

JAERI-Conf
2005-002



JP0550230



材料創製研究ワークショップ論文集

2004年11月17日、高崎研究所

2005年 3月

(編) 吉田 勝・浅野 雅春・大島 武・杉本 雅樹・大垣 淳平

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂
郡東海村）あて、お申し越しください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター
(〒319-1195 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内) で複写による実費領布をおこなっ
ております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research
Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy
Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195, Japan.

材料創製研究ワークショップ論文集

2004年11月17日、高崎研究所

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部

(編) 吉田 勝・浅野 雅春・大島 武・杉本 雅樹・大垣 淳平

(2005年1月31日受理)

放射線を利用した材料創製研究を発展させるとともに、新たな研究の展開に役立てることを目的とした「材料創製研究ワークショップ」を新たに開催した。

今回は、近年急速に研究が進み、社会生活にも大きな影響を与えると考えられるナノテクノロジー及び水素をテーマとして、国内の大学、研究機関や民間企業の研究者が集まり、情報交換と討論を行うことにより、最先端の研究動向を把握し、今後の材料創製研究に役立てる。ナノテクノロジーに不可欠な微細加工や評価技術、水素社会の根底を支える高機能材料創製の重要性は増してきており、多くの研究機関で精力的な研究開発が進められている。こうした研究開発の中で、観測子としての機能と作用子としての機能を併せ持つ放射線は必要不可欠なものとなってきている。このため、放射線利用研究の中核を担っている原研において、材料創製研究の観点から、上記研究テーマに関するワークショップを開催した。

本ワークショップは、平成16年11月17日、日本原子力研究所高崎研究所ベンチャー棟大会議室に於いて、日本原子力研究所高崎研究所主催、日本原子力学会、日本化学会、高分子学会、日本放射線化学会協賛で行われ、97人が参加した。

多くの学会の協賛をいただき開催にいたった本ワークショップは、ナノテクノロジー及び水素の分野における材料創製研究に大いに寄与するものと確信している。

Proceedings of the Workshop on New Material Development

— Nano-technology and Hydrogen Energy Society —

November 19, 2004, JAERI, Takasaki

(Eds.) Masaru YOSHIDA, Masaharu ASANO, Takeshi OHSHIMA, Masaki SUGIMOTO,
and Junpei OHGAKI

Department of Material Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-machi, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received January 31, 2005)

We have newly held the Workshop on New Material Development in order to enhance the research activities on new material development using radiation. Theme of this workshop was “nano-technology and hydrogen”, both of which are considered to have great influence on our social life and have shown rapid progress in the related researches, recently. Researchers from domestic universities, research institutes, and private companies have attended at the workshop and had the opportunity to exchange information and make discussions about the latest trend in the leading edge researches, and have contributed to the material development in future.

The technology for manufacturing and evaluation of very fine materials, which is essential for the nano-technology, and the development of new functional materials, which will support the hydrogen energy society in future, have increasingly become important and have been intensively investigated by many research groups. In such investigation, the ionizing radiation is indispensable as the tool for probing and modifying materials. For this reason, this workshop was held at JAERI, Takasaki, a center of excellence for radiation application in Japan.

This workshop was held by JAERI, Takasaki, on November 19, 2004 under the joint auspices of the Atomic Energy Society of Japan, the Chemical Society of Japan, the Polymer Science Society of Japan and the Japanese Society of Radiation Chemistry. The workshop was attended by 97 participates. We believe that this workshop supported by many academic societies will largely contribute to the research on new material development in the field of nano-technology and hydrogen.

Keywords: Ionizing Radiation, Nano-technology, Functional Material, Hydrogen

目 次

1. はじめに-----	1
2. 講演論文-----	3
2. 1 基調講演-----	3
2. 1. 1 ナノ技術が拓く新たな可能性 —ナノプロセシングにおける水素の役割— (秋永広幸) -----	5
2. 1. 2 ナノ構造化による新規水素吸蔵合金の開発とその将来展望 (久慈俊郎) -----	9
2. 1. 3 イオン・電子ビームを利用した機能材料の創製 (吉田 勝) -----	14
2. 2 特別講演-----	19
2. 2. 1 放射線利用とナノテクノロジー (田川精一) -----	21
2. 3 新材料創製・新機能付与-----	27
2. 3. 1 酸素イオン・電子混合導電性を利用した酸素透過膜の開発 (高村 仁) -----	29
2. 3. 2 メタノール燃料用高導電性イオン交換膜の開発 (八巻徹也) -----	33
2. 3. 3 炭化水素系燃料から水素を取り出す触媒開発 (東 直人) -----	37
2. 3. 4 無機機能層状結晶とナノシート (宮元展義) -----	41
2. 3. 5 熱電式水素センサの開発 (村山宣光、申ウソク) -----	45
2. 4 評価技術-----	49
2. 4. 1 SPring-8 を用いたナノ・水素評価技術—高密度水素を利用 した金属水素化物の合成と構造・電子状態測定— (青木勝敏) -----	51
2. 4. 2 中性子を用いたナノ・水素評価技術 (森井幸生) -----	55
2. 4. 3 イオンを用いたナノ・水素評価技術 (山本春也) -----	59
2. 4. 4 陽電子消滅を用いたナノ・水素評価技術 (河裾厚男) -----	63
付録 1. プログラム-----	67
付録 2. 写真-----	73
付録 3. 参加者リスト-----	77

Contents

1. Preface-----	1
2. Papers-----	3
2.1 Plenary Talk-----	3
2.1.1 New Possibility Led by Nano-technologies, -Role of Hydrogen in Nano-processing- (H. Akinaga) -----	5
2.1.2 Development of New Hydrogen Storing Alloys with Nano-structure and Their Prospect (T. Kuji)-----	9
2.1.3 Development of Functional Materials Using Ion and Electron Beams (M. Yoshida)-----	14
2.2 Invited Talk-----	19
2.2.1 Application of Radiation and Nano-technology (S. Tagawa)-----	21
2.3 New Materials and Functions-----	27
2.3.1 Development of Oxygen Permeable Films Using Electron/Oxide-ion Mixed Conductivity (H. Takamura)-----	29
2.3.2 Development of Highly Conductive Ion Exchange Membranes for Methanol Fuel-cell Applications (T. Yamaki)-----	33
2.3.3 Development of Catalysts for Hydrogen Production from Carbon Hydride-related Fuels (N. Azuma)-----	37
2.3.4 Inorganic Functional Layered Crystals and Nano-sheets (N. Miyamoto)-----	41
2.3.5 Development of Thermo-electronic Hydrogen Sensors (N. Murayama)-----	45
2.4 Evaluation Techniques-----	49
2.4.1 Evaluation Techniques for Nano-structures and Hydrogen Components at SPring-8 (K. Aoki)-----	51
2.4.2 Evaluation Techniques for Nano-structures and Hydrogen Components Using Neutrons (Y. Morii)-----	55
2.4.3 Evaluation Techniques for Nano-structures and Hydrogen Components Using Ion Beams (S. Yamamoto)-----	59
2.4.4 Evaluation of Nano-structures and Hydrogen Components Using Positron Annihilation Techniques (A. Kawasuso)-----	63
Appendix 1. Program-----	67
Appendix 2. Photographs-----	73
Appendix 3. Participant List-----	77

1. はじめに

近年、ナノテクノロジーに不可欠な微細加工や評価技術、水素社会の根底を支える高機能材料創製の重要性は増してきており、多くの研究機関で精力的な研究開発が進められている。こうした研究開発の中で、観測子としての機能と作用子としての機能を併せ持つ放射線は必要不可欠なものとなっている。

放射線利用研究の中核を担っている日本原子力研究所では、放射線を利用した材料創製を発展させるとともに、新たな研究の展開に役立てることを目的として、材料創製研究ワークショップ－ナノテクノロジーと水素社会－を開催した。本ワークショップは、平成16年11月19日、日本原子力研究所高崎研究所ベンチャーハウスに於いて、日本原子力研究所高崎研究所主催、日本原子力学会、日本化学会、高分子学会、日本放射線化学会協賛で行われ、97人が参加した。まず、基調講演として、「ナノ技術が開く新たな可能性－ナノプロセシングにおける水素の役割－」「ナノ構造化による新規水素吸蔵合金の開発とその将来展望」「イオン・電子ビームを利用した機能材料の創製」の3件の発表があった。続いて、特別講演として「放射線利用とナノテクノロジー」の発表があり、新材料創製・新機能付与のセクションでは「酸素イオン・電子混合導電性を利用した酸素透過膜の開発」「メタノール燃料用高導電性イオン交換膜の開発」「炭化水素系燃料から水素を取り出す触媒開発」「無機機能層状結晶とナノシート」「熱電式水素センサの開発」の5件の発表があった。さらに、評価技術のセクションでは「SPring-8 を用いたナノ・水素評価技術」「中性子を用いたナノ・水素評価技術」「イオンを用いたナノ・水素評価技術」「陽電子消滅を用いたナノ・水素評価技術」の4件の発表があった。最後の総合討論では、基調講演ならびに特別講演を行った4氏のパネラーから、今後の研究開発の方向性についてそれぞれの意見が述べられた。

This is a blank page.

2. 講演論文

2.1 基調講演

This is a blank page.



2. 1. 1 ナノ技術が拓く新たな可能性 —ナノプロセシングにおける水素の役割—

(独) 産業技術総合研究所
ナノテクノロジー研究部門
秋永 広幸

1. はじめに

「ナノテクノロジー」とは、どんなテクノロジーなのだろうか？例えば、高強度鋼など構造部材の特性を向上するために、材料組成の工夫や焼き鉈しなどが行われるが、何故そのプロセスが必要で、部材の中でどんな変化が起こっていて、そしてその経験的なプロセス条件を更なる性能の向上に結びつけるにはどうしたらよいかを我々が考えるには、部材の構造を原子レベルで詳細に調べあげなければならぬ。構造を観察するだけならば従来の金属工学と何ら変わりないが、得られた情報を用いて部材の組成やプロセスを設計するならば、現在では、それをナノテクノロジーと呼ぶのである。一方、例えば、数十ナノメートルの直径を持つカーボンナノチューブを利用したエレクトロニクス素子開発、あるいはプローブ顕微鏡開発などの研究は、直感的にナノテクノロジーというイメージをつかみやすいものとなっている。このように、ナノテクノロジーとは極めて広範囲にわたる技術を指しており、極端に言えば、あなたもわたしもナノテクノロジー分野の研究者である。そして、ナノテクノロジーは、その波及効果を計ることが難しいが故に、従来からの線形モデルで予想されるような技術の進歩(ロードマップ)を凌駕することの出来る、大変魅力あるテクノロジーであるとも言うことが出来る。

さて、最近になって、ナノテクノロジー分野における重要な研究開発手法となってきたのが計算科学の利用である。従来ならば、条件を系統的に変化させて何度も実験を繰り返さなければならなかった経験的な材料開発を計算機の中で行い、その開発速度を飛躍的に向上しようとする試みである。計算機の性能が著しく向上してきたことに加え、実際に形状を持った物質（つまり無限遠の仮定や周期的条件などを用いることが出来ないと言う意味）を扱うのならば、その物質の大きさは小さいほど計算がやりやすいので、計算科学がナノテクノロジー分野で活躍し始めたのは必然的でもあった。

ナノテクノロジーとは広範囲な研究開発分野で活用されうる技術であることから、その可能性の全てを網羅して話すことは極めて難しい。そこで本講演においては、ナノ技術が拓く可能性を、強磁性体（磁石の性質を持った物質）が活躍する分野—スピニエレクトロニクス—にスポットライトを当ててお話しすることにする。まず、スピニエレクトロニクス用材料開発における、計算科学による材料設計の成功例をあげる。次に、計算科学を援用して設計した、スピニエレクトロニクス材料ナノ加工プロセスにおける、水素の重要な役割について述べる。

2. 完全スピン偏極強磁性体の物質設計と薄膜作製

鉄、ニッケル、コバルトなど強磁性体金属とその合金は、私たちの身の回りのエレクトロニクス機器において大活躍をしている。その一例が、ハードディスクの読み取りヘッド素子である。今後、ハードディスクの記憶容量はますます高くなることが予測されるが、その際にこの読み取りヘッドに要求される性能は、より小さな磁気的信号をより大きな電気信号に変換することである。それを実現するための一つの手段として、強磁性体金属におけるスピン偏極度（思い切って平たく言えば、磁石強さの指標の1つ）が高くすることがあげられる。

我々は、第一原理計算と呼ばれる手法を用いて、熱平衡状態では存在しない（つまりは相図には載っていない）仮想的な材料を設計した。その新材料は、閃亜鉛鉱型と呼ばれる結晶構造を持ったクロムと砒素の1対1化合物である。そして、分子線エピタキシー法と呼ばれる超高真空薄膜成長方法を用いて、実際にその仮想材料の薄膜を作製することに成功した。この物質設計と実証—材料創製—の成功例について、ご紹介する[1]。

3. 強磁性体ナノ加工プロセスの設計と実証

強磁性体は、ハードディスク媒体そのものにも用いられている。ごく簡単に言えば、媒体上には小さな強磁性体磁石が無数に存在して、そのN極S極の向きに情報の0と1を対応させて記録が行われているわけである。今後、このディスク上の記録容量を増加させる為には、強磁性体を数十ナノメートルの大きさに切り刻むためのエッチング技術が必要となる。ところがシリコンなどの半導体を用いたエレクトロニクス素子で成功してきたエッチングプロセスは、強磁性体には全く通用しないので、今後は、強磁性体材料に対する新しいナノ加工技術を開発する必要がある。

我々は、第一原理計算をこのナノ加工プロセスの設計にも適用する試みをはじめている。計算の結果、従来、非常に難しいとされていた強磁性体の反応性イオンエッチングが、水素の助けを借りることによって実現可能であることが示された。当講演では、この計算結果と共に、最新の実験データも示したい。

4. ナノプロセシングへのお誘い

新しい物性を発見したときに、その物性を応用した素子を作製し、素子機能を実証してみたいと思われたことはありませんか？そこまで出来て初めて、その物質は材料として活躍できる可能性を持つことになります。加工技術や計測技術そのものが進歩するだけでなく、研究者のアイデアが実現されてこそ、それらナノ技術が新しい可能性を私たちに示してくれたと言えるはずです。産業技術総合研究所ナノテクノロジー研究部門では、そのようなアイデアを実証する場を広く産学官の研究者に公開し、ナノプロセシング技術のトレーニングなども行っています。次ページ以下に、そのフライヤーをコピーしました。是非一度、ホームページをご覧ください。ナノプロセシング技術を身近なものとしていただけたらと思います。

参考文献

- [1] Akinaga and Ohno: IEEE Trans. Nanotechnology, vol. 1, no.1, pp. 19-31.

文部科学省・ナノテクノロジー総合支援プロジェクト

微細加工で お困りではありませんか?

産総研の施設を開放して ニーズにお応えします

■ 微細加工・造形支援

**ナノプロセッシング・
パートナーシップ・プログラム**

(独)産業技術総合研究所(AIST)・ナノテクノロジー研究部門(NRI)では、共通基盤施設(ナノプロセッシング施設、AIST-NPF)を拠点に、文部科学省・ナノテクノロジー総合支援プロジェクトのもと、ナノプロセッシング・パートナーシップ・プログラム(NPPP)を実施しています。

利用 (1)

新技術導入による研究力アップは、メーカーにとっての生命線であるが、人・設備・コストがネックとなる。NPPPでは、状況に応じた契約と支援を実施しており、我々が探索研究を行う上で有益な場となっている。

民間企業A氏

我々のグループでは、希薄磁性半導体の構造および物性評価のため各種装置を利用しています。NPPPスタッフの皆様には、いつも我々の要望に對して迅速かつ柔軟に対応していただき、とても感謝しております。また装置のみならず、様々な用具や消耗品などにも配慮がされていますので、実験がスムーズに行えてとても助かっています。

筑波大学・尾崎信彦氏

■ サービス内容

支援には以下の形態があります

装置利用
装置の操作に知識と経験を有する利用者は、マシンタイムの割り当てを受け、自らが装置を操作して試料作成や測定・解析を行うことができます

チュートリアル
新たに装置を使われる研究者には、トレーニングを実施します。また、スクールを開き、微細加工や観察・計測を経験していただく機会を設けます

技術代行
利用者の依頼により微細加工・サンプル作製をおこないます。また、必要に応じて製作物の構造計測・性能評価をおこないます

共同研究
研究要素の高い課題には、NPPPを共同研究の場としてご提供することが出来ます

技術相談
NPPPの支援スタッフが技術相談に応じます

文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト

装置一覧

- 描画装置
・スティッパー
電子ビーム描画装置¹⁾
マスクレス任意パターン転写装置
- 成膜装置
DC/RFスパッタ装置
電子ビーム蒸着装置
- 微細加工装置
集束イオンビーム加工装置
アルゴンミリング装置²⁾
反応性イオンエッキング装置(RIE)
- 物性分析装置
組成分析・電界放出電子顕微鏡
分光エリプソメータ
高感度磁気分光装置
- 形状評価装置
走査型プローブ顕微鏡
低真空走査型電子顕微鏡
透過型電子顕微鏡
- デバイス評価装置
多量極限デバイス
バラーメータ評価装置
デバイス容量評価装置
レーザー顕微鏡

電子ビーム描画装置

この機器は、細く絞った電子ビームを基盤表面のレジストに照射して微細な加工を行います。

アルゴンミリング装置

この機器は、Arイオンビームをイオンガスで発生させ、そのビームを試料に照射することで、物理的にコッティングするためのものです。

作品例

スピニ極電子注入発光ダイオード素子

Co薄膜のAFM像(左)とMFM像(右)

走査型プローブ顕微鏡画像

● 利用申込手順

会員登録 → ユーザー登録 → 支援申請

会員登録後、会員IDとパスワードがE-mailで送付され、ユーザー登録することができます

● 支援対象者
ナノテクノロジー研究に携わる産学官の研究開発者

● 費用
原則的に、本支援事業に伴う費用はプログラム支援予算で賄います
但し、支援に必要となる消耗品等の予算には限りがありますことをご承知置き下さい

● 申込期間
随時受け付けます

● お問い合わせ
<http://www.nanoworld.jp/nppp/>
 電話:029-861-3210 FAX:029-861-3211
 電子メール:nppp_info@m.aist.go.jp

文部科学省 ナノテクノロジー総合支援プロジェクト
極微細加工・造形グループ
ナノプロセシング・パートナーシップ・プログラム

独立行政法人 産業技術総合研究所
ナノテクノロジー研究部門



2. 1. 2 ナノ構造化による新規水素吸蔵合金の開発とその将来展望

東海大学大学院工学研究科

素材工学専攻

久慈俊郎

1. はじめに

合金を設計したり、あるいは合金の性質を改良するために添加物を考えたりする際、まず基本とするのが平衡状態図である。状態図はどのような元素をどのような割合で混ぜ合わせた時にどのような構造をもった相が出現するかを知る手がかりを提供している。状態図に現れる安定相は各々の構成元素自身の結合力と異種構成元素間の結合力とそれによって決まる元素の配置によって決まっている ($G=H-TS$)。

異種元素 (A,B) を混合して合金化の可能性を議論する場合、必要なのは混合のエンタルピー、 ΔH_{mix} を見積ることである。2種類の元素を合金化させるためには、 ΔH_{mix} (AB) の値が負である必要がある。すなわち、A-B原子間には大きな引力が働いている必要がある。もし ΔH_{mix} (AB) >0の場合、基本的にはA-B結合は斥力でありA-B結合よりA-A、B-B結合が安定である。つまりこの組み合わせは合金化することはできず、相分離することとなる。従って、平衡状態図を基本にした合金設計では、合金化には $\Delta H_{mix} < 0$ の組み合わせが必須条件となる。

ここで ΔH_{mix} の正負は組成、構造によって変わることを言及しておく必要がある。お互いに固溶し合わない元素同士でも、安定な金属間化合物を形成する場合は多く見られる。実際の合金化は構造と組成に依存する非常に複雑な現象であるが、この種の準化学的手法は上記の複雑さを大胆な仮定の下で簡潔に表しているものの、定性的には現象を非常に的確に説明している。

2. ナノ粒子の過剰エネルギー

今までの議論では金属の自由エネルギーは金属内部の原子状態で決定されていることを前提に進められてきた。しかし金属微粉体の場合、様相はかなり異なっている。例えば微粉体の比表面積 (S/V) は粉体粒径の減少とともに飛躍的に上昇する。すなわち微粉体のエネルギー状態は表面の影響 (表面エネルギー) を無視できなくなることを意味している。言い換えれば微粉体はバルクのエネルギー状態と比べ表面エネルギー (約 2 kJ/mol) に相当する分を過剰エネルギーとして持つことになる。

金属内部では個々の原子は周囲の原子と結合して規則正しく配列した格子を形成している。一方、表面に存在する原子の結合数は内部に比べて少なく、従って金属内部とは明らかに異なる配列をしている。この原子の再配列は電子の再分布を促し、その結果

新しい電子のエネルギー準位が形成される。これが金属微粉体の表面エネルギーの本質である。

微粉体の過剰エネルギーは液相の過冷度に対応させて議論することができる。この議論によれば、例えば 10 nm の極めて微細な Fe 粉のエネルギー状態は 300 K の液相の過冷却に相当することになる。かなり大きな過冷度である。これは微粉体が過剰エネルギーを持つことと、粉体が高い比表面積を持っていることは基本的には同じ意味であることを示している。

微粉体を得るプロセスとして、機械的粉碎法は一般的に応用されている。ここでは機械的エネルギーが粉体中に蓄積されることによって、粉体が非常に大きな過剰エネルギー状態になることが可能となる。例えば、最近の Ti-Cr 2 元系合金の研究によれば、 $TiCr_2$ 組成は室温で Laves 構造が安定であるにもかかわらず、メカニカルグラインディング (MG)¹⁾ やメカニカルアロイング (MA)²⁾ によって Ti-Cr 2 元状態図上、1640 K 以上で安定な体心立方構造 (b.c.c.) を室温で得ることに成功している。この 1640 K に対応する非常に大きな過剰エネルギーは 38 kJ/mol 程度に見積もられ、もはや前述した 2 kJ/mol 程度の表面エネルギーを過剰にもつことだけでは説明することが出来ない。しかしながらこの大きな過剰エネルギーは以下に述べる新しい合金相合成を可能にする重要な役割を担っている。

3. ナノプロセッシングにより得られた合金

機械的エネルギーによって付加された過剰エネルギーは熱力学的に非固溶性元素同士 ($\Delta H_{mix} > 0$) も強制的に固溶させることが可能である。Fe-Cu を例として取り上げる。Fe、Cu は室温でそれぞれ b.c.c. および f.c.c. (面心立方構造) を持ち、互いにほとんど固溶しない。Miedema³⁾ のモデルによれば Fe-Cu 混合エンタルピー、 ΔH_{mix} は正で、 $Fe/Cu = 1.0$ 組成で +20 kJ/mol と見積もられる。すなわち Fe-Cu は合金化困難な組み合わせである。しかし最近の Johnson のグループの研究によれば、Fe と Cu は MA によるナノ構造化によって互いに合金化し、Fe の b.c.c. 構造を保持したまま Cu は Fe 中に 20at% 固溶し、反対に Fe は f.c.c.-Cu 中に 60at% 固溶することが可能であることを報告している⁴⁾。Fe、Cu ともに MA 中粉碎と合体を繰り返し、ナノ構造化する。この際、粉体が得た過剰なエネルギーは $\Delta H_{mix} = 20 \text{ kJ/mol}$ を超える大きな値であったことが容易に推定できる。この値は前述した表面エネルギー (約 2 kJ/mol) では説明できない。

MA 中粉体は激しい塑性変形にさらされる。その結果組成変形に伴うエネルギーは当然粉体中に蓄積されるであろう。しかし、この値もせいぜい 2 kJ/mol 程度と見積もられる。Fe-Cu で現れたこのような大きな固溶域について、粉体中に発生する転位と溶質元素との弾性的相互作用で説明される可能性が検討されている。すなわち、この理論によれば 転位と溶質原子間には強い引力が働く可能性があり、この強い引力の働きが溶質原子を過剰に固溶させことを可能性にさせるとされている⁵⁾。今後定量的な議論がなされてい

くものと考えられる。Fe-Cu は磁性元素 (Fe) と非磁性元素 (Cu) の組み合わせであり、過剰に固溶した合金の磁性機能は非常に興味深い^{6,7)}。

Fe-Pd も同様に磁性元素と非磁性元素の組み合わせであるが、 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ の組み合わせであるにも関わらず、Fe、Pd とも互いにほとんど固溶しない。これは状態図上、中間組成に熱力学的に非常に安定な金属間化合物相が存在によるためである。MA により過剰なエネルギー状態となった Fe と Pd は固溶し、b.c.c.-Fe 中の Pd の固溶限は 30at%、f.c.c.-Pd 中の Fe の固溶限は 60at%まで拡張する⁸⁾。これらの固溶限拡張は単に状態図上の高温相が出現したという説明だけでは不十分であるが、平衡状態図からある程度予測が可能である。

4. ナノプロセッシングによって得られた新規水素吸蔵合金

水素吸蔵合金は多量の水素を格子間に貯蔵でき、容積密度では液体水素以上の密度で水素を貯蔵することになる。一方、水素吸蔵合金の最大の欠点は合金重要である。現在、実用合金の代表である LaNi₅ 系合金には水素は合金中に高々 1wt%しか吸蔵することができない。従って、現在の研究課題はより大きな水素吸蔵能をもつ軽量合金の開発である。その中で、Ti-Cr-V 等の b.c.c. 合金は 3wt%以上の水素吸蔵能を有し、活発な研究が行われている^{9,10)}。一方、Mg₂Ni 合金に代表される Mg 系合金は軽量でかつ高い水素吸蔵能に注目が集まっている^{11,12)}。このような Ti 系、Mg 系水素吸蔵合金は、5.5wt%級の水素吸蔵能有する合金探索の要として近年研究が活発に進められている。

2 元状態図による水素吸蔵合金の探索はほぼやりつくされた感があるが、3 元状態図からの探索はまだ完了しておらず、ナノプロセッシングによる新規合金相の可能性にも期待がもたれている。以下にナノプロセッシングを利用した新規水素吸蔵合金の例を 2 つほど紹介する。

