口頭発表 LANL-NEDO-AIST Workshop (Hydrogen Storage & Fuel Cell Workshop)	High-Pressure Studies of Metal Hydrides using Synchrotron Radiation X-rays at SPring-8	町田 晃彦
2008/9/15	ポスター発表 2008 European Materials Society (E-MRS) Fall Meeting	New oxide formed by oxygen molecular beam on vanadium and its alloys as observed by photoemission spectroscopy with synchrotron radiation	寺岡 有殿 吉越 章隆 ハリーズ・ジェ ームズ
2008/9/21	口頭発表 日本物理学会 2008 年秋 季大会	液体鉄水素化物の構造	片山 芳則 蓬田 美樹 齋藤 寛之 青木 勝敏
2008/9/23	口頭発表 日本物理学会 2008 年秋 季大会	La L および K 吸収端 X 線吸収ス ペクトルでみる La 金属水素化物 の電子状態	石松 直樹 甲斐 広樹 笹田 良平 松下 昌輝 圓山 裕 町田 晃彦 綿貫 徹 竹村 謙一 中野 智志 河村 直己 谷田 肇
2008/9/23	口頭発表 日本物理学会 2008 年秋 季大会	Sc 水素化物の高圧ラマン散乱お よび可視吸収スペクトル	久米 徹二 竹市 知生 佐々木 重雄 清水 宏晏 町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏 大村 彩子 竹村 謙一

2008/10/14	口頭発表 The 4th Asian Conference on High Pressure Research	High pressure for producing dense metal hydride and synchrotron radiation X-rays for proving hydrogen-metal bonding	青木 勝敏 町田 晃彦
2008/10/28	ポスター発表 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4)	Selective etching of sp <sup>2</sup> carbon in a diamond-like carbon film by hyperthermal atomic oxygen exposures	M. Tagawa K. Yokota A. Kitamura K. Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka K. Kanda M. Niibe
2008/10/28	ポスター発表 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4)	Change in hydrogen amount in a diamond-like carbon film under hyperthermal atomic oxygen exposure	K. Yokota M. Tagawa A. Kitamura K. Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka
2008/10/29	ポスター発表 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia (VASSCAA-4)	Photoemission study on oxide at poly-vanadium surface	寺岡 有殿 吉越 章隆 ハリーズ・ジェームズ
2008/11/11	ポスター発表 The 5th International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS-5)	Photoemission analyses on oxides at single crystal Vanadium surfaces	寺岡 有殿 吉越 章隆 ハリーズ・ジェームズ
2008/10/30 -11/1	ポスター発表 第12回 SPring-8 シンポジウム	SPring-8 における核共鳴散乱研究の現状	三井 隆也 瀬戸 誠
2008/11/12	ポスター発表 第49回高圧討論会	LaHx(x~1.9)の圧力下電気抵抗測定ー圧力誘起相分離に伴う電気的特性の変化	松岡 岳洋 町田 晃彦 清水 克哉 青木 勝敏
2008/11/12	口頭発表 第49回高圧討論会	マルチメガバール領域における放射光メスバウア分光法	平尾 直久 三井 隆也



			瀬戸 誠 大石 泰生
2008/11/13	口頭発表 第 49 回高圧討論会	希土類金属 2 水素化物の圧力誘起不均化反応	町田 晃彦 綿貫 徹 川名 大地 青木 勝敏
2008/11/13	口頭発表 第 49 回高圧討論会	赤外反射分光による LaH <sub>2</sub> の圧力誘起不均化反応の観測	櫻井 陽子 町田 晃彦 青木 勝敏
2008/11/13	ポスター発表 高圧討論会	高温高圧下での金属アルミニウムの水素化による AlH <sub>3</sub> 合成	齋藤 寛之 町田 晃彦 片山 芳則 青木 勝敏
2008/11/14	口頭発表 第 49 回高圧討論会	J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) での高圧実験にむけて	服部 高典 片山 芳則 町田 晃彦 大友 季哉 鈴谷 賢太郎
2008/11/14	口頭発表 第 49 回高圧討論会	鉄水素化物液体の構造	片山 芳則 蓬田 美樹 齋藤 寛之 青木 勝敏
2008/11/22	口頭発表 (招待講演) 第 7 回水素量子アトムクス研究会	X 線回折、赤外反射スペクトル測定による希土類金属 2 水素化物の圧力誘起不均化反応	町田 晃彦 櫻井 陽子 青木 勝敏
2008/11/22	口頭発表 (招待講演) 第 7 回水素量子アトムクス研究会	放射光メスbauer測定による FeH の圧力誘起強磁性-常磁性転移	平尾 直久 大石 泰生 三井 隆也 瀬戸 誠 竹村 謙一 亀卦川 卓美
2008/12/2	ポスター発表 中性子科学会第 8 回年会	固体中水素の微視的挙動の解明 —粉末中性子回折実験—	深澤 裕
2009/1/7	ポスター発表 SPring-8 利用者懇談会	高圧下における希土類金属水素化物の不均化反応	町田 晃彦 綿貫 徹

	地球惑星科学研究会・ 高圧物質科学研究会 2008年度合同研究会合		川名 大地 青木 勝敏
2009/2/24	口頭発表 水素貯蔵材料フォーラ ム 2009	放射光利用による水素と材料の 相互作用の研究展開	町田 晃彦
2009/3/18	ポスター発表 The International Workshop for Surface Analysis and Standardization 2009 (iSAS'09)	Synchrotron Radiation Photoemission Spectroscopy for Native Oxide Layer on Vanadium and VCrTa	寺岡 有殿 吉越 章隆 ハリーズ・ジェ ームズ
2009/3/28	口頭発表 日本物理学会 第 64 回 年次大会	放射光による neV 分光法の開発 (VI)GdFe <sub>2</sub> の超高压下放射光メ スバウアー分光	三井 隆也 増田 亮 瀬戸 誠 平尾 直久
2009/3/28	口頭発表 日本物理学会 第 64 回 年次大会	149Sm 放射光核共鳴散乱による 希土類鉄系水素化物の研究	増田 亮 三井 隆也 伊藤 恵司 小林 康浩 北尾 真司 瀬戸 誠
2009/3/29	口頭発表 日本物理学会 第 64 回 年次大会	希土類金属水素化物における圧 力誘起相分離	町田 晃彦 綿貫 徹 川名 大地 青木 勝敏
2009/3/29	口頭発表 日本物理学会 第 64 回 年次大会	振動分光法による LaH <sub>2</sub> の圧力誘 起不均化反応の観測	櫻井 陽子 町田 晃彦 青木 勝敏
2009/3/30	口頭発表 日本物理学会 第 64 回 年次大会	液体鉄水素化物の構造 II	片山 芳則 蓬田 美樹 齋藤 寛之 青木 勝敏

(材料物性 G : 兵庫県立大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/5/26	ポスター発表	Graphitization of thin films	神田 一浩

	2nd International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2008)	formed by focused-ion-beam chemical-vapor-deposition	山田 倫子 岡田 真 井垣 潤也 米谷 玲皇 松井 真二
2008/9/2	ポスター発表 第69回応用物理学会学術講演会	FIB-CVD 法で形成された DLC 薄膜のアニールによる局所構造変化	神田 一浩 岡田 真 山田 倫子 井垣 潤也 米谷 玲皇 松井 真二
2008/9/22	ポスター発表 日本物理学会 2008 年秋季大会	水素含有ダイヤモンドライクカーボン薄膜の電子状態	春山 雄一 田川 雅人 横田 久美子 松井 真二
2008/10/28	ポスター発表 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia	Selective etching of sp <sup>2</sup> carbon in a diamond-like carbon film by hyperthermal atomic oxygen exposures	M. Tagawa K. Yokota A. Kitamura K. Matsumoto A. Yoshigoe Y. Teraoka K. Kanda M. Niibe
2008/11/18	ポスター発表 第22回ダイヤモンドシンポジウム	水素化 DLC 膜の軟 X 線照射による改質効果	神田 一浩 新部 正人 田川 雅人 横田 久美子 松井 真二
2008/12/10	口頭発表 The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008)	Variation on Local Structure of DLC Thin Films Formed with FIB-CVD Method by Annealing	神田 一浩 岡田 真 松井 真二
2009/1/12	ポスター発表 第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	水素含有ダイヤモンドライクカーボン薄膜の光電子分光	春山 雄一 田川 雅人 横田 久美子 松井 真二
2009/3/30	口頭発表 第56回応用物	軟 X 線照射による水素化 DLC	神田 一浩

	理学関係連合講演会	膜の改質	赤坂 大樹 齋藤 秀俊 松井 真二
--	-----------	------	-------------------------

(材料物性 G : 神戸大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/5/19	口頭発表 9th International Space Conference, Protection of Materials and Structures from the LEO Space Environment	Protection of diamond-like carbon films from an energetic atomic oxygen bombardment with Si-doping technology	Kumiko Yokota Masahito Tagawa Akira Kitamura Koji Matsumoto Akitaka Yoshigoe Yuden Teraoka Julien Fontaine Michel Belin
2008/7/1	口頭発表 26th International Symposium on Space Technology and Sciences	Si-doping for the protection of hydrogenated diamond-like carbon films in a simulated atomic oxygen environment in LEO	Kumiko Yokota Masahito Tagawa Akira Kitamura Koji Matsumoto Akitaka Yoshigoe Yuden Teraoka Julien Fontaine Michel Belin
2008/8/22	口頭発表 4th International Workshop on Reactions involving Oxidation & Hydrogen	ERDA/RBS/SR-PES study on the effect of reactive atomic beam exposures to the hydrogenated diamond-like carbon films	Masahito Tagawa Kumiko Yokota Akira Kitamura Akitaka Yoshigoe Yuden Teraoka
2008/9/2	口頭発表 第 69 回応用物理学会学術講演会	原子状酸素を照射した水素化ダイヤモンドライクカーボン薄膜の水素分布	田川 雅人 横田 久美子 北村 晃 松本 康司 吉越 章隆 寺岡 有殿
2008/9/22	ポスター発表 日本物理学会 2008 秋季大会	水素含有ダイヤモンドライクカーボン薄膜の電子状態	春山 雄一 田川 雅人 横田 久美子 松井 真二

2008/10/21	ポスター発表 第22回ダイヤモンドシンポジウム	水素化 DLC 膜の軟 X 線照射による改質効果	神田 一浩 新部 正人 田川 雅人 横田 久美子 松井 真二
2008/10/28	ポスター発表 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia	Selective etching of sp <sup>2</sup> carbon in a diamond-like carbon film by hyperthermal atomic oxygen exposures	Masahito Tagawa Kumiko Yokota Akira Kitamura Koji Matsumoto Akitaka Yoshigoe Yuden Teraoka Kazuhiro Kanda Masahito Niibe
2008/10/28	ポスター発表 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia	Change in hydrogen amount in a diamond-like carbon film under hyperthermal atomic oxygen exposures	Kumiko Yokota, Masahito Tagawa Akira Kitamura Koji Matsumoto Akitaka Yoshigoe Yuden Teraoka
2009/1/12	ポスター発表 第22回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム	水素含有ダイヤモンドライクカーボン薄膜の光電子分光	春山 雄一 田川 雅人 横田 久美子 松井 真二

(材料物性 G : 大阪大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/8/22	口頭発表 4th International Workshop on Reactions involving Oxidation and Hydrogen	Temperature dependence of Cu-oxide formation with hyperthermal oxygen molecular beam	M. Okada A. Yoshigoe Y. Teraoka T. Kasai
2008/10/14	口頭発表 The 12th International Symposium of Stereodynamics of Chemical Reactions	Stereodynamics of chemical reactions in heterogeneous systems: Dissociative adsorption of NO on Si(111)	M. Hashinokuchi M. Okada H. Ito T. Kasai K. Moritani Y. Teraoka

2008/11/11	口頭発表 the International Workshop on Molecular Information and Dynamics 2008	Chemical reactions dynamics: From atomic level to global view	M. Okada H. Ito K. Moritani Y. Teraoka
2008/11/12	ポスター発表 第 49 回高圧討論会	LaHx(x~1.9)の圧力下電気抵抗測定－圧力誘起相分離に伴う電気的特性の変化	松岡 岳洋 町田 晃彦 清水 克哉 青木 勝敏
2008/11/13	ポスター発表 第 49 回高圧討論会	Liquid hydrogen loading system for DAC	Roman Morgunov 松岡 岳洋 加賀 山朋子 清水 克哉

(材料物性 G : 高輝度光科学研究センター)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/6/27	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008)	Formation of platinum hydride at high pressure	N. Hirao H. Fujihisa Y. Ohishi K. Takemura T. Kikegawa
2008/6/27	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008)	Lattice Compression of Lithium Hydride up to 200 GPa	Y. Ohishi N. Hirao T. Iitaka A. Machida K. Aoki
2008/8/26 -27	ポスター発表 XXI Congress of the International Union of Crystallography (IUCr)	Synthesis and structure of new platinum hydrides at high pressure	N. Hirao H. Fujihisa Y. Ohishi K. Takemura T. Kikegawa
2008/11/12	口頭発表 第 49 回高圧討論会	マルチメガバール領域における 放射光メスバウア分光法	平尾 直久 三井 隆也 瀬戸 誠 大石 泰生
2008/11/13	ポスター発表 第 49 回高圧討論会	高圧力下における白金水素化物 の発見	平尾 直久 藤久 裕司

			大石 泰生 竹村 謙一 亀卦川 卓美
2008/11/22	口頭発表 第 7 回水素量子アトム クス研究会	放射光メスバウワー測定による FeH の圧力誘起強磁性-常磁性転 移	平尾 直久 大石 泰生 三井 隆也 瀬戸 誠 竹村 謙一 亀卦川 卓美

(材料物性 G : 広島大学理学研究科)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/8/6	口頭発表 第 11 回 XAFS 討論会	La 金属水素化物の La L 吸収端 XAS 測定とその電子状態	石松 直樹 甲斐 広樹 笹田 良平 松下 昌輝 圓山 裕 町田 晃彦 綿貫 徹 竹村 謙一 中野 智志 河村 直己 谷田 肇
2008/8/21	ポスター発表 第三回水素若手研究会	X 線吸収スペクトルでみる La 金 属水素化物の電子状態	石松 直樹 甲斐 広樹 笹田 良平 松下 昌輝 圓山 裕 町田 晃彦 綿貫 徹 竹村 謙一 中野 智志 河村 直己 谷田 肇
2008/9/23	口頭発表 日本物理学会 2008 秋季 大会	La L および K 吸収端 X 線吸収ス ペクトルでみる La 金属水素化物 の電子状態	石松 直樹 甲斐 広樹 笹田 良平

			松下 昌輝 圓山 裕 町田 晃彦 綿貫 徹 竹村 謙一 中野 智志 河村 直己 谷田 肇
--	--	--	---

(材料物性 G : 岐阜大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/6/25	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008)	Raman and Visible Absorption Study of ScH <sub>3</sub> at high pressure	久米 徹二 佐々木 重雄 清水 宏晏 町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏 大村 彩子 竹村 謙一
2008/9/23	口頭発表 日本物理学会 2008 年秋 季大会	Sc 水素化物の高圧ラマン散乱およ び可視吸収スペクトル	久米 徹二 竹市 知生 佐々木 重雄 清水 宏晏 町田 晃彦 綿貫 徹 青木 勝敏 大村 彩子 竹村 謙一
2008/11/22	口頭発表 第 7 回水素量子アトミ クス研究会	Sc 水素化物の高圧ラマン散乱およ び可視吸収スペクトル	久米 徹二 佐々木 重雄 清水 宏晏

(材料物性 G : 東北大学 大学院工学研究科)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/9/4	口頭発表 第 69 回応用物理学会学術	水素貯蔵材料の分光学的解析と 新機能性	高村 仁 前川 英己



	講演会		橋本 真一 松尾 元彰 折茂 慎一
2008/11/12-14	ポスター発表 第47回 NMR 討論会	水素貯蔵材料評価用高温・雰囲気制御 NMR システムの開発	橋本 真一 野田 泰斗 前川 英己 高村 仁 藤戸 輝昭 池田 武義
2009/3/10	口頭発表 ECI:Nonstoichiometric Compounds	Defect Structure and Transport Properties of Mg-Y-Based Hydrides Prepared under High Pressure	H. Takamura K. Kurosu H. Maekawa
2009/3/30	口頭発表 日本金属学会2009年春期大会	水素貯蔵材料評価のための温度・雰囲気制御 NMR システムの開発	橋本 真一 野田 泰斗 前川 英己 高村 仁 藤戸 輝昭 池田 武義

(計算科学 G : 産業技術総合研究所 計算科学研究部門)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/4/22	口頭発表 OpenMX/QMAS Workshop (石川)	Potential surface of hydrogen atom in LaNi <sub>5</sub> H	A. Tezuka H. Wang H. Ogawa T. Ikeshoji
2008/5/7	口頭発表 第6回ナノ学会 (福岡)	水素誘起アモルファス化における構造安定性の動力的効果	片桐 昌彦 小川 浩
2008/5/8	口頭発表 第6回ナノ学会 (福岡)	モデル原子間ポテンシャルによる水素貯蔵シミュレーション	小川 浩 片桐 昌彦
2008/5/8	口頭発表 第6回ナノ学会 (福岡)	水素貯蔵材のナノスケールシミュレーション -拡散経路の検討-	池庄司 民夫 手塚 明則 王 昊 小川 浩
2008/5/28	口頭発表 第13回分子動力学シンポジウム (鹿児島)	LaNi <sub>5</sub> の水素吸蔵サイト間のポテンシャル解析	手塚 明則 王 昊 小川 浩

			池庄司 民夫
2008/6/4	口頭発表 Clean Technology 2008 (Boston)	Computer Simulation of Hydrogen Storage Materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/6/4	口頭発表 NSTI Nanotech 2008 (Boston)	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/6/25	口頭発表 MH2008 - International Symposium on Metal-Hydrogen (Reykjavik)	First principles calculation of potential surface of hydrogen atom in LaNi5H	A. Tezuka H. Wang H. Ogawa T. Ikeshoji
2008/6/25	口頭発表 MH2008 - International Symposium on Metal-Hydrogen (Reykjavik)	Simulation on Diffusion of Hydrogen Atoms in NaAlH4	H. Wang A. Tezuka H. Ogawa T. Ikeshoji
2008/6/25	口頭発表 MH2008 - International Symposium on Metal-Hydrogen (Reykjavik)	Parameter Physics on the Hydrogen Diffusion into Metallic Nanoparticles by MD Simulation	H. Ogawa A. Tezuka H. Wang T. Ikeshoji
2008/6/25	口頭発表 MH2008 - International Symposium on Metal-Hydrogen (Reykjavik)	Hydrogen-Induced Electronic and Structure Changes in Vanadium	Y. Tanaka M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/6/25	口頭発表 MH2008 - International Symposium on Metal-Hydrogen (Reykjavik)	Computer Simulation of Structural Stability of Hydrogen-Storage Materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/9/10	口頭発表 The 3rd LANL-NEDO-AIST	Simulation Studies on Hydrogen Storage Processes in the Hydro-star Project	H. Ogawa

	Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage Materials (San Diego)		
2008/9/17	口頭発表 2nd EuCheMS Chemistry Congress (Torino)	Pressure-Concentration-Temperature Curves of Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	T. Vasileios M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/9/25	口頭発表 日本金属学会2008年秋期大会 (熊本)	水素貯蔵による水素貯蔵材料の電子・結晶構造変化	田中 喜典 片桐 昌彦 小野寺 秀博 小川 浩
2008/9/25	口頭発表 日本金属学会2008年秋期大会 (熊本)	LaNi <sub>5</sub> の水素吸蔵サイト間移動の第一原理解析	手塚 明則 王 昊 小川 浩 池庄司 民夫
2008/9/25	口頭発表 日本金属学会2008年秋期大会 (熊本)	Simulation on Diffusion of Hydrogen Atoms in NaAlH <sub>4</sub>	王 昊 手塚 明則 小川 浩 池庄司 民夫
2008/10/27	口頭発表 Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2008), Tallahassee, FL, USA	Structural Stability of Hydrogen Storage materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/11/6	口頭発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008) (Singapore)	Molecular dynamics study of structural stability of hydrogen storage materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/11/6	口頭発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008)	Electronic and Crystal Structural Changes in BCC Type Hydrogen Storage Materials	Y. Tanaka M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa

	(Singapore)		
2008/11/6	口頭発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008) (Singapore)	Reconstruction of pressure-concentration-temperature curves of RNi <sub>5</sub> (R=La, Pr, Nd, and Sm) hydrogen storage materials by computer simulation	T. Vasileios M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/11/6	口頭発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008) (Singapore)	First principles analysis on hydrogen hopping in LaNi <sub>5</sub>	A. Tezuka H. Wang H. Ogawa T. Ikeshoji
2008/11/6	口頭発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008) (Singapore)	Parameter Physics on the Hydrogen Diffusion into Metallic Nanoparticles by MD Simulation	H. Ogawa A. Tezuka H. Wang T. Ikeshoji M. Katagiri
2008/11/6	口頭発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008) (Singapore)	First principles study on hydrogen atom hopping in NaAlH <sub>4</sub>	H. Wang A. Tezuka H. Ogawa T. Ikeshoji
2008/11/19	口頭発表 第22回分子シミュレーシ ョン討論会 (岡山)	古典分子動力学法を用いた水素 貯蔵材料の特性発現に関するパ ラメータ・フィジックス	小川 浩 手塚 明則 王 昊 池庄司 民夫 片桐 昌彦
2008/12/2	口頭発表 2008 MRS Fall Meeting (Boston)	Structural Stability by Hydrogenation in Hydrogen Storage Materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/12/9	口頭発表 IUMRS International Conference in Asia 2008	Structural Stability by Hydrogenation in Hydrogen Storage Materials	M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa

	(Nagoya)		
2008/12/9	口頭発表 IUMRS International Conference in Asia 2008 (Nagoya)	Ab-initio study of electronic and crystal structure of metal hydrides (BCC-type)	Y. Tanaka M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/12/9	口頭発表 IUMRS International Conference in Asia 2008 (Nagoya)	Pressure-Concentration-Temperature Curves of RNi <sub>5</sub> ( R= La, Pr, Nd and Sm) Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	T. Vasileios, M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2008/12/9	口頭発表 Computational Science Workshop 2008 (CSW2008) (Tsukuba)	First principles analysis on hydrogen hopping in LaNi <sub>5</sub>	A. Tezuka H. Wang H. Ogawa T. Ikeshoji
2008/12/9	口頭発表 Computational Science Workshop 2008 (CSW2008) (Tsukuba)	First Principles study on Hydrogen atom hopping in NaAlH <sub>4</sub> with one vacancy	H. Wang A. Tezuka H. Ogawa T. Ikeshoji
2009/2/17	口頭発表 The Third General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization) (Sendai)	First principles analysis on hydrogen hopping in hydrogen storage materials	A. Tezuka H. Wang H. Ogawa T. Ikeshoji
2009/2/18	口頭発表 The Third General Meeting of ACCMS-VO (Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization) (Sendai)	Doping Effect on Enthalpy in V-H system	Y. Tanaka M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2009/3/26	Seminar on Hydrogen Storage Materials (つくば)	Computer simulation studies on hydrogen storage materials in the Hydro-Star project	H. Ogawa
2009/3/29	口頭発表 日本金属学会 2009年春期	古典分子動力学法を用いた bcc, fcc 金属格子中の水素原子の動的	小川 浩 手塚 明則

	大会（東京）	挙動の解析	王 昊 池庄司 民夫 片桐 昌彦
2009/3/29	口頭発表 日本金属学会 2009 年春期 大会（東京）	LaNi <sub>5</sub> の水素移動における原子 緩和効果の第一原理解析	手塚 明則 王 昊 池庄司 民夫 小川 浩
2009/3/29	口頭発表 日本金属学会 2009 年春期 大会（東京）	First Principles study on Hydrogen atom hopping in NaAlH <sub>4</sub>	王 昊 手塚 明則 小川 浩 池庄司 民夫
2009/3/29	口頭発表 日本金属学会 2009 年春期 大会（東京）	A Model for Calculating P-C-T Curves of Hydrogen Storage Materials	T. Vasileios M. Katagiri H. Onodera H. Ogawa
2009/3/30	口頭発表 日本金属学会 2009 年春期 大会（東京）	Cr 添加による V 基水素貯蔵合 金の特性変化と電子構造	田中 喜典 片桐 昌彦 小野寺 秀博 小川 浩

(計算科学 G : 物質・材料研究機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/5/7	口頭発表 ナノ学会第 6 回大会、九州大 学医学部百年講堂	水素誘起アモルファス化にお ける構造安定性の動力的効果	片桐 昌彦 小野寺 秀博 小川 浩
2008/5/7	口頭発表 ナノ学会第 6 回大会、九州大 学医学部百年講堂	モデル原子間ポテンシャルに よる水素貯蔵シミュレーショ ン	小川 浩 片桐 昌彦
2008/6/1	ポスター発表 Cleantech 2008, Boston, USA	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/6/1	ポスター発表 Cleantech 2008, Boston, USA	Computer Simulation of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/6/24	ポスター発表 2008 International Symposium	Parameter Physics on the Hydrogen Diffusion into Metallic	H.Ogawa A.Tezuka

	on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), Reykjavík, Iceland	Nanoparticles by MD Simulation	H. Wang T.Ikeshoji M.Katagiri
2008/6/24	ポスター発表 2008 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), Reykjavík, Iceland	Hydrogen-Induced Electronic and Structure Changes in Vanadium	Y.Tanaka M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/6/24	ポスター発表 2008 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), Reykjavík, Iceland	Computer Simulation of Structural Stability of Hydrogen-Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/9/16	ポスター発表 2nd EuCheMS Chemistry Congress, Torino, Italy	Role of Elastic Instability in Hydrogen Induced Amorphization	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/9/16	ポスター発表 2nd EuCheMS Chemistry Congress, Torino, Italy	Pressure-Concentration-Temperature Curves of Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	V.Tserolas M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/9/23	口頭発表 日本金属学会 2008 年度秋期大会、熊本	水素貯蔵による水素貯蔵材料の電子・結晶構造変化	田中 喜典 片桐 昌彦 小野寺 秀博 小川 浩
2008/10/27	ポスター発表 Fourth International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM2008), Tallahassee, FL, USA	Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/11/3	ポスター発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008), Singapore	Molecular Dynamics Study of Structural Stability of Hydrogen Storage	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/11/3	ポスター発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008), Singapore	Electronic and Crystal Structural Changes in BCC Type Hydrogen Storage Materials	Y.Tanaka M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa

2008/11/3	ポスター発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008), Singapore	Reconstruction of Pressure-Concentration-Temperature Curves of $RNi_5$ ( $R = La, Pr, Nd$ and $Sm$ ) Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	V.Tserolas M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/11/3	ポスター発表 The 2008 Asian Conference on Nanoscience and Nanotechnology (AsiaNANO 2008), Singapore	Parameter Physics on the Hydrogen Diffusion into Metallic Nanoparticles by MD Simulation	H.Ogawa A.Tezuka H.Wang T.Ikeshoji M.Katagiri
2008/12/2	ポスター発表 2008 MRS Fall Meeting, Boston, USA	Structural Stability by Hydrogenation in Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/12/9	ポスター発表 IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan	Structural Stability by Hydrogenation in Hydrogen Storage Materials	M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/12/9	ポスター発表 IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan	ab-initio study of electronic and crystal structure of metal hydrides (BCC-Type)	Y.Tanaka M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2008/12/9	ポスター発表 IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA 2008), Nagoya, Japan	Pressure-Concentration-Temperature Curves of $RNi_5$ ( $R = La, Pr, Nd$ and $Sm$ ) Hydrogen Storage Materials by Computer Simulation	V.Tserolas, M.Katagiri, H.Onodera H.Ogawa
2009/2/16	ポスター発表 The Third General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Japan	Doping Effect on Enthalpy in V-H system	Y.Tanaka M.Katagiri H.Onodera H.Ogawa
2009/3/28	口頭発表 日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 講演大会、東京工業大学大岡山キャンパス	古典分子動力学法を用いた bcc, fcc 金属格子中の水素原子の動的挙動の解析	小川 浩 手塚 明則 王 昊 池庄司 民夫



	ス		片桐 昌彦
2009/3/28	口頭発表 日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 講演大会、東 京工業大学大岡山キャンパ ス	A Model for Calculating P-C-T Curves of Hydrogen Storage Materials	V. Tserolas M. Katagiri H. Onodera H.Ogawa
2009/3/28	口頭発表 日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 講演大会、東 京工業大学大岡山キャンパ ス	Cr 添加による V 基水素貯蔵 合金の特性変化と電子構造	田中 喜典 片桐 昌彦 小野 寺秀博 小川 浩

(計算科学 G : 東北大学 金属材料研究所)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/5/8	ポスター発表 ナノ学会第 6 回大会	第一原理計算による Ti, Zr, Hf 水素化物の弾性特性	佐原 亮二 土屋 文 水関 博志 永田 晋二 四竈 樹男 川添 良幸
2008/6/25	ポスター発表 MH2008	Theoretical analysis of structural, electronic, and mechanical properties in metal hydrides	R.Sahara B.Tsuchiya H.Mizuseki S.Nagata T.Shikama Y.Kawazoe
2008/7/7	ポスター発表 ICGH2008	Accurate Description of Phase Diagram of Clathrate Hydrates on Molecular Level	V.Belosludov O.Subbotin R.Belosludov H.Mizuseki Y.Kawazoe
2008/7/9	口頭発表 ICGH200	Accurate Description of Guest-Guest and Guest-Interactions in Hydrogen Clathrate: Role of Help Gas on Stability of Water Hydrate Framework	R.Belosludov H.Mizuseki Y.Kawazoe V.Belosludov

2008/7/10	ポスター発表 ICGH2008	Competition between Intermolecular Interaction and Configuration Entropy as the Structure-Determining Factor for Inclusion Compounds	O.Subbotin V.Belosludov T.Adamova R.Belosludov Y.Kawazoe J.Kudo
2008/8/11	ポスター発表 US-Japan POLYMAT 2008 Summit	Hydrogen Adsorption over Lithium-functionalized Calixerenes	V.Natarajan Sathiyamoorthy H.Mizuseki Y.Kawazoe
2008/9/10	口頭発表 3rd NEDO-AIST-LANL Workshop on Fuel Cell Performance Improvement & Hydrogen Storage Materials	Accurate Description of Guest-Guest and Guest-Host Interactions in Hydrogen Clathrate: Role of Help Gas on Stability of Water Framework	H.Mizuseki
2008/9/24	口頭発表 日本金属学会 2008 年秋 期大会	Ab Initio Study on Improving the Hydrogen Absorption of MOFs	V.Natarajan Sathiyamoorthy H.Mizuseki Y.Kawazoe
2008/10/28	ポスター発表 5th International Congress Nano Bio Clean Tech 2008	Molecular Level Description of Thermodynamics Properties of Hydrogen Clathrate Hydrate: Theoretical Aspects of Hydrogen Storage Application	R.Belosludov O.Subbotin H.Mizuseki V.Belosludov Y.Kawazoe
2008/11/4	招待講演 AsiaNano2008	Prospect for Improved Hydrogen Storage Materials	H.Mizuseki V.Natarajan Sathiyamoorthy R.Sahara Y.Kawazoe
2008/11/4	招待講演 AsiaNano2008	Thermodynamics and Hydrogen Storage Ability of Mixed Hydrogen + Help Gas Clathrate Hydrate	V.Belosludov
2008/11/5	口頭発表 AsiaNano2008	Theoretical Study of Structural, Electronic, and Mechanical	R.Sahara B.Tsuchiya

		Properties in Metal Hydrides	H.Mizuseki S.Nagata T.Shikama Y.Kawazoe
2008/11/6	ポスター発表 AsiaNano2008	Structural Optimization by TOMBO: Case Study of Hydrides and Molecules	R.Sahara O.Kikegawa S.Bahramy R.Note H.Mizuseki M.Sluite Y.Kawazoe
2008/11/6	ポスター発表 AsiaNano2008	Adsorbed Hydrogen Atoms on Graphene Producing Star-Like STM Images	M.Khazaei M.Bahramy A.Ranjbar H.Mizuseki Y.Kawazoe
2008/11/27	ポスター発表 東北大学・金属材料研 究所講演会	Structural Optimization by TOMBO: Case Study of Hydrides and Molecules	R.Sahara O.Kikegawa S.Bahramy R.Note H.Mizuseki M.Sluite Y.Kawazoe
2008/11/27	ポスター発表 東北大学・金属材料研 究所講演会	Adsorbed Hydrogen Atoms on Graphene Producing Star-Like STM Images	M.Khazaei M.Bahramy A.Ranjbar H.Mizuseki Y.Kawazoe
2008/11/30	口頭発表 日本金属学会東北支部 大会	第一原理計算プログラムパッ ケージ TOMBO を用いた水素 吸蔵材料に対する全電子混合 基底計算	亀卦 川理 佐原 亮二 水関 博志 大野 かおる M.Sluite 川添 良幸
2008/12/3	口頭発表 MRS Fall 2009	Binding Energy Estimation by TOhoku Mixed-Basis Orbitals Method (TOMBO): Case Study	R.Sahara M.Iwamoto O.Kikegawa

		of Hydrogen Storage Materials	B.Saeed R.Note H.Mizuseki M.Sluiteer Y.Kawazoe
2008/12/9	ポスター発表 Computational Science Workshop 2008	Hydrogen Storage on Organic Host	V.Natarajan Sathiyamoorthy R.Sahara H.Mizuseki Y.Kawazoe
2008/12/9	ポスター発表 Computational Science Workshop 2008	Theoretical Study of Thermodynamics Properties of Hydrogen Clathrate Hydrate	R.Belosludov O.Subbotin H.Mizuseki V.Belosludov Y.Kawazoe
2009/1/4	ポスター発表 Hydrogen and Hydrogen Storage Methods and Materials	Hydrogen Adsorption over Lithium-Functionalized Calix[4]arenes	V.Natarajan Sathiyamoorthy R.Sahara H.Mizuseki Y.Kawazoe
2009/1/24	口頭発表 ナノ学会 ナノ構造・ 物性部会 第1回シン ポジウム	第一原理計算によるリチウム を付加したカリックスアレー ンの水素貯蔵研究	V.Natarajan Sathiyamoorthy 佐原 亮二 水関 博志 川添 良幸
2009/1/27	ポスター発表 3rd Symposium Hydrogen and Energy	Structural Optimization by TOMBO: Case Study of Hydrides and Molecules	R.Sahara O.Kikegawa R.Note H.Mizuseki K.Ohno M.Sluiteer Y.Kawazoe
2009/2/16	ポスター発表 ACCMS-VO3	Hydrogen storage on Li functionalized MOFs and organic hosts	V.Natarajan Sathiyamoorthy R.Sahara H.Mizuseki

			Y.Kawazoe
2009/2/16	ポスター発表 ACCMS-VO3	Molecular adsorption of H <sub>2</sub> on nickel clusters	V.Natarajan Sathiyamoorthy V.Kumar R.Sahara H.Mizuseki Y.Kaazoe
2009/2/16	ポスター発表 ACCMS-VO3	Theoretical study on hydrogen storage materials by all-electron mixed-basis program TOMBO	O.Kikegawa R.Sahara H.Mizuseki K.Ohno M.Sluite Y.Kawazoe
2009/3/29	基調講演 日本金属学会 2009 年春 期大会	第一原理計算による新水素吸 藏材料の提案	川添良幸 水関博志 佐原 亮 二 R.Belosludov
2009/3/29	口頭発表 日本金属学会 2009 年春 期大会	Hydrogen Storage on MOFs and Organic Hosts	V.Natarajan Sathiyamoorthy 水関 博志 佐原 亮二 川添 良幸
2009/3/29	口頭発表 日本金属学会 2009 年春 期大会	Theoretical Study of Hydrogen Clathrate Hydrate as Hydrogen Storage Material	R.Belosludov 水関 博志 川添 良幸 O.Subbotin V.Belosludov

(中性子 G : 高エネルギー加速器研究機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2008/5/23-5/24	ポスター発表 NEDO 成果発表シ ンポジウム	Total Neutron Diffractometer for Research on Advanced Hydrogen Storage Material	三沢 正勝 大下 英敏
2008/7/11	日本学術振興会 133 委員会(材料の 微細組織と機能 性)198 回研究会	中性子を利用したアモルファス・不規則構造材料の構造解析について	鈴谷 賢太郎

2008/8/26	口頭発表（招待講演） 国際結晶学会(IUCr 2009)	New opportunity to explore noncrystalline materials by neutron total diffractometer (NOVA) at J-PARC	大友 季哉
2008/9/8	口頭発表 AIST-NEDO-LANL workshop	High Intensity Total Diffractometer (NOVA) for Hydrogen Storage Materials	大友 季哉
2008/9/21	口頭発表 日本物理学会 2008 年秋季大会	GEM を用いた中性子検出器の開発	大下 英敏 氏家 宣彦 宇野 彰二 大友 季哉 関本 美知子 田中 秀治 田中 真伸 仲吉 一男 村上 武 長屋 慶 小池 貴久 内田 智久 中野 英一 杉山 晃
2008/10/17	口頭発表 第 2 回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業技術検討会議	中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	大友 季哉
2008/12/1	ポスター発表 第 8 回中性子科学会年会	高強度全散乱装置 NOVA の現状	鈴谷 賢太郎 社本 真一 高田 慎一 大友 季哉 三沢 正勝 金子 直勝 大下 英敏 佐藤 節夫 神山 崇 清水 裕彦 宇野 彰二 田中 真伸

			安 芳次 仲吉 一男 武藤 豪 猪野 隆 福永 俊晴 伊藤 恵司 杉山 正明 森 一広 亀田 恭男 山口 敏男 吉田 亨次 川北 至信 丸山 健二
2008/12/1	ポスター発表 第 8 回中性子科学 会年会	J-PARC 高強度全散乱装置における 中性子検出器の開発	大下 英敏 大友 季哉 宇野 彰二 金子 直勝 三沢 正勝 村上 武 武藤 豪 佐藤 節夫 関本 美知子 鈴谷 賢太郎 内田 智久 小池 貴久 長屋 慶
2008/12/12	口頭発表 第 5 回 Micro Pattern Gas Detector 研究会	GEM を用いた中性子検出器の開発	大下 英敏 宇野 彰二 大友 季哉 村上 武 関本 美知子 小池 貴久 長屋 慶 中野 英一 内田 智久
2009/2/24	口頭発表 水素貯蔵材料フォ	高強度中性子全散乱装置 (NOVA) の開発と水素貯蔵放出メカニズムの	大友 季哉

	ーラム	基盤研究展開	
2009/3/14	口頭発表 The 1st International conference on Technology and Instrumentation in Particle Physics (TIPP09)	Development of a neutron detector with a boron-coated GEM	大下 英敏 宇野 彰二 大友 季哉 村上 武 佐藤 節夫 関本 美知子 小池 貴久 内田 智久
2009/3/24-25	ポスター発表 第 26 回 PF シンポジウム	高強度全散乱装置 (NOVA)	大友 季哉
2009/3/30	口頭発表 日本物理学会第 64 回年次大会	高強度中性子全散乱装置(NOVA)の建設	大友 季哉 三沢 正勝 鈴谷 賢太郎 金子 直勝 大下 英敏 福永 俊晴 伊藤 恵司 森 一広 杉山 正明 亀田 恭男 山口 敏男 吉田 亨次 川北 至信 丸山 健二 社本 真一 高田 慎一 佐藤 節夫 武藤 豪 鈴木 純一 安 芳次 仲吉 一男 宇野 彰二 田中 真伸
2009/3/30	口頭発表日本物理学会第 64 回年次大会	GEM を用いた中性子ビームモニターの開発	大下 英敏 宇野 彰二



	会		大友 季哉 関本 美知子 村上 武 長屋 慶 小池 貴久 内田 智久 中野 英一
2009/3/6	口頭発表 KEK DAQ ワーク ショップ 2009	中性子検出器読み出し (GEM)	大下 英敏 宇野 彰二 大友 季哉 村上 武 関本 美知子 小池 貴久 内田 智久

平成21年度【374件（G内での重複除く）】

（金属系G：産業技術総合研究所）

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/4/10	The 4th China-Japan Seminar on Hydrogen Storage Materials 講演	Nano-structure and hydrogenation reaction of Mg <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> BCC alloy prepared by ball-milling	松田 潤子、Huaiyu Shao、中村 仁、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/4/11	The 4th China-Japan Seminar on Hydrogen Storage Materials 講演	Introduction of HYDRO★STAR Project	秋葉 悦男
2009/4/15	レアアース交流会議 シンポジウム 講演	水素吸蔵合金の技術動向について	秋葉 悦男
2009/4/20	陽電子ビーム利用材料評価コンソーシアム総会・研究会 講演	陽電子消滅法の水素吸蔵合金への応用	榊 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/4/22	HYDROGEN SYMPOSIUM 2009 講演	Hydrogen and Storage Experience and Future	秋葉 悦男
2009/4/22	IEA HIA Task 22 expert meeting 講演	Characterization of Mg-Co alloy and hydride using TEM and neutron total scattering	中村 優美子、松田 潤子、中村 仁、Shao Huaiyu、秋葉 悦男
2009/5/6	International Conference on Neutron Scattering 2009 ポスター発表	Understanding hydrogen storage properties of Mg <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> alloys prepared by ball milling method from the atomic pair distribution function analysis	Hyunjeong Kim , Thomas Proffen , Peter Chupas, 中村 仁、中村 優美子、Huaiyu Shao
2009/5/11	4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage 講演	Japanese National Projects and Hydrogen Absorbing Alloys	秋葉 悦男、Shao Huaiyu、松田 潤子、中村 仁、浅野 耕太、中村 優美子
2009/5/13	第16回燃料電池シンポジウム 講演	金属系水素貯蔵材料の「その場観察」粉末回折法を用いた構造解析	中村 優美子、中村 仁、岩瀬 謙二、秋葉 悦男 Hyunjeong

			Kim,Thomas Proffen,
2009/5/14	平成 21 年度総会特別 講演会 講演	水素貯蔵材料先端基盤研究事業 における材料研究の進捗	秋葉 悦男
2009/5/29	日本顕微鏡学会第 65 回学術講演会 講演	LaNi5 系金属間化合物の水素吸 蔵放出反応と転位形成	松田 潤子、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/6/26	産業技術総合研究所 シンポジウム「新エ ネルギー自動車の開 発と期待される関連 技術」 講演	自動車への水素搭載技術の現状 と展望	秋葉 悦男
2009/7/2	NEDO 燃料電池・水 素技術開発平成 20 年 度成果報告シンポジ ウム 講演	水素貯蔵材料先端基盤研究	秋葉 悦男
2009/7/12	Gordon Resarch Conference Hydrogen-Metal Systems 講演	Material Research and System Development in Japan	秋葉 悦男
2009/7/14	Gordon Research Conferences ポスタ ー発表	Observation of Lattice Defect in Hydrogenation of LaNi5-based Alloys using In-situ Positron Lifetime and Coincidence Doppler Broadening Measurements	榑 浩司、中村 優 美子、秋葉 悦男
2009/7/15	Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems ポスター発 表	Crystal and Local structures of (Mg,Ca)Ni <sub>2</sub> D <sub>x</sub>	中村 優美子、中村 仁、秋葉 悦男寺下 尚 克、 Bjorn Hauback,Hyunjeong Kim,Thomas Proffe
2009/8/3	International Conference on Sustainable & Green Chemistry (ICGSC) 2009 講演	Metal hydrides for hydrogen storage	中村 優美子
2009/8/20	材料における水素有 効利用研究会 講演	(Mg,Pr)Ni <sub>2</sub> 系ラーベス相の水素 吸蔵・放出特性	寺下尚克、角掛繁、 榑 浩司、中村 優

			美子、秋葉 悦男
2009/8/21	材料における水素有効利用研究会平成 21 年度 講演	HYDRO☆STAR プロジェクトの成果と展望	秋葉 悦男
2009/8/24	第 5 回国際燃料電池ワークショップ 2009 講演	Hydrogen Storage Materials: Present and Future	秋葉 悦男
2009/9/3	第 2 回「高度人材育成コース」 講演	水素貯蔵材料研究の最前線	秋葉 悦男
2009/9/16	日本金属学会 2009 年 秋期大会 講演	Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金水素化物の TEM 観察	松田 潤子、中村 仁、浅野 耕太、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/9/16	日本金属学会 2009 年 秋期大会 講演	走査型プローブ顕微鏡による Pd 薄膜の水素吸蔵その場観察	齊田 愛子 榊 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/9/16	日本金属学会 2009 年 秋期大会 講演	REMgNi <sub>4</sub> 系 C15b 型ラーベス相の水素化特性 (RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd)	寺下尚克、角掛繁、榊 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/9/17	日本金属学会 2009 年 秋期大会 講演	In-situ 同時計数ドップラー幅広がり(CDB)法による LaNi <sub>5</sub> 系合金の格子欠陥周りの局所構造解析	榊 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/9/17	日本金属学会 2009 年 秋期大会 講演	Ti-V-Mn 系 BCC 合金の水素化物の生成と水素の拡散におよぼす Mo 添加の影響	浅野耕太、林繁信、中村優美子、秋葉 悦男
2009/10/26	The 3rd Asia-Pacific NMR Symposium (3rd APNMR) ポスター発表	Phase structures and states of deuterium in vanadium deuterides	鈴木 陽、林 繁信
2009/10/28	II International Conference "Hydrogen Storage Technologies" 講演	Recent Progress in Research and Development of Hydrogen Storage Materials in Japan; Fundamental Research to Practical Application	秋葉 悦男
2009/11/10	第 4 8 回 NMR 討論会 ポスター発表	バナジウム重水素化物の相構造および重水素の存在状態	鈴木 陽、林 繁信
2009/11/10	Advanced science	Observation of Lattice Defect in	榊 浩司、中村 優

	research symposium 2009 講演	Hydrogenation of LaNi <sub>5</sub> -based Alloys using In-situ Positron Annihilation Measurements	美子、秋葉 悦男
2009/11/14	The 4th Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science 講演	Crystal Structures and Hydrogen Absorbing Properties of (La, Mg)(Ni, Co) <sub>3+x</sub> “Superlattice” Alloys	秋葉 悦男、中村 仁、岩瀬 謙二、Chai Yujun, 榎 浩利、榊 浩司、浅野 耕太
2009/12/1	MRS 2009 Fall meeting 講演	Structural and hydrogenation properties of hydrogen storage alloys	中村 優美子、中村 仁、岩瀬 謙二、松田 潤子、榊 浩司、秋葉 悦男
2009/12/1	MRS 2009 Fall meeting 講演	Local Structure Analysis in LaNi <sub>5</sub> Based Alloys by In-Situ Coincidence Doppler Broadening Measurement	榊 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/12/2	MRS 2009 fall meeting ポスター発表	Lattice defects introduced during hydrogen absorption-desorption cycles in LaNi <sub>5</sub> -based alloys	松田 潤子、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/12/2	MRS 2009 fall meeting ポスター発表	Observation of hydrogen absorption by Pd thin film using In situ scanning probe microscopy	松本 愛子、榊 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2009/12/4	4thNEDO-AIST-LANL Workshop on Hydrogen Storage 講演	Overview of History and Current NEDO/AIST-LANL Workshops in Hydrogen	秋葉 悦男
2009/12/4	4th NEDO-AIST-LANL Workshop on Hydrogen Storage 講演	Characterization of metal hydrides for hydrogen storage using X-ray/neutron diffraction	中村 優美子、中村 仁、榊 浩司、秋葉 悦男 Hyunjeong Kim、Thomas Proffen
2010/2/8	2010 新春講演会 講演	これからの水素エネルギー社会	秋葉 悦男
2010/2/22	LANL-AIST-NEDO workshop on Neutron Total Scattering 講演	Structural studies of hydrogen storage materials	中村 優美子
2010/2/25	5th JAEA Synchrotron	Using X-ray and neutron total	Thomas

	Research Symposium ポスター発表	scattering to unravel the local structure of metal hydrides	Proffen,Hyunjeong Kim,中村 仁、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/2/25	第5回JAEAシンポジ ウム ポスター発 表	Formation of lattice defects by hydrogen absorption and their thermal stability in Ti-Cr-Mo alloy	榑 浩司、中村 優 美子、秋葉 悦男
2010/2/25	第5回JAEAシンポジ ウム ポスター発 表	Crystal and Local structures of (Mg,Ca)Ni <sub>2</sub> D <sub>x</sub>	中村 優美子、秋葉 悦男、寺下尚克、 Bjorn Hauback, Thomas Proffen
2010/3/1	国際水素貯蔵フォー ラム 2010 講演	日本の水素貯蔵材料研究開発状 況	秋葉 悦男
2010/3/2	The 5th Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials 講 演	Hydrogen Storage in Japan	秋葉 悦男
2010/3/2	The 5th China-Japan Seminar on Hydrogen Storage Materials ポ スター発表	Microstructure evolution of Ti-V-Mn BCC alloys before and after hydrogen absorption-desorption cycles	松田 潤子、浅野 耕太、中村 優美 子、秋葉 悦男
2010/3/26	日本化学会第90春 季年会 講演	固体 NMR を用いたバナジウム 重水素化物の相構造の研究	鈴木 陽、林 繁 信
2010/3/27	NEDO 水素貯蔵材料 関連プロジェクト連 携成果報告会 ポス ター発表	陽電子消滅法による水素吸蔵合 金の欠陥構造解析	榑浩司、中村優美 子、秋葉悦男
2010/3/27	NEDO 水素貯蔵材料 関連プロジェクト連 携成果報告会 講演	水素貯蔵材料先端基盤研究事業 について	秋葉 悦男
2010/3/27	NEDO 水素貯蔵材料 関連プロジェクト連 携成果報告会 講演	X線・中性子を用いたラーベス相 水素吸蔵材料の構造解析	榑 浩司、中村 優 美子、秋葉 悦男、 寺下尚克、角掛繁
2010/3/27	NEDO 水素貯蔵材料 関連プロジェクト連 携成果報告会 ポス ター発表	Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金の水 素吸蔵放出特性と組織変化	松田 潤子、浅野 耕太、中村優美子、 秋葉悦男
2010/3/28	日本金属学会 2010 年	MgH <sub>2</sub> の気相合成と水素吸蔵放	松本 愛子、 秋山

	春期大会 講演	出特性	友宏、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/3/29	日本金属学会 2010 年春期大会 講演	Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金組成と水素吸蔵放出特性および組織変化の関係	松田 潤子、浅野 耕太、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/3/29	日本金属学会 2010 年春期大会 講演	Ti-Fe-Al 系合金の作製と水素吸蔵放出特性	松田 潤子、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/3/29	日本金属学会 2010 年春期大会 講演	In-Situ XRD 測定による Mg <sub>2-x</sub> Re <sub>x</sub> Ni <sub>4</sub> 系 (Re=La, Pr, Nd)C15b ラーベス相合金の結晶構造変化の解析	榊 浩司、寺下尚克、角掛繁、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/3/29	日本金属学会 2010 年春期大会 講演	V-H 系 BCT 水素化物中の水素の拡散に及ぼす Mo 添加の影響	浅野耕太、林繁信、中村優美子、秋葉悦男

(非金属系 G : 広島大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/4/10-14	口頭発表 4th China - Japan Seminar on Hydrogen Storage Materials, China	Research and Development of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima, T. Ichikawa
2009/4/19-23	口頭発表 Fundamental and applied hydrogen storage materials development Task 22 IEA HIA EXPERT MEETING, Korea	Basic Research of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage (H-38)	Y. Kojima
2009/5/10-13	口頭発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Research and Development of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima
2009/5/10-13	ポスター発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Cyclic hydrogen storage system composed of ammonia and metal hydride	H.Miyaoka H. Yamamoto S. Hino M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima

2009/5/10-13	ポスター発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Thermal diffusivity of light metal amides by the temperature wave analysis	B. Paik M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2009/5/10-13	ポスター発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Hydrogen storage properties and characterization of ball-milled $\text{ScH}_2\text{-MB}_n$ (M=Mg, Ca) systems	K. Shimoda T. Nakagawa T. Ichikawa Y. Kojima
2009/5/10-13	ポスター発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Synthesis of high purity and/or single-crystal hydrides	M. Tsubota B. Paik S. Hino T. Ichikawa Y. Kojima
2009/5/10-13	ポスター発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Alkali metal amidoboranes: hydrogen storage properties and mechanism for $\text{H}_2$ release	Y. Zhang R. Matin T. Ichikawa Y. Kojima
2009/5/10-13	ポスター発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Interaction between LiH surface and ammonia: ab initio molecular-dynamics simulation	A. Yamane F. Shimojyo K. Hoshino
2009/5/14-15	口頭発表 広島大学 新技術説明会 (JST ホール, 市ヶ谷, 東京)	アルカリ金属水素化物の製造方法及び製造装置	宮岡裕樹
2009/6/24	口頭発表 機械関連工業・設計業情報交換会、広島市	水素エネルギー利用について	小島由継
2009/7/2-3	ポスター発表 NEDO 平成 20 年度成果報告シンポジウム	NEDO 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	小島由継, 坪田雅己
2009/7/12-17	ポスター発表 Gordon Research Conference-Metal-Hydrogen Systems- (Il Ciocco Hotel, Lucca, Italy)	X-ray Photoemission Spectroscopy Study for Lithium Hydride	M. Tsubota K. Nakamura M. Nakatake S. Hino T. Ichikawa



			Y. Kojima
2009/7/12-17	ポスター発表 Gordon Research Conference-Metal- Hydrogen Systems- (Il Ciocco Hotel, Lucca, Italy)	Characterization of ball-milled hydrogen storage materials by multi-nuclear solid state NMR spectroscopy	Y. Kojima K. Shimoda T. Ichikawa T. Nakagawa T. Ono
2009/7/26-8/1	口頭発表 ICCE/17 Seventeenth International Conference on Composites or Nano Engineering (Honolulu, Hawaii, USA)	Hydrogen Desorption Properties and NMR Characterization of $\text{ScH}_2 +$ $\text{MBn}$ (M=Mg, Ca) Composites	K. Shimoda T. Nakawaga T. Ichikawa Y. Kojima
2009/8/6-7	口頭発表 第 49 回日本金属学会中四国 支部大会 (香川大学)	金属-炭素-水素系物質の 水素吸蔵・放出特性評価	山中俊幸, 久保 田光, 宮岡裕樹, 市川貴之、小島 由継
2009/8/20-22	口頭発表 材料における水素有効利用研 究会 (サロマ湖鶴雅リゾート, 北海道)	水素化物を用いた水素 貯蔵の新展開	小島由継
2009/8/20-22	口頭発表 材料における水素有効利用研 究会 (サロマ湖鶴雅リゾート, 北海道)	機 械 粉 碎 し た $\text{ScH}_2\text{-MBn}$ (M=Mg, Ca)複 合材料の水素貯蔵能と NMR による構造評価	下田景士, 中川 鉄水, 小島健一, 市川貴之, 小島 由継
2009/9/3	ポスター発表 MH 利用開発研究会平成 21 年 度シンポジウム (大阪府立大 学, 大阪)	結晶性の異なるマグネ シウム-炭素複合物質の 局所構造解析	久保田光, 宮岡 裕樹, 坪田雅己, 市川貴之, 小島 由継
2009/9/3	ポスター発表 MH 利用開発研究会平成 21 年 度シンポジウム (大阪府立大 学, 大阪)	金属-炭素-水素系物質の 水素吸蔵・放出特性評価	山中俊幸, 久保 田光, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島 由継
2009/9/14	口頭発表 第 2 回「環境調和型水素製造 システムにおける生成と吸蔵 貯蔵の一体化研究会」 (桜華会館 梅の間, 名古屋)	高性能水素貯蔵技術の 開発 -現状の成果と課 題, 今後の展望について -	小島由継
2009/9/15-17	口頭発表	$\text{LiH-MgH}_2$ 複合物質の水	坪田雅己, 小島

	日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	素吸蔵/放出特性	由継
2009/9/15-17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	水素分圧を制御した雰囲気下における $\text{LiNH}_2$ の反応性 II	日野聡, 市川貴之, 小島由継
2009/9/15-17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	核磁気共鳴分光法による非晶質 M-B-H 系複合水素貯蔵物質の局所構造解析	下田景士, 中川鉄水, 市川貴之, 小島由継, 小島健一
2009/9/15-17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	Systematic Analyses of Alkali-metal Amidoborane	張瑜, 市川貴之, 小島由継
2009/9/15-17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	リチウムアミドの薄膜合成	中村耕生, 藤井博信, 坪田雅己, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継
2009/9/15-17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	Study of Hydrogen Generation Mechanism by Reaction of $\text{MgD}_2$ and $\text{LiBH}_4$	曾亮, 下田景士, 市川貴之, 小島由継
2009/9/15-17	ポスター発表 日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	Structural and Compositional Changes during Dehydrogenation of the Li-Mg-N-H System	籾雲雷, 市川貴之, 日野聡, 小島由継
2009/9/15-17	ポスター発表 日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都大学, 京都)	$\text{M}(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$ (M=Li, Na, K, Mg, Ca) のガス放出特性及び構造評価	小野泰輔, 坪田雅己, 下田景士, 小島健一, 市川貴之, 小島由継
2009/9/25-28	口頭発表 日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本大学, 熊本)	アルカリ金属水素化物とアンモニアの反応 I: 機械的粉碎による反応性向上	坪田雅己, 山本ひかる, 中村耕生, 日野聡, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継
2009/9/25-28	口頭発表 日本物理学会 2009 年秋季大会 (熊本大学, 熊本)	アルカリ金属水素化物とアンモニアの反応 II: X 線を用いた表面分析	中村耕生, 坪田雅己, 仲武昌史, 日野聡, 宮岡裕

			樹, 市川貴之, 小島由継
2009/10/10-13	ポスター発表 第48回 NMR 討論会 (九州 大学馬出病院キャンパス医学 部百年講堂, 福岡)	水素貯蔵材料 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_2$ の熱分解における構造 変化: 固体 NMR による 評価	小野泰輔, 下田 景士, 坪田雅己, 小島健一, 市川 貴之, 小島由継
2009/10/10-13	ポスター発表 第48回 NMR 討論会 (九州 大学馬出病院キャンパス医学 部百年講堂, 福岡)	固体 NMR を用いた新規 水素貯蔵材料 $\text{M}(\text{Al}(\text{NH}_2)_2)_x$ の局所構造 解析	小野泰輔, 下田 景士, 坪田雅己, 小島健一, 市川 貴之, 小島由継
2009/10/11-15	口頭発表 Fundamental and Applied Hydrogen Storage Materials Development Task 22 IEA HIA EXPERT MEETING, Paris	Basic Research of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage (H-38)	T. Ichikawa
2009/10/18-22	口頭発表 IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (Changhai, China)	New Trends on Hydrogen Storage with Hydrides	Y. Kojima T. Ichikawa
2009/10/18-22	口頭発表 IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (Changhai, China)	Alkali Metal Amidoboranes: Synthesis, Structure and Hydrogen Storage Properties	Y. Zhang T. Ichikawa Y. Kojima
2009/10/18-22	口頭発表 IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and their Synthesis (Changhai, China)	Structural and Compositional Changes during Dehydrogenation of the Li-Mg-N-H System	Y. Teng T. Ichikawa Y. Kojima
2009/10/28-30	口頭発表 熱物性学会 (山形)	Thermal Properties of $\text{LiNH}_2$	A. Paik M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/3-6	口頭発表 International Green Energy NanoCarbon Conference 2009	Nano-Composite of Hydrogenated Graphite and Lithium Hydride	T. Ichikawa H. Miyaoka Y. Kojima

	(Jeonju Core RivieraHotel, Jeonju, Korea)	asEnergy Storage Material	
2009/11/3-6	ポスター発表 International Green Energy NanoCarbon Conference 2009 (Jeonju Core Riviera Hotel, Jeonju, Korea)	Hydrogen Storage Properties of Nano-Compound of Magnesium and Carbon	H. Miyaoka A. Kubota M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/3-6	ポスター発表 International Green Energy NanoCarbon Conference 2009 (Jeonju Core Riviera Hotel, Jeonju, Korea)	Synthesis and Hydrogen Absorption Properties of Lithium Carbide	T. Yamanaka H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/4	口頭発表 MH 利用開発研究会 平成 21 年度 第 3 回研究会 ((財)大阪科学技術センター, 大阪)	新規水素貯蔵システムの開発と水素吸蔵放出特性	小島由継
2009/11/11	口頭発表 広島大学 新技術説明会 (愛知県産業労働センター(ウイックあいち), 愛知)	アンモニアを用いた高圧水素の製造方法	小島由継
2009/11/13-15	口頭発表 The 4 <sup>th</sup> Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science	Research and Development of Nano-composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima
2009/11/13-15	ポスター発表 The 4 <sup>th</sup> Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science	Raman Scattering of LiNH <sub>2</sub>	A. Michigoe T. Hasegawa N. Ogita M. Udagawa Y. Teng M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima S. Isobe
2009/11/13-15	ポスター発表 The 4 <sup>th</sup> Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science	H <sub>2</sub> Desorption from LiH and NH <sub>3</sub> Studied by Ab Initio Molecular Dynamics Simulation”	A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa

			Y. Kojima
2009/11/30-12/4	口頭発表 2009 MRS Fall Meeting (Boston, USA)	Improvement of Hydrogenation Properties for the LiH-NH <sub>3</sub> System by Mechanical Milling	M. Tsubota K. Tange S.Hino S. Isobe K. Nakamura M. Nakatake H. Yamamoto H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/30-12/4	口頭発表 2009 MRS Fall Meeting (Boston, USA)	Heat Propagation in LiNH <sub>2</sub>	B. Paik M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/30-12/4	ポスター発表 2009 MRS Fall Meeting (Boston, USA)	Structural Investigation of Light Element Amorphous Hydrides by Solid-state NMR Techniques	K. Shimoda T. Nakagawa T. Ono K. Kojima T. Ichikawa Y. Kojima
2009/12/1-3	口頭発表 第 36 回 炭素材料学会年会 (仙台市戦災復興記念館, 宮城)	ボールミリング法を用いたグラファイトの水素化	宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継
2009/12/1-3	ポスター発表 第 36 回 炭素材料学会年会 (仙台市戦災復興記念館, 宮城)	マグネシウム-炭素複合物質の非晶質構造解析	久保田光, 宮岡裕樹, 坪田雅己, 市川貴之, 小島由継
2009/12/3	口頭発表 東広島市産学官マッチングイベント	アンモニアを用いた高圧水素製造	市川貴之
2009/12/3-4	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会 (HESS)大会 (タワーホール船堀、東京)	アンモニアを用いた高圧水素製造	宮岡裕樹, 市川貴之, 日野聡, 坪田雅己, 小島由継
2009/12/3-4	口頭発表 第 28 回水素エネルギー協会	金属水素化物/アンミン錯体複合系の水素貯蔵	日野聡, 坪田雅己, 市川貴之,

	(HESS)大会 (タワーホール船堀、東京)	特性	小島由継
2010/1/29	口頭発表 Hydrogen Energy Technology Research and Development Workshop (国立成功大学, China)	New Trends on Hydrogen Storage with Hydride	Y. Kojima
2010/2/9	口頭発表 IEA/HIA 水素実施協定・活動報告会 (NEDO 日比谷オフィス, 東京)	ナノ複合水素貯蔵物質の基礎研究	小島由継
2010/3/2	口頭発表 The 5th Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials (Tokyo International Exchange Center, Tokyo)	Basic Research of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima
2010/3/2	ポスター発表 The 5th Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials (Tokyo International Exchange Center, Tokyo)	The Synthesis and Thermal Decomposition of Alkali-Metal Amidoboranes: A Potential Hydrogen Storage Material	Yu Zhang K. Shimoda T. Ichikawa Y. Kojima
2010/3/2	ポスター発表 The 5th Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials (Tokyo International Exchange Center, Tokyo)	Structural and Compositional Changes during Dehydrogenation of the Li-Mg-N-H System	Y. Teng T. Ichikawa Y. Kojima
2010/3/2	ポスター発表 The 5th Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials (Tokyo International Exchange Center, Tokyo)	Hydrogen Exchange Effect in $MgH_2$ - $LiBH_4$ System	L. Zeng H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/3/3-5	口頭発表 FC EXPO 2010	水素機能材料の研究開発	小島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	アンモニアとアルカリ金属水素化物の反応を用いた高圧水素製造	宮岡裕樹, 市川貴之, 日野 聡, 坪田雅己, 小島

			由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	Hydrogen Production from the Electrolysis of Liquid Ammonia	董宝霞、花田信 子、花輪亮、市 川貴之、日野聡、 鈴木啓史、高井 健一、小島由継
2010/3/28-30	ポスター発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	金属アミドボラン系物 質の熱分解過程の NMR 解析	下田景士， Zhang Yu，市川 貴之，小島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	軽元素水素貯蔵物質 LiNH <sub>2</sub> のラマン散乱	道越明孝，長谷 川 巧，荻田典 男，宇田川眞行， Yunlei. Teng，坪 田雅巳，市川貴 之 小島由継， 北大工 磯部繁 人
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	水素貯蔵物質 LiNH <sub>2</sub> の 反応温度領域のラマン 散乱	道越明孝，長谷 川 巧，荻田典 男，宇田川眞行， Yunlei Teng，坪 田雅巳 市川貴 之，小島由継， 北大工 磯部繁 人
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	Analysis of Li <sub>5</sub> TiN <sub>3</sub> Catalyst in the Li-N-H System	藤雲雷，市川貴 之，日野聡，小 島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	液体アンモニアと LiMg 合金を用いた Li-Mg-N-H 系水素貯蔵 材料の合成と水素放出 特性	山中俊幸，小野 泰輔，土居光一， 田辺進吉，窪川 豊之， 市川貴之，小島 由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	Activation of Ammonia Borane Hybridized with Alkaline-Metal Hydrides:	張瑜，下田景士， 市川貴之，小島 由継

		Low-Temperature and High-Purity Hydrogen Generation	
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	Superior Hydrogen Exchange Effect in MgH <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> Composite	曾亮, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 年春期大会 (筑波大学、筑波)	第一原理分子動力学法による MH(M=Li、Na、K)・NH <sub>3</sub> 系の水素放出	山根阿樹、下條冬樹、星野公三、市川貴之、小島由継

(非金属系 G : 北海道大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/5/11-5/12	口頭発表 UK-Japan Workshop on Hydrogen Materials、東北大、仙台	Variable Temperature Neutron Diffraction Studies of Single Crystals of LiND <sub>2</sub>	S Isobe M. O. Jones W. I. F. David M. Gutmann T. Ichikawa Y. Kojima P. P. Edwards S. Ohnuki
2009/5/26-5/29	ポスター発表 日本顕微鏡学会学術講演会、仙台	その場 TEM 観察による NaAlH <sub>4</sub> 水素貯蔵材料の分解過程におけるナノ構造変化	川崎 洋, 磯部繁人, 姚 昊, 橋本直幸, 大貫惣明
2009/5/26-5/29	ポスター発表 日本顕微鏡学会学術講演会、仙台	環境セルによる LiH 系、NaH 系水素吸蔵材料の反応過程の観察	平澤寛子, 奥寺公也, 王 永明, 磯部繁人, 橋本直幸, 大貫惣明
2009/7/24	口頭発表 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同夏季講演大会, 室蘭	電子顕微鏡のその場観察による LiH 系、NaH 系水素吸蔵材料の分解反応	平澤 寛子 磯部 繁人 王 永明 橋本 直幸 大貫 惣明 市川 貴之 小島 由継
2009/7/24	口頭発表	Structural Change of NaAlH	Y. Hao



	日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同夏季講演大会, 室蘭	during in-situ heating in HVEM	S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2009/7/24	ポスター発表 日本金属学会北海道支部サマーセッション, 室蘭	LiH-Mg(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 系水素吸蔵材料の混合比と水素放出ピーク温度に関する組織学的研究	若杉剛伸, 王 永明, 大貫惣明, 橋本直幸
2009/7/24	ポスター発表 日本金属学会北海道支部サマーセッション, 室蘭	In-situ High-resolution TEM Observation for decomposition of NaAlH <sub>4</sub>	H. Yao, H. Kawasaki, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki
2009/7/24	口頭発表 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同夏季講演大会, 室蘭	電子顕微鏡その場観察による Mg 系材料の水素化反応と触媒効果の検討	小野 晃史 磯部 繁人 王 永明 橋本 直幸 大貫 惣明
2009/8/19-8/22	口頭発表 H21 年度 材料における水素有効利用研究会, 北見	その場 TEM 観察による NaAlH <sub>4</sub> 水素貯蔵材料の分解過程におけるナノ構造変化	磯部繁人, 川崎洋, Yao Hao, Wang Yongming, 橋本直幸, 大貫惣明
2009/9/15-9/17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回)講演大会, 京都	電子顕微鏡その場観察による Mg 系水素貯蔵材料の反応メカニズムの検討	小野晃史, 磯部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明
2009/9/15-9/17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回)講演大会, 京都	電子顕微鏡のその場観察による LiH 系, NaH 系水素吸蔵材料の分解反応	平澤寛子, 磯部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 山本ひかる, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継
2009/9/15-9/17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回)講演大会, 京都	In-situ High-resolution TEM Observation for Decomposition of NaAlH <sub>4</sub>	H. Yao, H. Kawasaki, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki
2009/10/7-10/11	口頭発表 HYSYDAYS2009, Torino	Variable Temperature Neutron Diffraction Studies of Single Crystals of LiND <sub>2</sub>	S Isobe M. O. Jones W. I. F. David

			M. Gutmann T. Ichikawa Y. Kojima P. P. Edwards S. Ohnuki,
2009/11/13-1 1/15	ポスター発表 The 4 <sup>th</sup> Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science	Microscopic Reaction Mechanism of Hydrogen Storage Materials by TEM <sup>7</sup>	S. Isobe Y. Wang A. Ono H. Hirasawa Y. Hao N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/28-1 1/29	口頭発表 ミニシンポジウム・電子 顕微鏡によるその場観察 と材料への応用展開, 登 別	口頭発表 ミニシンポジ ウム・電子顕微鏡によるそ の場観察と材料への応用 展開, 登別	大貫惣明
2009/11/30-12 /4	ポスター発表 MRS Fall Meeting, Boston	In-site TEM observation for reaction of LiH and NaH with NH <sub>3</sub> by means of environmental cell	S. Isobe Y. Wang H. Yamamoto H. Miyaoka N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/30-12 /4	ポスター発表 MRS Fall Meeting, Boston	In-site TEM observation for reaction of LiH and NaH with NH <sub>3</sub> by means of environmental cell	H. Hirasawa S. Isobe Y. Wang H. Yamamoto H. Miyaoka N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikawa Y. Kojima
2009/11/30-1	ポスター発表	In-situ TEM observation for	A. Ono

2/4	MRS Fall Meeting, Boston	reaction mechanism in MgH <sub>2</sub> hydrogen storage material	S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2009/12/12	口頭発表 平成 21 年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会, 酪農学園大学	In-situ High-resolution TEM Observation for Decomposition of NaAlH <sub>4</sub>	H. Yao, H. Kawasaki, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部冬季講演大会, 北海道大学	電子顕微鏡その場観察による Mg 系材料の水素化反応と触媒効果の検討	小野晃史, H. Yao, 森田 襟, 磯部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部冬季講演大会, 北海道大学	電子顕微鏡による LiH 系、NaH 系水素吸蔵材料反応機構の検討	平澤寛子, 磯部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 市川貴之, 小島由継
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部冬季講演大会, 北海道大学	Li-N 系化合物に対する電子エネルギー損失分光法 (EELS) の有用性	森田 襟, 磯部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 小野泰輔, 市川貴之, 小島由継
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部冬季講演大会, 北海道大学	Study on Decomposition Process of Sodium Alanate by Means of Transmission Electron Microscope	H. Yao, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部冬季講演大会, 北海道大学	アルカリ(土類)金属-炭素複合物質の微細構造	山田須弥人, 磯部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 山中俊幸, 市川貴之, 小島由継
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部冬季講演大会, 北海道大学	Sc-M-B-H 系水素貯蔵物質 (M = Mg, Ca) の TEM による微視的観察	稲月亮太, 磯部繁人, 王 永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 中川鉄水, 市川貴之, 小島由継
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部	透過電子顕微鏡による Li <sub>2</sub> NH の水素化反応機構	堂腰美妃, 磯部繁人, 王 永明, 橋本

	冬季講演大会, 北海道大学	の検討	直幸, 大貫惣明, 日野聡, 市川貴之, 小島由継
2010/1/21-22	口頭発表 日本金属学会北海道支部 冬季講演大会, 北海道大学	水素貯蔵材料 AB-MH(M=Li,Na)複合物質の微細構造	李忠賢, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, Yu Zhang, 市川貴之, 小島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学	TEM を用いた軽元素系水素貯蔵物質の反応メカニズム検証	磯部繁人, 王永明, ヤオハオ, 小野晃史, 平澤寛子, 橋本直幸, 大貫惣明, 広島大 市川貴之, 小島由継
2010/3/28-30	ポスター発表 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学	Sc-M-B-H 系水素貯蔵物質 (M = Mg, Ca)の TEM による微視的観察	稲月亮太, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 中川鉄水, 市川貴之, 小島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学	AB-MH(M=Li,Na)複合物質の TEM を用いた微視的観察	李忠賢, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明
2010/3/28-30	ポスター発表 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学	電子顕微鏡その場観察による触媒添加した MgH <sub>2</sub> の脱水素化反応機構の検討	森田 襟, 小野晃史, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学	透過電子顕微鏡による Li <sub>2</sub> NH の水素化反応機構の検討	堂腰美妃, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 日野聡, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会, 筑波大学	Study on Decomposition Process of Sodium Alanate by Means of Transmission Electron Microscope	H. Yao, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki

(非金属系 G : 上智大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/5/10-13	ポスター発表 4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai	Electrochemical hydrogen charge for Magnesium and Aluminum	Nobuko Hanada, Hiroshi Suzuki Kenichi Takai
2009/7/12-17	ポスター発表 Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems	The existing state of hydrogen in electrochemically charged aluminum	Hiroshi Suzuki Ryo Hanawa Nobuko Hanada Kenichi Takai Yukito Hagihara
2009/7/12-17	ポスター発表 Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems	Electrochemical hydrogen charge for the formation of Magnesium and Aluminum hydrides in non-aqueous solution	Nobuko Hanada Ryo Hanawa Hiroshi Suzuki Kenichi Takai
2009/9/15-9/17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋季大会	LiH+M(M=Mg,Al)を用いた電解チャージによる水素化物の合成	花田信子、嘉村彰人、鈴木啓史、高井健一(上智大学)、市川貴之、小島由継(広島大学)
2009/9/15-9/17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋季大会	電解水素チャージを施した純 Al の水素吸蔵放出特性と水素存在状態	鈴木啓史、花輪亮、花田信子、高井健一
2009/9/15-9/17	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋季大会	純 Ti の水素吸蔵特性に与える引張り変形の影響	鈴木啓史、谷口尚史、花田信子、高井健一
2009/11/13-15	ポスター発表 The 4 <sup>th</sup> Hiroshima Workshop on Sustainable Materials Science	Electrochemical Properties of Al + 3LiH or AlH <sub>3</sub> in Li-ion Battery System	N. Hanada H. Suzuki K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima,
2009/12/12	口頭発表 Processing and Fabrication of Advanced Materials-XVIII	Hydrogen absorption properties and trapping states of pure aluminum by electrolysis charging	K. Takai N. Hanada H. Suzuki R. Hanawa D. Kobayashi
2010/3/28-	口頭発表	電解チャージによる高容量	花田信子、嘉村彰

30	日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	水素化物の合成	人, 鈴木啓史, 高井健一, 市川貴之, 小島由継
2010/3/28-30	口頭発表 日本金属学会 2010 春期大会 (筑波大学)	純 Ti の水素吸蔵・放出特性に与える変形の影響	鈴木啓史、谷口尚史、花田信子、高井健一 (上智大学)

(材料物性 G: 日本原子力研究開発機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/6/12	口頭発表 第 166 回腐食防食シンポジウム	放射光を利用した金属中の水素-金属原子相互作用の研究	青木勝敏、町田晃彦
2009/6/17	口頭発表 5th International Workshop on Reactions Involving Oxygen & Hydrogen	Depth-profiling at BL23SU applying the maximum entropy technique to angular-specific photoelectron spectra	J.Harries
2009/6/17	口頭発表 5th International Workshop on Reactions Involving Oxygen & Hydrogen	SR-XPS study on native oxide of VCrTi and its modification by deuterium ion implantation	戸出 真由美
2009/6/17	口頭発表 5th International Workshop on Reactions Involving Oxygen & Hydrogen	High-temperature oxidation of titanium-nickel alloy and its effect on the formation of protective layer	T. Kasai, D. Yamazaki, M. Sowa, M. Okada, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2009/7/14	ポスター発表 Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems	Formation and decomposition of AlH <sub>3</sub> in the aluminum-hydrogen system	H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki
2009/7/16	ポスター発表 Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems	Pressure-induced phase separation of rare-earth metal hydrides	A. Machida, T. Watanuki, D. Kawana, K. Aoki
2009/7/16	ポスター発表 Gordon Research Conference on	Observation of Pressure-induced Disproportionation Reaction of	Y. Sakurai, A. Machida, K. Aoki

	Hydrogen-Metal Systems	LaH <sub>2</sub> Using Infrared Reflection and Raman Spectroscopies	
2009/7/21	ポスター発表 International Conference on the Applications of Mössbauer Effect 2009	An Element Specific Mössbauer Study on Hydrides of the SmFe <sub>2</sub> C <sub>15</sub> Laves Phase Compound	R. Masuda, T. Mitsui, K. Ito, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto
2009/7/27	ポスター発表 The 14th International conference XAFS14	Effect of Hydrogenation on the Electronic State of Metallic La hydrides Probed by X-ray Absorption Spectroscopy at the La L-edges	N. Ishimatsu, R. Sasada, H. Maruyama, T. Ichikawa, H. Miyaoka, T. Kimura, M. Tsubota, Y. Kojima, T. Tsumuraya, T. Oguchi, N. Kawamura, A. Machida
2009/7/28	ポスター発表 International Conferences on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)	In situ X-ray diffraction measurement on the hydrogenation and dehydrogenation of aluminum at high pressure and temperature	H. Saitoh A. Machida Y. Katayama K. Aoki
2009/7/28	ポスター発表 International Conferences on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)	High pressure Raman and visible absorption study of TbH <sub>3</sub>	T. Kume N. Shimura S. Sasaki H. Shimizu A. Machida T. Watanuki K. Aoki K. Takemura
2009/7/29	口頭発表 International Conferences on High Pressure Science	Pressure-Induced Magnetic Transition of Iron Hydride	N. Hirao T. Mitsui Y. Ohishi

	and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)		M.Seto K.Aoki K.Takemura
2009/7/29	ポスター発表 International Conferences on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)	For High-Pressure Neutron Experiments Using Total Scattering Diffractometer NOVA at J-PARC	T.Hattori Y.Katayama A.Machida T.Otomo K.Suzuya
2009/7/30	ポスター発表 International Conferences on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)	Pressure induced phase separation of rare-earth metal dihydrides	A.Machida T.Watanuki D.Kawana K.Aoki
2009/7/30	ポスター発表 International Conferences on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)	Observation of Pressure-induced Disproportionation Reaction of LaH <sub>2</sub> Using Vibrational Spectroscopies	Y.Sakurai A.Machida K.Aoki
2009/7/31	口頭発表 International Conferences on High Pressure Science and Technology (Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)	Structure of liquid iron hydride under high pressure	Y. Katayama H. Saitoh Y. Yomogida K. Aoki
2009/9/3	口頭発表 MH 利用開発研究会	高圧力下における希土類金属水素化物の構造物性研究	齋藤寛之
2009/9/4	ポスター発表 第13回 SPring-8 シンポジウム	SP-8 における核共鳴散乱研究手法の高度化、応用研究の現状	三井隆也、瀬戸誠、増田亮、齋藤真器名、笠井秀隆
2009/9/8	口頭発表 第一回ミニ連携研究会 ー量子ビームを用いた高圧物性研究ー	高圧力下における希土類金属水素化物の構造物性研究	町田晃彦



2009/9/10	ポスター発表 European High Pressure Research Group meeting	Structural phase relations of iron in dense hydrogen under low temperature and high-pressure	Y. Ohishi, N. Hirao, T. Matsuoka, T. Mitsui, K. Takemura, A. Machida, K. Aoki
2009/9/10	ポスター発表 European High Pressure Research Group meeting	Insulator to metal transition in compressed YH <sub>x</sub> (x~3)	T. Matsuoka, H. Nugyen, Y. Nakagawa, K. Shimizu, Y. Nakamoto, T. Kagayama, Y. Ohishi, A. Machida, K. Aoki
2009/9/10	口頭発表 第70回応用物理学会学術 講演会	放射光 X 線光電子分光によ る TiAl 酸化過程の研究	橋之口道宏、角 本雄一、戸出真 由美、岡田美智 雄、James Harries、吉越章 隆、寺岡有殿、 笠井俊夫
2009/9/15	口頭発表 日本金属学会 2009 年秋期 大会	高温高压水素流体と Al の直 接反応による AlH <sub>3</sub> 合成	齋藤寛之、町田 晃彦、片山芳則、 青木勝敏
2009/9/15	ポスター発表 日本金属学会 2009 年秋季 講演大会	高分解能軟 X 線放射光光電 子分光による重水素化 VCrTi の表面分析	戸出真由美、 James Harries、寺 岡有殿、角本雄 一、井上敬介、 吉越章隆
2009/9/24	ポスター発表 10th Atomically Controlled Surface, Interface and Nanostructures	Synchrotron radiation photoemission study on native oxides of VCrTi alloy and its modification by deuterium ion implantation	Y. Teraoka, J. Harries, M. Tode, A. Yoshigoe
2009/9/27	口頭発表	液体鉄水素化物の構造 III	片山芳則、齋藤

	日本物理学会 2009 年秋季大会		寛之, 青木勝敏
2009/9/27	ポスター発表 日本物理学会 2009 年秋季大会	軟 X 線発光分光によるアルミニウム水素化物の電子状態の研究	竹田幸治, 岡根哲夫, 藤森伸一, 保井晃, 斎藤祐児, 山上浩志, 齋藤寛之, 室隆桂之, 加藤有香子, 木下豊彦
2009/9/28	口頭発表 日本物理学会 2009 年秋季大会	149Sm 放射光核共鳴散乱による希土類鉄系水素化物 SmFe <sub>2</sub> の研究 II	増田 亮, 三井隆也, 伊藤恵司, 小林康浩, 北尾真司, 瀬戸誠
2009/9/28	口頭発表 日本物理学会 2009 年秋季大会	GdFe <sub>2</sub> 水素化物の放射光メスbauer分光	三井隆也, 増田亮, 瀬戸誠, 平尾直久
2009/10/6	ポスター発表 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure	Electronic structure near the surface region in the ternary transition metal alloy Ti <sub>35</sub> V <sub>25</sub> Cr <sub>40</sub> by photoemission spectroscopy	Y. Haruyama, Y. Teraoka, S. Matsui
2009/10/18	ポスター発表 International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid Surfaces	Chemical-state resolved depth-profiling using angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy and the maximum entropy method	J. Harries, M. Tode, Y. Sumimoto, K. Inoue, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2009/11/5	ポスター発表 第 50 回真空に関する連合講演会	重水素イオン注入した水素貯蔵材 (V <sub>25</sub> Cr <sub>40</sub> Ti <sub>35</sub> ) の高分解能軟 X 線放射光光電子分光による自然酸化膜の熱安定性の評価	戸出真由美, James Harries, 寺岡有殿, 角本雄一, 井上敬介, 吉越章隆
2009/11/10	ポスター発表 AVS 56th International Symposium and Exhibition	In-situ XPS depth-profiling of hydrogen storage material VCrTi during thermal annealing	J. R. Harries, Y. Teraoka, A. Yoshigoe, M. Tode
2009/11/17	ポスター発表	Chemical state resolved	J. R. Harries,

