高輝度放射光を用いた水素と材料の 相互作用の実験的解明

1. はじめに

高性能水素貯蔵材料開発に対して,水素濃度(密度),安定 性,耐久性,反応速度における性能向上が重要な課題であ る.水素貯蔵材料として水素貯蔵合金,化学系水素化物,吸 着系材料等が実用候補であり,それらについて広く研究が行 われている⁽¹⁾.これらの材料中において水素とその周りの原 子との相互作用は水素貯蔵材料の性能に大きく影響している と考えられる.水素吸蔵合金を例にとるとその水素吸蔵過程 は,水素分子の金属表面での解離,表面から内部への拡散, 水素固溶体の形成,そして水素化物の形成と進行する.この 過程は水素と周りの金属との結合の再編過程であるという見 方ができる.したがって反応過程に支配的な水素と材料の相 互作用(結合状態)の解明は,新規水素貯蔵材料の開発,また はその材料の性能向上に向けて重要な知見を与えると考えら れる.

放射光は物質中の原子間の結合状態を詳細に調べる有力な ツールの一つであり、構造だけでなく化学結合状態の解明に もその威力を発揮する.我々は触新エネルギー・産業技術総 合開発機構(NEDO)の委託事業「水素貯蔵材料先端基盤研究 事業(HYDRO-STAR)」において、大型放射光施設 SPring-8の優れた光源特性を活かした水素貯蔵材料研究を展開して きた. 高輝度放射光を利用することによって, 化学反応(水 素化反応)に伴う構造や電子状態変化を詳細に測定すること が可能となる.しかし水素はその電子数が1でありX線の 散乱断面積が小さいため、物質中の水素を観測することは高 輝度放射光でも非常に困難である.粉末X線回折パターン を最大エントロピー法によって解析し水素原子の電子状態密 度の導出に成功した例は MgH2 があるが⁽²⁾,より重い金属 からなる合金材料に対してはそれも難しいだろう. しかしな がら水素と結合している相手の原子に着目すれば、放射光を 利用することで水素化に伴う構造変化、電子状態などの変化 を精密に測定することが可能になる.

町田晃彦*齋藤寛之* 松村大樹*竹田幸治*

放射光利用としては,高分解能 X 線回折パターンによっ て詳細に結晶構造を調べることが最も一般的な手法である. 結晶構造以外にも,X 線吸収分光など分光法を利用するこ とで水素化に伴う電子状態変化などを調べることが可能であ る.電子状態の研究は基礎物性研究との認識から,材料研究 へはこれまであまり適用されてこなかった.しかしながら水 素化による電子状態の変化は,水素とその周りの原子との結 合状態の変化に起因していると考えられるため,水素の移 動・拡散などの輸送機構,水素吸収・放出などの化学反応機 構の解明にかかわる知見を与えることが期待される.これら は新規高性能水素貯蔵材料の開発にとって必要不可欠な情報 である.本稿では SPring-8 の放射光利用による水素貯蔵材 料研究に有効な装置・技術の開発やそれらを利用した研究の 幾つかについて紹介したい.

2. X線回折によるその場観察

水素を多量に吸蔵した状態, すなわち高濃度状態の結晶構 造は材料開発を行う上でも重要な知見を与える.水素吸蔵合 金ではその多くが水素圧力下でのみ水素化物としての状態を 安定に保持できる.このため,多量の水素を吸蔵した状態の 研究には水素圧力下でのその場観察が必要である.水素化物 の研究において,その場観察は大別して二種類がある.一つ は水素雰囲気下のある温度・圧力平衡状態の観察,もう一つ は水素を吸蔵・放出している過程,すなわち平衡状態に至る 過程の観察である.前者について特に数 GPa という高圧力 下での測定に対して,また後者については反応過程の時分割 測定に対して高輝度放射光 X 線が威力を発揮する.

高温高圧力下では水素流体の化学ポテンシャルが増大し金属との反応性が著しく増加する.このため常圧近傍では実現されなかった水素化反応の実現が期待される.このような高温高圧力下における水素化反応を利用した新規水素化物の探索は以前から進められている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾.ここでは高温高圧力下における Al の水素化反応の放射光 X 線回折その場観察につ

* 徳日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門;副主任研究員(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1) Advanced Research on Hydrogen-Metal Interactions of Hydrogen Storage Materials Using Synchrotron Radiation X-rays; Akihiko Machida, Hiroyuki Saitoh, Daiju Matsumura, Yukiharu Takeda (Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Sayo, Hyogo)

Keywords: hydrogen storage materials, synchrotron radiation X-rays, in-situ measurements, X-ray diffraction, XAFS, Soft X-ray emission spectroscopy, Soft X-ray absorption spectroscopy

²⁰¹³年1月16日受理[doi:10.2320/materia.52.337]

いて紹介する.本手法を用いることで,水素化反応パスやメ カニズムについての知見を得ることが可能となった.