最近我々のグループが報告したナノ構造誘起 Mg-Ni-V 3 元 b.c.c. 合金について説明したい。この組み合わせの中で、 ΔH_{mix} (Mg-V) を半経験則理論³⁾によって計算したところ、+30 kJ/mol と見積もられた。当然平衡状態図では固溶相は全く存在しない。しかし、Mg-Ni-V 3 元素を MA によってナノ構造化することによって、Mg は Ni とともに b.c.c.-V 格子中に固溶し、b.c.c. 単相化した。得られた b.c.c. の格子常数は 3.04 Å 程度であり、約 2.5wt% の水素を室温で吸蔵可能であることを確認した¹³⁾。この際、粉体が得た過剰なエネルギーは $\Delta H_{\text{mix}} = +30 \text{ kJ/mol}$ を超える大きな値であったことが容易に推定できる。Ni の他に Co、Cu でも同様に b.c.c. 構造を獲得することが出来る。一方、上記遷移金属を Mn、Fe に置き換えた場合、長時間の MA でも b.c.c. 単相化は認められない。Ni、Co、Cu の場合には、Mg と MgNi₂、MgCo₂、MgCu₂ の Laves 構造が存在するが、Mg-Mn、Mg-Fe では Laves 構造は存在しない。明らかに、遷移金属を 2 組に分類できることは非常に興味深い¹³⁾。

Laves 構造を有する合金を MG することにより得られる b.c.c. 合金は軽量かつ水素吸蔵

能が高いため注目が集まっている。このような状況の下、MAによるMg-Ti系b.c.c.合金の合成が報告された¹⁴⁾。Mg、Tiともh.c.p.構造を呈し、Mg-Ti系2元状態図に従えば、MgとTiは互いに全く固溶しない。 $\Delta H_{mix} > 0$ である点は上述のFe-Cuと同様である。MA中に導入された過剰エネルギーにより、b.c.c.構造を有するMg-Tiが合成される。これは平衡状態図からは予想できない新たな相の出現である。合成されたb.c.c.の格子定数は3.4Åと非常に大きく、今までのところ水素との反応は報告されていない。

現在まで報告されているほとんどのb.c.c.系水素吸蔵合金の格子常数は3.0Å付近である。我々のグループでは、単体では水素との親和性がないが、原子半径が小さいCrをMg-Tiに固溶させたところ、3.0Å前後の格子常数を持つb.c.c.合金が得られ、室温で水素との反応を確認した¹⁵⁾。吸蔵された水素原子とその周りの最近接金属との化学的結合のみを考慮した場合、水素との親和性が無いCrをMg-Tiに添加することにより水素との親和性を改善できることは期待できない。しかし得られた結果から「格子間水素原子」と金属原子との距離に大きな意味があることが想像できる。すなわち、水素原子と周りの最近接金属原子との距離が大き過ぎ、金属原子との交換相互作用がほとんどない状況では（Mg-Tiの場合）、水素原子は格子間に留まれなくなり、すなわち水素を吸蔵することができることを示唆していると考えられる。

5. おわりに

以上の研究結果はナノプロセッシングによって平衡状態図すなわち $\Delta H_{mix} > 0$ の制約を受けて、従来不可能であった元素の組み合わせを可能とし、さらには全く新しい構造、新しい機能を持つ合金の発見につながる可能性を秘めている。この分野の研究は未だ基盤研究の域を脱していないが、今後大きく発展する分野として期待が持てる。

ナノプロセッシングにもバルクメカニカルアロイング（BMA）という、新しい手法が登場している。上述したMAはボールミリングを基本としたプロセスであるため、長時間プロセス中のコンタミネーションは無視できない。また、合成された合金は微細粉であるため、ハンドリング等に細心の注意が必要である。一方、BMAは繰り返し塑性加工を閉ざされた金型中で行なうため、合成されたナノ構造合金はバルク体として回収できる。Mg₂Ni合金を例にとると、従来のボールミリングの1/50の時間でMg₂Ni单相合金が合成されることが分かっている¹²⁾。また、得られた合金の水素との反応性は非常に高いことから、従来報告されていなかった低温領域の水素化物の熱力学的諸量を決定することができ、繰り返し塑性加工（BMA）の技術的優位性が明確になっている¹²⁾。

講演には、高い水素吸蔵能を有する新規ナノ構造合金に関する成果を中心に、合金設計コンセプトについて詳細に報告する。

参考文献

- 1) N.Takeichi, et.al., Mater.Trans., Vol.43 (2002) 2161.
- 2) H.Yabe and T.Kuji, J. Alloy Comp., in submitting.
- 3) A.R.Miedema, et.al., J. Less-Comon Metals, Vol.49 (1976) 463.
- 4) W.L.Johnson, et.al., Mat. Res. Symp. Proc., Vol.238 (1992) 739.
- 5) 小寺沢良一, 材料強度学要論, マグロウヒル出版 (1989).
- 6) A.R.Yavari, et.al., Phys. Rev. Lett., Vol.68 (1992) 2235.
- 7) A.R.Yavari, Mat. Trans., Vol.36 (1995) 228.
- 8) H.Yabe and T.Kuji, J. Metastable & Nanocrystalline Mat., in submitting.
- 9) T.Kabutomori, et.al., J. Alloy Comp., Vol.231 (1995) 528.
- 10) C.N.Park, E.Akiba, et.al., J. Alloy Comp., Vol.288 (1998) 294.
- 11) S.Orimo&H.Fujii, J. Alloy Comp., Vol.232 (1996) L16.
- 12) T.Kuji, et.al., J. Alloy Comp., Vol.291 (1999) 248.
- 13) T.Kuji, et.al., J. Alloy Comp., Vol.330 (2002) 590.
- 14) 秋葉 他, 日本金属学会講演概要, Vol.130th (2002.3) 499.
- 15) 久慈 他, 日本金属学会講演概要, Vol.132th (2003.3) 354.



2. 1. 3 イオン・電子ビームを利用した機能材料の創製

日本原子力研究所 高崎研究所
材料開発部 有機機能材料研究グループ
吉田 勝

1. はじめに

近年、電子関連材料やエネルギー関連材料において、機能性向上のためにナノレベルでの構造制御や分子レベルでの物性制御の必要性が強まっている。ナノレベルでの制御手段としてこれまで、主に光、レーザーが利用されてきたが、その波長による限界のため、今後のナノテクノロジーには対応できないという問題点に直面している。現在のこのような状況を解決する手段として、これまで、我々が培ってきた電子ビームの特徴を有効に使っての材料作製技術に加えて、イオンビームの特徴を活かした有機材料のナノレベルでの構造、物性の制御が考えられる。これは、ナノ領域の表面加工に適した特徴を有する電子線、ナノ領域の表面加工に適した重イオンビームの特徴を有効に使っての材料作製技術である。このような放射線を利用して、分子レベルでの相互作用により有用物質を分けることができる選択分離膜、微生物や酵素を利用してセルロース、澱粉をアルコールなどのエネルギー・化学物質に変換することを目的に微小空間で特異な反応を起こすバイオマス変換リアクタ、ナノ空間構造にスルホン酸基保持分子を導入することで、高温作動下で高耐久性能を持つ家庭・自動車用燃料電池膜、電子素子、光メモリに代表される高密度メモリなどの電子関連材料などに適用できる有機機能材料創製が期待できる。

本稿では、イオンビームによる微細加工技術を利用して得られたイオン穿孔膜の機能化について、特に温度応答性機能を付与して得られた孔径制御型フィルターと金属細線を析出させて得られたハイブリッド膜に関しては作製技術の視点から、次いで微細加工における解像度の向上を目的に進めている電子線による酸発生剤の果たす役割について、その手法を紹介する。

2. イオンビームを利用した微細加工技術

アスペクト比とは、孔や溝の開口幅と深さの比率をあらわす。この比率が大きいほど深さ方向の微細加工が可能となる。イオンビーム法では、一般的なフォトリソグラフ法と比較し、三次元的な凸凹の微細加工がどの程度まで可能なのか、その比較した結果を図1に示す¹⁾。フォトリソグラフ法では、光をごく小さな点に集光させる時、その集光点の大きさに限界（回折限界）があるため、“1 μm 開口幅、1 μm 深さ”（アスペクト比：1）程度である。これに対し、電子線法では、“0.1 μm 開口幅、1 μm 深さ”（アスペクト比：10）の微細加工が可能である。イオンビーム法ではどうか。有機高分子樹脂の一つであるポリカーボネートを例にとると、“孔の開口幅：0.015 μm”、（アスペクト比：10,000）が達成できることから、微細加工手段として最も有用であることがわかる。

温度応答性多孔膜：イオンビームは荷電粒子である。個々の荷電粒子が有機高分子膜を通過した場合、図2に示すように、その潜在飛跡に沿って局所的に高密度の損傷を与える。

有機高分子に対する損傷は、主にポリマー鎖の切断である。しかし、切断だけでは、この損傷箇所がどのようにになっているのか、まだ明らかでない。どうするかであるが、局所的に高密度の損傷を受けているのであるから、酸もしくはアルカリで腐食させればよい。

この処理によって、損傷の箇所がより速く腐食を受け、結果的に種々の形を持つ孔を形成してくる。この腐食処理を化学エッティングと呼び、またエッティングによって形成されてくる孔をイオン穿孔と呼んでいる。イオン穿孔の形状は、イオンの種類・エネルギー、エッティング条件、さらに有機高分子を選択することによって制御できる。固体核飛跡の分野において世界で最も汎用に用いられている有機高分子の一つに、宇宙線、中性子線などの放射線に高い感受性を持つことで知られている「ジエチレングリコール・ビス・アリルカーボネート」(CR-39) がある。この CR-39 (100 μm 厚) に 11.6 MeV/n のエネルギーをもつ鉛イオン (^{208}Pb) を照射後、

6M 水酸化ナトリウム水溶液中、60°Cで 1 時間エッティングを行うと、1.0 μm の孔のサイズをもつ円柱状の貫通孔を得ることができる。すなわち、エッティング処理によって、核飛跡領域 (V_t) とともに非照射の膜表面 (V_b)

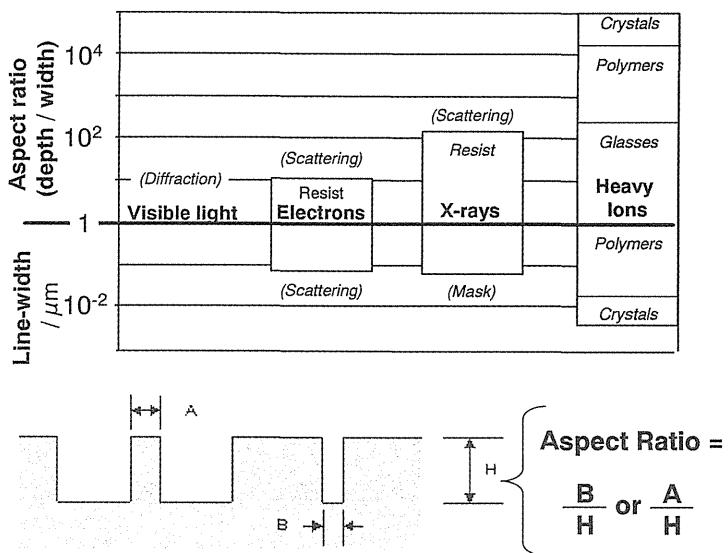


図 1 種々の微細加工手法における線幅とアスペクト比

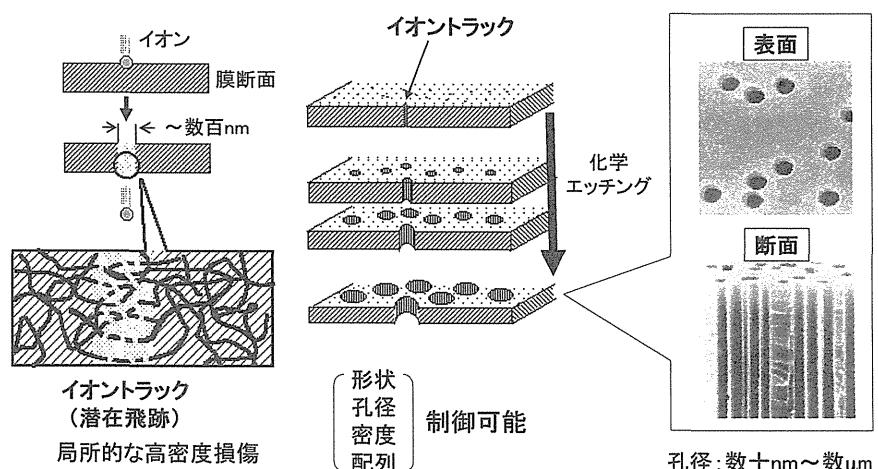


図 2 イオンビーム利用による高分子膜の微細孔加工技術

も腐食を受ける。その結果、所定時間後、核飛跡領域は、イオンの種類・エネルギーに固有な穿孔として、顔・形を現してくる。放射線感度 (Q) は “ $Q = (V_t/V_b) - 1$ ” の式から成り立つ。 $\theta = \tan^{-1}(V_t/V_b)$ から明白なように、 $Q > 100$ になると穿孔の形状は円柱状になる。

温度応答性ポリマーゲルの一例として、アクリロイル L-プロリンメチルエステル (A-ProOMe) について紹介する²⁻⁴⁾。このモノマーは、 γ 線、電子線のような放射線を照射することによって重合し、直鎖状のポリマーのみならず（架橋剤を導入すること無しに）自己架橋型のポリマーゲルを得ることができる。A-ProOMe ゲルは、直鎖状ポリマーが持つ

14°C (Lower Critical Solution Temperature : LCST) 付近で相転移を示す。この温度を境に、より低温側でゲルは膨潤し、逆に高温側で収縮する。例えば、30°C で収縮したゲルの体積を 1 とすると、0°C (氷水温度) でゲルの体積は 425 にまで膨潤する。このようなゲルの膨潤・収縮運動は可逆的である。CR-39 に基づくイオン穿孔膜（孔径：1.3 μm 、フルエンス： 10^7 ions/cm^2 ）に放射線グラフト重合法を用いて、A-ProOMe ゲル層（收率：1%）を孔壁や膜の表面に化学修飾することにより温度応答性多孔膜を作製できる。このゲル層を温度によって膨潤・収縮させることで孔を開閉制御し、物質の選択透過を実現しようとする試みである。このような孔の開閉スイッチングが、実際に物質を透過させるときに、どのような働きを示すのか、モデル物質として

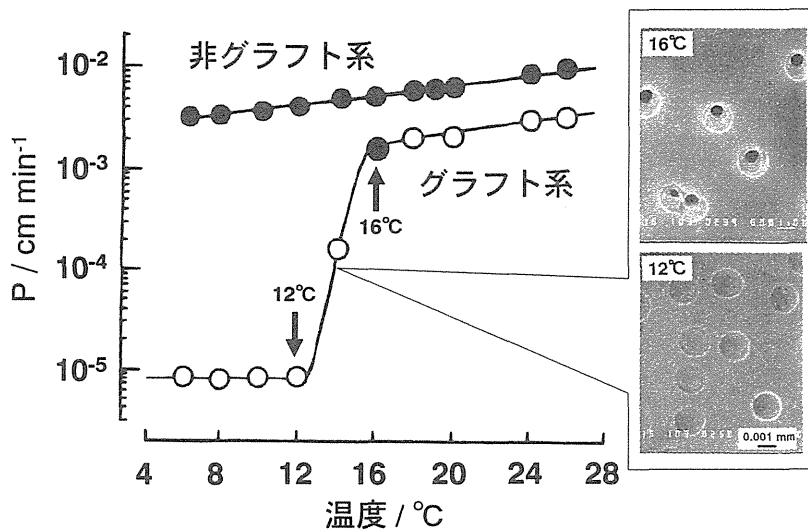


図 3 溫度応答性多孔膜からの物質の透過

て p-ニトロフェノールを用いて透過特性を調べたところ、図 3 に示すように、LCST 近傍の温度 12°C と 16°C では、透過係数が二桁違うことが確認できた⁵⁻⁶⁾。このように僅かな温度変化に追従させ、孔の精密制御を行えるという観点から、温度応答性多孔膜は市販のフィルターには見られないユニークな特徴を兼ね備えている。

有機・無機ハイブリッド膜：イオン穿孔膜の微細孔内へ電気化学的に金属を析出させて微細孔に金属細線を形成させることができるのであろうか。この疑問を確かめるため、ここでは、ポリエチレンテレフタート (PET) を基材としたイオン穿孔膜に、金属として銅を析出させた例について紹介する⁷⁾。まず、PET 膜（膜厚 12 μm ）に、 $^{129}\text{Xe}^{23+}$ (3.5 MeV/n) を $3 \times 10^8 \text{ ions/cm}^2$ 照射し、60°C、0.2M NaOH 水溶液でエッティング処理することにより、孔径 260 nm の微細孔（図 4 上：膜表面の電子顕微鏡写真）をもつイオン穿孔膜を作製する（図 4 a）。次いで、このイオン穿孔膜に金薄膜（20 nm）と銅（20 μm ）を積層させ、これを電極とし（図 4 b）、硫酸銅水溶液中で、周期的に変調（-0.2V; 6 秒間、0.2V; 1 秒間）した電位に 1 時間電気メッキすることで銅を析出させる（図 4 c）。この銅の形状、サイズなどを検証するため、10M KOH・エタノール (3:7 w/w) 溶液中に 70°C、30 分間浸漬し PET 膜を溶解除去（図 4 d）、電子顕微鏡（図 4 下）で観察したところ、直径 260 nm、高さ 12 μm の銅細線が確認できた。これによってイオン穿孔膜を鋳型とし、化学メッキ技術を組み合わせることで、金属細線をもつハイブリッド膜の作製への道が開けたことになる。。直径 200 nm の銅細線が垂直に配列した膜厚 12 μm 、フルエンス $3 \times 10^7 \text{ ions/cm}^2$ の PET・銅細線ハイブリット膜の異方導電特性についても検討した。4 端子測定により、膜の垂直方向の抵抗を

測定したところ、膜の抵抗は、銅の比抵抗、面積、長さから得られた計算値にほぼ等しいことから、抵抗値を増大させる欠陥が存在しないことがわかった。一方、複合膜表面に対し平行方向の伝導特性は全く導電性を示さないため、上記複合膜が従来の異方導電性膜(直径 2 μm の銅細線)よりも 10 倍の銅

3. 電子線リソグラフィー

半導体の超微細加工における解像度は 100 nm 以下の領域に入り、そのリソグラフィー線源は、軟 X 線 (EUV) や電子線 (EB) へ移行している⁸⁾。これらの線源のエネルギーは、化学反応を起こすレジスト薄膜中の有機感光剤や色素のイオン化ポテンシャルを越えているため、これまでの光化学反応ではなく、イオン化、または高励起状態からの反応が優先する放射線化学反応を考慮していくことが、その反応制御に必要である。そこで、有機薄膜表面のナノ加工への適用を目的に、光酸発生剤として用いられているスルホニウム塩誘導体の結晶状態における電子線誘起反応を調べた。

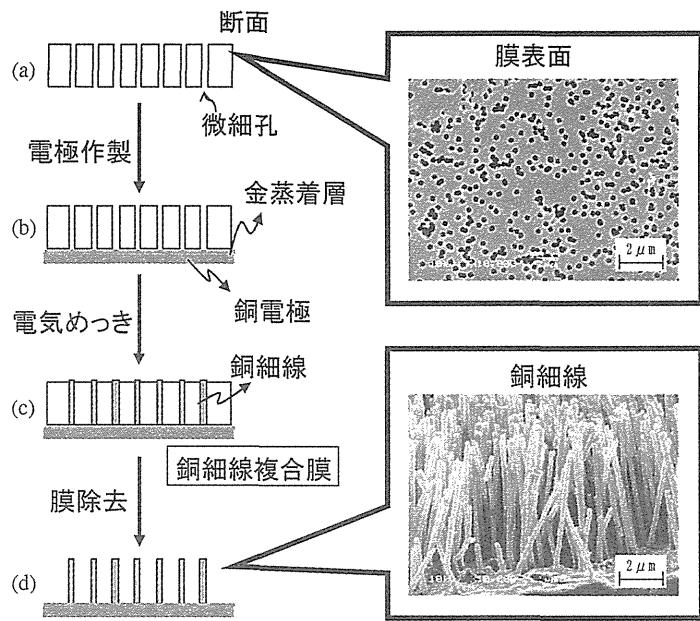
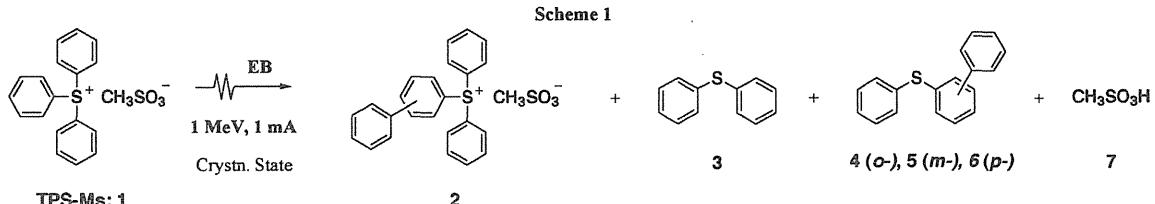


図 4 銅細線作製プロセスを用いて得られた
孔径 260 nm のイオン穿孔膜



酸発生剤である triphenylsulfonium methanesulfonate (TPS-Ms; 1) を合成し、その電子線における反応機構を調べた。微粉末結晶に電子線 1.5 MGy 照射すると、酸 7 に加え、光反応と同じ生成物 3-6 以外に、1 に phenyl 基が置換した biphenyl 体 2 を与えた (Scheme 1)。1 の反応率は 1.5 MGy 照射で 42%、5 MGy 照射で 95% に達し、電子線に対して高感受性を示した。生成物の経時変化により、2 は照射線量の増加に伴い、中間体として一旦蓄積後、分解反応により最終生成物 3-6 に変換される⁹⁾。この反応速度を解析することで、biphenyl 体 2 は 1 より 3.7 倍速く分解し、約 6 倍の効率で酸を生成することがわかった。このことは、biphenyl 体 2 を酸発生剤として用いることで、これまでよりも高い酸発生効果が得られ、低線量でのレジストが可能であることを意味している。さらに、各反応速度定数と光化学反応との比較により、1 の分解反応は 2 つの異なる経路からなり、1) 最低励起状態からの 1 の分子内転位による 4 の生成、2) 高励起状態からの 1 の二分子間反応による 2, 3

の生成であることが明らかとなった¹⁰⁾。

上記検討によりアリル系スルホニウム塩は、電子線に対して高感度化が示唆された。そこで、スルホニウム塩のカチオン部位に biphenyl 及び diphenylsulfide を導入した 2p-Ms, phS-Ms を別途合成し、結晶状態における電子線反応を行った。その結果、図 5 に示すように、2p-Ms 及び phS-Ms の分解速度は一次速度式で最適化でき、速度定数 ($\times 10^4 \text{ s}^{-1}$) は 2p-Ms で 14、phS-Ms で 21 であった。放射線感度の指標となるイオン化ポテンシャル(Ip)は、benzene で 9.24、biphenyl で 8.16、diphenylsulfide で 7.85 である。このことから、より低い Ip を有する置換基、すなわち、共役系を拡張した置換基をカチオン部位に導入することで、スルホニウム塩の分解速度が増加することが実験によって確かめられた¹¹⁾。

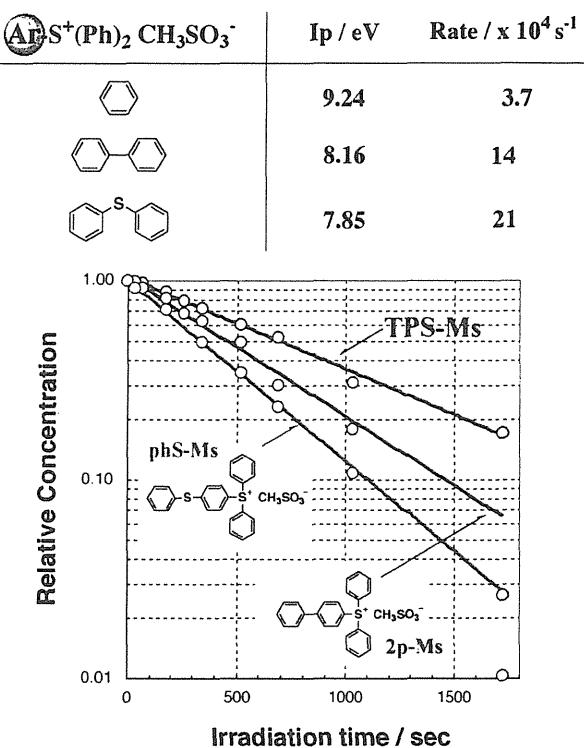


図 5 電子線によるアリル系スルホニウム塩の分解

4. 参考文献

- 1) R. Sphor, "Ion Tracks and Microtechnology, Principles and Applications", Klaus Bethge, Ed., Vieweg, Braunschweig, p6 (1990)
- 2) M. Yoshida, H. Omichi, H. Kubota, and R. Katakai, *J. Intelligent Mater. Sys. Struc.*, 4, 223 (1993)
- 3) A. Safranj, M. Yoshida, H. Omichi, and R. Katakai, *Langmuir*, 10, 2954 (1994)
- 4) M. Carenza, G. Cojazzi, B. Bracci, L. Lendinara, L. Vitali, M. Zincani, M. Yoshida, R. Katakai, E. Takacs, O. Z. Higa, and F. Martellini, *Radiat. Phys. Chem.*, 55, 209 (1999)
- 5) M. Yoshida, M. Asano, A. Safranj, H. Omichi, R. Spohr, J. Vetter, and R. Katakai, *Macromolecules*, 29, 8987 (1996)
- 6) M. Yoshida, M. Asano, T. Suwa, N. Reber, R. Spohr, and R. Katakai, *Adv. Mater.*, 9, 757-758 (1997)
- 7) Y. Maekawa, H. Koshikawa, and M. Yoshida, *Polymer*, 45, 2291 (2004)
- 8) International Technology Roadmap for Semiconductors 2003 Edition, SIA. (<http://public.itrs.net/Files/2003ITRS/Home.htm>)
- 9) S-Y. Moon, Y. Maekawa, M. Yoshida, *Chem. Lett.*, 408 (2001); S-Y. Moon, Y. Maekawa, M. Yoshida, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 15, 423 (2002)
- 10) Y. Maekawa, S-Y. Moon, M. Yoshida, RadTech Aisa '03 Proceedings Yokohama, 575 (2003)
- 11) K. Enomoto, Y. Maekawa, S-Y. Moon, J. Shimoyama, K. Goto, T. Narita, and M. Yoshida, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 17, 41 (2004)

2. 2 特別講演

This is a blank page.