	5th International Workshop on High-Resolution Depth Profiling	depth-profiling using synchrotron XPS and the maximum entropy method	M. Tode, K. Inoue, Y. Sumimoto, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2009/11/30	ポスター発表 MRS Fall meeting2009	Raman and Visible Absorption Study of TbH <sub>3</sub> Under High Pressure	T. Kume, N. Shimura, H. Shimizu, S. Sasaki, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura
2009/12/1	口頭発表(招待講演) MRS Fall meeting2009	The fundamental study of the structural and electronic properties of metal hydrides using synchrotron radiation x-rays	A. Machida, H. Saitoh, Y. Katayama, K. Aoki
2009/12/2	口頭発表 原子力機構関西光科学研究所高校生向けセミナー	クリーンエネルギー社会の実現をめざして	齋藤寛之
2009/12/13	口頭発表 (招待講演)  Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII	Hydrogenation and dehydrogenation of passivated aluminum under high pressure	H. Saitoh, A. Machida, Y. Sakurai, Y. Katayama, K. Aoki
2010/1/8	口頭発表 (招待講演) 第46回 X線材料強度に関する討論会	放射光を利用した水素貯蔵材料研究の可能性と最近の研究成果	町田晃彦, 齋藤寛之, 片山芳則, 青木勝敏
2010/1/9	ポスター発表 第23回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	高分解能軟 X線放射光光電子分光による重水素化 VCrTi 表面の熱安定性の評価	戸出真由美, James Harries, 寺岡有殿, 角本雄一, 井上敬介, 吉越章隆
2010/1/9	ポスター発表 第23回日本放射光学会年会・放射光科学合同シン	La(Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> の電子状態	鎌倉望, 岡根哲夫, 竹田幸治, 藤森伸一, 齋藤

	ポジウム		祐児, 山上浩志, 藤森淳
2010/1/9	ポスター発表 第23回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シン ポジウム	TiVCr 系水素吸蔵合金表面の 電子状態	春山雄一、寺岡 有殿、松井真二
2010/1/9	ポスター発表 第23回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シン ポジウム	TiAl 合金表面酸化過程の放 射光 X 線光電子分光分析	橋之口道宏、角 本雄一、戸出真 由美、James Harries、寺岡有 殿、岡田美智雄、 笠井俊夫
2010/2/25	口頭発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Synchrotron Radiation Mössbauer study on Metal Hydrides	三井隆也
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Instability of rare-earth metal dihydrides at high pressure	A. Machida, T. Watanuki , D. Kawana , K. Aoki
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Observation of Pressure-induced Disproportionation Reaction of LaH <sub>2</sub> Using Vibrational Spectroscopies	Y. Sakurai , A. Machida , K. Aoki
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Structure of liquid iron hydrogen alloy under high pressure	Y. Katayama, H. Saitoh, K. Aoki
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Thermal degradation process of deuterium ion implanted V25Cr40Ti35 using high-resolution soft X-ray synchrotron radiation	M. Tode, J. R. Harries, Y. Teraoka, A. Yoshigoe

		photoelectron spectroscopy	
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Dynamic structural change of Pd nanoparticles during hydrogen absorption	D. Matsumura, Y. Okajima, S. Higuchi, Y. Nishihata, J. Mizuki
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	<sup>57</sup> Fe AND <sup>149</sup> Sm MOSSBAUER STUDY ON HYDRIDES OF THE SmFe <sub>2</sub> C <sub>15</sub> LAVES PHASE COMPOUND	増田亮, 三井隆 也, 伊藤恵司, 小林康浩, 北尾 真司, 瀬戸誠
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Electronic structure of lithium amide	N. Kamakura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tsubota, B. Paik, T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Departure Process of Hydrogen from Highly-Hydrogenated Diamond-Like Carbon Film by Exposure to Synchrotron Radiation	K. Kanda, K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka, S. Matsui
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Effect of Vacuum Ultraviolet Exposure and Surface Oxide Layer on the Hydrogen Desorption from Hydrogenated Diamond-like Carbon Film	M. Tagawa, K. Yokota, Y. Furuyama, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on	The study of oxidation on TiAl with photoemission	M. Hashinokuchi, Y. Sumimoto,

	Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	spectroscopy in conjunction with synchrotron radiation	M. Tode, J. Haries, M. Okada, Y. Teraoka, T. Kasai
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	High-pressure structural and magnetic properties of iron hydride	平尾直久, 大石泰生, 三井隆也, 瀬戸誠, 青木勝敏, 竹村謙一
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Pressure induced phase transition of rare earth hydrides studied by Raman and absorption spectroscopy	T. Kume, N. Shimura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura
2010/2/26	口頭発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Hydrogenation and dehydrogenation of aluminum under high pressure and high temperature	H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki
2010/2/26	口頭発表 5th JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 –Material Science on Metal Hydride–	Chemical bonding in AlH <sub>3</sub> - synchrotron soft x-ray spectroscopy	Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, T. Muro, Y. Katoh, T. Kinoshita
2010/3/1	口頭発表 国際水素貯蔵フォーラム 2010	Hydrogenation and dehydrogenation of aluminum under high pressure and high temperature	齋藤寛之
2010/3/11	ポスター発表	軟 X 線照射による DLC 膜	神田一浩、横田

	兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 先端技術セミナー2010	からの水素脱離過程	久美子、田川雅人、戸出真由美、寺岡有殿、松井真二
2010/3/17	口頭発表 第57回応用物理学関係連合講演会	軟 X 線照射による水素化 DLC 膜からの水素放出過程	神田 一浩, 戸出真由美, 寺岡 有殿, 松井 真二
2010/3/19	口頭発表 第57回応用物理学関係連合講演会	高水素化 DLC 膜からの水素脱離に対する SiO <sub>2</sub> 保護膜の効果	田川雅人、横田久美子、古山雄一、戸出真由美、吉越章隆、寺岡有殿
2010/3/20	口頭発表 日本物理学会第65回年次大会	LaH <sub>2</sub> における圧力誘起相分離の温度効果	町田晃彦, 綿貫徹, 川名大地, 青木勝敏
2010/3/22	口頭発表 日本物理学会第65回年次大会	液体遷移金属水素合金の構造	片山芳則, 齋藤寛之, 青木勝敏
2010/3/23	ポスター発表 日本物理学会第65回年次大会	軟 X 線発光分光によるリチウムアミドの電子状態の研究	鎌倉望、竹田幸治、齋藤祐児、山上浩志、坪田雅己、B. Paik、市川貴之、小島由継、室隆桂之、加藤有香子、木下豊彦
2010/3/28	口頭発表 日本金属学会2010年春期大会	放射光を利用した金属水素化物の相転移と水素吸収・放出反応研究	青木勝敏, 町田晃彦
2010/3/28	口頭発表 日本金属学会2010年春期大会	Al-H系におけるAlH <sub>3</sub> の生成と結晶成長過程	齋藤寛之、岡島由佳、米田安宏、川名大地、綿貫徹、町田晃彦、片山芳則、青木勝敏
2010/3/29	口頭発表 日本金属学会2010年春期	X線吸収分光による Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> の水素貯蔵特性に	松村大樹、大山隆啓、岡島由佳、

	大会	おける TiCl <sub>3</sub> 添加効果の解明	西畑保雄、李海文、池田一貴、折茂慎一
--	----	-------------------------------	--------------------

(材料物性 G:兵庫県立大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/4/1	口頭発表 2009年春季第56回応用物理学関係連合講演会	FIB-CVD法で製膜したDLC薄膜に対するアニール効果	神田 一浩 岡田 真 姜 有志 松井 真二
2009/9/9	口頭発表 第70回応用物理学会 学術講演会	高水素化DLC膜に対する軟X線照射効果	神田一浩、新部正人、横田久美子、田川雅人、松井真二
2009/9/10	口頭発表 第70回応用物理学会 学術講演会	Ga FIB-CVD DLC 膜からのアニールによる Ga の脱離過程	神田一浩、岡田真、姜 有志、新部正人、鈴木常生、松井真二
2009/9/14	口頭発表 16th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams (SMMIB2009)	Departure Process of Ga from DLC Films Fabricated using Ga Focused Ion Beam Assisted Deposition by Heat Treatment	Kazuhiro Kanda, Makoto Okada, Yuji Kang, Tsuneo Suzuki, and Shinji Matsui
2009/10/6	ポスター発表 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure	Electronic structure near the surface region in the ternary transition metal alloy Ti <sub>35</sub> V <sub>25</sub> Cr <sub>40</sub> by photoemission spectroscopy	Y. Haruyama, Y. Teraoka, S. Matsui
2009/11/4	口頭発表 第50回真空に関する連合講演会	高水素化DLCフィルムへの紫外線照射による脱水素化反応	横田久美子、田川雅人、松本康司、神田一浩、北村晃
2009/11/18	ポスター発表 International Microprocesses and	Structural Changes in the Diamond Like Carbon Films Fabricated using Ga Focused Ion Beam Assisted	Kazuhiro Kanda, Makoto Okada, Yuji Kang,



	Nanotechnology Conference (MNC2009)	Deposition by Heat Treatment	Masahito Niibe, Akira Wada, Haruhiko Ito, Tsuneo Suzuki, and Shinji Matsui
2009/11/20	ポスター発表 第23回ダイヤモンドシンポジウム DLC 国際セッション	NEXAFS study of the annealing effect on the DLC films fabricated using Ga focused ion beam assisted deposition	Kazuhiro Kanda, Makoto Okada, Yuji Kang, Masahito Niibe, Shinji. Matsui
2010/1/8	口頭発表 第23回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	軟 X 線照射による高水素化 DLC 膜の表面改質	神田一浩、横田久美子、田川雅人、松井真二
2010/1/9	ポスター発表 第23回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	TiVCr 系水素吸蔵合金表面の電子状態	春山雄一、寺岡有殿、松井真二
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride–	Departure Process of Hydrogen from Highly-Hydrogenated Diamond-Like Carbon Film by Exposure to Synchrotron Radiation	K. Kanda, K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka, S. Matsui
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride–	Effect of Vacuum Ultraviolet Exposure and Surface Oxide Layer on the Hydrogen Desorption from Hydrogenated Diamond-like Carbon Film	M. Tagawa, K. Yokota, Y. Furuyama, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2010/3/11	ポスター発表 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 先端技術セミナー2010	軟 X 線照射による DLC 膜からの水素脱離過程	神田一浩、横田久美子、田川雅人、戸出真由美、寺岡有殿、松井真二
2010/3/17	口頭発表	軟 X 線照射による水素化 DLC 膜	神田 一浩, 戸出

	第 57 回応用物理学関係連合講演会	からの水素放出過程	真由美, 寺岡 有殿, 松井 真二
2010/3/17	口頭発表 第 57 回応用物理学関係連合講演会	高水素化 DLC 膜への真空紫外線照射効果	横田久美子、田川雅人、松本康司、神田一浩、古山雄一

(材料物性 G:神戸大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/9/9	口頭発表 第 70 回応用物理学学会 学術講演会	高水素化 DLC 膜に対する軟 X 線照射効果	神田一浩、新部正人、横田久美子、田川雅人、松井真二
2009/11/4	口頭発表 第 50 回真空に関する 連合講演会	高水素化 DLC フィルムへの紫外線照射による脱水素化反応	横田久美子、田川雅人、松本康司、神田一浩、北村晃
2010/1/8	口頭発表 第 2 3 回日本放射光 学会年会・放射光科学 合同シンポジウム	軟 X 線照射による高水素化 DLC 膜の表面改質	神田一浩、横田久美子、田川雅人、松井真二
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 - Material Science on Metal Hydride-	Departure Process of Hydrogen from Highly-Hydrogenated Diamond-Like Carbon Film by Exposure to Synchrotron Radiation	K. Kanda, K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka, S. Matsui
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 - Material Science on Metal Hydride-	Effect of Vacuum Ultraviolet Exposure and Surface Oxide Layer on the Hydrogen Desorption from Hydrogenated Diamond-like Carbon Film	M. Tagawa, K. Yokota, Y. Furuyama, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2010/3/17	口頭発表 第 57 回応用物理学関係連合講演会	高水素化 DLC 膜からの水素脱離に対する SiO <sub>2</sub> 保護膜の効果	田川雅人、横田久美子、古山雄一、戸出真由美、

			吉越章隆、寺岡有殿
2010/3/17	口頭発表 第 57 回応用物理学関係連合講演会	高水素化 DLC 膜への真空紫外線照射効果	横田久美子、田川雅人、松本康司、神田一浩、古山雄一

(材料物性 G:大阪大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/6/17	口頭発表 5th International Workshop on Reactions Involving Oxygen & Hydrogen	High-temperature oxidation of titanium-nickel alloy and its effect on the formation of protective layer	T. Kasai, D. Yamazaki, M. Sowa, M. Okada, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2009/9/10	ポスター発表 European High Pressure Research Group meeting	Insulator to metal transition in compressed YH <sub>x</sub> (x~3)	T. Matsuoka, H. Nugyen, Y. Nakagawa, K. Shimizu, Y. Nakamoto, T. Kagayama, Y. Ohishi, A. Machida, K. Aoki
2009/9/10	口頭発表 第 70 回応用物理学学会 学術講演会	放射光 X 線光電子分光による TiAl 酸化過程の研究	橋之口道宏、角本雄一、戸出真由美、岡田美智雄、James Harries、吉越章隆、寺岡有殿、笠井俊夫
2009/9/15	ポスター発表 平成 21 年度 G-COE 若手秋の学校「新しい 量子物質・物性・機能 の研究」	Transport properties of YH <sub>3</sub> under high pressure and low temperature	Hyuen Nugyen, Chi Zhenhua、松岡岳洋、中川悠葵、加賀山朋子、清水克哉
2009/9/28	口頭発表	Transport properties of YH <sub>3</sub> under	Hyuen Nugyen,

	第6回8大学博士学生交流フォーラム	high pressure and low temperature	Chi Zhenhua、松岡岳洋、中川悠葵、加賀山朋子、清水克哉
2010/1/9	ポスター発表 第23回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	TiAl 合金表面酸化過程の放射光X線光電子分光分析	橋之口道宏、角本雄一、戸出真由美、James Harries、寺岡有殿、岡田美智雄、笠井俊夫
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride–	The study of oxidation on TiAl with photoemission spectroscopy in conjunction with synchrotron radiation	M. Hashinokuchi, Y. Sumimoto, M. Tode, J. Haries, M. Okada, Y. Teraoka, T. Kasai
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride–	High pressure effect on yttrium tri-hydride property	Hyuen Nugyen, Chi Zhenhua、中川悠葵、中本有紀、加賀山朋子、清水克哉
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride–	Photoconductivity in compressed transparent Yttrium Hydride	Chi Zhenhua、Hyuen Nugyen、木村圭太、松岡岳洋、加賀山朋子、清水克哉

(材料物性 G: 高輝度光科学研究センター)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/7/29	口頭発表 International Conferences on High Pressure Science and Technology (Joint	Pressure-Induced Magnetic Transition of Iron Hydride	N. Hirao T. Mitsui Y. Ohishi M. Seto K. Aoki

	AIRAPT-22 & HPCJ-50 Conference)		K. Takemura
2009/9/10	ポスター発表 European High Pressure Research Group meeting	Structural phase relations of iron in dense hydrogen under low temperature and high-pressure	Y. Ohishi, N. Hirao, T. Matsuoka, T. Mitsui, K. Takemura, A. Machida, K. Aoki
2009/9/10	ポスター発表 European High Pressure Research Group meeting	Insulator to metal transition in compressed YH <sub>x</sub> (x~3)	T. Matsuoka, H. Nugyen, Y. Nakagawa, K. Shimizu, Y. Nakamoto, T. Kagayama, Y. Ohishi, A. Machida, K. Aoki
2009/9/15	ポスター発表 平成 21 年度 G-COE 若手秋の学校「新しい量子物質・物性・機能の研究」	Transport properties of YH <sub>3</sub> under high pressure and low temperature	Hyuen Nugyen, Chi Zhenhua、松岡岳洋、中川悠葵、加賀山朋子、清水克哉
2009/9/28	口頭発表 日本物理学会 2009 年秋季大会	GdFe <sub>2</sub> 水素化物の放射光メスバウアー分光	三井隆也, 増田亮, 瀬戸誠, 平尾直久
2009/9/28	口頭発表 第 6 回 8 大学博士学生交流フォーラム	Transport properties of YH <sub>3</sub> under high pressure and low temperature	Hyuen Nugyen, Chi Zhenhua、松岡岳洋、中川悠葵、加賀山朋子、清水克哉
2009/11/5	口頭発表 SPring-8 磁性分光研究会	高圧下 XMCD による 3d 遷移金属水素化物の研究	石松直樹, 松島康晴, 圓山裕, 圓谷貴夫, 小口多美夫, 竹村謙一, 松岡岳洋, 水牧仁一朗, 河

			村直己
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride-	High-pressure structural and magnetic properties of iron hydride	平尾直久, 大石 泰生, 三井隆也, 瀬戸誠, 青木勝 敏, 竹村謙一
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride-	Photoconductivity in compressed transparent Yttrium Hydride	Chi Zhenhua, Hyuen Nugyen, 木村圭太、松岡 岳洋、加賀山朋 子、清水克哉
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 – Material Science on Metal Hydride-	Magnetic state in iron hydride under pressure studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge	N. Ishimatsu, T. Shichijo, Y. Matsushima, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, K. Takemura
2010/3/27-4/2	ポスター発表 SMEC2011	X-ray magnetic circular dichroism study on magnetic states in 3d transition metal (Fe, Co, Ni) hydrides under high pressure	N. Ishimatsu, T. Shichijo, Y. Matsushima, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, K. Takemura

(材料物性 G: 広島大学理学研究科)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/7/27	ポスター発表 XAFS 14 Conference	Effect of Hydrogenation on the Electronic State of Metallic La hydrides Probed by X-ray Absorption Spectroscopy at the La	N.Ishimatsu R.Sasada H.Maruyama T.Ichikawa

		L-edges	H.Miyaoka T.Kimura M.Tsubota Y.Kojima T.Tsumuraya T.Oguchi N.Kawamura A.Machida
2009/9/7	口頭発表 第1回ミニ連携研究会「量子ビームを用いた高圧物性研究」	X線磁気円二色性(XMCD)による 圧力下の磁性研究: FeH の圧力下 磁性	石松直樹, 圓山 裕, 河村直己, 圓谷貴夫, 小口 多美夫, 竹村謙 一
2009/9/27	口頭発表 日本物理学会 秋季 大会	XMCD による鉄水素化物 FeH の 圧力下磁気状態の研究	石松直樹, 圓山 裕, 圓谷貴夫, 小口多美夫, 竹 村謙一, 河村直 己
2009/11/5	口頭発表 SPring-8 磁性分光研 究会	高圧下 XMCD による 3d 遷移金属 水素化物の研究	石松直樹, 松島 康晴, 圓山裕, 圓谷貴夫, 小口 多美夫, 竹村謙 一, 松岡岳洋, 水牧仁一朗, 河 村直己
2010/1/8	ポスター発表 第23回日本放射光学 学会年会	Fe K 端圧力下 XMCD による鉄水 素化物 FeH の磁気状態の研究	石松直樹, 圓山 裕, 圓谷貴夫, 小口多美夫, 竹 村謙一, 河村直 己
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research	Magnetic state in iron hydride under pressure studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge	N. Ishimatsu, Y. Matsushima, H. Maruyama, T. Tsumuraya, T. Oguchi, K. Takemura, T. Matsuoka,

			M. Mizumaki, N. Kawamura
2010/3/27-4/2	ポスター発表 SMEC2011	X-ray magnetic circular dichroism study on magnetic states in 3d transition metal (Fe, Co, Ni) hydrides under high pressure	N. Ishimatsu, T. Shichijo, Y. Matsushima, H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, K. Takemura

(材料物性 G: 岐阜大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/7/28	ポスター発表 International Conference on High Pressure Science and Technology (AIRAPT22 & HPCJ-50) (Tokyo, Japan)	High pressure Raman and visible absorption study of TbH3	T.Kume N.Shimura S.Sasaki H.Shimizu A.Machida T.Watanuki K.Aoki K.Takemura
2009/11/30	ポスター発表 MRS Fall meeting2009	Raman and Visible Absorption Study of TbH3 Under High Pressure	T. Kume, N. Shimura, H. Shimizu, S. Sasaki, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura
2010/2/25	ポスター発表 JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 - Material Science on Metal Hydride-	Pressure induced phase transition of rare earth hydrides studied by Raman and absorption spectroscopy	T. Kume, N. Shimura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura



(材料物性 G:東北大学 大学院工学研究科)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2009/5/12	口頭発表 4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage	Development of environment controllable NMR system for hydrogen storage materials	高村仁、橋本真一、 前川英己
2009/12/1	口頭発表 2009 MRS Fall meeting (Boston)	Local Structure and Transport Properties of $\text{Ca}_4\text{ZrH}_{10}$ Prepared under High Pressure	H. Takamura, T. Nakamura, S. Hashimoto H. Maekawa
2009/12/8	口頭発表 第 35 回固体イオニク ス討論会 (大阪)	蛍石型構造を有する金属水 素化物の電気伝導特性	高村仁, 黒須慶太, 中村崇昭, 橋本真 一, 前川英己
2010/2/25	ポスター発表 5th JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research – Material Science on Metal Hydride –	Observation of Hydrogen Absorption and Desorption Behavior of Metal Hydrides by in-situ NMR	H. Takamura, S. Hashimoto M. Ando, H. Maekawa

(計算科学 G : 産業技術総合研究所)

発表年月 日	大会名等	タイトル	発表者
2009.5.9	ナノ学会第 7 回大会 (東京) ポスター発表	水素貯蔵材料における P-C-T 曲線のモデル化	Vasileios Tserolas, 片 桐昌彦, 小川浩
2009.5.9	ナノ学会第 7 回大会 (東京) ポスター発表	V 基 BCC 水素貯蔵材料にお ける添加元素効果	田中喜典, Vasileios Tserolas, 小野寺秀博, 片桐昌彦, 小川浩
2009.5.11	4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (仙台) ポスター発表	Atomistic simulation on hydrogen storage in metallic nanoparticles	H. Ogawa, A. Tezuka, H. Wang, T. Ikeshoji, M. Katagiri
2009.5.11	4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (仙台) ポスター発表	First principles study on thermodynamic stability and hydrogen atom hopping in $\text{NaAlH}_4$	H. Wang, A. Tezuka, H. Ogawa, T. Ikeshoji

2009.5.11	4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (Sendai) ポスター発表	First principle study on BCC-type V-M hydrogen storage materials	Yoshinori Tanaka, Vasileios Tserolas, Hidehiro Onodera, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009.5.11	4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (Sendai) ポスター発表	Monte Carlo Simulation of Hydrogen Storage in RNi5 (R=rare earth)	Jun Nakamura, Yasushi Takeuchi, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009.5.11	4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (Sendai) ポスター発表	Theoretical study of phonon and thermodynamic properties of LaNi5-H	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009.6.1	Hydrogen + Fuel Cell 2009 (Vancouver, Canada) ポスター発表	Computer Simulation of Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009.6.30	ICMAT 2009 & IUMRS - ICA 2009 (Singapore) ポスター発表	Structural Stability in Hydrogen-Storage Materials	Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009.7.15	Gordon Research Conference - Hydrogen-Metal Systems (Lucca, Italy) ポスター発表	Simulation of Hydrogen Dynamics in Metallic Nanoparticles	Hiroshi Ogawa, Megumi Kayanuma and Tamio Ikeshoji
2009.9.3	Europacat IX (Salamanca, Spain) ポスター発表	Structural Stability in Hydrogen-Storage Materials: Role of Atomic Size Ratio in Hydrogen-Induced Amorphization	Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009.9.17	日本金属学会 2009 年度秋期大会 (京都) 口頭発表	炭素系水素貯材料における窒素置換の影響	栢沼愛、池庄司民夫、小川浩
2009.9.17	日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都) 口頭発表	First-principles study on thermodynamic stability of Ti-doped NaAlH <sub>4</sub> surface	Hao Wang, Akinori Tezuka, Hiroshi Ogawa, Tamio Ikeshoji
2009.9.17	日本金属学会 2009 年秋期大会 (京都) 口頭発表	第一原理計算による LaNi <sub>5</sub> 中の水素原子のポテンシャル場とその量子状態	金子智昭、手塚明則、小川浩、池庄司民夫
2009.10.13	Horiba-ISSP International Symposium (ISSP-11) "Hydrogen and water in condensed matter physics" (千葉県長生郡長柄町) ポスター発表	Potential energy profile of hydrogen in LaNi <sub>5</sub> from first principles calculations and quantum mechanical state of hydrogen	Tomoaki Kaneko, Akinori Tezuka, Hiroshi Ogawa, and Tamio Ikeshoji

2009.10.13	Horiba-ISSP International Symposium (ISSP-11) "Hydrogen and water in condensed matter physics" (千葉県 長生郡長柄町) ポスター発表	First-Principles study on the structural and electronic properties in Ti- and Sc-doped NaAlH <sub>4</sub>	Hao Wang, Akinori Tezuka, Hiroshi Ogawa, Tamio Ikeshoji
2009.11.30	2009 MRS fall meeting (Boston) ポスター発表	Atomistic simulation on hydrogen storage in metallic nanoparticles	Hiroshi Ogawa, Megumi Kayanuma, Masahiko Katagiri
2009.12.1	第23回分子シミュレー ション討論会 (名古屋) ポスター発表	水素凝縮相-挿入金属原子系 の分子動力学シミュレーシ ョン	竹内靖, 片桐昌彦, 小野寺秀博, 小川浩
2009.12.2	2009 MRS fall meeting (Boston) ポスター発表	Theoretical Study on N Doping in Carbon Materials for Hydrogen Storage	Megumi Kayanuma, Tamio Ikeshoji, Hiroshi Ogawa
2009.12.2	MRS 2009 fall meeting (Boston) ポスター発表	First principles study on thermodynamic stability and hydrogen atom hopping in NaAlH <sub>4</sub>	Hao Wang, Akinori Tezuka, Hiroshi Ogawa, Tamio Ikeshoji
2009.12.2	2009 MRS Fall Meeting (Boston) ポスター発表	First-Principles Calculations of Phonon and Thermodynamic Properties of Hydrogen Storage in LaNi <sub>5</sub> -H	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas, Jun Nakamura, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009.12.7	19th MRS-J Academic Symposium (Yokohama) ポスター発表	Thermodynamical Modeling of P-C Isotherms for Metal Hydride Materials	Vasileios Tserolas, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009.12.7	19th MRS-J Academic Symposium (Yokohama) ポスター発表	Pressure-Composition Isotherms with Monte Carlo Method for Hydrogen Storage RNi <sub>5</sub> (R = rare earth)	Jun Nakamura, Shigeki Saito, Vasileios Tserolas, Yasushi Takeuchi, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009.12.7	19th MRS-J Academic Symposium (Yokohama) ポスター発表	Effects of Metals on Hydrogen Interactions: Implications for Hydrogen-Storage Metals	Yasushi Takeuchi, Vasileios Tserolas, Shigeki Saito, Jun Nakamura, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009.12.7	19th MRS-J Academic Symposium (Yokohama) ポスター発表	A Clarification of Physical Properties of Interstitial Hydrogen in R-Ni <sub>5</sub> by using First-Principles Phonon Calculations (R = La)	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas, Jun Nakamura, Yasushi Takeuchi, Hiroshi Ogawa

2010.1.12	The Fourth General Meeting of ACCMS-VO (Sendai) ポスター発表	Modeling of P-C Isotherms for hydrogen storage materials based on statistical thermodynamics	Vasileios Tserolas, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2010.1.12	The Fourth General Meeting of ACCMS-VO (Sendai) ポスター発表	A Clarification of Phonon Properties of Interstitial Hydrogen in LaNi <sub>5</sub>	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas, Jun Nakamura, Yasushi Takeuchi, Hiroshi Ogawa, Hidehiro Onodera
2010.1.12	The Fourth General Meeting of ACCMS-VO (Sendai) ポスター発表	Energetics of Metals Containing High Concentrations of Hydrogen; A Molecular Dynamics Study	Yasushi Takeuchi, Vasileios Tserolas, Shigeki Saito, Jun Nakamura, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2010.1.12	The Fourth General Meeting of ACCMS-VO (Sendai) ポスター発表	Monte Carlo Simulation of hydrogen storage ability in hydrogen storage materials	Jun Nakamura, Shigeki Saito, Vasileios Tserolas, Yasushi Takeuchi, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2010.1.14	The 4th General Meeting of Asian Consortium for Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-VO) (宮城県松島町) 口頭発表	First principles study on thermodynamic stability of and hydrogen atom hopping in NaAlH <sub>4</sub>	Hao Wang, Akinori Tezuka, Hiroshi Ogawa, Tamio Ikeshoji
2010.1.14	The 4th General Meeting of Asian Consortium for Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-VO) (宮城県松島町) 口頭発表	Quantum dynamics of hydrogen in LaNi <sub>5</sub>	Tomoaki Kaneko, Akinori Tezuka, Hiroshi Ogawa, and Tamio Ikeshoji
2010.1.14	The 4th General Meeting of Asian Consortium for Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-VO) (宮城県松島町) 口頭発表	Theoretical Study on Hydrogen Adsorption to Graphene-Like Compounds	Megumi Kayanuma, Tamio Ikeshoji, Hiroshi Ogawa

2010.2.25	JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2010 (兵庫県佐用町) 口頭発表	Hydrogen Positions and Dynamics in Interstitials Observed by Computer Simulation	Hiroshi Ogawa
2010.3.2	5th Japan-China Seminar on Hydrogen Storage Materials (東京) ポスター発表	Theoretical study on hydrogen adsorption to N-substituted graphene-like compounds.	Megumi Kayanuma, Tamio Ikeshoji, Hiroshi Ogawa
2010.3.9	2nd OpenMX/QMAS workshop 2010 (東京) ポスター発表	Hopping path for hydrogen in LaNi5	Akinori Tezuka, Hao Wang, Hiroshi Ogawa, Tamio Ikeshoji
2010.3.9	2nd OpenMX/QMAS workshop 2010 (東京) ポスター発表	Quantum mechanical feature of hydrogen atom in LaNi5 and its effect on neutron scatterings	Tomoaki Kaneko, Akinori Tezuka, Hiroshi Ogawa, Tamio Ikeshoji
2010.3.17	APS March Meeting 2010 (Portland, USA) ポスター発表	Computer Simulation of Hydrogen Storage Capacity in Hydrogen Storage Materials	Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas, Shigeki Saito, Yasushi Takeuchi, Jun Nakamura, Hiroshi Ogawa
2010.3.29	日本金属学会 2010 年度春期大会 (つくば) 口頭発表	水素化に伴う金属ナノ粒子の構造変化に関するモデル計算	小川 浩、栢沼 愛、片桐昌彦
2010.3.29	日本金属学会 2010 年春期大会 (つくば) 口頭発表	分子動力学シミュレーションによる PdHx の自由エネルギー計算	竹内 靖、片桐昌彦、小野寺秀博、小川浩
2010.3.29	日本金属学会 2010 年春期大会 (つくば) 口頭発表	A Statistical Mechanics Model for Calculating P-C Isotherms of Hydrogen Storage Materials	Vasileios Tserolas, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa

(計算科学G：物質・材料研究機構)

発表年月日	大会名等	タイトル	発表者
2009/5/9	ポスター発表 ナノ学会第7回大会、東京大学本郷キャンパス	第一原理計算によるRNi5-H (R = 希土類) の熱力学特性	片桐昌彦、齋藤繁喜
2009/5/9	ポスター発表 ナノ学会第7回大会、東京大学本郷キャンパス	第一原理ポテンシャルを基にしたDNAのフォノン計算	齋藤繁喜、水関博志、片桐昌彦、川添良幸
2009/5/9	ポスター発表 ナノ学会第7回大会、東京大学本郷キャンパス	水素貯蔵材料におけるP-C-T曲線のモデル化	Vasileios Tserolas、片桐昌彦、小川浩

2009/5/9	ポスター発表 ナノ学会第7回大会、東京大学本郷キャンパス	V基BCC水素貯蔵材料における 添加元素効果	田中喜典、 Vasileios Tserolas 小野寺秀博、 片桐昌彦、 小川浩
2009/5/11	ポスター発表 4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai, Japan	First principle study on BCC-type V-M hydrogen storage materials	Yoshinori Tanaka, Vasileios Tserolas, Hidehiro Onodera, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009/5/11	ポスター発表 4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai, Japan	Monte Carlo Simulation of Hydrogen Storage in RNi5 (R=rare earth)	Jun Nakamura, Yasushi Takeuchi, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009/5/11	ポスター発表 4th UK-Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage, Sendai, Japan	Theoretical study of phonon and thermodynamic properties of LaNi5-H	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009/6/1	ポスター発表 Hydrogen + Fuel Cell 2009, Vancouver, Canada	Computer Simulation of Structural Stability of Hydrogen Storage Materials	Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009/6/1	ポスター発表 Hydrogen + Fuel Cell 2009, Vancouver, Canada	A Simple Model for Simulating P-C-T Curves of Hydrogen Storage Materials	Vasileios Tserolas, Masahiko Katagiri
2009/6/30	ポスター発表 ICMAT 2009 & IUMRS - ICA 2009, Singapore	Structural Stability in Hydrogen-Storage Materials	Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009/6/30	ポスター発表 ICMAT 2009 & IUMRS - ICA 2009, Singapore	First principles calculation of phonon and thermodynamic properties of LaNi5-H	Masahiko Katagiri, Shigeki Saito
2009/6/30	ポスター発表 ICMAT 2009 & IUMRS - ICA 2009, Singapore	Modeling of Pressure-Composition-Temperature Curves for Hydrogen Storage Materials	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri
2009/9/3	ポスター発表 Europacat IX, Salamanca, Spain	Phonon and thermodynamic properties of LaNi5-H: First principles calculations	Masahiko Katagiri, Shigeki Saito

2009/9/3	ポスター発表 Europacat IX, Salamanca, Spain	Structural Stability in Hydrogen-Storage Materials: Role of Atomic Size Ratio in Hydrogen -Induced Amorphization	Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009/9/3	ポスター発表 Europacat IX, Salamanca, Spain	A Modeling Study for Calculating Pressure-Composition Isotherms of Hydrogen Storage Materials	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri
2009/12/1	ポスター発表 第23回分子シミュレー ション討論会、名古屋 市中小企業振興会館	水素凝縮相-挿入金属原子系の分 子動力学シミュレーション	竹内靖、 片桐昌彦、 小野寺秀博、 小川浩
2009/12/2	ポスター発表 2009 MRS Fall Meeting, Boston, USA	First-Principles Calculations of Phonon and Thermodynamic Properties of Hydrogen Storage a-LaNi <sub>5</sub> -H	Masahiko Katagiri, Shigeki Saito
2009/12/2	ポスター発表 2009 MRS Fall Meeting, Boston, USA	The Application of Modeling to the Calculation of the P-C Isotherms for Hydrogen Storage Materials	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009/12/2	ポスター発表 2009 MRS Fall Meeting, Boston, USA	A Molecular-Dynamics Study on Metal-Immersed Hydrogen Fluids	Yasushi Takeuchi, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera
2009/12/7	口頭発表 19th MRS-J Academic Symposium, Yokohama, Japan	Thermodynamical Modeling of P-C Isotherms for Metal Hydride Materials	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009/12/7	ポスター発表 19th MRS-J Academic Symposium, Yokohama, Japan	Pressure-Composition Isotherms with Monte Carlo Method for Hydrogen Storage RNi <sub>5</sub> (R = rare earth)	Jun Nakamura, Shigeki Saito, Vasileios Tserolas Yasushi Takeuchi, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2009/12/7	ポスター発表 19th MRS-J Academic Symposium, Yokohama, Japan	Effects of Metals on Hydrogen Interactions: Implications for Hydrogen-Storage Metals Materials	Yasushi Takeuchi, Vasileios Tserolas Shigeki Saito, Jun Nakamura, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2009/12/7	ポスター発表 19th MRS-J Academic Symposium, Yokohama, Japan	A Clarification of Physical Properties of Interstitial Hydrogen in R-Ni <sub>5</sub> by using First-Principles Phonon Calculations (R = La)	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas Jun Nakamura, Yasushi Takeuchi, Hiroshi Ogawa

2010/1/12	ポスター発表 The Fourth General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Matsushima, Japan	Modeling of P-C Isotherms for hydrogen storage materials based on statistical thermodynamics	Vasileios Tserolas Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2010/1/12	ポスター発表 The Fourth General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Matsushima, Japan	A Clarification of Phonon Properties of Interstitial Hydrogen in LaNi <sub>5</sub>	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas Jun Nakamura, Yasushi Takeuchi, Hiroshi Ogawa, Hidehiro Onodera
2010/1/12	ポスター発表 The Fourth General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Matsushima, Japan	Energetics of Metals Containing High Concentrations of Hydrogen; A Molecular Dynamics Study	Yasushi Takeuchi, Vasileios Tserolas Shigeki Saito, Jun Nakamura, Masahiko Katagiri, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2010/1/12	ポスター発表 The Fourth General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Matsushima, Japan	Monte Carlo Simulation of hydrogen storage ability in hydrogen storage materials	Jun Nakamura, Shigeki Saito, Vasileios Tserolas Yasushi Takeuchi, Masahiko Katagiri, Hiroshi Ogawa
2010/2/25	ポスター発表 第5回JAEA放射光科学研究シンポジウム、兵庫県佐用郡佐用町 SPring-8	計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	片桐昌彦
2010/3/17	ポスター発表 APS March Meeting 2010, Portland, Oregon, USA	Computer Simulation of Hydrogen Storage Capacity in Hydrogen Storage Materials	Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas Shigeki Saito, Yasushi Takeuchi, Jun Nakamura, Hiroshi Ogawa
2010/3/28	口頭発表 10th International Conference on Computational & Experimental Engineering and Sciences (ICCES'10), Las Vegas, USA	First Principles Calculations of Phonon and Thermodynamic Properties of LaNi <sub>5</sub> H <sub>n</sub> (n=0~7)	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas Jun Nakamura, Hidehiro Onodera, Hiroshi Ogawa
2010/3/29	口頭発表 日本金属学会2010年春季大会、筑波大学筑波キャンパス	分子動力学シミュレーションによるPdH <sub>x</sub> の自由エネルギー計算	竹内 靖、 片桐昌彦、 小野寺秀博、 小川 浩

(計算科学G：東北大学金属材料研究所)



発表年月日	大会名等	タイトル	発表者
平成 21 年 4 月 11 日	4th China-Japan Seminar on Hydrogen Storage Materials (口頭発表)	Theoretical Research for Improved Hydrogen Storage Materials	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 12 日	4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (口頭発表)	Computational Materials Design for Improved Hydrogen Storage Materials	Y. Kawazoe and H. Mizuseki
平成 21 年 5 月 15 日	金属材料研究所第 117 回講演会 (口頭発表)	第一原理計算による水素貯蔵材料研究	水関博志
平成 21 年 9 月 9 日	The 5th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-5) (招待講演)	Phase Behavior Predictions of Various Methane and Hydrogen Clathrate Hydrates	V. R. Belosludov
平成 21 年 9 月 17 日	金属学会秋期講演大会 (口頭発表)	First Principles Calculations on Hydrogen Storage Properties of MOFs, Organic Hosts, and BN Fullerenes	N. S. Venkataramanan、水関博志、佐原亮二、川添良幸
平成 21 年 11 月 30 日	MRS Fall 2009 (口頭発表)	First Principles Calculations on Storage Capacity of Hydrogen Storage Materials	H. Mizuseki, N. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 21 年 12 月 7 日	MRS-J (口頭発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料 MOF の結合エネルギー評価	佐原亮二、水関博志、大野かおる、M.H.F. Sluiter、川添良幸
平成 22 年 1 月 14 日	ACCMS-VO4 (招待講演)	Investigation of Hydrogen Storage in Carbon based Nanostructures Coated with Light Weight Hydride, BH3	K. Iyakutti, V. J. Surya, I. Lakshmi, N. S. Venkataramanan, H. Mizuseki and Y. Kawazoe
平成 22 年 1 月 14 日	ACCMS-VO4 (招待講演)	Extended Low-Frequency Vibrations of Hydrogen-Bond Networks of Amorphous Ices	V. R. Belosludov
平成 22 年 3 月 29 日	日本金属学会 (口頭発表)	第一原理計算によるアルカリ金属をドーピングした材料の水素貯蔵性能評価	水関博志、Natarajan S. Venkataramanan、陳剛、M. Khazaei、佐原亮二、川添良幸
平成 22 年 3 月 29 日	日本金属学会 (口頭発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料の結合エネルギー計算	佐原亮二、水関博志、Marcel H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 21 年 5 月 9 日	ナノ学会第 7 回大会 (ポスター発表)	Electronic Structure of Defected Graphane Structures	M. Khazaei, M. S. Bahramy, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe

平成 21 年 5 月 9 日	ナノ学会第 7 回大会 (ポスター発表)	Hydrogen Storage on Organic Hosts	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 9 日	ナノ学会第 7 回大会 (ポスター発表)	Theoretical Search for the Potential Hydrogen Storage Medium	G. Chen, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 9 日	ナノ学会第 7 回大会 (ポスター発表)	Theoretical Study of Hydrogen Hydrate as Hydrogen Storage Material: Role of Second Guest Component	R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 10 日	ナノ学会第 7 回大会 (ポスター発表)	Ab initio Study of the Alkali-Metal Doped BN Fullerene as Hydrogen Storage Materials	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 11 日	ナノ学会第 7 回大会 (ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料の結合エネルギー計算	佐原亮二、亀卦川理、水関博志、Marcel H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 21 年 5 月 11 日	4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (ポスター発表)	Ab initio Study of the Alkali-Metal Doped BN Fullerene as Hydrogen Storage Materials	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 11 日	4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (ポスター発表)	Hydrogen Storage in Clathrate Hydrate: Theoretical Aspects	R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 11 日	4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (ポスター発表)	Theoretical Search for the Potential Hydrogen Storage Medium	G. Chen and Y. Kawazoe
平成 21 年 5 月 11 日	4th UK - Japan Workshop on Solid-State Hydrogen Storage (ポスター発表)	Theoretical Study on Metal Organic Frameworks by All-Electron Mixed-Basis Program TOMBO	R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, M. Sluiter, and Y. Kawazoe
平成 21 年 6 月 11 日	E-MRS (ポスター発表)	Theoretical Study on Metal Organic Frameworks by All-Electron Mixed-Basis Program TOMBO	R. Sahara, O. Kikegawa, H. Mizuseki, K. Ohno, M. Sluiter, and Y. Kawazoe
平成 21 年 8 月 16 日	ACS (ポスター発表)	Ab initio Study of the Alkali Metal Doped BN Fullerene as Hydrogen Storage Material	N.S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 9 月 1 日	DFT09 (ポスター発表)	Binding Energy Estimation of Hydrogen Storage Materials MOF by All-Electron Mixed-Basis Program TOMBO	R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, M. Sluiter, and Y. Kawazoe
平成 21 年 9 月 9 日	The 5th Conference of Asian Consortium on Computational Materials	Influence of Methane Content on Clathrate Hydrate Structure	O. S. Subbotin, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov, H.

	Science (ACCMS-5) (ポスター発表)	Transformation sI - sII	Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 9 月 9 日	The 5th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-5) (ポスター発表)	Binding Energy Estimation of Hydrogen Storage Materials by All-Electron Mixed-Basis Program TOMBO	R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, M. Sluiter, and Y. Kawazoe
平成 21 年 9 月 9 日	The 5th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-5) (ポスター発表)	Theoretical Investigation of the Hydrogen Storage Ability of a Carbon Nanohorn	G. Chen, Q. Peng, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 9 月 9 日	The 5th Conference of Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-5) (ポスター発表)	Density Functional Study on the Alkali Atom Doped Calix[4]arene as Hydrogen Storage Material	N.S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 11 月 26 日	東北大学・金属材料研究所講演会 (ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料の結合エネルギー計算	佐原亮二、水関博志、Marcel H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 21 年 11 月 26 日	東北大学・金属材料研究所講演会 (ポスター発表)	Theoretical Investigation of Hydrogen Storage Ability of a Carbon Nanohorn	G. Chen, Q. Peng, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 21 年 12 月 2 日	MRS Fall 2009 (ポスター発表)	Theoretical Study of Hydrogen Storage in Clathrate Hydrate	R. Belosludov, O. Subbotin, H. Mizuseki, V. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 22 年 1 月 12 日	ACCMS-VO4 (ポスター発表)	Theoretical Study on Metal Organic Frameworks by All-Electron Mixed-Basis Program TOMBO	R. Sahara, H. Mizuseki, K. Ohno, M. Sluiter, and Y. Kawazoe
平成 22 年 1 月 12 日	ACCMS-VO4 (ポスター発表)	Theoretical Study of Hydrogen Clathrate Hydrate: Hydrogen Storage	R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 22 年 1 月 12 日	ACCMS-VO4 (ポスター発表)	Chemical Engineering of Prehydrogenated C and BN-Sheets by Li: Application in Hydrogen Storage	M. Khazaei, M. S. Bahramy, N. S. Venkataramanan, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 22 年 1 月 12 日	ACCMS-VO4 (ポスター発表)	Hydrogen Adsorption on Ni-Interstitial Metal Hydrides: A Cluster Approach	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, Y. Kawazoe
平成 22 年 3 月 2 日	第 5 回 日中水素貯蔵材料セミナー (ポスター発表)	Theoretical Study on Alkali Atom Doping to Enhance the Storage Capacity of Materials	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, G. Chen, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 22 年 3 月 2 日	第 5 回 日中水素貯蔵材料セミナー (ポスター発表)	Theoretical Study of Hydrogen Storage Materials by All-electron	R. Sahara, H. Mizuseki, M. Sluiter, K. Ohno, and Y.

	表)	Mixed-basis Method	Kawazoe
平成 22 年 3 月 4 日	次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 第 4 回 公開シンポジウム (ポスター発表)	Quantum Chemical Studies on the Hydrogen Storage of Calixarene	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 22 年 3 月 10 日	次世代スパコン物性科学分野研究会「新物質・エネルギー創成」(ポスター発表)	第一原理計算による持続可能なエネルギー材料評価	水関博志、N. S. Venkataramanan、陳剛、R. V. Belosludov、A. Suvitha、佐原亮二、川添良幸
平成 22 年 3 月 10 日	次世代スパコン物性科学分野研究会「新物質・エネルギー創成」(ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO を用いた水素貯蔵材料の開発	佐原亮二、水関博志、Marcel Sluiter、大野かおる、川添良幸

(中性子 G : 高エネルギー加速器研究機構)

発表日	学会名等	タイトル	発表者
2009/4/9	口頭発表 学術創成研究「パルス中性子源を活用した量子機能発現機構に関する融合研究」第 8 回研究会	High intensity total diffractometer	大友季哉
2009/5/11	口頭発表 UK-Japan WS on Solid-State Hydrogen Storage	Construction of high intensity total diffractometer (NOVA) for hydrogen storage materials	大友季哉
2009/7/2	口頭発表 成果報告シンポジウム	中性子全散乱装置 (NOVA) による水素貯蔵材料の構造解析	大友季哉
2009/7/1	ポスター発表 Gordon Research Conference Hydrogen-Metal Systems	High intensity neutron total diffractometer (NOVA) for fundamental research of hydrogen storage materials	大友季哉
2009/8/7	口頭発表 東京大学物性研究所・拡大IRT研究会シリーズ「構造解析討論会:装置の立場からみた構造解析の将来像」 --- 三号炉の今と 5 年後 / J-PARCの今と 5 年後 ---	NOVAの現状と5年後- 水素系・金属ガラス・液体	大友季哉
2009/8/28	口頭発表 第一回連携研究会 -筑波大学数理物	中性子全散乱装置による水素貯蔵材料の研究	大友季哉

	質科学研究科とKEK 物質構造科学研究所の連携を目指して-		
2009/9/17	口頭発表 日本金属学会 秋季大会	中性子全散乱装置による水素 貯蔵材料の構造研究	大友 季哉、三沢 正勝、金子直勝、 大下英敏、鈴谷 賢太郎、福永俊 晴、伊藤恵司
2009/9/25	口頭発表 日本物理学会 秋期大会	J-PARC高強度全散乱装置 (NOVA)用の中性子ビームモニ ターの開発	大下英敏、宇野 彰二、大友季哉、 内田智久、小池 貴久、村上武、 関本美知子、
2009/10/25	口頭発表 IEEE Nuclear Science Symposium	Performance of a Neutron Beam Monitor with a GEM for the High-Intensity Total Diffractometer at J-PARC	大下英敏、大友 季哉、宇野彰二、 内田智久、小池 貴久、村上武、 関本美知子、
2009/11/12	口頭発表 日本表面科学 会 主催・第30回表面 科学セミナー「グリーン テクノロジー、表面科学 の新たな挑戦」	高強度中性子散乱による水素 貯蔵放出メカニズム研究	大友季哉
2009/11/17	ポスター発表 物構研シ ンポジウム	J-PARC高強度全散乱装置 (NOVA)のコミッショングと 水素貯蔵材料研究計画	大下英敏、大友 季哉、三沢正勝、 金子直勝、佐藤 節夫、神山崇、 清水裕彦、宇野 彰二、田中真伸、 安芳次、仲吉一 男、千代浩司、 武藤豪、猪野隆、 伊藤晋一、横尾 哲也、上野、鈴 谷賢太郎、社本 真一、高田慎一、 福永俊晴、伊藤

			恵司、杉山正明、森一広、亀田恭男、山口敏男、吉田亨次、川北至信、丸山健二
2009/12/4	口頭発表 LANL-NEDO-AIST workshop	High Intensity Total Scattering Instrument (NOVA) for Hydrogen Storage Materials	大友季哉
2009/12/9	ポスター発表 日本中性 子学会	J-PARC高強度全散乱装置 (NOVA)のデータ解析システム	大友季哉、大下英敏、三沢正勝、金子直勝、佐藤節夫、神山崇、清水裕彦、宇野彰二、田中真伸、安芳次、仲吉一男、武藤豪、猪野隆、鈴谷賢太郎、社本真一、高田慎一、福永俊晴、伊藤恵司、杉山正明、森一広、亀田恭男、山口敏男、吉田亨次、川北至信、丸山健二
2009/12/9	ポスター発表 日本中性 子学会	J-PARC高強度全散乱装置 (NOVA)のコミッションング	大下英敏、大友季哉、三沢正勝、金子直勝、佐藤節夫、神山崇、清水裕彦、宇野彰二、田中真伸、安芳次、仲吉一男、武藤豪、猪野隆、鈴谷賢太郎、社本真一、高田慎一、福永俊晴、伊藤恵司、

			杉山正明、森一広、亀田恭男、山口敏男、吉田亨次、川北至信、丸山健二
2009/12/11	口頭発表 J-PARC MLF 利用者懇談会 液体・非晶質材料分科会ユーザーミーティング	高強度全散乱装置(NOVA)のコミッションング	大友季哉
2009/12/18	口頭発表 第3回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業技術検討会議	中性子グループ報告「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」	大友季哉
2009/12/18	ポスター発表 第3回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業技術検討会議	J-PARC高強度全散乱装置(NOVA)のコミッションング	大下英敏、大友季哉、三沢正勝、金子直勝、佐藤節夫、神山崇、清水裕彦、宇野彰二、田中真伸、安芳次、仲吉一男、武藤豪、猪野隆、鈴谷賢太郎、社本真一、高田慎一、福永俊晴、伊藤恵司、杉山正明、森一広、亀田恭男、山口敏男、吉田亨次、川北至信、丸山健二
2009/12/18	ポスター発表 第3回 水素貯蔵材料先端基盤研究事業技術検討会議	NOVAにおけるデータ解析ソフトウェア開発	伊藤恵司、大友季哉、大下英敏、三沢正勝、金子直勝、佐藤節夫、神山崇、清水裕彦、宇野彰二、田中真伸、安芳次、仲吉一男、

			武藤豪、猪野隆、 鈴谷賢太郎、社 本真一、高田慎 一、福永俊晴、 杉山正明、森一 広、亀田恭男、 山口敏男、吉田 亨次、川北至信、 丸山健二
2010/1/13	口頭発表 九州大学理学 研究院物理学部門 教 室談話会	パルス中性子源を用いた水素 貯蔵メカニズムの構造研究	大友季哉
2010/2/9	口頭発表 東北大学金属 材料研究所中性子散乱 研究会シリーズ第2回 「中性子を用いた新し いマテリアルサイエン スの検討」	J-PARC高強度全散乱装置 NOVAの現状	鈴谷賢太郎
2010/2/15	口頭発表 THE 12th VIENNA CONFERENCE ON INSTRUMENTATION- VCI2010	Commissioning test of a neutron beam monitor for the high-intensity total diffractometer at J-PARC	大友季哉、大下 英敏、宇野彰二 、小池貴久、村 上武、関本美知 子、内田智久
2010/3/20	口頭発表 日本物理学会 第65回年次大会	J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) のコミッショニング	大下英敏,大友 季哉、三沢正勝、 金子直勝、佐藤 節夫、神山崇、 清水裕彦、宇野 彰二、田中真伸、 安芳次、仲吉一 男、武藤豪、猪 野隆、鈴谷賢太 郎、社本真一、 高田慎一、福永 俊晴、伊藤恵司、 杉山正明、森一 広、亀田恭男、



			山口敏男、吉田 亨次、川北至信、 丸山健二
2010/3/27	口頭発表 NEDO 水素 貯蔵材料関連プロジェ クト連携成果報告会	中性子全散乱装置NOVAによ る水素貯蔵材料のキャラクタ リゼーション	大友季哉
2010/3/27	ポスター発表 NEDO 水素貯蔵材料関連プロ ジェクト連携成果報告 会	NOVAによるV-D2の中性子回 折測定	伊藤恵司、大友 季哉、大下英敏、 鈴谷賢太郎
2010/3/27	ポスター発表 NEDO 水素貯蔵材料関連プロ ジェクト連携成果報告 会	NOVAによるH2O/D2Oの中性 子回折測定	亀田 恭男,山口 敏男, 吉田亨次, 伊藤恵司, 福永 俊晴,丸山健二, 川北至信,大友 季哉, 大下英敏, 金子直勝,鈴谷 賢太郎

平成22年度【307件（重複除く）】

（金属系G：産業技術総合研究所）

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/4/8	Electronic Journal 第478回 Technical Seminar 講演	水素貯蔵材料の基礎と応用	秋葉 悦男
2010/4/14	IEA HIA Task 22 meeting 講演	Synthesis and characterization of novel metal hydrides	秋葉 悦男、Shao Huaiyu、松田 潤子、中村仁、中村 優美子、T. ProffenH-J. Kim
2010/4/26	平成22年度総会特別講演会（第131回定例研究会）講演	HYDRO-STAR（水素貯蔵材料先端基盤研究事業）の進捗状況	秋葉 悦男
2010/5/19	The 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 講演	Metal Hydrides	秋葉 悦男
2010/5/26	日本顕微鏡学会第66回学術講演会 講演	Ti-V-Mn系BCC固溶体合金の水素吸蔵放出特性と組織変化	松田 潤子、浅野 耕太、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/5/27	第5回環境調和型水素製造システムにおける生成と吸蔵貯蔵の一体化研究会 講演	水素貯蔵材料の現状と将来展望	秋葉 悦男
2010/6/3	US-Japan Workshop on Basic Science Project Development 講演	Overview of AIST-LANL Collaboration on Hydrogen Storage Materials	秋葉 悦男
2010/6/16	5th Forum on New Materials 講演	Hydrogen storage materials - recent development and future strategy of Japan	秋葉 悦男
2010/6/27	Renewable Energy 2010 講演	EVAPORATION-MODERATING EFFECT OF HELIUM ATMOSPHERE DURING MELTING METAL HYDRIDE CONTAINING LIGHT ELEMENTS	松本 愛子、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/7/1	Renewable energy 2010	Thermal stability of hydrogen and	榊 浩司、中村 優美

	講演	vacancy in Ti-Cr-Mo alloy	子、秋葉 悦男
2010/7/1	再生可能エネルギー国際会議 (RE2010) 講演	水素エネルギー技術研究における国際協力	中村 優美子
2010/7/9	日本真空協会関西支部 & 日本表面科学会関西支部合同セミナー2010 講演	水素貯蔵材料の研究開発最前線	秋葉 悦男
2010/7/16	第10回日立ナノテクパーク21 講演	TEMによる水素貯蔵合金の微構造解析	松田 潤子
2010/7/19	International symposium on Metal-Hydrogen systems MH2010 ポスター発表	Lattice strain formation in Ti-V-Mn during the first absorption and desorption	山崎 幸春、中村仁、榑 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/7/19	International Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2010 ポスター発表	Site occupation and diffusion of hydrogen in $V_{1-x}Mox-H$ ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) monohydride phases studied by $^1H$ NMR	浅野 耕太、林 繁信、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/7/20	International Symposium on Metal-Hydrogen Systems MH2010 ポスター発表	Hydrogen Absorbing Property of Ti-Fe-Al Alloys	松田 潤子、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/7/20	International symposium on Metal-Hydrogen systems MH2010 講演	Structural Studies of Hydrogen Storage Materials using Total Scattering and the PDF Method	中村 優美子、中村仁、Kim Hyunjeong、Thomas Proffen、秋葉 悦男
2010/7/20	International symposium on Metal-Hydrogen systems MH2010 講演	Dependence of the chemical composition on the crystal structure of $Mg_{2-x}RE_xNi_4$ (RE: La, Pr, Nd, Sm, Gd, $x=0.6, 1.0$ ) hydride	榑 浩司、寺下尚克、角掛繁、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/7/20	International symposium on Metal-Hydrogen systems MH2010 ポスター発表	Hydrogenation properties of the ternary compounds $Mg_{2-x}Pr_xNi_4$ and $MgRENi_4$	寺下尚克、榑 浩司、中村 優美子、中村仁、角掛繁、秋葉 悦男
2010/8/4	第2回茨城県水素・燃料電池研究会 講演	産業技術総合研究所における取り組み	秋葉 悦男
2010/8/17	5th LANL-NEDO-AIST	HYDRO-STAR Project	秋葉 悦男

	Workshop for Hydrogen Storage 講演		
2010/8/18	The 5th LANL-NEDO-AIST Workshop for Hydrogen 講演	Positron annihilation study for hydrogen storage materials	榑 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/8/19	5th LANL-NEDO-AIST Workshop for Hydrogen Storage 講演	AIST-LANL Collaboration: Structural Studies of Hydrogen Storage Materials using Total Scattering and the PDF Method	中村 優美子、中村 仁、榑 浩司、Kim Hyunjeong、Thomas Proffen、秋葉 悦男
2010/9/1	福岡水素エネルギー人材育成センター「高度人材育成コース」 講演	水素貯蔵材料研究の最前線	秋葉 悦男
2010/9/25	日本金属学会 2010 年秋期大会 講演	走査型プローブ顕微鏡による繊維状 MgH <sub>2</sub> の水素放出その場観察	松本 愛子、松田 潤子、榑 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/9/26	日本金属学会 2010 年秋期大会 講演	TiVMn の一回目水素化、脱水素化にともなう相および格子ひずみの変化	山崎 幸春、榑 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/9/26	日本金属学会 2010 年秋期大会 講演	C15b 型 ラーベス 相 合 金 Mg <sub>0.8</sub> Pr <sub>1.2</sub> Ni <sub>4</sub> の水素貯蔵特性と水素誘起アモルファス化	榑 浩司、寺下尚克、Kim Hyunjeong、Thomas Proffen、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/9/26	日本金属学会 2010 年秋期大会 講演	In-situ 中性子回折測定による La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> Dx の結晶構造変化	岩瀬謙二、星川晃範、石垣徹、榑 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2010/9/27	日本金属学会 2010 年秋期大会 講演	固体 NMR を用いたボロハイドライドのダイナミクス解析	治村 圭子、林 繁信
2010/9/27	日本金属学会 2010 年秋期大会 講演	固体 NMR を用いたバナジウム重水素化物(D/M=0.5)の電子構造	鈴木 陽、林 繁信
2010/10/6	Joint Final Event of the European Integrated Project NESSHY and COSY 講演	Research and Development of Hydrogen Storage Materials in Japan - From Fundamentals to Applications	秋葉 悦男

2010/10/22	KRI クライアントコンファレンス&ワークショップ'10 講演	水素エネルギーとその活用	秋葉 悦男
2010/11/15	第49回NMR討論会ポスター発表	アルカリボロハイドライドにおけるイオンのダイナミクス	治村 圭子、林 繁信
2010/12/2	平成22年度産総研環境・エネルギーシンポジウムシリーズ3エネルギー技術シンポジウム2010 ポスター発表	水素貯蔵材料の研究開発	浅野 耕太、中村 優美子、榎 浩利、松田 潤子、榊 浩司、松本 愛子、秋葉 悦男
2010/12/17	Pacificchem 2010	Mg-TM (TM = Ti and Co) alloys: preparation, hydrogenation and characterization	秋葉 悦男、浅野 耕太、Shao Huaiyu、榎 浩利、Kim Hyunjeong、Proffen Thomas、中村 優美子
2010/12/18	2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies ポスター発表	Quantification of H content in hydrogen storage materials using solid-state NMR	鈴木 陽、林 繁信
2010/12/18	2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies ポスター発表	Hydrogen dynamics in sodium borohydride as studied by solid-state NMR	治村 圭子、林 繁信
2010/12/19	2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 講演	Study of phase structure in V-D systems using 1H, 2H and 51V NMR spectra	鈴木 陽、林 繁信
2011/3/1	水素貯蔵材料フォーラム2011	HYDRO-STAR の最新状況	秋葉悦男
2011/3/9	The 1st International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy (ANMCE, 2011) 講演	Structures and hydrogenation properties of hydrogen storage alloys	中村 優美子、山崎 宰春、中村仁、岩瀬 謙二、榊 浩司

(非金属系 G : 広島大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/4/5-8	Oral MRS 2010 spring meeting (San Francisco, USA)	Hydrogen desorption from lithium hydride and ammonia as hydrogen storage system	T. Ichikawa A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino Y. Kojima
2010/4/8-9	Oral IPHE Workshop (PNNL, USA)	Basic Research of Hydride-Ammonia Borane System	Y. Kojima
2010/4/11-15	Oral IEA HIA Expert MEETING (USA)	Basic Research of Non-Metalic Hydrogen Storage Materials	Y. Kojima
2010/5/10-11	ポスター発表 固体 NMR・材料フォーラム(神戸製鋼所 神戸総合技術研究所、兵庫)	Structural Changes on Hydrogen Storage Material $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_2$ by Thermal Decomposition: NMR Study	小野泰輔、下田景士、坪田雅己、市川貴之、小島由継、丹所正孝、清水禎
2010/5/16-21	Poster 18 <sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference (Germany)	Chemical Hydrogen Compression by $\text{MH-NH}_3$ System	T. Ichikawa H. Miyaoka Y. Kojima
2010/6/13-18	Poster CIMTEC 2010 5 <sup>th</sup> Forum on New Materials (Montecatini Terme, Italy)	Solid State NMR Investigation of $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_2$ on Thermal Decomposition	T. Ono K. Shimoda M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2010/6/13-18	Poster CIMTEC 2010 5 <sup>th</sup> Forum on New Materials (Montecatini Terme, Italy)	The Rate Determining Steps of Catalyzed Mg on Hydrogen Absorption and Desorption Reactions	T. Kimura M. Tsubota S. Isobe S. Hino T. Ichikawa Y. Kojima
2010/6/27-30	Oral 5 <sup>th</sup> International Ege Energy Symposium and Exhibittion (Pamukkale University, Trukey)	Hydrogen Production via Direct Reaction of Ammonia and Metal Hydride	H. Miyaoka T. Ichikawa S. Hino M. Tsubota Y. Kojima
2010/7/19-23	Oral	Cluster size dependence of	A. Yamane

	MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	hydrogen desorption from alkali metal hydride and ammonia	F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	Specific heat capacity of $\text{LiNH}_2$	B. Paik M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	Synthesis and characterization of metal aluminum amides	T. Ono K. Shimoda M. Tsubota S. Hino K. Kojima T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	Catalytically Enhanced Dehydrogenation of Hydride-Amidoborane Composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Zhang K. Shimoda T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	Catalytic Effect of $\text{Li}_5\text{TiN}_3$ on Hydrogen Desorption Properties in the Mechanically Ball Milled Li-N-H System	Y. Teng T. Ichikawa S. Hino Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	An investigation of liquid ammonia electrolysis for hydrogen storage	B. Dong N. Hanada T. Ichikawa S. Hino H. Suzuki K. Takai Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	Structural Investigation of $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ on Thermal Decomposition	T. Ono K. Shimoda M. Tsubota T. Ichikawa Y. Kojima

2010/8/1-5	Oral The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Material and Processing (Australia)	Research and Development of Nano-Composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima
2010/8/1-5	Oral The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Material and Processing (Australia)	Hydrogen Exchange Effect in MgH <sub>2</sub> -LiBH <sub>4</sub> System	L. Zeng H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/10-11	招待講演 日本金属学会 2010 年中四国支部大会 (山口大学、山口)	水素貯蔵物質の高容量化・高性能化	小島由継
2010/8/17-19	Oral Hydrogen Workshop (Grand Hyatt San Francisco, USA)	Basic Research of Alkali Metal Amideborane-Based Hydrogen Storage Materials	Y. Kojima
2010/9/3-4	ポスター発表 第 5 回 水素若手研究会 (九州大学、福岡)	アンモニアを水素キャリアとした高圧水素製造プロセス	宮岡裕樹、市川貴之、小島由継
2010/9/3-4	ポスター発表 第 5 回 水素若手研究会 (九州大学、福岡)	NaNH <sub>2</sub> BH <sub>3</sub> の熱分解過程の NMR 解析	下田景士、Y. Zhang、市川貴之、小島由継
2010/9/3-4	ポスター発表 第 5 回 水素若手研究会 (九州大学、福岡)	アルカリ金属水素化物の気相-気相合成法および水素放出特性	山本ひかる、宮岡裕樹、市川貴之、小島由継
2010/9/10	招待講演 水素エネルギー協会 第 132 回定例研究会 (東京大学医学部 鉄門記念講堂、東京)	MH-NH <sub>3</sub> システムによる高圧水素製造	市川貴之、宮岡裕樹、小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期大会 (北海道大学、	リチウム-炭素化合物の水素吸蔵特性	宮岡裕樹、山中俊幸、市川貴之、小島由継



	北海道)		
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	Phonon Propagation in LiNH <sub>2</sub>	B. Paik、宮岡裕樹、 坪田雅己、市川貴 之、小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	アンモニアボラン系材料の 熱分解生成物のキャラクタ リゼーション	下田景士、Y. Zhang、 市川貴之、小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	Dehydrogenation of NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> 、 NaNH <sub>2</sub> BH <sub>3</sub> and LiNH <sub>2</sub> BH <sub>3</sub> in Ionic Liquid	Y. Zhang、市川貴之、 小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	Catalytic Effect of the Possible Intermediates in the Ti-Compound Catalyzed Li-N-H System	Y. Teng、日野聡、市 川貴之、小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	Hydrogen Production from the Electrolysis of Liquid Ammonia	B. Dong、花田信子、 花輪亮、市川貴之、 日野聡、鈴木啓史、 高井健一、小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	LiH、 LiNH <sub>2</sub> の薄膜合成及 び赤外分光評価	中村耕生、藤井博 信、市川貴之、小島 由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	軽元素系水素貯蔵物質の X 線光電子分光測定	山本ひかる、 中村耕生、宮岡裕 樹、市川貴之、 小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年 秋期大会 (北海道大学、 北海道)	第一原理分子動力学法によ る LiNH <sub>2</sub> BH <sub>3</sub> からの水素 放出	山根阿樹、下條冬 樹、星野公三、 市川貴之、小島由継
2010/11/7-12	Invited Lecture 2010 AIChE Annual Meeting (Salt Palace Convention Center、 Salt	Research and Development of Hydrogen Storage Materials for Lightweight Tanks	Y. Kojima T. Ichikawa

	Lake City、 UT、 USA)		
2010/11/14-19	Invited Lecture 11th Conference on Solid State Chemistry and Inorganic Synthesis (Shanghai、 China)	Research and Development of Lightweight Inorganic Materials for Hydrogen Storage	T. Ichikawa Y. Kojima
2010/11/14-19	Invited Lecture 11th Conference on Solid State Chemistry and Inorganic Synthesis (Shanghai、 China)	Hydrogen Exchange Effect on Hydrogen Desorption Process of MgH <sub>2</sub> and LiBH <sub>4</sub> System	H. Miyaoka L. Zeng T. Ichikawa Y. Kojima
2010/11/14-19	Oral 11th Conference on Solid State Chemistry and Inorganic Synthesis (Shanghai, China)	Low-Temperature and High-Purity Hydrogen Generation and Mechanistic Studies of Alkaline-Metal Amidoboranes	Y. Zhang K. Shimoda T. Ichikawa Y. Kojima
2010/12/1-3	口頭発表 第37回 炭素材料学会 (姫路市民会館、 兵庫)	鉄-カーボン系水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出特性	佐藤他加志、 宮岡裕樹、市川貴之、小島由継
2010/12/6-7	口頭発表 第30回 水素エネルギー協会大会 (タワーホール船堀、 東京)	電気分解による液体アンモニアからの水素発生	市川貴之、B. Dong、 日野聡、花田信子、 鈴木啓史、高井健一、小島由継
2010/12/9-11	口頭発表 材料にける水素有効利用研究会 (指宿いわさきホテル、 鹿児島)	水素貯蔵材料としてのアンモニアボランの研究	宮岡裕樹、Y. Zhang、 下田景士、市川貴之、小島由継
2011/1/17-21	Oral International Conference on Renewable Energy (Indralok Auditorium, Jaipur, India)	Liquid Ammonia as a Hydrogen Carrier	H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2011/1/17-21	Oral International Conference on Renewable Energy (Indralok Auditorium, Jaipur, India)	Thermal Diffusivity of LiNH <sub>2</sub> : Contribution of temperature, mechanical pressure and microstructure	B. Paik T. Ichikawa Y. Kojima

2011/3/8-10	Oral The 1 <sup>st</sup> International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy (ANMCE) 2011, Osaka	Solid state NMR Study on Dehydrogenation of NaNH <sub>2</sub> BH <sub>3</sub>	K. Shimoda Y. Zhang H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2011/3/8-10	Poster The 1 <sup>st</sup> International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy (ANMCE) 2011, Osaka	Synthesis and Investigation of Decomposition Mechanism of Lithium Hydrazide	L. Zeng K. Shimoda K. Nakamura H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima

(非金属系 G : 北海道大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/5/23-26	口頭発表 日本顕微鏡学会第66回学術講演会, 名古屋国際会議場	超高压電顕用環境セルホルダーの開発と水素貯蔵材料への適用	磯部繁人, 若杉剛伸, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 大田繁
2010/7/19-23	ポスター発表 MH2010, Moscow	Study on Hydrogen Storage Materials by TEM	S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/7/19-23	ポスター発表 MH2010, Moscow	In-situ TEM Observation of Hydrogen Storage Reaction with Environmental Cell	T. Wakasugi H. Hirasawa E. Morita H. Yao A. Ono S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/7/19-23	ポスター発表 MH2010, Moscow	Compositional Effect on the Kinetics of LiH - Mg(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Reaction	Y. Wang S. Isobe N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/7/29	ポスター発表	アルカリ(土類)金属-	山田須弥人, 磯部繁

	日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション(北海道大学)	炭素複合系水素吸蔵材料の TEM を用いた微視的観察	人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 山中俊幸, 市川貴之, 小島, 由継
2010/7/29	ポスター発表 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション(北海道大学)	超高压電顕用環境セルホルダーを用いたマグネシウムの水素化反応その場観察	若杉剛伸, 磯部繁人, 王永明, 森田襟, 梅田綾香, 橋本直幸, 大貫惣明
2010/7/29	ポスター発表 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション(北海道大学)	Study on Sodium Alanate with and without Ti-catalyst by Means of Transmission Electron Microscope	H. Yao, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki
2010/7/29	ポスター発表 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション(北海道大学)	「水素化マグネシウムに添加した触媒の分散と反応速度の相関	森田襟, 馬涛, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 木村通, 市川貴之, 小島由継
2010/7/29	ポスター発表 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション(北海道大学)	Sc-M-B-H 系水素貯蔵材料(M=Mg, Ca)の反応過程の微視的考察	稲月亮太, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 中川鉄水, 市川貴之, 小島由継
2010/7/29	ポスター発表 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション(北海道大学)	透過電子顕微鏡による Li <sub>2</sub> NH の水素化反応機構の検討	堂腰美妃, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 日野聡, 市川貴之, 小島由継
2010/7/29	ポスター発表(受賞) 日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部サマーセッション(北海道大学)	水素貯蔵材料 AB-MH(M=Li,Na) 複合物質の微細構造	李忠賢, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, Yu Zhang, 市川貴之, 小島由継
2010/8/1-5	Oral The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on	Microscopic Reaction Mechanism of Hydrogen Storage	S. Isobe Y. Wang A. Ono

	Advanced Material and Processing (Australia)	Materials by TEM	H. Hirasawa H. Yao N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/1-5	Oral The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Material and Processing (Australia)	Microscopic Observation on Hydrogen Storage Materials of Sc-M-B-H System (M = Mg, Ca) by TEM	R. Inazuki S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki K. Shimoda T. Nakagawa T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/1-5	Oral The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Material and Processing (Australia)	Microstructural analysis of ball-milled composites of nano-structural graphite and alkali (-earth) metal	S. Yamada S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki T. Yamanaka T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/1-5	Poster The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Material and Processing (Australia)	Determination of reaction mechanism in Li-N-H hydrogen storage system by TEM	M. Dohkoshi S. Isobe Y. Wang H. Yamamoto H. Miyaoka N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikawa Y. Kojima
2010/8/1-5	Poster The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Material and Processing (Australia)	In-situ TEM observation for dehydrogenation mechanism in MgH <sub>2</sub> with catalyst	E. Morita A. Ono S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto

			S. Ohnuki
2010/8/1-5	Poster The 7 <sup>th</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Material and Processing (Australia)	Study on decomposition process of Sodium Alanate by means of Transmission Electron Microscope	H. Yao S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2010/9/3-4	ポスター発表 第 5 回 水素若手研究会 (九州大学、福岡)	超高压電顕用環境セル ホルダを用いたマグ ネシウムの水素化 反応その場観察	若杉剛伸, 磯部繁 人, 王永明, 橋本直 幸, 大貫惣明
2010/9/3-4	ポスター発表 第 5 回 水素若手研究会 (九州大学、福岡)	水素貯蔵材料 AB-MH(M=Li,Na) 複 合物質の微細構造	李忠賢, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, Yu Zhang, 市川貴之, 小島由継
2010/9/3-4	ポスター発表 第 5 回 水素若手研究会 (九州大学、福岡)	Mg-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 系水素貯 蔵材料の水素化反応 過程における微細構 造の TEM 観察	梅田綾香, 磯部繁 人, 若杉剛伸, 森田 襟, 王永明, 橋本直 幸, 大貫惣明
2010/9/3-4	ポスター発表 第 5 回 水素若手研究会 (九州大学、福岡)	メカノケミカル法に よる AlH <sub>3</sub> -AB 複合 物質の創製	中川祐貴, 李忠賢, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣 明, Yu Zhang, 市川 貴之, 小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期 大会 (北海道大学、北海道)	水素化マグネシウム に添加した触媒の分 散過程と反応速度向 上の相関	森田襟, 馬涛, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣 明, 木村通, 市川貴 之, 小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期 大会 (北海道大学、北海道)	透過電子顕微鏡によ る Li <sub>2</sub> NH の水素化反 応機構の検討	堂腰美妃, 磯部繁 人, 王永明, 橋本直 幸, 大貫惣明, 日野 聡, 市川貴之, 小島 由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期 大会 (北海道大学、北海道)	電子線照射による軽 金属水素化物質の分 解について考察	王永明, 磯部繁人, 橋本直幸, 大貫惣明

2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期大会 (北海道大学、北海道)	Study on Sodium Alanate with and without Ti-catalyst by Means of Transmission Electron Microscope	H. Yao, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期大会 (北海道大学、北海道)	触媒添加した水素化マグネシウムの反応速度と触媒表面の化学結合状態の関係	森田襟, 馬濤, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 木村通, 市川貴之, 小島由継
2010/11/11-13	招待講演 日本顕微鏡学会第54回シンポジウム, 金沢文化市民ホール	電子顕微鏡その場観察—水素貯蔵材料への応用	磯部繁人
2010/12/11	口頭発表 日本顕微鏡学会北海道支部講演会, 酪農学園大学	超高圧電顕用環境セルを用いた水素貯蔵材料の水素化反応その場観察	若杉剛伸, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明
2010/12/15-20	招待講演 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies Hawaii	Study on Reaction Mechanism of Hydrogen Storage Materials by TEM	S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/1/27-28	口頭発表 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会, 室蘭工業大学	透過電子顕微鏡による触媒を添加したLi <sub>2</sub> NHの水素化反応機構の検討	堂腰美妃, 磯部繁人, 張騰飛, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 日野聡, 市川貴之, 小島由継
2011/1/27-1/28	口頭発表(受賞) 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会, 室蘭工業大学	水素化マグネシウムの反応速度と触媒表面の化学結合状態の関係	森田襟, 馬濤, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 木村通, 市川貴之, 小島由継
2011/1/27-28	口頭発表 日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会, 室蘭工業大学	酸化ニオブを添加したマグネシウムの水素化反応の透過型電子顕微鏡その場観察	梅田絢香, 若杉剛伸, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明
2011/1/27-28	口頭発表	AlH <sub>3</sub> 脱水素化反応と	中川祐貴, 磯部繁

	日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同冬季講演大会, 室蘭工業大学	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜の構造	人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, 日野聡, 市川貴之, 小島由継
2011/3/4-5	口頭発表 Int. Symp. on Advanced Energy Systems and Materials, Busan, KOREA	TEM study on Hydrogen Storage Materials	S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/3/4-5	ポスター発表 Int. Symp. on Advanced Energy Systems and Materials, Busan, KOREA	Study on Decomposition Process of Sodium Alanate by Means of Transmission Electron Microscope	H. Yao S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/3/4-5	ポスター発表 Int. Symp. on Advanced Energy Systems and Materials, Busan, KOREA	In-situ TEM observation of hydrogenation reaction in Mg catalyzed with Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	A. Umeda T. Wakasugi S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki

(非金属系 G : 上智大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/7/1	Oral Renewable energy 2010 (Yokohama, Japan)	Electrochemical hydrogen charge for light hydrogen storage materials	N. Hanada R. Hanawa A. Kamura H. Suzuki, K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/6	Oral 1st international conference on materials for energy (Karlsruhe, Germany)	Electrochemical synthesis of high capacity metal hydrides in the system of Li-ion extraction and insertion	N. Hanada, H. Suzuki, A. Kamura, K. Takai, T. Ichikawa, Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International	Electrochemical charge and discharge properties for the	N. Hanada H. Suzuki



	Symposium- (Moscow University, Russia)	formation of magnesium and aluminum hydrides	A. Kamura K. Takai T. Ichikawa Y. Kojima
2010/7/19-23	Poster MH2010 -International Symposium- (Moscow University, Russia)	Effect of deformation on hydrogen absorption and desorption properties of titanium	H. Suzuki H. Taniguchi N. Hanada K. Takai Y. Hagihara
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期大会 (北海道大学、北海道)	アンモニアボランの電気化学的手法による水素放出	花田信子, 鈴木啓史, 高井健一, 市川貴之, 小島由継
2010/9/25-27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期大会 (北海道大学、北海道)	電解チャージを施した純 Al の水素吸蔵放出特性と水素存在状態	花輪 亮, 花田信子, 鈴木啓史, 高井健一

(材料物性 G: 日本原子力研究開発機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/5/23-26	ポスター発表 1st Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (AHSM2011)	Mössbauer study on the hydrides of C15 RFe <sub>2</sub> (R=Sm, Gd) compounds	R. Masuda, T. Mitsui, K. Itoh, K. Sakaki, H. Enoki, Y. Nakamura, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto
2011/5/23-26	口頭発表 1st Asian symposium on hydrogen storage materials (AHSM2011)	Neutron Diffraction Study of Pressure-Induced Phase Separation of LaD <sub>2</sub>	K. Aoki, A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Komatsu,

			H. Arima, T. Otomo, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/5/23-26	口頭発表 1st Asian symposium on hydrogen storage materials (AHSM2011)	High speed x-ray diffraction measurements of hydrogen storage alloy on hydrogen absorption and desorption processes	K. Higuchi, A. Machida, Y. Katayama, K. Sakaki, Y. Nakamura
2011/5/25	口頭発表 1st Asian symposium on Hydrogen Storage Materials (AHSM-2011)	Hydrogenation of aluminum at high pressures and temperatures	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/6/14	ポスター発表 International Space Conference on Protection of Materials and Structures from Space Environment	Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen beam exposures	K. Yokota, M. Tagawa, K. Matsumoto, Y. Furuyama, A. Kitamura, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2011/7/18-19	ポスター発表 Gordon Research Conference 2011 “Hydrogen-Metal Systems”	Real-time-resolved Observation of Hydrogen Absorption Reaction for Pd Nanoparticles	D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki
2011/7/18-19	ポスター発表 Gordon Research Conference 2011 “Hydrogen-Metal Systems”	Electronic states of amide hydrides	N. Kamakura, Y. Takeda, T. Okane, S.-i. Fujimori, Y. Saitoh, H. Yamagami, H. Miyaoka, M. Tsubota,

			T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, T. Kinoshita
2011/7/20-21	ポスター発表 Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems	Formation of NaCl-type mono-deuteride in La-D system at high pressure	A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa , T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/8/29-30	ポスター発表 6th Symposium on Hydrogen for Young Scientists	Phase relationship and equation of state of TiH <sub>2</sub> at high pressures and high temperatures	遠藤成輝, 齋藤 寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木 勝敏
2011/8/22	口頭発表 第9回水素量子アトムク ス研究会	希土類金属水素化物の高圧 下における格子間水素の移 動と1水素化物の形成	町田晃彦, 本田 充紀, 服部高典, 佐野亜沙美, 綿 貫徹, 片山芳則, 青木勝敏, 小松 一生, 有馬寛, 大下英敏, 大友 季哉, D. Y. Kim
2011/8/23-24	ポスター発表 XXII Congress and General Assembly of the International Union of	Neutron diffraction study on the pressure-induced cubic-tetragonal structural distortion in LaD <sub>2</sub> using total	M. Honda, T. Hattori, A. Machida, A.