AlH₃は軽量かつ水素を多量に含む化合物であり、水素貯 蔵材料として有望視されている物質の一つである.多くの水 素吸蔵合金が数 MPa の水素ガス中での直接反応によって水 素化するのに対して、Alは水素ガス圧力下では水素化する ことができない.熱力学的には1GPa以上の水素ガス(流 体) 圧力下で水素化すると予想されるが、これまでに直接反 応による AlH₃の合成は報告されていない.これは Al 金属 表面に形成される不動態皮膜(酸化膜)が水素化反応を妨げる 一つの要因であると考えられ、直接反応を実現するにはこの 酸化膜の影響を如何にして低減させるかが鍵となる.本研究 では、数百℃、数 GPa という高温高圧下において極めて反 応性が高い水素流体状態を実現し、水素流体中に浸された Al との直接反応によって AlH₃ を合成することに初めて成 功した⁽⁶⁾. 放射光 X 線を利用した反応過程のその場観察測 定の結果, Al 表面の酸化膜の影響が抑制され, 水素化反応 が進行することが示された.

水素流体中のAlの水素化,脱水素化反応過程はSPring-8 のビームラインBL14B1に設置されたマルチアンビルプレ スと呼ばれる高圧発生装置を用いたその場X線回折実験に よって観察された.実験の詳細につては他の解説等を参照さ れたい⁽⁷⁾⁽⁸⁾.高温高圧実験では試料の周りは圧力発生や加 熱,試料の密閉に必要なパーツで覆われているが,高輝度放 射光X線は高温高圧実験用セルを透過することができるた め,試料からの粉末X線回折パターンを測定することが可 能である.図1に10GPaにおいてAlを水素化・脱水素 化・再水素化した際のその場観察X線回折パターンを示 す.室温から650℃まで加熱した段階ではAlH₃の生成は観 測されないが(a),650℃で約20分保持した後に α -AlH₃の回 折線が出現し,時間の経過とともに強度が増加した(b).以 後,AlH₃は α -AlH₃のことを示すものとする.800℃まで昇



図1 放射光 X 線回折その場観察により得られた Alの 水素化・脱水素化・再水素化反応過程の X 線回 折パターン.

温したところ AlH₃ からの回折線はすべて消失した(c).こ れは生成した AlH₃ が Al と水素流体に分解したことを示し ている.試料を再び650℃まで冷却したところ,Al が再水素 化されたことが確認された(d).また Al を10 GPa,650℃の 水素流体中で24時間処理することで,高圧セル中の約半分 の体積の Al を水素化することに成功した⁽⁹⁾.得られた AlH₃ は無色透明の結晶で,その結晶粒の大きさは数 μ m か ら数十 μ m である.高温高圧下合成法では,多量の水素化物 の合成は困難であるが,生成物は純度が高く結晶性が良い. そのため水素結合状態や水素放出温度などの材料物性研究に 有用であると考えられる.実際に後述の電子状態観測には高 温高圧合成によって得られた AlH₃ を使用している.

高温高圧力下で水素化・脱水素化サイクルの観測,水素化 反応状態図の作成⁽⁶⁾,また水素化の前駆現象と見られる Al 金属結晶の微細化過程の観測⁽¹⁰⁾などによって,Alをベース にした新規水素貯蔵合金の開発に向けた基礎的な知見の蓄積 をすることに初めて成功した.また本手法は日本アルミニウ ム協会の協力を得て,車載用の高圧水素タンクのライナー材 として使用されている A6061-T6 合金にも適用され⁽¹¹⁾,そ の水素化条件を明らかにするなど水素貯蔵材料研究に留まら ず広く水素関連技術の開発研究に貢献している.