2. 2. 1 放射線利用とナノテクノロジー

田川精一
大阪大学産業科学研究所

1. はじめに

放射線とナノテクノロジーに共通しているのは、放射線もナノテクノロジーもそれぞれの固有の研究分野もあるが、本質的には材料、バイオ、環境、エネルギー等の重要な分野の研究を推進する強力な研究手法を提供しているところである。また、放射線は非常に強力な計測・分析手段を提供しているのに対して、ナノテクノロジーの進展には後述するトップダウンとボトムアップという2つの技術の進展・融合が重要であるが、それとともにナノ構造・機能を評価するための計測・分析技術が不可欠な点である。ナノテクノロジーの重要な二つの技術であるトップダウンと呼ばれる大きなものをナノレベルまで切り刻んでゆく技術とボトムアップと呼ばれる原子・分子から組上げてナノレベルの構造体を作成する技術のトップダウン技術の中で、電子線やイオンビームは中心的な役割を演じているし、ボトムアップ技術の中でも放射線が重要な役割を演じているものも多い。ボトムアップ、トップダウン、ナノ構造機能評価技術は融合・連携することによって、さらに大きな力を発揮できるし、我々は今後のナノテクノロジーの進展にはこの3者の融合・連携は不可欠だと思っている。最後に蛇足になるが、放射線とナノテクノロジーというのは似た側面と相性のよい側面を持っていると思う。

大阪大学産業科学研究所（阪大産研）では放射線実験所と高次インターマテリアルセンターを発展解消して、産業科学ナノテクノロジーセンター（ナノテクセンター）を設立した。この阪大産研の産研ナノテクノロジーセンターではトップダウンとボトムアップの2つの技術を融合して、ナノテクノロジーを大きく発展させてゆくことが設立時の大きな目標であった。また、ナノテクノロジーを推進してゆく上で、ナノ構造・機能を観る技術も不可欠であるということで、ナノテクセンターでも、本年度から新しい計測・分析の部門を追加した。現在、ナノテクセンターはボトムアップ、トップダウン、ナノ構造機能の評価、産業応用の4研究部門16研究分野という構成になっている。

放射線はナノテクノロジーの研究を推進する強力手段であるが、特にトップダウン型のナノテクノロジーと観る技術で非常に強力な手段になっている。

トップダウン型ナノテクノロジーの標準的な手段として、電子線露光装置や収束イオンビームが定着している。また、X線も等倍X線リソグラフィの研究はLIGAプロセスなどへの転用を除くと低調になっているが、縮小X線露光技術の方はEUVリソグラフィとして次世代リソグラフィの最重要技術となっている。

ナノテクノロジーの観る手段としても電子線顕微鏡をはじめ、放射光、中性子、陽電子などを用いた種々の測定手段が広く利用されている。

田川研（量子ビーム物質科学研究分野とナノビームプロセス分野）では、ナノテクノロジー・プロセスファウンドリーとはナノ加工研究で、量子ビームナノファブリケーション分野とはナノ空間での放射線化学反応の研究で、ナノ量子ビーム発生分野とは陽電子ビームを用いた材料中のナノ空孔の研究で組織的な共同研

究を行っている。また、カーボンナノチューブやDNAナノワイヤーの伝導度測定では松本研や川合研と、磁性ナノドットでは弘津研というように個々の研究テーマについては多くの研究室と共同研究を行っている。

田川研で、現在行っているトップダウン、ボトムアップ、観る手法の中から、2章で、トップダウン技術として次世代リソグラフィ用ナノ加工材料の開発研究、3章でボトムアップの技術としてイオンビームを用いたナノ構造体の形成、4章で見る手法として時間分解マイクロ波伝導度・光過渡吸収同時測定の話を紹介する。

2. 次世代リソグラフィ用ナノ加工材料の開発研究

現在の半導体産業はリソグラフィと呼ばれる超微細加工技術に支えられている。リソグラフィ技術は年々進歩を遂げ 2004 年には DRAM 量産ラインにおいてでさえ 100 nm をきる加工が行われ、今から 10 年後には 32 nm の加工を 1.2 nm の精度で行うことが求められており、まさに、“ナノリソグラフィ”と呼ばれる領域に入ろうとしている。過去半世紀にわたって培われたリソグラフィ技術は、当然、今話題のナノテクノロジーを支える加工技術の一つとしても大きく期待されている。現在の 100 nm 近傍の大量生産は KrF あるいは ArF エキシマレーザーといった光を露光源として加工が行われているが、光による加工は波長の制限を受けるため、位相シフトマスクのような超解像技術を駆使しても波長の 4 分の 1 までの加工が物理的限界であると考えられている。このような光に変わって、電子ビームや EUV(13.4 nm)といった量子ビームが次期露光源として期待されている。このような背景の下、市場の要求に見合ったナノ加工材料の開発が急務となっているが、要求の厳しさから反応機構を理解せずに材料を開発することはもはや不可能であるという認識が産業界においても形成されつつある。このような背景の下、我々はナノリソグラフィの実現に向け、ナノリソグラフィ材料のナノ空間内の電子移動、ホール移動、エネルギー移動、プロトン移動反応等、ナノスケールパターンの形成につながる反応の三次元解析の研究を行っている。現在の大量生産の現場では化学增幅型と呼ばれる連鎖反応を利用することによって高感度化されたレジスト材料が使用されている。これは露光によりレジスト中に酸を発生させて、酸による触媒反応により像形成に必要な化学反応を起こさせる手法である。Fig.1 はこれまでの研究によって明らかになった反応機構をもとに構築したミュレーションモデルにより再現したイオン化点周りの酸の形成確率である。今後、高感度ナノリソグラフィ材料を開発するためにはこのようなナノ空間内の反応の議論が必要不可欠になると考えられる。詳細は論文を参照されたい(Tagawa

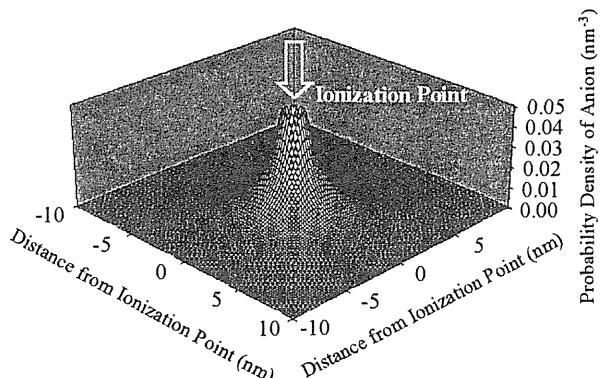


Fig. 1 Distribution of probability density of acid generation in the x-y plane after the survival probability of electrons reached less than 0.1 % of initial yield. The coordination of ionization

et al, Proc. 48th EIPBN, 2004, 395.)。

3. イオンビームを用いたナノ構造体の形成

高いLETを有する放射線のうち、最も代表的なイオンビーム形成するトラックは非常に高い濃度の化学活性種を有すると同時に、従来の化学反応場とは決定的に異なった化学反応様式を与える可能性がある。この高密度励起において、その密度・分布が入射するイオンの線質を変化させることにより制御が可能であり、実際に高分子主鎖分解・架橋反応効率の入射イオン線質依存性が多くの研究グループによって報告されている。トラック内に引き起こされる高分子分解反応とそれに付随した高い化学エッチング特性を利用した薄膜穿孔法の研究は、Nuclear Trackとしてよく知られている写真乾板或いはLiF等の無機結晶を利用した粒子飛跡検出器の研究に端を発している。ターゲットとしては、AgBr, LiF, 及びマイカ等の無機材料に加えて1960年代からポリカーボネート・ニトロセルロース等の高分子薄膜が用いられるようになり、これらの薄膜を高エネルギーイオンビームで照射後、そのエッティング条件を詳細にコントロールする事により、入射粒子の飛跡に沿った形の細孔を最小数十nm単位で形成することに成功している。穿孔膜形成のアプローチに対し、これとまさに陰陽の関係にあるのがイオントラック内反応による超微細構造体の直接形成研究である。著者らはイオン照射による高分子薄膜中のゲル化進行が、トラック内反応による円筒状ゲル化により支配されるとのモデルにより、以下の式を提案した。

$$s = \{1 - (r + \delta r)\}^f$$

$$g = 1 - \{1 - (r + \delta r)\}^f$$

ここで、 s 及び g はそれぞれ高分子中の可溶及び不溶成分率、 $r + dr$ は化学トラック半径、 f は面積あたりの入射粒子数を示す。すなわち、イオン飛跡の沿った半径数nm程度の円筒状領域内に、傾斜機能を有する微細構造体の形成が可能であると結論できる。かかる知見から、実際にケイ素基板上に形成された微細構造体の原子間力顕微鏡像をFig.2に示す。Poly(methylphenylsilane)(PMPS)の薄膜中に入射し

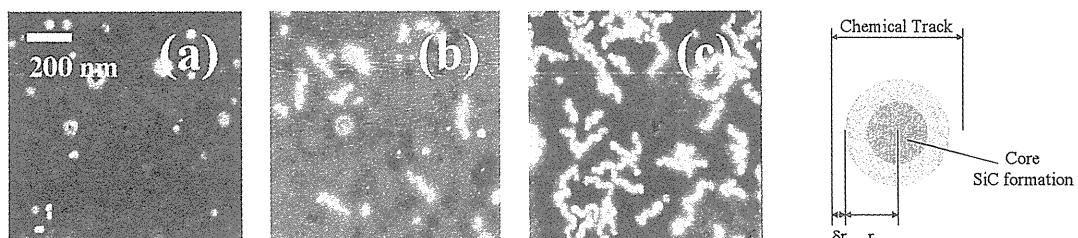


Fig.2 AFM images of the nanowires. a) Top view observed after development of non-irradiated films. Images b) and c) indicate the surface morphology of the developed films of poly(methylphenylsilane) after ion irradiation by 450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$ at 2.2×10^9 and 7.1×10^9 ions/cm 2 , respectively. The tone changing from dark to bright in this figure implies the height as much as 24 nm.

たイオンは、この場合、その飛跡に沿った半径6nm程度の空間内にある高分子のみを架橋させ、図に示すようなひも状構造物を与える。構造物の“長さ”はターゲット薄膜の厚みを完全に反映し、“径”は入射ビーム等によって制御可能であることが示された。同様な手法はポリシラン以外の架橋性高分子材料にも拡張可能

であり、これまでに多くの架橋型高分子について、完全に3次元構造（長さ・太さ・分布）を制御した「ナノワイヤー」の形成に成功した。

4. In situ TRMC-TOS（時間分解マイクロ波伝導度・光過渡吸収同時測定）

高度情報化ユビキタス社会の実現のために、フレキシブル半導体・ディスプレイ、電子タグ、電子ペーパーなど多くの開発が世界中で行われている。それらの材料開発もまた、多くの研究機関にとって重要な課題であり、Field-effect transistorによる高・低分子有機材料・カーボンナノチューブといったナノ材料中の移動度・伝導評価が盛んに行われている。TRMC

（時間分解マイクロ波伝導度測定）は、電極レスで材料中の電荷キャリアの伝導度を測定することができ、TRMCと電荷キャリアの同定及び濃度定量のためのTOS（光過渡吸収・発光分光測定）と同じジオメトリーで行うことができる In situ TRMC-TOS は、より迅速な材料スクリーニングを可能にした (Fig. 3)。

現在、我々は Fig. 4 に示す材料などを使って光励起で生成した電荷キャリアの挙動及び移動度を in situ TRMC -TOS を用いて測定している。

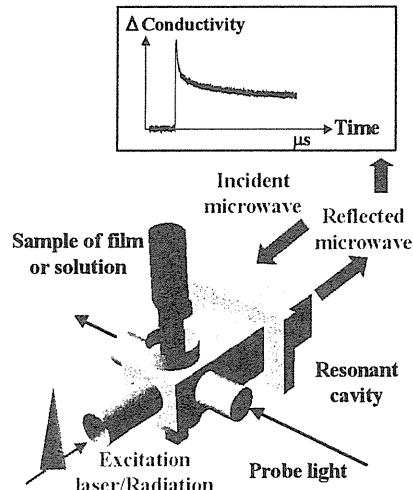


Fig. 3 Experimental geometry of in situ TRMC-TOS

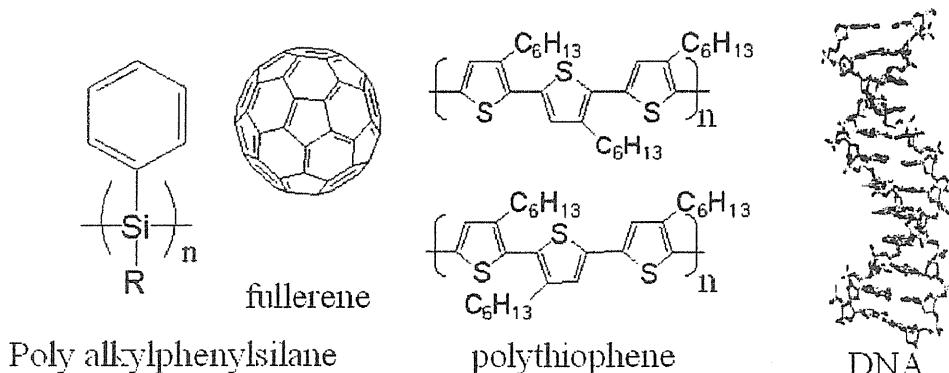


Fig. 4 Chemical structures of materials used for in situ TRMC -TAS experiments

光励起による TRMC で問題となるのが電荷キャリア濃度と関係する量子効率である。光をどれだけ吸収するか、キャリアが生成するか否かは物質固有の電子準位と振動子強度に依存するため、移動度定量を行うには光過渡吸収分光が必要である。しかし、高エネルギー放射線照射の場合、これまで長く放射線化学での定量評価に使われている G 値と照射線量を用いれば、物質に依らず、常に一定濃度の電荷キャリアを生成することができ移動度定量が容易になる。デルフト工科大・東工大・福井工大ではバンデグラフ・フェバトロンなどの放射線発生装置を用いて溶液・気体中の電荷・双極子ダイナミクスの研究が行われてきた。我々は近年リニューアルが行われた阪大産研 L-band ライナックを用いて、システムを構築する予定である。当ライナックはこれまで、サブピコ秒～ミリ秒にわたるパル

スラジオリシス実験に使用されており、放射線においても過渡吸収分光との同時測定を検討し、より多くの種類のナノ材料伝導度・移動度測定に供していく予定である。

5. まとめ

放射線はナノテクノロジーの分野では非常に強力な研究手段として広く使用されている。ここでは、ナノテクノロジーのトップダウン、ボトムアップ、観る技術という3つの重要な分野での我々の研究を紹介し、放射線がナノテクノロジーの分野で非常に強力な研究手段であることと放射線利用とナノテクノロジーという2つの分野が非常に関係が深いことを示した。

This is a blank page.

2.3 新材料創製・新機能付与

This is a blank page.

2. 3. 1 酸素イオン・電子混合導電性を利用した酸素透過膜の開発

東北大学大学院工学研究科
知能デバイス材料科学専攻
科学技術振興機構 CREST
高村 仁

1. はじめに

固体高分子型燃料電池は移動体用電源及び家庭用分散電源としての普及が期待されている。1～数 kW級の家庭用燃料電池において、燃料である水素は天然ガスを主成分とする都市ガスを水蒸気改質することによって製造される。最近、新しい天然ガス改質方法として起動性に優れた「酸素イオン・電子混合導電性を利用した酸素透過膜を用いる接触部分酸化法」が注目されているが、本発表ではそのキーマテリアルである酸素透過膜の概要と、開発例として高い酸素透過特性とメタン改質特性を示す希土類添加セリウム酸化物ースピネル型電子導電性酸化物複合体膜について紹介する。

2. 酸素透過膜膜を用いたメタンの部分酸化法

天然ガスの主成分であるメタンからの水素製造方法としては、優れた従来技術として以下の式で示される水蒸気改質法がある。



これに対し、次式で示される部分酸化法は発熱反応であるため、起動性・エネルギーミニマムの観点から現在注目されている天然ガス改質方法である。



この方法では、水蒸気改質と同様にシフト反応(2)を用いることにより 1 モルのメタンから 3 モルの水素を製造することが可能である。この方法がこれまで水蒸気改質に比べて注目されていなかった理由としては、1) 酸化剤として空気を用いると、生成した水素は窒素との混合ガスとなるので水素濃度が低くなり水素製造効率が低くなる、2) 純酸素を酸化剤に利用すると 1) の問題は改善されるが、純酸素を深冷法などで生成するコストは極めて高いこと、3) メタンと酸化剤を同時に反応器に供給するのでその制御が難しく、安全性の観点からも問題があることが挙げられる。これらの従来の部分酸化法の欠点を克服する方法が、酸素イオン・電子混合導電性セラミックス（酸素透過膜）を用いた部分酸化法である。この方法の概略を図 1 に示す。このシステムでは空気と天

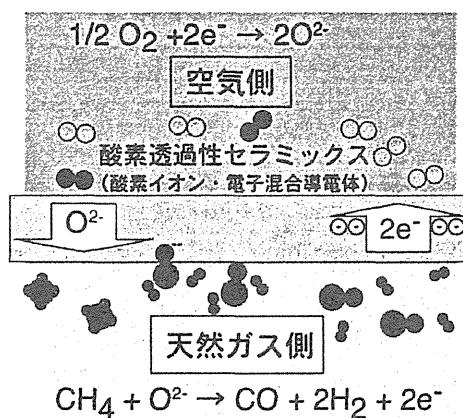


図 1：酸素透過性セラミックスを用いたメタンの部分酸化法

然ガスを緻密な酸素透過膜を挟んで両側に供給することにより、酸素分圧勾配を駆動力として純酸素が酸素イオンとして天然ガス側に浸透し、メタン側で部分酸化反応が引き起こされる。特徴としては、1) 発熱反応であることに加えて、2) 酸素透過膜膜には電極材料やインターフェースを必要とせずシステムが単純であること、3) 空気から改質に必要な量だけの純酸素が自動的に分離されメタン側に供給されること、さらに、4) 細密な酸素透過膜膜がメタンと空気の隔壁となることが挙げられる。

3. 酸素イオン・電子混合導電性を利用した酸素透過膜の原理・設計指針と種類

酸素透過膜の酸素透過現象は、その材料の酸素イオン・電子混合導電性に起因するものであるが、その酸素透過量(酸素透過速度： jO_2 / mol \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$)の理論値はその材料の酸素イオン伝導度 σ_i (S/cm)、電子伝導度 σ_e (S/cm) 及び酸素分圧勾配を用いて次式で求められる。

$$jO_2 = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln P(O_2)}^{\ln P(O_2)''} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln P(O_2) \quad (4)$$

ここに、R, F, T, L は各々気体定数、ファラデー定数、絶対温度(K)、試料の膜厚(cm)である。既存材料及び実用に供しうると想定される jO_2 値は 10^{-6} mol \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ オーダー (μ mol \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$) である。このとき、 1μ mol \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$ は $1.34 \text{ cc[STP]}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ (標準状態で 1 分間、 1 cm^2 当り 1.3 cm^3 の酸素ガス) と換算しうる。式(4)において積分項 $\sigma_i \sigma_e / (\sigma_i + \sigma_e)$ は低い方の σ により近似されるので、 jO_2 を向上するためには、イオン伝導度 σ_i と電子伝導度 σ_e の内、低い伝導特性を向上させる必要がある。この混合導電性を実現する材料としては、その材料が単相として混合導電性を示す物質(例えペロブスカイト型酸化物)、及びイオン導電体と電子導電体の複合体がある。いずれの種類の酸素透過膜においても、メタン改質に適用するためには、1) 高い酸素イオン・電子混合導電性を有すること、2) 片側が空気(酸化雰囲気；酸素分圧：0.21 atm)、片側がメタン+合成ガス(還元雰囲気；酸素分圧： 10^{-18} ~ 10^{-20} atm) の大きな酸素分圧勾配下かつ 800 ~ 1000°C の高温において、相分解や機械的な破壊を生じないことが求められる。

4. 希土類添加セリウム酸化物ースピネル型電子導電性酸化物複合体

混合導電性に起因する酸素透過膜の開発はこれまで単相型ペロブスカイト構造酸化物を中心に研究が展開されてきたが⁽¹⁻¹⁰⁾、我々は同時に複合体型酸素透過膜に着目している⁽¹¹⁻¹⁴⁾。複合体型の酸素透過膜において高い酸素透過速度を得るために、1) 異相界面に酸素イオン・電子の移動を妨げる絶縁相を形成しない組み合わせ、2) 可能な限り酸素イオン導電体の体積分率を増加、3) 焼結体の微細結晶粒化(TPB 領域の増加)が必要となる。種々の系を探索した結果、これらの条件を満たしうる組み合わせとして、希土類添加セリウムスピネル型電子導電性酸化物複合体が高い化学的安定性とペロブスカイト型化合物に匹敵する酸素透過速度を両立することを見出した^(13, 14)。

図2には Pechini 法により合成された $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - 17 vol% CoFe_2O_4 (GDC-CFO) の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。700°Cで作製された粉末の TEM 観察では数 10 nm の結晶粒径を有する GDC と CoFe_2O_4 が観察されたが、この緻密化が十分に進行した 1300°C 焼成

試料においても、 $0.5 \mu\text{m}$ 程度の微細な結晶粒径を維持していることが確認された(図 2(a))。さらに、この試料には、粒界部分に GDC と CoFe_2O_4 相が数 10 nm オーダーで微細に混合された組織が観察された(図 2(b), (d))。通常、セリウム酸化物の緻密焼結体を得るためにには 1500°C 以上の高温焼成が必要とされているが、本研究では、Pechini 法により微細粉末を作製したこと、および、セリウム酸化物に比較して融点の低いスピネル型酸化物が焼結助剤の機能を果たし、比較的低温において粒成長を抑制しつつ緻密化を実現できたものと推察される。

酸素透過・メタン改質特性は GDC - 15 vol% MnFe_2O_4 (GDC-15MFO)において実施された。この GDC-15MFO 複合体は 1000°C において、ペロブスカイト型酸化物に匹敵する $7 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の高い透過速度を示し、 800°C においても $2 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と良好な特性を示した。酸素透過速度は添加希土類種、改質触媒組成、接触時間を最適化することによりさらに向上し、現在、 1000°C において最大 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ に達することが判明している。また、この $10 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の透過速度からは、1kW の固体高分子型燃料電池が必要とする水素を約 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ のセラミックス膜 10 枚程度で供給できると推算された。

そこで、開発された複合体型酸素透過膜の水素製造装置への適用を目的としてドクターブレード法による膜の試作を行った。複合体型酸素透過膜の粉体($15\text{vol\%MnFe}_2\text{O}_4$)、分散剤(テルピネオール)、可塑剤(デブチルフタレート・ポリエチレングリコール)、バインダー(ポリビニルブチラール)量を最適化、混合したスラリーをドクターブレードを用いて PET フィルム状に成型した。図 3 には焼成後の酸素透過膜($5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 、 $150 \mu\text{m}$ 厚)を示す。この膜は、焼成プロセスの最適化により緻密化が十分に進行し、機械的リーキがゼロであると同時に、クラックや反り等の欠陥のない状態で得られた⁽¹⁵⁾。

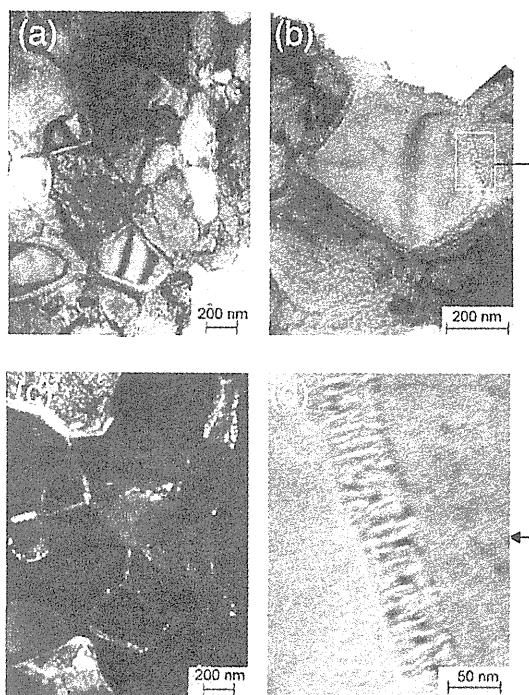


図 2: GDC-17vol%CFO(コバルトスピネル)複合体の透過電子顕微鏡像

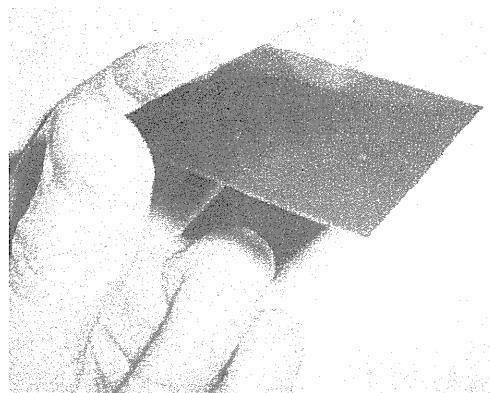


図 3: ドクターブレード法により作製されたセリア基複合体型酸素透過膜

5. まとめ

家庭用燃料電池の天然ガス改質装置としては、水蒸気改質法がほぼ完成された技術として認知されている。しかし、起動性、コンパクト化の観点からは、酸素透過膜を利用した部分酸化法も新しい技術として注目される。本発表では酸素透過膜の作動原理、設計指針、開発例としてセリア基複合体型酸素透過膜を紹介した。本複合体はメタンの部分酸化に供する高い酸素透過速度を有すること、及び、ドクターブレード法によって改質膜の試作が可能であることを示した。今後は、この複合体型酸素透過膜の大面積化・デバイス化を進めるとともに、さらなる酸素透過速度の向上や部分酸化機構について研究を進めていく予定である。

参考文献

- (1) Y. Teraoka, H. M. Zhang, S. Furukawa, and N. Yamazoe: Chem. Lett., (1985) 1743.
- (2) U. Balachandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poeppel, R.L. Mieville, P.S. Maiya, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski, C.A. Udovich, and A.C. Bose: Am. Ceram. Soc. Bull., 74 (1995) 71.
- (3) U. Balachandran, J.T. Dusek, P.S. Maiya, B. Ma, R.L. Mieville, M. S. Kleefisch, and C. A. Udovich: Catal. Today, 36 (1997) 265.
- (4) R. Bredesen and T. Norby: Solid State Ionics, 129 (2000) 285.
- (5) T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, Y. Takita: Solid State Ionics, 135 (2000) 631.
- (6) Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong: J. Membr. Sci., 172 (2000) 177.
- (7) Z. Shao, H. Dong, G. Xiong, Y. Cong, W. Yang: J. Membr. Sci., 183 (2001) 181.
- (8) Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa and M. Okada: Journal of the Ceramic Society of Japan, 112 (2004) S724.
- (9) H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, and M. Okada: Proc. of 9th Asian Conference on Solid State Ionics, (2004) pp. 237.
- (10)Y. Aizumi, H. Takamura, A. Kamegawa, and M. Okada: Mat. Res. Soc. Proc., 756 (2003) pp. EE10.7.1.
- (11)U. Nigge, H.-D. Wiemhofer, E.W.J. Romer, H.J.M. Bouwmeester, T.R. Schulte: Solid State Ionics 146(2002) 163.
- (12)V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques: J. Eur. Ceram. Soc. 21(2001) 1763.
- (13)H. Takamura, M. Kawai, K. Okumura, . Enomoto, A. Kamegawa, M. Okada, in Solid State Ionics: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 756 (2003), ed. by P. Knauth, J.-M. Tarascon, E. Traversa, H.L. Tuller (Materials Research Society, Warrendale, 2003), p. EE8.11.1.
- (14)H. Takamura, K. Okumura, Y. Koshino, A. Kamegawa and M. Okada, Journal of Electroceramics, 13 (2004) 613.
- (15)H. Takamura, T. Kobayashi, A. Kamegawa, and M. Okada, Proc. of the 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, (2004) pp. 2473-1-5.