	Crystallography (IUCr2011)	scattering spectrometer NOVA	Sano-Furukawa, Y. Katayama, K.Aoki, H. Arima, K. Komatsu, H. Ohshita, T. Otomo
2011/8/24	口頭発表 XXII Congress and General Assembly of the IUCr (IUCr 2011) (Madrid, Spain)	Structural, magnetic and electrical properties of iron-hydride	N. Hirao, Y. Ohishi, T. Matsuoka, T. Mitsui, K. Takemura, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2011/8/27-28	ポスター発表 XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography	Structure of liquid transition metal hydrogen alloys under high pressure	Y. Katayama, H. Saitoh, K. Aoki
2011/8/30	口頭発表 The 49th Meeting of the European High Pressure Research Group (EHPRG-49)	Phase Separation with Inter-Site Deuteron Transfer in LaD <sub>2</sub>	K. Aoki, A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Komatsu, H. Arima, T. Otomo, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/8/30	口頭発表 第72回応用物理学会学術 講演会	原子状酸素照射時における Si 添加高水素 DLC 膜からの 揮発性反応生成物脱離	田川雅人, 横田 久美子, 岸田和 博, 古山雄一,

			戸出真由美, 吉越章隆, 寺岡有殿, T. K. Minton
2011/9/8	口頭発表 日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム	放射光 X 線回折によるアルミニウム水素化反応のその場観察	齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/9/23	ポスター発表 日本物理学会 2011 年秋季大会	触媒及び水素吸蔵反応中の Pd 微粒子動的構造	松村大樹, 岡島由佳, 西畑保雄, 水木純一郎
2011/9/23	口頭発表 日本物理学会 2011 年秋季大会	液体遷移金属水素合金の構造 II	片山芳則, 齋藤寛之, 青木勝敏
2011/9/23	口頭発表 日本物理学会 2011 年秋季大会	超高圧力下 RFe <sub>2</sub> 合金の高密度水素吸収と逐次磁気転移	三井隆也, 増田亮, 平尾直久, 松岡岳洋
2011/9/26	口頭発表 31st International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME2011)	Energy Domain Synchrotron Radiation <sup>57</sup> Fe-Mossbauer Spectroscopy using Nuclear Bragg Monochromator and its Applications	T.Mitsui, R. Masuda, N. Hirao, K. Mibu, M. Seto
2011/9/26	口頭発表 31st International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME2011)	An in-situ Mossbauer study using synchrotron radiation	R. Masuda, T. Mitsui, K. Itoh, K. Sakaki, H. Enoki, Y. Nakamura, M. Seto
2011/9/25	ポスター発表 AIRAPT-23; International Conf. of High Pressure Sci. and Technol. (Mumbai, India)	High Pressure Raman and Visible Absorption Study on Rare-Earth Trihydrides with FCC Structure	T. Kume, T. Nakamoto, N. Shimura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura

2011/9/27	口頭発表（招待講演） International Conferences on High Pressure Science and Technology ( AIRAPT-23)	X-ray and Neutron Diffraction Studies of Pressure-induced Phase Separation of LaD <sub>2</sub>	A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa , T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, T. Otomo, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/10/4	ポスター発表 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures	Simultaneous measurements of D <sub>2</sub> thermal desorption and surface photoemission on oxidized V(001) surface	Y. Teraoka, M. Tode, J. Harries, A. Yoshigoe
2011/10/24	口頭発表 Low Carbon Earth Summit 2011 (LCES-2011)	Hydrogenation of Aluminum at High Pressures and Temperatures	齋藤 寛之, 町 田 晃彦, 片山 芳則, 青木 勝 敏
2011/11/1	ポスター発表 SPring-8 コンファレンス 2011	放射光メスbauer分光に よる水素関連材料研究	三井 隆也, 瀬 戸 誠
2011/11/7	ポスター発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会	重水素化 V(001)酸化表面の 熱変性と D <sub>2</sub> 昇温脱離温度と の相関	戸出真由美, J. R. Harries, 寺岡 有殿, 吉越章隆
2011/11/8	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	アルミニウム金属中への水 素の固溶	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期	放射光その場 X 線回折測定 による TiH <sub>2</sub> の高温高压状態	遠藤成輝, 齋藤 寛之, 町田晃彦,

	(第 149 回)大会	図の決定	片山芳則, 青木勝敏
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	LaNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> 合金の水素吸蔵反応過程における時分割 X 線回折測定	樋口健介, 町田晃彦, 片山芳則, 榊浩司 Hyunjeong Kim, 中村優美子
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	アルカリ金属アミド・アルカリ土類金属アミドの電子状態	鎌倉望, 竹田幸治, 山上浩志, 宮岡裕樹, 坪田雅己, 市川貴之, 小島由継, 室隆桂之, 木下豊彦
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	Searching for the Structural Origin of the Excellent/poor Cyclic Properties of V-based bcc Alloys	Kim Hyunjeong, 榊 浩司, 中村優美子, 中村 仁, 秋葉悦男, 町田晃彦, 綿貫 徹, 青木正和, 則竹達夫, T. Proffen
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会	高圧下におけるランタン 2 水素化物の構造相転移	本田充紀, 町田晃彦, 服部高典, 佐野亜沙美, 綿貫徹, 片山芳則, 青木勝敏, 有馬寛, 小松一生, 大下英敏, 大友季哉, 藤久裕司
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会	高圧力下における LaD <sub>2</sub> の相分離と 1 重水素化物の形成	町田晃彦, 本田充紀, 服部高典, 佐野亜沙美, 綿貫徹, 片山芳則, 青木勝敏, 有馬寛, 小松一生, 大下英敏, 大友

			季哉, D. Y. Kim
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会, 沖縄	立方晶系希土類三水素化物 の高圧ラマン散乱及び紫外 可視吸収分光	中本琢磨, 志村 直哉, 熊崎洋平, 久米徹二, 佐々 木重雄, 清水宏 晏, 青木勝敏, 綿貫徹, 町田晃 彦
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会 (沖 縄)	高水素圧力の印加が誘起す る $\text{EuH}_x$ の結晶構造と価数 の変化	松岡岳洋, 清水 克哉, 藤久裕司, 平尾直久, 大石 泰生, 依田芳卓, 三井隆也, 増田 亮, 町田晃彦, 青木勝敏, 瀬戸 誠
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会 (沖 縄)	鉄水素化物の高圧力下での 結晶構造と物性	大石泰生, 平尾 直久, 松岡岳洋, 清水克哉, 三井 隆也, 町田晃彦, 青木勝敏
2011/11/10	口頭発表 第 52 回高圧討論会	角度分散 X 線回折によるア ルミニウム水素化反応のそ の場観察	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/11/10	口頭発表 第 52 回高圧討論会	$\text{TiH}_2$ の高温高圧相関係	遠藤成輝, 齋藤 寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木 勝敏
2011/11/11	口頭発表 第 52 回高圧討論会	液体遷移金属水素合金の構 造 II	片山芳則, 齋藤 寛之, 青木勝敏
2011/11/16	ポスター発表 第 52 回真空に関する連合 講演会	V(001)表面酸化膜の熱変性過 程の光電子分光観察と重水 素脱離の同時測定	戸出真由美, J. R. Harries, 寺岡 有殿, 吉越章隆
2011/11/23	口頭発表 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS)	Pressure-Induced Phase Separation with Intersite Hydrogen Transfer in Rare-earth Metal Hydrides	K. Aoki, A. Machida, M. Honda, T. Hattori,



			A. Sano-Furukawa , T. Watanuki, Y. Katayama, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/12/14	ポスター発表 6th International Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation -	A chemical-state specific study of the composition of the natural oxide layer of $V_{25}Cr_{40}Ti_{35}$	J. R. Harries, Y. Teraoka, M. Tode, A. Yoshigoe
2011/12/15	ポスター発表 第31回表面科学学術講演 会	A chemical-state specific study of the composition of the natural oxide layer of $V_{25}Cr_{40}Ti_{35}$	J. Harries, 寺岡 有殿, 戸出真由 美, 吉越章隆
2012/1/5	口頭発表 地球惑星科学研究会・高 圧物質科学研究会 合同 研究会合	アルミニウム水素化反応の 放射光その場観察	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2012/1/8	口頭発表 第25回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シン ポジウム	アルミニウム水素化物の軟 X 線発光・吸収分光-金属と水素 の結合様式の実験的解明	竹田幸治
2012/1/8	口頭発表 第25回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シン ポジウム	ナノ金属粒子の時分割 XAFS-水素化反応の律速要因 の解析	松村大樹
2012/1/8	口頭発表 第25回日本放射光学会年	金属単結晶の表面 X 線回折- 水素吸収のチャンネル形成	高橋正光

	会・放射光科学合同シンポジウム	の推測	
2012/1/8	ポスター発表 第25回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	重水素が固溶した V(001)面からの D2 分子の熱脱離に及ぼす表面酸化膜の影響	寺岡 有殿, 戸出 真由美, James Harries, 吉越 章隆
2012/1/9	ポスター発表 第25回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	多素子 SSD を用いたエネルギー分散型 X 線回折測定 II	片山芳則, 齋藤 寛之, 金子洋
2012/1/20	口頭発表 第3回 MLF シンポジウム	LaD2 の圧力誘起相分離に伴う新規水素化物の形成	町田 晃彦, 本田 充紀, 服部 高典, 佐野 亜沙美, 綿貫 徹, 片山 芳則, 青木 勝敏, 小松 一生, 有馬 寛, 大下 英敏, 大友 季哉, D.Y. Kim
2012/2/2	口頭発表 (招待講演) I2CNER International Workshop 2012	High Speed Structural Measurements on Hydrogen Absorption Processes of Hydrogen Storage alloys	A. Machida

(材料物性 G: 兵庫県立大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/5/16	ポスター発表 4 <sup>th</sup> International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2010)	Radiation effect of the soft X-ray on the highly-hydrogenated diamond-like carbon film	K. Kanda, K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka, S. Matsui

(材料物性 G: 神戸大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/5/16	ポスター発表	Radiation effect of the soft X-ray on	K. Kanda,

	4 <sup>th</sup> International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2010)	the highly-hydrogenated diamond-like carbon film	K. Yokota, M. Tagawa, M. Tode, Y. Teraoka, S. Matsui
--	---	--	--

(材料物性 G:大阪大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/6/27	ポスター発表 Gordon Research Conference (GRC)	Pressure induced insulator-metal transition of yttrium tri-hydride (YH <sub>3</sub> )	Nguyen T. L. HUYEN, Zhenhua CHI, Takahiro MATSUOKA, Yuki NAKAGAWA, Tomoko KAGAYAMA and Katsuya SHIMIZU
2010/6/30	ポスター発表 Gordon Research Conference, High Pressure Research AT. (New Hampshire, USA)	High-Pressure and Low-temperature Studies of FeHx by Electrical resistance and XRD measurement	T. Matsuoka , N. Hirao , Y. Ohishi , K. Shimizu , A. Machida , K. Aoki
2010/7/26	ポスター発表 International conference of European High Pressure Research Group (EHPRG) 2011 (Sweden, Uppsala)	Structural and electrical transport properties of FeHx under high pressures and low temperatures	T. Matsuoka , N. Hirao , Y. Ohishi , K. Shimizu , A. Machida , K. Aoki
2010/8/23	ポスター発表 International Center for Material Research (ICMR) kick-off Meeting on High Pressure Research (Santa Barbara, USA)	Structural and electrical transport properties of FeHx under HP and LT conditions	T. Matsuoka , N. Hirao , Y. Ohishi , K. Shimizu , A. Machida , K. Aoki

2010/10/21	口頭発表 第 51 回高圧討論会 (仙台)	高水素圧力下で出現する EuHx の新高圧相	松岡岳洋, 平尾 直久, 大石泰生, 藤久裕司, 清水 克哉, 町田晃彦, 青木勝敏
2010/10/28	ポスター発表 平成 36 年度 G-COE 若手秋の学校「量子物 性の解明と新機能」	On the Way to Metallic and Superconductive Phase of YH <sub>3</sub>	Zhenhua Chi, Huyen Nguyen, Takahiro Matsuoka, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu
2010/11/4	ポスター発表 第 51 回真空に関する 連合講演会	放射光 X 線光電子分光 を用いた TiAl 表面酸化反応の研究	橋之口道宏, 角 本雄一, 戸出真 由美, 岡田美智 雄, J. R. Harries, 寺岡有殿, 笠井 俊夫
2010/11/8	ポスター発表 5th Asian Conference on High Pressure Research	High pressure effect on property of perovskite hydrides, CaNiH <sub>3</sub> and CaCoH <sub>3</sub>	Huyen Nguyen, Zhenhua Chi, Katsuya Shimizu, Motoaki Matsuo, Kazutaka Ikeda, Shin-ichi Orimo
2010/11/8	ポスター発表 5th Asian Conference on High Pressure Research	On the Way to Metallic and Superconductive Phase of YH <sub>3</sub>	Zhenhua Chi, Huyen Nguyen, Takahiro Matsuoka, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu
2011/3/29	ポスター発表 Study of Matters under Extreme Conditions (SMEC)2011 (Miami, USA)	Structural and Magnetic Properties of dense Iron Hydride	T. Matsuoka, Y. Ohishi, N. Hirao, T. Mitsui, K. Takemura, K. Shimizu,

			A. Machida, K. Aoki
2011/3/30	口頭発表 Study of Matters under Extreme Conditions (SMEC)2011 (Miami, USA)	Hydrogen induced structural transitions of EuHx	T. Matsuoka, N. Hirao, Y. Ohishi, H. Fujihisa, T. Mitsui, R. Masuda, T. Yoda, M. Seto, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki

(材料物性 G: 高輝度光科学研究センター)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/4/7	ポスター発表 Materials Research Society 2010 Spring Meeting	Development of an energy domain <sup>57</sup> Fe Mossbauer spectrometer using synchrotron radiation and its application to ultrahigh-pressure study on metal hydrides	三井隆也, 平尾 直久
2010/4/7	口頭発表 Materials Research Society 2010 Spring Meeting	Magnetic state in iron hydride under pressure studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge	N. Ishimatsu, Y. Matsushima, H. Maruyama, T. Tsumuraya, T. Oguchi, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, K. Takemura
2010/6/30	ポスター発表 Gordon Research Conference, High Pressure Research AT. (New Hampshire, USA)	High-Pressure and Low-temperature Studies of FeHx by Electrical resistance and XRD measurement	T. Matsuoka , N. Hirao , Y. Ohishi , K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2010/7/21	口頭発表	Synthesis and characteristics of hcp	N. Hirao,

	International symposium on metal-hydrogen systems MH2010 (Moscow)	iron hydride at high pressure	Y. Ohishi, T. Mitsui, T. Matsuoka, M. Seto, K. Aoki, K. Takemura, H. Yamagami
2010/7/26	ポスター発表 International conference of European High Pressure Research Group (EHPRG) 2011 (Sweden, Uppsala)	Structural and electrical transport properties of FeH <sub>x</sub> under high pressures and low temperatures	T. Matsuoka , N. Hirao , Y. Ohishi , K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2010/8/23	ポスター発表 International Center for Material Research (ICMR) kick-off Meeting on High Pressure Research (Santa Barbara, USA)	Structural and electrical transport properties of FeH <sub>x</sub> under HP and LT conditions	T. Matsuoka , N. Hirao , Y. Ohishi , K. Shimizu , A. Machida, K. Aoki
2010/9/16	ポスター発表 日本分析化学会第 59 回年会	超高压下金属水素化反応の In-Situ 放射光メスバウアー分光	三井隆也, 増田亮, 瀬戸誠, 松岡岳洋, 平尾直久
2010/9/23	口頭発表 International Union of Crystallography (IUCr) commission on High Pressure 2010 Meeting (IUCr-HP) (Gatlinburg, TN, USA)	Energy-domain synchrotron radiation Mössbauer spectroscopy in the multimegabar pressure range and its application to Fe	N. Hirao, Y. Ohishi, T. Mitsui, M. Seto
2010/10/21	口頭発表 第 51 回高压討論会 (仙台)	強磁性 hcp-FeH <sub>x</sub> の高压合成と磁気転移	平尾直久, 大石泰生, 三井隆也, 松岡岳洋, 瀬戸誠, 青木勝敏, 竹村謙一, 山上浩志
2010/10/21	口頭発表	高水素圧力下で出現する EuH <sub>x</sub>	松岡岳洋, 平尾

	第 51 回高圧討論会 (仙台)	の新高圧相	直久, 大石泰生, 藤久裕司, 清水 克哉, 町田晃彦, 青木勝敏
2010/10/22	ポスター発表 第 51 回高圧討論会	3d 遷移金属水素化物(FeH, CoHx, NiHx)の圧力下 XMCD 測定	石松直樹, 七條 貴大, 松島康晴, 圓山裕, 河村直 己, 水牧仁一朗, 松岡岳洋, 圓谷 貴夫, 小口多美 夫, 竹村謙一
2010/10/28	ポスター発表 平成 36 年度 G-COE 若手秋の学校「量子物 性の解明と新機能」	On the Way to Metallic and Superconductive Phase of YH <sub>3</sub>	Zhenhua Chi, Huyen Nguyen, Takahiro Matsuoka, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu
2010/11/8	ポスター発表 5th Asian Conference on High Pressure Research	On the Way to Metallic and Superconductive Phase of YH <sub>3</sub>	Zhenhua Chi, Huyen Nguyen, Takahiro Matsuoka, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu
2011/3/29	ポスター発表 Study of Matters under Extreme Conditions (SMEC)2011 (Miami, USA)	Structural and Magnetic Properties of dense Iron Hydride	T. Matsuoka, Y. Ohishi, N. Hirao, T. Mitsui, K. Takemura, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2011/3/30	口頭発表 Study of Matters under Extreme Conditions (SMEC)2011 (Miami,	Hydrogen induced structural transitions of EuHx	T. Matsuoka, N. Hirao, Y. Ohishi, H. Fujihisa,

	USA)		T. Mitsui, R. Masuda, T. Yoda, M. Seto, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2011/3/	講演概要発表 日本物理学会 第66 回年次大会	GdFe <sub>2</sub> の放射光による超高水素 圧下メスバウアー分光	三井隆也, 増田 亮, 瀬戸誠, 平尾 直久, 松岡岳洋

(材料物性 G: 広島大学理学研究科)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/4/7	口頭発表 MRS Spring meeting	Magnetic state in iron hydride under pressure studied by X-ray magnetic circular dichroism at the Fe K-edge	N. Ishimatsu, Y. Matsushima, H. Maruyama, T. Tsumuraya, T. Oguchi, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, K. Takemura
2010/9/3-4	ポスター発表 水素若手研究会第五 回 研究会	3d 遷移金属 (Fe,Co,Ni) 水素化物 の圧力下 XMCD 測定	七條貴大, 石松 直樹, 松島康晴, 圓山裕, 河村直 己, 水牧仁一朗, 竹村謙一
2010/9/3-4	ポスター発表 水素若手研究会第五 回 研究会	水素化の進行が及ぼす LaH <sub>x</sub> の電 子状態の変化	松島康晴, 石松 直樹, 七條貴大, 河村直己,, 圓山 裕
2010/10/22	ポスター発表 第 51 回高圧討論会	3d 遷移金属水素化物(FeH, CoH <sub>x</sub> , NiH <sub>x</sub> )の圧力下 XMCD 測定	石松直樹, 七條 貴大, 松島康晴, 圓山裕, 河村直 己, 水牧仁一朗, 松岡岳洋, 圓谷 貴夫, 小口多美



			夫, 竹村謙一
--	--	--	---------

(材料物性 G: 岐阜大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/7/20	ポスター発表 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2010), (Moscow, Russia)	Pressure-Induced Phase Transformation of LaH <sub>3</sub> Studied by Raman and UV-Visible Absorption Spectroscopy	T. Kume, N. Shimura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura
2010/10/20	口頭発表 第 51 回高圧討論会, 仙台	希土類水素化物 LaH <sub>3</sub> の高圧ラマ ン散乱及び紫外可視吸収分光,	中本琢磨, 志村 直哉, 久米徹二, 佐々木重雄, 青 木勝敏, 綿貫徹, 町田晃彦, 竹村 謙一
2010/11/7	口頭発表 5th Asian Conference on High Pressure Research (Matsue, Japan)	Raman and Visible Absorption Study on Rare-Earth Trihydrides under High Pressure	T. Kume, N. Shimura, T. Nakamoto, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura

(材料物性 G: 東北大学 大学院工学研究科(前川研))

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/7/20	ポスター発表 International Symposium on Meta-Hydrogen Systems MH2010 (Moscow)	In-situ NMR Observation of Hydrogen Absorption and Desorption Behavior for Metal Hydrides	H. Takamura, T. Takahara, R. Ohkura, M. Ando, H. Maekawa
2010/7/21	口頭発表	Halide stabilized LiBH <sub>4</sub> : a room	H. Maekawa

	International Symposium on Meta-Hydrogen Systems MH2010 (Moscow)	temperature lithium fast-ion conductor	
2010/8/15	口頭発表 Solid State Protonic Conductors 15 (Santa Barbara)	Local structure and hydride-ion transport in $MgY_2H_8$	H. Takamura, K. Kurosu, A.Hatakeyama, H. Maekawa
2010/8/19	口頭発表 The 5th LANL-NEDO-AIST Workshop for Hydrogen	NMR Studies of fast Li ion conductor $LiBH_4$ and related compounds	H. Takamura, H. Maekawa
2010/9/27	口頭発表 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会	高速リチウムイオン伝導体の活性化体積	黒沼洋太, 前川英己, 高村仁, 松尾元彰, 折茂慎一
2010/11/26	口頭発表 第 36 回固体イオニクス討論会	高圧下における $LiBH_4$ のリチウムイオン伝導特性	黒沼洋太, 松尾元彰, 折茂慎一, 前川英己, 高村 仁
2010/12/18	招待講演 PACIFICHEM 2010	Solid-state NMR analysis of defects in energy conversion materials	H. Maekawa, I. Oikawa, M. Ando

(材料物性 G: 東北大学 大学院工学研究科(亀川研))

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/12/9	口頭発表 材料における水素有効利用研究会 平成 22 年度研究会	超高压法で合成された $Mg-Zr-A$ ( $A=Li, Na, K$ ) 水素化物の結晶構造と水素貯蔵特性	竹市信彦, 志田賢二, 楊肖, 栗山信宏, 境哲男
2011/3/8-9	ポスター発表 International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy	Crystal structure and hydrogen storage properties of Mg-Zr hydrides synthesized by ultrahigh-pressure technique	K. Shida, N. Takeichi, N. Kuriyama, N. Kitamura, T. Saka

(計算科学G【88件】：産業技術総合研究所) (重複を除く)

発表年月日	大会名等	タイトル	発表者
2010.6.7-12	MATH/CHEM/COMP 2010, The 25th International Course & Conference on the Interfaces among Mathematics, Chemistry & Computer Sciences (Dubrovnik, Croatia) 口頭発表	Path integral molecular dynamics for hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon with semi-empirical PM3 potential	K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima
2010.6.18	3rd French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry (Strasbourg, France) 口頭発表	Theoretical Study on Hydrogen Adsorption and Diffusion in Spillover Process on Curved Surface of Microporous Carbon	M. Kayanuma, U. Nagashima, H. Nishihara, T. Kyotani, H. Ogawa
2010.6.18	3rd French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry (Strasbourg, France) 口頭発表	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics	K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima
2010.6.29-7.2	ESPA 2010, the 7th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications (Oviedo, Spain) ポスター発表	Theoretical Study on Hydrogen Adsorption and Diffusion in Spillover Process on Curved Surface of Microporous Carbon	K. Suzuki, M. Kayanuma, U. Nagashima, H. Nishihara, T. Kyotani, H. Ogawa
2010.7.1	Renewable energy 2010 (Yokohama) 口頭発表	MD imulation of hydrogen absorption in metallic nanoparticles	H. Ogawa, M. Katagiri
2010.7.4-9	European Conference on Atoms Molecules and Photons (Salamanca, Spain) ポスター発表	Theoretical Study on Hydrogen Adsorption and Diffusion in Spillover Process on Curved Surface of Microporous Carbon	K. Suzuki, M. Kayanuma, H. Ogawa, H. Nishihara,

			T. Kyotani, U. Nagashima
2010.7.20	Metal-hydrogen 2010 (Moscow) 口頭発表	Simulation study on structure variation of metallic nanoparticles due to hydrogenation	H.Ogawa
2010.7.21	Metal-hydrogen 2010 (Moscow) ポスター発表	Theoretical Study of Hydrogen Adsorption and Diffusion in Spillover Process on Microporous Carbon	K. Suzuki, M. Kayanuma, U. Nagashima, H. Nishihara, T. Kyotani, H. Ogawa
2010.7.21	Metal-hydrogen 2010 (Moscow) ポスター発表	Formation of AlH <sub>3</sub> in hydrogen-aluminium system: A density functional study	P.T.V. Bac, H. Ogawa
2010.8.	北海道理論化学セミナー (釧路) 口頭発表	PM <sub>3</sub> ポテンシャルを用いたゼ オライト鋳型炭素 (ZTC) の水 素吸着点に関する経路積分分 子動力学	長嶋雲兵
2010.9.	第4回分子科学討論会 (大阪) ポスター発表	炭素系水素貯蔵材料の理論的 解析	鈴木机倫
2010.9.25	日本金属学会 2010 年秋期 大会 (札幌) ポスター発表	Hydrogen adsorption on aluminium clusters: A DFT study	P.T.V. Bac, H. Ogawa
2010.9.26	日本金属学会 2010 年秋季 大会 (札幌) 口頭発表	ZTC への水素吸着の理論計算 (1) - 曲率とスピルオーバー	栢沼 愛, 鈴木机倫, 長嶋雲兵, 小川 浩, 西原洋知, 京谷 隆
2010.9.26	日本金属学会 2010 年秋季 大会 (札幌) 口頭発表	ZTC への水素吸着の理論計算 (2) - 経路積分法による有限温 度シミュレーション	鈴木机倫, 栢沼 愛, 長嶋雲兵, 小川 浩, 西原洋知, 京谷 隆
2010.10.	日本コンピューター化学	炭素系水素貯蔵材料の理論的	鈴木机倫

	会 2010 秋季年会 (新潟) 口頭発表	解析	
2010.10.20	11èmes Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes 口頭発表	Theoretical study of adsorption and diffusion of atomic hydrogen on microporous carbon	K. Suzuki M. Kayanuma U. Nagashima H. Nishihara T. Kyotani H. Ogawa
2010.11.26	第 24 回分子シミュレーシ ョン討論会 (福井) 口頭発表	水素化に伴う金属ナノ粒子の 構造変化に関する分子シミュ レーション	小川 浩, フン バク
2010.11.29	MRS 2010 Fall Meeting (Boston) ポスター発表	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site for zeolite-templated carbon (ZTC) using path integral molecular dynamics	K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima
2010.11.29	MRS 2010 fall meeting (Boston) ポスター発表	Computer Simulation on Structure Modification in Metallic Nanoparticles due to Hydrogenation	H.Ogawa, P.T.V. Bac
2010.11.29	MRS 2010 fall meeting (Boston) ポスター発表	Hydrogen atom adsorption on aluminium cllusters: An electronic structures density functional study	P.T.V. Bac, H. Ogawa
2010.12.2	MRS 2010 fall meeting (Boston) 口頭発表	Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Flat and Curved Surfaces in Zeolite-templated Carbon (ZTC)	M. Kyanamuma, K. Suzuki, U. Nagashima, H.ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani
2010.12.12	Workshop on Computational Materials Science on Hydrogen storage (WCMS-HS) (Sendai) 口頭発表	Computational Studies in the Hydro-Star Project	H. Ogawa

2010.12.12	Workshop on Computational Materials Science on Hydrogen Storage (WCMS-HS) (Sendai) 口頭発表	First-principles Investigation of Hydrogen Diffusion into Aluminum Nanoclusters	P.T.V. Bac, H. Ogawa
2010.12.12	Workshop on Computational Materials Science on Hydrogen storage (WCMS-HS) (Sendai) 口頭発表	Nuclear Quantum Effect on Hydrogen Adsorption Site for Zeolite-Templated Carbon using Path Integral Molecular Dynamics	K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima
2010.12.15-20	Pacificchem 2010 (Honolulu) ポスター発表	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site for zeolite-templated carbon (ZTC) using path integral molecular dynamics	K. Suzuki, M. Kayanuma, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima
2011.1.	第6回稲盛フロンティア 研究講演会 (福岡) 口頭発表	ゼオライト鋳型炭素 (ZTC) の 水素吸着点に関する経路積分 分子動力学	長嶋雲兵
2011.1.24	5th Int. Symposium Hydrogen and Energy (Stoos, Switzerland) ポスター発表	First-principles investigation of hydrogen adsorption and diffusion on palladium icosahedral clusters	P.T.V. Bac, H. Ogawa
2011.2.16	International Symposium on Computational Science 2011 口頭発表	Theoretical investigations of hydrogen diffusion into metallic nanoparticles	P.T.V. Bac, H. Ogawa

(計算科学G：物質・材料研究機構)

発表年月日	大会名等	タイトル	発表者
-------	------	------	-----

2010/6/22	ポスター発表 13th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, Matsushima, Japan	First Principles Study of the Hydrogen Storage Mechanism of RNi5 (R=La, Ce, Pr, Nd, and Sm)	Shigeki Saito, Masahiko Katagiri, Vasileios Tserolas Jun Nakamura, Yasushi Takeuchi, Hidehiro Onodera
2010/6/23	ポスター発表 13th International Conference on Theoretical Aspects of Catalysis, Matsushima, Japan	Dynamical Stability and Hydrogen Amount in Hydrogen Storage Materials	Masahiko Katagiri, Shigeki Saito
2010/7/1	口頭発表 Renewable Energy 2010, Yokohama, Japan	MD simulation of hydrogen absorption in metallic nanoparticles	Hiroshi Ogawa, Masahiko Katagiri
2010/11/29	ポスター発表 2010 MRS fall meeting, Boston, USA	Structural Stability of AlH3 as Hydrogen Storage Material	Masahiko Katagiri, Shigeki Saito
2010/12/10	ポスター発表 5th General Meeting of ACCMS-VO, Sendai, Japan	Development of Aluminum Hydrogen Storage Materials	Masahiko Katagiri
2010/12/15	ポスター発表 Pacifichem 2010, Hawaii, USA	Structural Stability of AlH3 as Hydrogen Storage Material	Masahiko Katagiri

(計算科学G：東北大学金属材料研究所)

発表年月日	大会名等	タイトル	発表者
平成 22 年 4 月 7 日	MRS Spring 2010 (口頭発表)	First-Principles Calculations on Alkali Atom Doping to Enhance the Storage Capacity of Materials	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 22 年 5 月 14 日	ナノ学会第 8 回大会(口 頭発表)	第一原理計算による新規 水素貯蔵材料の研究	水関博志、N. S. Venkataramanan、陳 剛、M. Khazaei、佐原 亮二、川添良幸
平成 22 年 5 月 14 日	ナノ学会第 8 回大会 (口頭発表)	Hydrogen Adsorption on Ni-Metal (M= Late transition metals) Hydrides: A Cluster Approach	N. S. Venkataramanan、佐原 亮二、水関博志、川 添良幸
平成 22 年 5 月 14 日	ナノ学会第 8 回大会(口 頭発表)	全電子混合基底法プログ ラム TOMBO による水素貯 蔵材料の開発	佐原亮二、N. S. Venkataramanan、水関 博志、M. H. F. Sluter、 大野かおる、川添良 幸
平成 22 年 5	World Hydrogen Energy	Mixed H2-CH4 Hydrates as	R. V. Belosludov, O. S.

月 16-21 日	Conference 2010 (口頭発表)	Materials for Hydrogen Storage	Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov (要確認)
平成 22 年 7 月 1 日	Renewable Energy 2010 International Conference (口頭発表)	Density Functional Theory Study on the Hydrogen Storage of the Lithium Functionalized MOF-5	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 22 年 7 月 1 日	Renewable Energy 2010 International Conference (口頭発表)	Hydrogen Storage in Clathrate Hydrate: Molecular Level Description of Thermodynamics Properties	R. Belosludov, O. Subbotin, H. Mizuseki, V. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 22 年 7 月 21 日	International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2010) (口頭発表)	Theoretical Study on Improved Hydrogen Storage Materials	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, G. Chen, M. Khazaei, and Y. Kawazoe
平成 22 年 7 月 21 日	International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2010) (口頭発表)	Binding Energy Estimation of Hydrogen Storage Materials by All - Electron Mixed - Basis Program TOMBO	R. Sahara, N. S. Venkataramanan, H. Mizuseki, M. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe
平成 22 年 7 月 27 日	東北大学金属材料研究所シンポジウム「計算材料科学の展望: 次世代スパコンによる飛躍を目指して」(口頭発表)	超大規模第一原理計算による新規水素貯蔵材料探索	水関博志
平成 22 年 8 月 22-26 日	240th ACS National Meeting (口頭発表)	Theoretical Description of Phase Diagrams of Hydrogen Clathrate Hydrates	R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov (要確認)
平成 22 年 9 月 5-10 日	12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (口頭発表)	Theoretical Aspects of Hydrogen storage in Clathrate Hydrates	R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov
平成 22 年 9 月 26 日	日本金属学会 2010 年秋期大会 (口頭発表)	理論計算による水素ハイドレートの物理的および化学的性質の解明	R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, 水関博志, V. R. Belosludov, 川添良幸
平成 22 年 9 月 27 日	日本金属学会 2010 年秋期大会 (口頭発表)	第一原理計算による新規水素貯蔵材料探索	水関博志, N. S. Venkataramanan, A. Suvitha, 陳剛, M. Khazaei, 佐原亮二, 川添良幸
平成 22 年 12 月 12 日	Workshop on Computational Materials Science on Hydrogen Storage (WCMS-HS) (招待講演)	Prediction of Structure, Composition and Phase Behavior of Helium Clathrate Hydrates	V. R. Belosludov
平成 22 年 12 月	Workshop on Computational Materials	Theoretical Study of Hydrogen Storage Materials	R. Sahara



月 13 日	Science on Hydrogen Storage (WCMS-HS) (口頭発表)	using All-electron Mixed-basis Program TOMBO	
平成 22 年 12 月 15 日	Pacificchem2010 (口頭発表)	Ab Initio Study on Improved Hydrogen Storage Materials	H. Mizuseki, N. Venkataramanan, R. Sahara, G. Chen, M. Khazaei, and Y. Kawazoe
平成 22 年 12 月 18 日	Pacificchem2010 (口頭発表)	Hydrogen Storage in Metal Organic Frameworks by Ab Initio Calculations	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 23 年 3 月 25 日	日本金属学会 2011 年春期大会 (口頭発表)	第一原理計算によるアルカリ金属をドーピングした新規水素貯蔵材料探索と評価	水関博志、N. S. Venkataramanan、陳剛、M. Khazaei、佐原亮二、川添良幸
平成 23 年 3 月 25 日	日本金属学会 2011 年春期大会 (口頭発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による新規水素貯蔵材の開発	佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 22 年 4 月 7 日	MRS Spring 2010 (ポスター発表)	Theoretical study of hydrogen storage materials using all-electron mixed-basis program TOMBO	R. Sahara, H. Mizuseki, M. H. F. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe
平成 22 年 5 月 13 日	ナノ学会第 8 回大会 (ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による水素貯蔵材料の開発	佐原亮二、N. S. Venkataramanan、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 22 年 5 月 14 日	ナノ学会第 8 回大会 (ポスター発表)	Hydrogen Storage in Organic Porous Cages: A Multi-scale Theoretical Investigation	N. S. Venkataramanan、佐原亮二、水関博志、川添良幸
平成 22 年 5 月 27 日	金属材料研究所第 119 回講演会 (ポスター発表)	Hydrogen Storage in Organic Porous Cages: A Multi-scale Theoretical Investigation	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 22 年 7 月 21 日	International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2010) (ポスター発表)	Phase diagrams of Hydrogen Clathrate Hydrates: Theoretical aspects of Hydrogen Storage Application	R. V. Belosludov, O. S. Subbotin, H. Mizuseki, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 22 年 9 月 7 日	2nd International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2010) (ポスター発表)	Theoretical Study for Improving Hydrogen Storage on Metal-Organic Framework	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 22 年 9 月	Psi_k-2010 conference	First Principles Calculations	H. Mizuseki, N. A.

月 14 日	(ポスター発表)	on Improved Hydrogen Storage Materials	Venkataramanan, R. Sahara, G. Chen, M. Khazaei, and Y. Kawazoe
平成 22 年 9 月 14 日	Psi_k-2010 conference (ポスター発表)	Binding Energy Estimation of Hydrogen Storage Materials by All-electron Mixed Basis Program TOMBO	R. Sahara, N. S. Venkataramanan, H. Mizuseki, M. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe
平成 22 年 12 月 20 日	第 20 回日本 MRS 学術シンポジウム (ポスター発表)	Binding Energy Estimation of Hydrogen Storage Materials by All-electron Mixed Basis Program TOMBO	R. Sahara, N. S. Venkataramanan, H. Mizuseki, M. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe
平成 23 年 1 月 5 日	物性研・CMSI・次世代ナノ情報 合同研究会 「計算物質科学の課題と展望」 2 件 (ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による新規水素貯蔵材料の開発	佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 23 年 1 月 5 日	物性研・CMSI・次世代ナノ情報 合同研究会 「計算物質科学の課題と展望」 2 件 (ポスター発表)	第 2 ゲストを含む水素ハイドレートの物理的および化学的性質の解明	水関博志、R. V. Belosludov、O. S. Subbotin、V. R. Belosludov、川添良幸
平成 23 年 1 月 17 日	次世代スーパーコンピューティング・シンポジウム 2010 および第 1 回戦略プログラム 5 分野合同ワークショップ (ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO による新規水素貯蔵材料の開発	佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 23 年 2 月 22 日	ナノ分野グランドチャレンジ研究開発 第 5 回公開シンポジウム (ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と新規水素貯蔵材設計への応用	佐原亮二、水関博志、M. H. F. Sluiter、大野かおる、川添良幸
平成 22 年 1 月 12 日	ACCMS-VO4 (ポスター発表)	Chemical Engineering of Prehydrogenated C and BN-Sheets by Li: Application in Hydrogen Storage	M. Khazaei, M. S. Bahramy, N. S. Venkataramanan, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 22 年 1 月 12 日	ACCMS-VO4 (ポスター発表)	Hydrogen Adsorption on Ni-Interstitial Metal Hydrides: A Cluster Approach	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, Y. Kawazoe
平成 22 年 3 月 2 日	第 5 回 日中水素貯蔵材料セミナー (ポスター発表)	Theoretical Study on Alkali Atom Doping to Enhance the Storage Capacity of Materials	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, G. Chen, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 22 年 3 月 2 日	第 5 回 日中水素貯蔵材料セミナー (ポスター発表)	Theoretical Study of Hydrogen Storage Materials by All-electron Mixed-basis Method	R. Sahara, H. Mizuseki, M. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe

平成 22 年 3 月 4 日	次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 第4回公開シンポジウム(ポスター発表)	Quantum Chemical Studies on the Hydrogen Storage of Calixarene	N. S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 22 年 3 月 10 日	次世代スパコン物性科学分野研究会「新物質・エネルギー創成」(ポスター発表)	第一原理計算による持続可能なエネルギー材料評価	水関博志、N. S. Venkataramanan、陳剛、R. V. Belosludov、A. Suvitha、佐原亮二、川添良幸
平成 22 年 3 月 10 日	次世代スパコン物性科学分野研究会「新物質・エネルギー創成」(ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO を用いた水素貯蔵材料の開発	佐原亮二、水関博志、Marcel Sluiter、大野かおる、川添良幸

(計算科学G：東北大学多元物質科学研究所)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/6/18	3rd French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry 講演	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2010/6/18	3rd French-Japanese Workshop on Computational Methods in Chemistry 講演	Theoretical Study on Hydrogen Adsorption and Diffusion in Spillover Process on Curved Surface of Microporous Carbon	M. Kayanuma U. Nagashima H. Nishihara T. Kyotani H. Ogawa
2010/6	MATH/CHEM/COMP 2010, The 25th International Course & Conference on the Interfaces among Mathematics, Chemistry & Computer Sciences 講演	Path integral molecular dynamics for hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon with semi-empirical PM3 potential	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2010/6	European Conference on Atoms Molecules and Photons ポスター発表	Theoretical Study on Hydrogen Adsorption and Diffusion in Spillover Process on Curved Surface of Microporous Carbon	K. Suzuki M. Kayanuma H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2010/7/20	蔵王10研究会 講演	High-Pressure Hydrogen Storage in Nanoporous Carbons	H. Nishihara S. Ittisanronnchai L.-X. Li T. Kyotani M. Ito
2010/7/20	蔵王10研究会 ポスター発表	Spring-like behavior of 3D graphene network	K. Yamamoto H. Nishihara H. Itoi

			S. Ittisanronnachai T. Kyotani
2010/7/21	International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2010) ポスター発表	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site of zeolite-templated carbon model using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2010/9/5	第39回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム 講演	Reversible Contraction-Recovery of 3D Nanographene-Network Material	H. Nishihara K. Yamamoto H. Itoi S. Ittisanronnachai T. Kyotani
2010/9/17	第四回分子科学討論会 ポスター発表	炭素系水素貯蔵材料の水素吸着に関する理論的研究	鈴木机倫, 栢沼愛, 立川仁典, 小川浩, 西原洋知, 京谷隆, 長嶋雲兵
2010/9/25	平成22年度化学系学協会東北大会 ポスター発表	機械的圧縮によるマイクロポラスカーボンの細孔径可逆制御	山本健太郎, 西原洋知, 京谷隆
2010/9/26	日本金属学会 2010年秋季大会 講演	ZTC への水素吸着の理論計算(2)—経路積分法による有限温度シミュレーション	鈴木机倫, 栢沼愛, 長嶋雲兵, 小川浩, 西原洋知, 京谷隆
2010/9/26	日本金属学会 2010年秋季大会 講演	ZTCへの水素吸着の理論計算(1) — 曲率とスピルオーバー	栢沼愛, 鈴木机倫, 長嶋雲兵, 小川浩, 西原洋知, 京谷隆
2010/10/20	11èmes Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes 講演	Theoretical study of adsorption and diffusion of atomic hydrogen on microporous carbon	K. Suzuki M. Kayanuma U. Nagashima H. Nishihara T. Kyotani H. Ogawa
2009/10/23	日本コンピュータ化学会2010秋季年会 ポスター発表	炭素系水素貯蔵材料の理論的研究	鈴木机倫, 栢沼愛, 立川仁典, 小川浩, 西原洋知, 京谷隆, 長嶋雲兵
2010/11/19	NanoThailand 2010 ポスター発表	Effect of Pt Particle Size and Dispersion on H <sub>2</sub> Spillover in Pt-Loaded Zeolite-Templated Carbons at 25 °C and Low Pressure	S. Ittisanronnachai H. Nishihara Li-X. Li M. Ito T. Kaburagi M. Uchiyama T. Kyotani
2010/11/29	MRS 2010 fall meeting ポスター発表	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site for zeolite-templated carbon (ZTC) using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima

2010/12/1	第37回 炭素材料学会 年会 ポスター発表	ゼオライト鑄型炭素の細孔径 可逆制御とそれに伴うガス吸 着特性変化	山本健太郎、西原洋 知、伊藤仁、内山誠、 京谷隆
2010/12/1	第37回 炭素材料学会 年会 ポスター発表	Study of Hydrogen Storage through Spillover in Pt-loaded Porous Carbons	Somlak Ittisanronnachai、 Hiroto Nishihara、 Masashi Ito、 Makoto Uchiyama、 Takashi Kyotani
2010/12/2	MRS 2010 fall meeting 講演	Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Flat and Curved Surfaces in Zeolite-templated Carbon (ZTC)	M. Kyanamuma K. Suzuki U. Nagashima H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani
2010/12/12	The Fifth General Meeting of ACCMS-VO 講演	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site for zeolite-templated carbon (ZTC)	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima
2010/12/12	The Fifth General Meeting of ACCMS-VO 講演	Study of Hydrogen Storage through Spillover in Pt-loaded Zeolite-Templated Carbon	S. Ittisanronnachai H. Nishihara M. Ito M. Uchiyama T. Kyotani
2010/12/17	Pacificchem 2010 ポスター発表	Nuclear quantum effect on hydrogen adsorption site for zeolite-templated carbon (ZTC) using path integral molecular dynamics	K. Suzuki M. Kayanuma M. Tachikawa H. Ogawa H. Nishihara T. Kyotani U. Nagashima

(計算科学 G : 大阪大学)

なし

(中性子 G : 高エネルギー加速器研究機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/4/5	口頭発表 Materials Research Society (MRS) 2010 (San Francisco)	High-intensity neutron total scattering instrument (NOVA) for structural studies of hydrogen storage materials at J-PARC”	大友季哉
2010/7/29	口頭発表 エレクトロニクス DAQ セミナー2010 (KEK)	データ収集システムの実 際	大下英敏
2010/9/26-29	口頭発表 (招待講)	Hydrogen storage materials	大友季哉

	演) Neutrons for Global Energy Solutions (Bonn)	study by neutron total scattering	
2010/9/26	口頭発表 日本金属学会秋期 大会 (北海道大学)	高強度全散乱装置 NOVA による水素貯蔵材料の構 造研究	池田一貴、大友季哉、三 沢正勝、金子直勝、大下 英敏、坪田雅己、瀬谷智 洋、鈴谷賢太郎、福永俊 晴、伊藤恵司
2010/9/24	口頭発表 日本物理学会秋期 大会 (大阪府立大 学)	J-PARC 高強度全散乱装置 (NOVA) のコミッショ ニングの現状	大下英敏、大友季哉、三 沢正勝、金子直勝、池田 一貴、坪田雅己、瀬谷智 洋、佐藤節夫、神山崇、 清水裕彦、宇野彰二、田 中真伸、安芳次、仲吉一 男、武藤豪、猪野隆、鈴 谷賢太郎、社本真一、高 田慎一、福永俊晴、伊藤 恵司、杉山正明、森一広、 亀田恭男、山口敏男、吉 田亨次、川北至信、丸山 健二
2010/10/27-28	口頭発表 (招待講 演) 第 8 回 水素量子ア トミクス研究会 (愛媛大学)	高強度中性子全散乱装置 (NOVA) による水素貯蔵 材料研究	大友季哉
2010/11/24	S 型課題研究会 (東 海 1 号館)	高強度全散乱装置による 水素貯蔵機構の基本原 理解明	大友季哉他 約 30 名
2010/12/7-8	ポスター発表 第 10 回 物質構造 科学研究所シンポ ジウム (つくば)	Commissioning for the High Intensity Total Diffractometer (NOVA) at J-PARC	大下英敏
2010/12/7-8	ポスター発表 第 10 回 物質構造 科学研究所シンポ ジウム (つくば)	Structure Analysis of Aluminum Hydride by the High Intensity Total Diffractometer (NOVA)	池田一貴
2010/12/7-8	ポスター発表 第 10 回 物質構造 科学研究所シンポ ジウム (つくば)	Structural Study for Lithium Aluminum Amide by the High Intensity Total Diffractometer, NOVA	坪田雅己
2010/12/15-20	口頭発表 (招待講 演) PACIFIC CHEM 2010 (Honolulu)	Structural characterization of hydrogen storage materials by neutron total scattering instrument (NOVA)	大友季哉
2010/12/9-11	ポスター発表	J-PARC 高強度全散乱装置	大下英敏、大友季哉、金

	日本中性子科学会 第10回年会（東北 大学）	(NOVA) のコミッショ ニング	子直勝、池田一貴、坪田 雅己、瀬谷智洋、鈴谷賢 太郎、他 NOVA グルー プ
2010/12/9-11	ポスター発表 日本中性子科学会 第10回年会（東北 大学）	高強度全散乱装置 (NOVA) によるアルミニウム水素 化物の構造研究	池田一貴、大友季哉、大 下英敏、金子直勝、坪田 雅己、瀬谷智洋、鈴谷賢 太郎、李海文、千星聡、 折茂慎一
2010/12/9-11	ポスター発表 日本中性子科学会 第10回年会（東北 大学）	高強度全散乱装置 (NOVA) によるリチウムアルミア ミドの構造解析	坪田雅己、大友季哉、池 田一貴、大下英敏、金子 直勝、瀬谷智洋、鈴谷賢 太郎、小野泰輔、山中俊 幸、市川貴之、小島由継
2010/12/9-11	ポスター発表 日本中性子科学会 第10回年会（東北 大学）	J-PARC NOVA を利用した 高圧中性子回折による希 土類水素化物の研究	本田充紀、服部高典、佐 野亜沙美、町田晃彦、片 山芳則、内海渉、有馬寛、 小松一生、大下英敏、大 友季哉
2011/1/17-18	口頭発表 第2回 MLF シンポ ジウム (KEK)	高強度全散乱装置 (NOVA) の性能評価	大友季哉
2011/1/17-18	ポスター発表 第2回 MLF シンポ ジウム (KEK)	GEM を用いた中性子ビー ムモニターの動作安定性 評価	大下英敏、大友季哉、金 子直勝、池田一貴、坪田 雅己、瀬谷智洋、鈴谷賢 太郎、他 NOVA グルー プ
2011/1/17-18	ポスター発表 第2回 MLF シンポ ジウム (KEK)	高強度全散乱装置 (NOVA) によるアルミニウム水素 化物の構造解析	池田一貴、大友季哉、大 下英敏、金子直勝、坪田 雅己、瀬谷智洋、鈴谷賢 太郎、李海文、千星聡氏、 折茂慎一、他 NOVA グ ループ
2011/1/17-18	ポスター発表 第2回 MLF シンポ ジウム (KEK)	高強度全散乱装置 NOVA を利用した高圧中性子回 折による金属水素化物構 造研究	本田充紀、服部高典、町 田晃彦、有馬寛、佐野亜 沙美、片山芳則、青木勝 敏、小松一生、大下英敏、 大友季哉
2011/1/23-28	口頭発表（招待講 演） 5th International Symposium Hydrogen & Energy (Stoos, Switzerland)	Neutron Total Diffraction for Structural Studies of Hydrogen Storage Materials	大友季哉
2011/3/1	口頭発表 水素貯蔵材料フォー ラム 2011	水素貯蔵材料開発と中性 子散乱	大友季哉
2011/3/25-28	日本物理学会第 66	J-PARC 大強度全散乱装置	大下英敏、大友季哉、金

	<p>回年次大会（新潟大）</p> <p>注：震災のため中止されたが講演要旨により発表済みと学会より認定された。</p>	<p>（NOVA）の中性子モニターの安定性評価</p>	<p>子直勝、池田一貴、坪田雅己、瀬谷智洋、宇野彰二、鈴谷賢太郎</p>
--	--	-----------------------------	--------------------------------------



平成23年度【226件（重複除く）】

（金属系G：産業技術総合研究所）

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/4/13	UK-SUC	Hydrogen Related R & D and Hydrogen Storage Materials in Japan	秋葉悦男
2011/4/26	MRS 2011 Spring Meeting 講演	Structural Studies of Hydrogen Storage Alloys using X-ray/Neutron Diffraction and Total Scattering	中村 優美子、Kim Hyunjeong、山崎 宰春、榊 浩司、Thomas Proffen、秋葉 悦男
2011/4/28	MRS 2011 Spring Meeting 講演	Site Occupation and Diffusion of Hydrogen in the BCT Monohydride Phases of V-Cr-H and V-Mo-H Systems Studied by <sup>1</sup> H NMR	浅野 耕太、林 繁信、中村 優美子、秋葉 悦男
2011/5/16	日本顕微鏡学会第67回学術講演会 講演	LaNi <sub>5</sub> 系金属間化合物およびその水素化物のTEM観察	松田潤子、中村優美子、秋葉悦男
2011/5/21	2011 International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment	Hydrogen storage and transportation: Japanese scenario and R & D	秋葉悦男、李海文
2011/5/24	The 1st Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials	Research and Development of Hydrogen Storage Materials in Japan	秋葉悦男
2011/5/27	水素貯蔵材料先端基盤研究事業検討会	水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO-STAR)の概要と成果	秋葉悦男
2011/6/9	H2 EXPO 2011	Hydrogen/Electric Drive Developments in Japan	秋葉悦男
2011/6/29	経済産業省燃料電池勉強会	水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO-STAR)の概要と成果	秋葉悦男
2011/7/18	Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems 講演	Hydrogen storage properties and hydrogen occupation tendencies in intermetallic compounds, AB <sub>3</sub> , A <sub>2</sub> B <sub>7</sub> , and A <sub>5</sub> B <sub>19</sub>	中村 優美子
2011/7/20	Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal systems 講演	Direct imaging of hydrogen in metal hydride	J. Matsuda
2011/7/20	Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal systems ポスター発表	Formation and recovery of vacancies in LaNi <sub>5</sub> Cu studied using in-situ positron annihilation and X-ray diffraction	榊 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2011/7/30	九州大学工学部機械工学部門公開講座	水素エネルギーの導入シナリオと水素貯蔵輸送技術	秋葉悦男

2011/8/24	XXII International Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography 講演	Understanding hydrogenation properties of various hydrogen storage materials from their local structure	Kim Hyunjeong、中村優美子、榎 浩司、秋葉 悦男、Thomas Proffen
2011/9/1	International workshop on positron studies of defects 2011 講演	Vacancy formation mechanism in LaNi <sub>5</sub> Cu during hydrogenation studied using in-situ positron annihilation and X-ray diffraction measurements	榎 浩司、中村 優美子、秋葉 悦男
2011/9/6	IEA Task 22 meeting 講演	Synthesis and characterization of novel metal hydrides	秋葉悦男、内山直樹、李海文、松田潤子、浅野耕太、榎 浩利、榎 浩司、中村優美子
2011/11/7	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	気相合成 Mg ファイバーの水素吸蔵機構の解析	松本愛子、浅野耕太、榎浩司、中村優美子
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	LaNi <sub>5</sub> 系水素化物の TEM による微構造解析	松田 潤子、中村 優美子、秋葉 悦男
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	LaNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> 合金の水素吸蔵反応過程における時分割 X 線回折測定	樋口 健介、町田 晃彦、片山 芳則、榎 浩司、中村 優美子
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	Mg, Ca を含む AB <sub>3</sub> 型積層合金の水素化特性と構造変化	中村 優美子、山崎 宰春、榎 浩司、池田 一貴、大友 季哉
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	V-H 系 1 水素化物中の水素の占有サイトおよび拡散に及ぼす Cr および Mo 添加の影響	浅野 耕太、林 繁信、中村 優美子、秋葉 悦男
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	固体 NMR を用いた低温相 LiBH <sub>4</sub> のダイナミクス解析	治村 圭子、林 繁信
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	固体 NMR による Ti <sub>0.1</sub> V <sub>0.9</sub> H <sub>x</sub> Dy (x+y≈0.7) の電子構造解析	鈴木 陽、林 繁信
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	Searching for the structural origin of the excellent/poor cyclic properties of V-based bcc alloys	Kim Hyunjeong、榎 浩司、Jin Nakamura、中村 優美子、秋葉 悦男、Akihiko Machida、Tetsu Watanuki、Masakazu Aoki、Tatsuo Noritake、Thomas Proffen
2011/11/9	日本金属学会 2011 秋期大会 講演	中性子回折を用いた Mg <sub>2-x</sub> PrxNi <sub>4</sub> Dy (x=0.6, 1.0) の結晶構造・局所構造解析	榎 浩司、寺下尚克、Kim Hyunjeong、Thomas Proffen、角掛 繁、中村 優美子、秋葉 悦男
2011/11/16	第 50 回 NMR 討論会 記念国際シンポジウム	Reorientational motion of BD <sub>4</sub> ion in LiBD <sub>4</sub> as studied by solid-state NMR	治村 圭子、林 繁信

2011/11/16	第50回NMR討論会 記念国際シンポジウム	Study of phase structures in metal deuterides using two-dimensional one pulse spectroscopy	鈴木 陽、林 繁信
2011/12/15	材料における水素有効利用研究会 平成23年度研究会	侵入型水素貯蔵材料の反応機構	秋葉悦男、松田潤子
2012/1/8	日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 講演	水素吸蔵合金のPDF解析 - 局所構造から水素吸蔵特性を理解する	Hyunjeong Kim
2012/1/30	Workshop on Physics of Hydrogen in Materials 講演	Structural Study on Metal hydride for Hydrogen Storage (tentative)	中村優美子

(非金属系 G : 広島大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/4-26-28	Poster Materials Research Society (MRS) 2011, Spring meeting, San Francisco, USA	Dehydrogenation of Sodium Amidoborane: Characterization by Solid-State NMR Spectroscopy	K. Shimoda Y. Zhang H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2011/4-26-28	Poster Materials Research Society (MRS) 2011, Spring meeting, San Francisco, USA	ab initio Calculation on MH+NH <sub>3</sub> Hydrogen Storage System	A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
2011/5/20-22	Oral 2011 - International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment (Shanghai, China)	High-Purity Hydrogen Release Studies of Alkali Metal Amidoboranes Complexes	Y. Zhang
2011/5/23-26	Invited Lecture 1 <sup>st</sup> Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (Hangzhou, China)	NH <sub>3</sub> BH <sub>3</sub> -Based Composite Materials for Hydrogen Storage	Y. Kojima
2011/5/23-26	Oral 1 <sup>st</sup> Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (Hangzhou, China)	New Candidate for Hydrogen Storage	L. Zeng
2011/5/23-26	Poster	H <sub>2</sub> desorption from MH+NH <sub>3</sub>	A. Yamane

	1 <sup>st</sup> Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (Hangzhou, China)	system: ab initio calculation	F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
2011/5/23-26	Poster 1 <sup>st</sup> Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (Hangzhou, China)	Catalytic effect of $\text{Li}_5\text{TiN}_3$ , $\text{Li}_5\text{TiN}_3(\text{NH}_3)_x$ , and $\text{TiCl}_3(\text{NH}_3)_x$ in the Li-N-H system on hydrogen storage properties	Y.-L. Teng T. Ichikawa Y. Kojima
2011/5/23-26	Poster 1 <sup>st</sup> Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (Hangzhou, China)	Synthesis of Alkali-metal Amidoboranes Complex for Hydrogen Production	Y. Zhang K. Shimoda T. Ichikawa Y. Kojima
2011/6/2-3	口頭発表 第3回 水素貯蔵材料研究会 (北海道大学, 札幌)	リチウム吸蔵合金を用いた水素貯蔵	市川 貴之
2011/6/2-3	口頭発表 第3回 水素貯蔵材料研究会 (北海道大学, 札幌)	固体NMRによる軽元素水素貯蔵物質のキャラクタリゼーション	下田景士
2011/7/17-22	Poster Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems 2011 -A Cross-Disciplinary View of Hydrogen Interactions- (Easton, USA)	Iron-carbon composite for H storage	Y. Kojima
2011/7/17-22	Poster Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems 2011 -A Cross-Disciplinary View of Hydrogen Interactions- (Easton, USA)	Lithium Hydrazide: A New Candidate for Hydrogen Storage	L. Zeng
2011/7/17-22	Poster Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems	Surface analysis of Alkali metal hydride thin film using the X-ray photoelectron spectroscopy	H. Yamamoto

	2011 -A Cross-Disciplinary View of Hydrogen Interactions- (Easton, USA)		
2011/8/1-5	Invited Lecture THERMEC'2011 (Quebec City, Canada)	Hydride-based nano-composite materials for hydrogen storage	Y. Kojima T. Ichikawa
2011/8/8-9	口頭発表 日本鉄鋼協会・日本金属学会 中国四国支部 鉄鋼第54回・金属第51回 合同講演大会 (岡山理科大学, 岡山)	Li-Ge 合金の水素貯蔵特性	河迫恵莉加, 市川貴之, 宮岡裕樹, 小島由継
2011/8/29-30	Keynote Lecture Asian-Core Sumer School on Hydrogen 2011 in SNU (6 <sup>th</sup> Symposium on Hydrogen for Young Scientists) (Seoul, Korea)	New Trends on Hydrogen Storage Research & Development	T. Ichikawa
2011/8/29-30	Poster Asian-Core Sumer School on Hydrogen 2011 in SNU (6 <sup>th</sup> Symposium on Hydrogen for Young Scientists) (Seoul, Korea)	Thermal Decomposition of $\text{NH}_3\text{BH}_3$ and $\text{MNH}_2\text{BH}_3$ ( $M = \text{Li}$ and $\text{K}$ ): Solid State NMR Study	K. Shimoda K. Doi T. Nakagawa Y. Zhang H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2011/8/29-30	Poster Asian-Core Sumer School on Hydrogen 2011 in SNU (6 <sup>th</sup> Symposium on Hydrogen for Young Scientists) (Seoul, Korea)	Synthesis and Surface Analysis of Lithium Hydride Thin Film	H. Yamamoto H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2011/8/29-30	Poster Asian-Core Sumer School on Hydrogen 2011 in SNU (6 <sup>th</sup> Symposium on Hydrogen for Young Scientists) (Seoul, Korea)	Synthesis and Characterizations of $\text{LiNHNH}_2$ for Hydrogen Storage	L. Zeng K. Shimoda H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima

2011/8/29-30	Poster Asian-Core Summer School on Hydrogen 2011 in SNU (6 <sup>th</sup> Symposium on Hydrogen for Young Scientists) (Seoul, Korea)	Hydrogen storage properties of lithium germanium alloy	E. Kawasako T. Ichikawa H. Miyaoka Y. Kojima
2011/8/29-30	Poster Asian-Core Summer School on Hydrogen 2011 in SNU (6 <sup>th</sup> Symposium on Hydrogen for Young Scientists) (Seoul, Korea)	<i>ab initio</i> Simulation on Li-N-H system with catalyst	A. Yamane F. Shimojo K. Hoshino T. Ichikawa Y. Kojima
2011/9/4-8	Oral IEA HIA Task 22-Fundamental and applied hydrogen storage materials development (Copenhagen, Denmark)	Basic research on non-metallic hydrogen storage materials	Y. Kojima
2011/9/12-14	Oral NRF-JST(Japan-South Africa) Workshop (Stellenbosch, South Africa)	Composite Materials of Nitrogen-Based Hydrides for Hydrogen Storage	T. Ichikawa Y. Kojima
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	第一原理計算によるボロン系水素貯蔵材料の NMR 化学シフトの予測	下田景士, 市川貴之, 小島由継
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	Systematic analyses of alkali-metal hydride and ammonia borane mixture	Y. Zhang K. Shimoda T. Ichikawa Y. Kojima
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	Improvement of Hydrogen Desorption Kinetics in the LiH-NH <sub>3</sub> System by Doping KH	Y.-L. Teng T. Ichikawa H. Miyaoka Y. Kojima
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	第一原理計算による LiH・NH <sub>3</sub> 系への触媒の影響	山根阿樹, 下條冬樹, 星野公三, 市川貴之, 小島由継

2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	Study on the Decomposition Pathway of Lithium Hydrazide	L. Zeng K. Shimoda H. Miyaoka T. Ichikawa Y. Kojima
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	Effect of hydrogen isotope in the thermal properties of lithium amide	B. Paik T. Ichikawa Y. Kojima
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	X線光電子分光測定を用いたアルカリ金属水素化物薄膜の分析	山本ひかる, 宮岡裕樹, 市川貴之, 小島由継
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会, 沖縄	Changing the Thermodynamics of Aluminum-based Hydrides	S.-S. Liu T. Ichikawa Y. Kojima

(非金属系 G : 北海道大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/5/23-26	口頭発表 1st Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials, 中国	TEM study on Hydrogen Storage Materials	S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/5/23-26	ポスター発表 1st Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials, 中国	Hydrogenation of Pd in The Environment Cell Holder of Conventional Transmission Electron Microscope	Y. Wang A. Umeda S. Isobe N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/5/23-26	ポスター発表 1st Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials, 中国	Observations on Decomposition Process of Lithium Alanate by Transmission Electron Microscopy	H. Yao S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/7/17-22	ポスター発表 Gordon Research Conference 2011, USA	TEM study on Hydrogen Storage Materials	S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/7/22	ポスター発表 日本金属学会・北海道	TEM investigation of hydrogen storage reaction in	T. Zhang S. Isobe

	支部会サマーセッション, 室蘭	Li <sub>2</sub> NH materials	M. Dohkoshi Y. Wang, N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/7/22	ポスター発表 日本金属学会・北海道支部会サマーセッション, 室蘭	酸化ニオブを添加したマグネシウムの水素化における微細構造変化	梅田 絢香, 若杉 剛伸, 磯部 繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫 惣明
2011/7/22	ポスター発表 日本金属学会・北海道支部会サマーセッション, 室蘭	アレイン脱水素化反応の律速段階の微細組織による検討	中川 祐貴, 磯部 繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫 惣明
2011/7/22	ポスター発表 日本金属学会・北海道支部会サマーセッション, 室蘭	透過電子顕微鏡によるTiCl <sub>3</sub> 触媒を添加したLi <sub>2</sub> NH の水素化反応機構の検討	李忠賢, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫 惣明, Yu Zhang, 市川貴之, 小島由継
2011/8/29-30	ポスター発表 第6回水素若手研究会, ソウル	In-situ TEM observation of hydrogenation reaction in Mg catalyzed with Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	R. Yamagami A. Umeda T. Wakasugi S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/8/29-30	ポスター発表 第6回水素若手研究会, ソウル	Investigation of dehydrogenation mechanism of AlH <sub>3</sub>	S. Chiba Y. Nakagawa S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki Z. Liang S. Liu T. Ichikawa Y. Kojima
2011/8/29-30	ポスター発表 第6回水素若手研究会, ソウル	Study on decomposition process of Sodium Alanate by means of Transmission	Y. Ikarashi H. Yao S. Isobe



		Electron Microscope	Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/8/29-30	ポスター発表 第6回水素若手研究会, ソウル	TEM investigation of de/hydrogenation reaction in Li-N-H materials	T. Zhang S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/8/29-30	ポスター発表 第6回水素若手研究会, ソウル	Microstructural change in dehydrogenation process of ammonia borane system	C.-H. Lee S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki T. Ichikawa Y. Kojima
2011/8/29-30	ポスター発表 第6回水素若手研究会, ソウル	HVEM Observation on the Hydrogenation and Oxidation Process of Mg-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> deposited composites: Investigation on the Orientation Relationship between MgH <sub>2</sub> , MgO and Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T. Ma S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/8/29-30	ポスター発表 第6回水素若手研究会, ソウル	Observations on Decomposition Process of Lithium Alanate by Transmission Electron Microscopy	H. Yao S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大 会, 沖縄	Kinetics of Desorption and Chemical Bonding State on Catalyst Surface in MgH <sub>2</sub>	T. Ma S. Isobe E. Morita Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki T. Kimura T. Ichikawa Y. Kojima

2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会，沖縄	Li-N-H 系水素貯蔵物質の反応機構	磯部繁人，堂腰美妃，張騰飛，王永明，橋本直幸，大貫惣明，日野聡，市川貴之，小島由継
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会，沖縄	TEM investigation of dehydrogenation reaction in Li-N-H materials	T. Zhang S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会秋期大会，沖縄	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜改質による AlH <sub>3</sub> 脱水素化反応速度の改善	中川祐貴，磯部繁人，王永明，橋本直幸，大貫惣明，Zeng Liang ， Shusheng Liu，市川貴之，小島由継
2011/11/7-9	ポスター発表 日本金属学会秋期大会，沖縄	超高压電子顕微鏡用環境セルの開発と水素貯蔵反応その場観察への応用	若杉剛伸，磯部繁人，梅田絢香，王永明，橋本直幸，大貫惣明，有田正志
2011/11/7-9	ポスター発表 日本金属学会秋期大会，沖縄	TEM を用いたボロハイドライド系水素貯蔵材料の熱分解過程 微視的観察	稲月 亮太，磯部繁人，王永明，橋本直幸，大貫惣明
2011/11/7-9	ポスター発表 日本金属学会秋期大会，沖縄	アルカリ（土類）金属-炭素複合物質の水素吸蔵生成物の検討	山田須弥人，磯部繁人，王永明，橋本直幸，大貫惣明，久保田光，宮岡裕樹，市川貴之，小島由継
2011/11/7-9	ポスター発表 日本金属学会秋期大会，沖縄	アンモニアボレインの熱分解反応の透過型電子顕微鏡観察	李忠賢，磯部繁人，王永明，橋本直幸，大貫惣明，Yu Zhang，市川貴之，小島由継
2011/12/15 (予定)	口頭発表 顕微鏡学会北海道支部講演大会，札幌	Mg の水素化脱水素化反応に伴う微細組織変化	梅田絢香，若杉剛伸，磯部繁人，王永明，橋本直幸，大

			貫惣明
2011/12/15 (予定)	口頭発表 顕微鏡学会北海道支部 講演大会, 札幌	アレインの酸化膜厚と脱水 素化反応速度の相関	中川祐貴, 磯部繁 人, 王永明, 橋本直 幸, 大貫惣明, Zeng Liang , Shusheng Liu, 市川貴之, 小島 由継
2012/1/19-20 (予定)	口頭発表 日本金属学会北海道支 部講演大会	超高压電子顕微鏡用環境セ ルの開発と水素貯蔵反応そ の場観察	若杉剛伸, 磯部繁 人, 梅田絢香, 王永 明, 橋本直幸, 大貫 惣明, 有田正志
2012/1/19-20 (予定)	口頭発表 日本金属学会北海道支 部講演大会	ボロハイドライド系水素貯 蔵材料の熱分解過程 微視的観察	稲月 亮太, 磯部 繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫 惣明
2012/1/19-20 (予定)	口頭発表 日本金属学会北海道支 部講演大会	アルカリ (土類)金属-炭素 複合物質の水素吸蔵生成物 の同定	山田須弥人, 磯部繁 人, 王永明, 橋本直 幸, 大貫惣明, 久保 田光, 宮岡裕樹, 市 川貴之, 小島由継
2012/1/19-20 (予定)	口頭発表 日本金属学会北海道支 部講演大会	アンモニアボレインの熱分 解反応過程の微視的検討	李忠賢, 磯部繁人, 王永明, 橋本直幸, 大貫惣明, Yu Zhang, 市川貴之, 小島由継

(非金属系 G : 上智大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/6/26-30	口頭発表 DSL 2011, Algarve, Portugal	Defects in aluminum induced by electrochemical charging of hydrogen	H. Suzuki R. Hanawa N. Hanada K. Takai Y. Kubo M. Fujinami Y. Hagihara
2011/8/29-30	ポスター発表 6th Symposium on Hydrogen	Hydrogen generation by electrolysis of liquid	N. Hanada S. Hino

	for Young Scientist, Seoul National University	ammonia	T. Ichikawa H. Suzuki K. Takai Y. Kojima
2011/9/14-16	口頭発表 化学工学会 第 43 回秋季大会シンポジウム「アンモニアを用いた CO2 フリーエネルギーキャリアシステムの将来展望」(名古屋)	電気分解による液体アンモニアからの水素放出	花田 信子, Dong Baoxia, 日野聡, 市川貴之, 小島由継, 鈴木啓史, 高井健一
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋季大会 (沖縄)	EAM ポテンシャルと第一原理計算を用いた Al 中の水素と空孔の相互関係の解析	鈴木啓史、齋藤裕一郎、花田信子、高井健一、萩原行人、南部伸考
2011/11/7-9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋季大会 (沖縄)	昇温脱離曲線に基づく Al 中の水素存在状態の解析	鈴木啓史、小田島匡史、花田信子、高井健一、萩原行人

(材料物性 G: 日本原子力研究開発機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/5/23-26	ポスター発表 1st Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (AHSM2011)	Mössbauer study on the hydrides of C15 RFe <sub>2</sub> (R=Sm, Gd) compounds	R. Masuda, T. Mitsui, K. Itoh, K. Sakaki, H. Enoki, Y. Nakamura, Y. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto
2011/5/23-26	口頭発表 1st Asian symposium on hydrogen storage materials (AHSM2011)	Neutron Diffraction Study of Pressure-Induced Phase Separation of LaD <sub>2</sub>	K. Aoki, A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Komatsu,

			H. Arima, T. Otomo, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/5/23-26	口頭発表 1st Asian symposium on hydrogen storage materials (AHSM2011)	High speed x-ray diffraction measurements of hydrogen storage alloy on hydrogen absorption and desorption processes	K. Higuchi, A. Machida, Y. Katayama, K. Sakaki, Y. Nakamura
2011/5/25	口頭発表 1st Asian symposium on Hydrogen Storage Materials (AHSM-2011)	Hydrogenation of aluminum at high pressures and temperatures	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/6/14	ポスター発表 International Space Conference on Protection of Materials and Structures from Space Environment	Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen beam exposures	K. Yokota, M. Tagawa, K. Matsumoto, Y. Furuyama, A. Kitamura, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2011/7/18-19	ポスター発表 Gordon Research Conference 2011 “Hydrogen-Metal Systems”	Real-time-resolved Observation of Hydrogen Absorption Reaction for Pd Nanoparticles	D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki
2011/7/18-19	ポスター発表 Gordon Research Conference 2011 “Hydrogen-Metal Systems”	Electronic states of amide hydrides	N. Kamakura, Y. Takeda, T. Okane, S.-i. Fujimori, Y. Saitoh, H. Yamagami, H. Miyaoka, M. Tsubota,

			T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, T. Kinoshita
2011/7/20-21	ポスター発表 Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems	Formation of NaCl-type mono-deuteride in La-D system at high pressure	A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa , T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/8/29-30	ポスター発表 6th Symposium on Hydrogen for Young Scientists	Phase relationship and equation of state of TiH <sub>2</sub> at high pressures and high temperatures	遠藤成輝, 齋藤 寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木 勝敏
2011/8/22	口頭発表 第9回水素量子アトムク ス研究会	希土類金属水素化物の高圧 下における格子間水素の移 動と1水素化物の形成	町田晃彦, 本田 充紀, 服部高典, 佐野亜沙美, 綿 貫徹, 片山芳則, 青木勝敏, 小松 一生, 有馬寛, 大 下英敏, 大友季 哉, D. Y. Kim
2011/8/23-24	ポスター発表 XXII Congress and General Assembly of the International Union of	Neutron diffraction study on the pressure-induced cubic-tetragonal structural distortion in LaD <sub>2</sub> using total	M. Honda, T. Hattori, A. Machida, A.

	Crystallography (IUCr2011)	scattering spectrometer NOVA	Sano-Furukawa, Y. Katayama, K.Aoki, H. Arima, K. Komatsu, H. Ohshita, T. Otomo
2011/8/24	口頭発表 XXII Congress and General Assembly of the IUCr (IUCr 2011) (Madrid, Spain)	Structural, magnetic and electrical properties of iron-hydride	N. Hirao, Y. Ohishi, T. Matsuoka, T. Mitsui, K. Takemura, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2011/8/27-28	ポスター発表 XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography	Structure of liquid transition metal hydrogen alloys under high pressure	Y. Katayama, H. Saitoh, K. Aoki
2011/8/30	口頭発表 The 49th Meeting of the European High Pressure Research Group (EHPRG-49)	Phase Separation with Inter-Site Deuteron Transfer in LaD <sub>2</sub>	K. Aoki, A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano, T. Watanuki, Y. Katayama, K. Komatsu, H. Arima, T. Otomo, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/8/30	口頭発表 第72回応用物理学会学術 講演会	原子状酸素照射時における Si 添加高水素 DLC 膜からの 揮発性反応生成物脱離	田川雅人, 横田 久美子, 岸田和 博, 古山雄一, 戸

			出真由美, 吉越章隆, 寺岡有殿, T. K. Minton
2011/9/8	口頭発表 日本セラミックス協会 第24回秋季シンポジウム	放射光 X 線回折によるアルミニウム水素化反応のその場観察	齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/9/23	ポスター発表 日本物理学会 2011 年秋季大会	触媒及び水素吸蔵反応中の Pd 微粒子動的構造	松村大樹, 岡島由佳, 西畑保雄, 水木純一郎
2011/9/23	口頭発表 日本物理学会 2011 年秋季大会	液体遷移金属水素合金の構造 II	片山芳則, 齋藤寛之, 青木勝敏
2011/9/23	口頭発表 日本物理学会 2011 年秋季大会	超高圧力下 RFe <sub>2</sub> 合金の高密度水素吸収と逐次磁気転移	三井隆也, 増田亮, 平尾直久, 松岡岳洋
2011/9/26	口頭発表 31st International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME2011)	Energy Domain Synchrotron Radiation <sup>57</sup> Fe-Mossbauer Spectroscopy using Nuclear Bragg Monochromator and its Applications	T.Mitsui, R. Masuda, N. Hirao, K. Mibu, M. Seto
2011/9/26	口頭発表 31st International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME2011)	An in-situ Mossbauer study using synchrotron radiation	R. Masuda, T. Mitsui, K. Itoh, K. Sakaki, H. Enoki, Y. Nakamura, M. Seto
2011/9/25	ポスター発表 AIRAPT-23; International Conf. of High Pressure Sci. and Technol. (Mumbai, India)	High Pressure Raman and Visible Absorption Study on Rare-Earth Trihydrides with FCC Structure	T. Kume, T. Nakamoto, N. Shimura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura



2011/9/27	口頭発表（招待講演） International Conferences on High Pressure Science and Technology ( AIRAPT-23)	X-ray and Neutron Diffraction Studies of Pressure-induced Phase Separation of LaD <sub>2</sub>	A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa , T. Watanuki, Y. Katayama, K. Aoki, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, T. Otomo, M. Tsubota, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/10/4	ポスター発表 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures	Simultaneous measurements of D <sub>2</sub> thermal desorption and surface photoemission on oxidized V(001) surface	Y. Teraoka, M. Tode, J. Harries, A. Yoshigoe
2011/10/24	口頭発表 Low Carbon Earth Summit 2011 (LCES-2011)	Hydrogenation of Aluminum at High Pressures and Temperatures	齋藤 寛之, 町田 晃彦, 片山 芳則, 青木 勝敏
2011/11/1	ポスター発表 SPring-8 コンファレンス 2011	放射光メスbauer分光に よる水素関連材料研究	三井 隆也, 瀬 戸 誠
2011/11/7	ポスター発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回) 大会	重水素化 V(001)酸化表面の 熱変性と D <sub>2</sub> 昇温脱離温度と の相関	戸出真由美, J. R. Harries, 寺岡有 殿, 吉越章隆
2011/11/8	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	アルミニウム金属中への水 素の固溶	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	放射光その場 X 線回折測定 による TiH <sub>2</sub> の高温高压状態 図の決定	遠藤成輝, 齋藤 寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木

			勝敏
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	LaNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> 合金の水素吸蔵反 応過程における時分割 X 線 回折測定	樋口健介, 町田 晃彦, 片山芳則, 榊浩司 Hyunjeong Kim, 中村優美子
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	アルカリ金属アミド・アルカ リ土類金属アミドの電子状 態	鎌倉望, 竹田幸 治, 山上浩志, 宮 岡裕樹, 坪田雅 己, 市川貴之, 小 島由継, 室隆桂 之, 木下豊彦
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期 (第 149 回)大会	Searching for the Structural Origin of the Excellent/poor Cyclic Properties of V-based bcc Alloys	Kim Hyunjeong, 榊 浩司, 中村 優美子, 中村 仁, 秋葉悦男, 町田晃彦, 綿貫 徹, 青木正和, 則竹達夫, T. Proffen
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会	高圧下におけるランタン 2 水 素化物の構造相転移	本田充紀, 町田 晃彦, 服部高典, 佐野亜沙美, 綿 貫徹, 片山芳則, 青木勝敏, 有馬 寛, 小松一 生, 大下英敏, 大 友季哉, 藤久裕 司
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会	高圧力下における LaD <sub>2</sub> の相 分離と 1 重水素化物の形成	町田晃彦, 本田 充紀, 服部高典, 佐野亜沙美, 綿 貫徹, 片山芳則, 青木勝敏, 有馬 寛, 小松一生, 大 下英敏, 大友季 哉, D. Y. Kim

2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会, 沖縄	立方晶系希土類三水素化物 の高圧ラマン散乱及び紫外 可視吸収分光	中本琢磨, 志村 直哉, 熊崎洋平, 久米徹二, 佐々 木重雄, 清水宏 晏, 青木勝敏, 綿 貫徹, 町田晃彦
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会 (沖 縄)	高水素圧力の印加が誘起す る $\text{EuH}_x$ の結晶構造と価数 の変化	松岡岳洋, 清水 克哉, 藤久裕司, 平尾直久, 大石 泰生, 依田芳卓, 三井隆也, 増田 亮, 町田晃彦, 青 木勝敏, 瀬戸誠
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会 (沖 縄)	鉄水素化物の高圧力下での 結晶構造と物性	大石泰生, 平尾 直久, 松岡岳洋, 清水克哉, 三井 隆也, 町田晃彦, 青木勝敏
2011/11/10	口頭発表 第 52 回高圧討論会	角度分散 X 線回折によるア ルミニウム水素化反応のそ の場観察	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2011/11/10	口頭発表 第 52 回高圧討論会	$\text{TiH}_2$ の高温高圧相関係	遠藤成輝, 齋藤 寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木 勝敏
2011/11/11	口頭発表 第 52 回高圧討論会	液体遷移金属水素合金の構 造 II	片山芳則, 齋藤 寛之, 青木勝敏
2011/11/16	ポスター発表 第 52 回真空に関する連合 講演会	V(001)表面酸化膜の熱変性過 程の光電子分光観察と重水 素脱離の同時測定	戸出真由美, J. R. Harries, 寺岡有 殿, 吉越章隆
2011/11/23	口頭発表 1st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS)	Pressure-Induced Phase Separation with Intersite Hydrogen Transfer in Rare-earth Metal Hydrides	K. Aoki, A. Machida, M. Honda, T. Hattori, A. Sano-Furukawa , T. Watanuki,

			Y. Katayama, K. Komatsu, H. Arima, H. Ohshita, T. Otomo, M. Tsubota, K. Doi, T. Ichikawa, Y. Kojima, D.Y. Kim
2011/12/14	ポスター発表 6th International Symposium on Surface Science -Towards Nano-, Bio-, and Green Innovation -	A chemical-state specific study of the composition of the natural oxide layer of $V_{25}Cr_{40}Ti_{35}$	J. R. Harries, Y. Teraoka, M. Tode, A. Yoshigoe
2011/12/15	ポスター発表 第31回表面科学学術講演 会	A chemical-state specific study of the composition of the natural oxide layer of $V_{25}Cr_{40}Ti_{35}$	J. Harries, 寺岡 有殿, 戸出真由 美, 吉越章隆
2012/1 (発表 予定)	口頭発表 地球惑星科学研究会・高 圧物質科学研究会 合同 研究会合	アルミニウム水素化反応の 放射光その場観察	齋藤寛之, 町田 晃彦, 片山芳則, 青木勝敏
2012/1/8 (発 表予定)	口頭発表 第25回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シン ポジウム	アルミニウム水素化物の軟 X 線発光・吸収分光-金属と水素 の結合様式の実験的解明	竹田幸治
2012/1/8 (発 表予定)	口頭発表 第25回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シン ポジウム	ナノ金属粒子の時分割 XAFS-水素化反応の律速要因 の解析	松村大樹
2012/1/8 (発 表予定)	口頭発表 第25回日本放射光学会年 会・放射光科学合同シン ポジウム	金属単結晶の表面 X 線回折- 水素吸収のチャンネル形成 の推測	高橋正光
2012/1/9 (発 表)	ポスター発表	多素子 SSD を用いたエネル	片山芳則, 齋藤

表予定)	第25回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム	ギー分散型 X 線回折測定 II	寛之, 金子洋
------	-----------------------------	------------------	---------

(材料物性 G:兵庫県立大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/6/14	ポスター発表 International Space Conference on Protection of Materials and Structures from Space Environment	Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen beam exposures	K. Yokota, M. Tagawa, K. Matsumoto, Y. Furuyama, A. Kitamura, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka

(材料物性 G:神戸大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/6/14	ポスター発表 International Space Conference on Protection of Materials and Structures from Space Environment	Hydrogen removal from hydrogenated diamond-like carbon films by photon and energetic atomic oxygen beam exposures	K. Yokota, M. Tagawa, K. Matsumoto, Y. Furuyama, A. Kitamura, K. Kanda, M. Tode, A. Yoshigoe, Y. Teraoka
2011/8/30	口頭発表 第72回応用物理学会 学術講演会	原子状酸素照射時における Si 添加高水素 DLC 膜からの揮発性反応生成物脱離	田川雅人, 横田久美子, 岸田和博, 古山雄一, 戸出真由美, 吉越章隆, 寺岡有殿, T. K. Minton

(材料物性 G:大阪大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/8/24	口頭発表	Structural, magnetic and electrical	N. Hirao,

	XXII Congress and General Assembly of the IUCr (IUCr 2011) (Madrid, Spain)	properties of iron-hydride	Y. Ohishi, T. Matsuoka, T. Mitsui, K. Takemura, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2011/9/21	口頭発表 日本物理学会 2011 年 秋季大会	In pursuit of pressure-induced metallic and superconductive phase in YH <sub>3</sub>	Zhenhua Chi, Huyen Nguyen, Takahiro Matsuoka, Tomoko Kagayama, Katsuya Shimizu
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会	Cryogenic implementation of charging diamond anvil cell with H <sub>2</sub> and D <sub>2</sub>	Zhenhua Chi, Huyen Nguyen, Takahiro Matsuoka, Tomoko Kagayama, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi, Katsuya Shimizu

(材料物性 G: 高輝度光科学研究センター)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/8/24	口頭発表 XXII Congress and General Assembly of the IUCr (IUCr 2011) (Madrid, Spain)	Structural, magnetic and electrical properties of iron-hydride	N. Hirao, Y. Ohishi, T. Matsuoka, T. Mitsui, K. Takemura, K. Shimizu, A. Machida, K. Aoki
2011/9/23	口頭発表 日本物理学会 2011 年秋季大会	超高圧力下 RFe <sub>2</sub> 合金の高密度水素吸収と逐次磁気転移	三井隆也, 増田亮, 平尾直久, 松岡岳洋

2011/9/26	口頭発表 31st International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME2011)	Energy Domain Synchrotron Radiation $^{57}\text{Fe}$ -Mossbauer Spectroscopy using Nuclear Bragg Monochromator and its Applications	T.Mitsui, R. Masuda, N. Hirao, K. Mibu, M. Seto
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会 (沖縄)	高水素圧力の印加が誘起する $\text{EuHx}$ の結晶構造と価数の変化	松岡岳洋, 清水 克哉, 藤久裕司, 平尾直久, 大石 泰生, 依田芳卓, 三井隆也, 増田 亮, 町田晃彦, 青 木勝敏, 瀬戸誠
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会 (沖縄)	鉄水素化物の高圧力下での結晶 構造と物性	大石泰生, 平尾 直久, 松岡岳洋, 清水克哉, 三井 隆也, 町田晃彦, 青木勝敏
2011/11/9	口頭発表 第 52 回高圧討論会	Cryogenic implementation of charging diamond anvil cell with $\text{H}_2$ and $\text{D}_2$	Zhenhua Chi, Huyen Nguyen, Takahiro Matsuoka, Tomoko Kagayama, Naohisa Hirao, Yasuo Ohishi, Katsuya Shimizu
2012/1/8 (発 表予定)	口頭発表 第 25 回日本放射光学 会年会・放射光科学合 同シンポジウム	鉄水素化物のメスバウワー分光- 金属格子の膨張による強磁性の 復活	平尾直久

(材料物性 G: 広島大学理学研究科)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2010/9/25-30	ポスター発表 AIRAPT-23; International Conf. of	Magnetic states of Fe, Co, Ni hydrides probed by X-ray Magnetic Circular Dichroism (XMCD)	N. Ishimatsu, T. Shichijo, Y. Matsushima,

	High Pressure Sci. and Technol. (Mumbai, India)		H. Maruyama, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Matsuoka, K. Takemura
2012/1/8 (発表予定)	口頭発表 第25回日本放射光学 会年会・放射光科学合 同シンポジウム	金属水素化物の X 線磁気円二色性(XMCD)-電子状態から磁性の起源を解明する	石松直樹

(材料物性 G: 岐阜大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/9/25	ポスター発表 AIRAPT-23; International Conf. of High Pressure Sci. and Technol. (Mumbai, India)	High Pressure Raman and Visible Absorption Study on Rare-Earth Trihydrides with FCC Structure	T. Kume,, T. Nakamoto, N. Shimura, S. Sasaki, H. Shimizu, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, K. Takemura
2011/11/9	口頭発表 第52回高圧討論会, 沖縄	立方晶系希土類三水素化物の高圧ラマン散乱及び紫外可視吸収分光	中本琢磨, 志村直哉, 熊崎洋平, 久米徹二, 佐々木重雄, 清水宏晏, 青木勝敏, 綿貫徹, 町田晃彦

(材料物性 G: 東北大学 大学院工学研究科(前川研))

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/6/7	招待講演 18 <sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (Warsaw)	Lithium ion conduction in cation substituted LiBH <sub>4</sub> -LiI composite electrolyte	H. Maekawa
2011/11/7	口頭発表 日本金属学会 2011年 秋期(第149回)大会	岩塩型構造を有する LiBH <sub>4</sub> のリチウムイオン伝導特性	高村仁, 黒沼洋太, 尾元彰, 折茂慎一, 前川 英己



2011/11/7	ポスター発表 日本金属学会 2011 年 秋期 (第 149 回) 大会	蛍石型構造を有する Ca-Zr 系 水素化物の単相化とラマン 分光解析	畑山東, 前川英己, 高村仁
2011/11/7	口頭発表 日本金属学会 2011 年 秋期 (第 149 回) 大会	LiBH <sub>4</sub> -LiI-RbI 系固体電解質 のリチウムイオン伝導とそ の機構	熊谷直樹, 菅野公 貴, 宮崎怜雄奈高 村仁, 前川英己, 松 尾元彰, 折茂慎一
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年 秋期 (第 149 回) 大会	Study of hydrogenation/dehydrogenation kinetics of ZrCr <sub>2</sub> by in-situ NMR	Jamil Ahmad, 前川英 己, 高村仁

(材料物性 G: 東北大学 大学院工学研究科(亀川研))

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/4/26	ポスター発表 2011 MRS Spring Meeting	Crystal Structure and Hydrogen Storage Properties of novel Mg-Zr-(Li, Na, K) Hydrides Prepared by Gigapascal Hydrogen Pressure Method	N.Takeichi, K. Shida, N. Kuriyama, T. Saka
2011/11/7	ポスター発表 日本金属学会 2011 年 秋期大会	超高压下で合成された Mg-Zr 系水素化物の結晶構造と水 素貯蔵特性	堀川高志, 竹市信彦, 志田賢二, 北村直之, 清林哲, 栗山信宏, 境哲男
2011/11/7	ポスター発表 日本金属学会 2011 年 秋期大会	超高压下で合成した Mg-Zr-K 水素化物の結晶構造と水素 貯蔵特性	竹市信彦, 堀川高志, 志田賢二, 北村直之, 清林哲, 栗山信宏, 境哲男
2011/11/8	口頭発表 日本金属学会 2011 年 秋期大会 (沖縄)	水素の有効機能と新規水素 化物(Mg・Li 系)・新規物質 の超高压合成	岡田益男
2011/11/8	ポスター発表 日本金属学会 2011 年 秋期大会 (沖縄)	超高压法による Sn-TM 系新 規化合物の合成(TM=3d 遷 移金属)	柴田章兵, 栗岩貴寛, 亀川厚則, 岡田益男
2011/11/9	口頭発表 日本金属学会 2011 年 秋期大会 (沖縄)	超高压法による新規金属間 化合物 Mg <sub>1.1</sub> Pd <sub>0.9</sub> の合成	川上真世, 高荷直樹, 栗岩貴寛, 亀川厚則, 岡田益男

(計算科学G：産業技術総合研究所)

発表年月日	大会名等	タイトル	発表者
2011.4.26	MRS 2011 spring meeting (San Francisco) ポスター発表	Theoretical Study of Hydrogen Adsorption and Diffusion on Palladium Icosahedral Clusters	Phung T.V. Bac, H. Ogawa
2011.4.26	MRS 2011 spring meeting (San Francisco) ポスター発表	Classical MD simulation of hydrogen absorption in f.c.c. and b.c.c. nanoparticles	H. Ogawa, Phung T.V. Bac
2011.4.26	MRS 2011 spring meeting (San Francisco) ポスター発表	A molecular dynamics study of hydrogen diffusion in aluminum dislocations	K. Nishimura
2011.5.13	第 14 回理論化学討論会 ポスター発表	経路積分法を用いた炭素系水素貯蔵材料の研究	鈴木机倫 立川仁典 小川浩 西原洋知 京谷隆 長嶋雲兵
2011.7.19	Gordon research conference: Hydrogen-metal systems (Easton, MA, USA) ポスター発表	Theoretical Study of Hydrogen Chemisorption on Curved Surfaces in Zeolite-Templated Carbon (ZTC)	H. Ogawa, M. Kayanuma, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Nishihara, T. Kyotani
2011.7.22	World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC) 2011 ポスター発表	Temperature dependence of the hydrogen adsorption sites on Zeolite-templated Carbon	K. Suzuki, M. Tachikawa, H. Ogawa, H. Nishihara, T. Kyotani, U. Nagashima
2011.9.21	第 5 回分子科学討論会 (札幌) ポスター発表	経路積分法を用いた炭素系水素貯蔵材料の研究	鈴木机倫 立川仁典 小川浩 西原洋知 京谷隆 長嶋雲兵
2011.10.8	日本機械学会第 24 回計算力学講演会 (岡山) ポスター発表	アルミニウム中の水素拡散に関する分子動力学シミュレーション	西村憲治

2011.11.9	日本金属学会 2011 年秋期 大会（沖縄） 口頭発表	V-Mo 系 bct 合金中の水素の吸 蔵サイト依存性に関する理論 計算	小川 浩 Phung T.V.Bac
-----------	-----------------------------------	--	-----------------------

（計算科学 G：東北大学金属材料研究所）

発表年月日	大会名等	タイトル	発表者
平成 23 年 4 月 1 日	ナノ学会会報	大規模シミュレーション計 算による材料科学	佐原亮二、水関博志、 川添良幸
平成 23 年 6 月 13 日	TechConnect World 2011 (Clean Technology) Conference & Expo 2011	Theoretical Modeling of Phase Diagram of Clathrate Hydrates toward Hydrogen Storage Applications	R. V. Belosludov, H. Mizuseki, O. S. Subbotin, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 23 年 7 月 17 日	The 7th International Conference on Gas Hydrates	Structural Transformations sI-sII Hydrogen-Methane and Hydrogen-Ethane Clathrate Hydrates	O. S. Subbotin, R. K. Zhdanov, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 23 年 7 月 17 日	The 7th International Conference on Gas Hydrates	Theoretical Aspects of Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates: Lattice Dynamics and First-principles Calculations	R. V. Belosludov, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, O. S. Subbotin, and V. R. Belosludov
平成 23 年 11 月 1 日	Handbook on Fullerene, Synthesis, Properties and Applications	Functionalized Nanofullerenes for Hydrogen Storage: A Theoretical Perspective	N. S. Venkataramanan, A. Suvitha, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 23 年 4 月 21 日	日本学術振興会合金 状態図第 172 委員会 第 21 回委員会研究会 （口頭発表）	全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発とその応用	佐原亮二、水関博志、 Marcel Sluiter, 大野かお る、川添良幸
平成 23 年 4 月 28 日	MRS Spring 2011 （口頭発表）	First-Principles Calculations on Hydrogen Storage Capacity	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, and Y. Kawazoe
平成 23 年 6 月 2 日	ナノ学会第 9 回大会 （口頭発表）	第一原理計算によるアルカリ 金属をドーピングした新規水素貯 蔵材料の評価	水関博志、N. S. Venkataramanan、陳 剛、 佐原亮二、川添良幸
平成 23 年 6 月 14 日	TechConnect World 2011 (Clean	Theoretical Modeling of Phase Diagram of Clathrate Hydrates	R. V. Belosludov, H. Mizuseki, O. S. Subbotin,

	Technology) Conference & Expo 2011 (口頭発表)	toward Hydrogen Storage Applications	V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe
平成 23 年 9 月 7 日	The 6th Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-6) (招待講演 )	First Principles Investigation on Potential Hydrogen Storage Materials	H. Mizuseki and Y. Kawazoe
平成 23 年 9 月 9 日	The 6th Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-6) (口頭発表 )	Theoretical Study of Hydrogen Storage Materials using All-electron Mixed-basis Program TOMBO	R. Sahara, H. Mizuseki, M. H. F. Sluiter, K. Ohno, and Y. Kawazoe
平成 23 年 11 月 8 日	日本金属学会 2011 年秋期大会 (口頭発表)	新規水素貯蔵材料のシミュレ ーション探索研究	水関博志、N. S. Venkataramanan、R. V. Belosludov、佐原亮二、 陳剛、M. Khazaei、川添 良幸
平成 23 年 4 月 26 日	MRS Spring 2011 (ポス ター発表)	Novel Hydrogen Storage Materials: An Atomic Scale Computational Approach	H. Mizuseki, N. S. Venkataramanan, R. Sahara, G. Chen, M. Khazaei, and Y. Kawazoe
平成 23 年 4 月 26 日	MRS Spring 2011 (ポス ター発表)	Theoretical Study of Hydrogen Storage Materials Using All-electron Mixed-basis Program TOMBO	R. Sahara, H. Mizuseki, M. H. F. Sluiter, K. Ohno and Y. Kawazoe
平成 23 年 6 月 2 日	ナノ学会第 9 回大会 (ポスター発表)	全電子混合基底法プログラム TOMBO の開発と水素貯蔵材 料への応用	佐原亮二、水関博志、 Marcel Sluiter、大野かお る、川添良幸
平成 23 年 7 月 18 日	The 7th International Conference on Gas Hydrates (ポスター発 表)	Structural Transformations sI-sII Hydrogen-Methane and Hydrogen-Ethane Clathrate Hydrates	O. S. Subbotin, R. K. Zhdanov, V. R. Belosludov, R. V. Belosludov, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe
平成 23 年 7	The 7th International	Theoretical Aspects of	R. V. Belosludov, H.