また、水素吸蔵・放出過程の結晶構造変化は主に反応メカ ニズムに対して重要な知見を与える.ここでは放射光X線 による金属格子の変化に着目した相変態の研究を紹介した い.水素貯蔵材料の性能を評価する際に圧力-組成等温曲線 上の水素平衡圧下での状態観測も重要であるが、水素の導入 から平衡圧に達するまでの過程を知ることも必要である. そ のため合金から水素化物を形成する過程の構造変化をリアル タイムで観測するシステムをビームライン BL22XU に構築 し、水素吸蔵過程の構造変化を時分割で観測することを可能 にした.装置の詳細についてはここでは割愛させて頂く.試 料容器に封入する粉末試料は約100mgで放射光X線回折 測定には十分な量であることはもちろんのこと、水素吸蔵に 伴う圧力変化も観測可能である.しかしながら圧力変化は試 料全体のマクロな変化を観測しているのに対し、回折パター ンの変化は封入した試料の一部,X線が照射されている部 分の変化を観測しているため、それらの時間変化は必ずしも 一致しない. このため現時点では吸蔵された水素量との関係 にまで踏み込んだ議論をすることは難しい. しかしながら, 水素吸蔵過程の相変化に関する詳細な情報だけでも反応速度 を向上させるため物質設計に新たな知見を与えることが期待 される.

水素吸蔵過程の時分割X線回折実験の例としてLaNi_{4.5} Al_{0.5}合金の結果を紹介したい.LaNi₅のNiの一部をAl等 で置換することよって水素化特性が大きく変化することが知 られているが⁽¹²⁾⁽¹³⁾,本研究では特に水素化物形成過程で出 現する中間状態(固溶体と水素化物の間の格子体積を持つ状 態)に着目し,水素吸蔵過程の研究を実施した.LaNi_{4.5}Al_{0.5} ではLaNi₅の80℃の平衡水素圧力下で観測されている中間 状態⁽¹⁴⁾が同様の条件で観測されていない.LaNi₅では室温



図2 (a) LaNi_{4.5}Al_{0.5}の水素固溶体相から水素化物相 へ相変態が進行している水素吸蔵過程の時分割 X線回折パターン.毎秒1フレームの速度で測 定している.右に示した時間は試料セルに水素 を導入してからの経過時間.(b) 100秒経過時の 回折パターンの Rietveld 解析結果.

以下での水素吸蔵過程の時分割 X 線回折測定によって中間 状態が観測されているが⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁷⁾, LaNi_{4.5}Al_{0.5}においては本 研究によって LaNi₅ と同じように中間相が過渡的に形成さ れることが示された.図2(a)に固溶体相から水素化物相へ 相変態が進行している過程の時分割 X 線回折パターンを示 す.時間は試料セルに水素を導入してからの経過時間であ る.試料セルの窓材としてカプトンを使用しているため,試 料以外の回折は出現しない.そのため相変態を明瞭に捉える ことが可能であり,構造解析が容易になる.図2(b)にはそ の解析の一例を示すが,固溶体と水素化物の中間の格子体積 を持つ中間状態が形成されていることが分かる.

中間状態の形成がその水素吸蔵放出速度に影響を及ぼす可 能性は否定できない. 過渡的な状態を経由することによる反 応速度への影響についてはさらに研究を進める必要がある. この合金系に限らず,放射光を利用した時分割X線回折に よる構造研究は,水素を吸収しているまさにその過程では実 際どのような変化が生じているか,そこには反応速度等に影 響を及ぼす因子が潜んでいるのか,という平衡圧下の測定だ けでは分からなかった疑問の解明に有効なことは間違いない.

X 線吸収分光によるその場観察

X線吸収分光法であるX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)測定では,前述のX線回折法では長距離秩序を持った結晶の平均構造が得られるのに対して,sub-nm 程度の結合距離以内のみに敏感な局所構造に関する情報が得られる.このため,溶液,アモルファス,微粒子等の,長距離秩序構造を持たない物質に対して,大きな威力を発揮する手法である.また元素選択的であるため,複数の元素からなる物質に対しても,ある特定の元素に対する局所構

造を調べることが可能である.水素吸蔵合金は一般的に多数 の金属元素から構成され,また化学系水素化物等はカイネテ ィクス向上のために微量添加物を使用するが,こうした複雑 な物質・材料系に対して XAFS 法はその特性の鍵となる元 素に着目した情報を得ることができる.