2. 3. 2 メタノール燃料用高導電性イオン交換膜の開発

日本原子力研究所高崎研究所
有機機能材料研究グループ
八巻 徹也

1. はじめに

固体高分子型燃料電池に使用されている代表的なイオン交換膜は、デュポン社製のナフィオンである。ナフィオンは、疎水性のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）骨格と、その先に親水性のスルホン酸基が固定された側鎖から構成される。このようなパーカーフルオロスルホン酸膜は高分子主鎖に架橋構造を持たないため、プロトン伝導を担うイオン交換基の量を増加させると水やアルコールによって膨潤し、膜特性の低下を起こしやすいことが知られている。また、製造プロセスの複雑さから、コストは5~10万円/m²と依然として高く、低コスト化も膜開発の課題の一つである。

一般に、PTFE は、紫外線、あるいは γ 線、電子線などの放射線を照射した際に主鎖切断を起こして分解する高分子と言われてきた。ところが、1990 年代の初め、日本と中国の研究グループによって、PTFE を特殊な環境下で放射線照射すると分解より架橋が優先的に進行することが見出されている¹⁾。最近、我々は、この放射線架橋 PTFE 膜に放射線グラフト重合を応用することによってイオン交換膜を作製する技術を開発した²⁾。本技術により、架橋 PTFE 膜にスチレンをグラフトした後、グラフト鎖をスルホン化したところ、ナフィオンを超えるイオン交換能に加えて高いプロトン伝導性とメタノールバリア一性を付与することができたので、ここではその結果を報告する。

2. PTFE の架橋

PTFE は典型的な放射線分解型高分子であるが、特定の条件下で放射線を照射することにより架橋構造を付与することができる。すなわち、放射線に特有な酸化分解を抑制するためにアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、結晶融点（327°C）以上の温度に加熱した状態で照射することが不可欠である。既報¹⁾では、架橋が起こっている根拠として、 γ 線を PTFE 膜に照射したときの温度と引張り強度の関係が示された。室温から 330°C、および 350°C 以上における照射では、PTFE 主鎖に切断が起こったことにより引張り強度が著しく減少する一方、架橋反応はこれら二つの温度領域の狭間、すなわち 340°C 近傍でのみ進行し、そのときには照射によって強度の増大が見られた。

架橋構造の存在は、白色の PTFE 膜が透明になるという外観変化からも確認することができる。この変化に関しては、示差走査熱量計による結晶化熱量の測定で詳細に調べられ、架橋の進行に伴い PTFE の結晶サイズが小さくなつたことが原因と考えられている。架橋により顕著となるその他の特性として、PTFE の最大の欠点であった耐放射線性が向上すること、再照射における捕捉ラジカルが増大することが報告されている³⁾。

3. 放射線グラフト反応による導電性基の付与

我々によるグラフト反応では、架橋 PTFE の幹にスルホン酸基を修飾できる高分子の枝（グラフト鎖）を接ぎ木する。このようなグラフト鎖は、基材の結晶内部よりも非晶領域へ優先的に導入されることが、結晶性の異なる高密度および低密度ポリエチレン膜を用いた研究で明らかにされ、現在ではよく知られる事実である。

実は、あらかじめ架橋構造を付与した PTFE 膜が、従来のナフィオンの欠点を克服できる可能性を秘めている理由がここにある。すなわち、架橋 PTFE 膜には、①グラフト反応に必要な放射線の再照射で分解し難く（耐放射線性）、②照射によって生成するラジカルが膜の内部にまで均一分散し、かつ広い温度範囲において安定であり、③結晶サイズの減少によりグラフト反応の場が著しく増大する、などの特徴がある。ここで重要なことは、PTFE の架橋とグラフト反応からなる我々の開発した技術が、放射線（ γ 線、電子線）照射でのみ実現可能であることである。つまり、放射線の特異性を最大限に活用することによって、他の方法では極めて作製困難な高分子材料ができたことを強調したいのである。

イオン交換膜は、図 1 に示すように、架橋 PTFE にスチレンを放射線グラフトし、さらにグラフト膜をスルホン化することにより作製される。以下に、具体的な作製法の一例を紹介する。

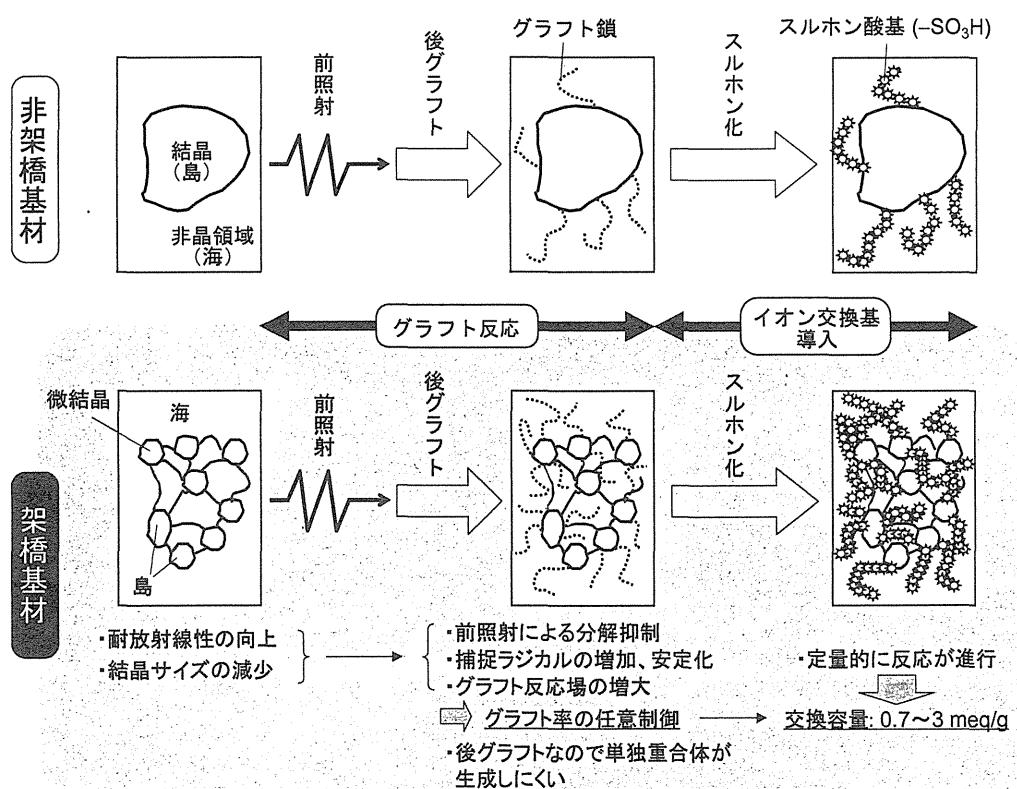


図 1：架橋フッ素系イオン交換膜の作製法とその特徴（非架橋基材との比較）

架橋 PTFE 膜は、 γ 線をアルゴンガス雰囲気、340°C の温度で、60~320 kGy 照射して得た。この架橋膜に、アルゴンガス雰囲気、室温で 15 kGy の γ 線前照射によりラジカルを生成させた後、60°C でスチレンを後グラフトした。前照射・後グラフト法の利点は、

スチレンの単独重合体の生成を抑制できることである。最後に、グラフトされたポリスチレン鎖をクロルスルホン酸でスルホン化し、イオン交換基（スルホン酸基）を基材に導入した。スルホン化反応は定量的に進行するため、グラフト率の制御により交換容量0.7~3 meq/g のイオン交換膜が容易に得られた。このイオン交換能は、ナフィオンの0.9~1.1 meq/g よりはるかに高く、しかも従来に比べて広範囲で変化させることが可能である。

4. イオン交換膜の主な特性

(1) プロトン伝導性

燃料電池用イオン交換膜の要求特性の一つであるプロトン伝導性を向上させるには、一般にイオン交換基の濃度を高める必要がある。つまり、スルホン酸基が形成するプロトン伝導経路のミクロな構造を別にすれば、高い交換容量を持ちながらも、水やメタノールに大きく膨潤することのない性質が望ましいことになる。我々のイオン交換膜では、ナフィオンにはないペーフルオロ主鎖の架橋構造により、このような開発課題に対して貢献が期待されることから、温度、相対湿度（R.H.）の制御下でプロトン伝導性を検討した。

測定は、温度30~80°C、R.H. 50~95%の条件下でACインピーダンス法により行った。得られたインピーダンスプロットの高周波数側には容量成分に起因する半円が現れ、この直径をもとに伝導度 σ を求めた。 σ は、温度とR.H.の上昇とともに高くなり、温度80°C、R.H. 95%のときに最大であった。この環境下における膜のイオン交換容量と σ との関係が図2である。交換容量に対して σ は直線的に増大し、測定したすべての膜でナフィオンより高い性能を示した。例えば、交換容量3.2 meq/g の膜では、ナフィオンの2倍以上に相当する0.27 S/cmに達した。

また、含水時におけるイオン交換膜の寸法変化を調べた結果、交換容量が高いと通常は大きく膨潤してしまうのに対し、架橋構造を保持することでそれが抑制されていることがわかった。そして、このような寸法増大を考慮して膜内におけるプロトン濃度を計算すると、ナフィオンに比べて極めて高い値であった。これが σ の高い原因であると考えられる。

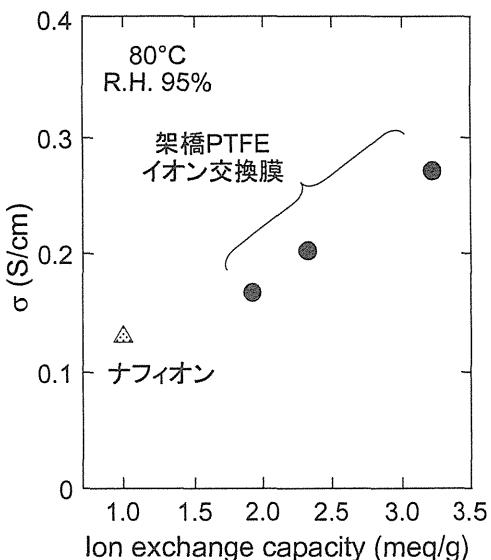


図2：イオン交換容量と σ の関係

(2) メタノールバリアー性

メタノールを燃料とする、いわゆる直接メタノール型燃料電池では、イオン交換膜にメタノールが浸透して電極の酸化や還元反応を阻害するとともに発電効率が低下するため、耐メタノール性が膜性能として要求される。そこでまず、メタノール水溶液中の寸法変化を評価したところ、ナフィオンがメタノール濃度の増大とともに大きく膨潤

したのに対し、架橋 PTFE からなるイオン交換膜は膨潤し難く安定であることが明らかになった。この成果をきっかけに、専用セルを用いたメタノールの透過試験に着手することになった。

透過試験は、ガラスセルを面積 4.9 cm^2 の膜で区切り、片側に純水、もう一方に濃度 2 あるいは 10 mol/L (それぞれ約 6, 32 重量%に相当) のメタノール水溶液を 100 mL ずつ入れて、純水側に透過してきたメタノールの濃度をガスクロマトグラフィで分析することにより行った。室温における濃度の時間変化を 3 時間までプロットすると直線になったので、その傾きから膜厚を考慮して透過係数を計算した。交換容量 1.7 meq/g の架橋 PTFE イオン交換膜に対する結果をナフィオンと比較して図 3 に示す。どちらの濃度でも透過係数はナフィオンよりも小さく、特に高濃度においてその差が拡大したことから、メタノールバリアー性が高いことが確認できた。これにより、燃料のメタノール濃度を従来の数%から上げることが可能となり、電池作動の効率が飛躍的に向上すると期待される。

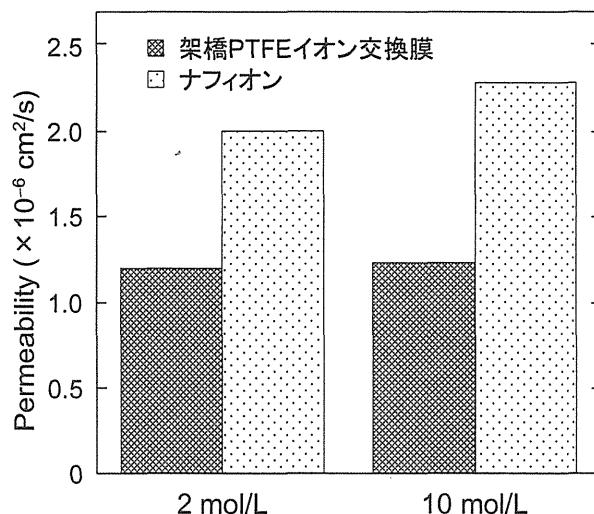


図 3：室温におけるメタノール透過係数の比較

5. おわりに

以上述べたとおり、架橋 PTFE 膜にポリスチレンスルホン酸を導入したイオン交換膜は、従来膜ナフィオンを凌駕するプロトン伝導性とメタノールバリアー性を兼ね備えている。このため、実際に燃料電池スタックに膜を組み込み、I-V 特性、耐久性などを評価している。放射線グラフト法はプロセスが簡便であるため、我々の技術はナフィオンの $1/10$ まで低コスト化が可能であると試算されている。

一方、この膜の欠点は、グラフト鎖のポリスチレンスルホン酸が、耐酸化性、耐熱性に乏しいことである。したがって今後は、この代わりとなる高耐久性グラフト鎖の導入技術の確立が必要である。このような新しい技術により、イオン交換膜の開発課題に対して大きなブレークスルーをもたらすことが次なる目標である。

参考文献

- 1) J. Sun, Y. Zhang and X. Zhong, *Radiat. Phys. Chem.*, **44**, 655 (1994).
- 2) T. Yamaki, K. Kobayashi, M. Asano, H. Kubota and M. Yoshida, *Polymer*, **45**, 6569 (2004).
- 3) 大島明博, 放射線化学, **62**, 47 (1996).

2. 3. 3 炭化水素系燃料から水素を取り出す触媒開発

静岡大学工学部物質工学科
東 直人

1. はじめに

世界における年間の水素製造量は、およそ 5,000 億 Nm³といわれ、その約 97% が化石燃料（天然ガスやナフサ）から得られている。アンモニア合成、石油精製、メタノール合成などが主な用途であり、水素生産量のおよそ 30–50% が石油精製関連施設で消費されている。産業用の水素製造は、後述する天然ガスやナフサを原料とし触媒を用いた水蒸気改質プロセスによってもっぱら行われている。この改質プロセスによる水素製造は、石油産業においては 1960 年代から行われ、反応プロセスにおける各種パラメータの調節や触媒改良は今も続けられているが、製造技術自体は成熟したものとなっている。

燃料電池供給用の水素製造に関しては、既存の技術をただ単に転用すればよいわけではなく、製造装置の小型化にともなう設計上の問題、非定常運転操作への対応、多種の原料（メタン、エタノール、ジメチルエーテル、灯油、ガソリンなど）への対応が求められている。今後の水素需要の増大にともない既存技術では対応しきれない局面を迎えようとしているため、触媒と反応システムについてのより一層の技術革新が必要となってきている。ここでは、触媒開発の観点より工業用水素製造技術、燃料電池供給用水素製造技術について簡単に説明するとともに、我々が行っている水素製造用触媒開発の事例を紹介する。

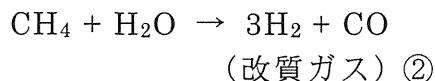
2. 水素製造反応と触媒

(1) 工業用水素製造

工業用水素の製造の基本反応は、炭化水素に改質剤（水、炭酸ガスあるいは酸素）を加え、高温、触媒存在下で水素と一酸化炭素を生成させるものである。使用する改質剤の違いにより製造法はそれぞれ水蒸気改質、炭酸ガス改質、酸化改質（部分酸化）と呼ばれている。原料として用いられる炭化水素は、水蒸気、炭酸ガス改質では触媒の耐久性の観点より天然ガスやナフサなどの軽質炭化水素、部分酸化では重質炭化水素や石炭までもが対象となっている。水素製造の約 80% は天然ガスの水蒸気改質によるものであるため、ここでは水蒸気改質による水素製造プロセスについて述べる。

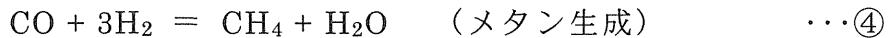
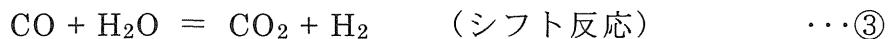
図 1 にプロセスの概略を示す。システムは、(i) 脱硫器、(ii) 改質器、(iii) CO 除去器（シフト反応と選択酸化）、そして(iv) 精製器から構成されている。脱硫器は、原料から硫黄化合物を除去する工程で、硫黄分を Ni-Mo 系、Co-Mo 系の触媒下で硫化水素に変化させた後、酸化亜鉛と反応させ硫化亜鉛として除去する。この工程を経ないと、後の改質触媒が硫黄で被毒され触媒性能が著しく損なわれてしまう。改質工程は、炭化水素より改質ガスを生成させる工程で、こ

この反応はメタンを原料とする場合、一般に下記のように表される



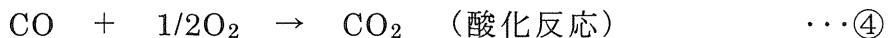
反応は非常に大きな吸熱反応であるため、伝熱が反応速度を支配することになる。従つて、反応器は管径が小さい管をいくつか使用した多管式で行われる。また、改質ガスには

下記の平衡反応が存在するため、二酸化炭素やメタンが含まれ、それらは反応圧、温度に依存した組成となる。



改質工程で用いられる触媒は、VII族系金属、特に経済性の観点より Ni 系触媒が主である。ここでは、触媒上への炭素質の析出、シンタリングによる触媒の劣化が問題となっている。特に炭素質の析出は触媒の失活の原因となるだけでなく、触媒の粉化あるいは炭素質そのものの飛散により反応管の閉塞を引き起こし、反応管寿命を短くする原因となる。反応条件（圧力、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 比など）の調整の他、炭素質が析出し難い触媒への改良研究がいまなお続けられている。

CO 除去工程は、シフト反応③と選択酸化反応④を行うことにより改質工程で副生した CO を取り除くものである。



シフト反応用触媒は、高温用では Fe-Cr 系触媒、低温用では Cu-Zn 系触媒が用いられている。また、選択酸化では、触媒として Pt や Ru が使用されている。

(2) 燃料電池供給用水素製造

高分子電解質形燃料電池 (PEFC) 以外の燃料電池では、装置の小型化に対する検討課題はあるものの水素供給の面からは工業用水素製造技術が転用できる。PEFC は、移動用に適しているため自動車への搭載に適している。水素供給に関しては水素燃料を高圧ボンベの形で搭載する段階にはいたっていないため、走行中に炭化水素系燃料から水素を発生させ供給することになる。供給される水素は高純度のものでなくても良いが、CO 濃度に関しては燃料電池本体の白金電極の被毒を防止するため 10ppm 以下しなければならない。

水素供給用原料として検討されているものは、メタノール、DME、合成ガソリン、メタンの 4 種であるが、この中でメタンは一般家庭やオフィス用の定置式燃料電池への水素供給原料向けである。メタノールは、自動車搭載用の燃料電池への水素供給原料として活発に研究されているが、モバイル機器等の限られたスペースに搭載する燃料電池用として注目を集めている。DME に関しては研究例が非常にすくない。合成ガソリンは、米国、日本での供給インフラの関

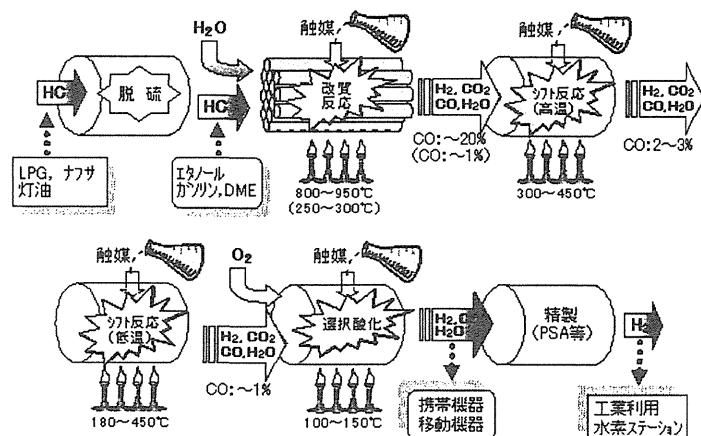
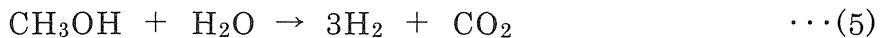


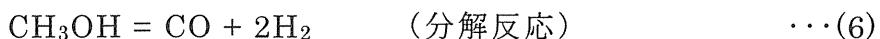
図1 水蒸気改質反応による水素製造プロセスの概略

係上、今後、自動車用燃料電池への水素供給原料としてとらえられてゆくものと考えられが、合成ガソリンの組成についての情報が少ないため、メーカー等の一部の研究機関のみでの研究例にとどまっている。

メタノールを原料とした水素製造システムは、原料に硫黄分が含まれないため脱硫工程は必要なく、また、改質工程で副生する CO 濃度は約 1%とするため CO 除去工程中、シフト反応は行わなくても良い（図 1）。改質工程は、反応温度 250~300°C で行われ、ここでの化学反応は下記の通りである。



改質ガスは下記の平衡反応が存在し、CO が必ず含まれてくる。



改質触媒は、Cu-Zn 系が優れた特性を示すが、水素生成量の向上と CO 濃度の低減化のためさらなる触媒活性の向上が求められている。また、車載を念頭に入れた触媒の長寿命化(少なくとも 10 年以上)が最重要検討課題となっている。選択酸化(4)は、車載反応器の場合、150°C 位の反応温度で行い、ここでは Pt 系触媒が優れた特性を示す。

3. 水素製造用触媒開発

我々の研究室では数年前よりメタノール及びメタン水蒸気改質反応用触媒、選択酸化用触媒の研究に取り組んでいる。ここでは、我々の経験を基に評価装置と成分分析に関する知見、若干の研究事例について紹介する。

触媒開発研究は、触媒調製（主に含浸法による担持金属触媒）と反応試験の一連の操作を繰り返し有効な活性成分、調製法を探索するものである。図 2 に水素製造用触媒の反応評価装置の概略を示す。装置は(i)前処理用ガス供給部、(ii)反応原料供給部、(iii)反応部、そして(iv)分析部で構成され、お互いに SUS316 管 (1/16, 1/8, 1/4 インチ管) で接続されている。なお、接続管は、凝縮しやすい成分の管壁への凝縮を防ぐため、常時加熱 (200 °C) されている。

前処理用ガス供給部は、反応管に充填した触媒の前処理（酸化、還元）を行うためのガス供給設備で、

各種のマスフローコントローラで構成されている。原料供給部は、ダブルプランジャータイプの液相ポンプ、脱気装置と気化・混合器

(200°C) から構成され、液体原料であるメタノールと水を気化、混合させ、脈動なく定常的に後段の反応部へ供給している。反応部は、電気炉と反応管から構成さ

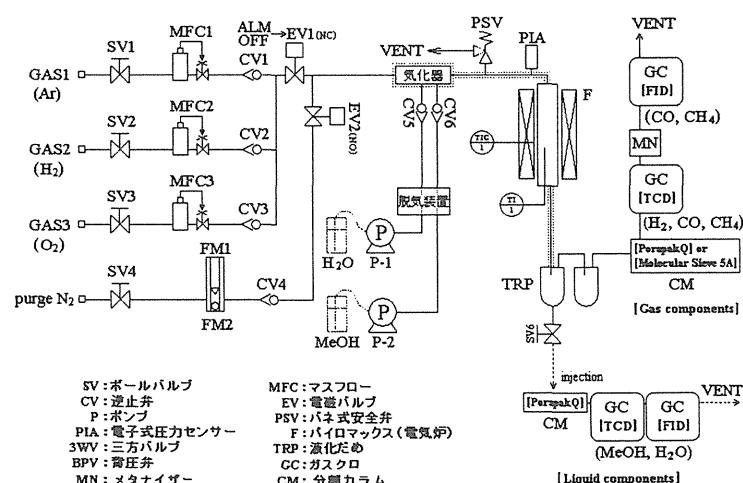


図 2 燃料電池用水素製造触媒の反応評価装置例

れ、反応管は耐久性に優れた SUS 管 (5/8 インチ管) に VCR コネクタを取り付けた構造としている。

分析部は、未反応成分（メタノール、水）と反応生成物（水素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンなど）を定量するため TCD および FID 検知器を備えたガスクロ 2 台で構成されている。反応管出口から排出された成分を全てガスクロに導入して測定するとガスクロ中のサンプラー管の部分でコンダクタンスの急激な減少による未反応成分の凝縮がしばしば起きる。その結果、測定データが非常にばらつき再現性の良い測定結果は得られない。そこで、我々は反応管出口から排出された成分を一端コールドトラップ (-5 °C) 中に導入し、未反応凝縮相成分と気相成分を分離した後、気相成分はそのままガスクロに導入し、凝縮相成分はコールドトラップ中に捕捉された液体を一定時間間隔で取り出しガスクロで測定する手法を取っている。また、反応で副生する一酸化炭素は微量であるため、これを定量的に測定することは通常のガスクロでは難しい。ここでは、メタナイザー（ニッケル触媒充填）を導入し、生成した一酸化炭素を外部からの水素と反応させメタンに転換（反応④に相当）し、このメタンを検出することにより一酸化炭素の微量測定を行っている。以上の操作により、反応物分析を再現性良く定量的に行っている。