月 18 日	Conference on Gas Hydrates (ポスター発表)	Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates: Lattice Dynamics and First-principles Calculations	Mizuseki, Y. Kawazoe, O. S. Subbotin, and V. R. Belosludov
--------	-------------------------------------	--	--

(計算科学G : 広島大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/04/26	Materials Research Society Spring Meeting San-Francisco (USA) ポスター発表	First-Principles Study of Cobalt Hydrides	Y. Matsuura, T. Shishidou, T. Oguchi
2011/04/26	Materials Research Society Spring Meeting San-Francisco (USA) ポスター発表	<i>ab initio</i> Calculations on MH+NH <sub>3</sub> Hydrogen Storage System	A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, T. Ichikawa, Y. Kojima
2011/04/28	Materials Research Society Spring Meeting San-Francisco (USA) 口頭発表	First-Principles Study of Nickel Hydrides	T. Shishidou, Y. Matsuura, T. Oguchi
2011/05/23-26	1 <sup>st</sup> Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (AHSM 2011), May 23-26, 2011, Thousand-island Lake, Hangzhou (China) ポスター発表	H <sub>2</sub> desorption from MH+NH <sub>3</sub> system: <i>ab initio</i> calculation	A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, T. Ichikawa, Y. Kojima
2011/08/29	第 5 回水素若手研究会 ソウル市 (韓国) ポスター発表	<i>ab initio</i> Simulation on Li-N-H system with catalyst	A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, T. Ichikawa, Y. Kojima
2011/09/21	日本物理学会 2011 年秋季大会 (富山) 口頭発表	第一原理計算によるアルカリ金属水素化物・アンモニア系からの水素放出と電子状態	山根阿樹、下條冬樹、星野公三、市川貴之、小島由継
2011/11/09	日本金属学会 2011 年秋期大会 (沖縄) 口頭発表	第一原理計算による LiH・NH <sub>3</sub> 系への触媒の影響	山根阿樹、下條冬樹、星野公三、市川貴之、小島由継
2011/12/05	第 25 回 分子シミュレーション討論会 (東京) 口頭発表	第一原理分子動力学法による Li-N-H 水素貯蔵系に対する TiCl <sub>3</sub> の触媒作用の研究	山根阿樹、下條冬樹、星野公三、市川貴之、小島由継
2012/01/30	Workshop on Physics in Materials Osaka 口頭発表	First-Principles Study of Nickel Hydrides	T. Shishidou, Y. Matsuura, T. Oguchi

2012/01/30	Workshop on Physics in Materials Osaka 口頭発表	<i>ab initio</i> study on Li-N-H hydrogen storage system	A. Yamane, F. Shimojo, K. Hoshino, T. Ichikawa, Y. Kojima
2012/01/30	Workshop on Physics in Materials Osaka 口頭発表	First-principles study on Ti compounds used as catalysts in lithium amide/imide reactions	T. Tsumuraya, T. Shishidou, T. Oguchi

(計算科学 G : 東北大学多元物質科学研究所)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/7/26	Carbon2011 ポスター発表	Study of H <sub>2</sub> Spillover Phenomenon on Pt-loaded Porous Carbons	S. Ittisanronnachai H. Nishihara M. Ito M. Uchiyama T. Kyotani
2011/7/28	Carbon2011 講演	Reversible Size Control of Carbon Nanopores by Mechanical Force	H. Nishihara K. Yamamoto M. Ito M. Uchiyama H. Tanaka A. Maki M. Miyahara T. Kyotani
2011/11/29	第38回 炭素材料学会 年会 講演	ゼオライト鑄型炭素の細孔径可逆制御に伴う分子吸着量の変化	山本健太郎、西原洋知、S. Ittisanronnachai、伊藤仁、内山誠、京谷隆
2011/11/30	第38回 炭素材料学会 年会 講演	白金錯体担持炭素の水素吸蔵特性	糸井弘行、西原洋知、石井孝文、S. Ittisanronnachai、伊藤仁、松村大樹、京谷隆
2011/11/30	第38回 炭素材料学会 年会 講演	白金担持ゼオライト鑄型炭素の高圧水素吸蔵特性	伊藤仁、内山誠、糸井弘行、S. Ittisanronnachai、西原洋知、京谷隆

(計算科学 G : 大阪大学)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/05/25	1 <sup>st</sup> Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials Hangzhou (China) 口頭発表	Ammonia-Borane and Amidoborides for Hydrogen Storage: A First-Principles Study	H. B. Huang, T. Tsumuraya, T. Shishidou, T. Oguchi
2011/11/29	Materials Research Society	Ammonia Borane and	H. B. Huang,

	Fall Meeting Boston (USA) ポスター発表	Amidoboranes for Hydrogen-Storage Materials: A Dispersion Corrected Density-Functional Theory Approach	K. Yamauchi, I. Hamada, T. Oguchi
2012/01/31	Workshop on Physics in Materials Osaka 口頭発表	A First Principles Study of Ammonia Borane and Amidoboranes	H. B. Huang, K. Yamauchi, I. Hamada, T. Oguchi

(中性子 G : 高エネルギー加速器研究機構)

発表日	大会名等	タイトル	発表者
2011/7/17-7/21	口頭発表 5th EUROPEAN CONFERENCE ON NEUTRON SCATTERING	Neutron Total Scattering Instrument (NOVA) for Structural Studies of Hydrogen Storage Materials	大友季哉
2011/7/21	ポスター発表 Gordon Research Conference	Structure Analysis of Aluminum Hydride by High Intensity Neutron Total Diffractometer (NOVA)	池田一貴、大友季哉、 大下英敏、金子直勝、 坪田雅己、瀬谷智洋、 鈴谷賢太郎、武藤俊介、 千星聡、折茂慎一
2011/7/28	口頭発表 先端エレクトロニクス DAQ セミナー	データ収集システムの 実際	大下英敏
2011/8/2	口頭発表 Thermec'2011 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials	Synthesis, properties and applications of aluminum hydride	池田一貴、武藤俊介、 大友季哉、折茂慎一
2011/8/22	口頭発表 第9回水素量子ア トミクス研究会	高強度中性子全散乱装 置 (NOVA) によるアル ミニウム水素化物の構 造 解析と水素放出特性	池田一貴、大友季哉、 武藤俊介、折茂慎一
2011/10/4	ポスター発表 NEDO 成果報告シ ンポジウム	中性子実験装置による 水素貯蔵材料に関する 共通基盤研究	
2011/10/22	口頭発表 日本物理学会	中性子散乱法の革新と 水素が創る構造とダイ ナミクスの研究	大友季哉
2011/10/12~10/14	ポスター発表 Analysis of Diffraction Data in Real Space,	Current status of high intensity neutron total diffractometer at J-PARC	大下英敏、大友季哉、 池田一貴、金子直勝、 坪田雅己、瀬谷智洋、 鈴谷賢太郎

	Grenoble 2011 (Add2011)		
2011/10/23	ポスター発表 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (IEEE NSS & MIC 2011)	Stability of a Neutron Beam Monitor for NOVA at J-PARC	大下英敏、庄子正剛、 大友季哉、池田一貴、 内田智久、宇野彰二、金 子直勝、小池貴久、鈴 谷賢太郎、瀬谷智洋、 坪田雅己
2011/10/24 (会期: 2011/10/19~10/26)	口頭発表 Low Carbon Earth Summit-2011 (LCES-2011)	Thermodynamics and Structural Study by Neutron for LiAl(ND <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	坪田雅己、小野泰輔、 山中俊幸、下田景士、 市川貴之、小島由継、 大友季哉、大下英敏、 池田一貴、金子直勝、 瀬谷智洋、鈴谷賢太郎
2011/11/7	口頭発表 日本金属学会 2011 年秋期講演大会	高強度中性子全散乱装 置 NOVA による水素貯 蔵材料の構造研究	池田一貴、大友季哉、 大下英敏、金子直勝、 坪田雅己、瀬谷智洋、 鈴谷賢太郎、折茂慎一
2011/11/23	ポスター発表 1-st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS)	Current Status of High Intensity Diffractometer (NOVA) at MLF, J-PARC	大友季哉、大下英敏、 池田一貴、金子直勝、 鈴谷賢太郎、 瀬谷智洋、坪田雅己
2011/11/23	ポスター発表 1-st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS)	Structure Analysis of Aluminum Hydride by High Intensity Neutron Total Diffractometer (NOVA)	池田一貴、大友季哉、 大下英敏、金子直勝、 坪田雅己、瀬谷智洋、 鈴谷賢太郎、武藤俊介、 千星聡、折茂慎一
2011/11/23	ポスター発表 1-st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS)	Data analysis for High Intensity Total Diffractometer at J-PARC	大下英敏、大友季哉、 池田一貴、金子直勝、 鈴谷賢太郎、 瀬谷智洋、坪田雅己
2011/11/21-11/23	ブース展示 1-st Asia-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS)	Advanced Fundamental Research on Hydrogen Storage Materials	
2012/1/20	口頭発表 (予定) 第3回 MLF シンポ ジウム	高強度全散乱装置 (NOVA) による水素貯 蔵材料の構造	池田一貴、大友季哉、 大下英敏、金子直勝、 坪田雅己、瀬谷智洋、 鈴谷賢太郎、折茂慎一
2012/1/19~1/20	ポスター発表 (予 定) 第3回 MLF シンポ ジウム	J-PARC 高強度中性子全 散乱装置 (NOVA)におけ るデータ解析	大下英敏、大友季哉、池 田一貴、金子直勝、鈴 谷賢太郎、瀬谷智洋、 坪田雅己
2012/1/19~1/20	ポスター発表 (予	高強度全散乱装置	坪田雅己、大友季哉、



	定) 第3回 MLF シンポ ジウム	NOVA を用いたリチウ ムアルミアミドの構造 解析	大下英敏、金子直勝、 池田一貴、瀬谷智洋、 鈴谷賢太郎、小野泰輔、 市川貴之、小島由継
--	--------------------------	----------------------------------	--

プレスリリース【全6件】 平成20年度【3件】

タイトル	関連委託先	報道メディア等
「環境セル型電子顕微鏡による水素貯蔵反応の動的観察の成功」	広島大学 先進機能物質研究センター、北海道大学	中国新聞・科学新聞・室蘭民報 NHK 札幌総合 TV (2008年6月12日 18:40・20:55) オンライン記事： 東京新聞・中国新聞・西日本新聞・神戸新聞・四国新聞・共同通信・京都新聞・さきがけ 中国放送 RCCプロジェクトEタウン Eタウンサイト (2009年1月31日 17:00~17:30・2009年2月1日 4:45~5:15)「水素社会は今？廃棄したパン生地からも水素！広島での動きを徹底検証！！」
「クリーンな水素エネルギー社会実現へ向けた材料開発へ指針 -水素とアルミニウムの直接反応によるアルミニウム水素化物の合成に成功-」	日本原子力研究開発機構	日経産業新聞、化学工業日報、電気新聞 (2008年10月21日) 日刊工業新聞 (2008年10月24日) 化学新聞 (2008年10月31日) 燃料電池新聞 (2008年11月15日)
世界初、室温でリチウム高速イオン伝導を示す水素化物の開発に成功	東北大学 大学院工学研究科	日経 NET (オンライン版、2009年1月23日) 日刊工業新聞 (2009年1月27日) 科学新聞 (2009年2月6日)

平成21年度【1件】

タイトル	関連委託先	報道メディア等
中性子全散乱装置(NOVA)完成披露式典	高エネルギー加速器研究機構	6/2 18:10~ニュースワイド茨城、 6/12 7:45~ 首都圏ニュース 日刊工業新聞、産経新聞、茨城新聞 (各紙の6/3朝刊)

平成23年度【2件】

タイトル	関連委託先	報道メディア等

<p>希土類金属水素化物の結晶構造の一般則を確立 - 水素吸蔵材料の設計指針に重要な知見を提供</p>	<p>高輝度光科学研究センター、日本原子力研究開発機構、大阪大学</p>	<p>日刊工業新聞、日経 NET (オンライン版) (2011 年 7 月)</p>
<p>「水素を大量に貯蔵したアルミニウムの結合様式を放射光で解明 -アルミニウム水素化物の水素貯蔵性能を改良するための指針を提供-</p>	<p>日本原子力研究開発機構</p>	<p>電気新聞 (2011 年 10 月 21 日)、化学工業日報 (2011 年 10 月 24 日)、日刊工業新聞</p>

受賞等【全28件】 平成19年度【1件】

受賞者	賞等の名称	受賞日
木村 通 磯部 繁人 日野 聡 市川 貴之 小島 由継	MH 利用開発研究会 平成19年度シンポジウム (2007) 「優秀ポスター賞」 研究題目:「触媒添加したマグネシウムの水素吸蔵反応速度」	2008/2/14

平成20年度【6件】

受賞者	賞等の名称	受賞日
秋葉 悦男	The Herbert C. Brown Award for Innovations in Hydrogen Research, Purdue University, April 2008.	2008/4/24
山本 ひかる 日野 聡 丹下 恭一 宮岡 裕樹 坪田 雅己 市川 貴之 小島 由継	MH 利用開発研究会 平成20年度シンポジウム (2008) 「優秀ポスター賞」 研究題目:「カリウムを用いた新規水素貯蔵システムの研究」	2009/2/16
宮崎怜雄奈 唐橋大樹 熊谷直己 野田泰斗 安東真理子 高村仁 松尾元彰 折茂慎一 前川英己	Best Poster Award The 17 <sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics, Toronto, Canada	2008/6/30
前川英己	(財)科学計測振興会 「科学計測振興会賞」 「NMR(核磁気共鳴)装置の開発と実用材料への応用研究」	2008/12/11
前川英己	(社)日本金属学会 功績賞 「材料化学部門」	2009/3/25
佐原 亮二	Best Poster Presenter Award, Second Working Group Meeting on Hydrogen Storage Materials of ACCMS	2008/11/6

平成21年度【7件】

受賞者	賞等の名称	受賞日
山本ひかる	日本金属学会 2009秋期大会 「優秀ポスター賞」	2009/9/15-17

日野聡 宮岡裕樹 坪田雅己 市川貴之 小島由継	研究題目：「アルカリ金属水素化物-アンモニア系水素吸蔵/放出特性」	
小野泰輔 坪田雅己 下田景士 市川貴之 小島由継 小島健一	日本金属学会 2009秋期大会「優秀ポスター賞」 研究題目：「 $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$ ( $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}$ ) のガス放出特性及び構造評価」	2009/9/15-17
齋藤 寛之	日本高圧力学会奨励賞	2009/7/29
高村仁	(社)日本金属学会 功績賞「材料化学部門」	2010/3/28
小野寺 秀博	日本鉄鋼協会学術功績賞（合金の組織と特性の予測）	2010/3/28
一関 京子 川添 良幸 五十嵐 伸昭 佐原 亮二	日立 IT ユーザ会 小論文優良賞	2009/5/21
Khazaei Mohammad	ナノ学会第7回大会若手優秀発表賞	2009/5/10

平成22年度【10件】

受賞者	賞等の名称	受賞日
秋葉悦男	IPHE Technical Achievement Award, The International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy (IPHE)	2010/5/17
小野 晃史 礒部 繁人 王 永明 橋本 直幸 大貫 惣明	金属学会 「論文賞」若手部門 研究題目：「電子顕微鏡その場観察による Mg 系水素貯蔵材料の反応メカニズムの検討」	2010/9/25
李 忠賢 礒部 繁人 王 永明 橋本 直幸 大貫 惣明 Yu Zhang 市川 貴之	金属学会北海道支部 「優秀ポスター賞」 研究題目：「水素貯蔵材料 AB-MH( $M=\text{Li}, \text{Na}$ )複合物質の微細構造」	2010/7/29

小島 由継		
森田襟 馬涛 磯部繁人 王永明 橋本直幸 大貫惣明 木村通 市川貴之 小島由継	金属学会北海道支部 「奨励賞」 研究題目：「触媒添加した水素化マグネシウムの反応速度と触媒表面の化学結合状態の関係」	2011/1/28
H. Yao S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki	International Symposium on Advanced Energy Systems and Materials, Busan, KOREA, “Award” “Study on Decomposition Process of Sodium Alanate by Means of Transmission Electron Microscope”	2011/3/5
A. Umeda T. Wakasugi S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki	International Symposium on Advanced Energy Systems and Materials, Busan, KOREA, “Award” “In-situ TEM observation of hydrogenation reaction in Mg catalyzed with Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ”	2011/3/5
宮崎玲雄奈 熊谷直己 菅野公貴 松尾元彰 高村仁 折茂慎一 前川英己	Best Poster Award 12 <sup>th</sup> Asian Conference on Solid State Ionics, Wuhan	2010/5/6
西原 洋知	炭素材料学会 研究奨励賞(2010)「ナノカーボンの合成とエネルギー貯蔵への応用に関する研究」	2010/12/2
小野寺秀博	第 50 回谷川・ハリス賞受賞 「合金の組織と特性に関する研究」	2011/3/25
三沢正勝	平成 22 年度 日本中性子科学会 功績賞 「パルス中性子を用いた液体・非晶体の構造測定技術や解析法の開発と分子性液体の構造研究」	2010/12/9

平成 23 年度 【4 件】

受賞者	賞等の名称	受賞日
-----	-------	-----

T. Zhang S. Isobe Y. Wang N. Hashimoto S. Ohnuki	ASIAN-CORE SUMMER SCHOOL ON HYDROGEN 2011 IN SNU (6th Symposium on Hydrogen for Young Scientists) “TEM investigation of de/hydrogenation reaction in Li-N-H materials”	2011/8/29-30
栗岩貴寛 亀川厚則 岡田益男	文部科学大臣表彰(2011) 平成 23 年度科学技術分野 (研究部門) 表彰業績:「材料における水素利用技術に 関する研究」	2011/4/11
岡田益男	日本金属学会 (2011) 平成 23 年度村上記念賞「水素の 有効機能と新規水素化物・新規物質の超高压合成」	2011/11/9
糸井 弘行	第 6 回多元物質科学研究奨励賞「白金クラスターを 利用した水素吸蔵材料の開発」	2011/12/8

その他【全 30 件】 平成 19 年度【5 件】

タイトル	関連委託先	備考
当該事業を紹介するパンフレットの作成と配布(平成 20 年 2 月)	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環
事業のウェブページの作成・公開	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環 <a href="http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/">http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/</a>
ニュースレターの発行(第 1 号、平成 20 年 3 月)	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環
水素誘起非晶質化のアニメーション作成・公開	物質・材料研究機構	FC-EXPO、プロジェクトホームページにて公開準備中
水素貯蔵シミュレータの作成・公開	物質・材料研究機構	FC-EXPO、プロジェクトホームページにて公開準備中

平成 20 年度【11 件】

タイトル	関連委託先	備考
環境・エネルギー材料研究展でのポスター出展 (平成 20 年 10 月)	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環
当該事業を紹介するパンフレットの増刷 (平成 20 年 10 月)	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環
ニュースレターの発行(第 2 号、平成 20 年 10 月)(第 3 号、平成 21 年 3 月)	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環
当該事業を紹介するリーフレットの作成と配布 (平成 21 年 2 月 於 FC-EXPO)	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環
事業のウェブページの更新	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L 業務の一環 <a href="http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/">http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/</a>
「Synchrotron radiation X-ray investigation on the formation and decomposition of AlH <sub>3</sub> at high pressure and high	日本原子力研究開発機構	Journal of Synchrotron Radiation, Vol. 16, Part 1 (2009)に広告記事(facility information)掲載



temperature」		
水素貯蔵材料の計算機シミュレーション	産業技術総合研究所計算科学研究部門	第5回国際水素・燃料電池展 (FC Expo 2009) , 2009.2.25-27, 東京 イベント展示
ソフトウェア「第一原理計算解析システム」	産業技術総合研究所計算科学研究部門	Linux 版、解析機能追加
ソフトウェア「格子欠陥ビルダー」	産業技術総合研究所計算科学研究部門	Java/Java-3D 版、未公開
水素誘起非晶質化のアニメーション	物質・材料研究機構	FC-EXPO2009 にて公開
高強度中性子全散乱装置 (NOVA)のコンピューターグラフィックムービー	高エネルギー加速器研究機構	第5回国際水素・燃料電池展 (FC Expo 2009) , 2009.2.25-27, 東京 イベント展示

平成21年度【8件】

タイトル	関連委託先	備考
ニュースレターの発行 (第4号、平成21年11月)	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	PL業務の一環
事業のウェブページの更新	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	<a href="http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/">http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/</a>
FC EXPO2010 の NEDO ブースで成果発表	広島大学 先進機能物質研究センター	その場光学顕微鏡観察の動画紹介
ロスアラモス国立研究所と広島大学先進機能物質研究センターの間で部局間協定を締結	広島大学 先進機能物質研究センター	プレス発表 中国新聞、以下オンライン記事：時事通信、中国新聞
ソフトウェア「第一原理計算解析システム」	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	Linux 版、解析機能追加
計算科学Gホームページからの成果の発信	産業技術総合研究所 計算科学研究部門	
イベント展示「水素貯蔵材料の計算機シミュレーション」	東北大学 金属材料研究所	第6回国際水素・燃料電池展 (FC Expo 2010) , 2010.3.3-5, 東京
イベント展示「中性子回折による水素貯蔵材料の構造解析装置」	高エネルギー加速器研究機構	第6回国際水素・燃料電池展 (FC Expo 2010) , 2010.3.3-5, 東京

平成22年度【4件】

タイトル	関連委託先	備考
ニュースレターの発行（第5号、平成22年7月）	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L業務の一環
事業のウェブページの更新	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	P L業務の一環 <a href="http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/">http://unit.aist.go.jp/energy/hydro-star/</a>
計算科学Gホームページからの成果の発信	産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門	
イベント展示「水素貯蔵材料の計算機シミュレーション」（平成22年11月13-19日）	東北大学 金属材料研究所	Supercomputing'10 (SC10),米国ニューオーリンズ市

平成23年度【2件】

タイトル	関連委託先	備考
ニュースレターの発行（第6号、平成23年12月）	高エネルギー加速器研究機構	P L業務の一環
事業のウェブページの更新	高エネルギー加速器研究機構	P L業務の一環 <a href="http://hydro-star.kek.jp/">http://hydro-star.kek.jp/</a>

## 2. 分科会における説明資料

次ページより、プロジェクト推進・実施者が、分科会においてプロジェクトを説明する際に使用した資料を示す。

(＊分科会資料 一部修正有り：平成24年9月20日)



# 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (事後評価)

(2007年度～2011年度 5年間)  
プロジェクトの概要 (公開)

NEDO  
新エネルギー部  
2012年7月30日

【公開】

1

## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業



### 【報告の流れ】

#### プロジェクトの概要説明

- I. 事業の位置づけ・必要性
- II. 研究開発マネジメント
- III. 研究開発成果 (概要)
- IV. 実用化の見通し (概要)

#### プロジェクトの詳細説明

##### 研究開発成果・実用化の見通しについて

1. プロジェクト全体
2. 金属系材料の基礎研究
3. 非金属系材料の基礎研究
4. 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究
5. 水素と材料の相互作用の実験的解明
6. 計算科学的手法に基づく水素貯蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究
7. 実用化の見通し

【公開】

2

## 水素エネルギー社会実現の意義

- ☆我が国のエネルギー供給の安定化・効率化
- ☆CO<sub>2</sub>排出量の削減
- ☆都市部等地域環境問題(例 NO<sub>x</sub>、粒子状物質等)の解決



## 「燃料電池」はエネルギー政策上、重要な技術分野と位置付け

### 【関連する政策等】

新・国家エネルギー戦略	2006年5月	・燃料電池を基幹技術として位置付け ・石炭ガス化燃料電池複合発電を総合資源戦略として位置付け
Cool-Earth エネルギー革新技術計画	2008年3月	・燃料電池をCO <sub>2</sub> 排出量の大幅削減を可能とする革新技術として選定
環境エネルギー技術革新計画	2008年5月	・燃料電池を低炭素社会実現に必要な技術と位置付け
低炭素社会づくり行動計画	2008年7月	・2020～2030年に定置用燃料電池を本格普及を目指す
エネルギー基本計画	2010年6月	・燃料電池普及による天然ガスシフトを推進 ・FCV等の低コスト化技術開発を推進 ・供給インフラ整備に向けた規制適正化の為の安全性の検証や技術開発を推進
新成長戦略	2010年6月	・日本がイニシアティブを取り、国際標準化を推進

燃料電池自動車(FCV)、定置用燃料電池、水素製造・輸送・貯蔵技術を重点的に取り組むべきエネルギー革新技術に選定

【Cool Earth—エネルギー革新技術 技術開発ロードマップ】



【公開】事業原簿p. I-(2)

5

エネルギーイノベーションプログラムの一環として実施

【エネルギーイノベーションプログラム】

- ・資源の乏しい我が国は、革新的なエネルギー技術の開発、導入普及により、次世代型のエネルギー利用社会の構築が不可欠。
- ・政府が長期を見据えた技術進展の方向性を示し、官民が共有することで長期にわたり軸のぶれない取組の実施が可能。

- エネルギーイノベーションプログラムの5つの柱
- ① 総合エネルギー効率の向上
  - ② 運輸部門の燃料多様化
  - ③ 新エネルギー等の開発・導入促進
  - ④ 原子力等利用の促進とその大前提となる安全の確保
  - ⑤ 化石燃料の安定供給確保と有効かつクリーンな利用

本事業

FCVの本格普及時に必要な、圧縮水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵システムを実現可能とする水素貯蔵材料の開発指針を提供。

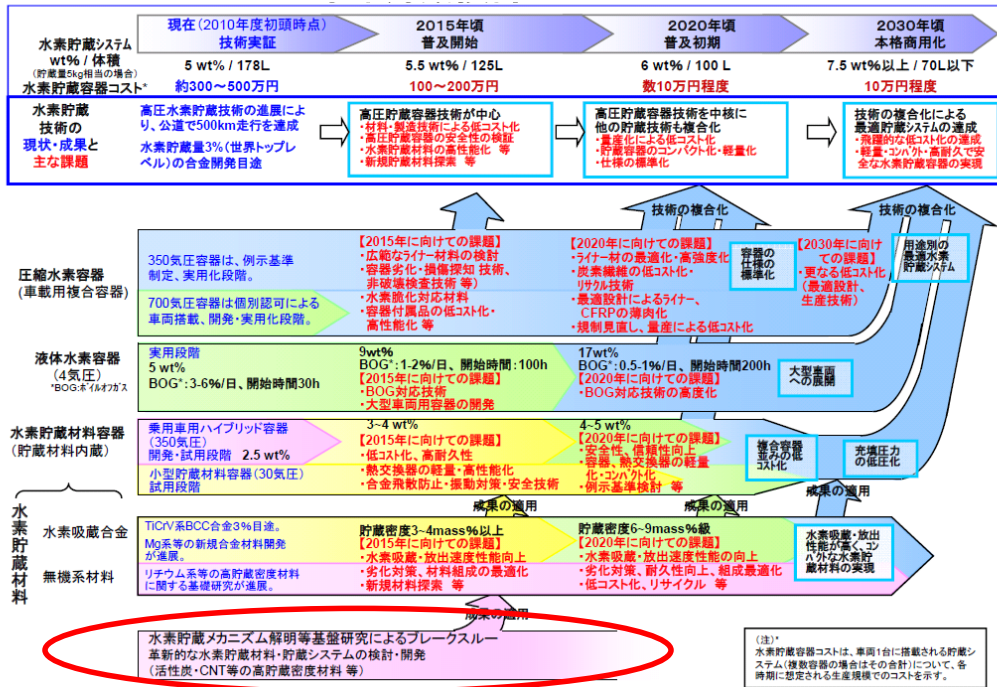
⇒ 上記①、②、③、⑤の目標達成に寄与

【公開】事業原簿p. I-(2)～(3)

6

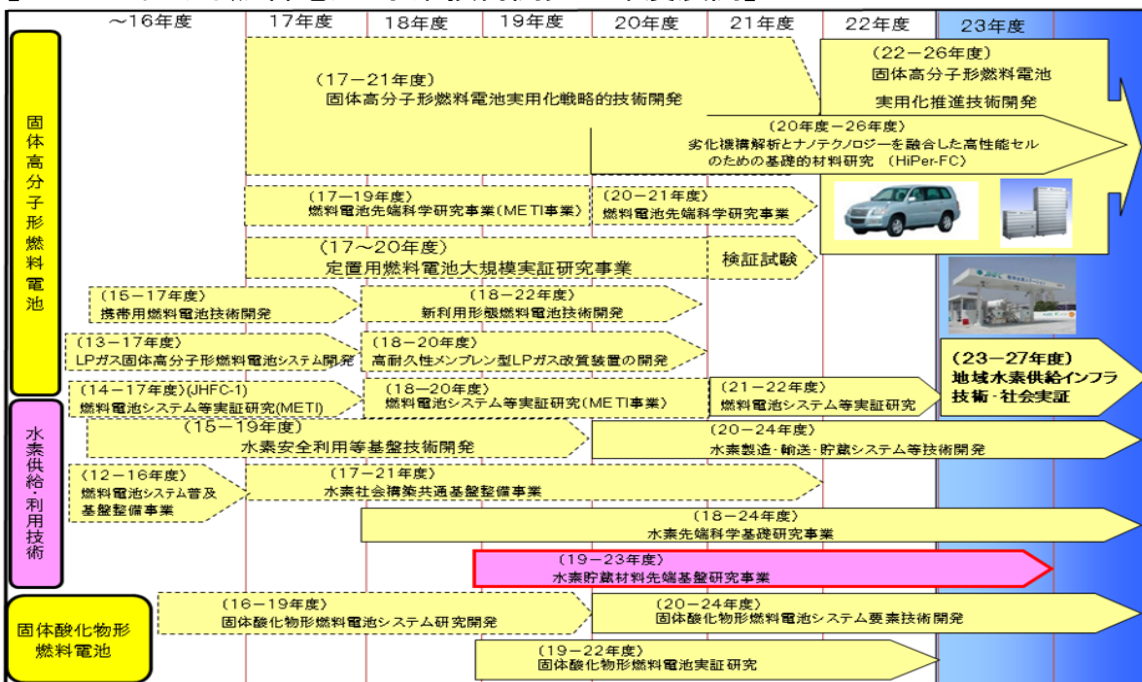
## 水素貯蔵技術開発は、長期的及び段階的に推進

### 【水素貯蔵技術ロードマップ】



## 水素社会構築の基盤となる燃料電池及び水素関連技術の事業を一体的に推進

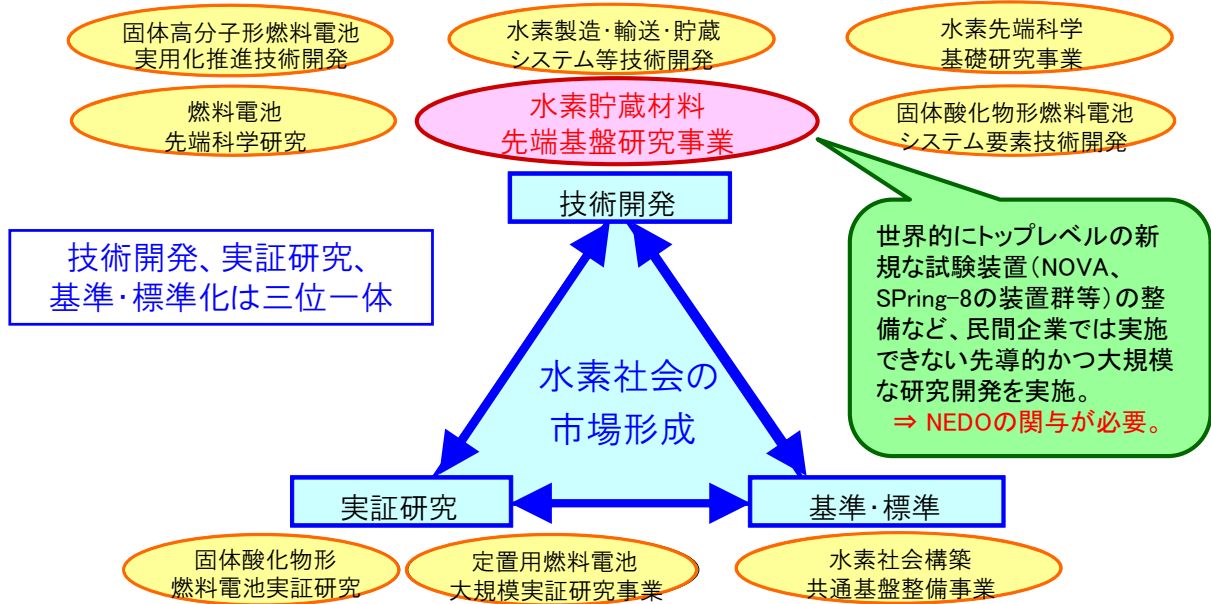
### 【NEDOにおける燃料電池・水素技術開発の年度展開】





**技術開発、実証研究、基準・標準化を連携・整合させ、効果的・効率的に推進するには、NEDOのマネジメントが不可欠**

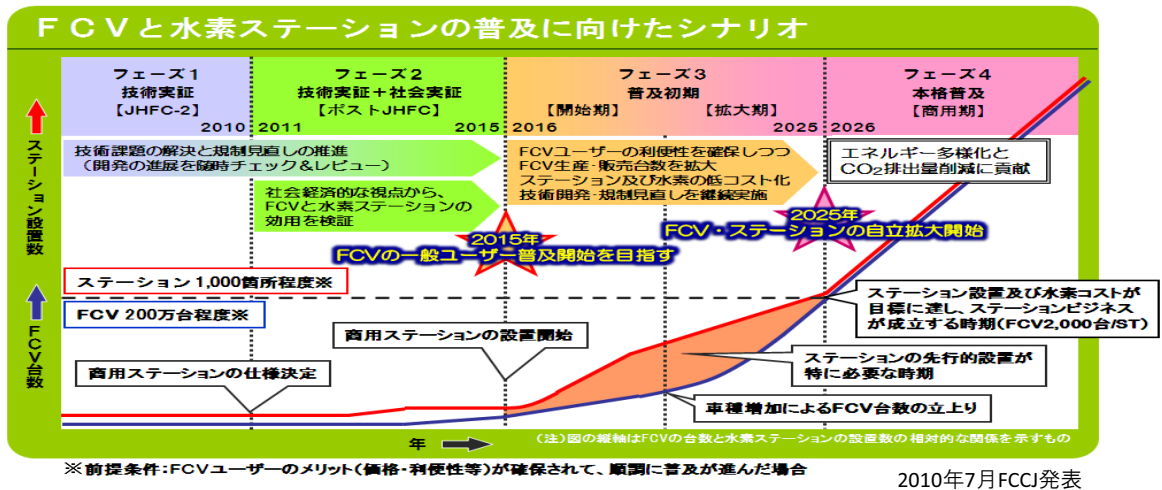
**【技術開発、実証研究、基準・標準化の連携・整合】**



【公開】事業原簿p. I-(4)～(5)

**2025年時点での普及目標は、FCV200万台、水素ステーション1,000箇所**

**【FCV等普及シナリオ】**



2010年7月FCCJ発表

我が国の主要な自動車メーカー、エネルギー関係企業等が参加する燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)によって、「2015年に商用の水素ステーションの設置を開始し、FCVの一般ユーザーへの普及開始を目指す」という普及シナリオを発表。

【公開】事業原簿p. I-(10)～(11)



燃料電池・水素分野の国内市場規模は、2兆円超(2025年)と予測されており、我が国経済への効果大きい

【燃料電池関連技術・市場の将来展望】

	2015年		2025年	
	市場規模 (百万円)	数 量	市場規模 (百万円)	数 量
家庭用PEFC	90,000	15,000台	273,000	700,000台
家庭用SOFC	9,600	8,000台	234,000	600,000台
マイクロFC	34,500	5,400,000台	52,000	17,300,000台
ポータブルFC	2,750	6,000台	33,750	210,000台
FCV	9,750	1,500台	990,000	450,000台
車載用高圧水素容器	750	1,500台	38,000	450,000台
車載用水素圧力調整器	244	1,500台	24,750	450,000台
水素ステーション	3,400	10件	38,000	400件
水素ステーション用蓄ガス器	140	200台	1,800	18,000台
燃料電池用水素燃料	31,200	780百万m <sup>3</sup>	658,000	16,450百万m <sup>3</sup>
市場規模合計(百万円)	182,334		2,343,300	

出典:富士経済「2010年度版 燃料電池関連技術・市場の将来展望」

【公開】事業原簿p. I-(6)~(7)

11

2025年の市場規模に対応したCO<sub>2</sub>排出削減量は  
約250万吨-CO<sub>2</sub>/年  
⇒宮崎県のCO<sub>2</sub>年間排出量に相当

【CO<sub>2</sub>排出削減量の内訳】

- FCV: 1台当たり約2トン-CO<sub>2</sub>/年 \*1 × 45万台 = 90万吨-CO<sub>2</sub>/年  
\*1: 「燃料電池システム等実証研究」での実測データに基づく試算値。
- 家庭用PEFC: 1台当たり約1.2トン-CO<sub>2</sub>/年 \*2 × 70万台 = 84万吨-CO<sub>2</sub>/年  
\*2: 「定置用燃料電池大規模実証研究」での実測データ。
- 家庭用SOFC: 1台当たり約1.3トン-CO<sub>2</sub>/年 \*3 × 60万台 = 78万吨-CO<sub>2</sub>/年  
\*3: 「固体酸化物形実証研究」での実測データ。

合計 252万吨-CO<sub>2</sub>/年

【公開】事業原簿p. I-(7)~(8)

12

FCVは改良が進み、航続距離500km以上、最高速度150km/h以上となり、内燃機関車と遜色ない性能レベルに到達

【JHFCプロジェクト】

2002年よりJHFCプロジェクトで、FCVの公道走行試験や水素ステーションの運用等を実施。

燃料電池システム等実証研究  
JHFC (Japan Hydrogen & Fuel Cell Demonstration Project)

JHFC参加車両 合計60台 (2007年度)

JHFC水素ステーション 合計12ヶ所 (2007年度)

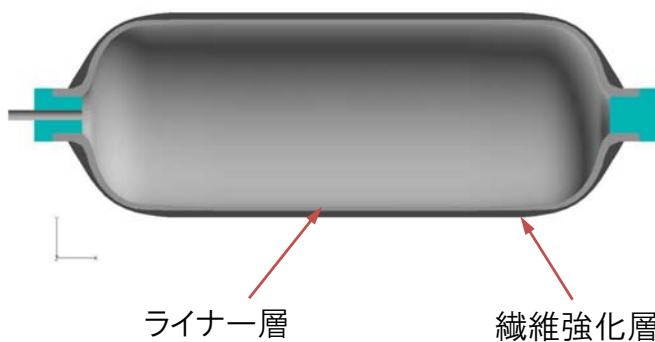
●実用状態のデータを取得し、水素エネルギー社会の実現に向けたFCV、水素インフラ等の有用性を検証。  
●実用化の課題抽出、FCV等の社会受容性向上を図る。

	トヨタ FCHV-adv	ホンダ FCX Clarity	ニッサン X-TRAIL FCV 2005モデル	GM Chevrolet Equinox	Daimler B-class F-cell
車両重量	1,880 kg	1,625 kg	1,860 kg	2,010 kg	
航続距離	830 km	620 km	500 km以上	320 km	400 km
最高速度	155 km/h	160 km/h	150 km/h	160 km/h	174 km/h
燃料電池出力	90 kW	100 kW	90 kW	93 kW	80 kW
水素充填圧力	70 MPa	35 MPa	70 MPa	70 MPa	70 MPa

【公開】事業原簿p. I-(8)~(9)

FCV本格普及に向け、一層の小型・軽量化とコストダウンが必須  
⇒水素貯蔵材料を適用した水素貯蔵容器の開発が必要

【FCV用圧縮水素容器の構造と種類】



VH3(Type-3) : ライナー層: 金属、 繊維強化層: CFRP\*1  
 VH4(Type-4) : ライナー層: プラスチック、 繊維強化層: CFRP  
 \*1: CFRP: カーボン繊維強化プラスチック

FCV普及開始段階(2015年)は圧縮水素容器を採用するが、本格普及段階に向けた小型化(容積100L以下)達成が困難

【公開】事業原簿p. I-(11)

水素貯蔵材料は産業界及び大学機関等を中心に開発を実施  
 ⇒ 着実に材料性能の向上は見られるが、  
 実用化までのハードルは依然高い

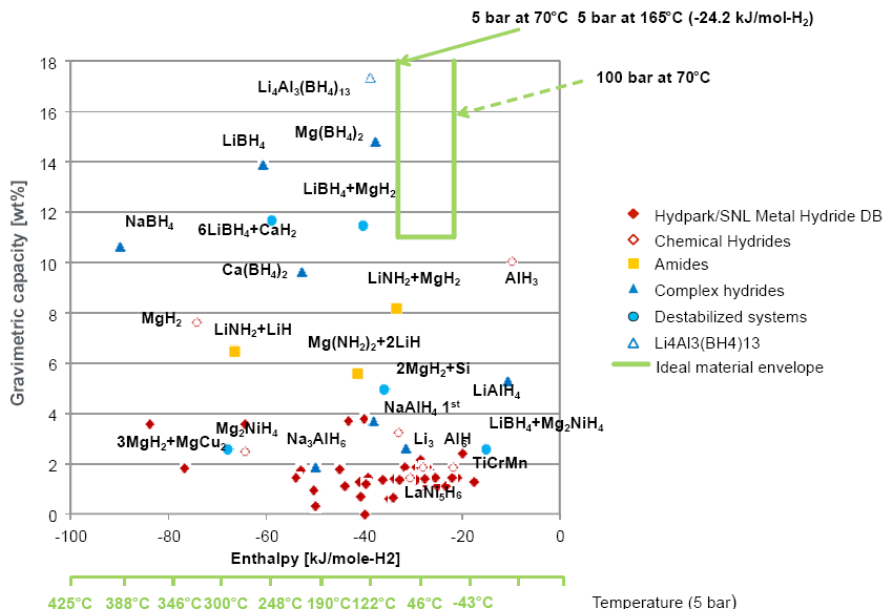
【主な水素貯蔵材料の現状】

材料種		重量比有効水素貯蔵量 (wt%)	体積比有効水素貯蔵量 (kg/l)	水素放出温度 (°C)	備考
目標値		7.5以上※)	0.07以上※)	100以下	NEDOロードマップ2030年目標値
合金系	BCC合金	3.2	0.19~0.22	120	-
	ラーベス	1.7	0.10~0.12	25	-
	Mg <sub>2</sub> Ni	3.6	0.09	250~300	-
金属水素化物	MgH <sub>2</sub>	7.6	0.11	300~400	300°C以上で再吸蔵が可能
	AlH <sub>3</sub>	10.1	0.15	100	500°C以上、5GPa以上で再吸蔵が可能
ホウ素系	Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 系	10	約0.1	300以上	300°C以上で再吸蔵が可能、水素放出速度が遅い
アミド系	Mg(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -LiH系	4.5~5.0	約0.045~0.05	150	200°C以上で再吸蔵が可能

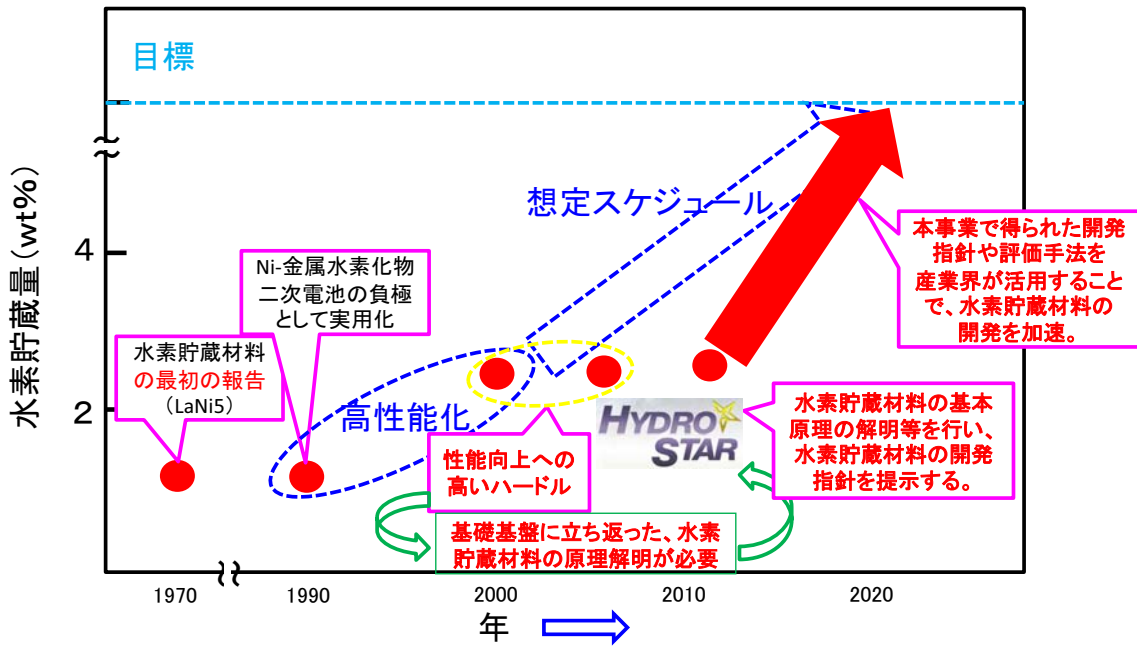
※) 水素貯蔵システムとしての目標値

海外でも多岐に渡る水素貯蔵材料開発が推進されているが、  
 実用温度域で実用化可能な材料は開発されていない

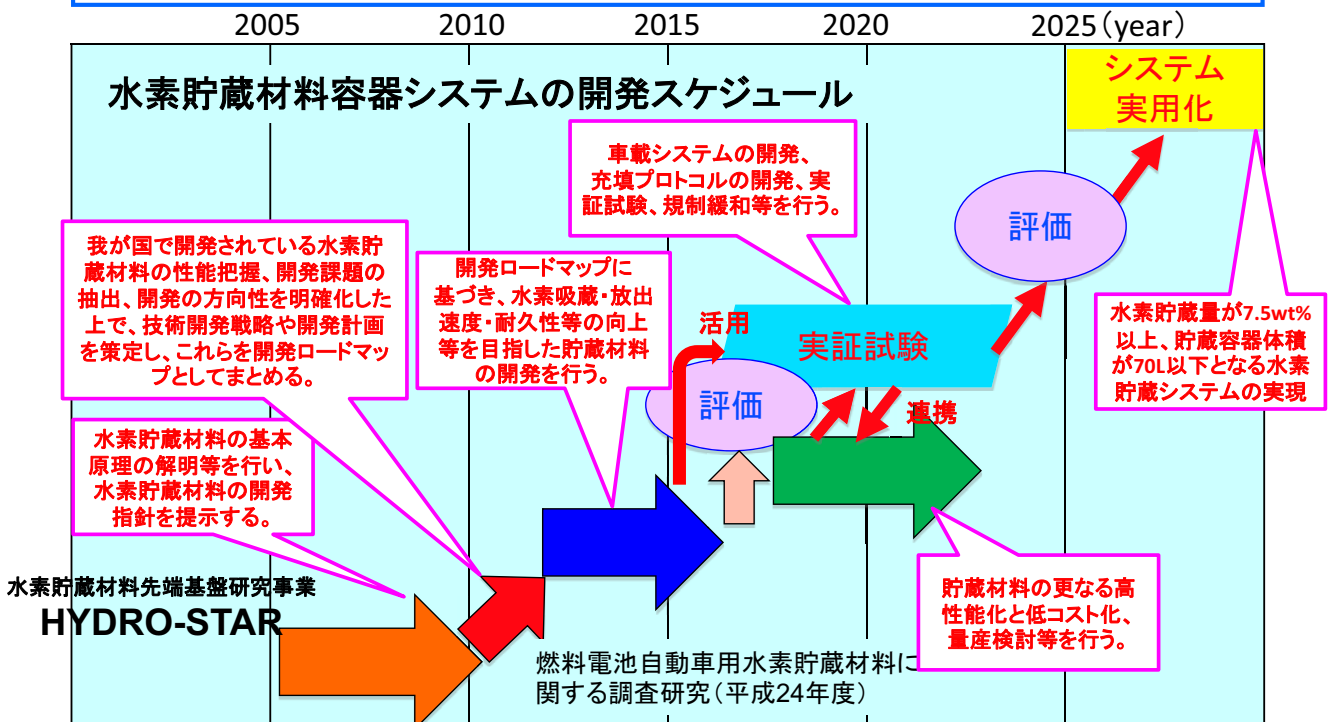
【海外の水素貯蔵材料開発の現状】



商品化を急ぐあまり、基礎基盤研究がおろそかであった  
⇒基礎基盤に立ち返った研究が必要



本事業で得られた成果を活用して実用化に向けた材料開発を行い、貯蔵システムとして2025年の実用化を目指す



コンパクトで効率的な**水素貯蔵材料の開発指針を提供**  
 ⇒水素貯蔵材料及び水素貯蔵容器の開発を加速し、  
**燃料電池自動車(FCV)の本格普及に貢献**

### 【事業の目的】

水素貯蔵材料の基本原理の解明

材料研究への応用技術の基礎を確立

### [水素貯蔵材料に求められる実用性]

2030年頃までに段階的にFeed Forwardを図りながら研究開発を進めて行く。

- ・水素貯蔵量: 7.5w%以上
- ・最適な水素吸蔵・放出温度(100℃以下)
- ・反応速度(水素吸放出速度)
- ・十分な耐久性等

## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

### 【報告の流れ】

#### プロジェクトの概要説明

- I. 事業の位置づけ・必要性
- II. 研究開発マネジメント**
- III. 研究開発成果(概要)
- IV. 実用化の見通し(概要)

#### プロジェクトの詳細説明

研究開発成果・実用化の見通しについて

1. プロジェクト全体
2. 金属系材料の基礎研究
3. 非金属系材料の基礎研究
4. 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究
5. 水素と材料の相互作用の実験的解明
6. 計算科学的手法に基づく水素貯蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究
7. 実用化の見通し

## 【事業の目標】

研究開発項目	研究目標	期待される効果
(1)金属系水素貯蔵材料の基礎研究 (金属系G)	金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	金属系水素貯蔵材料の高性能化を図るためには 1)水素吸蔵量の向上 2)劣化の機構解明とその改良法
(2)非金属系水素貯蔵材料の基礎研究 (非金属系G)	非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	非金属系水素貯蔵材料の高性能化を図るためには 1)反応速度の向上 2)水素化物安定性の最適化
(3)水素と材料の相互作用の実験的解明 (材料物性G)	高濃度水素化物の開発指針提示	放射光等を用いた水素と材料の相互作用の解明によって期待される水素貯蔵材料の特性向上 1)水素吸蔵量の向上 2)反応速度の向上
(4)計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究 (計算科学G)	計算科学的手法による開発指針提示	計算科学的手法によって期待される水素貯蔵材料の特性向上 1)水素吸蔵量の向上 2)水素化物の安定性の最適化
(5)中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究 (中性子G)	基盤技術としての中性子散乱法確立	水素貯蔵材料の評価法として期待される特性向上 1)水素吸蔵量の向上 2)水素化物の安定性の最適化 3)反応速度の向上 4)劣化の機構解明とその改良法

【公開】事業原簿p. II-(1)～(2)

21

NOVA(高エネ研)、SPring-8(原研)等、国内初となる大型研究設備を導入する委託先に予算を重点配分

## 【研究開発予算】

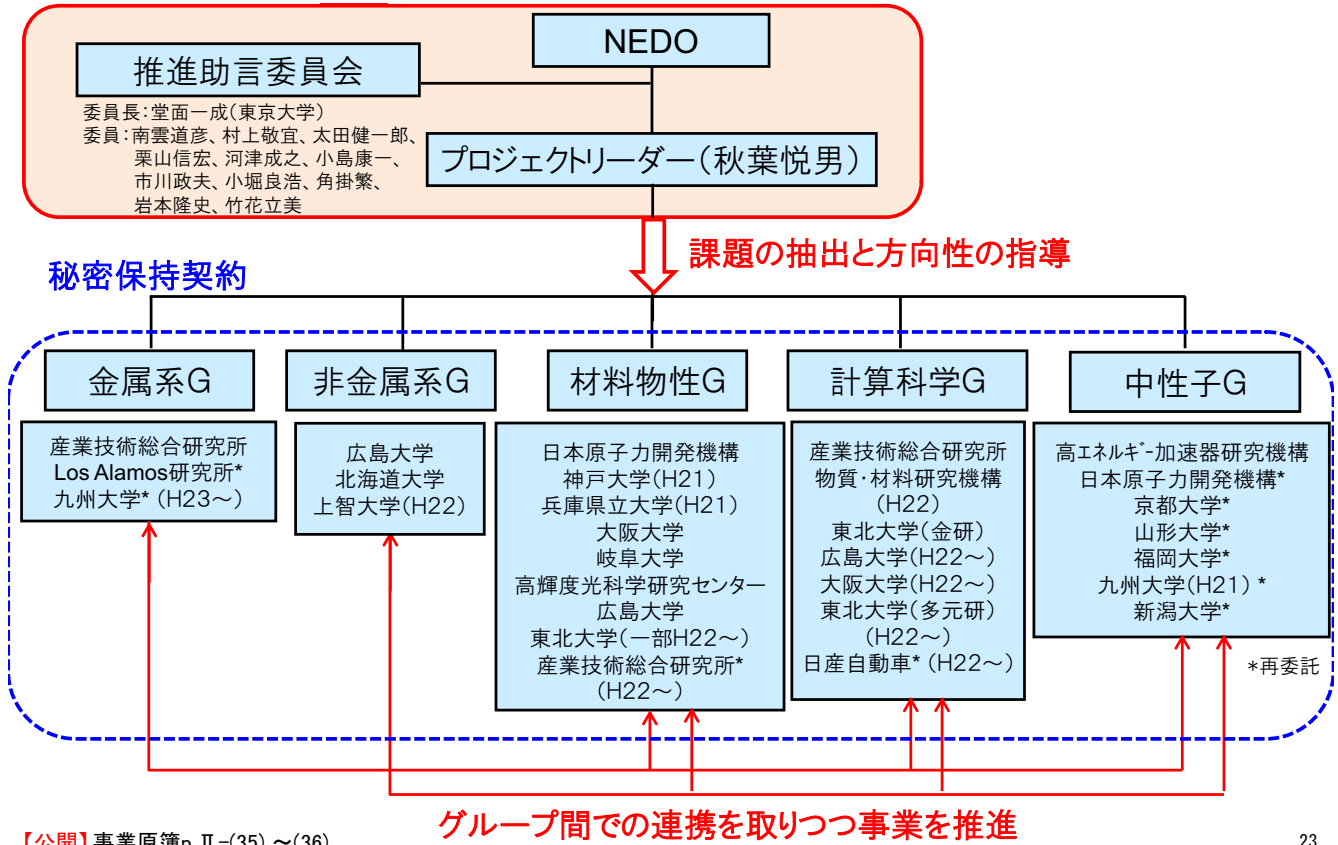
研究G	会計・勘定	19年度	20年度	21年度	22年度	23年度	合計
金属系G (産総研など)	特別会計(需給)	149	148	273	184	76	829
	加速財源	0	11	40	0	0	51
	小計	149	158	313	184	76	880
非金属系G (広島大など)	特別会計(需給)	146	99	114	142	84	585
	加速財源	0	30	5	0	0	35
	小計	146	129	119	142	84	620
材料物性G (原研など)	特別会計(需給)	166	160	155	223	178	882
	加速財源	0	64	22	0	0	86
	小計	166	224	177	223	178	968
計算科学G (産総研など)	特別会計(需給)	98	117	167	126	139	647
	加速財源	0	0	80	0	0	80
	小計	98	117	247	126	139	727
中性子G (高エネ研など)	特別会計(需給)	198	384	291	168	103	1,145
	加速財源	0	105	122	0	0	227
	小計	198	489	413	168	103	1,372
	特別会計(需給)	757	908	1,000	843	580	4,088
	加速財源	0	210	269	0	0	479
	合計	757	1,118	1,269	843	580	4,567

【公開】事業原簿p. II-(3)

22



【研究開発実施体制】



【公開】事業原簿p. II-(35) ~ (36)

事業前半は、各種評価手法の構築を重点実施。事業後半は、水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を重点的に実施

【研究開発スケジュール】

研究項目	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	PJ全体の最終目標
①金属系水素貯蔵材料の基礎研究(担当:産総研他)	結晶・局所・欠陥構造解析手法の開発		▽金属系評価手法を確立	▽材料評価による指針		コンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する
②非金属系水素貯蔵材料の基礎研究(担当:広島大他)	ナノ構造材料解析手法の開発	装置導入・手法開発	▽非金属系評価手法を確立	▽材料評価による指針		
③水素と金属の相互作用の研究(担当:原子力機構他)	典型金属・合金の水素化物評価		▽Spring-8活用評価手法を確立	データ提供		
④計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究(担当:産総研他)	Spring-8・J-PARC共通高圧容器製作と計測	計算手法の開発・動力学解明		▽計算科学的評価手法を確立		
⑤中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究(担当:高エネ機構他)	In-situセル共同開発	中性子散乱装置の開発製作		▽中性子散乱装置の立上		
[参考] 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発	両PJは密接な連携の下に推進			▽中性子散乱法の確立		
				☆中間目標(H21) 水素貯蔵材料の開発指針作成の方向性を定める		

【公開】事業原簿p. II-(6)

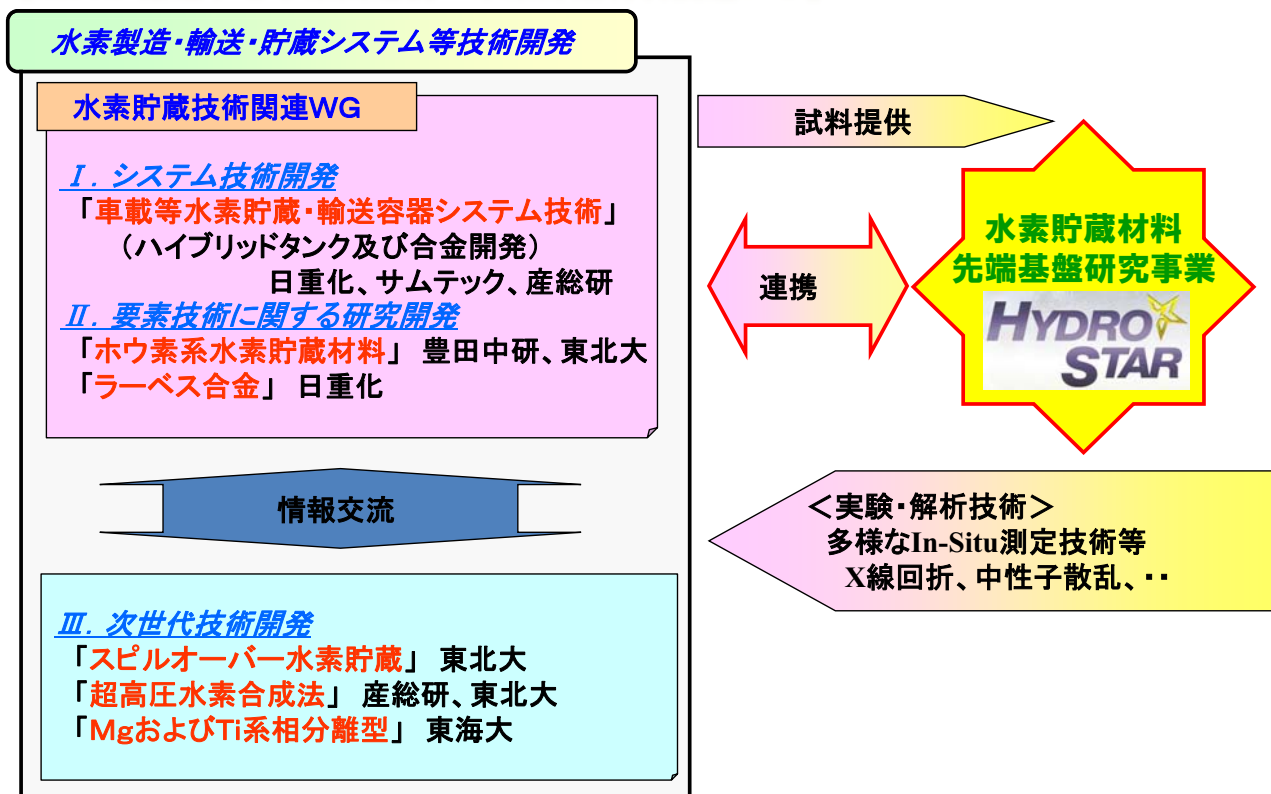
【NEDOの役割】

- ・研究計画の策定と見直し : **重要案件の加速等**
- ・予算作成／配分検討 : **加速予算による重要課題の推進**

【PLの役割】

- ・実施計画の推進／進捗状況の管理: **事業内の成果報告会等**
- ・成果発信、事業の認知度向上: **HP情報発信、ニュースレター発行**
- ・成果の普及: **産業界を交えた技術検討会議の開催等**
- ・産業界との連携推進: **技術検討会議及び並行事業との連携等**

【NEDOが推進する事業間連携 水素貯蔵材料関連PJ】

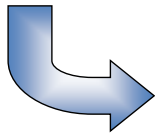




【推進助言委員会におけるマネジメントの議論と対応】

金属系材料の水素貯蔵メカニズム解明を通して、  
貯蔵限界を超えるための方策を明確にすべき

NEDOの対応  
原研SPring-8、高エネ研NOVA等、研究基盤追加の重点加速(約4.8億円)を実施した

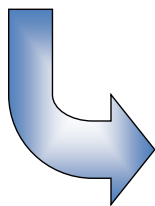


AIH<sub>3</sub>の高圧下直接合成に成功

→ 水素量比2(H/M=2)の壁を超えるために、高圧環境下における水素化挙動をブレイクスルーとすべく、研究を展開した

水素貯蔵材料の実用化上の技術課題を念頭に、  
材料開発指針の提示に向けたアプローチが大切

NEDOの対応  
アプローチの具体化を図るべく実務者レベルの研究者を集めて推進会議を主催し、実用化上の技術課題の共有化を促進した



実験系Gのみならず、計算科学Gも実用課題を意識した展開

- ①吸放出温度を予測するためPCT曲線の平衡計算を実施した
- ②耐久性向上のため格子欠陥等を考慮した水素吸蔵挙動解析を実施した
- ③吸放出速度向上のため材料中の水素拡散挙動の解析を実施した
- ④温度及び圧力特性を考慮した新規材料探索を実施した

各種フォーラムを積極的に開催し、産業界等に頻繁に情報を発信  
⇒合計1,000人以上が参加

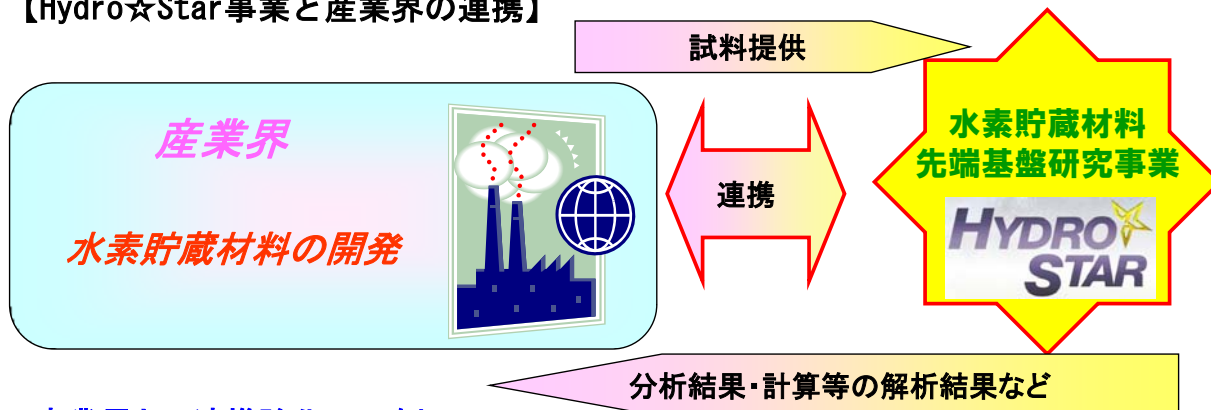
【開催したフォーラムの一例】

フォーラム名	日時	内容
水素貯蔵材料フォーラム2009	2009/02/24	・水素貯蔵材料関連PJについての研究報告 ・産業界を交えたパネルディスカッション
水素貯蔵材料フォーラム2011	2011/03/01	・研究成果の報告 ・産学官の有識者によるパネルディスカッション
水素貯蔵材料先端基盤研究事業検討会	2011/05/27	・研究開発成果(シーズ)と自動車メーカーの要望(ニーズ)を紹介 ・今後の技術開発の展開を討議
水素貯蔵材料先端基盤研究事業最終報告会	2012/01/26	・プロジェクトの成果報告 ・本田技術研究所、神戸製鋼所による講演



本事業の成果がより早期に産業界で活用されるよう  
産業界等との連携を強化

【Hydro☆Star事業と産業界の連携】



産業界との連携強化の一例

- ・豊田中央研究所と共同で金属系材料の評価を実施した
- ・本田技術研究所などとNOVAを用いた材料評価を実施した
- ・日産自動車が事業へ参加し吸着材料の開発を加速した(H22年度～)

【知的財産に関する取り組み】

- ・材料設計手法については、開発成果である指針を必要に応じて特許化した上で広く公開し、水素貯蔵材料開発を促進した

産業界からの要望を受け、各種測定・観察に関わる  
研究基盤整備の重点加速を実施した。

(1) 平成20年度重点加速課題 (2.1億円)

水素貯蔵材料の**その場観察・分析等を実施するため**、原研SPring-8及び高エネ研NOVAに水素雰囲気X線利用試験設備を追加し、更に産総研に高圧PCT測定に対応する温調設備を追加導入し、**研究基盤を構築した**

(2) 平成21年度重点加速課題 (2.7億円)

ロスアラモスとJ-PARCの双方で高温用研究基盤を実証し研究を加速すると共に、中性子全散乱データの傍証を得るため、実験室系研究設備群を整備することにより、高温環境下における**中性子全散乱測定技術**を確立した

世界的にも注目される成果により、「優良」評価

【中間評価での指摘事項と対応】

中間評価での指摘事項		対応
1	先端基盤研究の重要性を考えると、 <b>さらに加速すべき</b> である。	先進的な水素貯蔵材料の開発を実施している日産、東北大・産総研を新たに組み込み、 <b>研究体制の再構築・強化を実施</b> した。 (1)原研に機能集約 (2)材料研究強化のため研究機関を追加
2	基盤研究成果と、 <b>開発指針設定を目指す最終目標の間には依然ギャップ</b> がある。	開発指針設定に向けて最重要な指標を設定し、 <b>ギャップの内容の明確化を図る工夫</b> をした。 最重要な指標:①水素吸蔵量、②水素化物の安定性、③反応速度、④耐久性
3	5つのグループの関係付けが弱い。最終段階に向けて <b>協調体制をさらに強化</b> せよ。	各グループ間の討論会をより積極的に実施すると共に、非金属系グループの一部(広島大学等)を計算科学グループへ編入した。 (3) <b>計算科学関連部門を集約</b>

【中間評価結果】

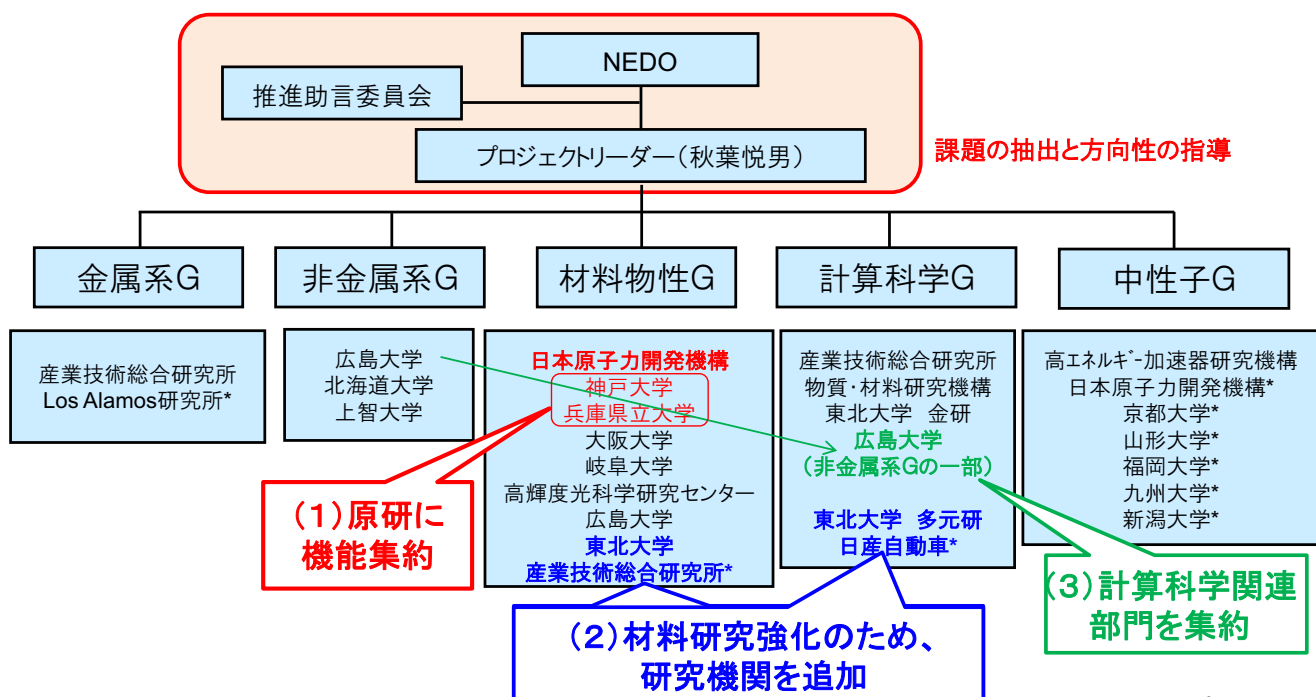
優良 (X+Y=4.8)

	事業の位置づけ・必要性	研究開発マネジメント	研究開発成果	実用化の見通し
中間 (平成21年7月)	3.0	2.4	X= 2.7	Y= 2.1

各項目につき3点満点、 評価基準: X+Y≥3(合格)、X+Y≥4(優良)

中間評価での指摘事項を受け、研究体制の再構築・強化を実施

【研究体制の再構築】



装置が完成した中性子全散乱装置(NOVA)を含め、  
これまで以上にグループ間連携を強化

## 【グループ間連携の1例】

連携グループ	連携内容	連携による効果
非金属系G 中性子G、材料物性G	非金属系Gの作成した水素化物試料を中性子GがJ-PARC、材料物性GがSPring-8にて同一の条件で計測/評価した	LaHxを対象として水素が占有するサイト位置を解析評価することによって、最大水素吸蔵量を達成するための水素吸蔵プロセスを解明した
金属系G、計算科学G	金属系Gが反応速度向上を実験的に得た結果を、計算科学Gが解析した	計算科学的手法が実験系の結果と一致することを確認し、計算で材料設計が可能であることを実証した
中性子G、材料物性G	材料物性G、中性子Gが10wt%以上の高い水素吸蔵量を有するアルミニウム水素化物の表面分析およびバルク分析を行った	J-PARCに設置した中性子全散乱装置NOVAの性能をSPring-8の分光装置と比較して、世界最高性能を有することを実証した
金属系G、材料物性G	金属系Gの作成した試料を用いて水素化・脱水素化反応のその場観察を材料物性Gが行った	SPring-8の高輝度放射光と本事業で開発した観測手法により、水素化・脱水素化反応をリアルタイムでその場観測できる技術を開発した
非金属系G、計算科学G	非金属系Gの研究対象としていた錯体系水素化物の安定性を計算科学Gが安定性および反応性を調査した	水素の放出機構を明らかにし、アニメーションによって予測した

【公開】事業原簿p. II-(49)

33

## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

## 【報告の流れ】

## プロジェクトの概要説明

- I. 事業の位置づけ・必要性
- II. 研究開発マネジメント
- III. 研究開発成果 (概要)**
- IV. 実用化の見通し (概要)

## プロジェクトの詳細説明

## 研究開発成果・実用化の見通しについて

1. プロジェクト全体
2. 金属系材料の基礎研究
3. 非金属系材料の基礎研究
4. 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究
5. 水素と材料の相互作用の実験的解明
6. 計算科学的手法に基づく水素貯蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究
7. 実用化の見通し

【公開】

34

## 【プロジェクト全体の最終目標】（平成23年度）

水素貯蔵材料の構造解析、貯蔵機構の原理解明等を実施して、高圧水素貯蔵方式よりコンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する。

## 【達成状況と成果の意義】

各研究開発項目の達成状況（次項）のとおり、最終目標を達成。

- (1) 高圧水素下などにおける様々なIn-situ解析方法や計算科学的手法を構築し、各手法により構造解析等を実施することで、各種水素貯蔵材料の開発指針を提供した。
- (2) 本事業で得られた開発指針や先端的評価手法を産業界が活用することで、高性能な水素貯蔵材料の開発が加速される。

中性子全散乱装置(NOVA)等の活用により、  
 実用化可能な水素貯蔵材料の開発指針を提示した  
 ⇒水素貯蔵材料開発の素地を構築出来た

### 【事業全体の主な成果】

※)達成度:「◎:大幅達成、○:達成、△:一部未達、×:未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(1)金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・構造解析技術の高度化 ・金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・X線回折、中性子回折(PDF)、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した(世界初)。 ・結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。	○
(2)非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見した(世界初)。 ・その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析した(世界初)。	○
(3)水素と材料の相互作用の実験的解明	・高濃度水素化物の開発指針提示	・AlとAl基合金の直接水素化に成功した(世界初)。 ・新規希土類金属水素化物を実現した(世界初)。	◎
(4)計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	・計算科学的手法による開発指針提示	・ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。 ・新規水素貯蔵材料を探索し提案した。 ・格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。	○
(5)中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	・基盤技術として中性子散乱法確立	・中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。 ・水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。	◎