Photon-in Photon-out の手法である XAFS 法は侵入長が 長く,特に透過法による測定では試料全体を平均化している とみなせるため試料表面の影響が無視できる.また硬 X 線 を利用した XAFS 測定は一般的に試料の環境(雰囲気)に依 らないことも,その場観察測定の適用を比較的容易にしてい る.このため XAFS 法は水素を吸蔵・放出している過程の 元素選択的な電子状態や局所構造変化のその場観測に有効で ある.分散型光学系を利用すれば 100 Hz レベルで XAFS ス ペクトルの連続測定も可能である⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾.ビームライン BL14B1 においては水素放出過程における局所構造変化と水 素放出温度特性とを直接的に関連付けるために,XAFS 測 定とガス質量分析を同時測定するシステムを構築した.この システムを利用した研究例として,ここでは Mg(BH₄)₂へ の Ti 化合物添加効果について紹介したい.

Mg(BH₄)₂は15%もの高い水素重量密度を持つ有力な水 素貯蔵材料候補の1つであるが、水素放出温度が350℃程度 であるため、実用化するにはこれを大幅に低下させる必要が ある. Mg(BH₄)₂に対して TiCl₃ を添加させると,水素放出 開始温度が大きく低下し150℃程度になることがLiらにより 明らかにされた⁽²⁰⁾.しかしながら添加物がどのように水素 放出温度低下に寄与するかは不明であった. そこで本研究で は 10 mol% TiCl₃ を添加した Mg(BH₄)₂ に対して XAFS 測 定を実施し、微量添加物である TiCl₃の効果について調べ た⁽²¹⁾. XAFS と水素放出曲線の同時測定の結果を図3に示 す.水素放出曲線には100-150℃の低温放出ピークと、350-370℃の高温放出ピークが存在する. TiCl₃ 添加によって低 温放出ピークが新たに現れるが、高温放出ピークの出現温度 は無添加の Mg(BH₄)₂ とほとんど同じである. XAFS 測定 によって得られた Ti 吸収端エネルギーに着目すると, 100-150℃にかけて大きく変化しており、水素放出曲線の低温放 出ピークに位置も幅もほぼ一致する.一方で高温放出ピーク に対応する温度領域では Ti 吸収端位置がほとんど変化して いない. XAFS スペクトルの詳細な解析の結果, Mg(BH₄)₂ の中に Ti が部分的に入り込み,一部の Ti が Ti (BH₄)3の局 所構造を取っていることが明らかになった.水素放出温度の 低下は局所的なTi(BH₄)₃の分解に起因していることが XAFS 測定により示された.

また添加された TiCl₃は 10 mol%の量であったのにもか かわらず,低温放出ピークで生じている水素量は全体の3 割ほどに達している点にも注目したい.これは Mg(BH₄)₂ 内に固溶した Ti は配位している $[BH_4]^-$ を分解して水素を 放出させるのみならず,その周辺の Mg に配位している $[BH_4]^-$ からもある程度水素を放出させることを示唆してい る.これは添加物の影響が添加量以上にその周囲にまで及ん でいると考えることができる.



図3 10 mol%TiCl₃を添加した Mg(BH₄)₂の水素放出 過程のTi吸収端でのXAFS 測定と水素放出曲線 の同時測定結果.

水素放出特性の改善を目論んで微量に添加された TiCl₃は ボールミリングによる混合によって Ti(BH₄)₃ といった異な る局所構造に変質していた.自らの構造を大きく変化させる TiCl₃ という添加物は,触媒の元々の定義である「自らの状 態を変化させずに反応を促進させるもの」には当てはまらな い.しかし,微量添加物による性能向上を広い意味での触媒 と捉え,「自らの形を積極的に変えて材料内に侵入し性能の 向上をもたらす」という,より進んだ概念を構築することが 可能であると考えている.

4. 軟 X 線分光法による電子状態の解明

ここまでは一般的に良く利用されている X 線回折法および XAFS 法による構造研究を紹介してきた.ここでは,放射光を利用研究の一つの特長である電子状態研究について紹介したい.

軽元素系水素化物は高重量密度を持つ水素貯蔵材料の候補 として期待されている.軽元素系水素化物は一般に絶縁体で あるため、電子状態の代表的な研究手法である光電子分光法 は試料の帯電による影響のため困難であり、実験的な研究例 はほとんど見られない.このような絶縁体の軽元素系水素化 物の電子状態研究に対して、軟X線発光分光および全蛍光 収量法による軟X線吸収分光法を適用しその有効性を示す ことに成功した.