触媒化学における一般的な反応活性種の探索手法は、既存の触媒に第二、第三成分を加える、既存の活性成分に類似した元素に代えてみるなどして活性、耐久性に優れた触媒を見出す手法が取られている。しかし、実用触媒に関する詳細な情報は明らかにされないので常である。そこで、我々の研究室では活性種ではなく、それを担持する土台となる担体の改良に絞った研究を行っている。我々は、一般的な担体として使われる酸化物よりも優れた耐熱性、機械的強度を持った炭化物や窒化物を触媒担体として用いた研究を行っている。図 3 に、含浸法で調製した銅/炭化ケイ素 (Cu/SiC) 触媒を用いた場合のメタノール水蒸気改質反応特性の測定結果を示す。ここでは、Cu/SiC 触媒は空气中で焼成を行うことで、表面に生成するシリカ層が活性種を金属状態で安定化させ、活性ならびに触媒の耐久性が向上することを明らかにした。なお、詳細は発表の場で紹介する。

4. まとめ

クリーンであるはずの水素燃料を作るために膨大な二酸化炭素が排出されている。今回の発表内容が、原子力エネルギーを活用した水素製造技術、触媒分野への放射線エネルギーの利用につながる研究開発に役立てられれば幸いである。

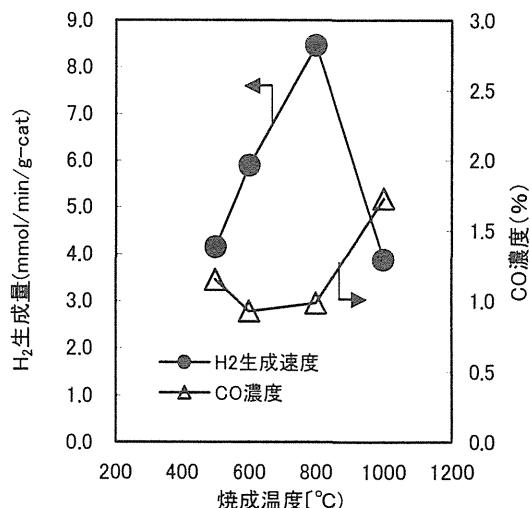


図3 異なる温度で焼成した20%Cu/SiC触媒上におけるH₂生成量およびCO濃度(反応温度:350°C)

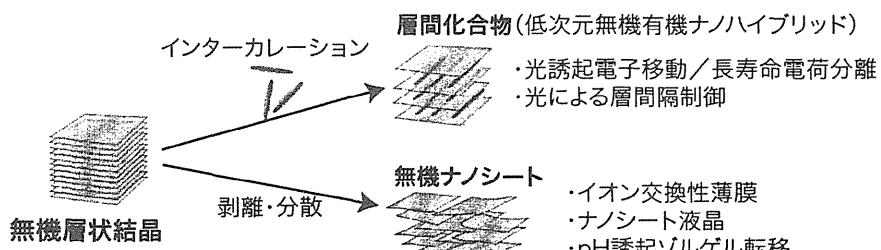


2. 3. 4 無機機能層状結晶とナノシート

日本原子力研究所先端基礎研究センター
ソフトマター中性子散乱研究グループ
宮元 展義

I. イントロダクション

無機層状結晶は数nmの薄い無機層が無数に積層した特異な構造(Scheme 1左)を有する物質群であり、Table 1に示すように多くの種類が知られている¹。天然の鉱物である雲母やベントナイトなどは、古くから絶縁材料、増粘材、放射性物質の緩衝剤など様々な用途に用いられている。また層状ニオブ酸塩などの半導体性を有する層状物質は、水を水素と酸素に完全分解する光触媒として作用することが知られている²。



Scheme 1. 無機層状結晶の機能化

Table 1. Typical layered materials for intercalation.

layer charge	Class	example
negative	2:1 clay mineral	montmorillonite, vermiculite, etc.
	transition metal oxides	K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , Na ₂ Ti ₃ O ₇ , etc.
	polysilicates	kanemite, octosilicate, magadiite, kenyite
	metal phosphates and phosphonates	α -Zr(HPO ₄) ₂ •2H ₂ O, γ -Zr(PO ₄)(H ₂ PO ₄)•2H ₂ O, etc.
positive	double hydroxides	hydrotalcite etc.
neutral	1:1 clay mineral	kaolinite
	metal oxide	MnO ₂ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , etc.
	Graphite	graphite, graphite oxide
	metal chalcogenides	MoS ₂ , WS ₂ , MoS ₂ , CdPS ₃ , MnPS ₃ , etc.
	metal halides and oxyhalides	FeOCl, (RNH ₃) ₂ PbI ₄ , etc.

さて、このような層状結晶の中には、層間に異種の分子・高分子・イオン等を挟み込むインターパーレーション反応 (Scheme 1上) を行うものがある。このようにして得られる複合体を層間化合物と呼んでいる。層間に機能性分子を取り込んだ場合、2次元のナノ空間に分子が閉じ込められることによる、分子の特異な配向・組織化、機能発現が期待され

る^{1,3}。一方、層間に溶媒分子を取り込み無限に膨潤させることによって、層状結晶の構成要素である「無機ナノシート」がバラバラに分散した状態を得ることができる (Scheme 1 下)。ナノシートは、原子数個分 (数ナノメートル) の薄さであるが、横方向のサイズは最大数 100 μm に達する極めて特異な形状の 2 次元高分子と見なすことができ、薄膜材料や多孔材料を構築するためのナノ部品として近年注目されている。

本発表では、無機層状結晶の (1) インターカレーションと (2) 剥離・分散によるナノシート形成をナノ機能材料構築に応用した例を、筆者のこれまでの研究を中心に概説させていただく。

II. 無機層状結晶とインターカレーション

インターカレーション反応は、通常、粉末状の層状物質をゲスト分子等の溶液中に分散して適当な時間攪拌することで行われる。しかしこのようにして得られる粉末状の層間化合物では層状物質特有の異方的な物性がマクロには発現されず、また層間での分子の状態を同定する方法も限られる。そこで、より高度な組織体を得るために試みとして、数ミリメートル大の単結晶に 3 種類のシアニン色素会合体を吸着させる検討を行った⁴。層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ を単結晶を合成し、これ

偏光可視吸収スペクトルから、吸着したシアニン色素会合体の双極子モーメントがホスト結晶の結晶軸にそって一軸的に配向していること、配向の度合い・方向が色素によって異なることがわかった。 $K_4Nb_6O_{17}$ 表面では、イオン交換サイトが一定の周期で配列し、その配列周期は結晶軸によって異なっている。このような異方的な層表面と色素イオンとの静電的相互作用が色素配向に寄与しているものと考えられた。この検討は、層間化合物一般において面内方向での分子種の配向制御が可能であることを初めて明らかにしたものである。また本手法は色素のみならず様々な機能分子に応用することが可能であり、マクロスコピックレベルの異方性をもつハイブリッド材料を構築するための新手法として期待される。

それでは、このようにして合成される材料はどのような機能を発現するのか？これまでに小川らのグループでは光機能の発現に注目し、光照射に応答して体積を可逆変化させる固体材料⁵、2 次非線形光学効果を発現する材料⁶、光をトリガーとして溶液中の有害物質を吸脱着する材料⁷、などを報告している。筆者らは、層状チタン酸塩 $Cs_xTi_{2-x/4}O_{x/4}$ および $Na_2Ti_3O_7$ 層間へのシアニン色素をインターカレーションしたナノ複合体において、可視光誘起電子移動反応が進行し非常に長寿命のラジカルが生成することを明らかにした。⁸ シアニン色素は両ホストの

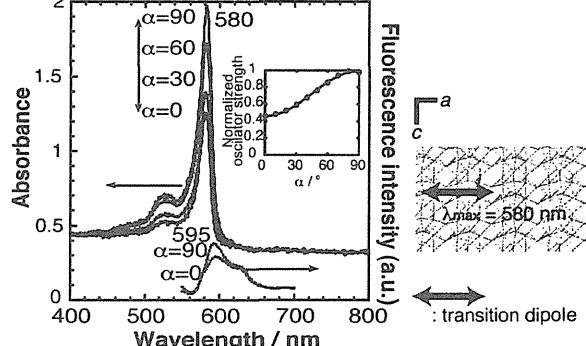


Figure 1. Polarized absorption (solid lines) and fluorescence (dotted lines) spectra of dye-1 adsorbed on $K_4Nb_6O_{17}$. The inset represents normalized variation of oscillator strength at α . The solid line is the theoretical curve. Orientation of the transition dipole of the dye on $K_4Nb_6O_{17}$ is shown beside the spectra.

層間で光増感能に優れるJ会合体と呼ばれる超分子会合体を形成し、用いる色素・ホストによりその微構造が制御できることが、可視吸収スペクトルより示された。またESRスペクトルおよび蛍光スペクトル測定から、光励起された層間の色素会合体から半導体性の層状チタン酸塩への電子移動反応を確認している。光照射停止後のESRシグナルの減衰曲線(Figure 2)から、光誘起電子移動で生成した電荷分離状態が、最長で246分の長寿命を有していることがわかった。安定な可視光誘起電荷分離状態の実現は光エネルギー貯蔵・変換システムへの応用で重要なステップである。

III.無機層状結晶とナノシート

ナノシートの応用例の1つとして、層状チタン酸塩 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の剥離・再構築による自己保持性透明配向薄膜の作製と、得られた薄膜へのシアニン色素のインターラーニングを検討した⁹。薄膜は、形態を保ったまま色素をインターラートし、Figure 3に示すような薄膜が得られた。

この薄膜中では、色素と無機半導体層が交互に積層し、ナノメータースケールで複合化されていることがXRD測定および偏光紫外可視分光より明らかとなった。このようにナノシートを含む溶液を単純にキャスト・乾燥する方法は、非常に簡便にナノ複合多層膜を形成するのに有利である。一方、ナノシートの分散液と機能物質の溶液に、基板を交互に浸漬するlayer-by-layer法は、工程は複雑になるものの、より精密に制御されたヘテロ膜を形成するために有用であることが示されている^{10,11}。

最後に、ナノシートが分散したゾルがそのまま、材料となる例を示す。層状ニオブ酸塩 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ を剥離・分散して得られたナノシートを含むゾルをクロスニコル下で観察したところ明瞭な光学テクスチャが観察され(Figure 4)、ゾルがリオトロピック液晶性を有することがわかった¹²。液晶は重力・剪断応力・界面張力によりマクロ配向した。さらに粒径・濃度のナノシートゾルの液晶性を比較検討した結果、ナノシートの粒径が大きいほど、また濃度が高いほど、液晶相の形成が容易であることを見いだした。この結果は、排除体積効果に基いた理論的予測を種々の粒径の無機層状物質で系統的に実証した初めての例である。さらには、この液晶ゾルにプローブ色素を添加すると色素がナノシート上に固

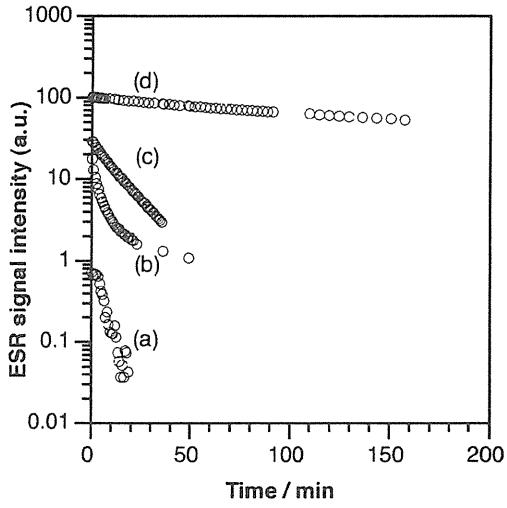


Figure 2. Decay curves of the ESR signal intensities of (a) dye-1/ Ti_3O_7 , (b) dye-2/ Ti_3O_7 , (c) dye-1/ $\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$, and (d) dye-2/ $\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$.

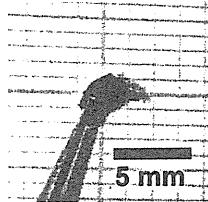


Figure 3. The photographs of propylammonium/ Ti_3O_7 film intercalated with PIC.

定され、液晶のマクロ配向を反映した色素配向が誘起されることがわかった。このように、本系は全く新しいタイプのやわらかいナノ媒体としても期待される。

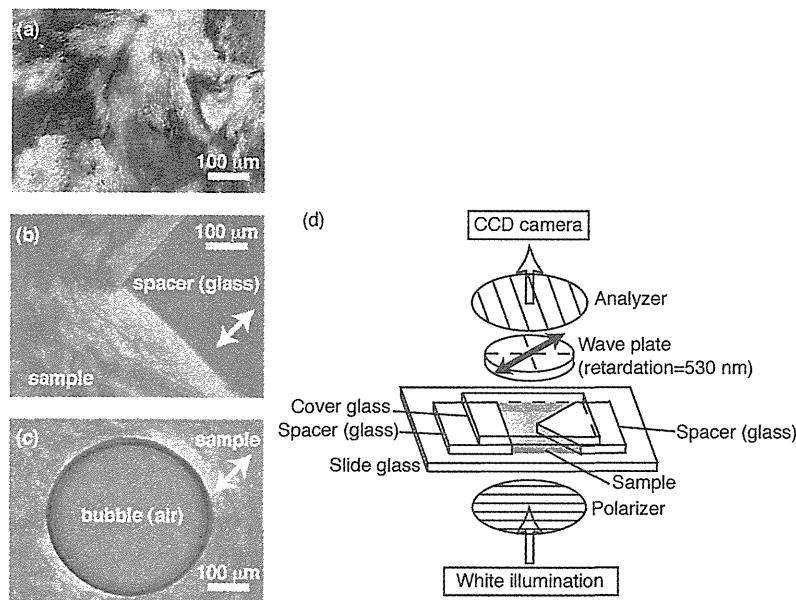


Figure 4. Microscopic images of the sols containing $9.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ of $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^4$ placed in a cell with the thickness of (a) 1 mm and (b)(c) 0.2 mm. The images were observed between crossed polarizers whose directions are indicated by double arrows. A wave plate (optical retardation=530 nm) was used for the observations (b) and (c) with the “slow-vibrational direction” of the plate as indicated by bold arrows; schematic illustration used for the observations (b and c) is shown in (d).

V. 参考文献

- (1) *Handbook of Layered Materials*; Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K., Eds.; Marcel Dekker, Inc., 2004; Whittingham, M. S.; Jacobson, A. J. *Intercalation Chemistry*; Academic Press: New York, 1982.
- (2) Domen, K.; Kudo, A.; Shiozaki, A.; Tanaka, A.; Maruya, K.; Onishi, T. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 356-357.
- (3) Ogawa, M.; Kuroda, K. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399-438.
- (4) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6949-6950.
- (5) Ogawa, M.; Ishii, T.; Miyamoto, N.; Kuroda, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1107-1109.
- (6) Ogawa, M.; Takahashi, M.; Kuroda, K. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 715-717.
- (7) Okada, T.; Watanabe, Y.; Makoto, O. *Chem. Commun.* **2004**, 320-321.
- (8) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4268-4274.
- (9) Miyamoto, N.; Kuroda, K.; Ogawa, M. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 165-170.
- (10) Kleinfeld, E. R.; Ferguson, G. S. *Science* **1994**, *265*, 370-373.
- (11) Keller, S. W.; Kim, H.-N.; Mallouk, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8817-8818.
- (12) Miyamoto, N.; Yamamoto, H.; Kaito, R.; Kuroda, K. *Chem. Commun.* **2002**, 2378-2379; Miyamoto, N.; Nakato, T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1267-1270; Miyamoto, N.; Nakato, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 6152-6159.

2. 3. 5 熱電式水素センサの開発

独立行政法人産業技術総合研究所
先進製造プロセス研究部門
村山 宣光、申 ウソク

1. はじめに

水素は現在使われている化石燃料（石油など）に代わり、新時代のエネルギーとして注目されている。水素は水を分解して作るため、資源が枯渇する心配がなく、また水素を燃焼させても環境汚染物質を出さないクリーンなエネルギーである。今後、燃料電池自動車や家庭用小型電源として大きな期待が寄せられているが、水素は爆発しやすいという欠点があるため、水素ガスの漏れを検知するセンサの開発が急がれている。例えば、水素供給スタンド等の水素ガス漏れ検知技術として、数 100 ppm から 4 %（水素ガスの爆発下限界濃度）まで精度良く計測できる水素センサが必要とされている。熱電式水素センサは、この要求に応えうるセンサである。

2. 従来の水素センサの問題点

各種水素センサの性能比較を表 1 に示す。従来の主な水素センサは、半導体式と接触燃焼式である。前者は、酸化物半導体の抵抗変化を利用しており、2000 ppm 以下の低濃度の測定が可能であるが、%レベルの水素ガスではセンサ出力が飽和してしまう。接触燃焼式は、触媒発熱反応による白金線の抵抗変化を利用しており、%レベルの測定が可能であるが、2000 ppm 以下の低濃度域の測定が正確に行えない。2 方式共に、抵抗変化をセンサ信号としているため、素子の電気抵抗の経時変化により零レベルが変動する、ドリフトという共通の欠点があり、動作原理的に低濃度レベルの精度及び信頼度が低い。

Table I. 各種水素センサの性能比較表（! : JISに紹介されているセンサ、* : 不明あるいは研究開発中）

タイプ	作動原理	検出濃度 (誤差)	特徴	問題点
接触燃焼式!	触媒発熱からの発熱体の抵抗変化	0~100 % (0.2%)	周囲の温度や湿度の影響をほとんど受けず、警報精度が高い。	選択性が悪い。出力の直線性が悪い。
半導体式!	セラミックスの抵抗変化	0~2000 ppm (100 ppm)	表面処理でガス選択性を付与可能。	高濃度で飽和し、計測できない。
気体熱伝導式!	気体種による熱伝導率の違い	0~100% (1%)	基本的にすべてのガスに対して検知可能。	誤差が大きく、零点調整等に注意が必要。
PET型センサ	表面吸着による電荷変化をゲート電圧変化	約0~0.1 % (10 ppm) *	集積化が容易。	温度制御・製造プロセスに注意が必要。高濃度水素曝露気で寿命が短い（Pd触媒膜）。
光ファイバ式	光ファイバの表面の検知材料の屈折率の変化	*	ロケット発射台に応用	システムが複雑
焦電効果	Pd金属が水素を吸う反応の発熱、吸熱を焦電効果で信号変換	40 ppm ~ *	交流モードで高感度測定が可能。（直流モードでは1 %が検出下限）	デバイス製造が複雑。高濃度水素暴露でドリフト発生（Pd触媒膜）。
Pd合金抵抗体式	合金の抵抗変化（チップ型）	0~100 % (1500 ppm)	高い選択性。広い計測範囲。	数%高濃度水素で繰り返し使用すると劣化する（Pd金属）。
熱電変換式	触媒発熱による温度差を熱電変換し電圧信号	約0~100 % (250 ppm) *	ドリフトが少ない。高い選択性・広い計測範囲。	触媒の耐久性は接触燃焼式と同等。応答速度が比較的遅い。

3. 热電式水素センサの動作原理とマイクロ素子化の必要性

热電式水素センサは触媒反応と热電変換機能を組み合わせて機能する。素子は、热電変換膜とその表面の一部の上に形成された白金触媒膜で構成される(図1)。水素ガスと白金触媒膜との発熱反応により発生する局部的な温度差を热電変換膜で电压信号に変換する。約100℃以下では水素ガスだけが触媒反応を起こすため、水素ガスに対する優れた選択性が実現される。また、素子自ら発生する电压を信号とするため、周囲温度の変動の影響を受けにくく、計測可能な濃度範囲が広く、ドリフトが無いという特徴を持っている。このセンサの热電材料は、発電応用の場合と同様の性能が求められる。すなわち、①低抵抗であるほどノイズが低減する。②ゼーベック係数が大きいほど出力が高くなる。③热伝導率が低いほど局部的な温度勾配が大きくなる。

センサ素子の応答性は、素子の热容量が小さいほど向上する。したがって、高速応答の素子開発には、素子のマイクロ化は極めて有効な手段である。また、素子のマイクロ化は、消費電力の低減にも大きな効果がある。

4. マイクロ热電式水素センサの作製

シリコン基板上へのマイクロ素子の形成のためには、热電材料の薄膜化技術と微細な電極構造及び絶縁膜構造が必要となる。ここでは、热電材料としてSiGeを用いた。シリコン基板上に作製する多層薄膜構造は、Pt/SiO₂/Si_{0.8}Ge_{0.2}/SiO₂/Siとした。その断面図を図2に示す。热電薄膜を蒸着する前に、もれ电流を防ぐための热酸化膜を基板上に成長させた。热酸化膜は電気炉で比較的簡単に作製できた。SiGe热電薄膜はスパッタ法を用いて作製した。上部絶縁膜は、TEOSを原料とするプラズマCVDプロセスで作製した。さらに、電極用のウインドウ開けは、フォトリソグラフィーとRIEプロセスで行った。

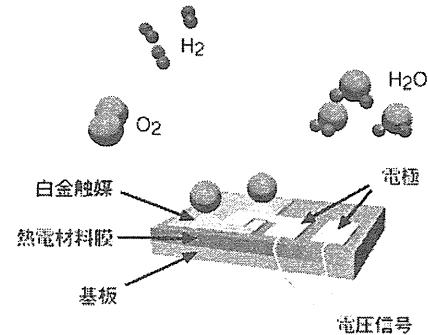
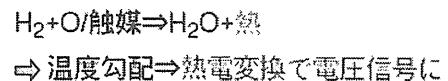


図1. 热電式水素センサの動作原理

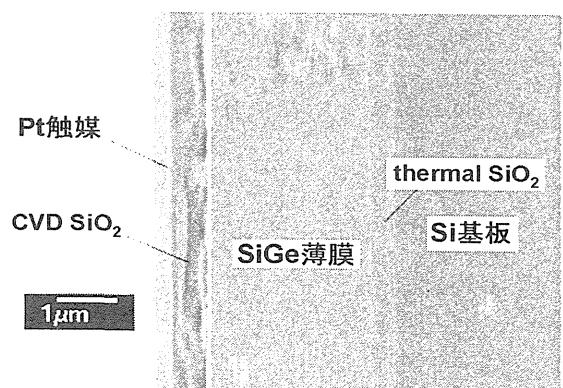


図2. 多層薄膜構造 Pt/SiO₂/Si_{0.8}Ge_{0.2}/SiO₂/Si 热電式水素センサの断面

マイクロ素子の形状と作製手順を図3に示す。センサ素子の高応答性と低消費電力化を図るために、触媒部のみをマイクロヒータで加熱温度制御する構造にした。シリコン基板上

に薄膜プロセスを用いて熱電素子、配線、触媒等すべての素子を作製し、下の基板を異方性エッティング技術で選択的に取り除くことで、1) 有効な素子熱容量の最小化、2) 熱拡散を効率的に防止する構造が作製できるようにデザインした。このマイクロ素子は、プロセスの観点からも、大量生産にも適している。マイクロヒータはメンブレンの上にのみ設けることで、消費電力を減らし、ガス検知に関わる素子部を同じくメンブレン上に設けることで、感度・応答性を高めた。

一般的なマイクロガスセンサの構造と大きく異なるマイクロ熱電式水素センサの特徴としては、マイクロヒータの構造とともに熱電薄膜を同時に形成する点が挙げられる。熱遮蔽のために形成したメンブレンは1平方ミリメートル位から割れ易くなるため、大きいメンブレンを作るのは極めて難しい。この面積以内にヒーターパターン、熱電パターン及びその電極を作り込む、マイクロ熱電式水素センサを設計した。

メンブレンを作製するためには、シリコン結晶の(111)面が他の主要な(100)面や(110)面に比べて著しくエッティング速度が小さいという現象を利用した、シリコン基板の異方性エッティング技術を駆使した。まず、マイクロセンサはシリコンの異方性エッティングを用いるために、基板の選択及びエッティング止め膜の作製が重要である。凡そ $300\text{ }\mu\text{m}$ の厚みの(100)面のシリコン基板に酸化膜及び窒化膜を形成し構造にした。酸化膜は1000°Cのウェット条件で成長させた熱酸

化膜でその厚みを80nmとした。窒化膜はLPCVD法で、反応温度800°Cで厚み250nmまで成長させた。これらの条件は、最後にこれらの多層膜がメンブレンとなることを考慮し、熱応力を最小限にした条件である。熱電膜は、その後のプロセスを考慮し、厚みを $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 程度とし、その後高温熱処理プロセスを行う工程に設計した。

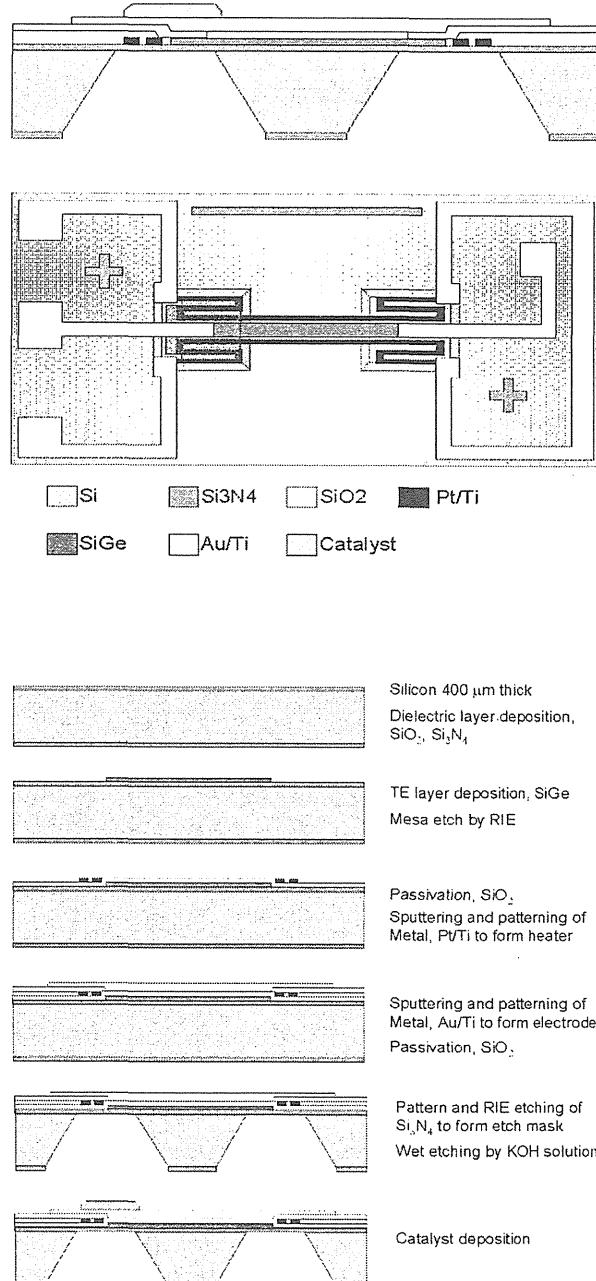


図3. 多層薄膜構造 Pt/SiO₂/Si_{0.8}Ge_{0.2}/SiO₂/Si の熱電式水素センサ素子のデザイン（基板： $10 \times 5 \times 0.3\text{ mm}^3$ ）（上）及び熱電式水素センサのプロセスフロー（下）。