		H19年度	H20年度	H21年度	H22年度	H23年度	合計
研究開発項目① 金属系水素貯蔵 材料の基礎研究	論文発表	0	1	8	9	24	42
	口頭発表・ポスター発表・講演	32	33	55	40	30	190
	特許出願(国内)	0	0	0	0	0	0
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	0	0	0	0
	受賞	0	1	0	0	0	1
研究開発項目② 非金属系水素貯蔵 材料の基礎研究	論文発表	2	9	15	28	6	60
	口頭発表・ポスター発表・講演	17	95	114	85	65	376
	特許出願(国内)	0	2	1	1	0	4
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	2	0	0	0	2
	受賞	1	1	2	5	1	10
研究開発項目③ 水素と材料の相 互作用の実験的 説明	論文発表	1	10	19	28	31	89
	口頭発表・ポスター発表・講演	13	60	90	72	68	303
	特許出願(国内)	0	1	0	0	0	1
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	2	0	0	2	4
	受賞	0	3	2	1	2	8
研究開発項目④ 計算科学的手法 に基づく水素吸 蔵材料の特性評 価とメカニズム解 明に関する研究	論文発表	1	15	16	16	13	61
	口頭発表・ポスター発表・講演	11	65	90	88	45	299
	特許出願(国内)	0	0	0	0	3	3
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	0	0	1	1
	受賞	0	0	1	2	1	4
研究開発項目⑤ 中性子実験装置 による水素貯蔵 材料の共通基盤 研究	論文発表	2	1	3	5	3	14
	口頭発表・ポスター発表・講演	4	15	25	22	18	84
	特許出願(国内)	0	0	0	0	0	0
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	0	1	0	0	1
	受賞	0	0	0	1	0	1
合計	論文発表	6	36	61	86	77	266
	口頭発表・ポスター発表・講演	77	268	374	307	226	1252
	特許出願(国内)	0	3	1	1	3	8
	特許出願(国外)	0	0	0	0	0	0
	プレス発表	0	4	1	0	3	8
	受賞	1	5	5	9	4	24

**【論文・口頭発表等】**  
 ・PJ全体の**論文発表266報**、  
**口頭・ポスター・講演発表**  
**1252件**と、  
 精力的に成果を発信

**【プレス発表】**  
 ・**8件のプレス発表**。いずれ  
 も新聞/TV等で報道され、注  
 目されている。

**【受賞】**  
 ・**24件**  
 若手からPLまで成果・功績  
 が高く評価

**【知財】**  
 ・**8件**

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(7)～(11)

**若手からPLまで成果・功績が高く評価され、多くの賞を受賞**

**【主な受賞】**

受賞者	賞等の名称	受賞日
秋葉悦男	The Herbert C. Brown Award for Innovations in Hydrogen Research, Purdue University, April 2008.	2008/4/24
前川英己	(財)科学計測振興会「科学計測振興会賞」「NMR(核磁気共鳴)装置の開発と実用材料への応用研究」	2008/12/11
前川英己	(社)日本金属学会 功績賞「材料化学部門」	2009/3/25
齋藤寛之	日本高圧力学会奨励賞	2009/7/29
高村仁	(社)日本金属学会 功績賞「材料化学部門」	2010/3/28
秋葉悦男	IPHE Technical Achievement Award, The International Partnership for Hydrogen and Fuel Cells in the Economy (IPHE)	2010/5/17
西原洋知	炭素材料学会 研究奨励賞(2010)「ナノカーボンの合成とエネルギー貯蔵への応用に関する研究」	2010/12/2
三沢正勝	平成22年度 日本中性子科学会 功績賞 「パルス中性子を用いた液体・非晶体の構造測定技術や解析法の開発と分子性液体の構造研究」	2010/12/9
栗岩貴寛、亀川厚則	文部科学大臣表彰(2011) 平成23年度科学技術分野(研究部門)表彰業績:「材料における水素利用技術に関する研究」	2011/4/11
岡田益男	日本金属学会(2011) 平成23年度村上記念賞「水素の有効機能と新規水素化物・新規物質の超高压合成」	2011/11/9

【公開】事業原簿p.特許・論文・発表・プレスリリース・その他リスト

## 【報告の流れ】

### プロジェクトの概要説明

- I. 事業の位置づけ・必要性
- II. 研究開発マネジメント
- III. 研究開発成果（概要）
- IV. 実用化の見通し（概要）

### プロジェクトの詳細説明

研究開発成果・実用化の見通しについて

- 1. プロジェクト全体
- 2. 金属系材料の基礎研究
- 3. 非金属系材料の基礎研究
- 4. 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究
- 5. 水素と材料の相互作用の実験的解明
- 6. 計算科学的手法に基づく水素貯蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究
- 7. 実用化の見通し

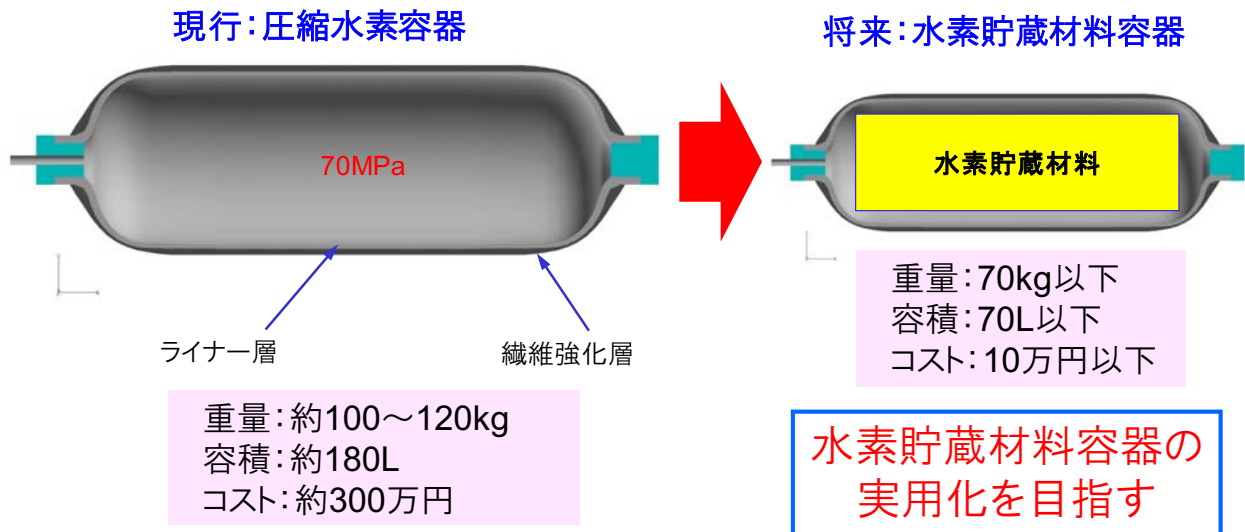
【公開】

39

## IV. 実用化の見通し

### 1. 成果の実用化可能性

2025年頃の水素貯蔵材料の実用化に向けて、本事業で得られた材料開発指針や、先端的評価手法をいかして、次のフェーズでは水素貯蔵量、水素吸放出速度及び反応温度等の性能向上を目指した開発を行うと共に、実用化に必要な低コスト化、量産化に関する検討を行い、着実にステップアップを図る予定である。



2012年7月30日(公開)

# 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

プロジェクトリーダー

秋葉 悦男

産業技術総合研究所客員研究員

九州大学工学研究院教授

【公開】

1

## 内容

1. 本事業の背景・研究開発の目的
2. 本事業の運営体制・取り巻く状況の変化
3. 産業界等との連携の構築
4. 成果紹介
  - 4-1 高性能水素貯蔵材料に関する指針
    - ① 既存材料の高性能化
    - ② 新規材料の提案
  - 4-2 超先端的評価手法の開発
5. まとめ

【公開】

2



## 本事業の背景

- 水素エネルギー
- 様々なエネルギーから造られる二次エネルギー
- 電力と相互変換可能な唯一の燃料
- 燃焼して水(水蒸気)しか生成しない最もクリーンな燃料
- 燃料電池の燃料として大いに期待

ガソリンのような既存の液体燃料と比較して希薄な水素を高密度に効率よく、安全に貯蔵輸送する技術確立が必要

「水素貯蔵材料」は「高密度貯蔵」実現の有力な候補



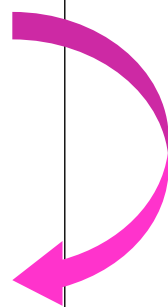
高性能化には基礎基盤に立返ったチャレンジが不可欠

【公開】

3

## 水素の体積エネルギー密度

気体 H <sub>2</sub> :	12 MJ/m <sup>3</sup>
天然ガス:	39 MJ/m <sup>3</sup>
液体 H <sub>2</sub> :	10,070 MJ/m <sup>3</sup>
ガソリン:	34,600 MJ/m <sup>3</sup>



ガソリンのような既存の液体燃料と比較して希薄な水素を高密度に効率よく、安全に貯蔵輸送することが必要不可欠



技術的チャレンジ

# 本事業が何故必要か？

## 水素貯蔵材料は

- ・1960年代後半に提案
- ・1970年に室温で利用可能な材料の報告
- ・1990年からニッケル水素電池として生産開始



商品化を急ぐあまり、基礎基盤研究がおろそかに  
更なるブレークスルーには、基礎基盤に立ち返る必要

# 研究の目的と内容

## 水素エネルギー社会実現のため

- ・高性能かつ先端的水素貯蔵材料開発に必要な水素貯蔵に関する基本原理の解明
- ・材料の応用技術に必要な基盤研究
- ・幅広い分野で横断的な取り組み
- ・成果を先端的材料開発の技術開発指針として産業界へ提供

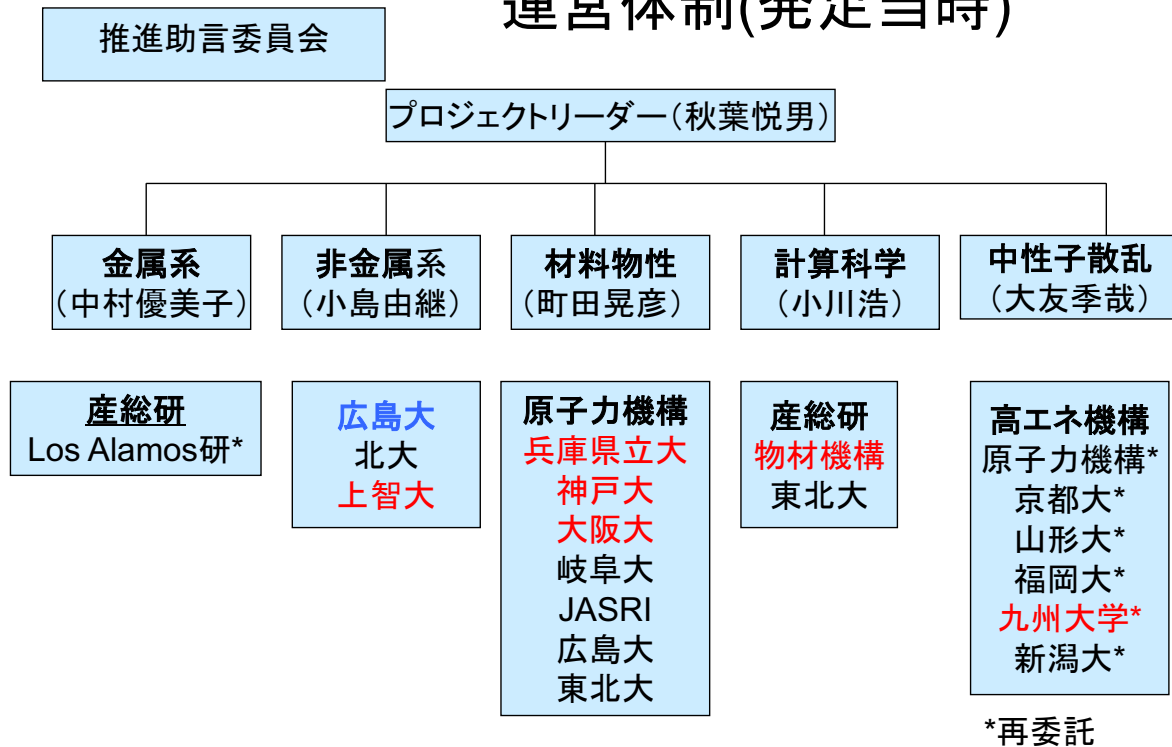
## 材料と水素の相互作用・構造等の解明のため

- ・大規模量子ビーム施設SPring-8及びJ-PARCを活用
- ・計算科学の材料研究への応用

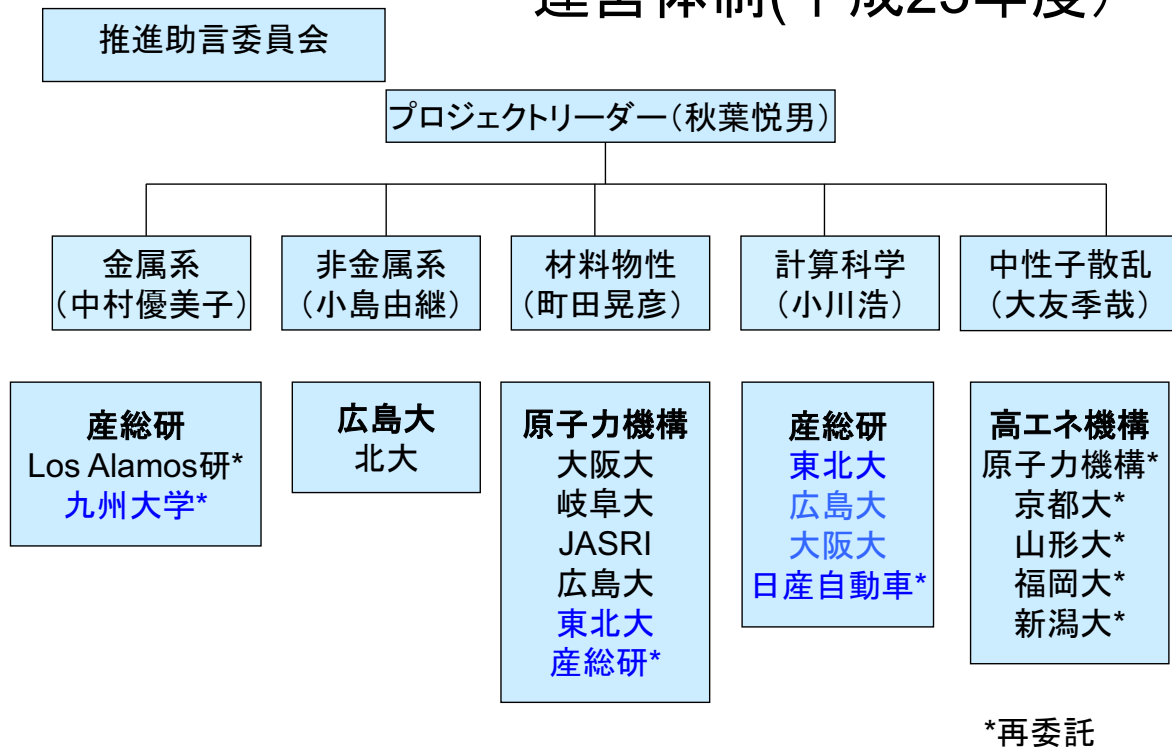
研究期間 平成19年度より5年間(3年目に中間評価)

予算額 総額 46億円

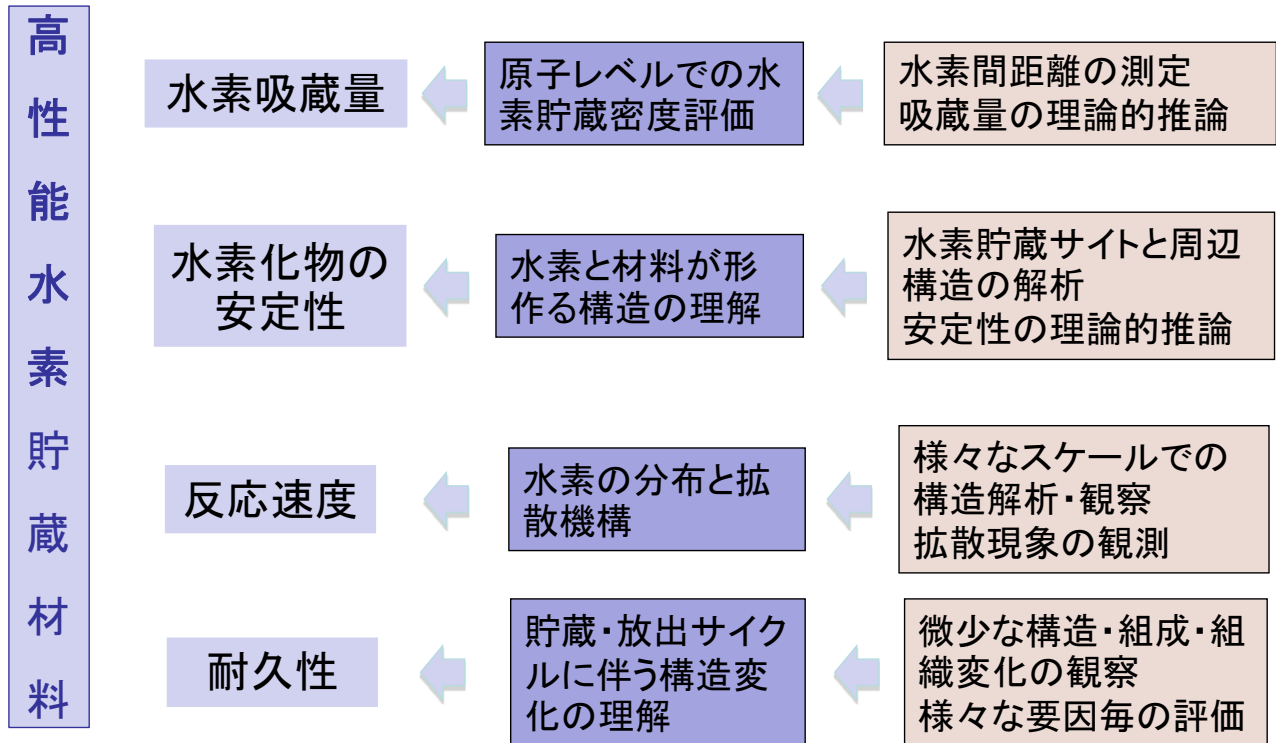
## 運営体制(発足当時)



## 運営体制(平成23年度)



## 本事業における最終目標へのアプローチ



【公開】事業原簿p. II-(47)~(48)

## 燃料電池自動車とインフラに関する動向

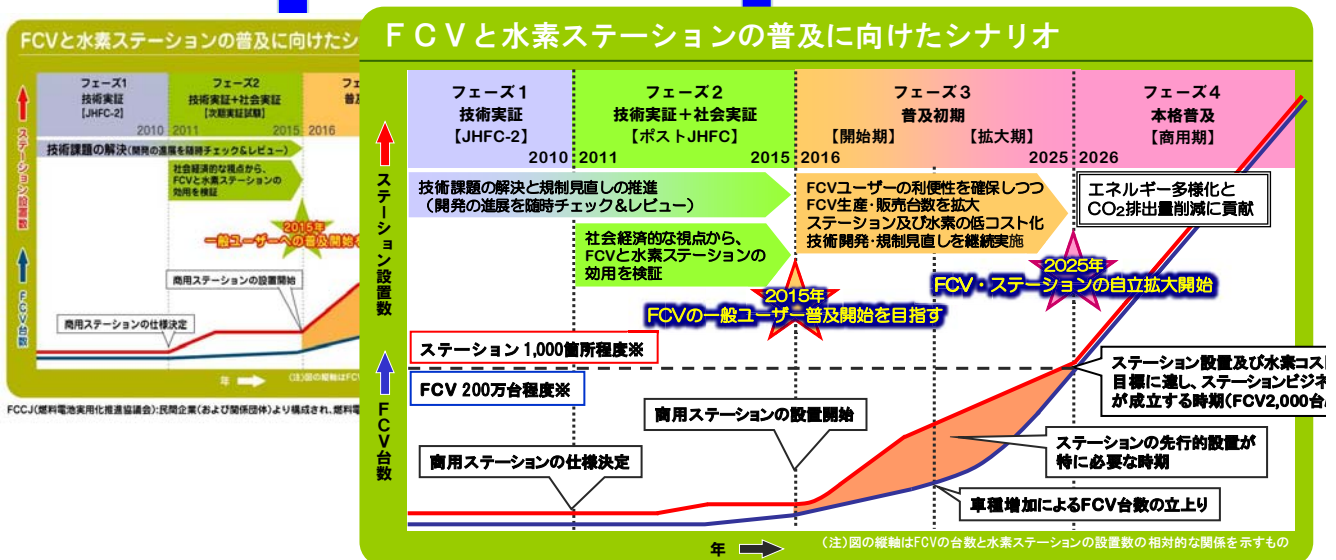
2007年度 2008年度 2009年度 2010年度 2011年度

発足

中間評価

13社による声明

事業終了



※前提条件:FCVユーザーのメリット(価格・利便性等)が確保されて、順調に普及が進んだ場合

【公開】事業原簿p. I-(9)~(11)

# 連携の構築

本事業では成果普及および研究の進捗に研究開発における連携が不可欠

本事業における連携は以下の四点を重視

1. 事業内での連携
2. 水素貯蔵材料を対象としているNEDO他事業との連携
3. 産業界との連携
4. 国際的な連携

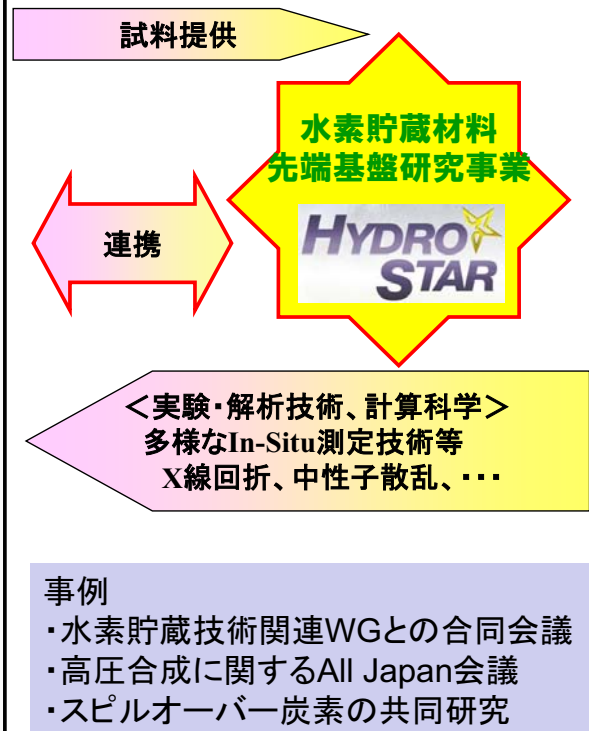
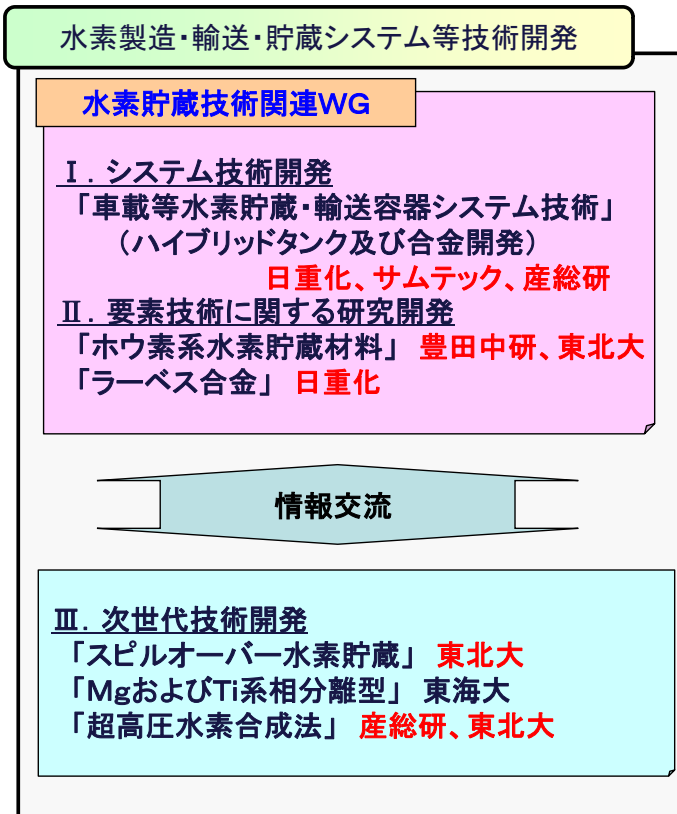
【公開】事業原簿p. II-(38)~(44)

## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 研究マスタープラン(PJ全体)

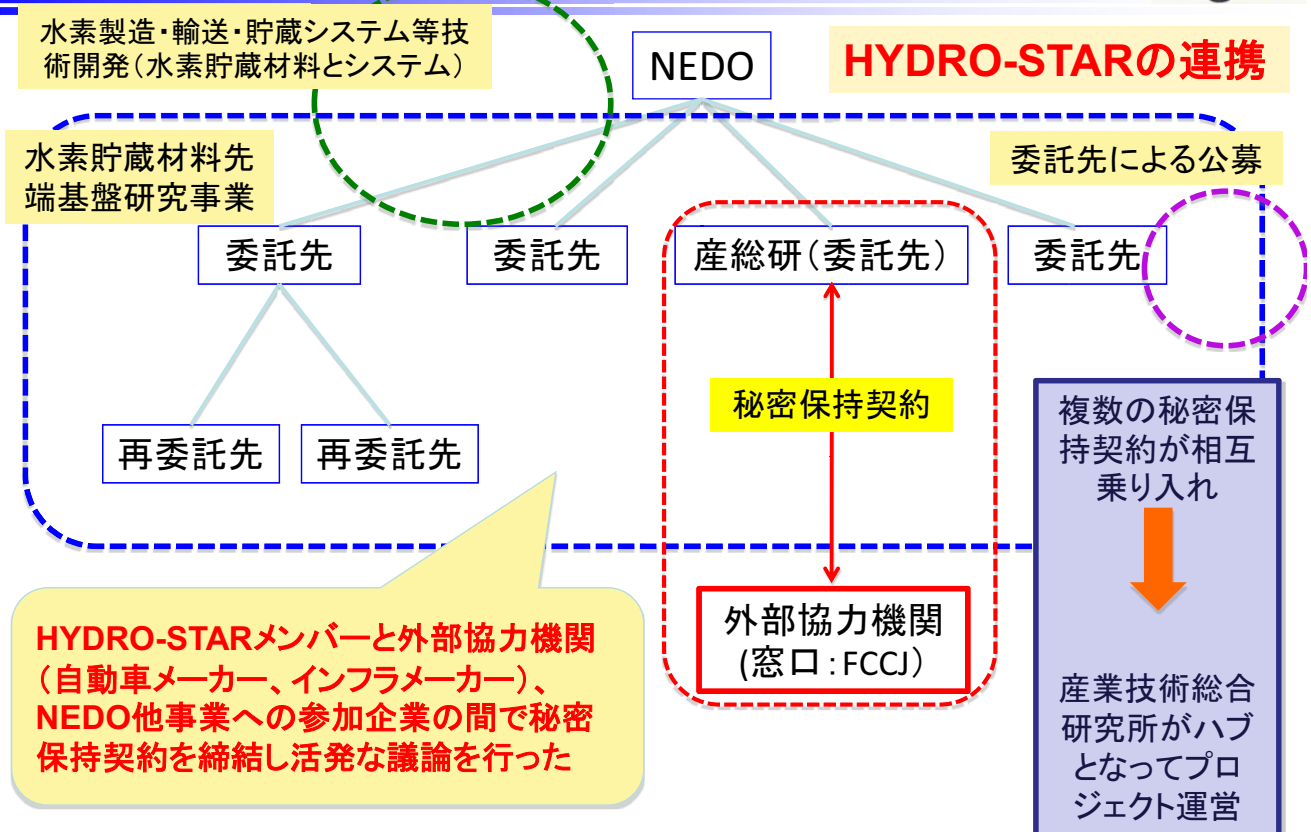
研究項目	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	各Gの最終目標
①金属系水素貯蔵材料の基礎研究(担当:産総研他)	結晶・局所・欠陥構造解析手法の開発			▽金属系評価手法を確立		金属系の開発指針
②非金属系水素貯蔵材料の基礎研究(担当:広島大他)		ナノ構造材料解析手法の開発		▽非金属系評価手法を確立		非金属系の開発指針
③水素貯蔵材料の応用の研究(担当:原子力機構他)	単結晶材料の共同実験	装置導入・手法開発	データ提供とFB	▽Spring-8活用評価手法を確立		高濃度水素化物等の開発指針
④計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究(担当:産総研他)	Spring-8・J-PARC共通高圧容器製作と計測			データ提供		計算科学的手法による開発指針
⑤中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究(担当:高エネ機構他)	In-situセル共同開発	中性子散乱装置の開発製作		▽中性子散乱装置の立上		基盤技術としての中性子散乱法の確立
[参考] 水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発	H20~H23 開発材料の評価結果を受け渡す	両PJは密接な連携の下に推進				☆PJ全体の最終目標 コンパクトで効率的な水素貯蔵材料の開発指針を提供する

【公開】事業原簿p. II-(6)

## NEDO他事業との連携



【公開】事業原簿p. II-(43)~(44)



【公開】事業原簿p. II-(43)~(44)



## 外部との連携：委託先としての公募を可能に

### 「委託先からの公募」案件（2009年） **二件の共同研究を推進**

実験・解析技術の内容

#### (1) 金属系材料グループ ← **豊田中央研究所**

- ① 水素圧力下での”その場”X線回折測定および構造解析  
産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門
- ② 固体NMRによる水素・重水素の状態観測  
産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門・エネルギー技術研究部門
- ③ 陽電子消滅法を用いた欠陥構造解析（陽電子寿命測定・同時計数ドップラー幅広がり測定）  
産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門

#### (2) 非金属系材料グループ

- ① 水素貯蔵材料の水素吸蔵／放出時のその場光学顕微鏡観察  
広島大学 先進機能物質研究センター
- ② 水素雰囲気中”その場”透過電子顕微鏡観察および構造解析技術  
北海道大学 工学研究科

#### (3) 材料物性グループ ← **東北大学金属材料研究所**

- ① 水素貯蔵材料のための環境制御型NMRシステム 東北大学 工学研究科

#### (4) 計算科学グループ

・有機金属構造体(Metal Organic Framework, MOF)の水素貯蔵特性に関する予測計算技術の実用／新規MOF材料への適用 東北大学 金属材料研究所

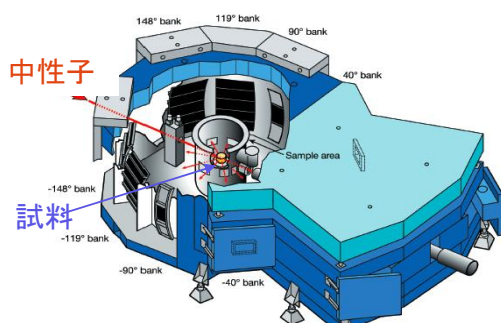
#### (5) 中性子グループ J-PARCの公募システムによる公募を検討中： 高エネルギー加速器研究機構

【公開】事業原簿p. II-(43)~(44)

15

## 国際共同研究

- ・ 1. 経済産業省とロスアラモス研究所は、2006年9月12日（火）にエネルギー分野における研究開発に関し、密接に情報交換を行うとともに、双方で合意したプロジェクトについて、研究開発協力を行うことに同意した。
- ・ 2. 2007年度より「**水素貯蔵材料先端基盤研究**」を共同で推進。このため、双方は、秋葉悦男・産業技術総合研究所主幹研究員及び William Tumasロスアラモス国立研究所・水素燃料電池研究所長を責任者として指名した。
- ・ **2007年度から事業終了まで5年間、産総研からの再委託事業としてロスアラモス国立研究所と共同研究を推進。**



ロスアラモス国立研の  
中性子装置NPDF

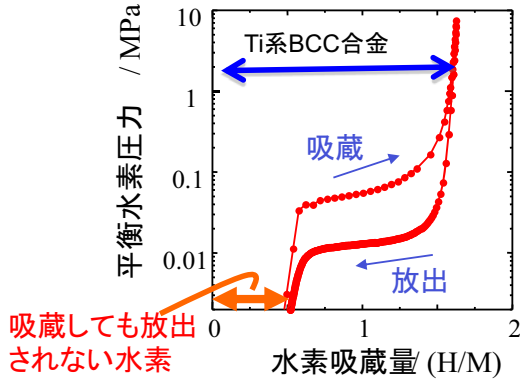


LANL-AIST-NEDOワークショップ開催

【公開】事業原簿p. II-(38)~(39)

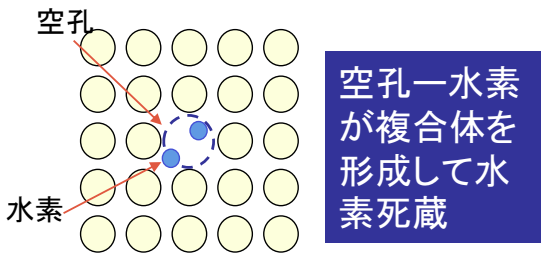
16

## 高性能水素貯蔵材料指針：既存材料の性能向上

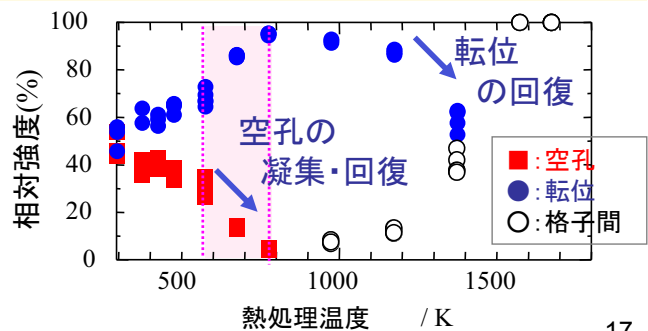


死蔵水素が無ければ4wt%の吸蔵量実現可能  
 死蔵水素は水素吸蔵と共にできた空孔と反応  
 空孔生成を制御することは困難な事が判明  
 水素放出と共に空孔が無くなり、死蔵水素が存在しない水素貯蔵材料を発見(既存材料の成分制御で可能に)

**指針：**  
 死蔵水素の原因解明と材料開発から  
 死蔵水素の無い水素貯蔵材料の実現

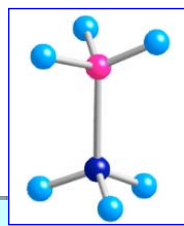
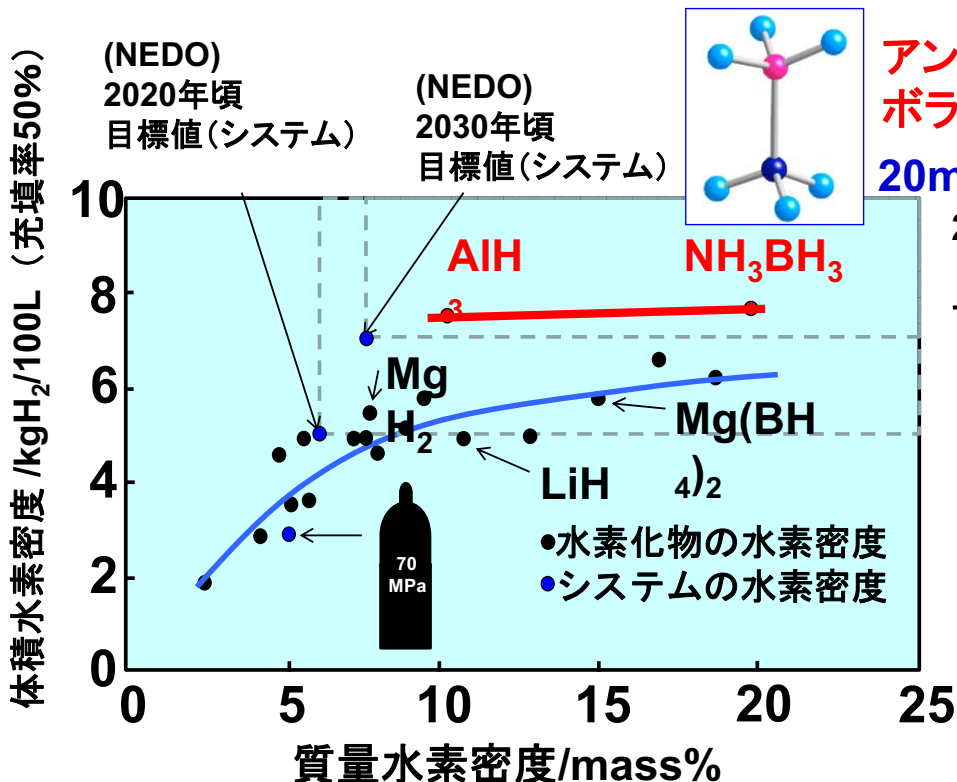


空孔の量を減らすことにより、死蔵水素を減少させ、有効水素量を増加できる



【公開】事業原簿p. Ⅲ2.1-(30)~(31)

## 高性能水素貯蔵材料指針：高性能材料の提案



**アンモニア  
 ボラン  
 20mass%**

2030年頃目標値  
 (システム)を満足  
 する材料)

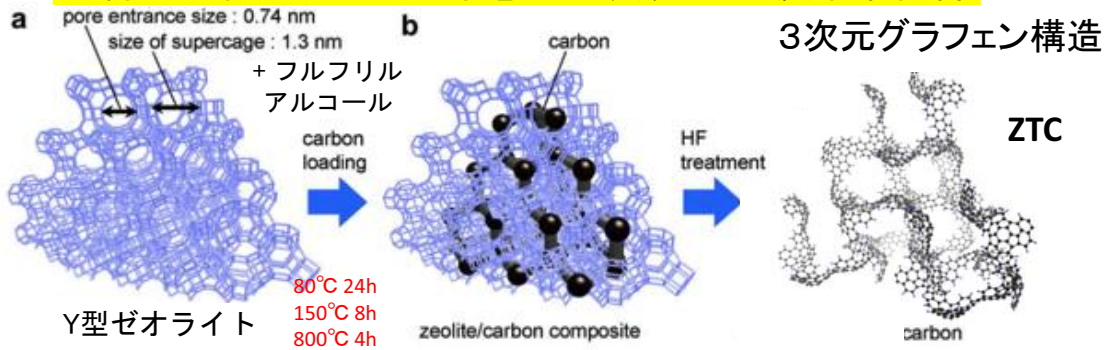
**アンモニア  
 ボラン  
 (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>)  
 アルミニウム水素化物  
 (AlH<sub>3</sub>)**

【公開】事業原簿p. Ⅲ2.2-(4)

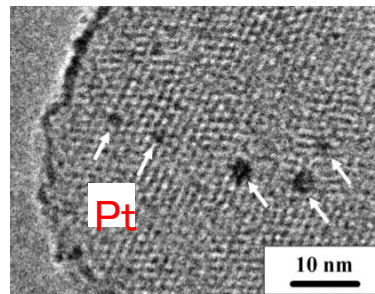


# 先端炭素材料による水素貯蔵：実験と計算の融合

**ZTC = Zeolite-Templated Carbon (ゼオライト鋳型炭素)**  
**世界が注目の室温で水素を大量吸蔵できる炭素系材料**

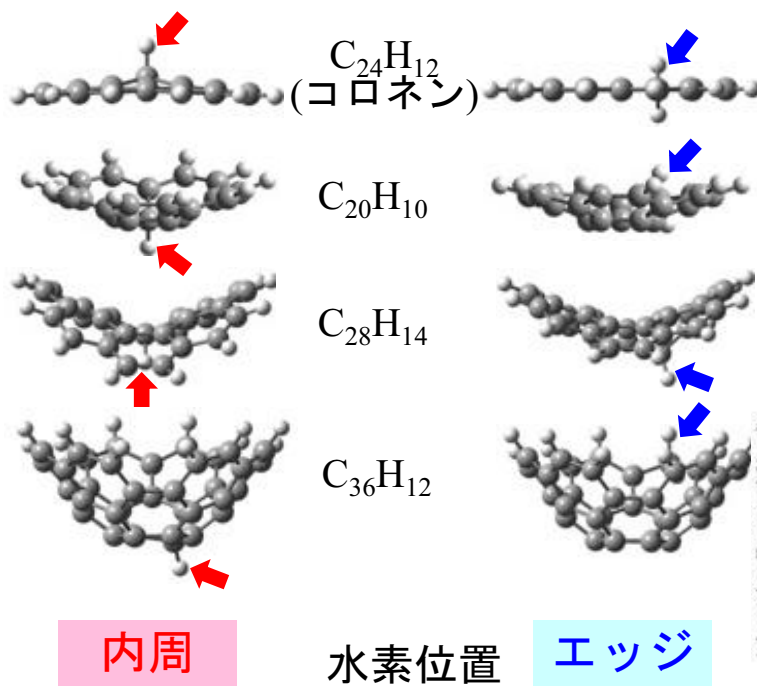


比表面積 約3,600 m<sup>2</sup>/g  
 水素貯蔵能  
 2.2 wt% H<sub>2</sub> 室温, 34 MPa  
 更なる向上が金属の添加で可能

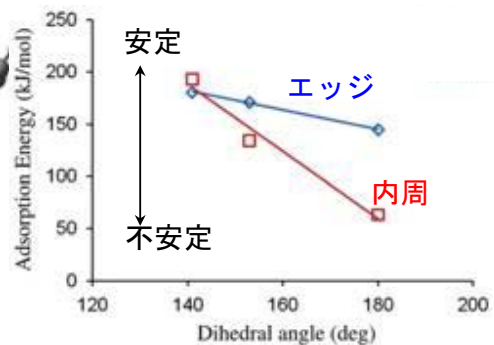


西原ら(2009)

## ZTCの湾曲した炭素平面のどこに水素が吸着するか？



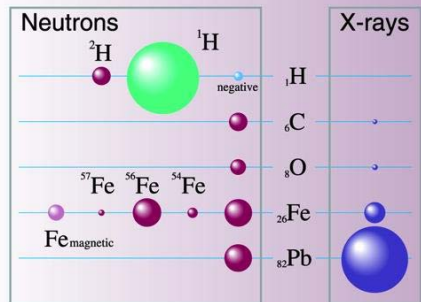
	E <sub>ad</sub> (kJ/mol)	
	center	edge
C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	63.5	<u>144.9</u>
C <sub>20</sub> H <sub>10</sub>	151.3	<u>171.1</u>
C <sub>28</sub> H <sub>14</sub>	134.1	<u>167.4</u>
C <sub>36</sub> H <sub>12</sub>	<u>193.1</u>	180.6



## 中性子研究の概要

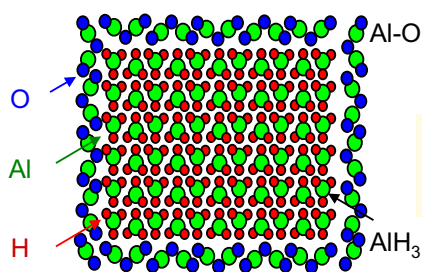
- 世界最高強度中性子施設J-PARCを活用した水素貯蔵材料の評価装置の開発と水素貯蔵材料への適用
  - 中性子全散乱装置NOVAの建設
  - 水素貯蔵材料計測用の周辺設備の整備  
(ビーム施設に高圧水素設備を導入)
  - 産業界からの提供を含む水素貯蔵材料の評価

水素は原子核と相互作用する手法以外で「見る」ことは難しい  
 中性子が最適かつ事実上唯一の方法  
 結晶のみならず、ナノ構造、非晶質、液体状態の水素貯蔵材料の計測・解析ができる装置を建設



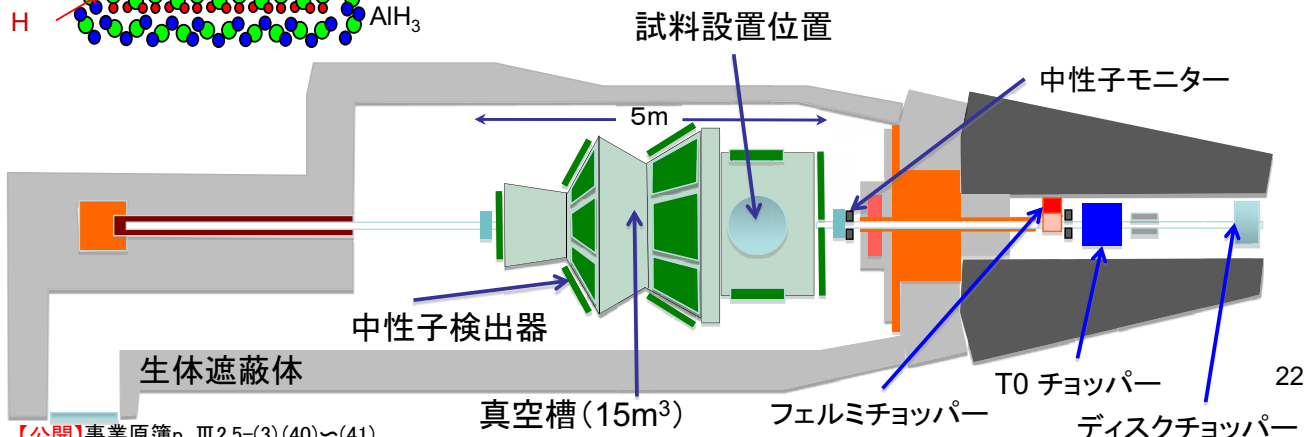
## 超先端的解析評価手法の開発

水素を「見る」には中性子が必須 → 世界最強の中性子源(J-PARC)を活用  
 23台しか装置設置ができない中、水素貯蔵材料専用装置を建設 (NOVA)



表面Al酸化物の測定  
 ( $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , amorphous- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

アルミニウム水素化物表面に存在し反応を阻害している微量のアルミニウム酸化物の検出に成功



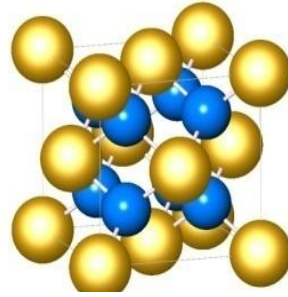
## J-PARCとSPring-8の連携による成果

究極あるいは限界の水素貯蔵量を調べるのが、本事業のねらい

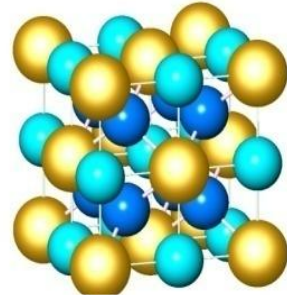
Laは水素/金属が3に達する究極の高吸蔵量材料のモデル元素

水素:金属が2:1と3:1の水素化物しか知られていなかった

本事業で水素:金属比が1:1の水素物を11万気圧の基で合成に成功し、J-PARCとSPring-8の両方のデータを使って構造を決定



2水素化物  
(H/M=2)



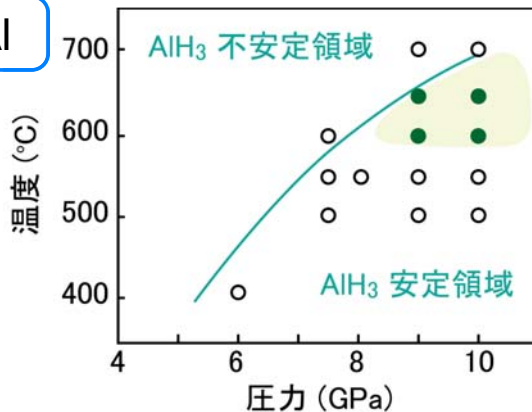
3水素化物  
(H/M=3)

## 高圧容器用実用合金A6061合金の水素化

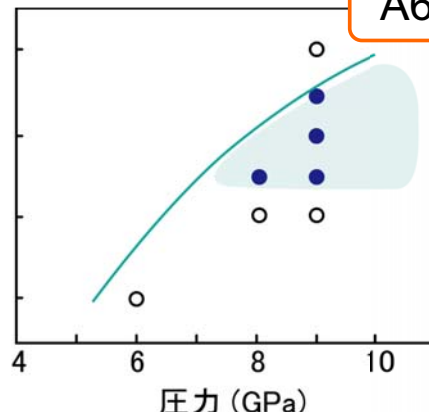
水素高圧雰囲気下で使用可能な唯一のアルミニウム合金**A6061-T6合金**

高温(数百℃程度)、高圧(数万気圧)で水素化挙動を検証

純Al



A6061-T6



水素化物の生成条件は純アルミとほぼ同じ  
室温、10 MPa 程度の条件では水素化物は不安定  
生成するAlH<sub>3</sub>の形状に違い

生成したAlH<sub>3</sub>  
顕微鏡像

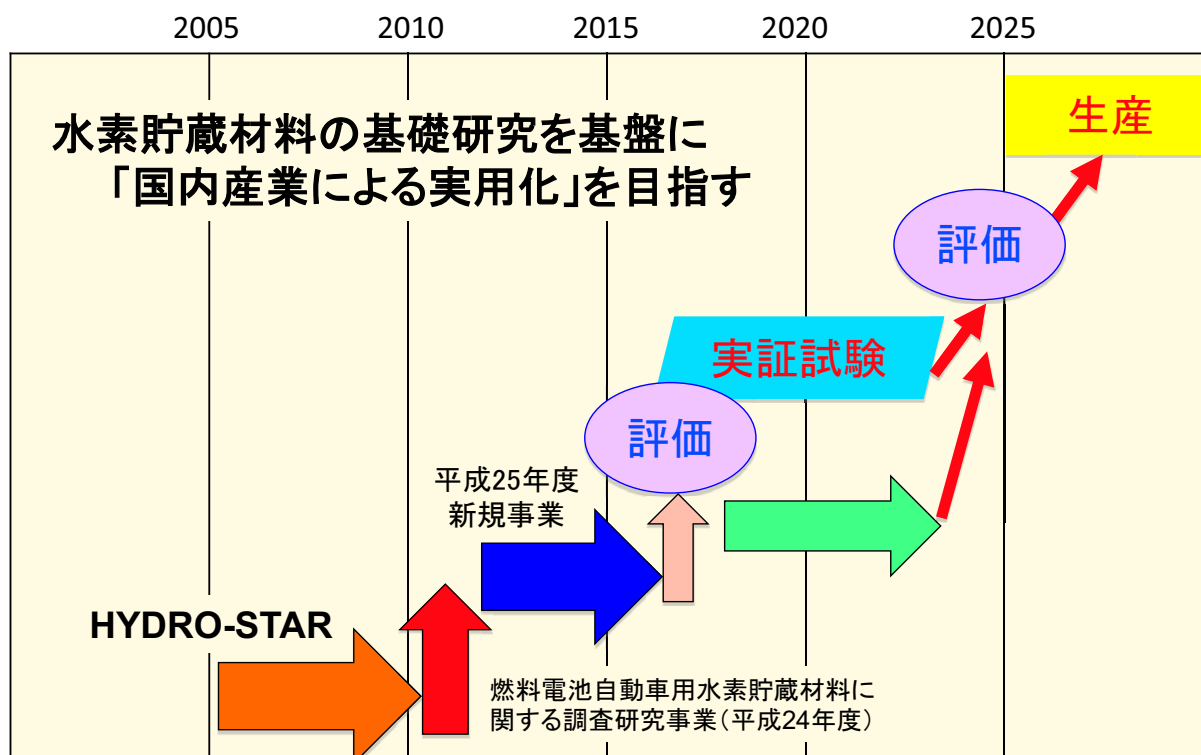


50 μm



50 μm

## 燃料電池自動車の大量生産を目指して



【公開】事業原簿p.Ⅱ-(43)~(44)

25

## 成果発信

- ・ 成果報告会の開催（毎年）
- ・ 秘密保持契約を締結した企業との推進会議開催（毎年）
- ・ 論文数 266報
- ・ 海外の有名出版社より成果を書籍として出版準備中
- ・ 成果報告書の発行（2012年2月）
- ・ プレス発表 8件（日本経済新聞等に掲載）
- ・ テレビ放映 3件
  - 「J-PARC高強度全散乱装置の完成式典」（平成21年6月2日）など
- ・ 測定サンプル数（2008～2011年度） 2300 種以上
- ・ News Letterの発行（6回発行、送付先～800）
- ・ ホームページの開設 (<http://hydro-star.kek.jp/>)

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(7)~(12)

26

## PLとしての活動・成果

- ・事業の適切な運営  
    予算、研究テーマ連携、成果の取り纏め、SL会議等の主催
- ・事業内外との連携の促進  
    本事業内、NEDO事業内、産業界、国際案件
- ・広報活動  
    (ホームページ、パンフレット製作、ニュースレター発行)  
    テレビ放映  
        2008年12月19日 NHK水戸放送局 わいわいスタジオ  
        2009年1月29日 テレビ朝日 報道ステーション
- ・招待依頼講演 72件 (内 海外 37件)
- ・受賞  
    Herbert C. Brown Award for Innovations in Hydrogen Research,  
    Purdue University, USA(2008年4月)  
    IPHE Technical Award, IPHE (2010年5月)

27

【公開】事業原簿p.Ⅱ-(33)~(34),Ⅲ1-(7)~(12)

## まとめ

### 目的

ガス状である水素をコンパクト、高効率、安全に輸送貯蔵するために必要な高性能水素貯蔵材料の研究開発指針を産業界へ提供する

### 成果 ○材料開発指針

    既存材料の性能向上指針

    新規材料の提案

○超先端的水素貯蔵材料評価手法の確立

○国際共同研究

### 今後の展開

事業の成果を最大限に活用しつつ、実用化に資する高性能水素貯蔵材料の実現を目指す

28

【公開】Ⅲ1-(1)~(6)



## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

### 研究開発項目①

# 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

## 産業技術総合研究所

エネルギー技術研究部門

計測フロンティア研究部門

再委託先: 米国ロスアラモス国立研究所, 九州大学

【公開】

1 / 23

## 各研究開発項目における研究内容・開発技術と成果物

※) 達成度: 「◎: 大幅達成、○: 達成、△: 一部未達、×: 未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(1) 金属系水素貯蔵材料の基礎研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>構造解析技術の高度化</li> <li>金属系水素貯蔵材料の開発指針提示</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>X線回折、中性子回折(PDF)、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した(世界初)。</li> <li>結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。</li> </ul>	○
(2) 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見(世界初)</li> <li>その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析(世界初)</li> </ul>	○
(3) 水素と材料の相互作用の実験的解明	<ul style="list-style-type: none"> <li>高濃度水素化物の開発指針提示</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>AlとAl基合金の直接水素化に成功(世界初)</li> <li>新規希土類金属水素化物を実現(世界初)</li> </ul>	◎
(4) 計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>計算科学的手法による開発指針提示</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。</li> <li>新規水素貯蔵材料を探索し提案した。</li> <li>格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。</li> </ul>	○
(5) 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>基盤技術としての中性子散乱法確立</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。</li> <li>水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。</li> </ul>	◎

# 研究開発項目① 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

研究概要: 金属系材料を対象とした実験的アプローチによる基礎研究

- ・種々の高度な測定手法を駆使して、結晶構造、局所構造、欠陥構造等の様々なスケールに対応した構造を解析
- ・測定および解析方法の高度化、中でも、その場観察法(またはそれに準じた状態での測定)を実現するための手法開発

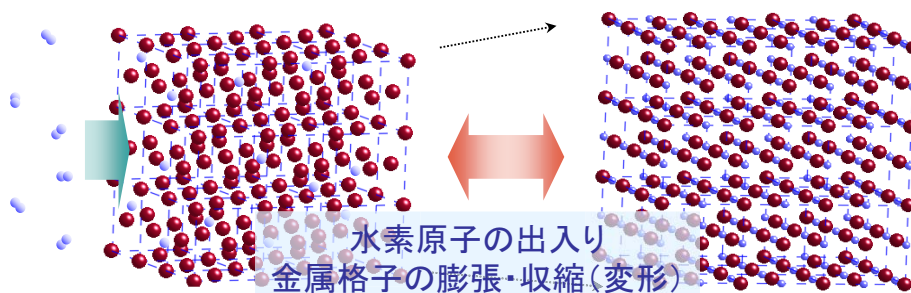
研究課題	目標	成果	達成度
(1-a) 結晶構造および局所構造の解析	1) 粉末X線・中性子回折の手法を活用し、金属系水素貯蔵材料の結晶構造・局所構造解析の技術を確立する。 2) 結晶構造・局所構造の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構を解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	P-C 曲線に沿ったその場X線・中性子回折測定環境の開発、PDF法の金属系水素貯蔵材料への適用などにより、結晶構造・局所構造の高度な解析技術を確立した。解析結果に基づき、主に水素吸蔵量と水素化合物の安定性に優れた材料を開発するための指針を提示した。	○ △
(1-b) 欠陥構造・ナノ構造の解析	1) 陽電子消滅法、電子顕微鏡観察の手法を活用し、金属系水素貯蔵材料の欠陥構造・ナノ構造解析の技術を確立する。 2) 欠陥構造・ナノ構造の解析結果から、水素吸蔵・放出反応特性の理解および反応機構の解明し、高性能な金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。	P-C 曲線に沿ったその場陽電子消滅(寿命およびCDB)測定装置の開発、水素雰囲気下TEM試料セルでの観察、PDF法による欠陥導入の解析など、欠陥構造・ナノ構造の高度な解析技術を確立した。解析結果に基づき、材料の繰り返し耐久性の向上のための指針を提示した。	○ △
(1-c) ロスアラモス国立研究所との共同研究	ロスアラモス国立研究所が保有する世界トップレベルの量子ビーム(中性子線)施設であるロスアラモス中性子科学センター(LANSCE)を活用し、水素貯蔵材料のための高度な構造解析手法の研究を行う。とくに、中性子粉末回折装置(NPDF)を用いた結晶構造・局所構造の解析をすすめ、その手法を当プロジェクトでの中性子実験装置による研究へ応用し、発展させることを目指す。	ロスアラモス国立研で蓄積されてきた局所構造解析の技術を活用し、産総研で合成した材料の構造を解析した。また、NPDF装置においてその場中性子測定を可能とする水素化環境および試料セルの開発を行った。成果の内容は中性子グループと共有しNOVAでのその場測定のセッティング構築およびデータ解析にも役立てている。	○

【公開】事業原簿 p.Ⅱ.2.1-(57)~(58)

3/23

## — 研究の狙いとアプローチ —

金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応



反応を理解するには、まず構造を知ることが不可欠

### 【目標】

- I. 金属系貯蔵材料の構造解析技術の確立
- II. 水素吸蔵・放出特性の理解, 反応機構の解明
- III. 材料開発指針の提示

### 【アプローチ】

- さまざまなスケールでの構造解析  
結晶構造, 局所構造, 欠陥構造, etc.
- その場観察(*in situ*)法による反応追跡  
水素吸蔵・放出に伴う相変化, 各種構造の変化

【公開】事業原簿 p.Ⅲ.2.1-(1)~(2)

4/23

## 産業技術総合研究所

エネルギー技術研究部門  
計測フロンティア研究部門

再委託先:

米国ロスアラモス  
国立研究所



九州大学 (H23)

X線・中性子回折法 【結晶構造】  
陽電子消滅法 【欠陥構造】  
電子顕微鏡観察 【微細構造・欠陥構造】  
固体NMR 【水素周りの局所構造, 水素の存在状態】

中性子全散乱・PDF法 【局所構造】

電子顕微鏡観察

共同実施先:

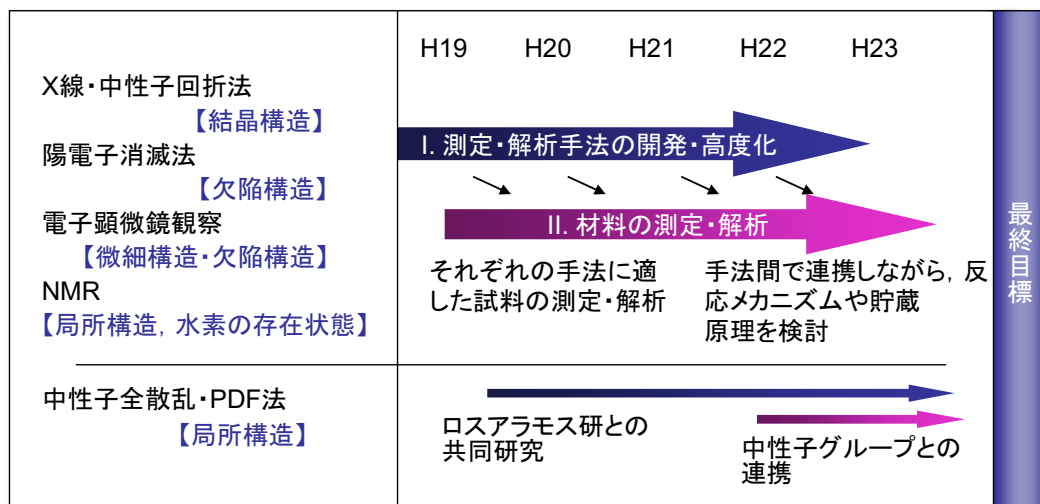
豊田中央研究所 (H21~) BCC固溶体合金に関する構造解析

ほか連携先: 日本重化学工業, 原子力機構, 高エネ機構など  
材料物性G 中性子G

【公開】事業原簿 p.II.2-(7)~(9)

5/ 23

## — 研究の流れ —



豊田中研との共同実施(H21後半~)  
日本重化学工業との連携  
材料物性G, 計算Gとの連携

対象とする材料:

- 水素吸蔵材料としてよく知られた合金系 (AB<sub>5</sub>系, AB<sub>2</sub>系, AB<sub>5</sub>+AB<sub>2</sub>積層系, BCC系など)
- 新規材料(産業界との連携による)

【公開】事業原簿 p.II-(10), III.2.1-(1)~(2)

6/ 23



高性能水素貯蔵材料

【重要課題】

【アプローチ】

【具体的手段・検討内容】

水素吸蔵量

水素吸蔵・放出時の結晶格子の変化, 水素の位置・局所構造の解析

In situ X線・中性子回折測定, PDF法

水素化物の安定性 (使用圧力・温度範囲)

水素吸蔵・放出の圧力・温度特性の測定

P-C曲線測定 (各種In situ測定との同時測定)

繰り返し耐久性

水素吸蔵・放出時に結晶格子に導入される欠陥の種類・量の解析

In situ陽電子消滅法, TEM観察

反応速度

材料中の水素の存在状態と拡散挙動の解析

高分解能固体NMR, In situ固体NMR

成果: I. 構造解析技術の確立(1)

I. 構造解析技術の確立: その場(In situ)測定を中心に環境を構築

**In situ 中性子回折・全散乱**

中性子  
試料  
水素の位置・局所構造

ロスマラムス研 NPDF

耐圧ホルダ

**In situ X線回折**

結晶構造, 格子歪み

**In situ 陽電子消滅**

格子欠陥の種類と量; 欠陥周りの構造

**In situ 固体NMR**

水素の存在状態と拡散挙動

**透過型電子顕微鏡**

水素雰囲気ホルダ  
格子欠陥・微細構造

「その場観察」を可能とする装置・手法の開発・構築  
(X線・中性子回折・全散乱, 陽電子消滅, 固体NMR, SPM)

代表的な成果:

- ・P-C曲線(平衡吸蔵・放出曲線)と同時計測可能な X線回折装置
- ・水素導入時からの非平衡吸蔵過程を追跡可能な 放射光X線 時分割測定環境 (材料物性グループと共同)
- ・水素圧力下での中性子回折・全散乱測定を可能とする 試料ホルダおよび水素導入環境 (ロスアラモス研と共同)



これまで水素貯蔵材料にほとんど使われていなかった高度な解析手法の適用  
(X線・中性子全散乱PDF法, 陽電子消滅CDB法, 固体NMR MAS法)

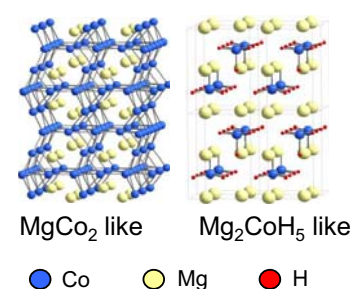
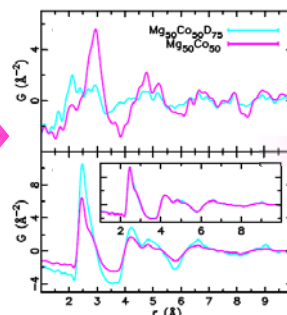
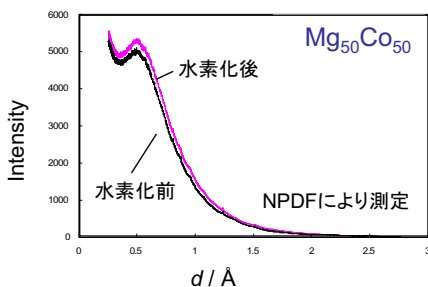
代表的な成果:

- X線・中性子全散乱測定・二体分布関数(PDF)法を金属系貯蔵材料に適用  
→ 乱れの多い材料, ナノ材料, アモルファス材料などの局所構造解析が可能に
- 陽電子消滅法の新しい手法である同時計数ドップラー幅広がり測定(CDB法)を初めて水素貯蔵材料に適用  
→ 格子欠陥の周りの局所構造の解析

二体分布関数(PDF): 横軸を2原子間の距離, 縦軸を原子のペアの数と元素種に基づく強度としたプロット. 近距離での原子配置を反映したパターンを示す.

PDF解析の例: ボールミルで作製したMg-Co合金の局所構造

Kim et al. J. Phys. Chem. C (2011)



中性子回折では結晶構造を示すピークが全く見られなかった→通常の構造解析は困難

PDF解析により, 局所的な原子配列を示すパターンが得られる (X線データも併用)

局所構造解析の結果: 2種類の構造(1~2 nmサイズ)からなり, 一方のみに水素が吸蔵される

水素吸蔵量・水素化物の安定性 — 結晶構造・局所構造

積層構造をもつ合金 (La-Mg-Ni系, Ca-Mg-Ni系)

- ・積層化による効果, 元素の違いによる水素占有の違い

Mgを含むラーベス相合金 ((Mg,RE)Ni<sub>2</sub>, (Mg,Ca)Ni<sub>2</sub>)

- ・組成による水素化特性の違いの要因を構造的観点から解明

繰り返し耐久性 — 水素吸蔵に伴い導入される格子欠陥

希土類系合金 (LaNi<sub>5</sub>系; 金属間化合物の典型例)

BCC固溶体合金 (V系, Ti系)

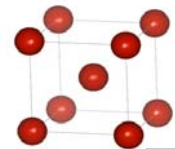
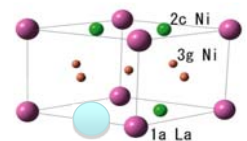
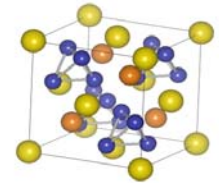
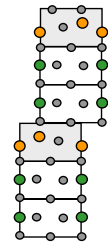
- ・水素吸蔵時に導入される欠陥についての詳細な解析
- ・繰り返し吸蔵・放出時に起こる劣化の要因の特定

反応速度 — 材料中の水素の拡散

BCC固溶体合金 (V系)

- ・添加元素による水素占有サイトおよび拡散の活性化エネルギーの変化

【公開】事業原簿 p.Ⅲ.2.1-(1)~(2)



積層構造をもつ金属間化合物

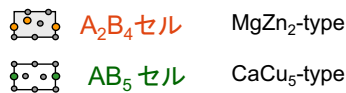
研究のねらい:

「異なる構造のセルの組み合わせ・結合」という特徴を活かして, これまでにない水素吸蔵特性を実現できる可能性を見出す

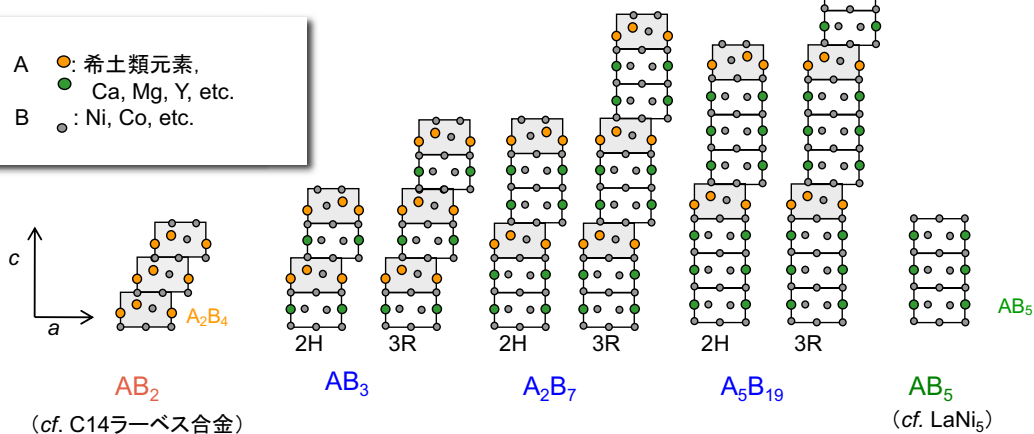
例: 単体合金では吸蔵しない組成→積層化により吸蔵  
単体合金では吸蔵時に非晶質化→積層化により抑制

研究の観点:

- ・水素の吸蔵に従って水素原子がどのセルのどの位置に入り込むか
- ・構造がどのように変化するか
- ・それら構造的特性と水素化特性との関連



A ●: 希土類元素,  
 ●: Ca, Mg, Y, etc.  
 B ○: Ni, Co, etc.

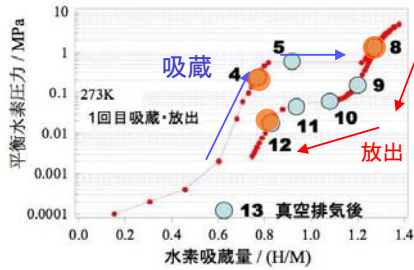


【公開】事業原簿 p.Ⅲ.2.1-(6)

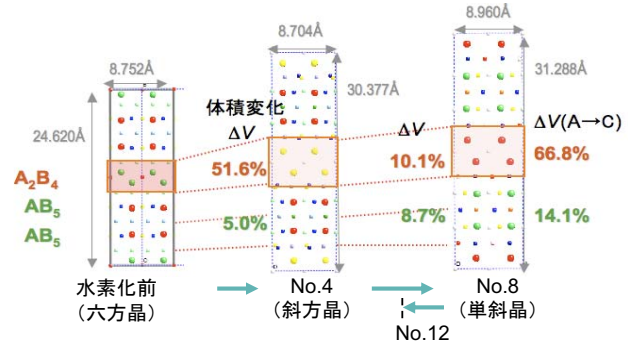


## La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>

P-C曲線に沿ってIn situ X線回折測定 → 金属格子の変化を解析

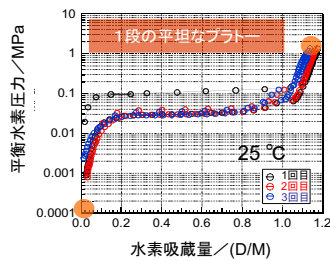


A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セルに多量の水素(過大な膨張)  
積層効果により構造が維持される

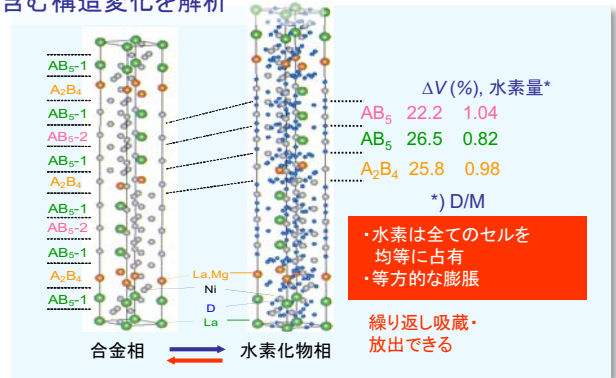


## La<sub>4</sub>MgNi<sub>19</sub>

In situ 中性子回折測定 → 水素位置を含む構造変化を解析

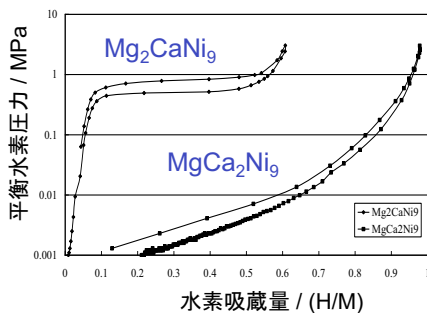


A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セルにMgを置換 → 安定性が変化  
水素の偏在を防ぎ、均等な占有を実現



各セルの組成・構造をチューニング → 水素の占有の分布をコントロールし、  
有効水素貯蔵量を増加できる

軽量金属元素Mg,Caを含む積層合金の探索可能性を探るため、水素化特性と水素占有を解析

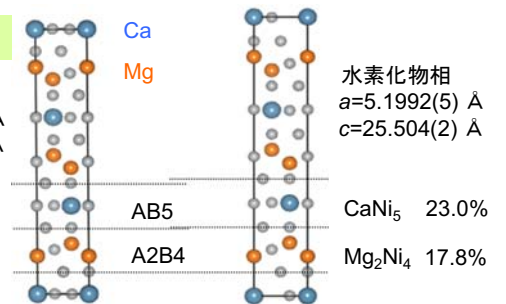


Mg/Ca比により  
顕著な違い

X線回折の解析 → セルの膨張

### Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>

合金相  
a=4.9071(6) Å  
c=23.783(2) Å

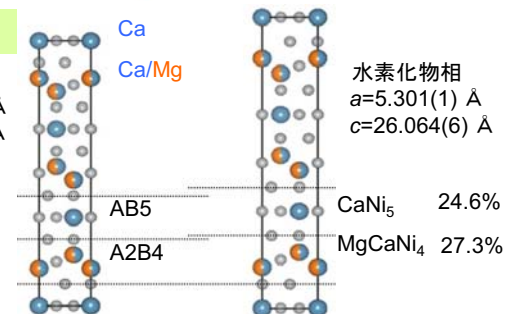


水素化物相  
a=5.1992(5) Å  
c=25.504(2) Å

CaNi<sub>5</sub> 23.0%  
Mg<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> 17.8%

### MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>

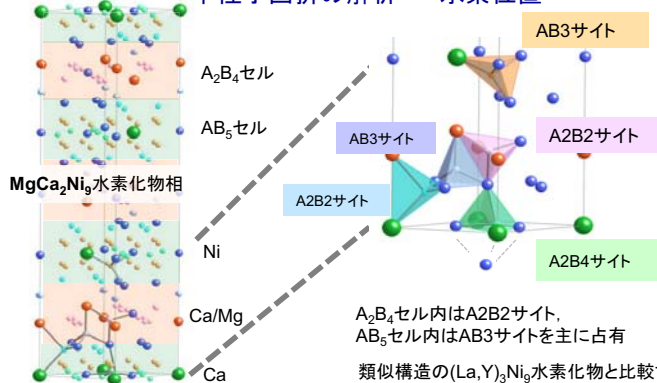
合金相  
a=4.9072(5) Å  
c=23.958(1) Å



水素化物相  
a=5.301(1) Å  
c=26.064(6) Å

CaNi<sub>5</sub> 24.6%  
MgCaNi<sub>4</sub> 27.3%

中性子回折の解析 → 水素位置



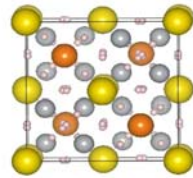
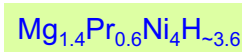
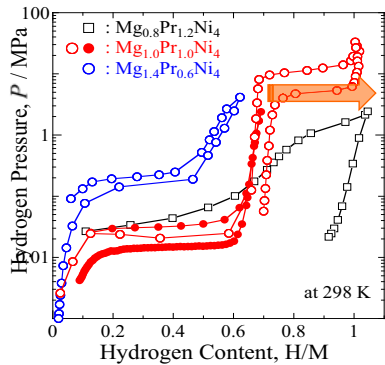
A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セル内はA2B2サイト,  
AB<sub>5</sub>セル内はAB3サイトを主に占有

類似構造の(La,Y)<sub>3</sub>Ni<sub>9</sub>水素化物と比較すると、水素  
が多く占有する位置に違いはあるが、  
全体としてはほぼ同量の水素を吸蔵

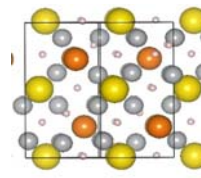
軽量金属元素Mg,Caを用いた積層合金の中で  
室温付近で吸蔵・放出可能な新たな材料が探索できる可能性

Mg含有C15b型ラーベス相 $Mg_{2-x}RE_xNi_4$ (RE: 希土類金属) 合金

Mg/RE比の違いにより水素化特性が異なる要因を構造的な観点から解明する試み



立方晶

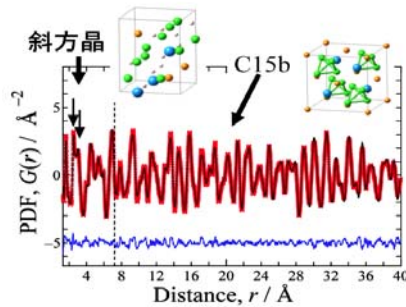


斜方晶

たとえば,  
Mg-rich組成(or REフリー)で  
吸蔵量を増加させるには?

結晶構造  
(平均構造)

*In situ* 中性子回折測定より



立方晶配置

平均構造と  
同じ配置

局所構造

*In situ* 中性子全散乱測定  
→ PDF解析より

近距離

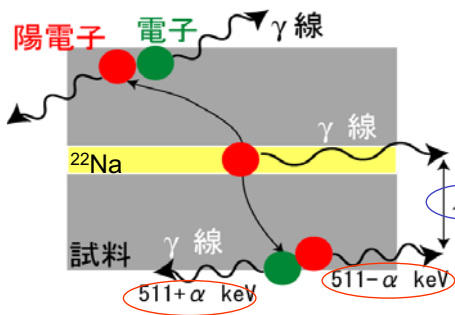
斜方晶配置

ユニットセル内に  
局所的な歪み・・・水素サイトの減少

貯蔵量の増加のためには、局所的な歪みの緩和が重要

Mgと対の元素との配列規則性の調整など

陽電子消滅法を用いた欠陥構造の解析



陽電子の生成→消滅の  
時間(寿命)を測定

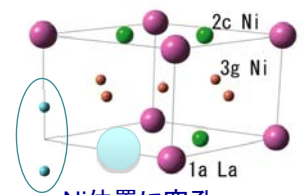
【欠陥の種類と同定】

結晶格子中の欠陥を高感度で検出でき  
る唯一の方法

消滅のガンマ線のエネルギーを測定(CDB法)

【欠陥周りの元素の同定】

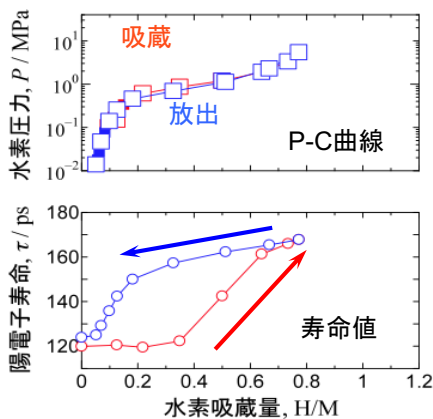
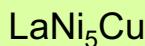
LaNi<sub>5</sub>では  
転位, 空孔



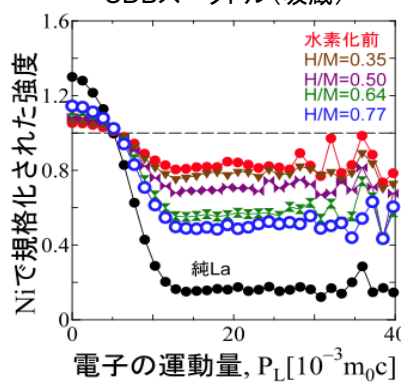
Ni位置に空孔

CDB法の水素貯蔵材料への適用に初めて成功した。

空孔が水素放出時に回復する例を見出した。 → 空孔の蓄積を抑制し、耐久性向上へ

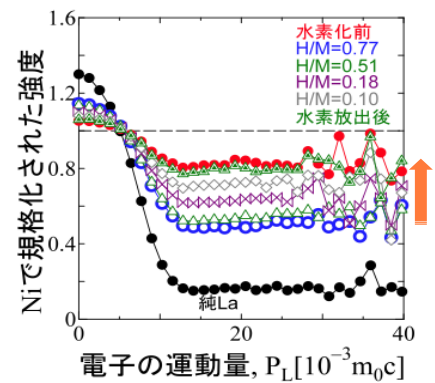


CDBスペクトル(吸蔵)



・水素吸蔵とともにNi空孔が増加

CDBスペクトル(放出)

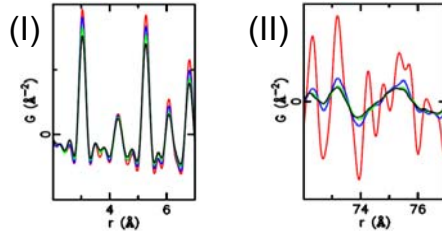
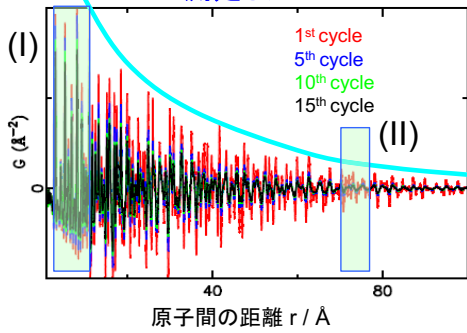


・水素放出とともにNi空孔が回復

$V_{0.8}Ti_{0.2}$

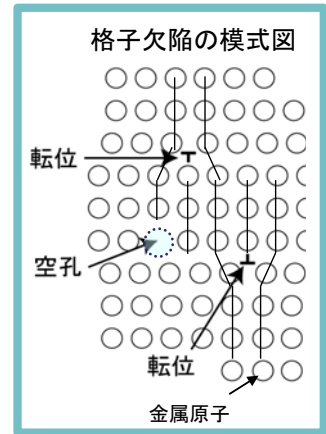
V, Tiなどを主成分とする固溶体合金

測定したPDF



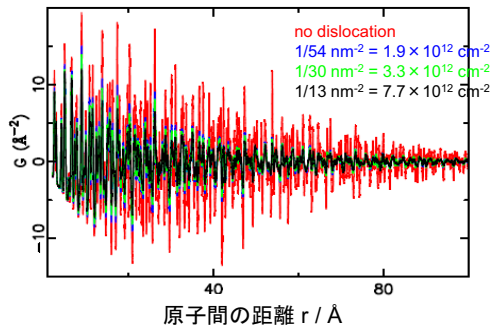
距離の増加に伴いピークがブロードニング  
→ サイクルとともに顕著に

計算との対比から、ブロードニングは転位の増加に起因

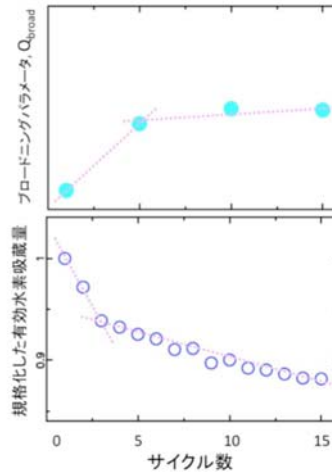


転位を含むVの計算PDF\*

\*)計算G 小川SLIによる



転位密度の増加に伴い、測定PDFと同様のブロードニングを示す。空孔の場合はブロードニングはみられない。



PDF解析から  
吸蔵・放出サイクルによる  
転位の増加が吸蔵量の減少  
と相関

陽電子消滅・熱分析の結果から  
水素吸蔵時に導入される  
空孔が残存水素を安定化  
(残存水素量の増加に寄与)

サイクル特性向上のためには、  
転位・空孔の導入の抑制が必要

【公開】事業原簿 p.Ⅲ.2.1-(16)~(19), (29)~(30)

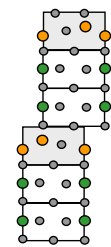
水素吸蔵に伴う結晶構造変化・局所構造変化と水素化特性

積層構造をもつ合金 (La-Mg-Ni系, Ca-Mg-Ni系)

- ・積層化により、単独の合金とは異なる構造変化および水素占有が起こることを確認
- ・積層化と元素選択により各セルへの水素分布のコントロール・吸蔵量の増加が可能

Mgを含むラーベス相合金 ((Mg,RE)Ni₂, (Mg,Ca)Ni₂)

- ・Mg/RE比により水素化物相の結晶構造に違い(立方晶or斜方晶)  
→水素化特性・サイクル特性に影響
- ・立方晶水素化物でも局所的には斜方晶へ歪み→水素サイトに影響(吸蔵量減少)



水素吸蔵に伴い導入される格子欠陥と繰り返し耐久性

- ▶ 材料に共通して、水素化物生成時に格子に空孔と転位が導入される
- ▶ 吸蔵・放出繰り返し時に欠陥が多く導入される材料は劣化が大きい傾向

希土類系合金 (LaNi₅系; 金属間化合物の典型例)

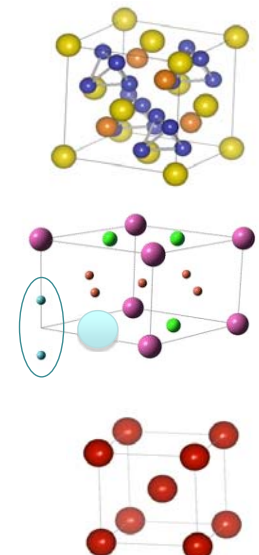
- ・欠陥は、Niサイトの空孔とミスフィット転位と同定
- ・量論比が大きい組成では水素放出時に空孔が回復
- ・水素化物が微細で配向性が小さい場合、転位の導入量が少ない

劣化を抑制

BCC固溶体合金 (V系, Ti系)

- ・残存水素の一部は空孔と結合して安定化 → 水素放出量の減少
- ・転位・積層欠陥・双晶が観察されるが、格子歪みは主に転位に起因。

劣化要因



【公開】事業原簿 p.Ⅲ.2.1-(3)~(4)



水素吸蔵量と水素化物の安定性向上の指針

【適用できる材料系】  
Mg等の軽金属元素を含む金属間化合物

積層構造を利用する

- ・多量の水素を占有する役割のセルと、水素を吸蔵しつつ全体の構造を維持する役割のセルを積層した構造を設計する
- ・元素(とくにA元素)の選択により、各セルへの水素分布を調整し、安定性を制御する

局所的な歪みを緩和する

- ・Mgと対になる元素種と組成比の選択により、配列の規則度を制御し、水素占有サイトの数を増やす

繰り返し耐久性向上の指針

格子欠陥の導入を抑制する

【適用できる材料系】  
金属間化合物・固溶体合金

- ・空孔が入るサイトを一部別の元素で置換して、入りにくくする
- ・水素化時の合金相と水素化物相の格子のミスフィットを小さくする

格子欠陥が回復するような構造をつくる

主に金属間化合物

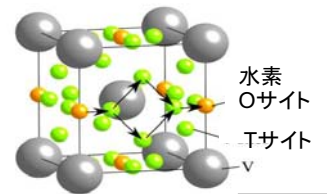
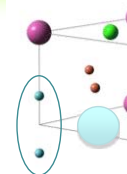
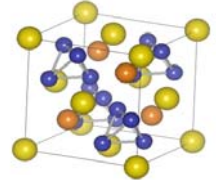
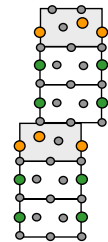
- ・化学量論比を調整して、余分に原子が入るような局所構造をつくる

反応速度向上の指針

主に固溶体合金

水素の占有位置(の一部)をシフトさせ、拡散を速める

- ・元素を一部置換して、より拡散しやすいサイトに水素をシフトさせる
- ・格子のサイズを大きくして、拡散を速める



実用形態のイメージ

- ・合金材料を圧力容器に充填したものを自動車に搭載.
- ・水素充填は、15~20MPaまたはそれ以下の圧縮ガスを、容器を空冷または水冷しながら数分で充填.
- ・自動車走行時は、燃料電池の廃熱(約80°C)を容器に供給して水素を放出させる。1度の充填で500 km以上を走行(=水素5 kgを貯蔵)

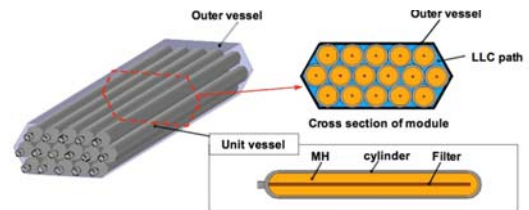


Figure 1. Multi-cylinder Hydrogen-absorbing Alloy Tank.