発光分光法では占有状態,吸収分光法では非占有状態の部 分状態密度を得ることができる.軟X線発光分光は物質に 軟X線を照射することにより生成された内殻正孔に価電子 帯から電子が遷移した際に放出する蛍光のエネルギー分布を 分析することにより,価電子帯の電子状態を実験的に調べる 測定手法である.放出された光を検出する測定のため,絶縁 体に対しても測定を行うことが可能である.固体中への軟 X線の侵入深さは数十から数百 nm であるため,固体のバル



図4 Al と AlH₃の軟 X 線発光分光スペクトルと内殻
 吸収分光スペクトル.

ク的な電子状態を有効に調べることができる.一方で吸収分 光では非占有準位伝導帯の電子状態が実験的に得られる.こ の場合も全蛍光収量法を用いて測定を行うことにより,絶縁 体試料のバルクの電子状態を測定することが可能となる.こ れらの手法を代表的な軽元素系水素化物である AlH₃⁽²²⁾と LiNH₂⁽²³⁾に適用し,その電子状態を実験的に調べることに 成功した.ここでは AlH₃ の結果について紹介したい.

AlH₃の電子状態については、多数の理論研究があるにも かかわらず、イオン結合的か共有結合的かという問題の決着 がついていなかった.実験的にその解決を図るため水素原子 との結合に重要な役割を果たすと考えられる Al 3p 電子状態 に注目し, 軟 X 線発光分光および吸収分光実験をビームラ イン BL27SU において実施した.図4に測定した Al と AlH₃の発光スペクトルと吸収スペクトルを示す. これらは Al 3p 電子状態を反映しているが、Al と AlH₃のスペクトル には主に2点の明確な違いが観測された.一つは Al に比べ AlH₃は Al 3p 電子状態の状態密度が増加していること(矢印 ①),もう一つはAlH₃にはエネルギーギャップが形成され ていること(矢印②)である.仮に AlH₃ がイオン結合性であ れば、電気陰性度が Al よりも大きい水素に Al 3p 電子が移 動するため Al 3p の状態密度が減少すると予想されるが、実 験結果はその逆である.したがって完全なイオン結合である という描像は本結果によって直ちに否定されることになる.

これまでの理論研究では AlH₃ だけを対象にしており,母 物質である Al との比較で電子状態がどのように変化するか を調べていなかった.実験の結果を踏まえ,Al 金属と AlH₃ の電子状態をバンド計算でそれぞれ求め,Al 3p 電子状態が どのように変化するのかを調べた.その結果,水素化物が形 成されることにより Al 3p 電子の増加,エネルギーギャップ の形成という実験結果を定性的に説明できることが明らかに なった.この結果は AlH₃ での Al と水素の結合において は,共有結合が重要な役割を果たしていることを示すもので ある.

軟X線発光分光および全蛍光収量法による吸収分光によって、これまで電子状態の測定が困難であった絶縁体の軽金 属水素化物の電子状態を初めて実験的に明らかにすることが できた.これらの分光法は,電子状態の測定法の中では検出 深さが深く,今後様々な試料形態を持つ水素化物の電子状態 の研究において威力を発揮するものと期待される.また得ら れた実験的な電子構造解析結果を理論計算に利用することで シミュレーションの精度を大幅に上げる効果も期待できる.

5. まとめ

放射光を利用した水素貯蔵材料の研究について,X線回 折,XAFS,軟X線分光による幾つかの研究例を紹介し た.材料研究全体を見ても放射光の重要度は増してきてい る.その中で水素貯蔵材料研究に放射光の特徴を活かしたそ の場観察や電子状態測定を適用することによって新しい知見 を得ることができたことは,水素関係材料研究に放射光測定 技術が有効であることを示すと同時に,まだ隠れている特性 を引き出すことができる可能性も示すものである.本稿では 紹介できなかった放射光メスバウアー分光⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾や表面光電 子分光⁽²⁶⁾等によるその場観察手法の開発や多数の実験結果 が本事業の成果として報告することができた.それらを含 め,これまでに培った測定手法・技術が水素関係材料研究に 広く活用されることを期待している.

本稿で紹介した研究は HYDRO-STAR プロジェクトのも と NEDO の委託を受けて実施されたものである. 放射光利 用研究はその関係者多くの協力によってなされたものであ る.ここに感謝の意を示したい.また本稿で紹介した放射光 利用実験は SPring-8 の実験課題2007B3609, 2008A3604, 2008B3612, 2008B3619, 2009A3616 (以上 BL14B1), 2010A3703, 2010B3702, 2011A3703 (以上 BL22XU), 2008B2195 (BL27SU)で実施された.