SiGe 薄膜と白金のヒータとの絶縁のために、PECVD プロセスの酸化膜を入れた。また、酸化膜の一部をエッチングで取り除き、電極との接触部をつくるウインドウマスクを準備した。金属のパターンは、全てリフトオフ方法を用いることにした。水素ガスと直接化学反応を起こす触媒のプロセスは、ウェットエッチングの後の最後のプロセスにし、その表面状態がその後のプロセスによって劣化しないようなプロセスフローにした。(図 3 の下)

5. マイクロ熱電式水素センサの特性

水素 1%ガスに対する応答を図 4 に示す。室温から動作温度を上げていくと、センサ出力は高くなった。この結果は、白金触媒が熱活性の状態であることを示している。動作温度が 100 °C 以上では、センサ出力の温度依存性は少なくなった。実用的な観点からは、動作温度は 100 °C 付近が適当と考えられる。センサ出力と水素濃度との関係を図 5 に示す。100 ppm から 3 %の範囲で、両者は比例関係を保っている。半導体式センサおよび接触燃焼式センサに比べ、熱電式水素センサの計測可能な濃度範囲が広いことが確認された。

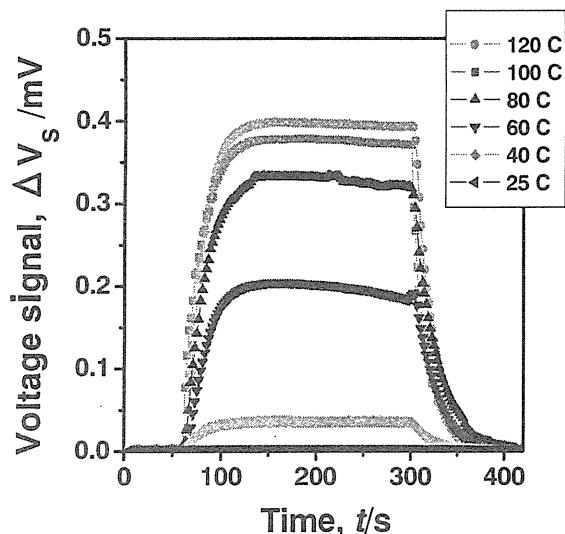


図4 1%水素ガスに対するマイクロ熱電式水素センサの応答

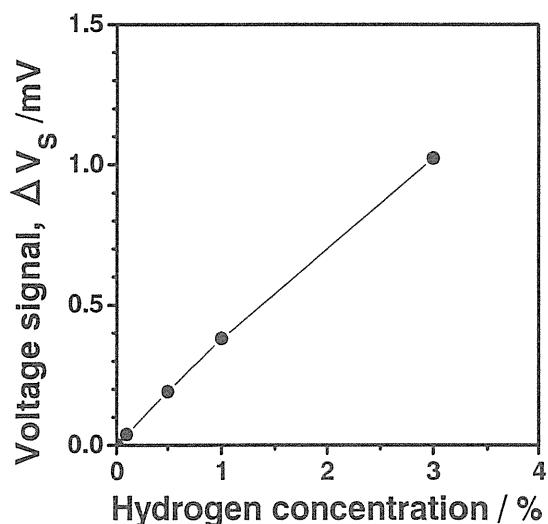


図5 マイクロ熱電式水素センサの出力と水素濃度の関係

6. おわりに

熱電式水素センサ素子のマイクロ化を行い、広い水素濃度範囲で定量的な検知が可能であることを実証した。また、優れた水素選択性、ゼロドリフト、低消費電力化も既に確認済みである。今後は、実用化に向けて、白金触媒の高性能化、マイクロ素子のデザイン最適化、長期安定性評価、モジュール化を進めていく予定である。

2. 4 評価技術

This is a blank page.



2. 4. 1 SPring-8 を用いたナノ・水素評価技術 -高密度水素を利用した金属水素化物の合成と構造・電子状態測定-

日本原子力研究所関西研究所
放射光科学研究センター
青木勝敏

1. はじめに

最も軽い元素である水素は物質・材料中で他の元素には見られない特異な振る舞いを示す。まず挙げるべきは結合様式の多様性であり、有機物、高分子、無機物、金属中で共有結合、イオン結合、金属結合を形成することが知られている。また、多くの物質中で拡散・移動現象を示すことも知られている。例えば、金属中では 1nm を $100\mu\text{s}$ という、固体中の物質移動としては最速で拡散する。さらに、著しい量子性（波動性）を示す元素であり、トンネリングや各種現象への同位体効果などは水素特有の振る舞いである。水素が主要な役割を担う特異な現象に着目し、その発現機構を解明することは新しい物質・材料の設計・開発をもたらすことになる。21世紀は水素の時代といわれており、水素エネルギー利用技術に関する材料研究が精力的に進められているが、20年後に目を向けて水素の物質・材料中での振る舞いを物質科学の立場から研究することは重要であると思われる。

2. 放射光を用いた金属水素化物の高圧研究

金属中の水素の振る舞いは水素脆性に関連して古くからの研究課題であるが、数年前に発見された水素化に伴う金属-絶縁体転移は金属水素化物の実用材料としての可能性を示すものとして注目されている。La、Yなどの希土類金属の薄膜が3水素化物 (MH_3) の形成に伴って金属光沢を失い、可視光領域で透明になる現象である¹⁾。この転移は水素濃度変化に対して可逆的であり、転移機構の電子論的解釈には議論が続いているものの、フォトクロミック材料としての実用化研究が進んでいる。

我々は、金属と高密度水素との直接反応による水素化物の合成と生成物の構造・電子状態研究を SPring-8 で開始した。目的は3属遷移金属元素 (La, Y) を対象に、水素化反応に伴う金属-絶縁体機構を解明することである。高圧下で圧縮され、高密度化された液体水素は金属と直接反応して、金属水素化物を生成することが期待される²⁾。さらに、加圧による金属水素化物の結晶構造と電子状態を測定することにより転移機構が明らかにされるであろう。

放射光は広い波長領域にわたって高輝度光源として利用できることから、高圧下での構造・電子状態測定に非常に有効である。現時点では、X線回折による結晶構造測定と赤外吸収振動スペクトル測定による金属-水素結合状態の観測が可能である。高輝度X線を用いて高圧容器内の微量試料 (数 μg) から良質の回折パターンが観測され、水素原子位置の決定は困難であるが、金属格子の精密測定ができる。また、水素化によって金属試料が透明になることから光学測定が可能になり、金属格子中に侵入した水素の結合状態に関する情報が得られることになる。

放射光を用いた高圧実験に使用しているダイヤモンドアンビルセル(Diamond-Anvil-Cell、DAC)を図1に示す。ダイヤモンドは最も硬い物質であり、広い波長領域で透明であることから、~100GPa(100万気圧)領域の高圧発生と各種分光法を用いた状態測定に威力を発揮する。圧力発生機構は単純で、対向するダイヤモンドアンビル間で金属試料と液体水素が加圧される。試料室の大きさは直径~100μm、高さ~40μmである。粉末X線回折実験はSPring-8の原研ビームラインBL22XUに設置されているDAC用回折計を用いて行った²⁾。入射X線の波長は~0.5Å(25keV)、検出器にはイメージングプレート(400mm×400mm)を使用した。露出時間は60秒である。SPring-8には赤外のビームライン(BL43IR)があるが、今回は実験室に整備された顕微赤外分光装置を用いて振動スペクトルの測定を行った。分解能は8cm⁻¹、積算回数は800回、測定時間にして20分である。実験は全て室温で行なった。

3. イットリウムのX線回折実験結果

水素充填直後の2.1GPaではfccとhcp構造の共存が観測された。水素化物のhcp構造は同じくhcp構造をとる金属イットリウムと比べてc軸が大きく伸びている(図3)。すなわち、金属原子平面間に水素が侵入することにより、金属原子面が広がるのである(図4)。10GPaまで回折パターンに大きな変化は見られず、fccとhcpの共存状態が続く。さらに加圧するとhcp成分が減少していき、~21GPaでほぼ単相のfcc構造となる。減圧過程においては、およそ15GPaから3GPaまでの広い圧力領域での共存状態を経て徐々にhcp構造へ戻り、回収された試料はほぼ単相のYH₃である。この回収試料をHe圧媒体中で加圧したところ、H₂中での加圧と同様におよそ10GPaから20GPaの間でhcp構造からfcc構造へ徐々に変化し、減圧すると再びhcp構造となることが確認された。この結果より、高圧で観測されたfcc構造はYH₃の高圧相、低

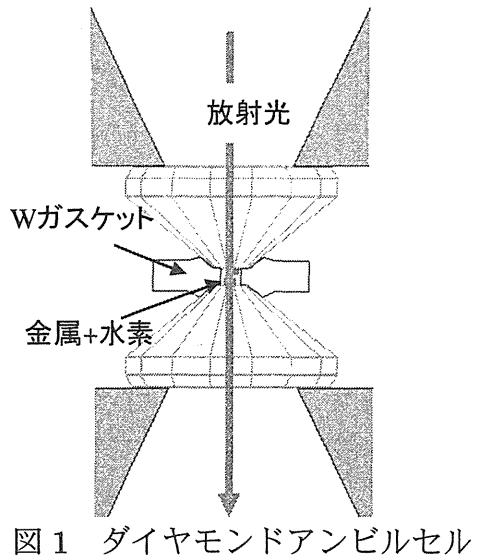


図1 ダイヤモンドアンビルセル

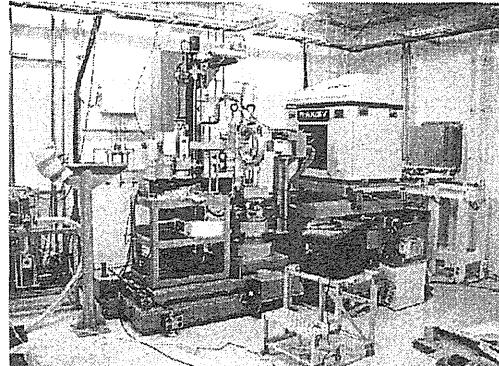


図2 BL22X UDAC用回折計

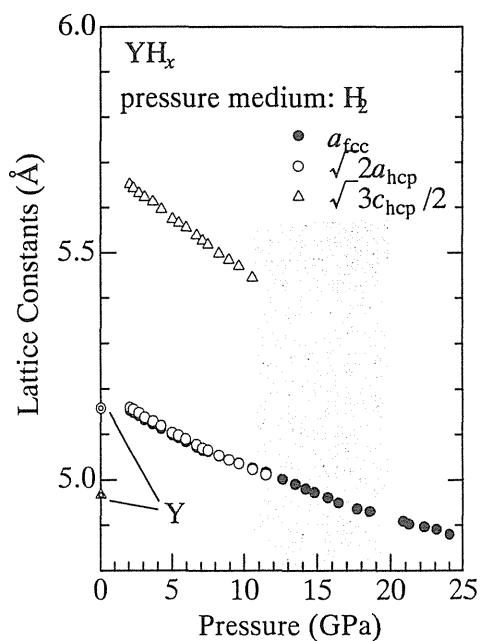


図3 YH_xの格子定数の圧力変化

圧で観測された fcc 構造は YH_2 と推測される。

4. イットリウムの赤外吸収実験結果

代表的な赤外振動スペクトルを図5に示す。圧力は 1.0GPa である。低波数側に 3 本の強い吸収が観測されている。X 線回折実験から 1.0GPa では fcc と hcp の 2 相の共存が推定されるが、観測されたスペクトルは報告されている YH_3 (hcp 相) のスペクトルと良い一致を示している³⁾。fcc および hcp 構造では 1 金属原子当たりの水素占有位置は四面体サイト 2 個、八面体サイトの計 3箇所である(図4)。二つの相で単位格子は異なるものの第一近接金属原子の配位構造は同じであり、金属格子間に侵入した水素は同様な振動状態、従って同様なスペクトルを示すものと考えられる。

観測された 3 本のピークは四面体サイト ($700, 950\text{cm}^{-1}$)、八面体サイト (1300cm^{-1}) の水素振動に帰属される。

これらのピーク振動数は水素と周囲の金属原子との結合状態を反映していることから、加圧による振動数変化の測定は重要であり、今後の高圧実験に期待するところが大きいが、現時点では四面体サイトの振動ピークのより大きな圧力増加を予想している。水素化に伴い金属格子が膨張し、体積にして 10% 増加するが格子の膨張は四面体サイトに 2 個の水素が侵入した 2 水素化物 (YH_2) の形成時に起こり、さらに水素化が進み八面体サイトに水素が入った 3 水素化物 (YH_3) では金属格子の変化はほとんど観測されていない。従って、加圧による格子の圧縮は四面体サイトの水素振動数の急激な増加をもたらすと推測される。一方、八面体サイトの水素は金属との強い結合によって金属-絶縁体転移を誘起すると考えられているが、四面体サイトと比べて空間的に広いこともあり、加圧による結合状態は小さい、すなわち、振動数の圧力変化は小さいと考えられる。

5.まとめ

イットリウム金属を液体水素中で加圧することにより金属水素化物 YH_3 が生成した。10GPa 以下の低圧領域では hcp 構造が安定であるが、それ以上の圧力下では徐々に fcc 構造へと転移し 21GPa 以上では単一相の fcc 構造が得られる。赤外振動スペクトル測定から四面体サイト、八面体サイトを占める水素原子の振動ピークが観測されており、水素化による金属格子の膨張機構と金属-絶縁体機構を解明する手がかりが得られつつあ

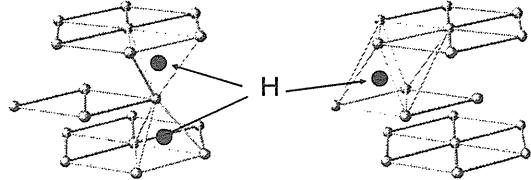


図 4 YH_3 の結晶構造。●は水素位置

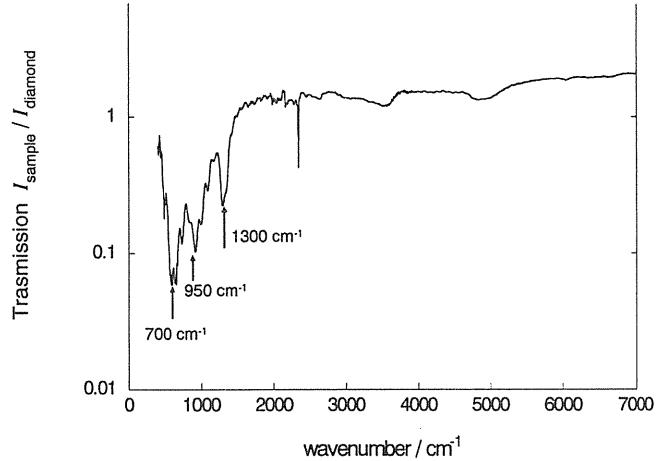


図 5 YH_x の赤外吸収スペクトル

り、今後の高圧実験に大きな期待が寄せられる。

6. 今後の展開

SPring-8 で進められている金属水素化物の高圧研究の現状を紹介した。高密度水素流体を利用した金属水素化物の合成の試みと X 線回折と赤外吸収実験による高圧下の構造・化学結合状態研究は予想通りの成果を挙げている。今後、可視光領域の光吸収測定による光学ギャップ測定などを平行して進めながら、水素化による構造変化と金属-絶縁体転移機構を解明して行きたい。機構解明には、金属格子内での水素原子の位置を精確に決定することが重要であり、将来、J-PARK で実現するであろう高圧下の中性子回折実験に大きな期待を膨らませている。

金属水素化物を含む水素の物質科学研究を進める上で有効な測定手法を以下にまとめておく。

放 射 光

X 線回折	水素を除く結晶構造
X 線非弾性散乱	格子振動の分散、状態密度
X 線光電子分光	電子状態、フェルミ面構造
赤外吸収	水素原子の振動状態

中 性 子

中性子回折	水素を含む結晶構造
非弾性散乱	格子振動の分散、状態密度
準弾性散乱	水素の拡散過程

なお、ここで紹介した金属水素化物の高圧研究は、放射光科学研究センター極限環境物性研究グループと物質・材料研究機構物質研究所超高压グループとの平成 16 年度共同研究課題として実施されている。

1. H. Sugimoto and Y. Fukai, *Acta Metall.* **40**, 2327 (1992).
2. J. N. Heiberts *et al.* *Nature* **380**, 231 (1996).
3. H. Kierey *et al.* *Phys. Rev. B* **63**, 134109 (2001).



2. 4. 2 中性子を用いたナノ・水素評価技術

日本原子力研究所東海研究所

中性子利用研究センター

森 井 幸 生

1. はじめに

中性子は X 線と共に、ナノ物質の結晶構造を回折法によって間接的に観測する有力な量子プローブである。特に、中性子は軽元素の同定に優れた能力を持っていることから、物質中の水素原子位置の決定、水素原子核プロトンやリチウムイオンの動きの観測などに不可欠であり、メタンハイドレートなどのナノ物質の研究、水素エネルギー関連材料や機器の開発などにおいて極めて重要な働きを果たす。また、中性子を使ってタンパク質などの生体高分子の水素原子位置やその周りの水和水分子の位置を決定することは、タンパク質の機能を解明して創薬へと導くために決定的な働きを果たすものと期待されている。一方、中性子の高い物質透過能力を利用すれば、ラジオグラフィー法によって水素吸蔵合金中の水素分布状態や機器内部の水素含有物質（高分子材料、水、油など）を直接的に写真・イメージとして観測することができるため、その産業利用が急増している。

ここでは、中性子利用研究センターで行われた関連するいくつかの研究例を示して、ナノ物質・水素（さらに水）評価技術の現状と将来を考える。

2. ガスハイドレートの結晶構造や格子振動を観測する

日本近海域に於いて、メタンハイドレートがエネルギー換算で我が国の消費量の 100 年分埋蔵されていることが判っている。次世代エネルギー資源確保や地球環境保全の観点から、このメタンハイドレートの活用が不可欠である。一方、水素ガスをハイドレートの形状で運搬・貯蔵をする方法も考えられており、水素ハイドレートの基礎基盤研究が求められている。

これらのガスハイドレートは水分子が作る籠の中にガスが包まれているものであり、軽原素から構成されていることから、その結晶構造とガスの包摂・解離のダイナミクスを明らかに出来るのは中性子のみである。最近、高品質なメタンハイドレート試料を合成できるようになり、JRR-3 に設置された高分解能粉末中性子回折装置（HRPD）を使って、図 1 に示すようにメタンハイドレートを構成する各原子位置の密度分布を精密に決定できるようになった。特に、14 面体の籠に内包されたメタン分子の水素が 14 面体の六角冠の面方向へ伸びているなど、歪んだ構造をとることを世界に先駆けて明らかにした¹⁾。また、三軸型中性子分光器（TAS）を用いて、メタンハイドレートの中性子散乱実験を行い、

1meV、4meV、7meV のエネルギーを持つ散乱ピークを観測した。これらは各々メタン分子の回転、ゾーン端における音響型横波モード及び縦波モードのピークであることであることが分かり、格子運動の一端を明らかにした。

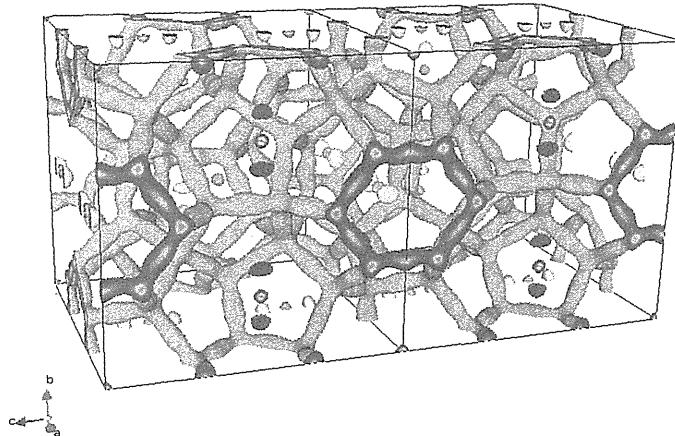


図1. メタンハイドレートの原子位置密度分布¹⁾

中性子を用いた基礎研究から得られる知見は、内包ガスの取出し、運搬、貯蔵などの効率の向上をもたらし、経済波及効果も大きいと期待される。なぜなら、メタンハイドレートを固体として運搬・貯蔵をすることが経済的であると推測されており、メタンガス解離温度を1℃高く（あるいは解離圧力を低く）することが出来れば運搬や貯蔵費用の低減化が見込まれてその経済効果は計り知れないからである。今後、メタンガスが内包・解離される詳細な過程について研究を進め、さらに、水素の運搬、貯蔵のための水素ハイドレートの利用研究へと発展させる予定である。

3. 蛋白質と周りの水和水の結晶構造を観測する

水は生体内で蛋白質の周囲を取り巻き、蛋白質の安定な立体構造を保つ上で重要な役割を担っているばかりではなく、蛋白質の機能発現や蛋白質同士の分子認識に深く関わっている。蛋白質の立体構造解析はX線回折や核磁気共鳴により行われているが、蛋白質中の水素原子や周囲の水分子中の水素原子の位置決定が難しい。しかし、中性子を使えばこの決定が可能で、原研がJRR-3に設置した生体高分子用中性子回折装置を使って、例えば、ミオグロビン結晶構造を解析した場合、図2に示すように水素原子位置および周囲の水分子が正確に決定できた。さらに、ミオグロビン周辺の水分子を精密に解析した結果、図3のように三角形(強くミオグロビンと結合している)、短い棒状、長い棒状、球状(激しく回転していてミオグロビンとあまり強く結合していない)の4種類の形状を持つことを世界で初めて見出した²⁾。これらの形状は、水分子が持つ電気双極子モーメントの方向やミオグロビン周囲の電場分布に関する情報を与える

ものであり、分子認識研究やタンパク質と結合して効果を発揮する薬の探索（創薬）が大きく進展するものとして、企業から注目を集めている。

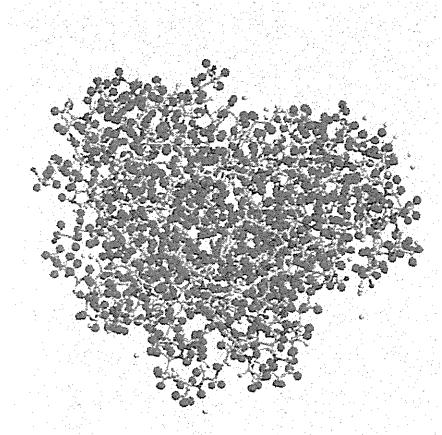


図2. ミオグロビンの結晶構造

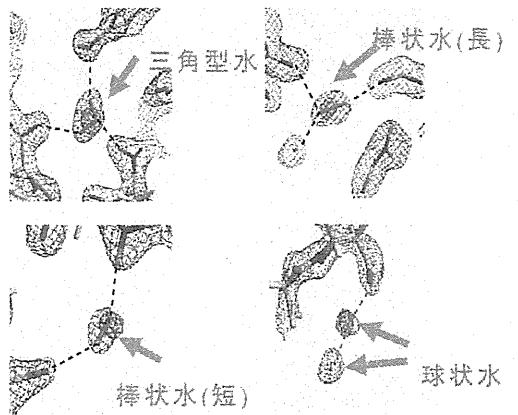


図3. 中性子で見た水分子の原子核密度

4. 水素吸蔵合金中の水素分布状態を観察する

中性子の高い物質透過能力を利用すれば、ラジオグラフィー法によって水素吸蔵合金中の水素分布状態を直接的に写真・イメージとして観測することができる。図4には、ライター程度の容器に詰めたTiCrV系水素吸蔵合金（粉末）に水素を吸蔵・放出した様子を観測した結果（日本製鋼所との共同研究）を示した。図の黒い部分は水素が入ったところであり、周囲の白い部分はアルミニウム容器であるため殆ど透過している。吸蔵・放出を30回繰り返した後では、楕円で示すように2つの部分で濃度に不均一が生じた。また、これと外形寸法の測定結果とは良い相関があった。

中性子ラジオグラフィーの技術を使えば、水素エネルギー社会で決定的に重要な燃料電池の開発において、電池中の水滴形成の観察を非破壊的に実施できる。

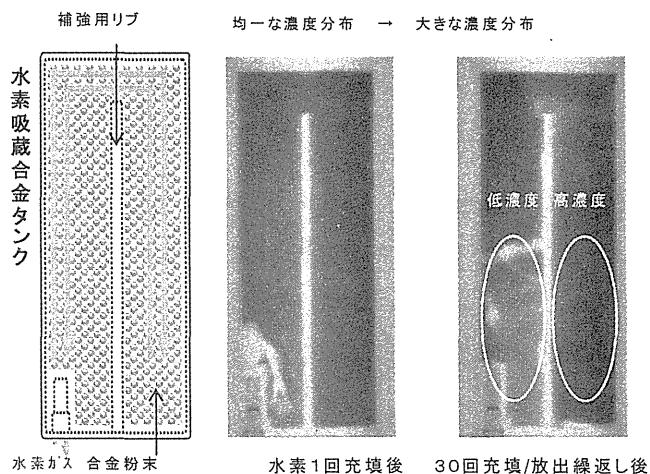


図4. 水素吸蔵合金の水素分布観察

5. その他の中性子利用

前項までは、中性子を使った物質観測技術について述べた。これに加えて、中性子即発 γ 線分析技術を利用すれば、物質内に含まれる元素を分析することができる。例えば、水素吸蔵合金中の水素分布写真を使って、各部分の水素元素量を定量的に分析することも可能となる。さらに、中性子による核変換技術を使えば、 ^{28}Si - ^{30}Si - ^{28}Si 同位体薄膜から ^{28}Si - ^{31}P - ^{28}Si の p/n/p 型超微細半導体を作製することができる。これらの技術も今後のナノテク・水素利用には欠かせないものとなるだろう。

6. 終わりに

これまで述べてきたように、中性子ビームは金属・水化物・半導体などナノテク材料はもとより、バイオ物質の分野においても、産業製品、部材、材料のミクロな構造と運動を直接観ることができるために、新たな機能を開発する上で不可欠な量子プローブである。