TOYOTAから報告されている水素貯蔵合金容器の例

森ほか、水素エネルギーシステム、34, 46 (2009)

圧縮ガスタンクに比べて改良される点:

- ・体積の低減
- ・水素充填圧力の低下
- ・水素充填時のプレクール処理が不要

安全性の向上  
容器・システムの低コスト化

実現の際に要求される材料特性

1) 貯蔵密度: 重量あたり5% 体積あたり50g/L以上

(→ 5 kgの水素を100kg, 100Lに貯蔵)

2) 水素吸蔵時の温度・圧力: 25°C, 15~20MPa

(水冷, 金属製容器を想定)

3) 水素放出時の温度・圧力: 80°C, 0.2 MPa

(FCの作動条件に依存; より高温の廃熱が供給されればより高い温度を設定可能)

4) 反応速度: 全貯蔵量を10分以下で吸蔵

(反応熱の効率的な除去がさらに大事, これはエンジニアリング的に解決すべき課題と認識)

5) 吸蔵・放出の繰り返し特性: 500回程度性能維持

(週1回の充填で10年間に相当)

現時点では課題はあるが、到達への方法が見いだせる可能性

提案の指針を用いても、到達がかなり困難

重量貯蔵密度の条件を少し緩和すれば、中期的な実用化の見通しが開けるものと期待される

材料物性グループ

- ・時分割放射光X線回折測定の実施環境を構築し、測定を実施した。
- ・X線PDF測定の実施環境を構築し、測定を実施した。
- ・メスバウア測定試料を合成し、試料と水素化特性情報を提供した。
- ・その他手法および材料についても、情報交換・共同実験を行った。

計算科学グループ

- ・セミナー・意見交換会を開催し、共同で実施できるテーマを探索した。
- ・計算による機構解明のため、実験データを提供した。
- ・計算による欠陥構造のモデリングを依頼し、その結果を構造解析結果の解釈に役立てた。

中性子グループ

- ・セミナー・検討会を開催し、意見交換した(ロスアラモス研のメンバーも参加)。
- ・その場観察環境・試料セルに関する意見交換を行い、改良に反映させた。
- ・中性子回折測定を共同で実施した。
- ・中性子グループの研究テーマのための試料を合成し、提供した。

水素製造・輸送・貯蔵システム技術開発(〜H22)  
日本重化学工業(株)

- ・開発された材料の in situ X線回折、中性子全散乱測定を用いた構造解析を行い、材料特性の理解に役立てた。

・成果の意義:

産業界への貢献、世界初、世界最高、特許出願／権利化、汎用性、他分野への波及など

開発した解析技術を産業界へ提供

in situ X線回折, in situ陽電子消滅, 固体NMRの3つの測定技術をプロジェクト外との公募連携テーマに提供, 豊田中研と共同実施. X線・中性子回折技術を用いて日本重化学工業と共同研究. 他にも企業からの解析依頼受託.

世界初の測定技術:

in situ陽電子消滅測定装置(P-C曲線, 寿命, CDBの同時測定)

in situ NMR装置(水素加圧下, 温度可変測定)

水素化時に導入される欠陥位置の同定に初めて成功

世界最高の測定技術:

in situ X線回折装置(P-C曲線との高精度同時測定)

水素試料室部分は, X線装置メーカーとの協力により作製

in situ 中性子全散乱測定—PDF解析 (P-C曲線との同時測定)

耐圧試料ホルダは, ロスアラモス研との協力により作製  
P-C曲線測定の設定をNPDF装置用に構築

水素化物の局所歪みの解析, ナノ領域内の原子配列の解析に初めて成功



・成果の普及と実用性:

学術誌での紹介、新聞記事、受賞等、産業界における水素貯蔵材料開発への活用性や展開例など。

**【成果報告実績】**

講演・口頭発表	126 件(招待講演14件, 依頼講演19件を含む) 国際学会68件(招待講演13件, 依頼講演14件を含む) 国内学会58件(招待講演1件, 依頼講演7件を含む)
論文発表	41 報(うち, 査読付国際誌38報) 投稿中, 投稿準備中を含む

**開発した解析技術を産業界へ提供**

**In situ X線回折, in situ陽電子消滅, 固体NMRの3つの測定技術をプロジェクト外との公募連携テーマに提供**

(提供実績: 3社; 今後も可能な範囲で継続して提供の予定)

**開発・研究成果を産業界へ発信**

産総研オープンラボ (H20,21,22,23) などの機会を捉え、多くの産業界の方々に成果を紹介

## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

### 研究開発項目②

# 「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

広島大学  
北海道大学  
上智大学

【公開】

1 / 14

### 各研究開発項目における研究内容・開発技術と成果

※)達成度:「◎:大幅達成、○:達成、△:一部未達、×:未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(1)金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・構造解析技術の高度化 ・金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・X線回折、中性子回折(PDF)、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した(世界初)。 ・結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。	○
(2)非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見(世界初) ・その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析(世界初)	○
(3)水素と材料の相互作用の実験的解明	・高濃度水素化物の開発指針提示	・AlとAl基合金の直接水素化に成功(世界初) ・新規希土類金属水素化物を実現(世界初)	◎
(4)計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	・計算科学的手法による開発指針提示	・ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。 ・新規水素貯蔵材料を探索し提案した。 ・格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。	○
(5)中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	・基盤技術として中性子散乱法確立	・中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。 ・水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。	◎

## 研究開発項目② 「非金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

研究概要:非金属系水素貯蔵材料の反応機構を解明し、非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。

研究課題	目標	成果(指針)	達成度
(2-a)ナノ複合水素貯蔵材料の作製、解析とその場分析	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ナノ複合水素貯蔵材料を作製するための極限反応技術とその場分析技術を確立し、ナノ複合水素貯蔵材料の種々の吸蔵状態での形態変化、組織変化、構造変化、触媒の化学状態変化等を解析し、非金属系水素貯蔵材料の開発指針を提示する。</li> <li>・第一原理によりナノ複合水素貯蔵材料の動的挙動を解析し、電子状態や構造安定性を解明する(2009年度から計算科学グループで実施)。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・水素化物のナノ複合化は、構造安定性(エントロピー、生成熱)の制御技術として利用できる。</li> <li>・アンモニアボランは水素放出後、メカノケミカル反応による水素化とヒドラジンからアンモニアボランに再生できる。</li> <li>・アルカリ金属水素化物添加により不純物アンモニア発生を抑制できる。</li> </ul>	○  ○
(2-b)その場TEM観察による反応機構解析の研究	<ul style="list-style-type: none"> <li>・透過電子顕微鏡(TEM)を用いてナノ複合水素貯蔵材料の水素化過程と加熱分解過程のその場観察を行い、生成反応や分解反応の反応機構を解明する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析した。</li> <li>その結果、触媒や水素化物のナノサイズ化は水素化・脱水素化速度を加速できることがわかった。</li> </ul>	○
(2-c)電解チャージによる非金属系水素貯蔵材料の作製と反応機構解析	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電解水素チャージ法による水素貯蔵材料作製技術を確立し、その反応機構解析を行う。</li> <li>・ナノ複合水素貯蔵材料の構造解析、水素吸蔵放出特性評価を行い、反応速度と生成熱を制御する技術の基盤を作る。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・+とーの水素を含有するアンモニアボランは高性能水素貯蔵材料の候補である。</li> <li>・電解チャージは安定な水素化物から不安定な水素化物の合成手法として利用できる。</li> </ul>	○  ○

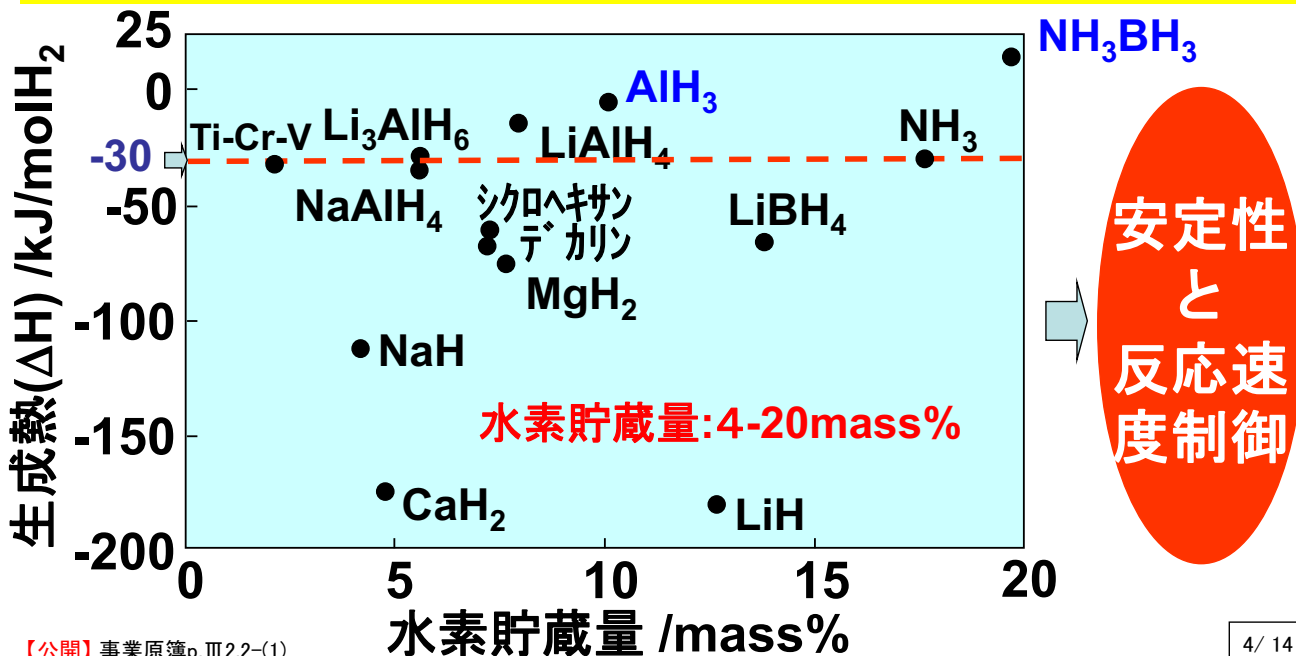
【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(47)

3 / 14

### — 研究の狙い —

## 原子番号が14以下の軽元素水素化物


1. 不安定～安定 水素化生成熱 : 小～大(熱力学 : 構造安定性)
2. 水素吸蔵・放出速度 : 遅(動力学 : 反応速度)



【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(1)

4 / 14

研究体制・スケジュール

項目	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度
北海道大学	加熱型環境セル作製 	不活性試料装着システム開発	冷却環境セル, 超高圧電子顕微鏡用環境セルの作製		
北海道大学	TEMによる各種吸蔵物質の生成反応, 分解反応の解析				
広島大学	極限反応技術確立とナノ物質の作製		単結晶(バルク, 薄膜)の作製		
広島大学	その場観察, 分析, 第一原理計算(22年度から計算科学グループで実施)による動的挙動解析, 電子状態と構造安定性解明				
上智大学	水溶液中での電解チャージによる試料作製		有機溶媒中での電解チャージによる試料作製		
上智大学	非金属系水素貯蔵物質の解析, 水素吸蔵放出特性評価				

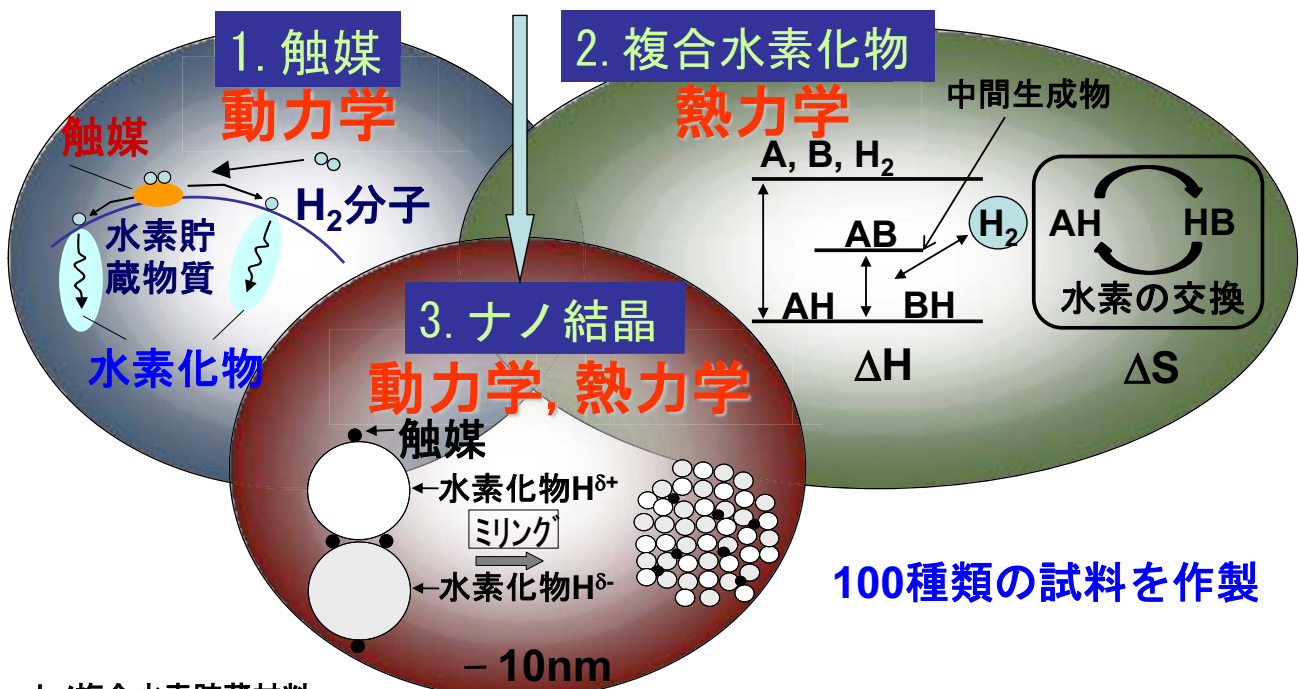
5/14

非金属系水素貯蔵材料の設計指針

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(2)

— 研究アプローチ —

ナノ複合水素貯蔵材料(概念図)



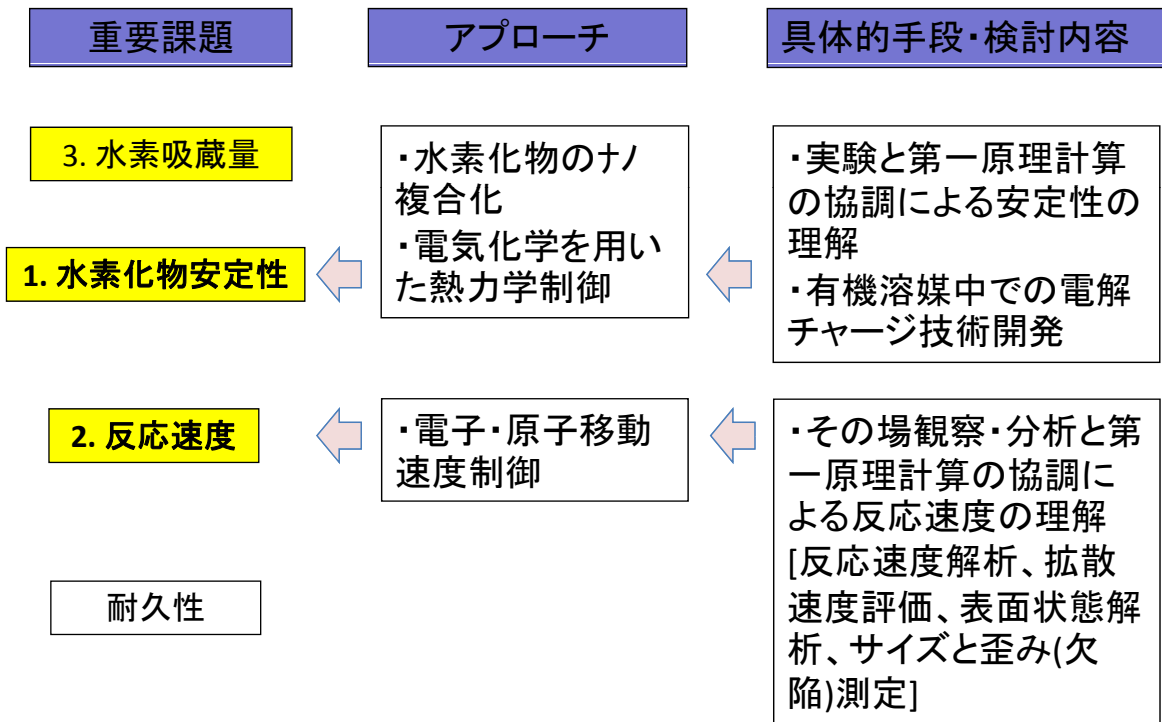
ナノ複合水素貯蔵材料:

2つ以上のナノ粒子(1-100nm)からなる材料であり、元の粒子とはまったく異なる水素貯蔵特性を示す。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(1)

### 本事業における最終目標へのアプローチの手法

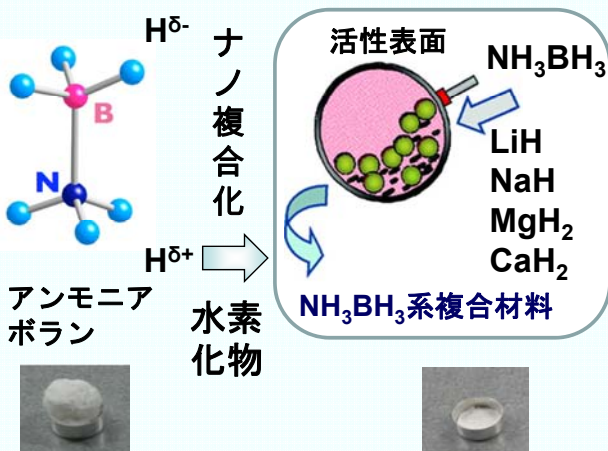
高性能水素貯蔵材料



## 1. 水素化物安定性

主要な成果(全体) : 水素化物-アンモニアナノ複合材料の解析、 $MgH_2-LiBH_4$ 複合材料の解析、アンモニアボランの再生反応、 $MgH_2$ の脱水素化反応とLi-N-H系の水素化反応解析、材料開発指針提示

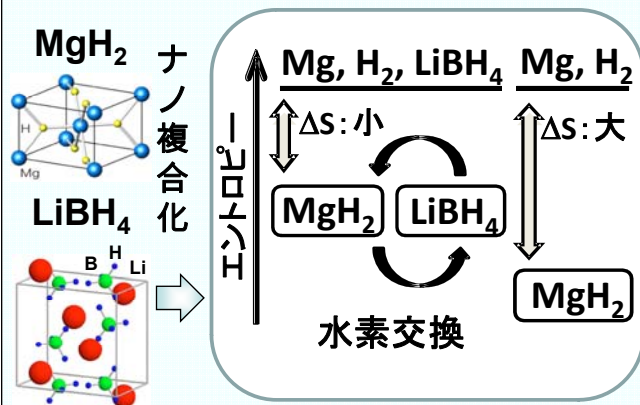
### 水素化物-アンモニアナノ複合材料の解析



**$NH_3BH_3$** : 熱分解時、ボラジン、ジボラン、アンモニアの発生、発泡、 $H_2$ 放出温度: 110-115°C、ガス放出時の重量減少: 80-90%

**$NH_3BH_3$ 系複合材料**: 熱分解時、不純物ガスの放出抑制、発泡抑制、 $H_2$ 放出温度60-90°C、水素放出量: 6-11 mass%

### $MgH_2-LiBH_4$ 複合材料の解析



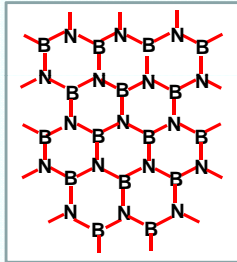
$MgH_2-LiBH_4$ 複合材料中、固相間で水素の交換が起こり、エントロピーの増大を見出した。

ナノ複合化によって生成熱を変えずに構造安定性の制御が可能である。

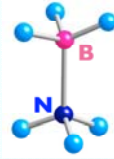
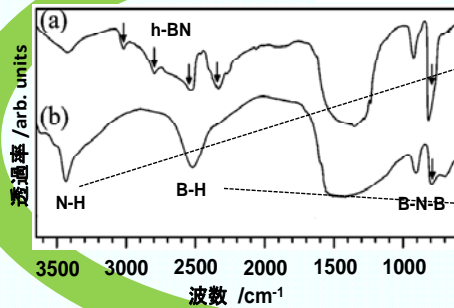


# アンモニアボラン(BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)の再生(ロスアラモス国立研究所との共同研究)

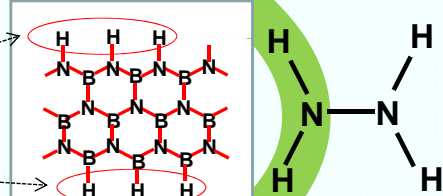
水素放出  
(19.6mass%)



副生成物  
(BN)



(反応率5%以下)



水素化BNと  
ヒドラジンの反応

## メカノケミカル反応による水素化BNの合成

水素雰囲気中でBNをミリングすることにより、水素貯蔵量1mass%のBNH<sub>x</sub>を合成

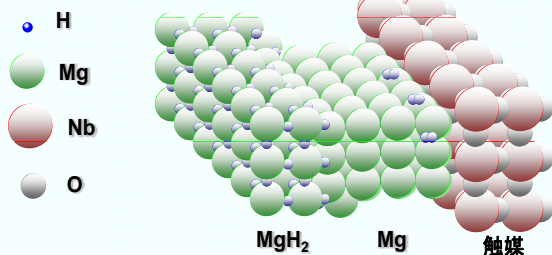
BNH<sub>x</sub>とヒドラジンを反応させることにより、**アンモニアボランを再生**

## 2. 反応速度

### 超先端評価

### その場TEM観察 (MgH<sub>2</sub>の脱水素化反応解析)

Mg系の水素放出メカニズムのモデル

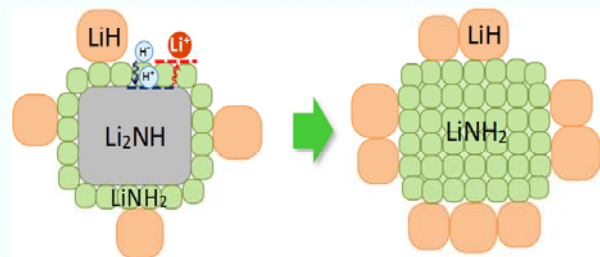


Mg水素化物の分解はNb酸化物の界面から開始し次第に成長するが、水素ガスの形成はその界面に水素が移動することにより反応が継続する。

触媒: 電子移動による脱水素化

### その場TEM観察 (Li-N-H系の水素化反応解析)

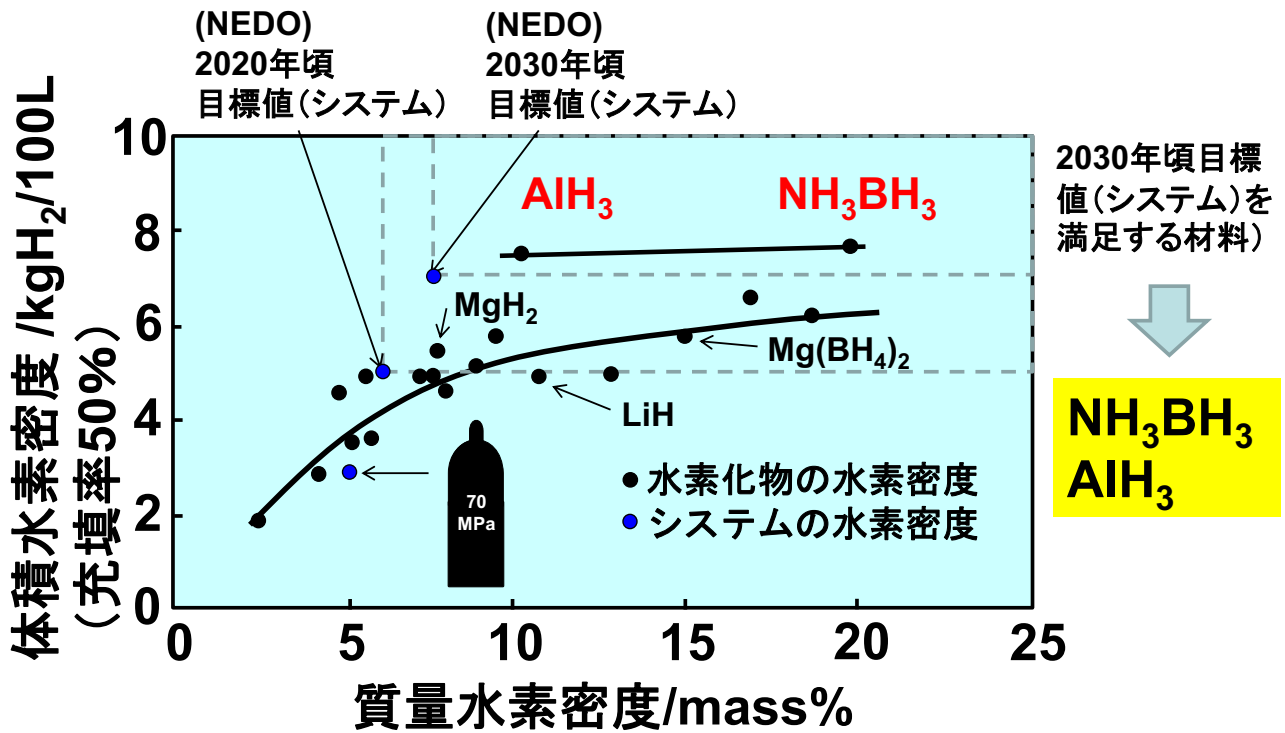
Li-N-H系の水素吸蔵メカニズムのモデル



LiH粒子は初期粒子の外側に生成する。反応率の増加とともにLiH粒子のサイズは同等で個数が増加  
LiNH<sub>2</sub>: 数十nmの微結晶として生成

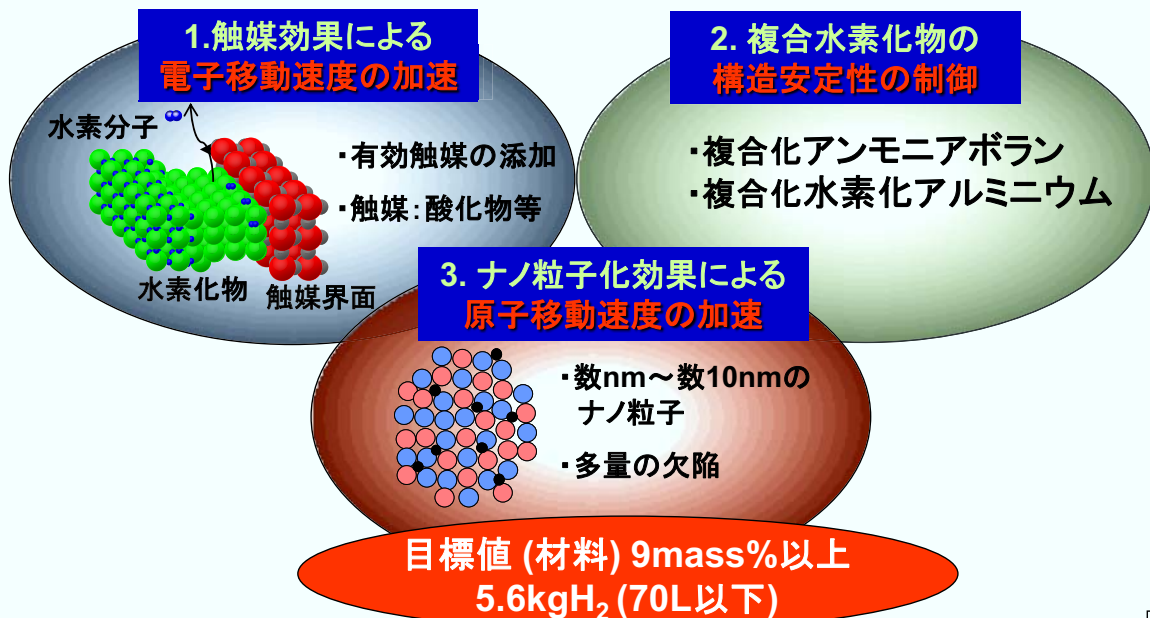
Li、Hの原子移動による水素化

### 軽元素水素化物の質量水素密度と体積水素密度



### 指針：アンモニアボラン（水素量：20mass%）と水素化アルミニウム（水素量10mass%）にナノ複合化の手法を用いた性能改良

- アンモニアボラン: NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>    ● 水素化アルミニウム: AlH<sub>3</sub>
- 複合水素化物: 原子番号14以下の軽元素(Li, B, C, N, Na, Mg, Al, Si)水素化物の組合せ



## ・成果の意義:

1. アンモニアボラン ( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ : 水素量20mass%) と水素化アルミニウム ( $\text{AlH}_3$ : 水素量10mass%) を用い、ナノ複合化により、熱力学 (生成熱、エントロピー)、動力学が制御され不純物ガス発生が抑制されたナノ複合水素貯蔵材料が開発できる。この水素貯蔵材料はシステムとして7.5mass%以上を満足でき、産業界において燃料電池自動車への搭載が見通せるようになった。
2. 本事業で開発した空気や水非接触環境下でのその場分析・観察技術は、水素貯蔵材料の開発のためだけではなく、高性能二次電池開発者が電池反応を観察するため等の多くの分野で活用できる。

## ・今後の課題:

1. 複合化アンモニアボランの水素貯蔵量改良 (11→17mass%)
2. BNから $\text{NH}_3\text{BH}_3$ への反応率向上 (5%以下→100%)
3. 複合化により、 $\text{AlH}_3$ 中の水素のエントロピーを増大

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.2-(48) p.Ⅲ1-(3)

13/14

## ・成果の普及と実用化の見通し

## ・成果の普及

1. 学術誌での紹介(60報)

Chemical Communications、Journal of Materials Chemistry 他58誌に発表

口頭発表(376件)

2. 新聞記事

「環境セル型電子顕微鏡による水素貯蔵反応の動的観察の成功」という題目でプレス発表をした。オンライン記事を含む11誌の新聞に記事が掲載された。(中国新聞・科学新聞・室蘭民報)(以下オンライン記事:東京新聞・中国新聞・西日本新聞・神戸新聞・四国新聞・共同通信・京都新聞・さきがけ)

3. テレビ報道

NHK札幌総合TV、中国放送 RCCプロジェクトEタウン Eタウンサイト

4. 受賞等(10件)

MH利用開発研究会 平成19年度シンポジウム (2007, 2008)「優秀ポスター賞」受賞

日本金属学会 2009秋期大会「優秀ポスター賞」受賞、2件

平成22年度金属学会「論文賞」若手部門受賞他5件

5. 新規実験・解析技術の活用を図るための候補案件

水素雰囲気中”その場”透過電子顕微鏡観察および構造解析技術

その場光学顕微鏡観察

## ・実用性

特許出願4件、不純物ガス( $\text{NH}_3$ )を水素に変換する技術がアンモニアボラン( $\text{NH}_3\text{BH}_3$ )を水素貯蔵材料として利用する場合有用と考え特許出願

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(8), (9) p.Ⅳ-(2)

14/14



## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

### 研究開発項目⑤

# 「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

高エネルギー加速器研究機構

物質構造科学研究所

再委託先：日本原子力研究開発機構、京都大学、  
山形大学、福岡大学、新潟大学、九州大学

【公開】

1 / 19

※)達成度：「◎：大幅達成、○：達成、△：一部未達、×：未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(1)金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・構造解析技術の高度化 ・金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・X線回折、中性子回折(PDF)、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した(世界初)。 ・結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。	○
(2)非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見(世界初) ・その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析(世界初)	○
(3)水素と材料の相互作用の実験的解明	・高濃度水素化物の開発指針提示	・AlとAl合金の直接水素化に成功(世界初) ・新規希土類金属水素化物を実現(世界初)	◎
(4)計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	・計算科学的手法による開発指針提示	・ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。 ・新規水素貯蔵材料を探索し提案した。 ・格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。	○
(5)中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	・基盤技術として中性子散乱法確立	・中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。 ・水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。	◎

## 研究開発項目⑤ 「中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究」

研究概要:世界トップレベルの性能を有する高強度全散乱装置(NOVA)を建設し、同装置の性能実証と水素貯蔵材料研究のための研究基盤を整備した。

研究課題	目標	成果	達成度
(5-a) J-PARCにおける中性子全散乱装置の開発及び運用の開始	J-PARCにおける中性子全散乱装置の開発及び運用の開始	中性子全散乱装置の開発を終了し、水素貯蔵材料研究の構造解析研究を行った。	◎
(5-b)中性子全散乱装置の性能実証	中性子全散乱装置の性能実証	全散乱装置として、世界トップレベルの性能を有することが実証された。水素化物の構造解析に成功した。	◎
(5-c)水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する	水素位置情報の精密測定に用いる中性子制御デバイスの仕様を策定する	フェルミチョッパーによる非弾性散乱測定を実現した。非弾性散乱測定データを用いた水素の振動状態観測が可能となった。水素位置の精密測定の見通しについて。	◎

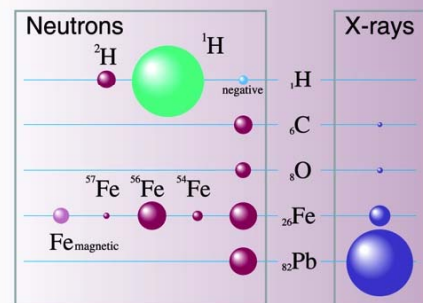
【公開】事業原簿p.Ⅲ5-(42)~(44)

3 / 19

## (5-a) J-PARCにおける中性子全散乱装置の開発及び運用の開始 (5-b) 中性子全散乱装置の性能実証 — 研究の狙い —

水素の存在状態（空間配置）を明らかにすることで、  
技術開発指針の提供を目指す

- 中性子全散乱法による観測
  - 水素を含む原子位置の特定
  - ナノメートル程度の局所領域の規則・不規則構造の観測
    - 相分離の観測
    - 物質内の水素の分布測定
- 中性子全散乱装置(NOVA)
  - 大強度陽子加速器施設(J-PARC)の中性子源に設置
  - 結晶相のみならず、アモルファス相を含む複雑構造の解析が可能



中性子は水素に対して高感度である。  
X線回折データやNMR等の他の手法との組み合わせにより、さらに精度の高い解析が可能

【公開】事業原簿p.Ⅲ 2.5-(1)

4 / 19

## 中性子による水素貯蔵材料構造研究への科学的アプローチ

- 水素原子のまわりにはどのように水素原子が配置されているのか？

水素-水素関連の観測

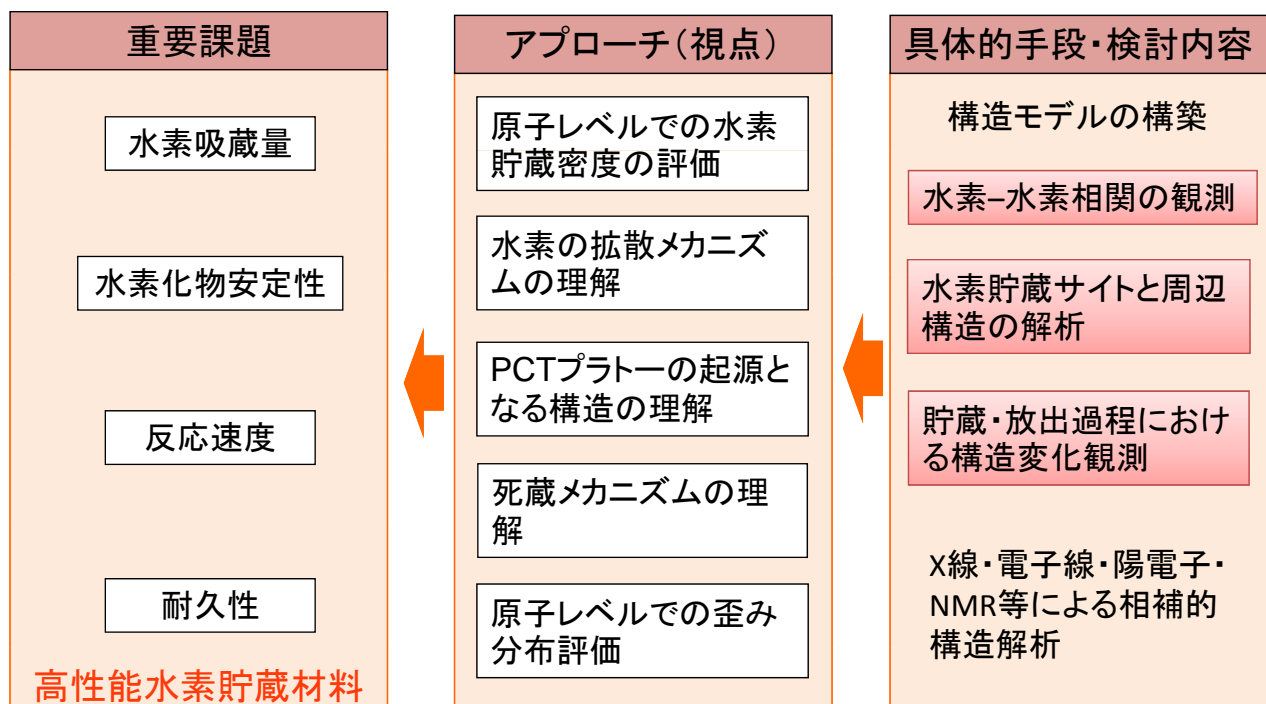
- 水素原子のまわりには、どのような原子が配置されているのか？

水素貯蔵サイトと周辺構造の解析

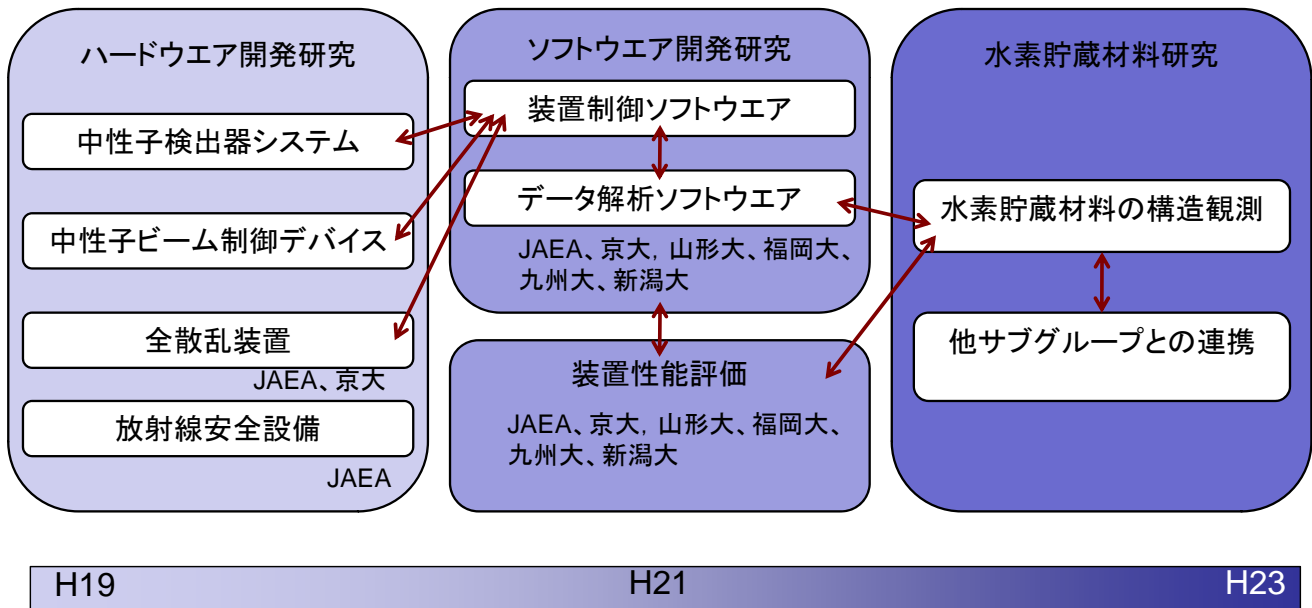
- 水素貯蔵・放出過程ではどのように原子配置が変化するか？

貯蔵・放出過程における構造変化観測

## 指針提供に向けた科学的アプローチ



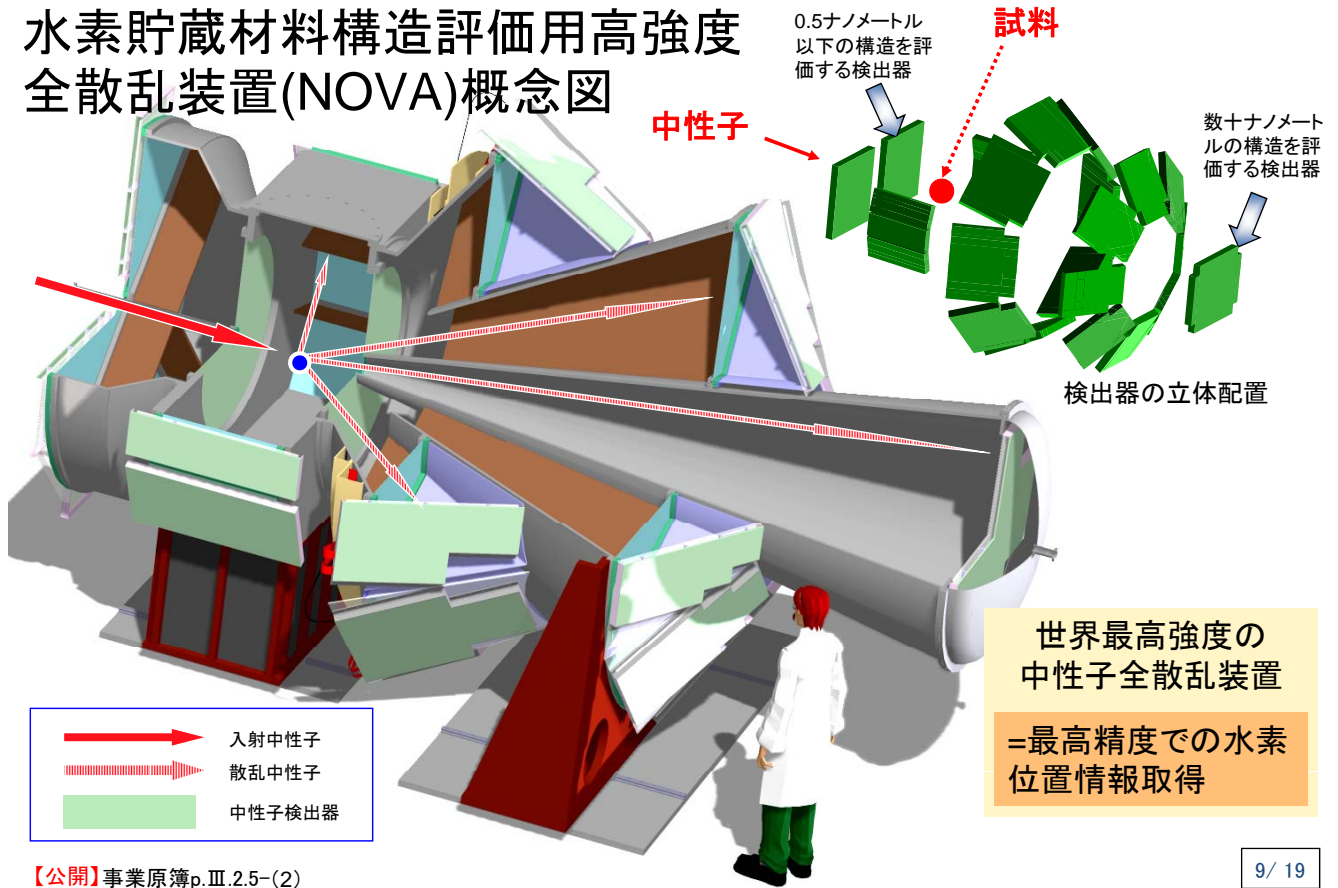
# 研究構成とスケジュール



# 主な成果

- 中性子全散乱装置の建設と性能実証を終了した
  - 世界最高水準であることが実証された
    - 短時間での測定が可能である(高強度)
    - 少量試料で質の高いデータ取得可能である(高S/N比)
    - 結晶、非晶質、液体の構造解析が可能である(高汎用性)
- 水素貯蔵材料計測用機器の整備を行った
  - 貯蔵放出過程のその場観察機器(経時変化観測可能)
  - 中性子非弾性散乱機器
- 水素貯蔵材料の構造解析を行った
  - $VD_{1.8}$
  - $LaNi_5$
  - $AlD_3$
  - La-D(物性グループ発表と重複するため割愛)
  - $LiAl(ND_2)_4$
  - 他

# 水素貯蔵材料構造評価用高強度全散乱装置(NOVA)概念図



【公開】事業原簿p.Ⅲ.2.5-(2)

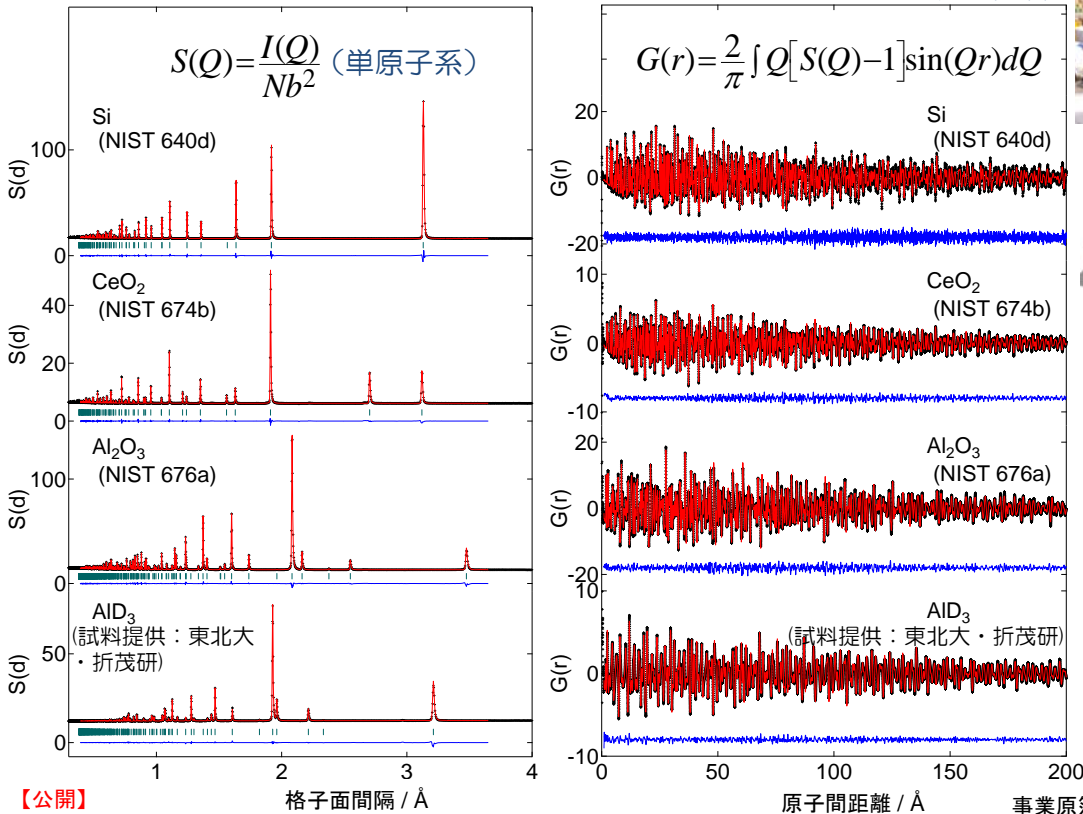
# 結晶/局所構造解析 (Si, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlD<sub>3</sub>)

(Z-Rietveld)

(PDFgui) JAEA 社本、樹神



J-PARC NOVA

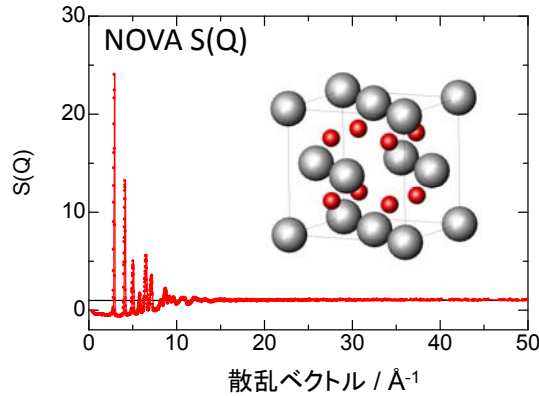


【公開】

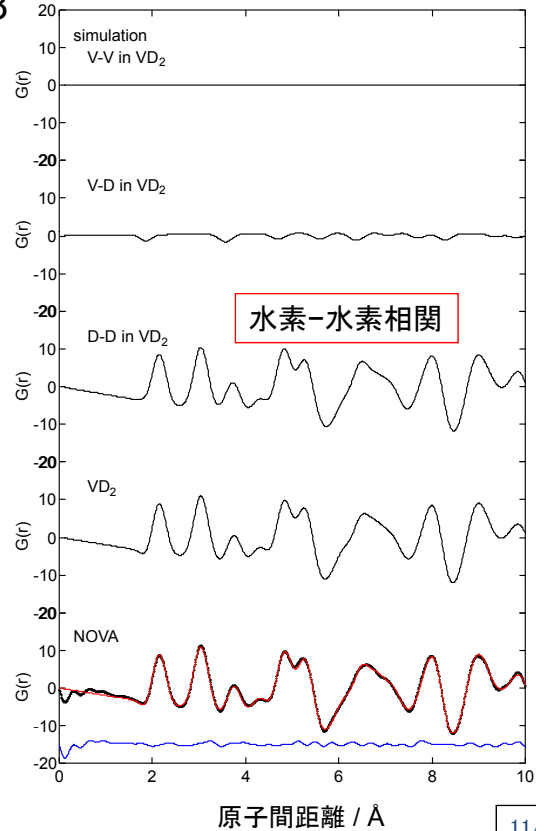


# 水素-水素相関の導出: VD<sub>1.8</sub>

- 重水素-重水素相関の導出に成功した
  - 金属系グループとの連携
- 局所構造解析(PDF解析)による相関の分離が可能となった
  - 今後、貯蔵放出過程の観測へ展開する
- NOVAの最大距離相関 $r_{max}$ はおおよそ 200 Å (NIST Si powder)であることが確認されている

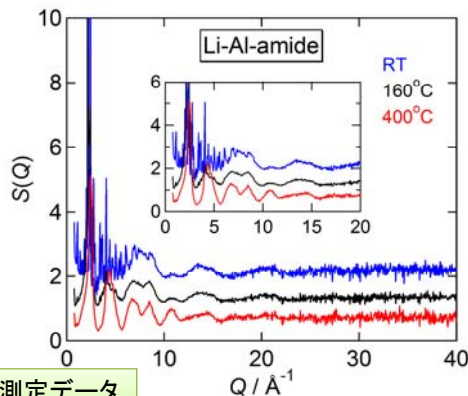


【公開】事業原簿p. III 2.5-(32)

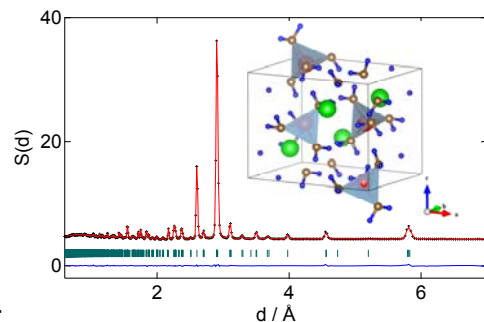


# 乱れた構造を含む水素化物の構造解析

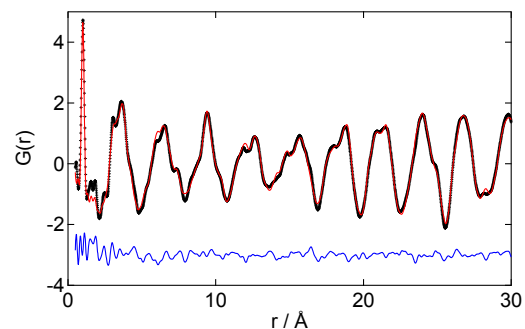
- アモルファス化を伴うアンモニア脱離過程の観測: LiAl(ND<sub>2</sub>)<sub>4</sub>
  - 非金属系グループとの連携
  - 60 mgの試料により、粉末構造解析とPDF解析可能であった
  - 水素原子位置と変位の精密化を行



NOVA測定データ



室温試料の結晶粉末構造解析



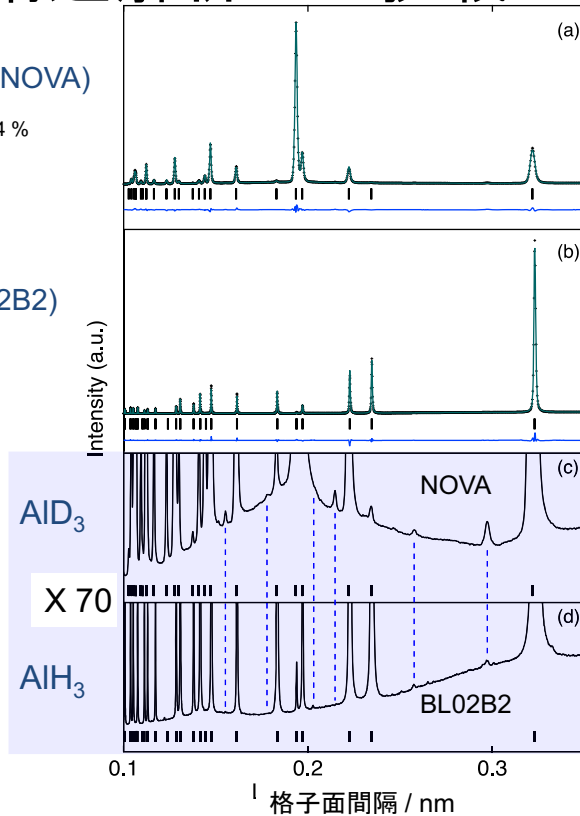
室温試料のPDF解析

# 表面構造解析への挑戦: $\text{AlD}_3$

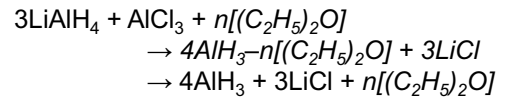
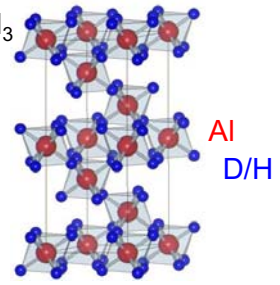
$\text{AlD}_3$   
(J-PARC MLF NOVA)

$R_B$  2.42 %,  $R_F$  2.84 %  
(Z-Rietveld)

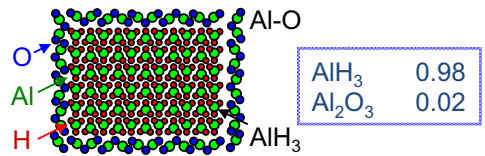
$\text{AlH}_3$   
(SPring-8 BL02B2)



$\alpha\text{-AlD}_3/\text{AlH}_3$   
R-3c



表面Al酸化物が観測された  
( $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ , amorphous- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



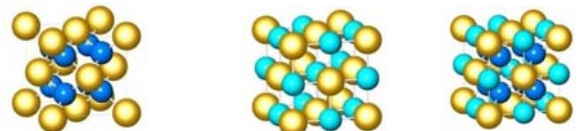
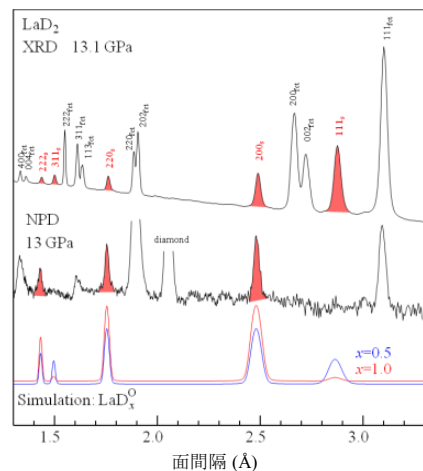
TEM 観察結果(5 nm 厚さの殻)と整合

サンプル提供: 東北大・折茂グループ

# 水素貯蔵材料計測用機器の整備

## 高圧下での希土類水素化物の相分離

- 室温実験用試料交換機
  - 10個の試料の自動測定
- その場観測機器
  - $\text{H}_2 / \text{D}_2$ ガス
    - 10 MPa, 50 K ~ 473 K
  - 高温炉(バナジウムフォイルヒーター)
    - 室温 ~ 1100 C (1373 K)
  - 高圧セル(パリ・エジンバラセル)
    - 物性グループ
    - ~ 17 GPaまでの実験に成功
- 非弾性散乱オプション
  - フェルミチョッパー (~10% resolution)
  - 非弾性散乱測定に成功

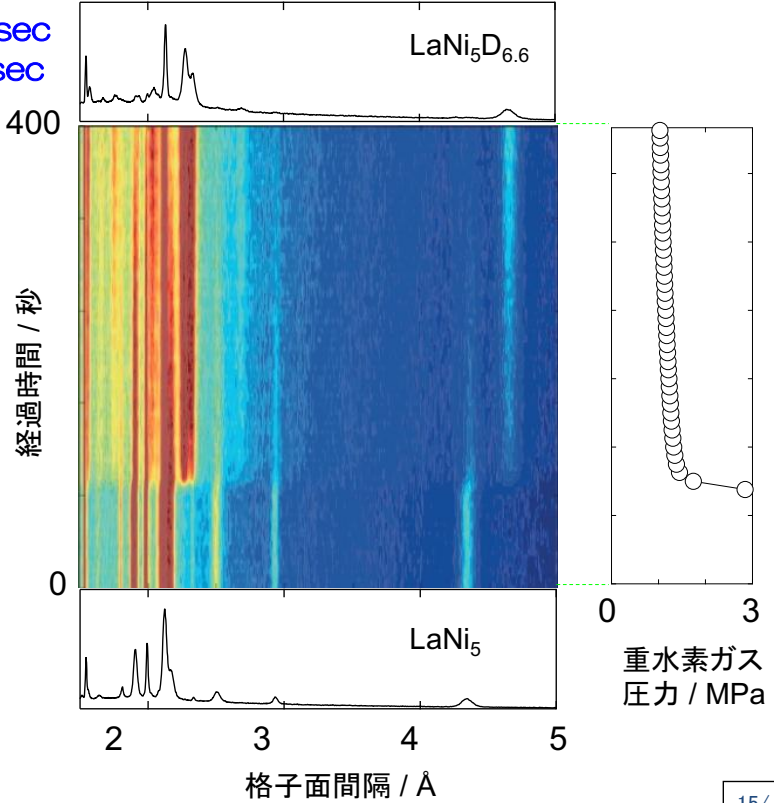
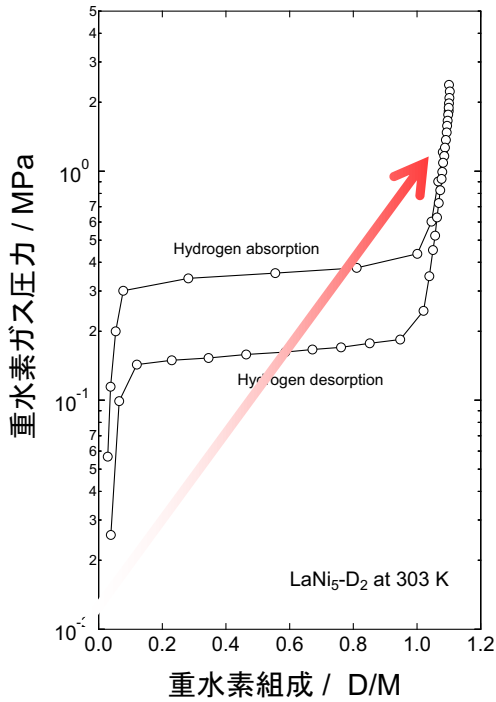


$\text{LaD}_2$  (T-site)  $\rightarrow$   $\text{LaD}$  (NaCl-fcc, O-site)  
+  $\text{LaD}_3$  (fcc, T- and O-sites)

経時変化(過渡現象)の測定は、どの機器でも実施可能である

# 水素貯蔵過程の経時変化観測

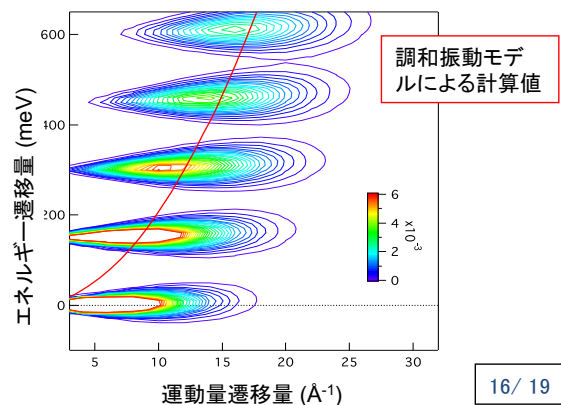
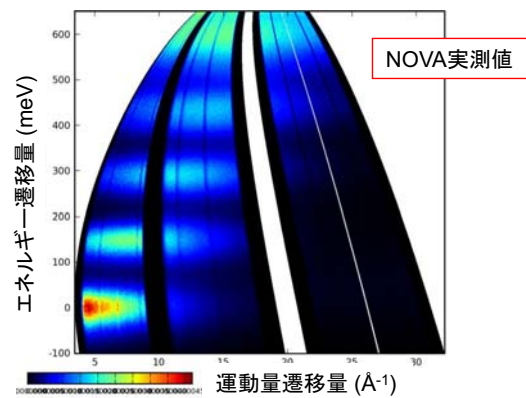
データ取得 全散乱: 40 msec  
圧力: 180  $\mu$ sec



【公開】事業原簿p. III 2.5-(38)

# 中性子非弾性散乱による 水素位置精密測定

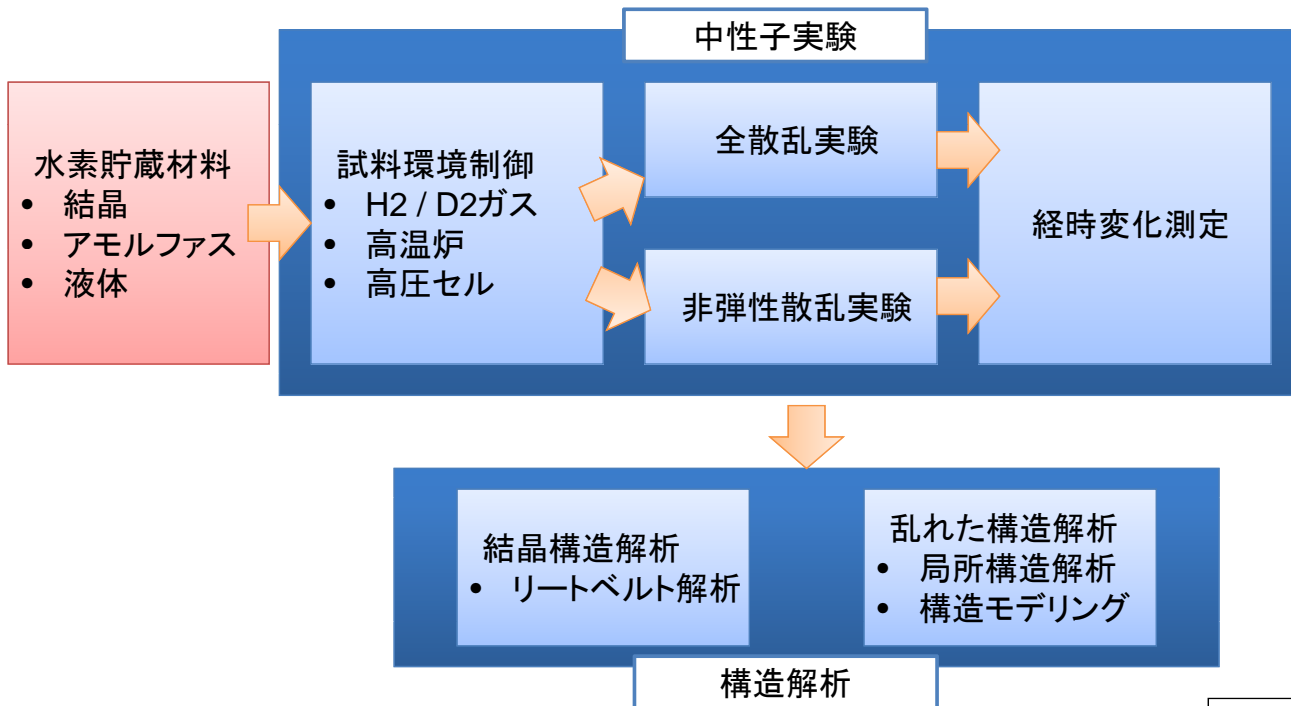
- 中性子による水素位置の構造解析の問題点の解決を目指す
  - 中性子による水素の反跳効果の補正が必要
- NOVAにおいて非弾性散乱実験データを用いた、反跳効果の補正を目指す
  - 世界初の試み
- 非弾性散乱実験に成功した



【公開】事業原簿p. III 2.5-(11)



# NOVAにおける構造解析



【公開】事業原簿p. III 2.5-(1)

17 / 19

## 成果の意義

- 中性子全散乱装置NOVAは水素貯蔵材料の基盤設備としての世界最高水準の測定が可能となった
  - 数十ミリグラムの試料量での測定が可能
  - 中性子実験の新しい可能性を拓く性能を有する
    - 例: 反応過程の観測や表面・界面の構造解析
  - 様々なニーズに対応する能力を有する
    - “新規”に開発された少量物質の測定が可能(高い信号/ノイズ比)
    - 結晶、非晶質、液体等さまざまな構造の解析が可能であること(高汎用性)
- 上記の性能により、産業界で開発された新規材料の中性子による高度な構造解析が実現される

【公開】事業原簿p. III 1-(5)

18 / 19

## 成果の普及

- NOVAにおける水素貯蔵材料研究を本格化するための整備は完了
- NOVAを利用した構造解析は、様々なエネルギー材料、その他の機能性材料に展開可能
  - 水素貯蔵材料に限らず、燃料電池材料、二次電池材料、太陽電池材料、超伝導材料、熱電材料など

## 水素貯蔵材料先端研究基盤事業

### 研究開発項目③

# 「水素と材料の相互作用の実験的解明」

日本原子力研究開発機構  
 兵庫県立大学  
 神戸大学  
 大阪大学  
 高輝度光科学研究センター  
 広島大学  
 岐阜大学  
 東北大学

再委託先： 産業技術総合研究所

【公開】

1 / 22

## 各研究開発項目における研究内容・開発技術と成果

※)達成度:「◎:大幅達成、○:達成、△:一部未達、×:未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(1)金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・構造解析技術の高度化 ・金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・X線回折、中性子回折(PDF)、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した(世界初)。 ・結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。	○
(2)非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見(世界初) ・その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析(世界初)	○
(3)水素と材料の相互作用の実験的解明	・高濃度水素化物の開発指針提示	・AlとAl基合金の直接水素化に成功した。(世界初) ・新規希土類金属水素化物を実現した。(世界初)	◎
(4)計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	・計算科学的手法による開発指針提示	・ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。 ・新規水素貯蔵材料を探索し提案した。 ・格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。	○
(5)中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	・基盤技術としての中性子散乱法確立	・中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。 ・水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。	◎

### 研究開発項目③ 「水素と材料の相互作用の実験的解明」

研究概要： 高輝度放射光など先端測定手法を駆使した水素化物の研究基盤を整備し、原子レベルでの水素と材料を構成する元素との化学結合状態の精密な解析から材料開発指針の提示を目指す。

研究課題	目標	成果	達成度
(3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明	Al系材料の開発に向けたAlの水素化メカニズムを解明するために、Alの直接水素化の実現、AlH <sub>3</sub> 中における水素拡散速度およびAl-H結合に関する知見を得て、Al基材料の反応速度および水素化効率向上のための指針を得る。	AlH <sub>3</sub> 結晶成長過程のその場観察に成功し水素化のモデルを提案した。 水素供給パスの導入による水素化反応の促進に成功した。 AlH <sub>3</sub> 中の水素の拡散係数を決定した。 Al-Hの結合状態を実験的に検証した。 Al水素化条件の合金化効果を観測した。	◎
(3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索	EuでH/M>2の高濃度状態が実現されるかを数万気圧の高密度水素流体中における放射光計測技術を駆使して観測する。 放射光と中性子を相補的に利用し、希土類金属水素化物の高密度状態における水素占有状態の観測を行う。	EuH <sub>x</sub> の高濃度状態(x>2)実現に成功した。 EuH <sub>x</sub> で高濃度化により+2価→+3価へのEu価数の変化を世界で初めて観測した。 LaH <sub>2</sub> の高圧分解反応によるNaCl構造1水素化物(LaH)の生成を中性子線と放射光X線を利用した研究により発見した。	◎
(3-c) 放射光を利用した水素化・脱水素反応のその場観察手法の確立とその有効性の実証	放射光の特長を活かした水素吸蔵・放出反応過程その場観察手法の開発を実施する。 水素化反応速度向上に向けた反応律速過程の解明や放出温度特性向上に向けた触媒・表面効果の解明に向けた研究基盤の構築を行う。	水素吸蔵・放出過程における高速時間分解その場観察の実現(XAFS, XRD)と新規知見の取得に成功した。 XAFSと水素放出曲線のその場同時連続測定の実現と有効性の実証に成功した。 Pt錯体担持ZTCのPt状態変化の観測と水素吸着量との相関の解明に成功した。	◎

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(1)~(4)

3/ 22

### 研究体制・スケジュール

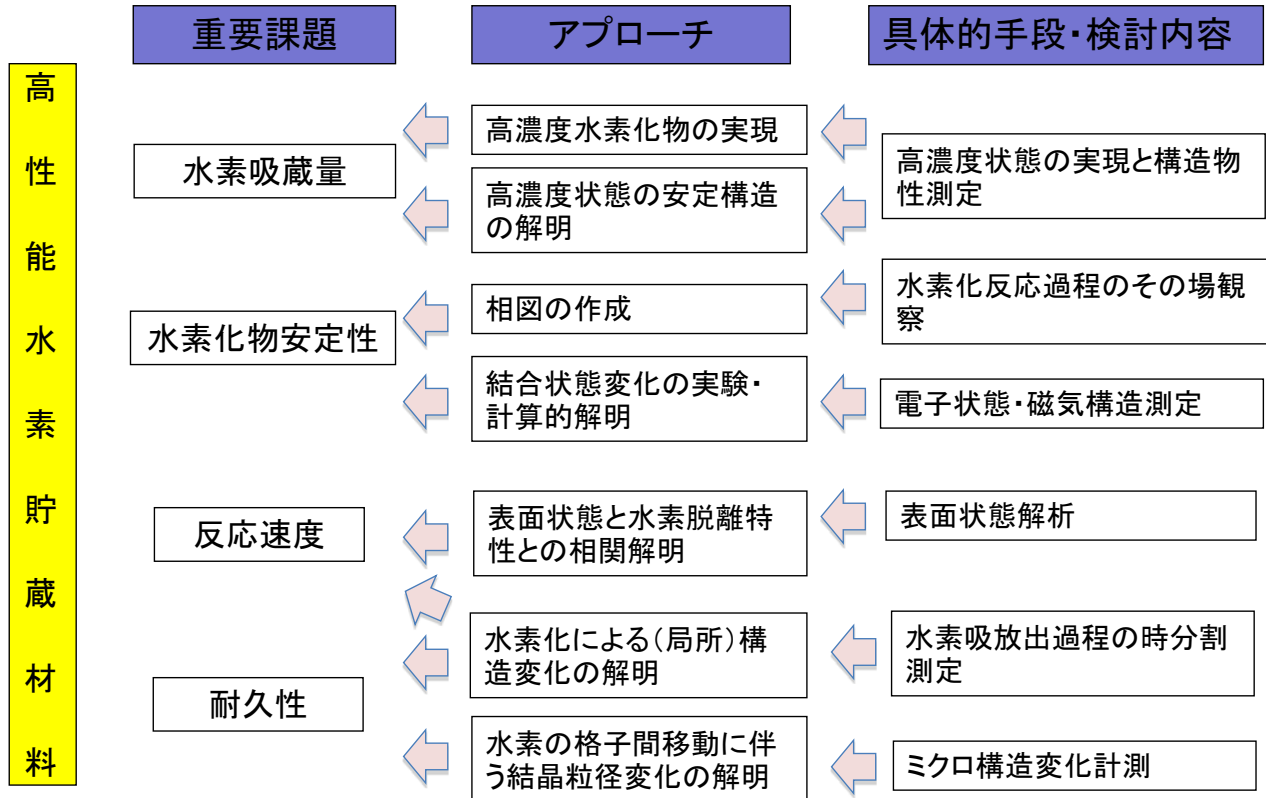
#### 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 研究マスタープラン(材料物性グループ)

研究項目	平成19年度	平成20年度	平成21年度	平成22年度	平成23年度	各担当の最終目標
①高密度水素化物の結晶構造と物性の相関研究 (担当：JAEA)			▽放射光・中性子を利用した高密度構造を解明			高密度状態における水素-水素、水素-金属間相互作用に関する知見を得る。
②水素貯蔵材料表面の化学的制御(酸化・表面改質)と材料の水素吸蔵放出特性の相関研究 (担当：JAEA, 兵庫県大(-H21), 神戸大(-H21), 阪大(-H21))	高密度構造の知見を適宜受け渡す。		▽放射光等を利用した表面状態測定法と時分割測定法の開発			表面状態が水素吸蔵放出特性に与える影響の知見を得る。
③水素貯蔵物質の局所電子状態と構造変化の研究 (担当：JAEA, JASRI)	電子状態の知見を適宜受け渡す。		▽放射光を利用した多重極限下局所構造測定法の開発			水素と金属の相互作用によって受ける局所的な構造・電子状態に関する知見を得る。
④水素貯蔵材料の電子物性の研究 (担当：広島大, JAEA)			▽放射光を利用した電子・磁気状態精密測定法の開発			水素と金属の結合状態と物性との相関に関する知見を得る。
⑤水素吸蔵合金の極限環境下(高圧・低温)における電子物性(電気抵抗、光学特性など)の研究 (担当：阪大, 岐阜大)	高密度状態の物性の知見を適宜受け渡す。		▽高密度状態の電気伝導・光学特性等の解明			高密度状態における電子状態・振動状態に関する知見を得る。
⑥水素貯蔵材料におけるM-e-H間相互作用のNMR分光解析 (担当：東北大)	合成試料の構造評価を適宜行う。		▽プロトンフリーなNMRプローブの開発			化学シフト、緩和時間等と水素吸蔵放出特性との相関に関する知見を得る。
⑦超高压法による高水素吸蔵材料の合成などに関する研究(H22-) (担当：東北大, 再委託：産総研)				▽高温高压法による新規水素貯蔵材料の合成		超高压合成法による新規Li及びMg系水素化物の探索指針について提案する。
			☆中間目標(H21) 測定法の開発と典型金属における結合状態の知見を得る			☆G全体の最終目標 水素-金属(元素)結合状態とその再編機構を解明し、高密度水素貯蔵材料開発へ向けた先端基礎的な研究基盤を構築する。

【公開】事業原簿p.Ⅱ-(20)

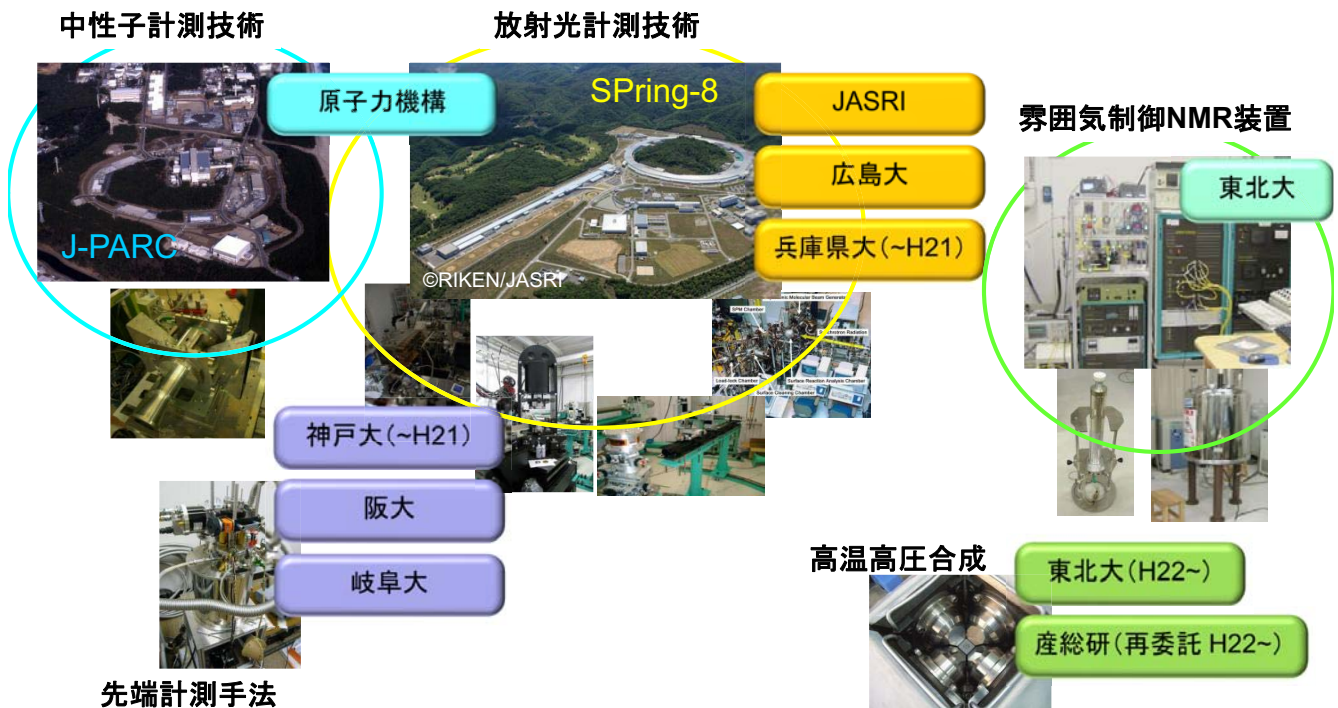
4/ 22

### 本事業における最終目標へのアプローチの手法



高性能水素貯蔵材料

### 放射光測定技術を中心とした先端計測技術開発





### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### AlH<sub>3</sub>

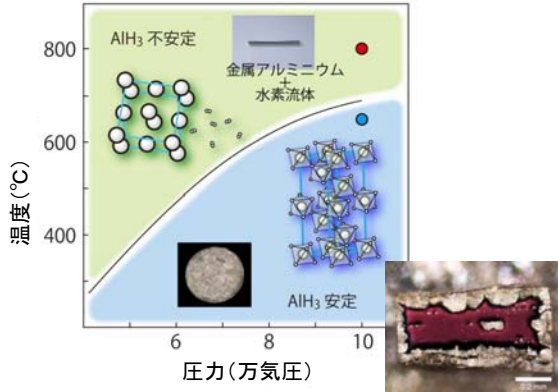
メリット	デメリット
<ul style="list-style-type: none"> <li>高水素濃度 (10.1 wt.%, 148 kg/m<sup>3</sup>)</li> <li>常圧では100~200°Cで分解する</li> <li>Alは資源として豊富である (クラーク数第3位)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>化学的合成プロセスが必要であり、直接の水素化が困難である</li> </ul>

クラーク数の大きい元素

1	O	6	Na
2	Si	7	K
3	Al	8	Mg
4	Fe	9	H
5	Ca	10	Ti

AlH<sub>3</sub>のままではオンボード用水素貯蔵材料としての利用は困難

高温高圧下で直接反応による合成に成功した。(中間評価以前)



— 研究の狙い —

AlH<sub>3</sub>の反応メカニズムや結合状態を解明して、Alベースの水素貯蔵材料の開発指針に繋げる。

主な解明すべき点

- 水素化阻害因子 → 表面酸化膜
- 水素化過程 → AlH<sub>3</sub>中の低水素拡散
- Al-Hの結合状態 → Al金属の自己微細化
- 共有結合的Al-H結合

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(3)~(4) p.Ⅲ2.3-(13)~(19)

7 / 22

### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### 水素化反応における水素供給パスの導入で内部まで水素化に成功

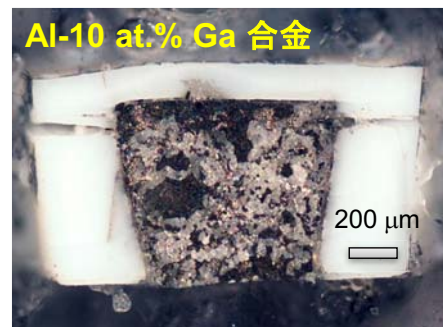
H. Saitoh et al., J. Appl. Phys. 108, 063516 (2010).