文 献

- (1) L. Schlapbach and A. Züttel: Nature, 414(2001), 353–358.
- (2) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata: Appl. Phys. Lett., 81 (2002), 2008–2010.
- (3) A. Kamegawa, Y. Goto, R. Kataoka, H. Takamura and M. Okada: Renewable Energy, 33(2008), 221–225.
- (4) 竹市信彦,田中秀明,栗山信宏:高圧力の科学と技術,17
 (2007),257-263.
- (5)京井大典,亀川厚則,高村 仁,岡田益男,北村直之,境 哲男:高圧力の科学と技術,17(2007),264-270.
- (6) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: Appl. Phys. Lett., 93 (2008), 151918.
- (7) 齋藤寛之: 高圧力の科学と技術, **20**(2010), 166-174.
- (8)齋藤寛之,町田晃彦,片山芳則,青木勝敏:セラミックス, 38(2011),55-61.
- (9) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: Appl. Phys. Lett., 94(2009), 151915.

- (10) H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, D. Kawana, T. Watanuki, Y. Katayama and K. Aoki: J. Alloys Compd., 496 (2010), L25–L28.
- (11) 齋藤寬之,町田晃彦,片山芳則,青木勝敏,秋葉悦男:日本 金属学会誌,76(2012),139-143.
- (12) Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara and E. Akiba: J. Alloys Compd., 298(2000), 138–145.
- (13) K. Sakaki, E. Akiba, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: J. Alloys Compd., 473 (2009), 87–93.
- (14) S. Ono, K. Nomura, E. Akiba and H. Uruno: J. Less-Common Met., **113**(1985), 113-117.
- (15) J.-M. Joubert, R. Cěrný, M. Latroche, A. Percheron-Guégan and B. Schmitt: Acta Mater., 54(2006), 713–719.
- (16) E. MacA. Gray D. J. Cookson and T. P. Blach: J. Appl. Crystallogr., **39**(2006), 850–855.
- (17) E. MacA. Gray, T. P. Blach, M. P. Pitt and D. J. Cookson: J. Alloys Compd., 509 (2011), 1630–1635.
- (18) D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka: J. Phys.: Conf. Ser., 190(2009), 012154.
- (19) D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka: J. Appl. Phys., 107 (2010), 124319.
- (20) H.-W. Li, K. Kikuchi, Y. Nakamori, K. Miwa, S. Towata and S. Orimo: Scr. Mater., 57 (2007), 679–682.
- (21) D. Matsumura, T. Ohyama, Y. Okajima, Y. Nishihata, H.-W. Li and S. Orimo: Mater. Trans., 52(2011), 635–640.
- (22) Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, H. Yamagami, T. Muro, Y. Kato and T. Kinoshita: Phys. Rev. B, 84(2011), 153102.
- (23) N. Kamakura, Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Yamagami, M. Tsubota, B. Paik, T. Ichikawa, Y. Kojima, T. Muro, Y. Kato and T. Kinoshita: Phys. Rev. B, 83 (2011), 033103.
- (24) T. Mitsui, N. Hirao, Y. Ohishi, R. Masuda, Y. Nakamura, H. Enoki, K. Sakakie and M. Seto: J. Synchrotron Rad., 16 (2009), 723–729.
- (25) R. Masuda, T. Mitsui, K. Ito, Y. Kobayashi, S. Kitao and M. Seto: J. Phys. Soc. Jpn, 81(2012), 034714.
- (26) J. R. Harries, Y. Teraoka, M. Tode and A. Yoshigoe: Appl. Phys. Express, 5(2012), 031802.



町田晃彦

 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2001年4月 日本学術振興会特別研究員(DC2)
 2002年3月 名古屋大学大学院工学研究科博士課程 後期課程修了
 2002年4月 日本原子力研究所 放射光科学研究センター 研究員
 2005年10月 日本原子力研究開発機構 量子ビーム 応用研究部門 研究員
 2011年10月-現職
 専門分野:構造物性,高圧物質科学
 ③放射光および中性子を利用した高圧力下における構

◎成初元ねよび中住すを利用した高圧力下におりる報 造研究に従事.最近は時分割放射光X線回折によ る水素化過程の構造研究にも取り組んでいる.







松村大樹



竹田幸治