米国エネルギー省は2003年から水素エコノミーに向けた基礎研究重点政策として「水素製造・貯蔵・利用」基礎研究を推進しており、燃料電池や水素吸蔵材料の研究が進んでいる。また、評価手法の開発のために米国新中性子源の利用を重要視している。一方、日本では、経済産業省の水素エネルギープログラムや文部科学省の次世代燃料電池プロジェクトが走っている。

日本の中性子源 JRR-3 では、産業界が中性子ビームを利用する制度として、これまで行ってきた中性子源施設との共同研究制度（結果公開・無料）に加えて、共同利用制度（結果非公開・有料）を平成15年度から導入し、専用の中性子ビームタイム枠を確保した。この制度によって、企業は、材料開発や製品検査などにおいて技術情報の秘匿性を確保しながら中性子ビームを時機を逸しないで利用できるようになったため、新しい利用が増加し始めた。

さらに、日本原子力研究所と高エネルギー加速器研究機構は共同で大強度陽子加速器施設 J-PARC を建設中であり、そこで計画しているパルス中性子源から JRR-3 の百倍程度強い中性子ビームが最終的には得られる予定である。中性子ビームが出始める2008年以降にはナノ物質や水素を評価するための中性子利用がさらに新しい局面を迎えるものと期待される。

参考文献

- 1) 井川直樹、石井慶信、星川晃範、山内宏樹、下山智隆、(2004) 高品質メタンハイドレートの合成と評価、JAERI-Tech 2004-067
- 2) T. Chatake et al., (2003) Hydration in Proteins Observed by High-Resolution Neutron Crystallography, Proteins, 50: 516



2. 4. 3 イオンを用いたナノ・水素評価技術

日本原子力研究所高崎研究所

無機機能材料研究グループ

山本 春也

1. はじめに

これまで薄膜材料中の水素などの軽元素は、電気伝導特性などの物性を劣化させる不純物と見なされてきた。しかし、近年では水素などの軽元素を積極的に利用した材料特性の改質や微細加工への利用が行われるようになってきた。例えば、Si ウエハ一表面の水素終端処理による清浄表面の保持およびエピタキシャル膜の結晶構造制御、水素イオンビームを用いたスマートカット、さらに水素吸蔵によるイットリウム膜や Gd-Mg 合金の光学的性質変化が発見され注目を集めている。水素は容易に金属材料中に導入できるため、薄膜材料におけるエピタキシャル成長の制御、多層膜材料における界面の格子歪みによる応力の緩和などへの利用が可能であり、さらにイオン照射により材料中に形成したナノサイズの水素バルブを利用した材料特性の改質など、水素を利用したユニークな材料創製が期待できる。このような水素を利用した機能性材料創製を進めて行くうえで、簡便に材料中の水素濃度分布を評価する必要性が高まっている。近年、数 MV の小型イオン加速器の普及により共鳴核反応(Nuclear Reaction Analysis: NRA)法や反跳粒子検出(Elastic Recoil Detection: ERD)法などにより薄膜中の軽元素濃度分布を評価することが可能になってきている。エネルギーが MeV 領域のイオンビームを用いた分析手法は、数十 nm 程度の深さ分解能で深さ方向の組成分布、水素などの軽元素の深さ分布を非破壊で調べることができる¹⁾。さらに、試料が単結晶膜の場合、チャネリング効果を用いることにより基板との結晶方位関係、結晶性の評価、試料中に固溶した水素などの格子間位置の決定が可能である。本発表では、イオンビームを用いた材料中の水素分析法について説明し、さらに ¹⁵N 共鳴核反応法を用いて行った Nb/Cu 多層膜中の水素挙動などの研究成果について紹介する。

2. 共鳴核反応法 (NRA)

エネルギーが数 MeV のイオンビームを用いた水素分析に、⁷Li, ¹⁵N, ¹⁹F ビームと水素との共鳴核反応が用いられている。これらの共鳴核反応の共鳴エネルギー、反応断面積、共鳴幅、反応収率、二つ目の共鳴エネルギーおよび放出 γ 線のエネルギーを表 1 に示す。この中では ¹⁵N(6.385 MeV)の共鳴核反応は反応断面積が大きく、最も共鳴幅が狭いため最も良い深さ分解能が得られるので、薄膜中の水素分析に最も適した共鳴核反応と言える。深さ分解能があまり必要とされない測定では反応収率($\sigma \Gamma$)の大きい ¹⁹F が有効となる。通常、 γ 線の検出には NaI(Tl), BGO 結晶を用いたシンチレーション検出器が用いられている。表 1 に示した共鳴核反応で生じる γ 線のエネルギー領域では、環境放射線の影響をほとんど受けないため複雑な遮蔽をする必要がなく、測定が単純化できる。¹⁵N の入射エネルギーが 6.385 MeV でのみ反応が生じる共鳴核

反応 ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ は、4.43 MeV の γ 線を放出する。この共鳴核反応の共鳴幅は1.8 keV と非常に狭く、共鳴反応を外れると断面積は約4桁近く小さくなるため、共鳴エネルギー以外の入射粒子の反応は無視できる。さらに ${}^{40}\text{K}$ (1.43MeV)などの自然放射線のエネルギー領域から外れているため、 γ 線のバックグラウンドの影響がない。よって検出される 4.43 MeV の γ 線収量が、共鳴エネルギーの深さに対応した領域の水素濃度に比例する。 ${}^{15}\text{N} + {}^1\text{H}$ では、13.35 MeV にも 4.43 MeV の γ 線を生じる共鳴核反応が存在する。このため 6.385 MeV の共鳴核反応を用いた水素分析では、13.35 MeV の入射エネルギーに対応する深さまでは容易に水素分布測定を行なうことができる。通常の測定では、図1に示した測定装置のようにスリットにより直径 3 mm 程度に整形した ${}^{15}\text{N}$ ビームを真空チャンバー内の試料に入射し、試料の背面に配置した NaI(Tl) シンチレーション検出器により 4.43 MeV の γ 線の検出を行なう。水素の深さ分布を測定する場合は、 ${}^{15}\text{N}$ の照射量を一定にし、入射エネルギーを変えながら 4.43 MeV の γ 線収量の測定を行なう。図2は、 ${}^{15}\text{N-NRA}$ 法によるアモルファスシリコン膜の測定結果を示している³⁾。共鳴核反応で生じる γ 線の収量は水素濃度に比例しているので、この図はアモルファスシリコン膜中の水素分布に対応している。表面のピークを除いて、深さ方向には水素が一様に分布していることがわかる。表面のピークは、表面に吸着している水分などに含まれる水素によると考えられる。

表1 水素分析のための共鳴核反応²⁾

Reaction	$({}^7\text{Li}, \gamma)$	$({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma)$	$({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma)$	$({}^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$	$({}^{19}\text{F}, \alpha\gamma)$
Resonance energy [MeV]	3.07	6.385	13.35	6.418	16.44
Cross section: σ [mbarn]	4.8	1650	1050	88	440
Resonance width : Γ [keV]	81	1.8	25.4	44	86
$\sigma \Gamma$ [mbarn \cdot keV]	389	2970	26700	3870	37800
Energy of next	7.11	13.35	18.0	9.1	17.6
Resonance [MeV]					
γ -ray energy [MeV]	17.7, 14.7	4.43	4.43	6.13, 6.98, 7.12	6.13, 6.98, 7.12

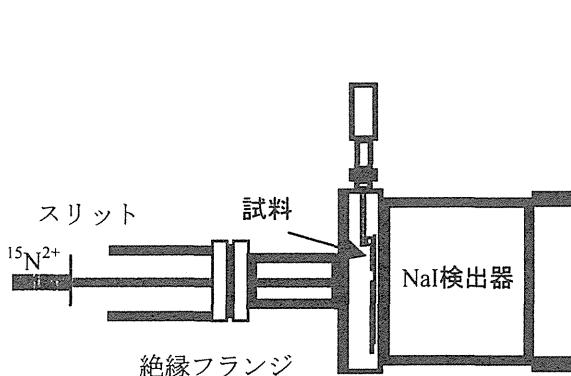


図1 共鳴核反応法の測定系の概略図。

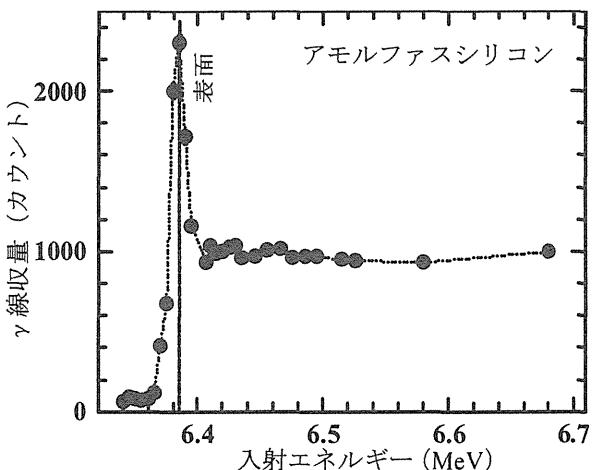


図2 アモルファスシリコン膜中の水素分布。

3. Nb/Cu 多層膜中の水素分布測定^{4,5)}

多層膜の物性は水素を吸蔵することにより変化することが知られている。しかし、多層膜中の水素の存在状態に関しては、これまであまり明らかにされていなかった。水素はNb中に大量に固溶し水素化物を形成するが、Cuにはほとんど固溶しない。またNbとCuは相互にほとんど固溶しないため、Nbと多層膜にしたとき両原子の混合が生ぜず、平坦且つ組成の変化が急峻な界面を形成する。本研究では、薄膜中の水素固溶濃度の厚さ依存性や界面効果について研究する目的でNb/Cu多層膜を研究材料とした。多層膜試料は超高真空中で電子ビーム蒸着法により作製した。図3は水素導入処理を行なったCu(20 nm)/Nb(40 nm)/Cu(20 nm)/MgO試料中の水素分布の測定結果を示している。この測定では入射エネルギーを10 keV間隔で変化させて γ 線収量の測定を行なった。図3から多層膜中の水素は表面側および基板側のCu(20 nm)層にはほとんど固溶せず、Nb(40 nm)層中に33 at.%の水素濃度で一様に固溶していることがわかる。これに対して、多層膜への水素導入処理を行なっていないNb層中の水素濃度は4 at.%以下であった。これより成膜後の水素雰囲気において水素が表面側のCu層(20 nm)を透過し、Nb(40 nm)層中に固溶したと考えられる。

図4に表面側より2, 5, 10, 20 nm厚のNb層の間に20 nm厚のCu層を挿入し、気相一固相反応により水素を導入した多層膜の水素濃度分布の測定結果とシミュレーション計算による濃度分布の比較を示す。水素はNb層中にのみ存在しCu層中には殆ど固溶していないことがわかる。またNb層中の水素固溶濃度が、Nb層の膜厚の減少に伴い減少していることがわかる。水素固溶濃度の低下は、格子のミスマッチに起因する界面応力によるものと考えられている。この測定法ではシミュレーション計算との比較により、数nm厚さの領域における水素濃度分布の評価が可能であり、薄膜界面や材料中の水素濃度分布測定に有効である。

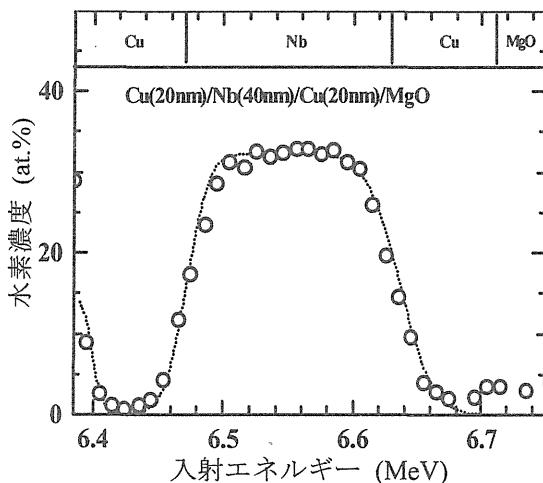


図3 Cu(20nm)/Nb(40nm)/Cu(20nm)/MgO 基板の水素分布。

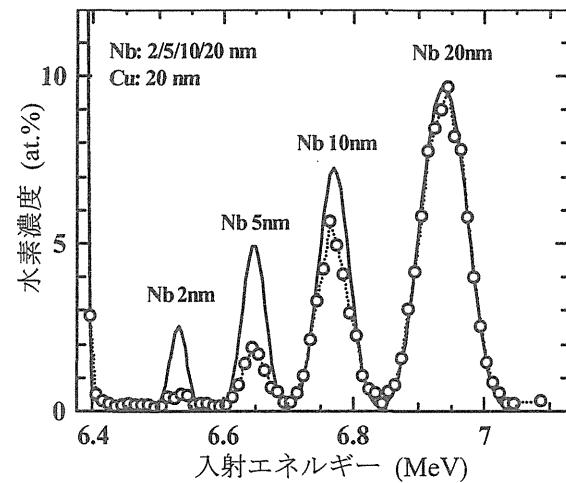


図4 ^{15}N -共鳴核反応法によるNb/Cu多層膜中の水素分布の実験値(○)とシミュレーション計算値(実線)の比較。Nb層: 2, 5, 10, 20 nm の間に Cu(20 nm)層を挿入。

4. Nb 単結晶膜中の水素の存在位置⁶⁾

次にチャネリング条件における¹⁵N-共鳴核反応測定を行い、Nb 単結晶膜中の水素の格子位置について検討した。試料は、Nb(110), Nb(111), Nb(100)の単結晶膜を約 100 nm の厚さで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基板上に成膜を行い、水素を吸蔵させた Nb 膜である。Nb(111)膜からの Nb<111>軸方向近傍の後方散乱収量と γ 線収量の角度変化を図 5 に示す。Nb<111>軸方向の中心で γ 線収量がピークになっているので、水素は格子間位置に存在していることがわかる。同様に Nb(001)膜、Nb(110)膜についても γ 線収量—角度曲線の測定を行なった結果、Nb<001>軸方向と Nb<110>軸方向の中心で γ 線収量がピークをなすことから、導入した水素はバルク Nb 中と同様に四面体位置に存在していることがわかる。本実験では、¹⁵N(6.385 MeV)の非常に共鳴幅の狭く反応断面積の大きい共鳴核反応を用いているため、薄膜内の数十 nm の領域について水素の格子位置の決定が可能となった。

5. おわりに

共鳴核反応法など MeV 領域のイオンビームを用いた水素分析法は、数十 nm 厚さの領域における水素濃度分布の評価が可能であり、薄膜界面や材料中の水素濃度分布測定に非常に有効な評価技術である。しかしながら、簡便に測定できる環境整備が進んでいないのが現状である。今後、加速器及びビームラインを含めた測定技術の標準化が進めば、水素を利用した機能性材料の開発に大いに貢献できるものと考える。

参考文献

- 1) J. R. Tesmer, M. Nastasi(eds.), "Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, MRS." (1995).
- 2) W. A. Lanford, Nucl. Instr. Meth. B66 65 (1992).
- 3) S. Yamamoto et al. J. Alloys and Compounds 231 310-314 (1995).
- 4) S. Yamamoto et al. J. Alloys and Compounds 253/254 66-69 (1997).
- 5) S. Yamamoto et al. Nucl. Instr. and Meth. B 161-163 605-608 (2000).
- 6) S. Yamamoto et al. AIP Conference Proceedings Vol. 576 466-469 (2001).

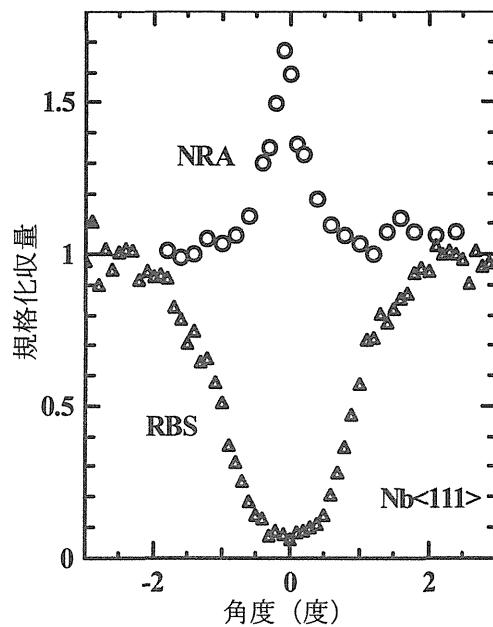


図 5 Nb(111)膜における収量—角度曲線。



2. 4. 4 陽電子消滅を用いたナノ・水素評価技術

日本原子力研究所先端基礎研究センター

陽電子ビーム表面研究グループ

河裾 厚男

1. はじめに

電子の反粒子である陽電子は、その存在が実証されて以来、金属、半導体、高分子材料などの物性プローブとして広範囲に利用されている。凝縮系中の陽電子は、有限の寿命で電子と対消滅する。この際放出されるガンマ線を計測することで、電子密度と電子運動量分布に関する知見を得ることができる。陽電子消滅法の最大の特徴は、結晶中の原子空孔を選択的に検出できる点にある。これは、原子空孔が結晶中を拡散する自由陽電子に対して束縛ポテンシャルを形成すること、原子空孔位置では電子密度が低下するとともに、内殻電子の欠乏と電子再配置によって電子運動量分布が変化することによっている。従って、陽電子消滅測定を用いて、原子空孔の存在比、サイズそして化学状態を調べることができ、材料の照射劣化解析や不純物拡散機構の解明などに精力的に利用されている。また、単一エネルギーの陽電子ビームを形成することで、表面から数ミクロンの深さに存在する原子空孔の深さプロファイリングを行うことができる他、異種物質間の界面に存在する構造不整に対しても敏感なプローブとなる。最近では、陽電子ビームの品質を電子ビームのそれと同等のレベルまで向上させることで、陽電子回折技術やマイクロビーム技術が開発されるに至っており、ナノ・マイクロテクノロジー分野での応用が期待される。

本講演では、陽電子消滅の基礎的な側面について我々の研究成果を織り交ぜて述べ、標題の研究領域における陽電子消滅の利用可能性を探りたい。

2. 陽電子による格子欠陥の評価

(1) 陽電子寿命から知られること

上述したように、結晶中に注入された陽電子は原子空孔に捕獲されて消滅する。実際、このことは、図1に示すように陽電子の波動関数を計算することで裏付けられる。一般に、陽電子と原子空孔の結合エネルギーは数 eV 以上であり、原子空孔のサイズとともに増加する。原子空孔のサイズが増加すると、電子密度が低下するため陽電子寿命は伸びる。図2は、理論的に得られた鉄中の多原子空孔に対する陽電子寿命のサイズ依存性である。この場合、陽電子寿命はサイズとともに増加し、最終的には表面束縛状態の寿命値である 500 ピコ秒付近で飽和する。このように、実験と理論の比較から、材料中に含まれる原子空孔のサイズを見積もることができる。詳細は割愛するが、実験で得られるバルク消滅と原子空孔消滅の分岐比から、原子空孔濃度に比例する陽電子捕獲率も得ることができる。原子空孔の検出限界は、金属の場合では 1 ppm 程度、半導体の場合では原子空孔の荷電状態によって異なるが、大略 0.1 ppm から 1 ppm となっている。

上に示した例では、陽電子は主として電子と対消滅すると仮定している。多原子空孔でも、サイズの比較的小さい場合はこれで良い。しかし、空孔の直径が 1 nm を越えるようなマイクロボイドやナノキャビティになると、陽電子と電子の対であるポジトロニウム

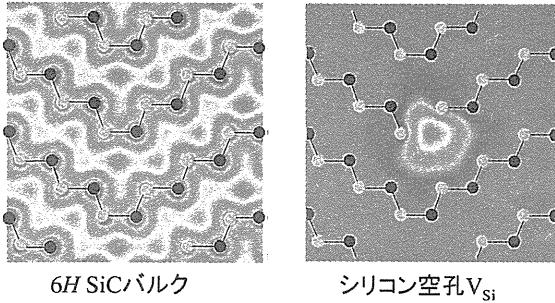


図1 ATSUP法によって計算された6H SiC中の陽電子の波動関数。

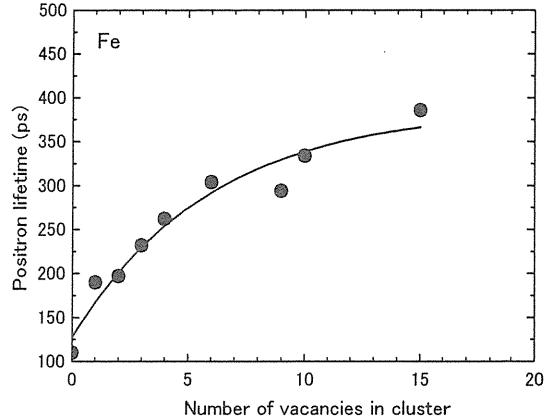


図2 Fe中のボイドに捕獲された陽電子寿命の理論値。

が形成されることが知られている。ポジトロニウムには、陽電子と電子のスピンが反平行のパラ状態と平行のオルソ状態があり、スピン統計によって1:3の比率で生成する。パラ状態のポジトロニウムは、約125ピコ秒の寿命で二光子消滅する。一方、オルソポジトロニウムは真空中では142ナノ秒の寿命で三光子に崩壊するが、ボイドに捕らえられると多くの場合ボイド内表面の電子を捕まえて二光子消滅（ピックオフ消滅）する。このときの寿命は、0.5～数ナノ秒となる。ボイドを球形と仮定することで、この寿命値から直径を推定することができ、高分子の自由体積の評価で利用されている。

(2)電子運動量分布（ドップラー効果）から知られること

陽電子が電子と対消滅すると、511keVのガンマ線が二対放出される。実際には、電子の運動エネルギーによるドップラー効果のため、ガンマ線のエネルギーは拡がりを持つことが知られている。これをドップラー拡がりと言う。即ち、ガンマ線のドップラー拡がりスペクトルは、陽電子の消滅相手である電子の運動量分布を反映したものとなる。図3は、立方晶SiCに対して実測されたドップラー拡がりスペクトルを示している。同図に示すように、実測されたスペクトルは、理論計算によって得られるものと良く一致していることが分かる。このように、ドップラー拡がりスペクトルは、原子の電子状態を反映しているので、異なる原子種が混入しているような場合は、スペクトル形状からそれを知ることができる。

ドップラー拡がりスペクトルからは、さらにポジトロニウムの生成を知ることができる。即ち、上で述べたパラポジトロニウムが自己消滅すると、非常に先鋭化したスペクトルが観測される。図4は、アルミニウムイオンを注入した酸化亜鉛を熱処理することで形成されるマイクロボイドに起因するパラポジトロニウムの信号成分である。寿命測定からポジトロニウムの生成を見極めることは実は難しいので、ドップラー拡がり測定などの運動量分布測定が不可欠である。

(3)陽電子ビームの利用

多くの物質の陽電子に対する仕事関数は負値となる。即ち、消滅までに表面に到達した陽電子は、ある割合で外部に放出される。このときの陽電子のエネルギーは、数eVではほぼ均一である。そこで、この特性を使うと、エネルギーの揃った陽電子ビームを形成することができる。エネルギーを変化させることで、表層付近の情報をバルクから切り離して

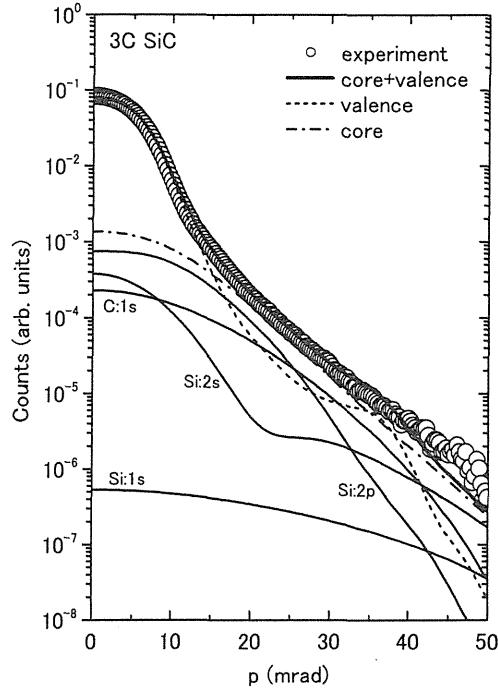


図3 立方晶SiCに対するドップラー拡がりスペクトルの実測値と第一原理計算による電子運動量分布。

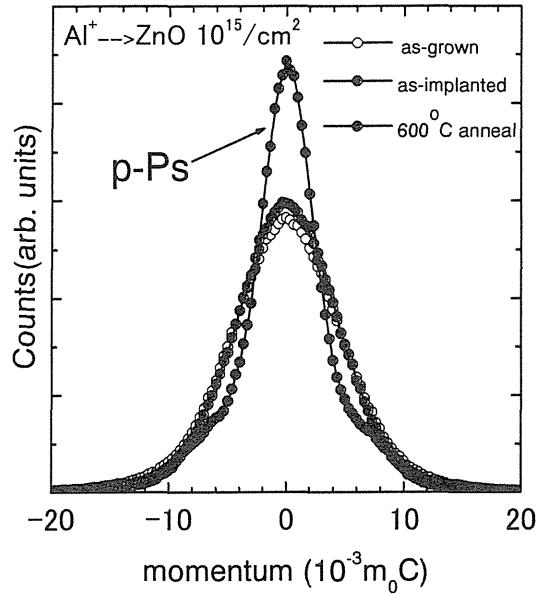


図4 アルミニウムイオン注入後に熱処理した酸化亜鉛中で形成されるマイクロボイドに起因するポジトロニウム信号。

得ることができる。この方法は、イオン注入で生じた格子欠陥の深さプロファイルや接合界面の不整構造、薄膜材料を研究する上で、非常に有用である。

一例として、図5に水素を注入した酸化亜鉛に対して計測されたドップラー拡がりスペクトルのピーク強度(Sパラメータと呼ぶ)の深さプロファイルを示す。この図から、水素イオン注入後に表面から200nm付近に原子空孔が形成していることが分かる。図6は、この深さ領域の陽電子寿命スペクトルである。Sパラメータ及び寿命スペクトルの水素イオン注入前後での変化は、意外にも小さい。これは、形成した原子空孔が、水素原子によって占有されているためと推測される。一方、700°Cの熱処理でSパラメータ、寿命とも非常に増加することが分かる。これらの結果は、熱処理によってマイクロボイドが成長していることを示している。このようなマイクロボイドの形成は、電子線照射などにより単純に原子空孔を導入しただけでは起こらないことが確認されており、水素イオンの挙動が重要な役割を果たしていることが伺える。