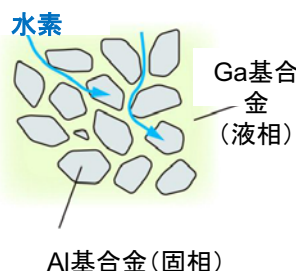
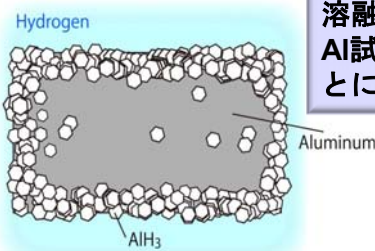
Al-Ga合金の相分離を利用した水素供給パスの導入



放射光X線回折その場観察によりGaの溶解を観測した。



溶融したGa中を水素が拡散し、Al試料の内部まで水素化することに成功した。



Al表面に生成したAlH<sub>3</sub>自身が内部の水素化を阻害している。

指針: Alの水素化反応における収率向上のためには、水素供給パス(合金化・複合材)が必要である。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(17)~(18)

反応速度

8 / 22

### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### 軟X線発光・吸収分光によるAl-H結合様式を実験的に解明することに成功

##### 過去の理論予測

共有結合、イオン結合の決着  
がついていない

Y. Takeda et al., Phys. Rev. B **84**, 153102 (2011).

放射光軟X線分光実験による電子状態  
の観測を実施した。

Al-H結合は共有結合的であることを  
実験的に解明することに成功した。

Al-Hの強い共有結合が遅い水素吸収・  
放出反応の原因であると結論付けた。

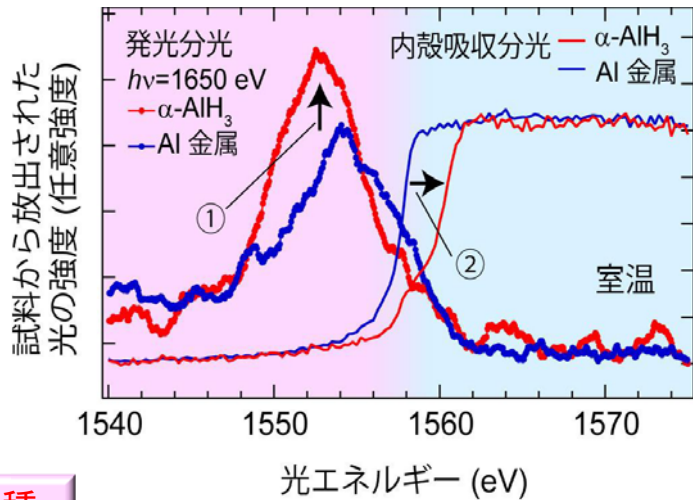


指針：吸収・放出能向上のために異種  
金属置換によるAl-H結合の制御が必要  
である。

水素化物安定性

反応速度

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(117)~(118), (122)~(123)

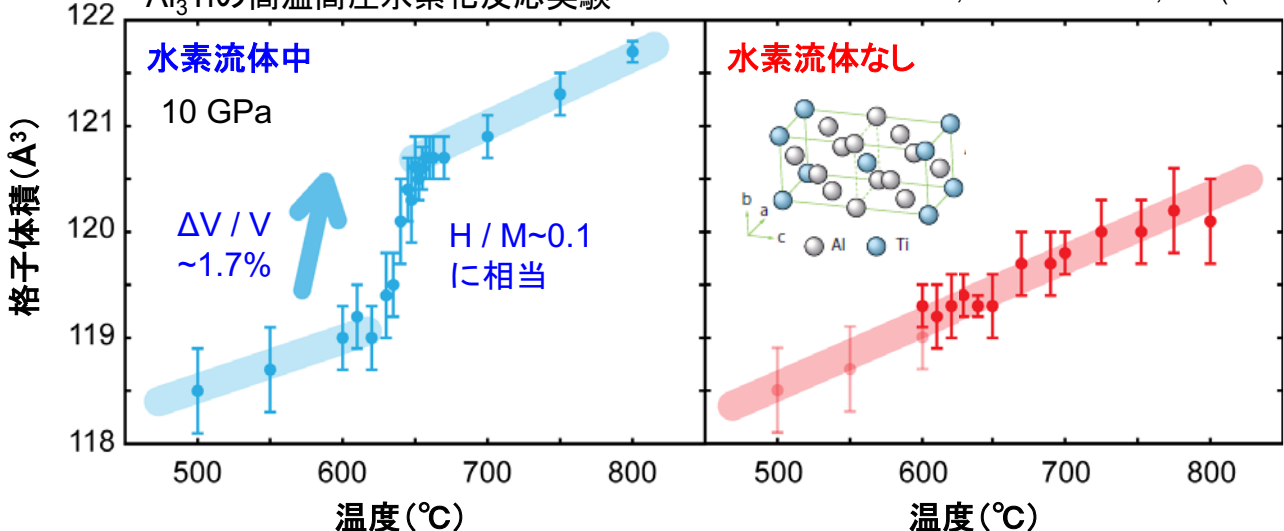


### (3-a) Alの水素化反応と水素化過程の解明

#### AlH<sub>3</sub>と異なる結晶構造を有するAl基合金水素化物の探索

##### Al<sub>3</sub>Tiの高温高圧水素化反応実験

H. Saitoh et al., Mater. Trans. **52**, 602 (2011).



不連続な体積膨張は水素の侵入によるものである。  
体積膨張から水素濃度はH/M~0.1と見積もられ、固溶体相が形成されたと推定される。  
常温常圧への回収は出来なかった。

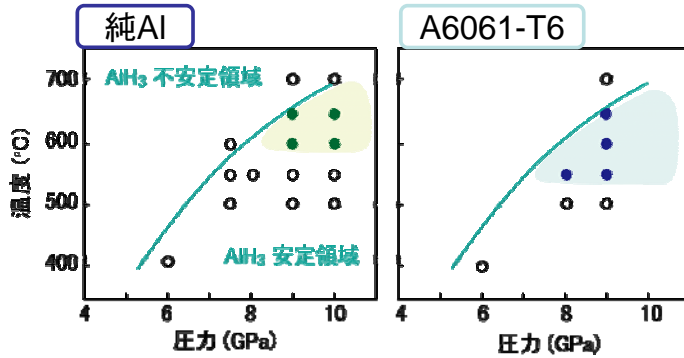
侵入型のAl基合金水素化物の実現が期待できる。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(18)~(19)

### (3-a) AIの水素化反応と水素化過程の解明 実用AI合金の水素化反応実験を実施

齋藤寛ら、日本金属学会誌 76, 139 (2012).

高压水素貯蔵用の複合容器技術基準で規定されたA6061合金(AI-Mg-Si合金)の高温、高压下における水素化条件を決定した。



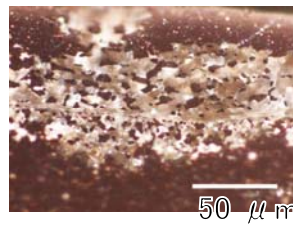
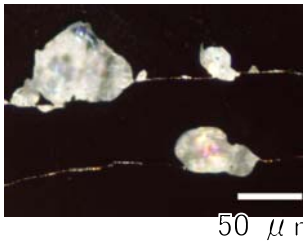
#### 高压容器

本実験条件の範囲内では、燃料電池自動車への車載で想定される温度圧力条件(100°C, 100 MPa以下)で、A6061合金からAIH<sub>3</sub>が生成することはない

#### 合金化の効果

- 生成するAIH<sub>3</sub>の形状に違いが現れる
- Si,Mgの合金で水素化温度圧力が若干の低下を示す

生成したAIH<sub>3</sub>の顕微鏡像



50 μm

50 μm

A6061-T6 およびA6061HS-T6 合金試料は、それぞれ古河スカイ(株)および日本軽金属(株)により製造され、NEDOの委託を受けた「水素社会構築共通基盤整備事業/水素インフラ等に係る規制再点検及び標準化のための研究開発/水素用アルミ材料の基礎研究」実施グループを通じて提供された。

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(18)

### (3-a) AIの水素化反応と水素化過程の解明 直接水素化反応の成功と放射光計測技術の活用によってはじめて得られたアルミ系貯蔵材料の開発指針

#### 水素化物安定性

AIH<sub>3</sub>は不安定であり、水素吸蔵の手法が課題である。

#### 反応速度

表面酸化膜とは別に、AIH<sub>3</sub>自身の水素の遅い拡散が反応を抑制している。

#### AIH<sub>n</sub>ユニットを持つ水素化物の開発

##### 現状

合金化、複合化による水素導入パスの形成により水素化反応が促進された。異種金属固溶により水素化温度・圧力は低下する傾向を示したが、未だ不十分である。

今後の課題: AIH<sub>3</sub>のAI-H結合と同様の結合様式のM-H結合が形成されるAI基水素化物を探索し、その特性評価が必要である。

#### AIH<sub>3</sub>と異なる結晶構造を有するAI系貯蔵材料(侵入型水素化物)の開発

##### 現状

高温高压下でAl<sub>3</sub>Ti水素固溶体の実現に初めて成功した。(常温常圧では回収できず。)

新しいAI合金水素化物の実現が期待できる。

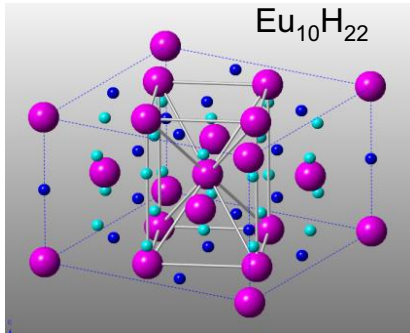
今後の課題: AIH<sub>3</sub>のAI-H結合と異なる結合様式のM-H結合が形成されるAI合金の探索を探索し、その特性評価が必要である。



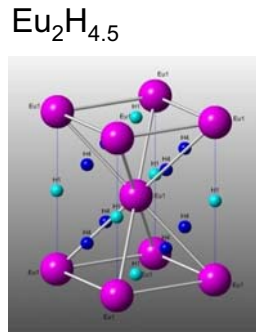
### (3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索 Euをモデルとして高圧力極限における高水素濃度状態(H/M>2)の探索

T. Matsuoka et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 025501 (2011).

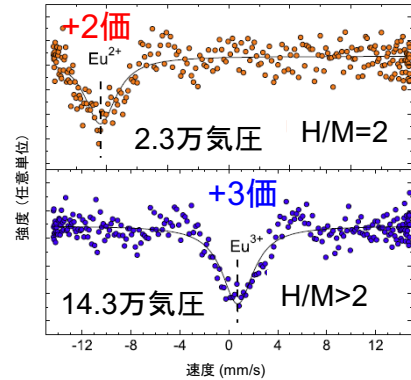
通常では得られない高水素濃度状態(x>2)を超高水素圧力下で実現した。



EuH<sub>2.2</sub>, I4/m  
8.4~8.7万気圧  
新規構造



EuH<sub>2.25</sub>, I4/mmm  
8.7万気圧以上  
fcc-RH<sub>3</sub>類似構造



放射光メスバウアー分光測定による水素化反応追跡に成功した。

高密度水素圧力下での精密構造測定とメスバウアー分光測定によりEuH<sub>x</sub>の水素吸蔵量の増加を示唆する構造変化と原子価数の変化の観測に成功した。

今後の課題： 他の物質に本研究手法を適用し、その有効性を実証する。

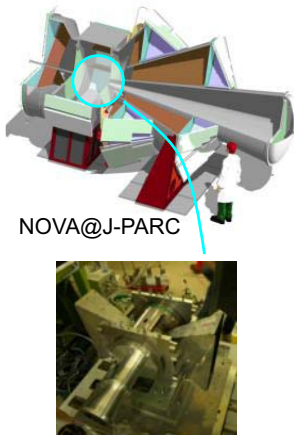
【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(4), Ⅲ2.3-(96)~(97), (99)~(100), (104)~(105)

### (3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索 放射光X線・中性子回折により高圧下で新たな水素:金属比の状態の形成を観測

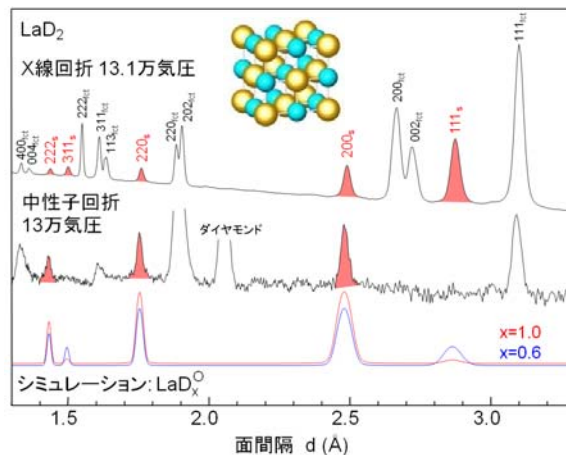
A. Machida et al., Phys. Rev. Lett. **108**, 205501 (2012).

LaでH/M=2, 3の水素化物に加えて、これまでにないH/M=1の状態(NaCl型構造)が同じ金属格子構造で形成されることを発見した。

水素の安定占有サイトを外場(圧力)によって制御できる可能性を示唆している。



高圧プレス装置  
(パリ-エディンバラプレス)



同じ金属格子で異なる占有サイトの状態が実現できた。



結合状態(相互作用)の占有サイト依存性の解明へ大きく前進することが期待される。

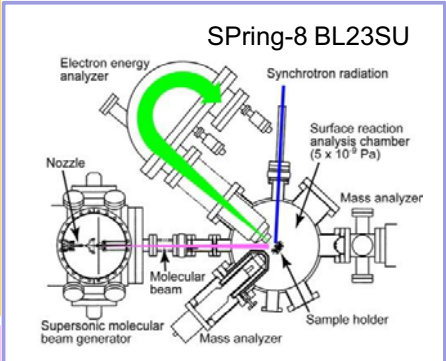
放射光と中性子の相補利用の有効性を実証することができた。

【公開】事業原簿p.Ⅲ1-(7)~(9), Ⅲ2.3-(21)~(22)

(3-c) 放射光を利用した水素化・脱水素反応のその場観察手法の確立とその有効性の実証

高速時分割X線回折 水素吸蔵放出過程の過渡的な構造変化を観測する。

水素の吸蔵、放出の際の「鍵」となる構造変化を特定する。  
 水素圧力: 1 MPa未満  
 時間分解能: 0.008秒 (125Hz)  
 (構造解析可能なデータは0.5秒)



表面酸化皮膜の熱処理に伴う酸化膜厚や化学結合状態の変化とH<sub>2</sub>分子の熱脱離特性との関連の解明に適用できる。

TDSの昇温速度を35°C/分で8.6 eVのエネルギー範囲の光電子分光スペクトルを測定可能である。(測定時間約86秒)

SPring-8 BL14B1 高速時分割XAFS

水素の吸蔵、放出反応の際の元素選択的な局所構造、電子状態変化を観測する。

水素の吸蔵、放出の際の「鍵」となる構造、電子状態を特定する

X線吸収分光の連続測定、及び、水素等のガス放出曲線との連動が可能。  
 最高フレームレート: 200 Hz (5 ms毎)

【公開】事業原簿p.Ⅲ2.3-(22)~(29), (34)~(40), (40)~(44)

放射光利用以外の成果例

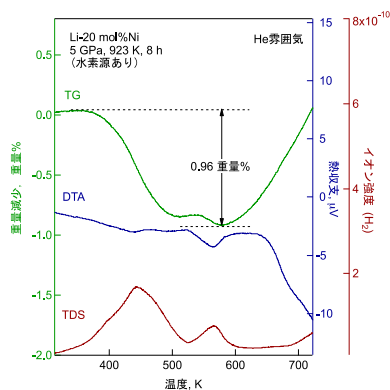
2012/09/20更新

超高压法による高水素吸蔵材料の探索 (東北大、再委託 産総研)

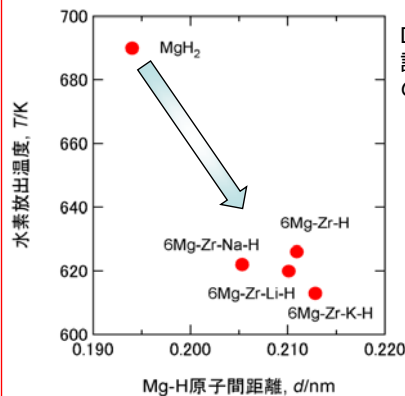
超高压合成法による革新的な高水素貯蔵材料の探索およびその材料設計指針を得ることを目指す。

Liを構成元素とした水素化物において150°C以下で水素を放出する新規材料の合成に成功した。

Li-20mol%Ni水素化物



Mg-Zr(Li,Na,K)水素化物のMg原子-水素原子間距離と水素放出温度に相関があることを見出すことに成功した。



DSCを用いた温度サイクル試験における3サイクル目の水素放出温度をプロット

水素圧力 0.5 MPa  
昇降温速度 10 K/min

超高压合成を探索ツールとして用いることによって、材料開発における組成選択の領域を拡大することが可能となった。

【公開】事業原簿Ⅲ2.3-(163)~(188)

### (3-a) Alの水素化反応と反応速度の制御 成果の意義

成果	意義
水素供給パスの導入による水素化反応の促進に成功した。	世界初 新規Al系水素貯蔵材料実現に指針を与える。
高温高圧下でのAlH <sub>3</sub> 中の水素の拡散係数を決定した。	世界初 反応速度向上、安定性制御へ指針を与える。
AlH <sub>3</sub> 結晶成長過程のその場観察に成功し、水素化のモデルを提案した。	世界初 Alの水素化反応メカニズムの解明から新規Al系材料開発へ指針を与える。
Al-Hの結合状態が共有結合であることを実験的に検証した。	世界初 Al-H結合状態制御による反応速度向上への指針を与える。
Al基合金(Al <sub>3</sub> Ti)の水素固溶体形成に成功した。	世界初 新規Al基水素貯蔵合金実現に指針を与える。
耐水素材料A6061-T6合金の水素化とその水素化条件を決定した。	世界初 新規Al系水素貯蔵材料実現に指針を与える。 耐水素材料の耐久性に関する指針を与える。

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(3)-(4), Ⅲ2.3-(190)~(191), (201)

17/ 22

### (3-b) 希土類金属水素化物の高密度状態における新規水素占有状態の探索

#### 成果の意義

成果	意義
これまでに存在しなかったEuH <sub>x</sub> の高濃度状態(x>2)を実現した。	世界初 侵入型水素化物の高濃度化へ指針
EuH <sub>x</sub> で高濃度化に伴うEu <sup>2+</sup> →Eu <sup>3+</sup> への価数の変化を観測した。	世界初 原子価数による水素濃度コントロールの可能性の提示
中性子線と放射光X線を利用して、LaH <sub>2</sub> の高圧分解反応によってNaCl構造をもつ1水素化物(LaH)の生成を発見した。	世界初 結合状態の占有サイト依存性解明による新規合金設計へ指針

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(4), (6), Ⅲ2.3-(190)~(191), (196), (202)

18/ 22

(3-c) 放射光を利用した水素化・脱水素反応のその場観察手法の確立とその有効性の実証

成果の意義

成果	意義
放射光を利用した水素吸蔵・放出過程における高速時間分解その場観察(XAFS、XRD)に成功した。	水素チャージ条件を模した状態での構造の知見から材料開発への指針を与える。
XAFSと水素放出曲線のその場同時連続測定の実現と有効性の実証した。(Mg(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> へのTiCl <sub>3</sub> 添加効果)	世界初 添加物(触媒)効果の向上に関する指針を与える。
Pt錯体担持ZTCのPt状態変化の観測と水素吸着量との相関を解明した。	世界初 水素吸着量増大のための担持体改良指針を与える。
Pd微粒子の水素吸蔵の粒径・水素分圧依存性を解明した。	世界初 微粒子の水素化の律速過程の解明から反応速度向上のための指針を与える。
LaNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> 合金の水素化過程における中間相の形成を観測した。	反応速度向上に対する中間状態形成メカニズムに関する指針を与える。

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(4), Ⅲ2.3-(190)~(192), (202)~(203)

成果の普及と実用性

(3) 水素と材料の相互作用の実験的解明 の合計

成果	件数	
誌上発表(査読あり)	84	→ 一流誌へ多数発表 Appl. Phys. Lett. 3 J. Appl. Phys. 2 Phys. Rev. Lett. 2 Phys. Rev. B 4 J. Am. Chem. Soc. 2
誌上発表(査読なし)	5	
口頭発表・ポスター発表	303	
特許出願	1	
プレス発表	5	
その他(受賞など)	8	

- (1) クリーンな水素エネルギー社会実現へ向けた材料開発へ指針  
—水素とアルミニウムの直接反応によるアルミニウム水素化物の合成に成功—  
原子力機構 H20年10月20日 日経産業新聞、日刊工業新聞、化学工業日報、電気新聞、科学新聞、燃料電池新聞で掲載
- (2)世界初、室温でリチウム高速イオン伝導を示す水素化物の開発に成功  
東北大学 H21年1月23日 日経(オンライン)、日刊工業新聞、科学新聞で掲載
- (3) 希土類金属水素化物の結晶構造の一般則を確立  
—水素吸蔵材料の設計指針に重要な知見を提供—  
JASRI他 H23年7月5日 日経(オンライン)、日刊工業で掲載
- (4) 水素を大量に貯蔵したアルミニウムの結合様式を放射光で解明  
—アルミニウム水素化物の水素貯蔵性能を改良するための指針を提供—  
原子力機構他 H23年10月20日 電気新聞、化学工業日報で掲載
- (5) 岩塩(NaCl)構造を持つレアアースメタルの水素化物を発見  
—水素貯蔵材料の高性能化の発展に期待—  
原子力機構他 H24年5月7日(事業終了後)日刊工業新聞、科学新聞で掲載

【公開】事業原簿p.Ⅲ1(8), (10)



## まとめ

### 【最終目標】

水素と材料の相互作用の実験的解明:高濃度水素化物の開発指針を提示

- ①産業界への高性能材料開発指針
- ②超先端的解析手法の確立

#### ①高性能材料開発指針

##### ・AI系材料

安定性制御、反応速度向上のため、合金化または複合化の方針を提示した。

##### ・金属水素化物

高濃度化に向けた材料の水素吸蔵能極限の解明および原子価数による水素濃度制御の可能を提示した。

##### ・錯体水素貯蔵材料

安定性制御のための遠距離触媒と耐久性向上のための方針として水素放出後、安定化合物を形成しない金属系添加物(触媒)の開発を提示した。

水素吸蔵状態・反応過程の構造変化  
結合状態(電子状態)の解明  
添加(触媒)機構の解明  
...



#### ②超先端的解析手法の確立

##### ・その場観察手法の開発

その場観察手法の開発により、水素吸蔵状態および吸蔵・放出過程の構造・電子状態の精密測定が可能になった。

##### ・軟X線吸収・発光分光法の適用

絶縁体水素貯蔵材料の電子状態観測が可能になった。

##### ・放射光・中性子相補利用による高密度構造測定

SPring-8、J-PARCを協奏的に利用した構造研究基盤を構築し、高密度水素化物構造の決定が可能になった。

**革新的水素貯蔵材料開発には経験的、定性的な考えではなく、実験事実に基づいた定量的な考えや先端計測装置・技術による新たな知見に基づいた物質設計が必要である。**

本研究開発では、放射光を利用した多様な計測技術に加えてNMRなどの先端計測技術を駆使した水素貯蔵材料の研究開発基盤の構築を実施し、モデル物質を用いてその有効性を実証した。

超高压技術： 限界の水素貯蔵量へアクセスできる唯一の方法であり、材料の水素吸蔵能のポテンシャル解明に活用できる。

数万気圧の超高压力下による材料合成によって、常圧では合成できない新規化合物の合成に活用できる。

その場観察技術： 反応過程を詳細に調べることが可能であり、反応速度の向上の知見取得や、触媒開発に活用できる。

電子構造測定： 主に材料の安定性に関わる結合状態等の知見を実験的に得ることが可能であり、それに基づいた材料設計に活用できる。

企業等の開発している実用的材料の評価にも適用し、計測手法・技術が有効であることを実証していく必要がある。

## 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

### 研究開発項目④

# 「計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究」

産業技術総合研究所  
物質・材料研究機構  
東北大学 金研  
東北大学 多元研  
大阪大学  
広島大学

再委託先：日産自動車

【公開】

1 / 15

## 各研究開発項目における研究内容・開発技術と成果物

※)達成度:「◎:大幅達成、○:達成、△:一部未達、×:未達」

研究開発項目	目標	主な成果	達成度
(1)金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・構造解析技術の高度化 ・金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・X線回折、中性子回折(PDF)、陽電子消滅をPCTと同時に「その場」測定する手法を確立した(世界初)。 ・結晶構造・局所構造・欠陥構造と吸蔵特性との相関を明らかにし、吸蔵量・耐久性・反応速度向上のための指針を提示した。	○
(2)非金属系水素貯蔵材料の基礎研究	・非金属系水素貯蔵材料の開発指針提示	・水素化物のナノ複合化によりエントロピーが変化することを発見(世界初) ・その場TEM観察技術を開発し、非金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応を解析(世界初)	○
(3)水素と材料の相互作用の実験的解明	・高濃度水素化物の開発指針提示	・AlとAl基合金の直接水素化に成功(世界初) ・新規希土類金属水素化物を実現(世界初)	◎
(4)計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究	・計算科学的手法による開発指針提示	・ZTCの水素貯蔵特性向上の条件を計算科学的に解析し、実験的に水素貯蔵量の増大を確認した。 ・新規水素貯蔵材料を探索し提案した。 ・格子欠陥や元素置換効果のメカニズムを解明した。	○
(5)中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研究	・基盤技術としての中性子散乱法確立	・中性子全散乱装置を建設し、世界トップレベルの性能を有することを実証できた。 ・水素貯蔵・放出過程の構造変化を観測した。	◎

### 研究開発項目④ 「計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価と メカニズム解明に関する研究」

研究概要： 計算により水素貯蔵特性とそのメカニズムを解析し、貯蔵特性向上  
への条件を解明する。また新規材料候補を探索・提案する。

研究課題	目標	成果	達成度
(4-a) 計算による 水素貯蔵特性評価	第一原理計算等により水素貯蔵 材料の特性評価を行い、貯蔵特 性向上のための条件を解明する	計算による各種水素貯蔵材料の特性評 価を行い、水素貯蔵特性向上の指針を 提示した。	◎
(4-b) 水素貯蔵 メカニズムの解明	水素貯蔵に伴う欠陥生成や構造 安定性変化のメカニズムを解析 し、貯蔵特性の向上を図る	欠陥構造と水素の相互作用、置換元素 の効果、反応速度等に関するメカニズム を解明した。	○
(4-c) 新規貯蔵材料 の探索	新しい発想に基づく水素貯蔵材 料を探索・提案する	クラスレート水和物やシート材料へのヘル プガス添加・元素修飾を用いた、新し い水素貯蔵法を提案した。	○
(4-d) 実験による 実証研究	計算結果に関する実証実験を通 して、水素貯蔵材料の高性能化 を図る	新規開発触媒を用いたZTCのスピル オーバー水素の吸着に成功し、貯蔵量 増大を確認した。	◎

## — 研究の狙い —

### 水素貯蔵材料の様々な課題

貯蔵量 吸放出温度・圧力 反応速度 耐久性 コスト etc.

第一原理計算 ↓ 分子動力学計算, etc.

計算科学的手法により材料中の水素の状態を解析し、  
水素貯蔵特性の推算と貯蔵メカニズムの解明を行う。  
その結果に基づき貯蔵特性向上の指針を提示する。  
併せて新規水素貯蔵材料を探索し提案する。

対象： カarbon系材料（ZTC, グラフェンシート材料）  
金属系材料（金属ナノ粒子、bcc合金、C15-Laves合金）  
非金属系材料（金属アミドボラン, クラスレート水和物）

## 研究体制・研究スケジュール

委託先	H19 - H21	H22 - H23
産総研	材料特性評価 (金属系) メカニズム解明 (金属系)	材料特性評価 (カーボン系) メカニズム解明 (金属系)
物材機構	メカニズム解明 (構造安定性)	材料特性評価 ※H22終了
東北大金研	新規貯蔵材料探索	新規貯蔵材料提案
東北大多元研 (再)日産自動車	H21: NEDOプロ間での 連携研究を実施  H19-H21: 非金属系グループに所属  H19-H21: 非金属系グループに所属	検証研究 (カーボン系)
大阪大		材料特性評価 (金属系)
広島大		材料特性評価 (非金属系)



## － 研究アプローチとその有効性 －

### 貯蔵特性評価

貯蔵材料一般に有効

第一原理計算(分子軌道法、密度汎関数法)を材料モデルに適用し、水素の吸着エネルギー等から貯蔵特性を推算する。

### メカニズム解明

金属系材料に有効

古典分子動力学法により貯蔵材料の水素化を動的に追跡し、欠陥構造生成や水素拡散、水素貯蔵量等を解析する。

### 新規貯蔵材料提案

カーボン系、水和物等に適用

比表面積の大きなシート系材料やポアを多く含む材料、クラスター等から高い水素貯蔵能を持つ材料を探索する。

### 検証研究

カーボン系材料で実施

計算で示唆した貯蔵特性向上効果を実験により検証する。



主要な成果（水素貯蔵特性関連）

- 1. ZTC+スピルオーバー水素により水素貯蔵量増大に成功した
- 2. クラスレート水和物の形成温度・圧力条件改善法を提示した
- 3. V+Mo添加による水素貯蔵特性変化のメカニズムを解明した
  - ・ MH-NH<sub>3</sub>系の貯蔵特性の金属元素依存性を計算科学的に解明した
  - ・ 水素化に伴う金属系材料の構造変化機構を提示した
  - ・ シート系新規水素貯蔵材料 C (BN)+Li を提案した

主要な成果（解析手法関連）

- 実験と計算の連携： 実験と計算に基づく相補的な解析を行った
- 貯蔵特性推算法の開発： 金属系材料のPCT曲線推算法を開発した
- ソフトウェア開発： 第一原理計算コード・解析コードを新規開発した

1. ZTC+スピルオーバー水素による貯蔵量増大： 計算科学に基づく予測

Pt添加 ZTC

スピルオーバー水素貯蔵法

炭素

ZTC+Pt単原子担持で  
従来の20倍の水素貯蔵を  
実現

ZTCの原子レベル構造

ZTC

室温水素拡散経路の特定

室温拡散能を確認した

窒素置換による吸着サイトの制御

吸着サイトの変化を予測した

曲率による吸着エネルギーの制御

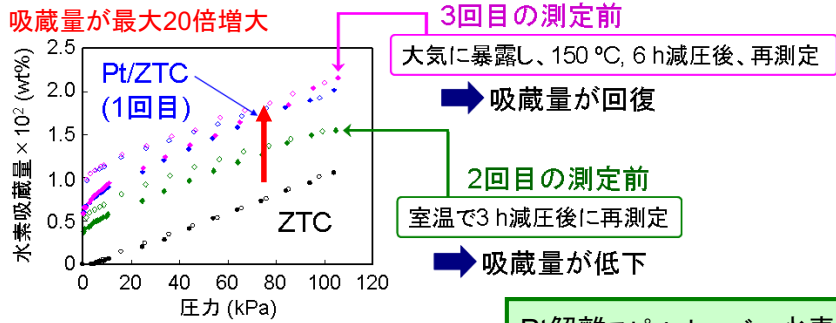
吸着エネルギーの曲率依存を定量した

実験的に検証

1. ZTC+スピルオーバー水素による貯蔵量増大： 実験的検証

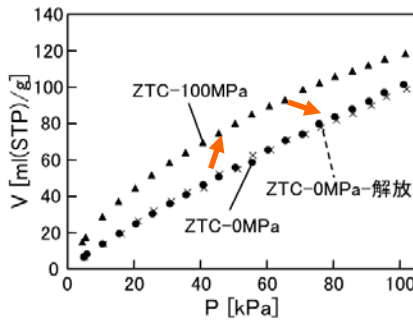
Pt添加の効果

- 吸着 ○ 脱着
  - 1回目
  - 減圧後2回目
  - 昇温後3回目
- (H<sub>2</sub>, 298 K)



加圧による曲率制御

- 加圧前
  - ▲ 加圧状態
  - × 加圧後解放
- (CO<sub>2</sub>, 278 K)



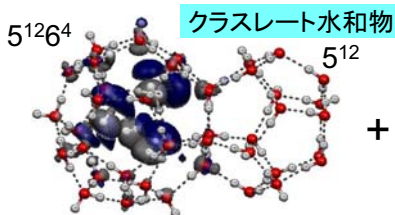
Pt解離スピルオーバー水素：  
- 水素吸蔵量を増大する  
- 減圧下でも残存する  
- 150°Cで完全離脱する

曲率制御による  
貯蔵量増大が可能

材料開発指針 (ZTC)

- ・スピルオーバー水素貯蔵法により貯蔵量をアップできる。
- ・表面曲率と元素置換により水素吸着サイトと吸放出温度を制御できる。

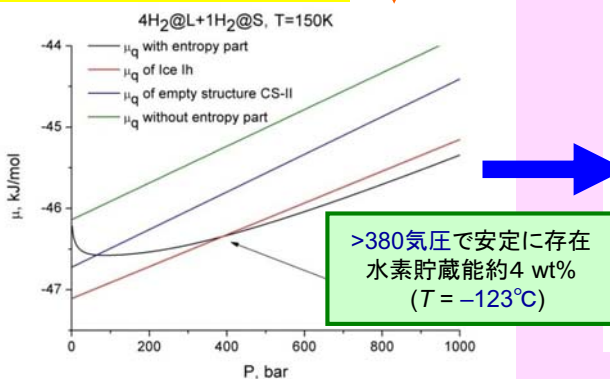
2. 新規貯蔵材料の探索： プロパン添加クラスレート水和物の提案



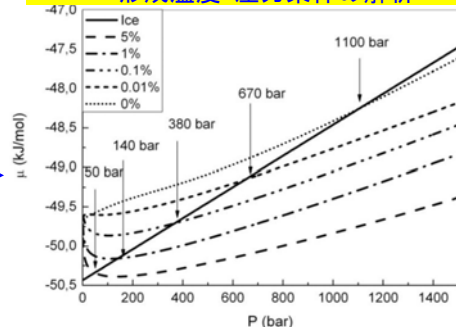
ヘルプガス添加による  
クラスレート構造の安定化

後に水しか残らない  
“究極の水素貯蔵材”  
の提案

第一原理に基づくハイドレート形成条件の計算



水素+ヘルプガス(プロパン)濃度毎の形成温度・圧力条件の解析

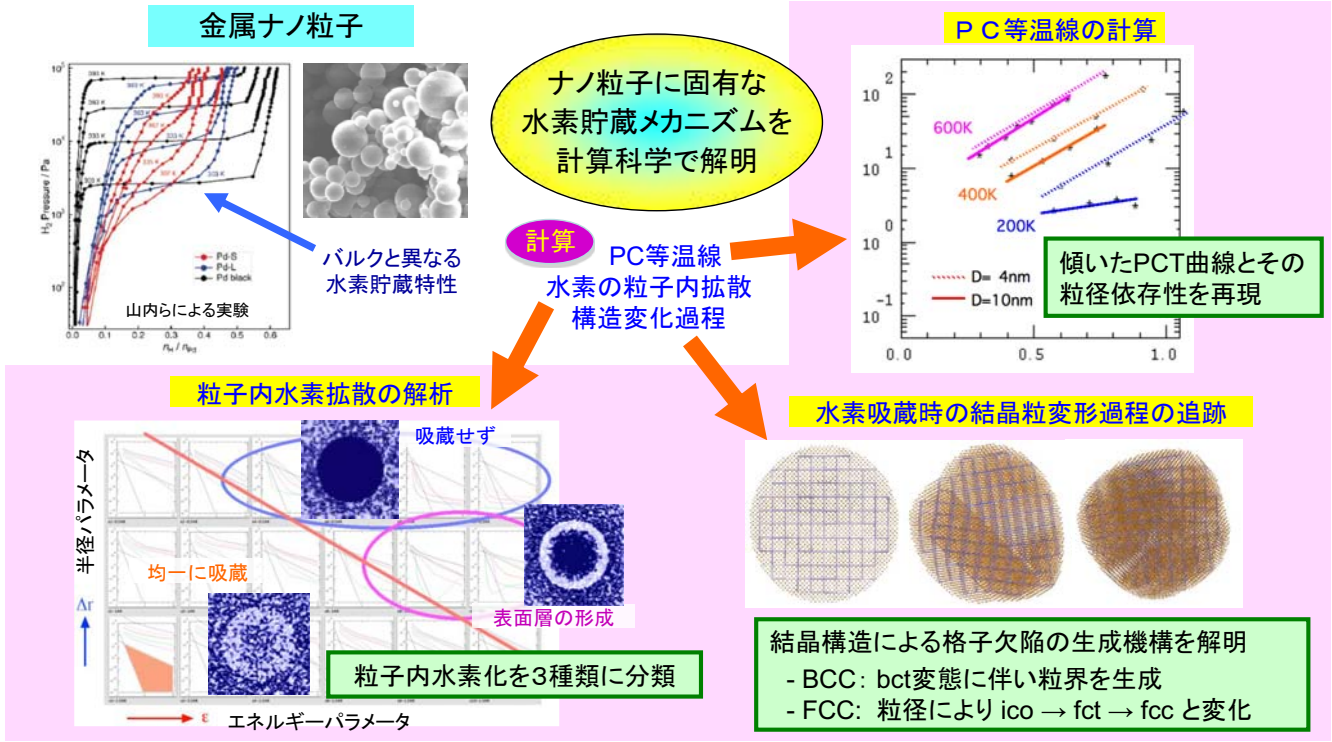


プロパン5%添加により、安定存在条件を  
<100気圧、-30°Cまで改善が可能

材料開発指針 (クラスレート水和物)

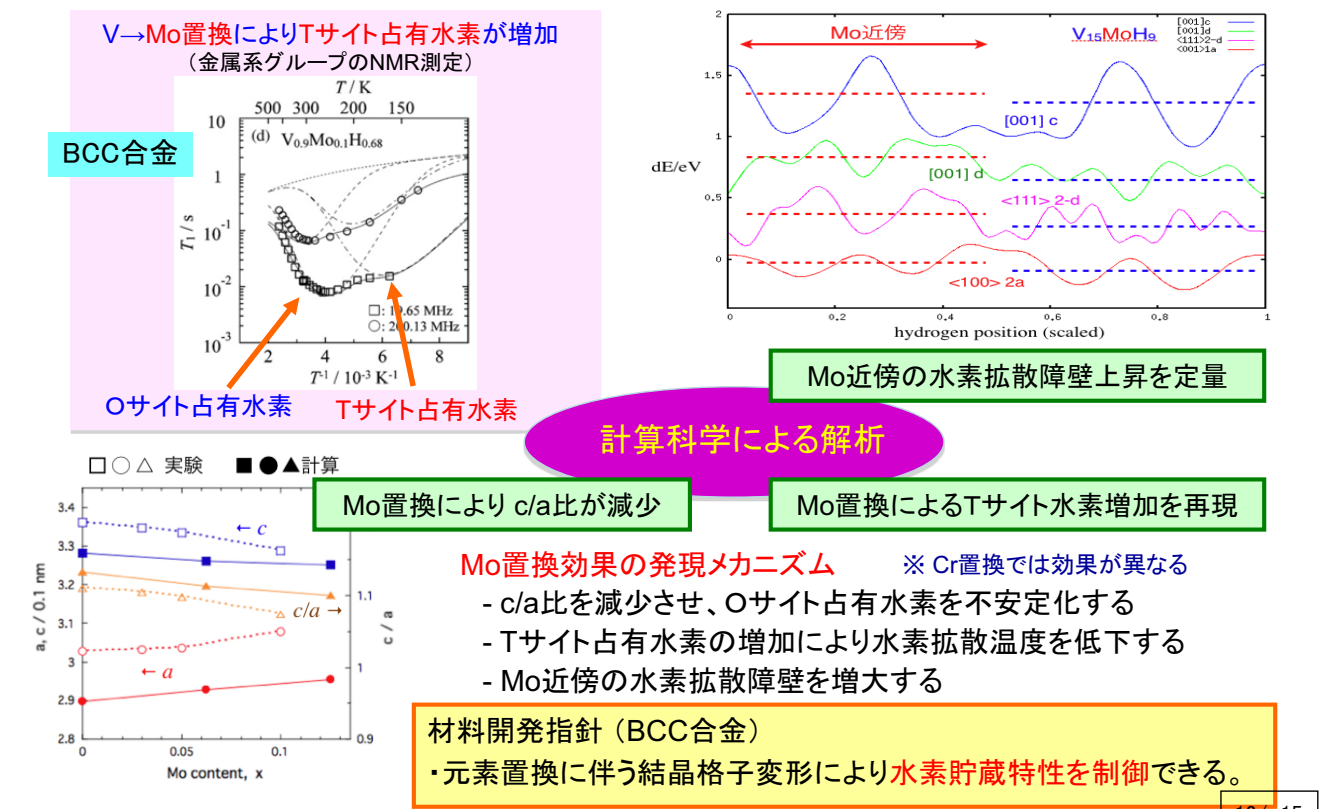
- ・プロパン添加により、貯蔵量を確保したまま動作条件を改善できる。

3. 欠陥構造と水素の相互作用メカニズム： 金属ナノ粒子の構造変化機構



先端的評価手法： 水素化に伴う構造変化・格子欠陥形成の解析手法を確立した。

3. 欠陥構造と水素の相互作用メカニズム： 元素置換効果の発現メカニズム



材料開発指針 (BCC合金)  
 ・元素置換に伴う結晶格子変形により水素貯蔵特性を制御できる。

## 成果の意義

### 1. 水素貯蔵材料高性能化への指針提供

スピルオーバーによりZTC水素貯蔵量を増大 → 世界最高性能の実現へ

プロパン添加によりクラスレートの特性を改善 → 寒冷地向けの実用化へ

MH-NH<sub>3</sub>反応率の元素M・サイズ依存性を解明 → 低反応率の改善へ

元素置換に伴う水素吸蔵特性変化を定量 → 高性能貯蔵合金の設計へ

シート系水素貯蔵材料を探索 → グラフェン、BN系材料の新展開へ

### 2. 先端的評価手法の確立

水素誘起欠陥構造の定量評価法を確立 → 耐久性向上への基礎データ

PC等温線推算法を確立 → 未知の貯蔵材料への応用へ

高精度／多機能ソフトウェアを開発 → 未知の材料への応用へ

## 成果の普及

- ・論文誌による成果発信 55件
- ・学会発表による成果発信 299件
- ・ホームページからの情報発信
- ・ソフトウェアの公開 TOMBO, 水素シミュレータ
- ・国際ワークショップの主催 2回(2010.12, 2012.1)
- ・NEDO雇用博士研究員の育成 24名

## 実用化への見通し

- ・水素貯蔵材料の解析評価技術として計算科学は有効と考えられる。
- ・ZTCでは計算結果の実証と実用化研究を実施中。
- ・他の解析結果については調査研究により検討予定。



## 知的財産に関する戦略

- ・特許出願 3件 (ZTC関連)
- ・実験系委託先では実用化に向けて特許出願を推進した。

## 今後の課題

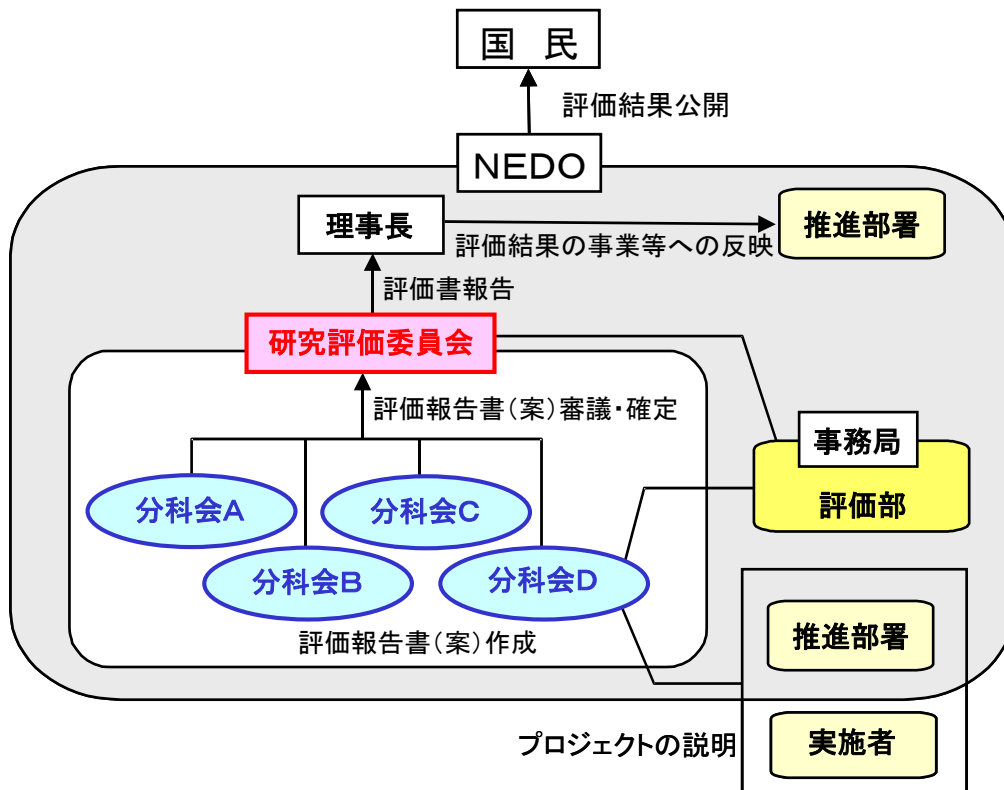
- ・検証研究の実施  
既に検証実験を行ったZTC以外の材料についても、実験による検証研究を実施し、計算手法と解析精度の向上を図る。
- ・提案新規材料の合成試験  
本プロジェクトで提案したクラスレート水和物やカリックスアレーンを実際に合成し、その水素貯蔵特性を調べる。
- ・実用化に向けた応用研究の推進  
本プロジェクトで実施できなかった実際の材料開発への応用研究を推進する。

## 参考資料 1 評価の実施方法

本評価は、「技術評価実施規程」（平成 15 年 10 月制定）に基づいて研究評価を実施する。

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）における研究評価の手順は、以下のように被評価プロジェクトごとに分科会を設置し、同分科会にて研究評価を行い、評価報告書（案）を策定の上、研究評価委員会において確定している。

- 「NEDO 技術委員・技術委員会等規程」に基づき研究評価委員会を設置
- 研究評価委員会はその下に分科会を設置



## 1. 評価の目的

評価の目的は「技術評価実施規程」において。

- 業務の高度化等の自己改革を促進する
- 社会に対する説明責任を履行するとともに、  
経済・社会ニーズを取り込む
- 評価結果を資源配分に反映させ、資源の重点化及び業務の効率化を  
促進する

としている。

本評価においては、この趣旨を踏まえ、本事業の意義、研究開発目標・計画の妥当性、計画を比較した達成度、成果の意義、成果の実用化の可能性等について検討・評価した。

## 2. 評価者

技術評価実施規程に基づき、事業の目的や態様に即した外部の専門家、有識者からなる委員会方式により評価を行う。分科会委員選定に当たっては以下の事項に配慮して行う。

- 科学技術全般に知見のある専門家、有識者
- 当該研究開発の分野の知見を有する専門家
- 研究開発マネジメントの専門家、経済学、環境問題、国際標準、その他社会的ニーズ関連の専門家、有識者
- 産業界の専門家、有識者
- ジャーナリスト

また、評価に対する中立性確保の観点から事業の推進側関係者を選任対象から除外し、また、事前評価の妥当性を判断するとの側面にかんがみ、事前評価に関与していない者を主体とする。

これらに基づき、分科会委員名簿にある7名を選任した。

なお、本分科会の事務局については、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構評価部が担当した。

## 3. 評価対象

平成19年度に開始された「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」プロジェクトを評価対象とした。

なお、分科会においては、当該事業の推進部署から提出された事業原簿、プ



プロジェクトの内容、成果に関する資料をもって評価した。

#### 4. 評価方法

分科会においては、当該事業の推進部署及び研究実施者からのヒアリングと、それを踏まえた分科会委員による評価コメント作成、評点法による評価及び実施者側等との議論等により評価作業を進めた。

なお、評価の透明性確保の観点から、知的財産保護の上で支障が生じると認められる場合等を除き、原則として分科会は公開とし、研究実施者と意見を交換する形で審議を行うこととした。

#### 5. 評価項目・評価基準

分科会においては、次に掲げる「評価項目・評価基準」で評価を行った。これは、研究評価委員会による『各分科会における評価項目・評価基準は、被評価プロジェクトの性格、中間・事後評価の別等に応じて、各分科会において判断すべきものである。』との考え方に従い、第1回分科会において、事務局が、研究評価委員会により示された「標準的評価項目・評価基準」（参考資料1-7頁参照）をもとに改定案を提示し、承認されたものである。

プロジェクト全体に係わる評価においては、主に事業の目的、計画、運営、達成度、成果の意義や実用化への見通し等について評価した。各個別テーマに係る評価については、主にその目標に対する達成度等について評価した。

## 評価項目・評価基準

### 1. 事業の位置付け・必要性について

#### (1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ エネルギーイノベーションプログラムの目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

#### (2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

### 2. 研究開発マネジメントについて

#### (1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

#### (2) 研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。

#### (3) 研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 高度な研究遂行能力を有する研究機関を実施者として選定しているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

(4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

(5) 情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

3. 研究開発成果について

(1) 目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

(2) 成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながる事が期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。

(3) 知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。

(4) 成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及

しているか。また、普及の見通しは立っているか。

- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

#### 4. 実用化の見通しについて

##### (1)成果の実用化可能性

- ・ 実用化イメージ・出口イメージが明確になっているか。
- ・ 実用化イメージ・出口イメージに基づき、開発の各段階でマイルストーンを明確にしているか。それを踏まえ、引き続き研究開発が行われる見通しは立っているか。

##### (2)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

## 標準的評価項目・評価基準（事後評価）

2010. 3. 26

### 【事後評価 標準的評価項目・評価基準の位置付け（基本的考え方）】

標準的評価項目・評価基準は、第25回研究評価委員会（平成22年3月26日付）において以下のとおり定められている。（本文中の記載例による1…、2…、3…、4…が標準的評価項目、それぞれの項目中の(1)…、(2)…が標準的評価基準、それぞれの基準中の…が視点）

ただし、これらの標準的評価項目・評価基準は、研究開発プロジェクトの事後評価における標準的な評価の視点であり、各分科会における評価項目・評価基準は、被評価プロジェクトの性格等に応じて、各分科会において判断すべきものである。

#### 1. 事業の位置付け・必要性について

##### (1) NEDOの事業としての妥当性

- ・ 特定の施策（プログラム）、制度の下で実施する事業の場合、当該施策・制度の目標達成のために寄与しているか。
- ・ 民間活動のみでは改善できないものであること、又は公共性が高いことにより、NEDOの関与が必要とされる事業か。
- ・ 当該事業を実施することによりもたらされる効果が、投じた予算との比較において十分であるか。

##### (2) 事業目的の妥当性

- ・ 内外の技術開発動向、国際競争力の状況、エネルギー需給動向、市場動向、政策動向、国際貢献の可能性等から見て、事業の目的は妥当か。

#### 2. 研究開発マネジメントについて

##### (1) 研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

## (2)研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

## (3)研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 研究管理法をを経由する場合、研究管理法が真に必要な役割を担っているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

## (4) 研究開発成果の実用化、事業化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化、事業化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化、事業化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

## (5)情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

## 3. 研究開発成果について

### (1)目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。（※）

（※事後評価前倒し実施の場合は、「成果は目標値をクリアする見込みか。」）

- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

## (2)成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながる事が期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓する事が期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。

## (3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

## (4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

## 4. 実用化、事業化の見通しについて

### (1)成果の実用化可能性

- ・ 産業技術としての見極め（適用可能性の明確化）ができているか。
- ・ 実用化に向けて課題が明確になっているか。課題解決の方針が明確になっているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。

### (2)事業化までのシナリオ

- ・ N E D O 後継プロジェクト、N E D O 実用化助成、企業内研究等、プロジェクト終了後の事業化までの道筋は明確か。
- ・ 市場の規模や成長性、コストダウン、競合技術との比較、導入普及、事業化までの期間、事業化とそれに伴う経済効果等の見通しは立っているか。

### (3)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。



※基礎的・基盤的研究及び知的基盤・標準整備等の研究開発の場合は、以下の項目・基準による。

\*基礎的・基盤的研究開発の場合

## 2. 研究開発マネジメントについて

### (1)研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

### (2)研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

### (3)研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 研究管理法人を経由する場合、研究管理法人が真に必要な役割を担っているか。
- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

### (4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

#### (5)情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

### 3. 研究開発成果について

#### (1)目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。（※）  
（※事後評価前倒し実施の場合は、「成果は目標値をクリアする見込みか。」）
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

#### (2)成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は、他の競合技術と比較して優位性があるか。

#### (3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

#### (4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

#### 4. 実用化の見通しについて

##### (1)成果の実用化可能性

- ・ 実用化イメージ・出口イメージが明確になっているか。
- ・ 実用化イメージ・出口イメージに基づき、開発の各段階でマイルストーンを明確にしているか。それを踏まえ、引き続き研究開発が行われる見通しは立っているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。

##### (2)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

\* 知的基盤・標準整備等の研究開発の場合

#### 2. 研究開発マネジメントについて

##### (1)研究開発目標の妥当性

- ・ 内外の技術動向、市場動向等を踏まえて、戦略的な目標が設定されているか。
- ・ 具体的かつ明確な開発目標を可能な限り定量的に設定しているか。
- ・ 目標達成度を測定・判断するための適切な指標が設定されているか。

##### (2)研究開発計画の妥当性

- ・ 目標達成のために妥当なスケジュール、予算（各個別研究テーマ毎の配分を含む）となっているか。
- ・ 目標達成に必要な要素技術を取り上げているか。
- ・ 研究開発フローにおける要素技術間の関係、順序は適切か。
- ・ 継続プロジェクトや長期プロジェクトの場合、技術蓄積を、実用化の観点から絞り込んだうえで活用が図られているか。

##### (3)研究開発実施の事業体制の妥当性

- ・ 適切な研究開発チーム構成での実施体制になっているか。
- ・ 真に技術力と事業化能力を有する企業を実施者として選定しているか。
- ・ 研究管理法人を経由する場合、研究管理法人が真に必要な役割を担ってい

るか。

- ・ 全体を統括するプロジェクトリーダー等が選任され、十分に活躍できる環境が整備されているか。
- ・ 目標達成及び効率的実施のために必要な実施者間の連携 and/or 競争が十分に行われる体制となっているか。
- ・ 実用化シナリオに基づき、成果の受け取り手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、関与を求める体制を整えているか。

#### (4) 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

- ・ 成果の実用化につなげる戦略が明確になっているか。
- ・ 成果の実用化につなげる知財マネジメントの方針が明確に示され、かつ妥当なものか。

#### (5) 情勢変化への対応等

- ・ 進捗状況を常に把握し、社会・経済の情勢の変化及び政策・技術動向に機敏かつ適切に対応しているか。
- ・ 計画見直しの方針は一貫しているか（中途半端な計画見直しが研究方針の揺らぎとなっていないか）。計画見直しを適切に実施しているか。

### 3. 研究開発成果について

#### (1) 目標の達成度

- ・ 成果は目標値をクリアしているか。（※）  
（※事後評価前倒し実施の場合は、「成果は目標値をクリアする見込みか。」）
- ・ 全体としての目標達成はどの程度か。
- ・ 目標未達成の場合、目標達成までの課題を把握し、課題解決の方針が明確になっているか。

#### (2) 成果の意義

- ・ 成果は市場の拡大或いは市場の創造につながることを期待できるか。
- ・ 成果は、世界初あるいは世界最高水準か。
- ・ 成果は、新たな技術領域を開拓することが期待できるか。
- ・ 成果は汎用性があるか。
- ・ 投入された予算に見合った成果が得られているか。
- ・ 成果は公開性が確保されているか。

### (3)知的財産権等の取得及び標準化の取組

- ・ 研究内容に新規性がある場合、知的財産権等の取扱（特許や意匠登録出願、著作権や回路配置利用権の登録、品種登録出願、営業機密の管理等）は事業戦略、または実用化計画に沿って国内外に適切に行われているか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、得られた研究開発の成果に基づく国際標準化に向けた提案等の取組が適切に行われているか。

### (4)成果の普及

- ・ 論文の発表は、研究内容を踏まえ適切に行われているか。
- ・ 成果の受取手（ユーザー、活用・実用化の想定者等）に対して、適切に成果を普及しているか。また、普及の見通しは立っているか。
- ・ 一般に向けて広く情報発信をしているか。

## 4. 実用化の見通しについて

### (1)成果の実用化可能性

- ・ 整備した知的基盤についての利用は実際にあるか、その見通しが得られているか。
- ・ 公共財として知的基盤を供給、維持するための体制は整備されているか、その見込みはあるか。
- ・ 国際標準化に関する事項が計画されている場合、国際規格化等、標準整備に向けた見通しが得られているか。
- ・ J I S 化、標準整備に向けた見通しが得られているか。注）国内標準に限る
- ・ 一般向け広報は積極的になされているか。

### (2)波及効果

- ・ 成果は関連分野への波及効果（技術的・経済的・社会的）を期待できるものか。
- ・ プロジェクトの実施自体が当該分野の研究開発や人材育成等を促進するなどの波及効果を生じているか。

## 参考資料 2 評価に係る被評価者意見

研究評価委員会（分科会）は、評価結果を確定するにあたり、あらかじめ当該実施者に対して評価結果を示し、その内容が、事実関係から正確性を欠くなどの意見がある場合に、補足説明、反論などの意見を求めた。研究評価委員会（分科会）では、意見があったものに対し、必要に応じて評価結果を修正の上、最終的な評価結果を確定した。

評価結果に対する被評価者意見は全て反映された。

### 参考資料 3 分科会議事録



研究評価委員会  
「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」(事後評価)分科会  
議事録

日 時：平成 24 年 7 月 30 日 (月) 10:00~18:00

場 所：WTC コンファレンスセンター Room A

出席者(敬称略、順不同)

<分科会委員>

分科会長	内田 裕久	東海大学 工学部 原子力工学科	教授
分科会長代理	西宮 伸幸	日本大学 理工学部 物質応用化学科	教授
委員	池田 哲史	水素供給・利用技術研究組合 技術本部 兼 F C V ・インフラ実証部	技術副本部長 部長
委員	井上 博史	大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻	教授
委員	笠井 秀明	大阪大学 大学院工学研究科精密科学・応用物理学専攻	教授
委員	杉本 秀彦	中央大学 理工学部物理学科	教授
委員	宮崎 淳	岩谷産業株式会社 技術部 兼 水素エネルギー部	常務執行役員 部長

<推進者>

橋本 道雄	NEDO	新エネルギー部	部長
山本 将道	NEDO	新エネルギー部	主任研究員
内田 高史	NEDO	新エネルギー部	主任
橋本 秀昭	NEDO	新エネルギー部	主査
畠山 正博	NEDO	新エネルギー部	主査
藤井 千弘	NEDO	新エネルギー部	主査

<オブザーバー>

大野 伸寛 経済産業省 資源エネルギー庁 新エネルギー対策課 燃料電池推進室 係長(欠席)

<実施者>

秋葉 悦男	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 兼 九州大学 大学院機械工学部門	客員研究員 教授
中村 優美子	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	グループ長
小島 由継	広島大学 先進機能物質研究センター	センター長
大友 季哉	高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所	教授(研究主幹)
町田 晃彦	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット	副主任研究員
小川 浩	産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門	主任研究員
伊藤 仁	日産自動車(株) 総合研究所 先端材料研究所	アシスタントマネージャー
青木 正和	(株)豊田中央研究所 電気化学研究部 固体イオニクス研究室	推進責任者

浅野 耕太	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	研究員
松田 潤子	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所	助教
大貫 惣明	北海道大学 工学研究院	教授
磯部 繁人	北海道大学 創成科学研究機構	特任助教
片山 芳則	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット	ユニット長
青木 勝敏	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット	客員研究員
齋藤 寛之	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 量子ビーム物性制御・解析技術研究ユニット	副主任研究員
小西 啓之	日本原子力研究開発機構 関西光科学研究所 プロジェクト推進室	室長代理
大石 泰生	高輝度光科学研究センター	主幹研究員
平尾 直久	高輝度光科学研究センター	研究員
加賀山 朋子	大阪大学 極限量子科学研究センター	准教授
松岡 岳洋	大阪大学 極限量子科学研究センター	特任助教
Mirza Jamil Ahmad	東北大学 大学院工学研究科	ポスドク
竹市 信彦	産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門	研究員
佐原 亮二	東北大学 金属材料研究所計算材料学センター	准教授
京谷 隆	東北大学 多元物質科学研究所	教授
小口 多美夫	大阪大学 産業科学研究所	教授
福永 俊晴	京都大学 原子炉実験所	教授 (副所長)

<企画調整>

中谷 充良 NEDO 総務企画部 課長代理

<事務局>

竹下 満 NEDO 評価部 部長  
三上 強 NEDO 評価部 主幹  
松下 智子 NEDO 評価部 職員  
中村 茉央 NEDO 評価部 職員  
加藤 芳範 NEDO 評価部 主査  
梶田 保之 NEDO 評価部 主査

<一般傍聴者>

大石 司 日本合成化学工業(株) 研究開発本部 顧問  
川端 章夫 太陽鋳工(株) 開発部 課長  
高石 勇夫 (株)G.T.R 水素製造機・燃料混合機 代表取締役  
竹中 憲彦 BASF ジャパン(株) 研究開発室 マネージャー  
荒木 泰彦 公益社団法人 日本技術士会 荒木技術士事務所 所長

議事次第

<公開の部>

1. 開会、分科会の設置、資料の確認
2. 分科会の公開について
3. 評価の実施方法
4. 評価報告書の構成について
5. プロジェクトの概要説明
  - (1) 事業の位置付け・必要性
  - (2) 研究開発マネジメント
  - (3) 研究開発成果
  - (4) 実用化の見通し
6. プロジェクトの詳細説明
  - 6.1 水素貯蔵材料先端基盤研究事業
  - 6.2. 金属系水素貯蔵材料の基礎研究
  - 6.3. 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究
  - 6.4. 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研
  - 6.5. 水素と材料の相互作用の実験的解明
  - 6.6. 計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究

<非公開の部>

7. 実用化の見通し

<公開の部>

8. 全体を通しての質疑
9. まとめ・講評
10. 今後の予定、その他
11. 閉会

議事録

(公開セッション)

1. 開会、分科会の設置について、資料の確認
  - ・開会宣言（事務局）
  - ・事務局加藤主査より、分科会の設置について資料 1-1 及び 1-2 に基づき説明があった。
  - ・内田分科会長挨拶
  - ・出席者（委員、推進者、実施者、事務局）の紹介（事務局、推進者）
  - ・配布資料の確認（事務局）
2. 分科会の公開について

事務局より資料2-1に基づき説明し、今回の議題のうち議題7「実用化の見通し」を非公開とすることが了承された。

### 3～4. 評価の実施方法と評価報告書の構成について

評価の手順を事務局より資料3-1～3-5、資料4に基づき説明し、了承された。

### 5. プロジェクトの概要説明

推進者（山本将道 NEDO新エネルギー部主任研究員）より資料6に基づき説明が行われた。

- (1) 事業の位置付け・必要性
- (2) 研究開発マネジメント
- (3) 研究開発成果
- (4) 実用化、事業化の見通し

説明に対し以下の質疑応答が行われた。

(内田分科会長) 有り難うございました。では、ただいまのご説明に関しまして、ご意見、ご質問等ございましたらお願いいたします。技術の詳細につきましては、後ほど議題 6 で議論したいと思いますので、事業の位置付け・必要性・マネジメントについてのご意見をお願いいたします。

(西宮分科会長代理) 研究開発マネジメントの計算科学グループのところで、東北大学の多元研と日産自動車に参加していただいた経緯のところで、ゼオライト系と言われましたが、ゼオライト中で作る、特別なカーボンでということですね。

(NEDO・山本主研) 秋葉プロジェクトリーダーに補足していただきます。

(産総研・秋葉客員研究員) そのとおりです。実は先行しておられた NEDO の事業で東北大学の京谷先生と日産自動車のグループが大変おもしろい物質を発見しておられました。それを HYDRO STAR のほうではプロジェクト間の連携ということで、計算科学のほうをサポートしました。中間評価のときの我々へのご提言ということで、計算科学と実験で新物質を作っていくということで取り込んだというのが実態です。

(西宮分科会長代理) 質問は、この後に詳しい話が出るのかもしれませんが、特別なカーボンで、それが 77K だけでなく、室温で水素をたくさん吸着するというのは驚異的なことです。室温でも数パーセント吸着することに関して計算科学でそこをブレイク出来ると考えたのかどうか、お聞きしたかったのです。

(産総研・秋葉客員研究員) 当時、室温で 2%強くらい水素吸着がある。これは西宮先生がおっしゃっているとおり通常では考えにくい世界最高性能で、世界のその分野の研究者がまねをしようとしたのですが、そのへんはなかなか届かない。長年培われた特別な技術を使っておられました。しかもカーボンも特殊な形状をしておりまして、今日は小川 SL が 1 枚だけスライドを後でお見せしますが、グラファイトは普通は平面ですが、ゼオライトを利用して作ったカーボンは湾曲していて、例えばその湾曲の度合いと水素の吸着、あるいは吸着エネルギーを計算科学により計算をしております。計算結果を利用して、なぜこのカーボンがいいか、さらにそれをどういう方法を使って向上出来るかなどを HYDRO STAR の中でやってまいりました。

(内田分科会長) また細かいことは、後ほどの具体的などころでご質問していただきたいと思います。ここでは、事業の位置付け・マネジメントに関しましてお願いいたします。笠井先生どうぞ。

(笠井委員) いくつか質問があります。予算のどのぐらいが設備、つまり高エネルギー加速器研究機構、日本原子力研究開発機構に流れて使われたのでしょうか。

(NEDO・山本主研) 手元にございませんで、後日。

(笠井委員) 例えば何割ぐらい、半分ぐらいとかそのあたりを。後日でも結構です。

(NEDO・山本主研) この全体の中でということでしょうか。

(笠井委員) 45億6700万円のうちの何割が高エネ研、原研の設備に使われたかということです。これは後でもいいです。それからこのプロジェクトでどれぐらいの若手研究者が携わって、このプロジェクト終了後のそれらの人のキャリアパスはどうなっているのでしょうか。無職になっているのか、そういうことはどうでしょうか。

(NEDO・山本主研) 先ほどの予算の配分は後で実施者ごとの配分額を整理させていただきまして、委員の皆さま全員に提出いたします。次の若手のキャリアパスについては、このプロジェクトが終わって1年目、2年目ですぐ成果が出るかどうか分かりませんが、そこは実施者の方々から特にこういうケースがあるというのがありますでしょうか。

(産総研・秋葉客員研究員) 資料があります。

(NEDO・藤井主査) そちらにつきましては、資料が厚くて恐縮ですが、「事業原簿」の4、「実用化の見通しについて」というところの3ページからの「波及効果」というところで、各グループの人材育成について記載させていただいております。そちらのほうでご確認いただければと思います。一例としましては、金属系グループのところで博士研究員、特任研究員、テクニカルスタッフは7名、そのうち4名はプロジェクトの従事した後も引き続きポストを得て、水素貯蔵材料の研究開発に携わることになったことから、水素貯蔵材料の研究の人材の確保、育成につながったと考えます。このようなかたちです。中村先生、もし何かご発言がございましたらお願いします。

(産総研・中村グループ長) ページ数は下にローマ数字のIVの(3)から始まっているところで、各グループ順番に少しずつ記述があります。ここに書いたとおりですが、我々のところは研究所なので他のところよりもポストなどの雇用数が少なかったかもしれませんが、それでも全体で7名雇用させていただき、人によりますが、2年、3年一緒に研究をさせていただきました。幸運なことにそのうちの4名は、プロジェクトが終わった後も企業や大学、研究所なりでポストを得まして、水素貯蔵材料の研究をいまでも一緒にやっている方がいます。このプロジェクトでいろいろ経験を積んだことで、彼らのキャリアパスとしても非常に役立ったと考えています。

(笠井委員) ありがとうございます。予算の使い方そのあたりが気になりました。

(内田分科会長) これはぜひ、きちんと設備にいくら、人件費にいくらと、こういうものはある程度パーセンテージでも簡単に出来ると思いますので、後ほど委員の先生方にその情報をお渡しください。

(NEDO・山本主研) 分かりました。

(笠井委員) もう少し続けさせていただきます。成果ですが、資料を見ていますと、例えば「水素貯蔵材料開発の素地を構築した」というような文学的な表現をしています。これでは、どう評価して良いか分からないような表現です。また、言葉で言われた「指針を提供した」など、評価者としては評価して良いものかどうか分かりにくいのですが、このあたりはNEDOのマネジメントとしてはどうでしょうか。

(NEDO・山本主研) この指針についてですが、指針をどう解釈するか、指針の中身がダメであればこんなのは成果でも何でもないという世界かもしれません。お配りしたこのA4縦紙の指針の2ページ目のところで、最初の金属Gのところの考え方を簡単にご説明したいと思います。このNEDOとHYDRO STARのロゴが入っている資料です。こちらは参考のために番外で配らせていただいております。例えば2ページ目の指針の1は金属Gですが、多量の水素を含有する役割のセルと水素を吸蔵しつつ全体の構造を維持するセル、それを互いに積層しながら設計することで、従来の合金よりも貯蔵量の多い材料を得ることが出来るということを見出しております。これは水素に対するセルの構造のものだけを並べていきますと、水素を吸蔵するなかでいろいろ構造が変わってしまっ結果としてそんなに貯蔵しなくなってしまうということに対し、構造を維持するセルも重ね合っ設計すること

で水素貯蔵量を最大化出来ます。これはランタンニッケル系のところで産総研などで見出していただきました。こういうのが1例です。他にも各グループの主な成果をこの指針の中で説明させていただいております。これをつぶさに見てまいりますと、NEDOとしても今後の材料開発に向けての非常に大きな一歩と受け止めておりますので、優秀な成果であると判断したわけです。この中身の価値が本当にどれぐらいあるのかどうかを見きわめていただく意味で、午後の細かいプレゼンと討論の中で掘り下げていただければと考えております。

(内田分科会長) いまの指針のところですが、この後の午後の具体的な発表のときに各プレゼンテーションをおやりになる方が良いと考えます。自分の出した成果とそれがどういう指針になったのかということは明確に説明をしていただきたいと思っております。

(NEDO・山本主研) そうですね、ありがとうございます。

(笠井委員) もう少しお時間を頂戴いたします。こういう評価を通して、NEDOとしての今後の施策を考えていくという話をされましたが、最初にもお話がありましたが、NEDOや経済産業省の中だけで閉じるのではなく、この基礎科学の関係では文部科学省でも力を入れておられると思います。例えば元素戦略のようなかたちをとって、お互いにそういう情報を交流させてやることも考える必要があるのではないかと思います。それからこのプロジェクトの公募があった時に、私はその公募を見ましたが、応募は何件かありましたでしょうか。普通ではとても応募出来るような類のものではなかったような気がします。

(NEDO・山本主研) 具体的にどこが問題でしたでしょうか。

(笠井委員) 問題ではないのですが、ある程度決まったかたちでの公募をされているような印象を持ちました。我が国の将来が関わってきますので、いつでも競争をするかたちをとるというのも問題があるとは思いますが、そればかりではなく、国の施策として将来を見据えてあるところにはそれなりの予算を投下するというのは大切なことだとは思っています。いつもいつも公募するかたちでやるというのはもちろんありますが、その公募が我々から見ると公募にはなっていないような印象を持つ場合もある。そのあたりもご検討されたら良いのではないかと思います。

(NEDO・山本主研) まず1つ目の文科省等との連携につきましましてはそのように感じています。NEDOプロでよく言われるのが実用化、企業化、産業化で、こういう基礎研究をやっても意味がないとたまにご指摘いただきますが、基礎まで掘り下げていって初めて見えてくる場合がございます。今回のSPring-8にしてもそうですが、基礎と産業をつなげるようなプロジェクトはNEDOとしてしっかりとやっていきたいと思っています。ただ、この水素貯蔵材料等水素の研究に関する材料開発に片っ端から全部予算配分してはお金が足りません。ですからNEDOとしての限界も感じています。ついては、日本中の大学との関係において学会での発表等を見ながら、それぞれがどういうところの研究に配分をして取り組んでいるのかをウオッチすると、例えばJSTが意外と近いところをやっている。燃料電池や水素の分野における基礎基盤的な領域で、NEDOはこういうところを主体的にサポートしていくという一方で、その外側に広がっている、特にこの材料開発のところについては文科省側やJST側とどういう連携が出来るのかという意見交換を始めています。今後、そこをもう一歩踏み込んで、特に貯蔵材料の難しいところ、燃料電池でいうと脱白金触媒のところは非常に難しく、簡単に2~3年やって成果が出る話ではありませんから、そういう分野において、どういう連携が出来るかということはさらに積極的に文科省側、JST側とも議論させていただきたいと考えております。それから公募の件ですが、次のプロジェクトにおいては、こういった小さいプロジェクトを3つぐらい束ねて大きなプロジェクトにしようとしています。そこでは規制緩和等につなげていくような、いろいろな材料の開発とデータ取りのような基盤的なところもありますし、今回のこの指針を活用して具体的な民間企業を主体とした材料開発をサポートするような類のものもすべてがごちゃ混ぜで入っています。今

の時代は全部公募でやれということになっていますので公募でやりますし、その中で最初から決まっているようなものでは全くございません。プロジェクトが小さくなればなるほどそういうイメージを持たれてしまうのかもしれませんが、今回はこの水素の製造、輸送、貯蔵そして利用に必要な技術開発を、基盤と実用化の両方とも盛り込んだ包括的なプロジェクトを立ち上げます。その中で公募をさせていただきます。その中でいいものがあれば、分野ごとの縦割りはせずに、今後社会的に重要なもの、技術的に重要なものを NEDO の方で選ばせていただき、採択をしていく方向でやろうかという議論をしております。そのように大枠でやるということで、そういったご懸念や弊害は少しでも解消出来るのではないかと認識しております。この説明でよろしいでしょうか。

(産総研・秋葉客員研究員) ちょっとよろしいでしょうか。最初の公募のときに在職していたのは私だけです。その時の事情です。NEDO は1つの提案に対してもう1つの大変いい提案も入れて、コンバインしつつ大きなプロジェクトにすることをされました。応募したいくつかのチームを合わせて1つのチームにしております。そして、MEXT と METI については、今プロジェクトは基礎研究ですので、終了時点で METI と MEXT さんの対応部署がそれぞれ委員会を作ってご検討いただきました。ですから先生のご懸念されたようなことはないと思います。

(池田委員) 質問ではありませんが、正確な情報を共有するというコメントさせていただきます。14 ページのところの説明で、現在 FCV 用高压容器は 70MPa と 35MPa の両方があるということでした。確かに今、走っている車は両方の圧力がありますが、2015 年以降は量産ベースで提供出来る、普及開始に向けた FCV は全て 70MPa までのご提供ということになっております。当面は圧縮水素の FCV は 70MPa で世の中に現れます。おそらくその後、吸蔵材が使えるようになったら、より低い圧力で積めるということになると思いますが、少なくとも最初の時点では 70MPa の車が走り出すということになります。以上、コメントさせていただきます。

(NEDO・山本主研) NEDO の立場から言い切れなくて申し訳ございませんでした。その関係で補足させていただきますと、実はこのプロジェクトが終わって今年度、いま実用化に向けての検討・調査を行っていただいております。その中で産業界との連携を強化していくという1つの取り組みですが、これまでこのプロジェクトの中で表に委託先として出てきていただけていないトヨタ様やホンダ様も、実は今回の調査の中では実際に参加していただいております。自動車メーカーが今後求める水素貯蔵材料はこういうものかということも、この中でしっかり議論をしていただき、そしてそれに答えるような研究開発の課題は何かという議論をこれからしていこうということで、今年度中にその議論を始めたところでございます。

(内田分科会長) いまおっしゃったことはとても大事なことだと思います。このプロジェクトは産学官の体制でおやりになってきています。そうすると、その成果は大学や研究所の学術的な成果だけではまずいわけです。今日見せていただいただけでも、学術的な成果から見たら素晴らしいものがたくさんあると思います。問題は、その成果を産業界のほうで実際に生かし、それを社会に役立てて、儲けていただくということがとても大事です。儲けていただいた結果、税金を払っていただき、その税金が社会に還元されていくという流れで初めて産学官の連携が回るわけです。企業名はともかくとして、今おっしゃったような具体的な、こういう基礎研究の成果に関連してどういう業種の企業が実際にこういうところに関連してきたのか、逆にそこから課題や指針との関連性が見えてくるのではないかと思います。いかがでしょうか。

(NEDO・山本主研) この分野はすぐにはモノにならないということで、NEDO のこれまでの取り組みにおいても、例えば自動車メーカーやユーザー側の企業も入りづらい分野であると思っています。昔からタンクを作るサムテックさん、日重化さんなど一部の材料系のメーカーの方々にご参画いただいておりますが、それではまだまだ実用化に向けての広がりが少ないですし、より多くのプレーヤーに入っ

ていただかなければ本当の意味でのブレイクスルー、競争というのは出てこないという気がします。特に重量パーセントで 5%を超えて 6%、7%を本当に出していくのであれば、もっとプレーヤーを入れなければいけないと思っております。そういう観点から、今年の調査においてもそうですが、これまでのプレーヤーに加え、新しくユーザー側などのその他の開発材料メーカーにも広く声を掛けまして、今年 1 年調査をやるとともに、来年度の新規のプロジェクトに向けて新しいプレーヤーをいかに呼び込めるかということも課題だと思っております。来年度以降の次のプロジェクトにおいては、産学連携の体制を条件にするとまでは申しませんが、大学だけの短期の体制でやるというよりも、企業化、産業化、実用化につながるような体制での取り組みが必要になってくると思っております。今はまだ検討中ではありますが、そういうことを想定して議論はしたいと思っております。

(内田分科会長) 水素吸蔵合金あるいは水素を吸蔵する材料の研究はおそらく半世紀ぐらいずっとなされてきた中で、これだけ集中的に徹底的に基本的なことを攻めたということは例がないと思います。そういう意味で、今回この NEDO のプロジェクトで行われたことは学術的にはすごく価値があると思っております。ですから、あとは社会との連携のところ、産業界との連携のところだけでもう少し見えるようにされると、外に向けての発表も説得力があるという印象を持ちました。

(NEDO・山本主研) ご指摘のとおりでございます。次のフェーズでは当然産業界との連携を見せていくことを意識しながら取り組んでいきたいと考えています。

(宮崎委員) いまのところと少し関連しますが、指針では、FCV の容器が今はメインになっていると思いますが、その本格普及の前、これは微妙で 2015 年ぐらいから出てきて、我々インフラ業界では 70MPa で充てん出来るものを 100 カ所整備しましょうということで既にスタートして、いろいろな技術開発がされております。実用化のところになると思いますが、いま出来るという意味ではありませんが、もう少し年次的にこの材料開発の方向性をお示しいただかないと、我々サイドとしてはどういう方向で検討を始めるかなどいろいろな問題が出てくるのではないかと思います。もう 1 点ですが、分科会長がおっしゃったように、他の分野でも FCV の容器はこうだけれども、例えば今はスマートコミュニティの電力貯蔵媒体などで MH 容器を使おう、あるいは我々が水素ステーションに送るのでも、吸蔵合金の容器やこのライナーなどに使えばそういう可能性もありますので、出来る限り現在の状況をオープンにしていただければ、我々としても非常にそれに沿った開発が出来るのではないかと思いますので、コメントとして述べさせていただきます。

(NEDO・山本主研) ありがとうございます。この水素貯蔵材料の実用化の時期をどう見るかということも含め、燃料電池水素技術分野全体の見通しをどうするかということも重要になっていると思っております。今後、その政策的な見直し等、産業界が目処をつけてきた実用化のいろいろなシナリオとも合わせながら、NEDO としての技術開発シナリオをこれから点検していきたいと思っております。そういう中でこの水素貯蔵材料の実用化の時期についても、我々の研究開発ターゲット、特に長期のターゲットですが、2025 年なのか、もっと急がなければいけないのではないかとこのところはこれから検討してまいりたいと思っております。もう 1 つは何でしたでしょうか。

(宮崎委員) ほかの用途です。

(NEDO・山本主研) そこも NEDO も重要だと思っております、車載用のタンクにとりわけニーズが高いわけですが、やはり高压タンクは取扱い上難しい問題があったり、コストも高かったりするものですから、一番難しい車載用タンクのスペックで良い技術が見出されれば、その途上にあっても定置用に展開できるのではないかと、いろいろなアプリケーションがあり得ると思っております。そういうところもプロジェクトの本流の目的にはしませんが、技術開発の進展に合わせてそういう展開も視野に入れてプロジェクトのマネジメントをしていきます。例えば水素の貯蔵を車載用のタンクにしか使ってはいけませんということではなく、その可能性が出てくればそこに向けたアプリケーションも



事業者の皆さまと一緒に考えていくということです。

(内田分科会長) ありがとうございます。今のはまさに産業界からのご指摘かと思しますので、必ずしも車載ではなくほかの用途にも使えるような水素吸蔵材料というものがでてきてもいいだろうというお話かと思しますので、よろしくお話ししたいと思います。

(NEDO・山本主研) ありがとうございます。

(内田分科会長) それでは時間がまいりましたので、次に進みたいと思います。

## 6. プロジェクトの詳細説明

### 6.1 水素貯蔵材料先端基盤研究事業

秋葉プロジェクトリーダーより資料6-1を用いて説明があり、説明に対して以下の質疑が行われた。

(内田分科会長) ありがとうございます。それでは、ただいまのご発表に関しましてどうぞご質問、ご意見をお願いいたします。

(宮崎委員) 私が理解できていなかった1点だけ簡単な質問です。この開発の材料について、当然高機能ではありますが、その温度、圧力等の範囲についての規定はありますか。特になくてもどんどんたくさん吸えばいいという理解でしょうか。

(産総研 秋葉客員研究員) 私どもが進めていく中で、実際に温度などの条件は必ずしも明示はしていませんでした。お手元の指針を見ていただきますと、基本的には車載出来るものに収斂しております。ですから、強烈的な指導をしたわけではございませんが、その指針のほとんどは燃料電池自動車の車載に向いている材料開発のための指針になっていると思います。

(西宮分科会長代理) 超高压のことでお聞きしたいと思います。24ページの $\text{AlH}_3$ を超高压で合成できたことは成果として特筆されると思っておりますが、その後の展開に少し不満を持っています。せっかく出来たのだから、例えば合金をもっとやるとか、あるいは $\text{Mg}$ をやってみるとか、もっと他に展開があったのではないかと思います。まだ発表していないそういう成果があるのであれば紹介してほしいと思います。というのは、 $\text{La}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ などは単体に比べて合金ですごく平衡圧が上がるということがありますが、 $\text{Mg}$ については $\text{Ni}$ や $\text{Cu}$ 合金にしてもほとんど変わらないということが半世紀前から分かっているわけです。それがどう変わっていくかと思って注目していました。つまり、 $\text{Mg}$ は合金の相手がないものだから、なかなか研究ができなかったわけです。しかし超高压にしたらもっともっといろいろなことが出来るのではないかと期待していました。合金化したけれどもダメだったのか、そのあたりをお聞きしたい。

(産総研 秋葉客員研究員)  $\text{Al}$ と $\text{Mg}$ と $\text{Ti}$ は、先生もご存じのようにクラーク数の上から10位に入っている、軽くて、しかも地殻上に非常に多い金属で、もしこれが水素を大量に、それも比較的簡単に吸蔵、放出することが出来れば、これこそ我々が求めているもののわけで、それは先生も私ども実施者側も同じだと思います。 $\text{Al}$ に関しましては後ほど町田SLのほうから、例えば合金化等について成果の一端をご紹介します。それから、中間評価の後に公募で東北大学の工学部と産総研に参加していただいたのは、実はあそこで $\text{Mg}$ 系と $\text{Li}$ 系の高压での新物質探索を非常に熱心にやっておられたということで、まさに西宮先生がおっしゃったような高压下で、例えば非常にアクティビティの高くなった水素、水素流体を使って、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Li}$ という我々にとって非常に魅力のある金属との反応を、非常に活性な状態、あるいは体積を少し縮めた状態で行うことによって、材料開発の道しるべが出来るということで現実にやっております。ですから、午後になりましたら町田SLのほうからご説明いたしま

す。恐縮ですが、詳細はそのときにご質問いただければ幸いです。ご満足いただけるようなデータが出ていると私は思っております。

(井上委員) 成果のところ、最終目標は材料の開発指針を出すということで一部出されたと思いますが、そのときに例えば 7.5wt%を超えとか目標値が最初にあがっていますか。

(産総研 秋葉客員研究員) 目標値に関しては、このプロジェクトの場合はございませんでした。理由は、そのときの水素製造・輸送・貯蔵というプロジェクトが NEDO 事業で走っておりまして、そちらのほうではクリアな目標がございましたので、我々は後発で入っていったものですから、それとは明確に区別をつけるということで、目標値は私どもでは設定をしておりませんでした。

(井上委員) 5年間やっている間に材料系によっては有望なもの、そうでないものがあると思います。次のプロジェクトに行くためには、ある程度そのへんのこと明確になった材料について次に進むのではないかと思います。今回の指針を見ると、最初に目標値がなかったということで、いろいろな材料について、これはこうしたらいいですよというのがありましたが、その中からこうこうこういう材料で、こういうふうな手法をすれば将来的に実用までいけますという指針というのが出せるのでしょうか。

(産総研 秋葉客員研究員) 今年、NEDO のほうで、実際に材料を使う自動車 3 社も入られて、調査研究を進められています。私どもが学術的にさまざまな可能性をご提示しました中から産業界のほうで実際にやってみたいものはこれだと、そしてそれについてももう少し詳しく見てみようというのがおそらく今年 1 年の調査研究での作業です。その作業が仮にうまくいきましたら、テーマをきちっと出して、次は企業が中心となって実用化を目指して、我々がそれをサポートするかたちで次の 5 年間研究開発をやって、いいものが出来たら、今度は本当の実証に移る、つまり認証を取るという話に移っていくステージ構成だと理解しております。

(内田分科会長) 私のほうから質問があります。HYDRO STAR の開発指針のところ、金属系グループの指針の 6、これは反応速度向上のための開発指針ということで、拡散のメカニズム、イントリンシックなところをいろいろな元素を置換されたり、添加されたりして追求されていると思います。実用面のほうから見ると、それこそタンクを考えれば、伝熱律速のことであつたり、企業さん任せだと言われればそれまでですが、より材料に近いところで見れば表面、界面といったところの問題点というのはどうでしょうか。添加元素をいろいろ変えたり、表面改質みたいなものはこの中には取り入れていないように見えますが、そのへんはどうでしょうか。

(産総研 秋葉客員研究員) 実はこれについてはよく知りませんが、NMR を使って水素のジャンプを見ているというのが実態です。もし先生がおっしゃるように表面を見るということであれば、表面分光がおそらくベストな方法だろうと思います。これについては SPring-8 の軟エックス線を使った表面分光等も実はプロジェクトの中でやっております。今日は時間の関係で発表するかどうか分かりませんが、そちらのほうで実用的な材料、例えば鉄チタンなど以前から表面に酸化物があつてなかなか活性化しにくい物のメカニズムを知るというようなチャレンジもしています。あるいはバナジウム系の BCC 合金の表面が、これは比較的初期活性化しやすいけれども、逆にそれはどうしてかということなどを実際にやっております。資料は準備していないかもしれませんが、ご興味があればぜひお尋ねいただきたいと思います。

(杉本委員) 有効な材料を開発するという立場から考えたときに、機能を決めている現象や機構、それと同時にそれを担う材料、物質自身の問題があると思います。ここではむしろ現象に重きを置いた研究が行われたと理解してよろしいでしょうか。あるいは具体的な物質として有望なものがいくつか見つかったという結果があるのかどうか、そのあたりをお伺いしたい。

(産総研 秋葉客員研究員) どちらかというと、化学や材料科学的な観点での材料開発、それから例えば SPring-8 を使った時間分解の XAFS、それから中性子を使ったこれもある程度時間分解能のある PDF

(Pair distribution function) の測定も出来る NOVA の開発などの観点だと思います。先生がおっしゃるような、例えば固体物理の基本まで立ち返ってやれたかという、それは必ずしもこのプロジェクトの主たる目的ではなかったとっております。水素と物質という関係を見ると、具体的に言えば、文科省には水素のアトミクスの研究会というプロジェクトがあって、我々があって、それから材料開発のプロジェクトがあって、それで三位一体になるのではないかと考えております。ですから我々はちょうどそのまん中ぐらいの立ち位置だと理解しております。

(笠井委員) 秘密保持契約というのが何度かお話の中に出てきましたが、これは産総研と結ばれているのですか。この図を見るとそうになっています。

(産総研 秋葉客員研究員) 先生のご指摘のとおりで、もしこれをそれぞれバラバラに結びますと膨大な数になりますので、まず産総研と外部協力機関と称していますが企業さんとの間で秘密保持契約を結びます。それから産総研と HYDRO STAR のメンバーやほかの事業のメンバーとで結びます。ただし、それぞれの秘密保持契約の中に「これについても同様とする」という 1 項を入れるということで、入れ籠にしてあります。

(笠井委員) その「外部協力機関」というのは、例えば自動車メーカー、インフラメーカーがたくさん入っているのでしょうか。

(産総研 秋葉客員研究員) それほどたくさんではありません。全部で 6 社ぐらいです。

(笠井委員) その秘密保持契約が少し中途半端な感じがします。指針がそこで開示され、その中で協議されて、その指針に基づいてやろうとすることを考えられるのでしょうか。

(産総研・秋葉客員研究員) 実は指針は最終年度にならないと事実上なかなか難しいので、それまでは、例えば NOVA がここまで建設して、こういう性能がありますので、ではちょっと使わせてもらえないかとか、あるいは SPring-8 でこういう実験をしてみたい、こういうところまで分かりましたということ、いわば論文になる前の段階でお互いが共有します。そのときに、講演の段階ではなかなかそれぞれが言いにくいことがあるので、基本的にはポスターを数十枚貼って、そのポスターで実際に自分たちのデータをその企業の方々と共有出来るようにいたしました。

(笠井委員) 私が気になったのは、その秘密保持契約というほどのものではないような、申し訳ないのですが、普通のセンスとはちょっと違うような印象を持ってしまったのですが。

(産総研 秋葉客員研究員) 企業と何かをお話するときには、基本的にはということ、私はこの当時は産総研にいましたが、そういうような下地を固めませんと、結果としては何も起きませんでした、もし何か途中で起きたときにそれ以上進むための下地が出来ているということを作りたかったわけです。

(笠井委員) それは我々の場合も共同研究をやる前に、まずこれを結んでお互いの持ち物を公開して、それでやるかどうかということで共同研究などの契約に進みます。これはそのあたり、次のステップというのが踏みにくいプロジェクトなので、ちょっとそのあたりが……。

(産総研 秋葉客員研究員) 当時は、きっと何かいい物が出てきてとっておりましたのでこういうことになったのですが、たしかにやり過ぎだと思われるかもしれませんが、当時はこれくらいはやろうと燃えていたのでやらせていただきました。

(笠井委員) 分かりました。ありがとうございました。

(内田分科会長) そろそろ決められた時間になりますが、簡単なお質問があれば、では、1 点だけどうぞ。

(西宮分科会長代理) 最初の宮崎さんの質問に関係があります。つまり温度です。液体窒素であればこれだけくっつくというのが、例えば MOF があります、DOE はけっこう頑張っている、しかしここでは全然やっていない。そういうものは車では使えないということが前提でしょうか。

(産総研 秋葉客員研究員) プロジェクトの中ではそういうようなことがなくて、むしろ我々の持っている

材料は室温で非常に高い水素貯蔵量があつて、しかもそれを伸ばせるというときに、わざわざ 77K をやるということはなかったのではないかと思います。ただ、個人的な意見ですが、これからは西宮先生がおっしゃるように、プレクールなどがありまして、ステーションにある程度チラーがあるとした場合、低温である程度吸着する材料があればそれを使うというようなオプションも今後はあり得ると思います。ですから、そういったものについて調査研究の中で洗いあげて、再度検討ということはあるだろうと個人的には思います。

(内田分科会長) 先ほど宮崎委員からもご指摘があつたと思いますが、これだけ集中して研究をおやりになつてきているわけですから、この材料を広く、定置型などいろいろな分野で使えるようなこともぜひ考えながらやっていけば良いのではないかと思います。では時間がまいりました。では、ここで昼休みとさせていただきます、続きましては 13 時 10 分から再開させていただきます。以上で終わります。

## 6.2. 金属系水素貯蔵材料の基礎研究

産総研・中村グループ長より資料6-2を用いて説明があり、説明に対して以下の質疑が行われた

(内田分科会長) ありがとうございます。それでは、ご意見、ご質問をお願いいたします。

(西宮分科会長代理) 先ほどの A2B4 のところはすごく面白いと思いますが、その A2B4 構造を La、Ni ではなく、もっと Mg や Al などに適用して、理想的な別のものでも挟んで、安定化された A2B4 で究極的にどこまで水素が入るかということに関してはどうでしょうか。

(産総研 中村グループ長) 結局 A2B4 にどれだけ数として水素が入れられるかということがまずあると思います。先ほどお示しました例では expansion だけ考えると、2~3 倍だと思います。それをキープしつつ AB5 セルに後はどれだけ入れられるか、その挟んだほうにも水素を入れないと全体として上がってこないの、それが普通の AB5 並みに入るとするとトータルで、いまのところだと頑張っても 2(H/M)か 2(H/M)をすこし上回るかだと思います。その場合に A 元素を Ca とか、究極的には Mg、Al などの軽いものにしたときにどうなるかということですが、5wt%に届くか届かないかくらいだと思います。

(西宮分科会長代理) その Mg の相手は何ですか。

(産総研 中村グループ長) いまは Ni で考えています。それが Ni 以外のもっと軽いもので出来れば、もっと(重量あたりの吸蔵量が)上がることになると思います。

(西宮分科会長代理) 分かりました。

(笠井委員) 水素を吸蔵したり、放出したりするときに表面から入っていきますが、どこで解離吸着をするのでしょうか。いちばん上の材料を取った場合、どれが表面でしょうか。積層する場合にどの表面が有効かという質問です。

(産総研 中村グループ長) 実際にこれを鋳造したときにどういうふうに配向するかという話になると思います。

(笠井委員) それを制御することはないのでしょうか。

(産総研・中村グループ長) そういうことはやってみてはおりません。

(笠井委員) それはけっこう大切です。それから、制御して積層できるとすると、いまの発表では水素が溜まる場所と溜まらない場所があるという話でした。では、どうやって水素が溜まらない場所に移動するのでしょうか。

(産総研・中村グループ長) 溜まらない場所をどう移動するかということでしょうか。

- (笠井委員) 上から入っていくわけですね。表面から入っていくわけですね。そして溜まらないところも通過するわけですね。それはどうやって通過するのでしょうか。
- (産総研・中村グループ長) この中にいくつか水素が入るべきサイトがあります。
- (笠井委員) 溜まらないところでも通過するところはあるわけですね。では、それはいまの実験の時間分解で見えるのではないのでしょうか。
- (産総研 中村グループ長) そこまでの分解能は非常に難しいのではないかと思います。
- (笠井委員) 先ほど、ここで見つかったことを産業界の人に説明するという会合を開かれたと言いましたが、こういう話は産業界の人にとって興味があるのでしょうか。私たちも産業界の人と何度も話していますが、「こんなのは使えません」と言われる印象があります。そのあたりはどうでしょうか。フィードバックはありましたか。
- (産総研・中村グループ長) 皆さん親切だからか使えませんとまでは言われなかったのか、本当は使えそうなのか分かりませんが、このままで使えるかどうかは別の問題で、ここから何らかの産業界の人が描いておられる材料のヒントになればいいなと思っています。いくつかの産業界の方からはこういうのは面白い、使えそうだという話はいただいたことはあります。
- (笠井委員) それと関連し、特許は出されていないのですか。
- (産総研 中村グループ長) 特許は出していません。
- (笠井委員) そのあたりも、本当に使われるという自信があるならば、特許として出すべきだと思います。
- (産総研 中村グループ長) はい。
- (内田分科会長) お聞きしたいのですが、ここにはほとんど反応速度のデータが紹介されていません。水素の拡散はもともとかなり速いのですが、この新しい材料を今回いくつか代表例を紹介されていますが、どれぐらい拡散速度が上がったのでしょうか、あるいは、上がる可能性があるのでしょうか。
- (産総研 中村グループ長) 拡散についてはほとんど V 系の BCC 合金を対象にしています、上のほうの材料については NMR 的にいまのところ研究はしていません。
- (内田分科会長) 例えば先ほどの Mg-Ca-Ni 合金の PCT 曲線のデータを出されていますが、あのへんの反応速度は十分に実用的には対応できる速度でしょうか。
- (産総研・中村グループ長) 速いです。この言い方がいいかは分かりませんが、これまでに我々が扱ってきた室温付近で吸蔵を放出するような合金、AB5 合金あるいはラーベス相合金に比べて特別遅いということはありません。
- (内田分科会長) というのは、バルクプロセスを徹底的にこうやって解明されていて、これはこれで素晴らしいと思いますが、反応速度向上の指針という言葉が出てくると、やはりどうしてもバルク中の水素原子の拡散律速に比べて、合金の表面律速はケタ違いに大きく影響をすることがいちばん大きな問題なので、例えばこういう材料を積層すると水素の共有結合の解離が促進されるようになるのか、何かそういうものもセットで出てこないとバルク中だけの現象が強調されても、全体としてのバランスが欠けていると思います。
- (産総研・中村グループ長) おっしゃるとおりで、反応速度向上に対してどうしたらいいかということ考えたときには、このバルクの中の拡散のことだけを考えるというのは、かなり片手落ちだということとは承知しております。
- (杉本委員) 格子欠陥との相互作用についてお伺いしたいと思います。残留水素が大きな原因の 1 つ、あるいは主要な原因だということですね。そのときに水素が入ったときに空孔も同時に入ってくるのではないかと思います。そうすると、水素が出ると空孔も消えていくわけですね。
- (産総研・中村グループ長) それが、ものによって違っていて、今回ご紹介しました AB5 系の場合は水素

が吸蔵したときに空孔が入るのですが、普通の場合は水素が放出される時に空孔は残ってしまいます。そこで先ほどご紹介したちょっと特殊な構造を作ってやった場合のみその空孔が消えるということが分かりました。

(杉本委員) それは時間スケールと測っている温度によるのではないのでしょうか。

(産総研・中村グループ長) そうですね。普通、我々の吸蔵放出実験は室温付近でやっているのですが、温度が室温付近である限りはこういう特殊なものを作らないと水素が出ていっても空孔は消えません。ただこれも、温度を例えば 200 度とか、空孔が動きそうな温度にしてやると、空孔は回復すると思います。先ほどおっしゃった残留水素との相互作用のことですが、あれは BCC 系の合金の図でして、この場合に室温付近で吸蔵を放出されたときに、放出後に既に 1wt% ぐらい中に水素が残ってしまうのですが、その水素がその場合は中に空孔が残っていて、その空孔と水素がある種のインタラクションをもって安定化してしまい、空孔がない場合に比べ安定化してしまうので、残留を促進しているというのか、より安定化する方向にいつているということがデータから分かったということです。(P18)

(池田委員) 説明がなかったページですが、20 ページ、そこに実用形態のイメージとあります。おそらく水素吸蔵合金のアナロジーで考えられていると思われませんが、1 行で「合金材料を圧力容器に充填したものを」と書いてあります。この 1 行は簡単に出来ることなののでしょうか。現時点で分かっている範囲で結構です。

(産総研・中村グループ長) 今、我々がいちばん実用に近いのではないかと考えているのは、20 ページに書いたようなものでして、チューブの中に合金を入れ、そこにフィルターを入れてあります。これを作るのがどの程度難しいかということについて、私自身がちゃんと分かってはいないのですが、これの前に 35MP 対応で炭素繊維で作ったときの容器に比べると、おそらく製造的には多少容易なのではないかと考えています。

(池田委員) この材料が貯蔵合金のように簡単に充てん出来そうなものかどうか教えてください。

(産総研・中村グループ長) 今、私たちが扱っているものはほとんど吸蔵合金に近いものばかりなので、簡単に空気中で粉碎し、この中に入れるということが可能だと思っています。

(池田委員) 分かりました。

(井上委員) 実際に水素吸蔵量、耐久性、反応速度を見ておられますが、このときに構造プラス粒径のファクターというのはどうでしょうか。

(産総研・中村グループ長) 粒径というのは、普通のパーティクルのサイズでしょうか、それとも結晶子のサイズでしょうか。

(井上委員) どちらでもいいのですが、合金を使っている場合に、それが当然粒子、結晶子が大きくなるほどクラックが入りやすい、割れやすいというのがあります。今日の話ではそういうことが出てこなかったもので、そういうことは関係なく、実際にこの構造が効くぐらいの粒径を使ってやったということなのかということです。

(産総研・中村グループ長) そうですね、実際あまり粒子サイズの効果が効くようなところはやっていないというのが実情です。今日お示ししたのは普通に溶解法で作って、そのバルクを粉碎して、100~500  $\mu\text{m}$  ぐらいの粒子サイズで実験したものがほとんどです。粒子サイズが効くとすれば、例えば BCC 合金のように非常に割れにくいものをそういう大きい粒径で作ったときに、割れない代わりに欠陥が入りやすいとか、そういうところにファクターが効いてくる可能性はあるかとは思っています。しかし、それ以外のことに関しては、それほどいまのところ粒子サイズが効くファクターがあるとは認識していません。

(西宮分科会長代理) 今日は話されなかったのですが、転位空孔と耐久性の話はこれで分かったとして、今日の午前中に PL がおっしゃった死蔵水素、その関係については私はもう少し知りたいと思います。

つまり、BCC系とは言っても、元をただせばVで、Vであればローワーハイドライド、ハイヤーハイドライドがあるのはもう分かっています。死蔵というのは、ローワーハイドライドが出来るから死蔵だという単純な発想とは違うことを考えておられますか。

(産総研・中村グループ長) そこはすごく難しいのですが、多くの場合はVとまったく同じではありませんが、類似の感じで、まずはローワーハイドライドが出来て、それからハイヤーハイドライドが出来ます。ローワーハイドライドが出来る要因として、1つはそのハイドライドが安定だから、その中にある水素のサイトを占有するのが安定だからということがありますが、それに加えて今回分かったのは、空孔が中に残っていて、その空孔と残っている水素が複合体のようなものを作って安定化するので、より安定なところにいるということです。ですから、いまはほとんど空孔があるものを見ているので、では空孔がなくなった場合にそれがどれぐらい上がってくるかということは非常に難しい。実際にそれを室温付近の安定性まで本当に上げられるのかと言われると、難しいところもあると思いますが、作用としてはそういうものがのっかっているということが、今回分かったことです。

(笠井委員) 水素が固体の中に入っていると粒ではなく量子的な波動性を持っていると思われています。そして、必ずしも一様に分布するのではなく、表面に近いところに溜まりやすいという研究結果があります。そういう空間的に一様ではないということもこの確立された実験手法というのはそういうことも評価することが可能でしょうか。

(産総研・中村グループ長) 我々の手法では難しいと思います。バルク的に見えていますから。それから局所構造も数ナノまでは見えますが、いま先生がおっしゃっているのはもっともっと小さい領域だと思いますので、ちょっと我々が扱っている手法だとそこまでは見えないかなと思います。

(杉本委員) 最初のほうで新しい手法としてその場観察がかなり出来るようになった、時間分解測定環境を作ることが出来たという話をうかがいました。時間分解能はどれぐらいあるのでしょうか。

(産総研・中村グループ長) 本当のカメラの分解能でいうと……。

(日本原子力研究開発機構・町田副主任研究院) 材料物性グループのサブリーダーの町田と申します。先ほどのご質問に対していくつか時間分解測定を実施しておりまして、例えばX線回折、これは中村SLのグループと一緒にさせていただいていますが、これに関しましては、構造解析の前提としなければだいたい100Hz~125Hzぐらいの時間分解能で測定は出来ております。構造解析をしようと思えばもう少し遅くて、だいたい2Hzぐらいの測定になっています。これは測定形式が違いますが、それぐらいです。スペックからいいますと、構造解析を全然しなければ1kHzまでいきますが、試料の量にもよってしまいますので、いまは実効的には100Hz~125Hz程度です。

(内田分科会長) そろそろお時間もきましたので、次のご発表に移りたいと思います。ありがとうございました。

### 6.3. 非金属系水素貯蔵材料の基礎研究

広島大学 小島センター長より資料6-3を用いて説明があり、説明に対して以下の質疑が行われた

(内田分科会長) ありがとうございました。それでは質疑、ご意見をお願いいたします。

(池田委員) 11ページのグラフを確認させて下さい。これは青い○が……。

(広島大学・小島センター長) この1つだけは700気圧の高圧タンクです。

(池田委員) あとは？

(広島大学・小島センター長) NEDOのロードマップです。

(池田委員) 分かりました。黒い丸は全部実験値ですか。

(広島大学・小島センター長) そうですね、はい。実験値と理論値も入っています。例えば  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 、  
こういうものの水素貯蔵量は密度から計算できますので、体積密度と質量水素密度が計算できます。

(池田委員) それは理論値でしょうか。

(広島大学・小島センター長) はい、理論値です。

(池田委員) 実験値はどれでしょうか。

(広島大学・小島センター長) 実験値は少なくともこれよりも低いので、下にあると思っていただいているのですが、ここは……、あまり実験値は入っていません。

(池田委員) では、理論値ということでしょうか。

(広島大学・小島センター長) はい、理論値と考えていただいたほうが良いです。

(笠井委員)  $\text{Mg}$  の系ですが、水素を吸着させる時も触媒が要るのでしょうか、要らないのでしょうか。

(広島大学・小島センター長) 時間がなくてお話ししなかったのですが、マグネシウムに水素は室温で当然入るものです。生成熱は  $75\text{kJ}/\text{H}_2$  で、発熱反応ですので非常に安定な水素化物を作れます。ただ、実際には触媒がないと入りません。

(笠井委員) そうですね。

(広島大学・小島センター長) 私たちはこの五酸化ニオブという触媒、これはもともとドイツの研究者が見付けたのですが、室温で  $\text{Mg}$  にこの触媒を使うと入るということを私たちのほうで見付けています。

(笠井委員) 触媒としては何でしたか。

(広島大学・小島センター長) 五酸化ニオブです。ここには書いてありません、すいません。ニオブ酸化物です。

(笠井委員) ほかにいろいろな触媒としてちょうどいいのがあると思います。

(広島大学・小島センター長) ニッケルなどいろいろ全部やったのですが……。

(笠井委員) それから表面の構造ですが、それもけっこう効いていまして、水素が入りやすい構造もあるし、そのあたりはこの研究を続けられたらもっといいものが出るような気がします。

(広島大学・小島センター長)  $\text{Ni}$  も室温で水素が入るのを見つけていますが、ただ、 $\text{Ni}$  ですと 5% ぐらい入れるのに数時間かかります。これだと室温で 10 秒ぐらいで入りますので、これ以上速いものはなかなかないのではないかと思います。

(笠井委員) いろいろ調べたらいいと思います。

(広島大学・小島センター長) 今、いろいろなものをやっています。ありがとうございます。

(杉本委員) その隣のリチウムとこれと吸蔵のほうはリチウムと  $\text{H}$  の交換で進んでいくという感じですね。では、水素放出はどうかのでしょうか。(P10)

(広島大学・小島センター長) 放出も基本的に逆の反応だと思っています。実はこの放出反応にはもう 1 つややこしい機構があって、いったん  $\text{LiNH}_2$  (リチウムアミド) が出来るのですが、そしてこの  $\text{LiNH}_2$  からアンモニアが出来て、そのアンモニアを介在して水素放出反応が進んでいるということを考えています。ですから、これは複雑です。

(杉本委員) そうすると、繰り返しの吸蔵・放出は難しいということでしょうか。

(広島大学・小島センター長) 数回なら出来ると思います。何十回もやった経験は実はありません。

(井上委員) スライドで教えていただきたいのですが、まず左のほうはニオブの酸化数は基本的には水素の放出のときには変わらないのでしょうか。

(広島大学・小島センター長) 実は最初に五酸化ニオブを入れるのですが、 $\text{MgH}_2$  と一緒に混ぜてヒーターで加熱するのですが、還元されて、五酸化ニオブも実は変わります。それは X 線吸収で分かったのですが、ニオブオウ ( $\text{NbO}$ ) という状態で触媒能を発揮していることを見つけています。

(井上委員) 右の図で、 $\text{LiH}$  というのは原子ですか、それともプロトンハイドライドでしょうか。軽元素



の場合、いつもどれになるのかなと思っていますので。

(広島大学・小島センター長) 普通に考えると、窒素に着いている水素ですのでプロトンです。こちらもリチウムもプロトンといえば、プロトンプラスカチオンですので、プラス同士で動いているということではないかと考えています。

(井上委員) LiH というのは最初からあるのでしょうか。

(広島大学・小島センター長) いえ LiH はどんどん出来てきます。

(井上委員) そうですね Li<sup>+</sup>、H もプラスであれば……。

(広島大学・小島センター長) どこかでチャージバランスが崩れるので、どこかから電子をもらわないといけない。ちょっとどこから来ているのか、いま私にも……。

(井上委員) もう1つですが、窒化ボロンから戻すというのがありました。非常に面白いと思のですが、窒化ボロンに水素が着くのは、何故着くのでしょうか。生成の処理をすると、という話が……。

(広島大学・小島センター長) これは赤外のピークを見て付いていると判断しています。だいたい 3000cm<sup>-1</sup> に NH の伸縮があって、BH が 2500cm<sup>-1</sup> ぐらい出てきますので、着いているのは間違いないでしょうけれども、おそらく BN というのも二次元構造ですので、ミリングで割ると、端が非常に活性な界面が出来まして、そこに水素が付いているという感触です。

(井上委員) 結合の手が切れたところに水素が来るといことですね。

(広島大学・小島センター長) そういうことで付いているのではないかと思います。メカニズムはまったく分かりません。

(井上委員) 分かりました。ありがとうございました。

(宮崎委員) 9 ページの図では右側が再生する図で、この部分がロスアラモス研究所でやられているということですか。

(広島大学・小島センター長) もともとロスアラモスはアンモニアボランから水素が半分ぐらい出した状態のものを、ヒドラジンのアンモニア溶液を使って再生できるということを Science に発表しました。NEDO 関係で私たちと一緒に共同研究をやっていたので、では BN から出来るのではないかとこのことでこれがスタートしたわけでありまして。ただ BN から再生しようと思うと、どうしてもかなりまだ厳しい。

(宮崎委員) いま現在 5% ぐらいで、やはり 100% ということになるので……。

(広島大学・小島センター長) そうすると、化学的な再生方法ですが、水素量が多いので有望ではないかと考えています。

(宮崎委員) ありがとうございました。

(西宮分科会長代理) 将来 BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> と AlH<sub>3</sub> だというのは奇しくも DOE の結論とまったく同じだと思います。同じところと違うところと分けて考えると、多分このプロジェクトで違うところはナノ複合化のところかと思います。それによって、例えば DOE が出来ないこんなことが出来るというのがありますか。

(広島大学・小島センター長) 実はこの水素化物と BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> を組み合わせるナノ複合化というのは、どこもやれません。別の化合物が出来てしまうという問題があって出来なかったのですが、私たちのところで低温でナノ複合化する手法を開発しまして、例えば NaH と BH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub> の複合材料というものを作りました。そうすると化合物に比べて水素量が 3%、4% 多い。そういう意味では、複合化させた状態で使ったほうが、より多くの水素を利用出来るという可能性があるかと思えます。

(西宮分科会長代理) これをスラリーで使うとか、イオン液体に混ぜるとか、そういうことはもう考えなくてもいいということでしょうか。

(広島大学・小島センター長) そこから先のプロセスは利用形態になりますので……。固体の最大の問題

は充填率です。液体では 100%で送れるのですが、固体は出し入れが大変なので、それはどうするのかということはプロセス的に非常に問題になってくると思います。

(内田分科会長) いまの質問に関係しますが、先生は燃料電池自動車への搭載が見通せるようにお考えなのですが、実際にどういうふうに積むことをお考えでしょうか。

(広島大学・小島センター長) やはりカートリッジ方式で積んで、そうすると水素が出た後に BN に近い構造が出来ます。それをプラントに持って行き、そこで再生してまた持ってきます。

(内田分科会長) 交換するわけですね。

(広島大学・小島センター長) そうです。軽元素水素化物はオンボードでチャージは非常に難しいということがあって、やはりカードリッジ方式かなと思っています。

(内田分科会長) そのあたりの取扱いについては、特に難しい問題はありませんか。これよりもっと先の話かもしれませんが、その前の段階で、例えばサイクリックな回数をもっと上げて、安定的に……。

(広島大学・小島センター長) やはりカートリッジですと 1 回だけですから。

(内田分科会長) カートリッジなら何度でも出来ますか。

(広島大学・小島センター長) いえ、もしカートリッジは再生が 100%出来れば何度も使えるので。

(内田分科会長) ですから、その回数をおさえておかないと大変な頻度になってしまふ。

(広島大学・小島センター長) いえ、まだいろいろやらなければいけないことがいっぱいありまして、再生の反応率を上げたり、もう少し水素貯蔵量を増やしたりなどやっていかなければいけないと思っております。

(笠井委員) 燃料電池の搭載を考えられていると書いてありますが、作るのはどれぐらいのコストというか、どこか化学メーカーがこれをやろうという気になるかと、そのあたりがけっこう問題があるのではないかと思います。

(広島大学・小島センター長) そのあたりは私には分かりません。ただ DOE もこれを中心の材料としてやっておりますし、化学メーカーも入っていると聞いています。日本ではちょっと分かりません。

(笠井委員) DOE を信頼してそうおっしゃっているのですか。

(広島大学・小島センター長) そうです。

(内田分科会長) このへんはかなり複合化、 $BH_3NH_3$  等の扱い方が難しいという印象しかありませんが、このへんは先生の見通しではかなり実用的には持っていけそうだとお考えですか。

(広島大学・小島センター長)  $BH_3NH_3$  は非常に扱いやすい、白い粉末のパウダーですし、非常に安全な物質です。これをうまく利用していくことが重要かなと思います。次はどうやって安全性を高めるかというのも重要な課題になってくると思います。

(内田分科会長) そのへんが具体的な指針ということになっているのですね。

(広島大学・小島センター長) そうです。もし実際に研究開発をするということになると重要になってくると思います。

(内田分科会長) 他にいかがでしょうか。委員の先生方、よろしいでしょうか。はい、ではどうもありがとうございました。

#### 6.4. 中性子実験装置による水素貯蔵材料に関する共通基盤研

高エネ研 大友教授より資料6-4を用いて説明があり、説明に対して以下の質疑が行われた。

(内田分科会長) ありがとうございました。それではただ今のご発表に関しまして、ご質問、ご意見がございましたらお願いいたします。

経時変化の追求というのは、どのくらいの速度まで追隨できるのでしょうか。例えば水素がジャンプしている中で移動していくようなものにもかなり追隨できるのでしょうか。

(高エネ研・大友教授) 2つ方法がありまして、いわゆるこういう経時変化といわれる我々の空間の実時間でそれを見るという意味では、測定時間は短くても数十ミリ秒ですのでちょっと難しいと思います。ただ、この全散乱法というのは水の構造も解析出来ます。水の構造が解析出来るという意味は、水分子が水分子同士の相関を持っていることを観測できるということです。それは水素結合の寿命よりも十分に短い時間で、瞬間写真を撮ることが出来ます。ですからサイトの途中にいる状況がもし安定だったらという言い方では意味が分からないかもしれませんが、そういう何らかの寿命を持つ構造があれば逆に見えますし、サイトにいるのがすごく安定でサイト滞在時間が長いというものであれば、いくら瞬間写真を撮ってもその違いが分かりません。ですから、いろいろな方法があるかと思いますが、中性子の場合には他にもいろいろな拡散定数を測る方法もありますが、NOVAでは今の2つの方法で液体的な構造をとらえられます。もしくはミリ秒とありますが、実はタイムフライトというものを使っています、マイクロ秒で中性子の来るタイミングを見ていますので、繰り返しが出来るといえるようなものであれば、ひょっとしたらもっと短い時間で構造変化を見ることが出来るかもしれないと思っていますが、そこはこれからいろいろとチャレンジしていかなければいけないと思っています。

(西宮分科会長代理) この水素化アルミの表面の酸化アルミが5nmぐらいで存在がきちんと分かったというのは、なかなかたいした結果だと思います。ただ、サンプルの中にカーボン等がどれぐらい入っているのか、このサンプルの素性のことがちょっと気になるのですが、そのへんはどうでしょうか。

(高エネ研・大友教授) 自分たちで元素分析までしていないので、確信的な数字ではなくて申し訳ないのですが、前提としては入っていないという前提でやっています。これはもう一度調べます。

(西宮分科会長代理) この実験結果を指針につなげていくということになった場合、例えばサバンナリバーのジダンとかの話をお聞きすると、ナトリウムハイドライドで表面を処理するとその表面被膜が壊れてという話をしているわけです。彼はどこまで分析したかは分かりませんが、表面に酸化アルミが存在するということは勝手に仮定して、それは誰が考えてもそういうふうには思うわけです。NaOHで処理するとそれが取れて水素が出てくると、要するにそういうことをプラクティカルにやっている人に対して、分析したらこうだということでも更に何か強いことが言えるとするとなんか言えるのでしょうか。

(高エネ研・大友教授) 実はこの表面の構造解析は $\alpha$ -アルミナがあるかもしれないと言いましたが、ちゃんとした構造解析は出来ません。というのは全部のピークが合わないのです。表面でどういう構造をとっているかということは、アモルファスも混ざっていいので正直分かりません。しかし、先生がおっしゃったとおり、表面改質を行ったときに、同じ構造があるかどうかは区別出来ると思います。そういう意味で何か改質を行った効果は、これが表面だとすればということになります。比較は出来るのではないかと思います。

(西宮分科会長代理) 分かりました。それは装置的には問題はないのですね、それはやろうと思ったら出来るのですね。

(高エネ研・大友教授) これはまだチャレンジングな状況ではありますが、アルミナがいま5nm程度で2%程度入っているものであれば見えたと思われそうです。ただ、もっと少ないとか、薄いとか、あるいはそもそもの材料の粒径がもっと大きくて、全体的な表面積がもっと少ない場合などはますますピークとして観測できる強度としては弱くなってしまいますので、ナノ化した表面がたくさんあるようなものであれば出来るのではないかと考えています。

(西宮分科会長代理) 分かりました。

(池田委員) この装置の測定に要する時間はどういう感じでしょうか。例えば1サンプルに前処理にどれ

くらいかかるのか、測定はどれくらいだとか、解析にははどれくらいかとか。要は事後評価ですので、過去形はともかくとして、費用対効果という意味で、今後この材料の測定のニーズを十分にこなせるだけの稼働率が見込めるかどうかと意味でコメントをいただければと思います。

(高エネ研・大友教授) やはり解析の内容に少し依存します。これは 60mg のリチウム・アルミ・アミドを 8 時間ぐらい測定しておりますが、おそらくこれはフーリエ変換をするという前提で 8 時間とってありますが、実はフーリエ変換すると運動量遷移量の大きいほう、ここでいうところのばらつきが大きいほうの統計がきくので、もともとシグナルが弱いところの統計精度を上げなければいけないという事情があるので 8 時間とったのですが、リートベルト解析をするためだけに分オーダーとか、もっと量がちゃんとあれば秒オーダーで測定出来ます。(P15) それは例えば先ほどの過渡現象の測定のように、これは 8 秒単位でリフレクションパターンをとっていますが、分解することも可能です。ただ単に構造はどう変わっていくか、どれぐらいの時間で変わっていくかということを見るだけであれば、秒オーダーでざっと見ることも出来ます。そういう意味では測定は目的にもよりますが、非常に速く出来ます。速く出来すぎるぐらいに速く出来ます。先ほどのアルミ水素化物のようにひょっとしたら本当は見たくないものだったかもしれないけれども見えてしまう可能性もあります。やはりここからどういうふうに構造解析をするかというのが非常に問題です。もともとアモルファスや欠陥も含め、汚いもの、汚い構造、数式に乗りにくいものをどうやって構造解析するかというのが難しく、難しいものはやはり何日、1 週間とか、誰かが専任でけっこう時間がかかってしまうと思います。リートベルト解析はすぐに出来ます。リートベルト解析に慣れた人であれば日単位ではないかと思えます。

(池田委員) では、当面は測定したいもの、要望があるものはだいたい解析出来るようなローテーションで回せるという理解でよろしいでしょうか。

(高エネ研・大友教授) そうですね、すいません目的によるというしかなくて、リートベルト解析でやれば回ります。ただ、本当に乱れた構造がどういう乱れた構造であるかということに結論を出して下さいと言われると、これはリファレンスの測定も含め、アプローチ自体も考えなければいけない場合もあります。つまり持ってきて全部すぐに答えが出るようなところまではまだありません。

(杉本委員) NOVA の全散乱については重水素サンプルですね。水素で同じようなというのは現状では難しいのでしょうか。

(高エネ研・大友教授) それなりにトライはしていますが、やはり反跳効果の補正のようなものがあり、リートベルト解析はうまく出来ていますが、それをフーリエ変換しようと思うと、反跳による歪みなどがうまく引けなくて、それがフーリエ変換に乗ってきてしまうという問題があります。

(杉本委員) スピンを制御してというのはどうでしょうか。

(高エネ研・大友教授) それは J-PARC 全体のプロジェクトとして偏極中性子を使ったことは考えています。できればサンプルのスピンの揃うといちばんいいと思います。

(杉本委員) 非弾性散乱のお話をうかがいましたが、非弾性散乱のときにいまのようなその場観察的な時間変化というものは見える可能性はありますでしょうか。

(高エネ研・大友教授) 軽水素であればこのエクサイテーションレベルのスピリッティングみたいなものも含め、昔 KEK の池田進さんがやっておられた異方性みたいなものですが、運動量方向に積分しているデータであれば、チタンハイドライドで 10 分で取れました。分単位で出来るかなという感じです。いま、まだ J-PARC が 100kW という加速器のパワーで運転していて、将来 1MW というところを目指していますので、10 倍になれば分オーダーで非弾性が取れるかもしれません。これは 1 日単位とか、2 日単位とかというように時間をかけています。

(笠井委員) 水素の波動関数が見えるというようなことも言われていて、大変面白いと思います。水素-水素の相関を見て、水素同士がどれぐらい近付いているかというのはもうデータ解析されているので

しょうか。

(高エネ研・大友教授) いまのところは、先ほどの VD2 ですが、これは全部のサイトに詰まっているので水素はほとんど動いていないと考えています。(P11) もっと薄いところをやった時に、どこかに水素が集まっていてムラが出来ているとか、そういうものをここから出してみたいと思っています。

(笠井委員) そういう計画ですね。

(高エネ研・大友教授) はい。そして、実は水素ガス雰囲気で作ろうと思っているのですが、V に水素を入れるのが我々の未熟さもあってなかなか入らないという状況があります。それが夏休みまでには解消されれば、秋ぐらいには $\alpha$ 相からこういうデータをシリーズで取っていくということをやりたいと考えています。

(笠井委員) 研究とは関係ないのですが、このプロジェクトでこういう装置、設備の整備をされたということでしょうか。

(高エネ研・大友教授) そうです。

(笠井委員) それに使われていたということですか。

(高エネ研・大友教授) はい。我々の KEK のグループとして水素系の研究を継続しているということです。

(宮崎委員) NOVA の整備が完了して、これから本格的にというイメージだと思います。開発された有望と思われる材料を測定して、材料そのものなのか、吸着させた状態なのか、いまの「雰囲気」というお話もありましたが、評価が出来るのでしょうか。実験的に数字がこうだからこの材料は良いとか、良い材料と思って持って来たものを、それを見て、こう変えたらもっと良いとか、たぶんそういうように開発に寄与するのではないかという気がします。そういうところはどうでしょうか。私はよく理解できていないので教えていただきたいのですが。

(高エネ研・大友教授) 難しい質問ですが、NOVA を使って出来るのは、空間上に原子がどのように配置されていますよという情報が出てきて、それは水素脱離反応であるとか、吸蔵反応の中でどのように構造変化をしていくかということが分かります。ですから、良い材料、悪い材料と違って持って来ていただいて、その差を検出することでどういう場合に何が良いのかと、中村さんが言われたようなお話ですが、そういうことを精度良くやっていくことが出来ることなので、良い材料がここかもしれないということ、試料を提供していただいた方に我々がフィードバックして、「いや、そんなはずはない、こういうことが起きているはずだ」というのをまたフィードバックしてという、最終的にはそのやり取りの中で問題点が絞られていくのではないかと考えています。場合によっては、この構造が見えれば良い材料だというようなことはパターン化できるかもしれません。そういう意味で、その構造が見えているかどうか、すぐに見てくれと言われればすぐに見ることが出来ると思います。

(内田分科会長) よろしいでしょうか。ほかにありませんでしょうか。なければ、このあたりで終わりにしたいと思います。はい、どうもありがとうございました。それでは、これから 10 分間の休憩を取りたいと思います。15 時 10 分からスタートするということにしたいと思います。よろしくお願いいたします。

## 6.5. 水素と材料の相互作用の実験的解明

日原研・町田副主任研究員より資料6-5を用いて説明があり、説明に対して以下の質疑が行われた。

(内田分科会長) ありがとうございます。それではただいまの発表に関しましてご意見をどうぞ。

(西宮分科会長代理) 質問がいっぱいあるので簡単に答えてほしいのですが、例えば 16 ページですが、

NiLi<sub>5</sub> はすごい研究成果だと思います。こういうすごいものとそうじゃないのが混じっているのがすごく気になります。つまりこの図の右側にある MgH<sub>2</sub> の水素放出温度が下がったというのですが、MgH<sub>2</sub> の水素放出温度はもともと 560K くらいですから、だいたい 680 あたりにプロットしてあるのが、そもそもその図がおかしいですね。

(日原研・町田副主任研究員) これは、ケルビンで……。

(西宮分科会長代理) だって平衡圧が 1 気圧になるのは 284°C ですよ。だから 560K くらいで出なければいけないので、その図はおかしいです。だから、すごい研究成果とこういうのが混じっているのはすごく問題だと思います。

(日原研・町田副主任研究員) 縦軸に関しては再度確認したいと思います。

(西宮分科会長代理) 質問ですが、指針のほうですが、指針の 1 番に Al に何か混ぜるといのが必要だ、こういうふうに書かれるのは、これもあまり良くないと思います。今日の研究発表を聞きますと、Ga のような融点の低いものを混ぜると良いとか、あるいは Ti のように原子半径が同じものを混ぜるのが良いとか、どうしてそういうふうに書かないのでしょうか。

(日原研・町田副主任研究員) Ga の件と Ti の件とこちらの説明が混同させてしまっていますが、Ga の添加に関しましては、水素化の反応を促進させる、水素の収率を上げるということで添加をしています。基本的に出来ているものは、この白いものは AlH<sub>3</sub> だと考えています。こちらの Al と Ga の合金の水素化物ではないと思います。

(西宮分科会長代理) そういうことを言っているのではなくて、こういうふうな指針の書き方をすると、何かを混ぜれば良いと言っているだけに見えてしまう。そうではなくて、融点の低い金属を混ぜるのが良いとか、あるいは原子半径がこういうのが良いとか、そういうふうに具体的に言わないと指針とはいえないと思いますが。

(日原研・町田副主任研究員) まさにそのとおりだと思います。それは私の記載の仕方がまずかったということで、申し訳ありません。

(西宮分科会長代理) そうするといまのところタイプが 2 つ、原子半径の話と融点の話と。3 点目の、Mg がどうして良いかということになると、Mg-Al 系というのはこれまですごい研究がありますが、ほとんど Mg 側から研究していますね。水素が入ったら分相するというのも分かっているわけですが、この Al を主体にして Mg を入れるというのは、従来の研究とはどこが違いますか。

(日原研・町田副主任研究員) 1 つの考え方としましては、Mg 添加に関して観測されている合金化による融点の低下以外の効果としまして、AlH<sub>3</sub> 中のアルミを他金属で置換して同じような結合状態をもつもの、すなわち AlH<sub>3</sub> 中でアルミと水素の結合状態と同じような結合状態をもつアルミ合金、これがマグネシウムに相当するかどうかは分かりませんが、そういったものが出来ればさらに AlH<sub>3</sub> の性能向上につながるのではないかとということと、あとは AlH<sub>3</sub> とは全く異なる結晶構造をもつような、侵入型に近いような材料を合成するということがあります。マグネシウムに関して多数の研究があるというのは存じておりますが、まだ Al と Mg の研究というのはそれほど実際のところ進んでおりません。

(西宮分科会長代理) 例えば Al に関して水素を吸う金属を混ぜる、例えばアルミチタン水素化物もそうですよね。だけれども、原子半径が同じだったら分相せずに水素が入るとかいう話だったら分かるわけです。せっかくすごい知見が出ているわけですから、もう一味、二味つけてほしいというのが私の希望です。あと 2 つ質問があるのですが、例えば先ほど AlH<sub>3</sub> で共有結合だとおっしゃいました。その結合は、例えばカーボンと H の共有結合に比べるとどう強いですか、どう弱いですか。

(日原研・町田副主任研究員) 実験結果からだけでは結合の強弱に関しては定量的なことはいえないので、現在計算のほうとも合せた研究は進めています。具体的な数字は忘れてしまっ言えないのですけれど

ども。

(西宮分科会長代理) 最後にもう1点、Euのことですが、このEuについて、PLがたまたま若いころにされていた研究を思い出しました。テラー (Brian Taylor) 博士のEuNi<sub>5</sub>で、当時Euは水素が入ったときに3価だと言われていたわけです。いまここでEuが2価で、ある条件で3価になるというのは、EuNi<sub>5</sub>で比べるとすごくおもしろい話ですけども、ただ、これが分かっていったい次にどんなことが出来るかというところが若干気になるのですが。

(日原研・町田副主任研究員) 少なくともEu単体での話ですと、2までしか水素量が入らなかった、その原因としてはEuが2価であるからということが実験的に示されたわけです。これが高圧下におきましてEu自体も3価が一般的で、3価になりますと水素量が増える。それで、他の希土類と同じように3価であればEuも2以上、極端に言えば3まで入る条件は整う。ですので、そういった価数の制御とといったものも少しちゃんと突き詰めていく必要があるのではないかと考えています。

(西宮分科会長代理) 1歩進んで言うと、EuNi<sub>5</sub>が昔からH6点いくつまで入っていたというのは、それがたまたま3価になる条件だったからだということが今回分かったということになりますね。

(日原研・町田副主任研究員) ユーロピウムニッケルに関して不勉強で存じあげなかったのですが、先ほどの話を聞いている限りではそういうことだと、その条件ではおそらくユーロピウムは3価ないしは3価に近い状態になっていたと考えます。

(西宮分科会長代理) はい、けっこうです。

(産総研・秋葉客員研究員) 思い出させていただいてありがとうございます。16ページの右側の図でございすが、これは西宮先生のおっしゃっているとおりなのですが、これは比較のためにすべて水素雰囲気中のDSCで同じ条件で比べたという、そのデータです。ですので、水素圧が0.5気圧あって、そこでDSCで速度論的に見えていますので、そういうかたちで速度論的なものと平衡を両方ごちゃごちゃにしているのではないかというふうなご指摘はあるかと思いますが、サンプル量が少ないものですから同じ条件で比較しております。そのあたり、誤解を受けるような表現でまことに申し訳なかったと思います。

(井上委員) 先ほどEuの件で2価から3価になったというのはどうしてなのでしょう。超高压になると2価から3価に価数が変わるというのは。

(日原研・町田副主任研究員) 単体のEuもそうですが、Eu<sub>3</sub>価のほうが、簡単に言ってしまうとイオン半径が小さくなりますので、圧縮によって3価のほうが、大きいよりも小さいほうが安定化するというのがいちばん簡単な説明かと思います。

(井上委員) 化学的に考えると酸化されると何か還元されるということを思うのですが、高圧下になって水素自身が例えば不均化するとか、そういうふうなことはないのですか。

(日原研・町田副主任研究員) 水素自身が不均化したかどうかは分かりませんが、水素自身が不均化するというのはこの中で水素が例えばプロトンとHマイナスになっているとか、そういったことを意味されているのかどうか、ちょっと分からないのですが、基本的には水素は不均化していないのではないかと思います。

(井上委員) 3価になるということに意味があるのでしたら、別の方法でもする方法はあるのではないかとと思うのですが、高圧下でこういうふうなことになったというのに価値があるというのでしたら、なぜかというところをもうちょっとはっきりしたほうが良いという気がしたのですが。

(日原研・町田副主任研究員) まずは、もともとユーロピウム水素化物、ただ単に結晶学的に、結晶学的にというのは合っているかどうか分かりませんが、非占有サイトをもっている物質です。結晶構造は違いますが他の希土類はH/M=3までいくのにEuはH/M=2までしか入らないという問題がありました。Euは水素が入っていない状態でもそうですが、先ほども言ったとおり、Euを高圧下に置きます

と価数転移が起きまして2価から3価になるということ、過去の研究からしたいという。ですので、我々の考え方としましては、高圧水素中で圧縮することによりまして、3価の状態を作れば、より水素が入れるであろうということを考えています。

(井上委員) 分かりました。この場合に水素はハイドライドですか。

(日原研・町田副主任研究員) はい。

(井上委員) ありがとうございます。

(内田分科会長) 他にいかがでしょうか。

(杉本委員) アルミの水素化反応と水素化過程の解明というところですが(P8)、合金化してアルミ合金のクラスターみたいなものが出来ていて、その間を水素が透過して行って、アルミ基合金のほうへ入っていくという、そういう意味ですね。

(日原研・町田副主任研究員) そうです。水素化した高濃度圧力条件におきましては、Gaが溶融しておりまして、Gaの溶けた海の中にAl合金と書いておりますけど、基本的にはそのAlが水素化していく。

(杉本委員) アルミのサイズはどのくらいですか。

(日原研・町田副主任研究員) サイズまでは何ともいえませんが、少なくともかなり小さいものだと思います。

(杉本委員) クラスターでサイズ効果みたいなものがこういう現象に効いているかどうかをうかがいたかったのですが、それはあまり関係ないということですか。

(日原研・町田副主任研究員) もちろんサイズが大きければアルミニウム自身が水素化を阻害しますので、出来る水素化物の収量としては減る方向にいくと考えています。今日ご紹介いたしましたが、アルミニウム単体が水素化する際には自己微細化現象が観測されています。これは高温高圧下におきまして水素化する前にいったん結晶が小さくなりまして水素化が起こるといふ現象です。その時、X線の回折パターンで見ていると、アルミニウム自体が成長してスポットになった。そのスポットがいったん壊れてという変ですけど、リング状になって水素化物を形成するというふうな過程を経るといふことが分かっています。

(笠井委員) 成果の発表ですが、日本の英文雑誌にはそれなりに投稿されていますか。これを見ると外国の方が多いのですが、それが気になって。

(日原研・町田副主任研究員) 日本の英文雑誌のほうにも、**Material Transaction** などには投稿しております。

(笠井委員) あと特許の出願に関して全体的なことではちょっと気になったのですが、国内の出願はありましたけれども、国際的な出願が見当たらなかったのですが、この研究に対してというわけではないのですが、全体として気になりましたので、そのあたりどういう意図かということを知りたいと思います。それから、価数の変化と構造の変化のところですが、それはこのような実験ではどのくらいのサイズのところからそれが見えるのですか。時間的にそれが変わっていくところが見えるのですか。時間的に変わっていくわけですね、プレッシャーをかけて徐々に変わっていくのですか。

(日原研・町田副主任研究員) ある圧力になって、その圧力が安定してから測定していますので、どのくらいの時間で変わっていくかというのは、現在はそういった測定はしていません。

(笠井委員) やらうと思えば出来ますか。

(日原研・町田副主任研究員) 価数の変化に関してはメスbauer分光の測定時間の関係上、難しいところがあるかと思えます。

(笠井委員) ちょっとしんどいね、分かりました。

(内田分科会長) そろそろ時間がまいりましたが。

(産総研・秋葉客員研究員) いま笠井先生からの特許の件ですが、いま私は九大におりますが以前産総研



にいた時は、独法化以降はご存じのように特許出願に関して、それまで通産省、経済産業省の一部でしたものですから、特許出願に費用は一切かからなかったところ、今は独法になっておそらく国立大学もみなそうだと思いますが、中で非常にシビアな査定がありまして、ですから実際には15年かそこいらくらいのあいだで回収出来るようなものについて厳密にやっているというのが実情で、その中を非常に厳しい審査を乗り越えて、これだけの数とにかく特許を出させてもらったというのが正直な実態ではないかと思います。申し訳ないですが、そういうところかと思います。

(内田分科会長) ありがとうございます。それでは時間もまいりましたので次の発表に移りたいと思います。

## 6.6. 計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の特性評価とメカニズム解明に関する研究

産総研 小川主任研究員より資料6-6を用いて説明があり、説明に対して以下の質疑が行われた。

(内田分科会長) ありがとうございます。それではただいまのご発表に関しましてご質問、ご意見をお願いします。

(笠井委員) 炭素系の材料で白金をつけた話ですが、白金をつける量はどのくらいですか。

(産総研・小川主任研究員) ご紹介したのは直径が1~3nm くらいの微粒子を、2.3wt%の条件でつけた図です。

(笠井委員) 白金をつけるとけっこう重たくなってしまいます。

(産総研・小川主任研究員) それを含めての重量パーセントですから。

(笠井委員) 分子軌道法計算に白金は入れていますか。

(産総研・小川主任研究員) それは計算に入れていなかったです。

(笠井委員) それをやるとけっこう小さくなってしまいますので、プラチナのサイズがどこまで絞れるかというのめけっこうターゲットとしてあるなと思います。

(産総研・小川主任研究員) 口頭で申し上げた、白金の錯体を熱処理したというのでは、おそらく1ナノか1ナノ以下くらいになっているのではないかと予測しています。

(笠井委員) それからこういう実験のことで、吸着量はどのように測るのですか。重さですか。

(産総研・小川主任研究員) プロフェッショナルが実は後にいますので、頼ってしまってよろしいでしょうか。

(笠井委員) いいですよ。どういうふうに測りますか。

(日産自動車・伊藤) 水素吸蔵合金のJISにしたがって、圧力の減少を測定しています。

(笠井委員) 圧力の減少でみるわけですか、重さではなく。

(日産自動車・伊藤) 水素貯蔵材料の重量をまず測ります。材料の入っていない容器と入っている容器の水素吸蔵により減少した圧力分から重量辺りの水素吸蔵量を算出しています。方法としてはJISの7201に従っています。

(笠井委員) 私も自動車メーカーさんと共同研究をしたことがあって、目方を測る方法が一番精度は良いという話を聞いて、やってもらったことがあります。それから、吸着して、結局とれなかった水素というのはあるのですか。

(日産自動車・伊藤) ZTC でしょうか。

(笠井委員) はい。

(日産自動車・伊藤) いまは微粒子とか錯体でやっていますので、減圧すれば水素はとれます。大きめの微粒子の時はとれにくかったです。それは白金についているという部分もあるとは思いますが、減

押しながら昇温すると最終的には取れました。

(笠井委員) そうでしょうね、そのあたり難しいところもちょっと。

(日産自動車・伊藤) 昇温したらとれたというのが何を意味するかというのが完全には分かっておりません。(注釈：昇温したら取れますが、金属微粒子を担持すると現象が複雑になるので、まだ放出の挙動は完全には分かっておりません。)

(笠井委員) 分かりました。

(池田委員) 資料9 ページの見方を教えていただきたいのですが、上のほうに吸蔵量が最大 20 倍増大とありますが、これはどういう計算で 20 倍になるのでしょうか。

(産総研・小川主任研究員) これはだいたい初期のころの数字でいろいろな誤差が入っているとは思いますが、低圧側で白金に吸着する部分もおそらく含まれていると思うのですが、白金を入れない時の吸着量に対して非常に上がっている部分、その最大が 20 倍であったということです。高圧になるにしたがってその差が縮まってしまうと、あるところで実は逆転するのです。それはいろいろなことをやると比表面積が下がってしまうということが主な原因でして、スピルオーバー部分は確実に増えています。ただ、本来物理吸着で吸っているところがおそらく減っているのですね。だから少しパーターしている部分があって、20 倍というのは本当に理想的なアピールするための数字です。

(池田委員) このグラフを見ると、圧力が高いところは 2 倍で、下がっていくとだんだん 20 倍に近づいて、低い圧力だともっと 50 倍とかになるので、この表現の仕方があまり科学的ではないのではないかという気がするのです。

(産総研・小川主任研究員) これはどちらかというと出来るかどうかをアピールするための図です。1 回目は普通に吸わせて、2 回目は温度を上げずに……。

(池田委員) 20 倍と示すときに実験条件を書き加えられたほうが良いのではないかという気がします。

(産総研・小川主任研究員) はい。ありがとうございます。

(西宮分科会長代理) 私も池田さんと全く同感で、つまり 2.2%と言っていたものが、20 倍といたら、40%いったのかと思うわけですから、そこはやはり気をつけてください。今後は 5%くらいがほしい相場だと思いますけれども。あと、ZTC の曲率が効いているというのはとてもおもしろい話だと思います。私は計算の詳細は分かりませんが、実際の実験結果、例えばカーボンナノチューブとかフラーレンとかはたいしたことない、それは曲率があるけれども外側だからだめだという話になるわけですよね、きっと。もし内側が良いとすればそれを実験的にやってほしい。これはここで言う話ではないかもしれませんが、もし内側が良いというのであれば、例えばこの ZTC はたぶん Y 型ゼオライトでやっていると思うのですが、Y 型じゃなくてもゼオライトなんかいくらかでも種類がありますからどんどん変えたら曲率を変えるのはいくらかでも出来るはずですね。先ほど曲率を変えられないとおっしゃいましたが、そんなことはないですよ。それはどうしてその実験結果がないのですか。

(産総研・小川主任研究員) 私がもっていないという意味です。もちろん東北大の先生は百も承知でいろいろ出されていると思います。計算したものと整合する部分でやりとりしています。

(西宮分科会長代理) それと計算結果が合うのかということをお答え下さい。

(産総研・小川主任研究員) 合うかどうかですか、難しいですね。計算の実態を分かっていますので、計算が何をやっているか分からないというご質問でしたので、それにお答えして代えたいと思います。

(西宮分科会長代理) それは別に要らないです。つまり湾曲が効いているとおっしゃいましたが、この図のときにはダングリングボンドという言葉が登場したし、それから sp<sup>3</sup> という言葉が登場したことを記憶しています。それでしたらむしろ欠陥というふうに言うべきではないかと思うのですが、湾曲よりも、というよりも、一番知りたいのは湾曲を変えたものを実験的に作ってデータがどうなったかと

いうことを知りたいです。

(産総研・小川主任研究員) 私はあのデータしか持っていないので、委託先に直接お願いします。

(東北大学・京谷教授) 東北大学の京谷です。あの実験データは実測値です。湾曲を変えました、実験的に。それはあのカーボンを一方向に押したわけです。そうすると湾曲が変わって、そうなると、水素ではないのですが CO<sub>2</sub> の吸着量はちゃんと増えました。湾曲を変えると増える。湾曲というのは結局曲率半径なのです。つまり曲率半径を変えると吸着量が変わります。

(西宮分科会長代理) はい、それは結構ですが、水素はどうなのでしょう。

(東北大学・京谷教授) 水素の高圧のこの実験は難しく、常圧までやったら少し増えました、やはり。

(笠井委員) 水素は解離吸着しないとけないからそう簡単にはいかない。CO<sub>2</sub> とか CO はつくでしょうけど。

(東北大学・京谷教授) CO<sub>2</sub> は非常に簡単ですが、水素はたくさん使用量が必要なので、非常に実験的に難しく、少し増えたというのは見えました。

(西宮分科会長代理) いちばん基本的なことで伺いますが、水素がくっついたときのくっつき方が、この計算結果だと相当共有結合に近いような感じだと思うのですが、例えば赤外で CH 結合は見えるのでしょうか。

(産総研・小川主任研究員) けっこう難しいと聞いています。

(西宮分科会長代理) それは in-situ の測定が出来ないということですか。

(東北大学・京谷教授) これはスピルオーバーの計算結果ではそうですが、実際にはあんなにきつい結合で着いているとは思えなくて、共有結合ではなくて非常に物理吸着に近い結合だと思っています。そうでないと単に減圧にただけでとれてこないですからね。

(西宮分科会長代理) 物理吸着ということになると、1 桁キロジュール/モルでなければいけないので、相当桁が違う話になりますが、それでいいのですか。

(東北大学・京谷教授) 分子軌道計算の精度が絶対値的にどれだけ変わるかどうかという話になってきますね。だからこれは傾向をあらわしていると私たちは考えております。

(産総研・小川主任研究員) 私の予測では、外側の部分はやはり sp<sup>3</sup> 的になるので強いのだと思います。ただ、それが内側もありますし、エッジもありますし、そのほうにうまく着いているものが、いま実験的に吸放出で見えている。外側に sp<sup>3</sup> 的のがっちり着いたものはおそらく出てこなくなっているのではないかと想像しています。

(笠井委員) 計算される時に炭素の動きも一緒に入れてやる、実はそんなにとれにくいことではなくて、でこぼこにして sp<sup>2</sup> か sp<sup>3</sup> にしておいて、それで結合の手を作って水素を着けて強い結合を作るけれども、それが上手に元の構造に直すようなそういうモードも入れてシミュレーションしたら、引きはがすのに必要なエネルギーがそれほど大きくはなりません。ということをやられたらいいと思います。

(産総研・小川主任研究員) ありがとうございます。

(内田分科会長) 他にいかがでしょうか。

(井上委員) スピルオーバーで実際に白金のところからカーボン上を動くというのはどのくらい動くことになるのですか。

(産総研・小川主任研究員) 量ですか。

(井上委員) 距離ですね。

(産総研・小川主任研究員) それは全然分からないですね。構造的に言いますと、詳しく申し上げませんが、要するにゼオライトのポアの部分に多少加わって、次のポアにいくまでにちょっと細いところがある。一番良いのはどこでもいいから白金をつけるとどんどん細いところもたどっていつくつつくの理想なのですが、吸着量的にはむちゃくちゃいっぱい着いているわけではないので、白金

はどう考えても全面に着いているわけではないので、まだそこまで、遠くまでいっていますとは言い切れないと思います。

(井上委員) 白金量と分散度は影響するのではないかと思うのですが。

(産総研・小川主任研究員) イメージ的には(白金添加 ZTC の TEM を示して)こんな感じですね。長さが(TEM 写真中のスケールを示して)こういうわけで、こちょこちょと見えているのがちょうど小さなユニットです。

(井上委員) 白金もその(写真に写っている)くらいの密度で着いている。

(産総研・小川主任研究員) そう考えています。

(井上委員) ありがとうございます。

(宮崎委員) クラスレート水和物のところの、ヘルプガスがプロパンと、私どもプロパンもやっているのに興味があるのですが、これは、要はヘルプガスとしていろいろなものが当然あるのでしょうか、これに対してどういうものが良いということでプロパンになっているのでしょうか。

(産総研・小川主任研究員) これは東北大学の研究ですが、いろいろやっていると聞いています。THF をやっている研究者が多くて、それだと 0°C くらいまでいくという研究結果もあるということですが、東北大の発想は、THF だと少し大きすぎて、しかも量が必要なので水素が入る分が減ってしまうということで、多少他の特性を犠牲にしてもいいから、この構造、これは 3 次元的に無限につながっている構造の基本部分だけお見せしていますが、何か構造を支える部分を数か所まばらに入れて、他の空洞を何とか保持しながらそこに水素を入れてやる。メタン、エタン、プロパンと順番にいろいろやった結果、プロパンは多少大きめですが THF より小さくて、それでマイナス 30°C くらいで、もちろん量と圧力の関係はありますけれども、いちばんよさそうなところがそこであったと聞いています。ですからあまり小さいと支える能力がない、あまり大きすぎると水素の場所をとってしまう、そういう関係です。

(宮崎委員) それは検証ですか、計算ですか。

(産総研・小川主任研究員) 計算です。

(宮崎委員) 先ほどおっしゃったように実証もやってみたい。

(産総研・小川主任研究員) 実証をやりたいと考えています。

(宮崎委員) ここに書いてある、100 気圧でマイナス 30°C というのが、いわゆる保持状態で安定すると、そういう意味合いでよろしいのですか。

(産総研・小川主任研究員) そうです。

(宮崎委員) そこから作動させるときは温度圧力を、温度だったら上げる、そういう意味合いでよろしいのですか。

(産総研・小川主任研究員) そうです。圧力だったら下げる。

(宮崎委員) 1 つだけ疑問というか、後のところの成果の意義で、寒冷地向けの実用化へというのがあるのですが、あまりそんな大きな意味合いはないのではないかと思います。それはやはり温度が低いから、そういう意味合いですか。保持が少しでも楽だからという。

(産総研・小川主任研究員) 応用を強調するときは何にしようかと思って、マイナス 30°C でいいというところは寒冷地かなと、非常に単純な発想です。定置型とかいろいろ別な用途もあるかもしれませんが、分かりやすいという意味です。

(宮崎委員) 本当の実用化だとたぶんもう少し、いわゆるエンジニアリングの仕組みでそういう形をとらないと、いずれにしても寒冷地だからいいよということにはならないと思いますが。

(産総研・小川主任研究員) もちろんそうだと思います。ありがとうございます。

(西宮分科会長代理) いまの質問に関係があるのですが、THF を使った実験はオランダのほうですごく詳

しい結果があると思うのです。状態図も出ていますよね。私計算の詳細が分からないのですが、計算をやって例えばそういう状態図が再現出来るのかという点はどうでしょうか。

(産総研・小川主任研究員) 我々がやっているのはとにかく予測なので、状態図を書くほどではない話です。信頼出来るかどうかは、再現出来ているかどうかとしか言いようがないので。

(西宮分科会長代理) それでは提案にならないと思うわけです。例えば THF だったら安定に入るとということが計算結果で出た、だとするとみんなこのプロパンの結果を信用して、じゃあやろうということになるのではないですか。

(産総研・小川主任研究員) そういう意味では量を一定にして、温度、圧力を変えて計算しろということですね。

(西宮分科会長代理) 違います。THF で計算して、THF だったら、確かにこの条件だったら水素がちゃんと入るということを、計算で出来ますというふうに言ってくれなければ、使う気になれない。

(産総研・小川主任研究員) そういう論文があるのは知っています。

(西宮分科会長代理) 小川さん自身が、小川さんの計算コードでそれが出来ますかということです。

(産総研・小川主任研究員) 私は持っていませんが、東北大は、状態図が書けるかどうかは分かりませんが。

(西宮分科会長代理) 状態図は取上げて、1点でいいです。THF と水と水素の三元系で安定な状態が出来るということを計算で出すということがまず必要だと思います。

(産総研・小川主任研究員) そういう図にしたつもりなのですが。

(西宮分科会長代理) これはプロパンではありませんか。THF ではないと思います。

(産総研・小川主任研究員) THF はやっていないと思います。

(西宮分科会長代理) だから、THF はすでに詳細にやられているわけですから、それを計算でやりました、それはスタートラインですが、そのスタートラインが確認出来ていますかということを行っているわけですね。

(産総研・小川主任研究員) そこまで確認してないです。自分でコードを書いてやっていると聞いていて、メタン、エタン、プロパンといろいろと変えている、その中で THF で検証しているかどうかは分かりません。

(内田分科会長) 最後に1つだけ質問させていただきたいのですが、15 ページの最後のページですが、知的財産に関する戦略はどんな戦略か簡単に教えてください。

(産総研・小川主任研究員) ネガティブなことを書いて削っているのですが、実験系はもちろん東北大多元研でどんどん ZTC に関する特許を出願しております。ただ計算については、今のような議論もありますので、特許が取れるかどうか非常に問題になります。ですから検証して実験で出来たところで特許を書くというのが普通の例だと思うのです。私自身は1件だけ特許を書いたことがありますが、それはソフトウェア特許で、けっこうリエゾンマンの方もよく分からない感じでやってくださって、計算で特許を書くという文化はあまり浸透していないので、実のところあまり戦略はありません。

(笠井委員) 私は計算屋ですが、私らは特許を出します。実験がナノテクノロジーの時代に入って実験するのが難しいから、計算でも特許を取るという、そういう姿勢が必要で、それは私特許庁の審査官とも何度も論争をやっています。うまくいって成立したものもありますし、最後までだめだと言われたものもあります。そうやっていかないと、国際的にはアメリカで出したらほとんど認められます。NEDO のプロジェクトで出した特許もアメリカでは5年も6年も前に特許化出来ているのに、日本ではいまごろ論争になって、拒絶査定が出て、最後審判について、やっぱりこれは認めるという裁定が下るわけです。そういうことがありますので、我々がしっかりやらないと、いつまでたってもだめです。ぜひチャレンジしていただきたいと思います。

(内田分科会長) 時間もまいりましたので、どうもありがとうございました。

(非公開セッション)

非公開資料取扱説明

## 7. 実用化の見通し

(非公開のため省略)

(公開セッション)

## 8. 全体を通しての質疑

(内田分科会長) それでは、これまでおうかがいしたプロジェクト全般についてご意見、ご質問等ございましたらお願いいたします。また、先ほどの非公開セッションの内容に関してはこの場では触れないようお願いいたします。

(笠井委員) やはり特許出願はもっと積極的にできたと思います。実際に先ほどおっしゃったように特許出願するのが難しくなっているのは事実ですが、それはそれでオーバーカムしていけばいいのだと思います。我々もそれは努力していますし、国際特許出願もそれなりにいろいろ支援をいただきながら、やれるレベルのものをもっていけばそれでいいと思うので、このプロジェクトもそういうところは努力されたいのではないかと思います。

(産総研・秋葉客員研究員) ありがとうございました。

(内田分科会長) 他にいかがでしょうか。全体を振り返ってみてよろしいでしょうか。もしなければここで審議を終了したいと思います。またお気づきの点がございましたら後日でもけっこうですので質問票にて意見を事務局までお寄せください。

## 9. まとめ・講評

(内田分科会長) 一応審議も終了いたしましたので各委員の皆さまから講評をいただきたいと思います。それでは宮崎委員から一言、講評ということでお願いしたいと思います。

(宮崎委員) きょうはお疲れさまでございました。講評というよりは、私もいろいろと勉強させていただいて本当にどうもありがとうございました。このプロジェクトは実験からの提案とか計算からの提案、吸着材料の構造、水素の吸蔵状態やその解析、金属材料、非金属材料、いろいろな観点から、かなり多岐にわたり、それらがまとまってFCV用の自動車の水素貯蔵材料の開発ということがメインになると思いますが、我々としても非常に関係の深いところにおりますので非常に期待しております。もう1つ、最終目標は2025年から2030年くらいということでもう少し時間があるわけですが、来年度から次のステップのプロジェクトが始まると思います。次のプロジェクトのところで、25年、30年の最終目標はそれにかまわないと思いますが、その過程というかその中で、最初に私が申し上げさせていただいたように他の用途とかそういうものも含めて、自動車用では難しいけれどもこういうものであれば可能だとか、そういうような展開もぜひ、プロジェクトの方向の中に入れていただければ我々としてもありがたいと思っております。以上でございます。どうもありがとうございました。

(内田分科会長) ありがとうございました。笠井委員お願いします。

(笠井委員) 私もきょうは1日大変勉強になりました。こういう大型のプロジェクトの難しさというのが、私もこういうものは初めてで、大型の設備の導入というか、地震の影響もあったので普通のセンスという成果とは違うかたちの、これからやれるぞというのを見て、これからのエクスペクテーション(期待値)で、ああこれは成果なのだという評価もする必要があります。評価する側もちょっと考え

なければいけないのではないかという印象をもちました。これから次のステップもあるとうかがっておりますので、それに対して反映されることを期待したいと思っております。どうもありがとうございました。

(内田分科会長) ありがとうございます。井上委員お願いします。

(井上委員) 私も1日有意義な時間を過ごさせていただきました。最初にご質問して秋葉先生からお答えがありましたけれども、この事業自体は数値目標もなしに、そして目標値というものも度外視したようなかたちで純粋な基礎研究をするということでしたので、やはりいい結果が出ている分につきましては今後を見通すという意味でも、やられた結果の中でも、今後の期待もこめて結果に対してめりはりをつけていただけたらいいなと思いました。あともう1つ、業績の件で論文も質のいいところにたくさん出ていると思いますが、基礎的な研究で非常に素晴らしい結果が出ているということでしたら、例えば *Nature* や *Science* に投稿されたと、個人的に思いました。以上です。

(内田分科会長) ありがとうございます。池田委員お願いします。

(池田委員) 2つほどコメントさせていただきます。先ほどから委員の皆さんからも出ておりますが、この技術は世界に誇れる戦略技術としてこれからも日本が世界をリードしていかなければいけないと思います。ぜひ知財のほうを産学官で知恵を出し合って守っていくことが必要だと感じました。それからこのあとロードマップ等々の議論がされて、次の実用化に向けたプロジェクトもスタートしていくと思いますが、次は開発の前提条件等をもう少し具体的にして、より出口が明確なプロジェクトとして設定して取り組んでいただければと感じました。以上です。

(内田分科会長) ありがとうございます。西宮先生。

(西宮分科会長代理) 少し長くなるかもしれませんが。基礎研究から指針が出るということが本当にあり得るのかと思っていたのですが、いくつかそれが出てきて、たいしたものだと思います。順番に言いますと、例えば合金で、きょう質問しましたが  $A2B4$  セルがいいというのはなかなかいい、これが本当に特許になればいいなと思います。ただ、マグネシウム、ニッケルでやっても5%ということになると、ちょっと残念かなと思います。つまり、 $Mg_2NiH_4$  よりもちょっと高いくらいなので、もうちょっとびっくりするくらい設計が出来るといいなと思いました。それからナノ複合化のところはなかなか他の人が追随出来るような実験ではなくて、特に低温でナノ複合化するとおっしゃっていましたが、これを企業とかもっと大規模に出来るようなところに展開して、それで水素化アルミとか、アンモニアボランとか、DOE とは違う路線でこれがどんどん出来るとすごいことになると思いました。多分、やることがいっぱいあって、安全についても相当大変な研究がこれからあると思いますが、これは力を入れてやって欲しいと思います。それから中性子でナノ化の方向で表面が多いものだったら見える可能性があるとおっしゃったのがとても印象的でした。それは本当に大事なことで、たぶん日本がいちばん進んでいると思うので、マシンタイムをどんどん開放して、材料屋さんがそれを駆使して、いい材料が出来るのを支援して欲しいと思いました。それから材料物性のところですが、やはり  $NiLi_5$  はすごいと思います。実際これが特許出願したかどうかをあとで答えてほしいと思いますが、従来は超高压を使わないとこんなものが出来るとだれも思っていなかったものが出来たというのはすごいことだと思います。アルミニウムに何を混ぜるかという指針も今日ありましたけれども、それをもう少し定量的に言っていたら、それからマグネシウムでも超高压でこんなことが出来そうだというようなことをこれからどんどん言ってほしいと思います。それから計算の話、専門ではなくよく分からないところがありますが、今日も質問しましたように ZTC とかクラスレートとか、要するに現実のデータはこんなことからなると計算で再現出来るというところをまず押さえて、ここから先はこういうことが提案出来るというように二ステップでやってほしい。多くの人は計算で何をやっているのか全然分かりませんので、計算の信頼性をまず確認してから次へ行ってほしいなと思いました。

以上です。

(内田分科会長) ありがとうございます。では最後に私のほうから感想を述べさせていただきます。私実は水素化物の研究を始めたのは1973年頃だったと思います。今日お話を聞きながら、ずっと過去のことを思い出しながら非常にいろいろなことを思い出していました。私が始めたのは希土類、水素系の状態図であったり、タンタル、ニオブ、バナジウム水素系の状態図作成であったり、そんなところから手をつけたわけでありますが、ちょうど74年に日本はサンシャイン計画でかなり水素の分野も加速されて、これから水素だと言っていたのですが意外とその後の伸びが悪くて下火になりましたね。そのころそれでも、例えば水素貯蔵合金の特性評価の標準化、JIS化などということでは日本国内で世界に先駆けて標準化作業が行われていたわけです。その後ニッケル水素電池が出てきて、ここでまた少し水素に関して皆さんの興味がわいてきて、そこで持ち返してきたわけですが、やっとその後燃料電池というところでまた水素に目がいつているわけでございます。そんな中で、私は基本的には早く水素吸蔵材料というものがニッケル水素のようによく商品化して、さらにまた発展すると思っております。そういう意味ではモビリティと定置型、例えば海外はドイツを中心に、アメリカもそうですが燃料電池自動車のほうに集中してかなり動きが激しいわけですね。日本がここでまさに戦っている状況でもあります。一方、日本が進んでいるのは定置型の燃料電池、これはかなり今進んでいる状況だと私は認識しております。家庭用の小型のものです。こういうことを考えると今後インフラを相当整備していかなければいけないということがあって、となってくると、モビリティとかそういうことだけでなく、水素ステーションも始めて、液体水素をどう扱っていくか、そういうところにももっともっと水素吸蔵材料が利用されているのではないかと気がしています。そんな意味ではぜひこういうプロジェクトに関係された皆さま方も、少し広い視野をもって、もっとこんなことに使えるのではないだろうかということもぜひ積極的にトライしていただけたらいいのかなと思っております。と言いますのも、私も過去30年、40年を振り返ってみて基礎研究にこれだけ集中された研究成果というのを今日これだけ纏めて聞いたわけで、多分、世界にもこんなケースはないのではないかと思います。そういう意味ではぜひこれを基にして、今後さらに発展させていただきたいという気持ちが非常に強くなりました。特にこれからこういう手法が使えますよというのは、SPring-8だったり、大型施設のJ-PARCの利用開発だったり、だいぶ出てきていますので、こういうことを糧に、さらにこんどは産業界をもう少し明確に巻き込んで、ここからどうしたらいいのかということをもっと少し表に出されて進まれたら非常に良いという気がしております。成果だけ見ると論文、アカデミックアチーブメントという意味では非常に優秀だと思いますし、また人材育成という面でもこういうプロジェクトはとても大事だったと思います。その部分でも成果があったと思います。ですから、むしろ今後の課題というか今後の方向性をもっとここで明確にして次のステップに行かれたらいいという気がいたしました。以上でございます。それでは他に追加のご意見がある先生いらっしゃいますか。

(NEDO・橋本部長) NEDOの新エネ部長の橋本でございます。本日はたくさんの忌憚のないご意見やコメント、ご指摘をいただきまして大変ありがとうございます。冒頭申し上げましたとおり、このプロジェクトの評価というのは、終わったことに○×をつけるというよりは、ここからいかに教訓を引っ張りだして次につなげていくかということにこそ意義があるのだと思っておりますので、我々といったしましても、いただいたご意見を踏まえて次につなげていく、それをどうやっていくのか、そういったところに注力していきたいと思っております。

(内田分科会長) どうもありがとうございました。出来ればプロジェクトリーダーからも一言お願いします。

(産総研・秋葉客員研究員) 今年の2月でこのプロジェクトは終わったわけですが、先ほど井上先生がおっしゃったように、当初は毎年Nature、Scienceに1報づつくらい出そうという意気込みで始めたプ



プロジェクトでございまして、ご指摘のように必ずしもそこにはいけなかったのですが、Physical Review Letters にたくさん出すとか、その次のレベルでは相当出してきたということで、私としては基礎研究の面ではかなりの成果が上がったと思っています。また、NOVA という装置を大友先生はじめ、高エネルギー加速器研究機構の皆さまの大変な努力で、23 基しか装置が設置出来ない J-PARC の 1 つに、この装置を入れさせていただいたということは大きな成果だったと思っています。ただご指摘がありましたように、このプロジェクトが始まってからのあいだに燃料電池自動車を含む環境というのは大きく変化いたしましたので、それに対して私どもがもう少し柔軟に対処して、例えば企業さんをももう少し实际的に巻き込んで、いろいろな意見交換等をして進めるというようなこともあってしるべきだったかなと思っています。いただいたさまざまなご意見というのは、基本的には今後はこの基礎・基盤研究を元手にしまして、実際に企業さんへトランスファして、我々も当然それを一緒にやりながら、使える材料をいかに早く開発するかというのが 1 つのミッションだろうと。それからやはり 3.11 以降、エネルギー全体に対してパラダイムチェンジがあったという中で、エネルギー貯蔵を水素で出来るかというようなことも含めて、貯蔵材料が活躍するべき場というのはさらに広がったのではないかとすることも交え、次のプランを真剣に練っていきたいと思います。きょうは本当にどうもありがとうございました。

(西宮分科会長代理) 私の質問に答えてもらっていないのですが、NiLi5 は合金ですが材料物性から出てきましたよね。これが特許はどうなっているのでしょうか、これはすごいので特許はちゃんと取れたかということを知りたいのですが。

(日本原子力開発機構・町田副主任研究員) この件に関しましては特許出願をしたということは聞いてはおりません。おそらくまだ特許出願していないと思います。東北大学工学部さんのほうで特許出願する意思があるかどうか確認したいと思っています。

(内田分科会長) よろしいですか。それではこれで分科会を終了させていただきたいと思います。事務局から今後の予定等、改めてお願いいたします。

10. 今後の予定、その他

11. 閉会

## 配付資料

資料 1-1	研究評価委員会分科会の設置について
資料 1-2	NEDO技術委員・技術委員会等規程
資料 2-1	研究評価委員会分科会の公開について（案）
資料 2-2	研究評価委員会関係の公開について
資料 2-3	研究評価委員会分科会における秘密情報の守秘について
資料 2-4	研究評価委員会分科会における非公開資料の取り扱いについて
資料 3-1	NEDOにおける研究評価について
資料 3-2	技術評価実施規程
資料 3-3	評価項目・評価基準
資料 3-4	評点法の実施について（案）
資料 3-5	評価コメント及び評点票（案）
資料 4	評価報告書の構成について（案）
資料 5-1	プロジェクトの概要（公開）
資料 5-2	事業原簿（公開）
資料 5-3	事業原簿（非公開）
資料 6-1	プロジェクトの詳細説明資料（1）水素貯蔵材料先端基盤研究事業（公開）
資料 6-2	プロジェクトの詳細説明資料（2）金属系水素貯蔵材料の基礎研究（公開）
資料 6-3	プロジェクトの詳細説明資料（3）非金属系水素貯蔵材料の基礎研究（公開）
資料 6-4	プロジェクトの詳細説明資料（4）中性子実験装置による水素貯蔵材料 に関する共通基盤研究（公開）
資料 6-5	プロジェクトの詳細説明資料（5）水素と材料の相互作用の実験的解明（公開）
資料 6-6	プロジェクトの詳細説明資料（6）計算科学的手法に基づく水素吸蔵材料の 特性評価とメカニズム解明に関する研究（公開）
資料 7	実用化の見通し（非公開）
資料 8	今後の予定

## 参考資料4 評価結果の反映について

評価結果を受けた今後の取り組み方針について

評価における主な今後の提言	今後の取り組み方針
<p>本プロジェクトで得られた基礎研究成果と産業界が必要とする情報との間にはギャップがある。今後、同様の材料開発プロジェクトを進めるのであれば、産業界との連携を強化して、産業界が必要な情報、課題解決手段を提供するような基礎研究が行われるべきである。</p> <p>基礎研究成果であっても、実用化への繋がりについてもっと丁寧な説明をすべきである。また、マーケット、法規制、国際標準化などといった産業界の視点がみえない。次の展開があるならば、実用的な技術開発からみた課題、研究指針、成果の標準化を明確に設定し、政策科学的視点も入れた戦略的内容のプロジェクトにすべきである。</p> <p>論文投稿や学会発表は多数行われ、学術的成果の普及には広く寄与したが、知的財産権等の取得及び標準化の取組みが不十分である。知財に関しては、特許取得など積極的な知財戦略を期待したい。</p>	<p>○産業界との連携としては、金属系材料評価を(株)豊田中央研究所と共同実施する等を実施してきた。今後、更に産業界に役立つ基礎研究が行われるよう検討する。</p> <p>○実用的な技術開発からみた課題等を明確に設定するため、自動車メーカー及び水素貯蔵材メーカー等を含めて「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」を現在実施中で、本格普及期のFCVの水素貯蔵材料容器システムへの適用を目指した技術開発ロードマップの策定を検討中である。</p> <p>○現在実施中の「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」の成果を受けて、今後、同様の材料開発プロジェクトを進める場合、産業界と連携した積極的な知財戦略を検討する。</p>

本研究評価委員会報告は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）評価部が委員会の事務局として編集しています。

平成24年11月

NEDO 評価部

部長 竹下 満

主幹 三上 強

担当 加藤 芳範

\* 研究評価委員会に関する情報は NEDO のホームページに掲載しています。

([http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu\\_index.html](http://www.nedo.go.jp/introducing/iinkai/kenkyuu_index.html))

〒212-8554 神奈川県川崎市幸区大宮町1310番地

ミュージア川崎セントラルタワー20F

TEL 044-520-5161 FAX 044-520-5162