3. ナノ・水素評価における陽電子消滅の役割

ここでまで、陽電子消滅について基本的な事柄と、我々が行っている研究について簡単に紹介した。標題にある水素は、殻構造のない元素として興味深い。水素がイオンとして結晶中の格子間位置を拡散し安定位置に至る過程は、同じプラスの素電荷を持つ陽電子の挙動と似ている。このことは、陽電子消滅によって水素原子そのものを検知することは難しいものの、水素が存在する位置の知見が得られる可能性を示唆している。実際、上の例でも示したように、半導体材料に水素を導入することで生じる多原子空孔やナノキャビティーに関する知見を得ることができる。これらの研究は、ナノキャビティーによる電気絶

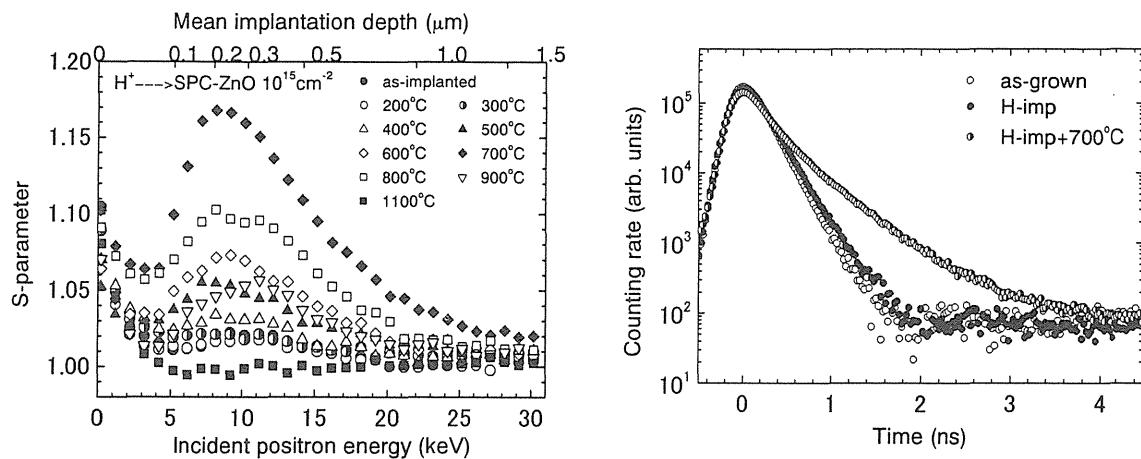


図5 水素イオン注入した酸化亜鉛中に対して得られたSパラメータの深さ依存性。

縁層の形成や水素バブルによるウェハー剥離技術として既に実用化につながっているものである。また、水素吸蔵金属では、水素吸蔵に伴う多原子空孔の形成によって材料が不可逆的に構造変化する現象や、水素吸蔵サイクルでの劣化・アモルファス化過程が仔細に調べられおり、実用面での貢献が期待されている。

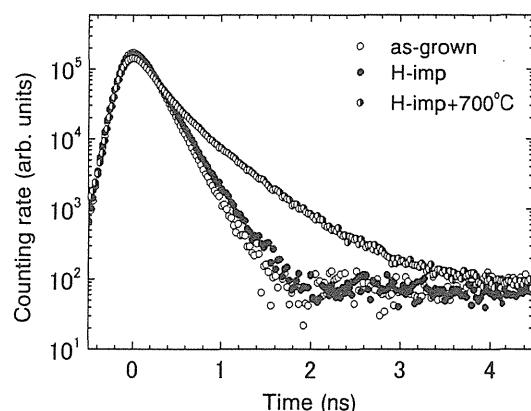
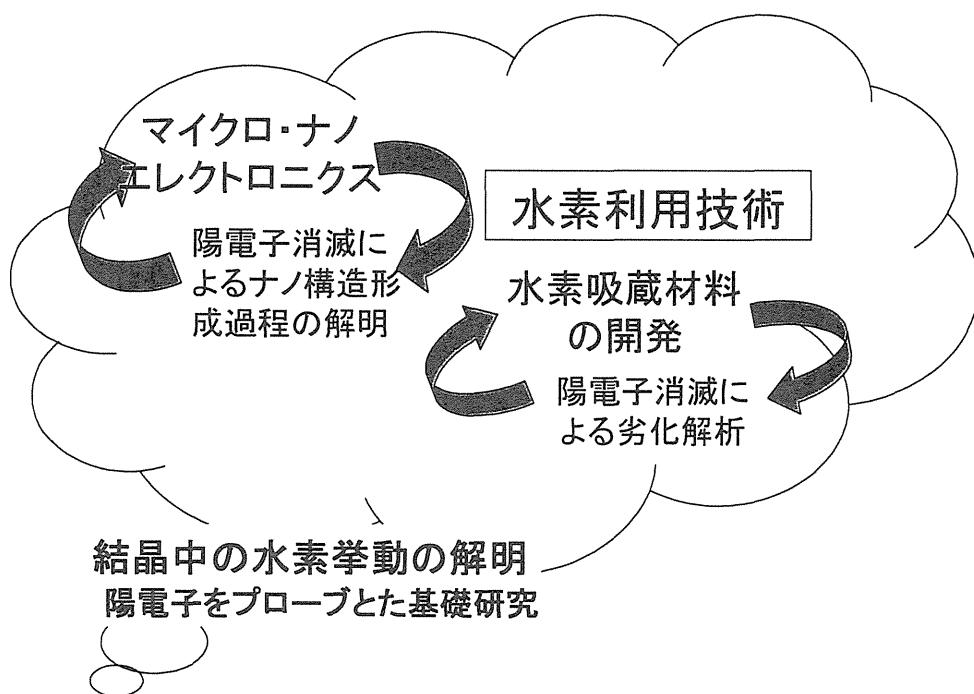


図6 水素イオン注入した酸化亜鉛中にて得られた陽電子寿命スペクトル。



水素の基礎的な物性解明には、陽電子はユニークかつ強力なツールである。また、実用に近い部分でも評価技術として役立てられる可能性を秘めている。

付録 1 .

プログラム

This is a blank page.

材料創製研究ワークショップ

-ナノテクノロジーと水素社会-

プログラム

10:20-10:30 開催挨拶 野田 健治（原研高崎）

I. 基調講演 座長：伊藤 久義（原研高崎）

10:30-10:55 「ナノ技術が開く新たな可能性—ナノプロセシングにおける水素の役割—」 秋永 広幸（産総研）

10:55-11:20 「ナノ構造化による新規水素吸蔵合金の開発とその将来展望」 久慈 俊郎（東海大）

11:20-11:45 「イオン・電子ビームを利用した機能材料の創製」 吉田 勝（原研高崎）

11:45-13:00 昼食

II. 特別講演 座長：田中 茂（原研高崎）

13:00-13:40 特別講演「放射線利用とナノテクノロジー」 田川 精一（大阪大）

III. 新材料創製・新機能付与 座長：樋本 洋（原研先端基礎）

13:40-14:00 「酸素イオン・電子混合導電性を利用した酸素透過膜の開発」 高村 仁（東北大院）

14:00-14:20 「メタノール燃料用高導電性イオン交換膜の開発」 八巻 徹也（原研高崎）

14:20-14:40 「炭化水素系燃料から水素を取り出す触媒開発」 東 直人（静岡大）

14:40-15:00 「無機機能層状結晶とナノシート」 宮元 展義（原研先端基礎）

15:00-15:20 「熱電式水素センサの開発」 村山 宣光（産総研）

15:20-15:35 休憩

IV. 評価技術

座長：吉川 正人（原研高崎）

15:35-15:55 「SPring-8 を用いたナノ・水素評価技術」

青木 勝敏（原研関西）

15:55-16:15 「中性子を用いたナノ・水素評価技術」

森井 幸生（原研東海）

16:15-16:35 「イオンを用いたナノ・水素評価技術」

山本 春也（原研高崎）

16:35-16:55 「陽電子消滅を用いたナノ・水素評価技術」

河裾 厚男（原研先端基礎）

V. 総合討論

司会：南波 秀樹（原研高崎）

16:55-17:25 総合討論

17:25-17:30 閉会挨拶 南波 秀樹（原研高崎）

17:45-19:30懇親会（国際交流会館）

**Workshop on New Material Development
—Nano-technology and Hydrogen Energy Society—**

Program

Date : 10:20~17:30, Fri. 19 Nov. 2004

Place : Venture-building, JAERI, Takasaki

10:20-10:30 Opening address K. Noda (JAERI, Takasaki)

I. Plenary Talk Chair : H. Itoh (JAERI, Takasaki)

10:30-10:55 "New possibility led by nano-technologies, -Role of hydrogen in nano-processing-"

H. Akinaga (AIST)

10:55-11:20 "Development of new hydrogen storing alloys with nano-structure and their prospect"

T. Kuji (Tokai Univ.)

11:20-11:45 " Development of functional materials using ion and electron beams"

M. Yoshida (JAERI, Takasaki)

11:45-13:00 Lunch

II. Invited Talk Chair : S. Tanaka (JAERI, Takasaki)

13:00-13:40 Invited talk "Application of radiation and nano-technology"

S. Tagawa (Osaka Univ.)

III. New materials and functions

Chair : H. Naramoto (JAERI, Advanced Science Research Center)

13:40-14:00 "Development of oxygen permeable films using electron/oxide-ion mixed conductivity"

H. Takamura (Tohoku Univ.)

14:00-14:20 "Development of highly conductive ion exchange membranes for methanol fuel-cell applications"

T. Yamaki (JAERI, Taksaki)

- 14:20-14:40 "Development of catalysts for hydrogen production from carbon hydride-related fuels"

N. Azuma (Shizuoka Univ.)

- 14:40-15:00 "Inorganic functional layered crystals and nano-sheets"

N. Miyamoto (JAERI, Advanced Science Research Center)

- 15:00-15:20 "Development of thermo-electronic hydrogen sensors"

N. Murayama (AIST)

15:20-15:35 Coffee Break

IV. Evaluation techniques

Chair: M. Yoshikawa (JAERI, Takasaki)

- 15:35-15:55 "Evaluation techniques for nano-structures and hydrogen components at SPring-8"

K. Aoki (JAERI, Kansai)

- 15:55-16:15 "Evaluation techniques for nano-structures and hydrogen components using neutrons"

Y. Morii (JAERI, Tokai)

- 16:15-16:35 "Evaluation techniques for nano-structures and hydrogen components using ion beams"

S. Yamamoto (JAERI, Takasaki)

- 16:35-16:55 "Evaluation of nano-structures and hydrogen components using positron annihilation techniques"

A. Kawasuso (JAERI, Advanced Science Research Center)

V. Panel discussion

Chair : H. Nanba (JAERI, Takasaki)

- 16:55-17:25 Panel discussion

- 17:25-17:30 Closing address

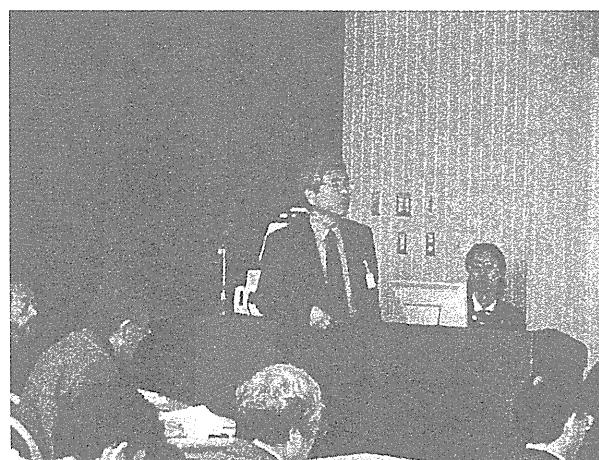
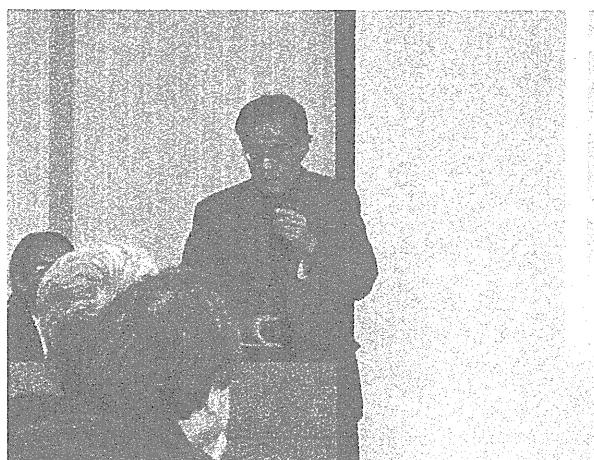
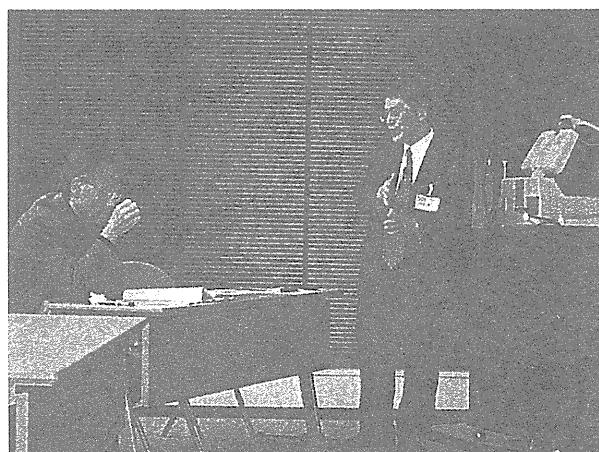
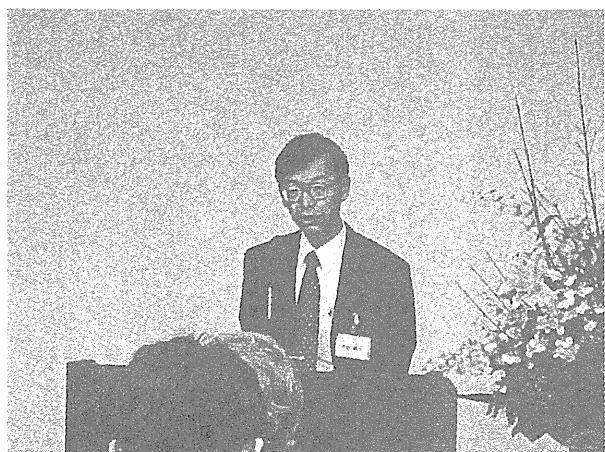
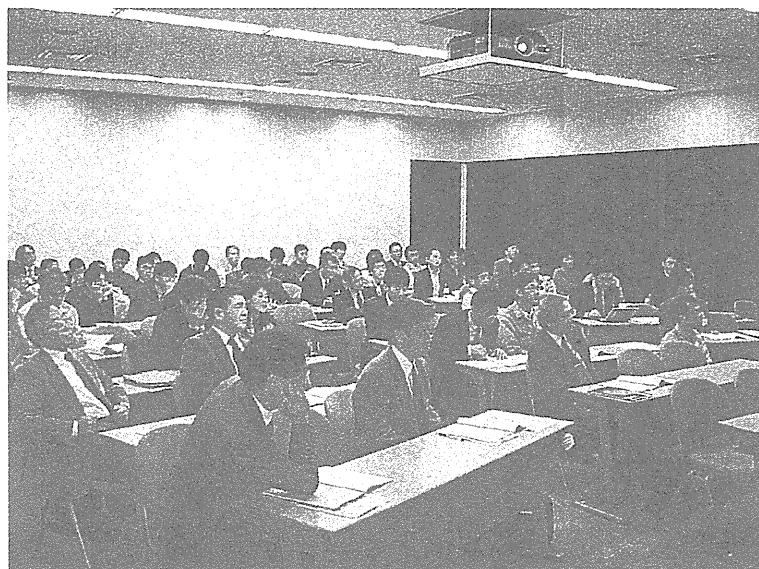
H. Nanba (JAERI, Takasaki)

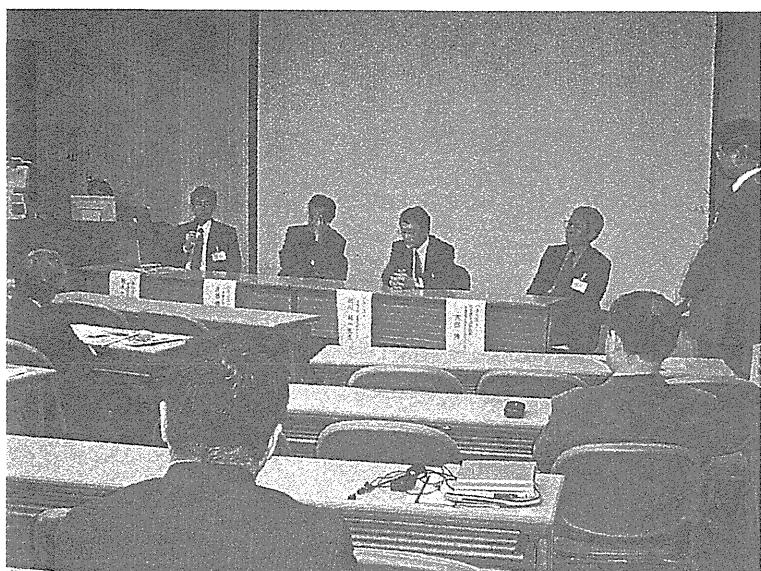
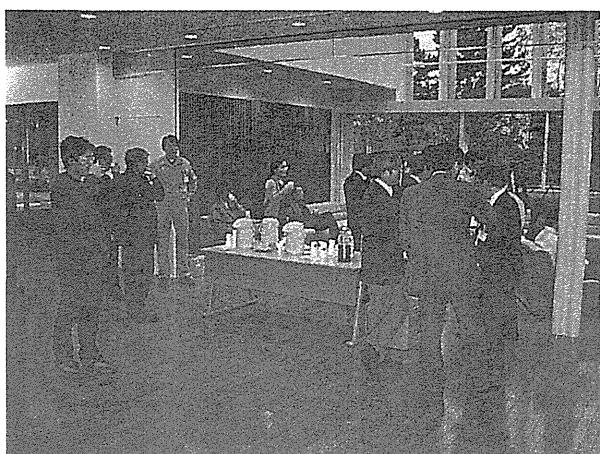
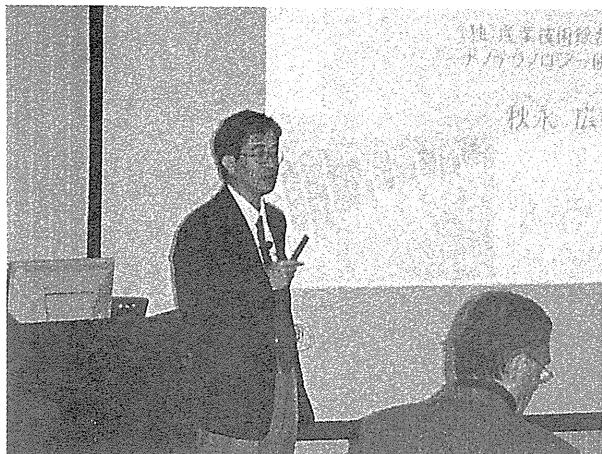
- 17:45-19:30 Banquet

付録 2 .

写真

This is a blank page.





付録 3.

参加者リスト

This is a blank page.

発表関係者(外部:6名 原研:7名)

氏名	所属	氏名	所属
1 田川 精一	大阪大学 産業科学研究所	8 宮元 展義	原研東海最先端基礎研究センター
2 秋永 広幸	産業技術総合研究所	9 村山 宣光	産業技術総合研究所
3 吉田 勝	原研高崎研材料開発部	10 青木 勝敏	関西研究所放射光科学研究センター
4 久慈 俊郎	東海大学 開発工学部	11 森井 幸生	原研東海研中性子利用研究センター
5 高村 仁	東北大大学院 工学研究科	12 山本 春也	原研高崎研材料開発部
6 八巻 徹也	原研高崎研材料開発部	13 河裾 厚男	原研高崎研先端基礎研究センター
7 東 直人	静岡大学 工学部 物質工学科		

一般参加者(外部:44名)

氏名	所属	氏名	所属
1 山脇道夫	日本原子力学会関東・甲越支部	23 西堂 雅博	ビームオペレーション株
2 田村 攻	TNK東日本(株)	24 半田 稔	富士重工業株
3 海野 英雄	(株)アトックス	25 八木 國光	(財)放射線利用振興協会 高崎事業所
4 松田 純夫	宇宙航空研究開発機構	26 新井 英彦	(財)放射線利用振興協会 高崎事業所
5 新藤 浩之	宇宙航空研究開発機構	27 田中 敏幸	(財)放射線利用振興協会 高崎事業所
6 久保山 智司	宇宙航空研究開発機構	28 清水 伸晃	三益半導体工業株
7 川北 史朗	宇宙航空研究開発機構	29 藤原 晉雄	(株)ITIエアロスペース
8 星 正敏	(株)環境技研	30 藤岡 倫久	セイコー・イージー・アンド・ジー
9 片桐 啓一	(株)キンセイ産業	31 中村 博之	東京農工大学
10 須田 洋幸	産業技術総合研究所	32 近藤 良憲	東京農工大学
11 山内 洋幸	産業技術総合研究所	33 高野 幸子	埼玉工業大学
12 木下 英司	帝人デュポンフィルム(株)	34 澤田 真一	東京大学
13 加藤 和男	電気化学工業(株)渋川工場	35 八木 重郎	東京大学
14 久保田 一彦	(株)巴商会	36 関根 敏彦	東京大学
15 原田 政浩	(株)巴商会	37 佐間田 秀樹	群馬大学
16 西山 総治	日東电工(株)	38 山本 雄也	群馬大学
17 長井 陽三	日東电工(株)	39 野納 晋平	群馬大学
18 橘 俊光	日東电工(株)	40 榎本 一之	群馬大学
19 堀江 百合	日東电工(株)	41 堤 悟	群馬大学
20 山本 一成	日東电工(株)	42 奥 浩之	群馬大学工学部材料工学科
21 篠原 武慈	EER	43 柴田	京都大学
22 高橋 ひとみ	(独)農業・生物系特定産業研究機構	44 安部 功二	名古屋工業大学 機能工学科

原研参加者(40名)

氏名	所属	氏名	所属
1 野田 健治	高崎研究所長	21 八木 敏明	高崎研究所 材料開発部
2 萩野 伸明	高崎研究所 管理部長	22 杉本 雅樹	高崎研究所 材料開発部
3 南波 秀樹	高崎研究所 材料開発部長	23 平尾 敏雄	高崎研究所 材料開発部
4 久米 民和	高崎研究所 イオン生物応用研究部長	24 阿部 浩之	高崎研究所 材料開発部
5 小原 祥裕	高崎研究所 放射線高度利用センター長	25 瀬古 典明	高崎研究所 材料開発部
6 田中 茂	高崎研究所 材料開発部次長	26 片貝 秋雄	高崎研究所 材料開発部
7 吉井 文男	高崎研究所 材料開発部・次長	27 笠井 昇	高崎研究所 材料開発部
8 荒川 和夫	高崎研究所 放射線高度利用センターワン次長	28 長澤 尚胤	高崎研究所 材料開発部
9 神谷 富裕	企画室 調査役	29 長谷川 伸	高崎研究所 材料開発部
10 柴田 猛順	大洗研究所 核熱利用研究部	30 越川 博	高崎研究所 材料開発部
11 相原 純	大洗研究所 核熱利用研究部	31 伊藤 洋	高崎研究所 材料開発部
12 田中 伸幸	大洗研究所 核熱利用研究部	32 出崎 亮	高崎研究所 材料開発部
13 奥田 泰之	大洗研究所 核熱利用研究部	33 田口 光正	高崎研究所 材料開発部
14 伊藤 久義	高崎研究所 材料開発部	34 箱田 照幸	高崎研究所 材料開発部
15 玉田 正男	高崎研究所 材料開発部	35 島田 明彦	高崎研究所 材料開発部
16 吉川 正人	高崎研究所 材料開発部	36 潧上 真知子	高崎研究所 材料開発部
17 小嶋 拓治	高崎研究所 材料開発部	37 北澤 真一	物質科学部
18 宮下 敦巳	高崎研究所 放射線利用理論解析グループ	38 楢本 洋	先端基礎研究センター
19 浅野 雅春	高崎研究所 材料開発部	39 鳴海 一雅	先端基礎研究センター
20 大島 武	高崎研究所 材料開発部	40 境 誠司	先端基礎研究センター

This is a blank page.

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
工率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光束度	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m ²
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名 称	記 号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
ト	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表4 SIと共に暫定的に維持される単位

名 称	記 号
オングストローム	Å
バーソル	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリ	Ci
レンゲン	R
ラド	rad
レム	rem

$$1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ b} = 100 \text{ fm}^2 = 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm/s}^2 = 10^{-2} \text{ m/s}^2$$

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

$$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{ C/kg}$$

$$1 \text{ rad} = 1 \text{ cGy} = 10^{-2} \text{ Gy}$$

$$1 \text{ rem} = 1 \text{ cSv} = 10^{-2} \text{ Sv}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^9	ギガ	G
10^6	メガ	M
10^3	キロ	k
10^2	ヘクト	h
10^1	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換 算 表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s/m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)}(\text{g/(cm}\cdot\text{s)})$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062×10^3	145.038
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322×10^{-4}	1.35951×10^{-3}	1.31579×10^{-3}	1	1.93368×10^{-2}
	6.89476×10^{-3}	7.03070×10^{-2}	6.80460×10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
								熱化学	(15 °C)
	1	0.101972	2.77778×10^{-7}	0.238889	9.47813×10^{-4}	0.737562	6.24150×10^{18}	= 4.184 J	(熱化学)
	9.80665	1	2.72407×10^{-6}	2.34270	9.29487×10^{-3}	7.23301	6.12082×10^{19}	= 4.1855 J	(15 °C)
	3.6×10^6	3.67098×10^5	1	8.59999×10^5	3412.13	2.65522×10^6	2.24694×10^{25}	= 4.1868 J	(国際蒸気表)
	4.18605	0.426858	1.16279×10^{-6}	1	3.96759×10^{-3}	3.08747	2.61272×10^{19}	仕事率 1 PS	(仏馬力)
	1055.06	107.586	2.93072×10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515×10^{21}	= 75 kgf·m/s	
	1.35582	0.138255	3.76616×10^{-7}	0.323890	1.28506×10^{-3}	1	8.46233×10^{18}	= 735.499 W	
	1.60218×10^{-19}	1.63377×10^{-20}	4.45050×10^{-26}	3.82743×10^{-20}	1.51857×10^{-22}	1.18171×10^{-19}	1		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
									熱化学	(15 °C)
	1	2.70270×10^{-11}		1	100		1	3876		
	3.7×10^{10}	1		0.01	1		2.58×10^{-4}	1		

線量当量	Sv	rem	1 cal = 4.18605 J(計量法)	
			熱化学	(15 °C)
	1	100		
	0.01	1		

(86年12月26日現在)

材料創製研究ワークショッピング論文集 2004年11月17日、高崎研究所

R100
古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています