科学研究費助成事業

平成 27 年 6 月 19 日現在

研究成果報告書



機関番号: 82118 研究種目: 基盤研究(A) 研究期間: 2012~2014 課題番号: 24241034 研究課題名(和文)錯体水素化物における原子・イオン輸送機構の解明ー中性子散乱と陽電子消滅の相補利用 研究課題名(英文)Investigation of atomic and ionic transportation mechanism in complex hydrides 研究代表者 大友 季哉(Otomo, Toshiya) 大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号:90270397

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 35,900,000円

研究成果の概要(和文):軽量かつ水素密度の高い材料(NaAIH4)は、水素放出速度が遅いことが欠点であるが、触媒 としてチタンを添加することで、固相状態での放出速度が10倍程度速くなることが知られている。触媒の働きを原子レ ベルで明らかにすることは、水素貯蔵材料としての実用性を高めるうえで重要であるが、未解明のままである。本研究 では、中性子、放射光、陽電子を駆使して、触媒の働きを明らかにすることを目的として行った。 Ti添加により、AIの化学状態が変化することがわかった。Tiは、NaAIH4バルク内のAIサイトに置換固溶しているものと 、NaAIH4バルク外でTi-AI合金を形成しているものの2種類の状態があると考えられる。

研究成果の概要(英文): NaAIH4 is light weight and high hydrogen density material but the hydrogen desorption speed is very slow in the solid state. Ti-additives improves the speed 10 times. It is important to reveal the mechanism of the kinetics improvement by the Ti-additives to make NaAIH4 practical hydrogen storage material. The purpose of this study is to reveal the improvement mechanism of Ti-additives with neutron scattering, X-ray absorption, X-ray anomalous scattering and positron annihilation.

It was found that the chemical state of AI is changed by Ti-additives. Also, existing of two type of Ti position was found: one is the AI site of NaAIH4 and the other is Ti-AI allow outside of NaAIH4.

研究分野:中性子科学、水素化物構造解析

キーワード: 水素貯蔵材料 触媒 中性子 放射光 陽電子

1.研究開始当初の背景

NaAIH4 や LiAIH4 などの錯体水素化物は、 金属イオン(Na⁺や Li⁺)と錯イオン([AIH4]⁻)か ら形成され、軽量かつ高密度で水素を貯蔵して いるため、車載用水素貯蔵材料としての研究が 進められている。材料として、触媒を添加しても 水素・放出反応速度が遅い事が欠点であり、錯 イオン欠損を経由する原子拡散が律速と推測さ れている。一方、これらの錯体水素化物は超イ オン伝導を示し、欠陥の増減によっても伝導率 が変化する。つまり、錯体水素化物においては、 空孔や欠陥の制御が材料としての特性改善に 直結すると考えられる。

NaAlH₄における水素吸蔵・放出は、AlH₃欠 損(空孔)を経由した Al 原子拡散が律速と言わ れている[1]。

 $NaAlH_4 \rightleftharpoons 1/3Na_3AlH_6 + 2/3Al + H_2$ (1)

 $Na_3AlH_6 \rightleftharpoons 3NaH + Al + 3/2H_2 \qquad (2)$

中性子粉末回折による Rietveld 解析により、 上記反応による生成物である Na₃AlH₆と NaH に 数%の水素欠損の可能性が指摘されている[2]。 しかし、軽水素化物の中性子回折であるため、 定量性は不十分である。NaAlH₄の水素放出反 応は溶融後に起きるが、触媒として TiCl₃を 0.9 mol%程度添加すること(式(3))で反応の活性化 エネルギーが低下し、固相における水素放出反 応が可能になる。

 $TiCl_3 + 3NaAlH_4 \qquad "Ti" + 3Al + 3NaCl + 6H_2 \qquad (3)$

ただし、反応後は Ti-Al 合金が生成されてい ると予想されるが、定量的な解析は行われてい ない。陽電子消滅測定では、触媒添加により、 水素放出反応における空孔増加速度が速くなる ことが観測されている[3]。

NaAlH₄におけるAlH₃空孔の生成・拡散を合 わせた活性化エネルギーは、第1原理計算から、 水素1原子あたり約42 kJ/mol H(内、空孔生成: 38 kJ/mol、拡散:4 kJ/mol)と見積もられている [4]。水素放出速度測定から求められた水素放 出反応のための活性化エネルギーは、NaAlH₄ が59 kJ/mol H、Na₃AlH₆が60 kJ/mol Hであり 良く一致している[5]。一方、NaAlH₄及び Na₃AlH₆はイオン伝導を示し、伝導率から得られ る活性化エネルギーは、76 kJ/mol 及び60 kJ/mol である[6]。これらの値は、LiBH₄における Li⁺の拡散活性化エネルギーと同程度である[7]。 単純に数値を比較できないが、錯体水素化物 におけるイオン伝導に空孔生成が関与している 可能性がある。

以上より、錯体水素化物における原子やイオ ンの輸送の機構解明のためには、空孔を含む 構造解析が不可欠と考えた。粉末の構造解析 で用いられる Rietveld 解析では、欠損は単位胞 内の占有率として数値化することができる。しか し、モデルに周期性の制約があるため、規則性 のない欠損と欠損の相関を導出するには不適 である。中性子全散乱法は、測定原理は通常の 回折測定と同じであるが、非常に大きな運動量 遷移量までを測定し、それを Fourier 変換により 得た実空間 2 体相関をベースとして、液体、非 品質、結晶などの多岐にわたる物質の乱れた構造の解析に威力を発揮している。J-PARC における世界トップレベルの中性子線源が利用可能になり、高い精度での中性子全散乱測定が可能になった。また、計算機上で原子配列をモデル化し全散乱測定データを再現する構造モデリングにより、Li-P-S イオン伝導体では Li の欠損サイトの分布が伝導率に大きく影響している事が明らかにされている[8]。錯体水素化物における原子やイオンの輸送の機構解明を目指す上で、これらの新しい手法が適用可能となった。

2.研究の目的

NaAlH₄における水素吸蔵・放出反応は、式 (1)~(3)で表されるように、5 元素によるものであり、 複数の相が共存する。より精度の高い構造情報 を得るためには、各元素の局所構造や水素の 結合状態の情報も必要となる。本研究では、 TiCl₃ を添加した NaAlH₄(NaAlD₄)における Ti の存在位置(侵入または置換固溶サイト)と局所 構造(配位元素および化学状態)を中性子や放 射光を利用した多方面の実験から調べ、水素放 出·再吸蔵反応に対する Ti 系化合物の触媒反 応メカニズムに関する情報を得ることを目的とし た。

中性子全散乱により Al-H 相関([AlH4]ユニ ット)、X 線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure、 XAFS) により Al および Ti の局所構 造や化学状態、そしてX線異常散乱 (anomalous x-ray scattering、AXS)によりTi(触 媒)の原子位置を観測し、水素放出・吸蔵反応 における構造変化を明らかにすることとした。さ らに、陽電子消滅(同時計数ドップラー幅広がり 定)についても、同様に水素ガス圧化でのその 場測定を行い、空孔サイトの元素分析を試み た。

3.研究の方法

(1) 中性子全散乱

J-PARC 高強度中性子全散乱装置 (NOVA)を用いて行った。重水素ガス雰囲気下 で試料中の重水素量と温度を制御することで、 反応生成物の割合を制御しながら中性子全散 乱実験を行った。Rietveld 解析および Pair Distribution Function(PDF)解析により水素サイ トの欠損、結晶構造の乱れの検討を行った。平 均的な試料量は、0.5 g である。

(2) XAFS

Al-K 吸収端における XAFS は、KEK-PF BL11A にて行った。試料量 は約 5 mg、1.0 × 10⁻⁵ Pa の高真空下、室温にて、電子収量法によ り測定した。試料の劣化を防ぐため、試料合成 直後に、独自に作製した真空チャンバーに試料 を入れ、KEK-PF での測定を行った。

Ti-K 吸収端における XAFS は、KEK-PF BL 9A において行った。大気圧の He ガス雰囲気下、 室温において蛍光法により測定した。

(3) AXS

ある元素のX線の原子散乱因子は次式であ

たえられ、エネルギーに依存する。 $f_X = f_X^0(Q) + f_X'(E) + if_X''(E)$ NaAlH₄の101、112 面の結晶構造因子は $F(101) = 2\sqrt{2}(f_{Na} - f_{Al}) - 2.3868f_H$ $F(112) = -4(f_{Na} + f_{Al}) - 0.6197f_H$

で与えられ、Na と Al の位相が反転している ため、Ti がいずれかの原子と置換した場合には、 Ti-K 吸収端近傍における強度比の変化として 観測可能である。構造因子の2乗を実験から求 めることは原理的は可能であるが、補正が容易 ではないので、NaAlH4の101、112回折ピーク の相対強度比のTi K 吸収端近傍におけるエネ ルギー依存性を評価した。

AXS 測定は、KEK PF BL7C にて行った。

4.研究成果

(1) 試料合成

NaAlH4 は空気中で不安定であり、触媒である Ti を添加することで、室温でも徐々に水素放出が進行することから、実験の都度、試料合成を行った。

軽水素化物試料

軽水素化物試料として、NaAlH₄ (93%、 Sigma-Aldrich Co.)を用いた。Ti 添加は、TiCl3 (99.995+%, Sigma-Aldrich Co.)と NaAlH₄をボ ールミリングすることにより行った。ボールミリング には、Cr 鋼製容器・ボールを使用し、容器・ボー ルと試料の重量比は、65:1とした。ミリングは、 大気圧の He ガス雰囲気下、400 rpm で 3 時間 行った。ミリング後、結晶性を高めるために、9.5 MPaの水素ガス圧下、403 K で 10 時間熱処理 を行った。ミリング後の試料の組成を ICP により 分析したところ、目的組成からのずれは 5%以内 で、Fe は検出限界以下であった。また、TiClaの 添加により、NaClとAlが析出するが、TiCl3の添 加量が 0.5 mol%の場合には、X 線回折の Rietvelt 解析により見積もった Al の析出量は 0.2%以下であった。Na₃AlH₆は、NaAlH₄とNaH (95%, Sigma-Aldrich Co.)を、400 rpm で 15 時 間ミリングし、8.0 MPaの水素ガス圧下、473 K で 10時間熱処理を行った。

重水素化物試料

水素位置を高精度で解析するため、中性子 干渉性散乱断面積が小さく(1.76 x 10⁻²⁴ cm²)、 非干渉性散乱断面積が大きい(80.26 x 10⁻²⁴ cm²)軽水素ではなく、中性子干渉性散乱断面 積が大きく(5.60 x 10⁻²⁴ cm²)、非干渉性散乱断 面積が小さい(2.05 x 10⁻²⁴ cm²)、非干渉性散乱断 面積が小さい(2.05 x 10⁻²⁴ cm²)重水素に置換し た NaAID4 を合成した。NaD(日本重化学工業)、 AID3 (東北大学金属材料研究所 折茂研究室 提供)を、重水素ガス雰囲気下(0.3 MPa)で、 400 rpm で9時間ボールミリングすることにより作 製した。ミリング時間は、未反応の原料の残存が なく、NaAID4 の分解が起こらない最適の長さを 実験的に決定した。NaAID4 の生成は、X 線回 折により確認し(図 1)、さらに圧力組成等温線 (PCT)測定を行い、水素放出・吸蔵特性を確認 した。これまでの報告例とほぼ一致する水素平 衡圧であることを確認した。 ミリング後の熱処 理および Ti の添加は軽水素化物試料と同様で ある。



図 1. X 線回折による NaAlD₄ 合成の確認。

(2) 中性子全散乱

NaAlD₄ に 2 mol%TiCl₃をミリング処理により 添加した試料の Rietveld 解析結果から、約 2% の Ti が NaAlD₄の Al サイトに置換しており、D サイトの欠損はほぼ無いという結果を得た。

Fourier 変換により得られる G(r)は、Al-H 相 関が Al-Al 相関や Al-Na 相関よりも短い距離の 相関として分離できている。シミュレーションとよ く一致している。 $Q_{max} = 30$ Å⁻¹までを Fourier 変 換している(図 2)。



図 2. 中性子全散乱測定により得られた NaAlD₄の G(r)。

 $NaAlD_4$ における Al-H 相関距離は Na_3AlD_6 や AlD₃よりも 0.1 Å 程度短いため、これらの化合物 とは区別が可能である。G(r)における Al-H 相関 は、Ti の有無による相違は観測されなかった。

in-situ 中性子全散乱測定により、NaAlD4 の 水素吸蔵放出にともなう可逆的な構造変化を観 測した。合成直後の試料を測定したのち、403 K に保持した上で水素を放出させ、式(2)の反応を 完了させた試料を測定し、水素ガス雰囲気下で 水素吸蔵反応により、Na3AlD6、NaAlD4 を生成 し、再度水素放出によりNa₃AlD₆を生成させた。

それぞれの組成は、これまでの報告例と一 致していることが確認された。ミリングによる合成 後と水素再吸蔵により生成した NaAID4 を比較 すると、水素再吸蔵により生成した試料の方が、 Bragg ピークの幅が狭く、結晶粒が成長している ことを示唆している。

平衡状態に達していない状態の測定も行っており、平衡状態を含めた PDF 解析を進めている。

(3) XAFS

Al-K 吸収端

軟 X 線は表面敏感であるが、NaAlH4の Al-K 吸収端における XAFS スペクトルは、これ までの報告例と定性的に一致していることから、 劣化(表面酸化)のない状態で測定できることを 確認した(図3)。



図 3. AI-K 吸収端で測定した NaAlH₄の XANES スペクトル。

標準試料を含む XANES スペクトルを図4に 示す。Al と比較して、吸収端エネルギーは、 NaAlH₄、AlH₃、Na₃AlH₆の順に高エネルギー側 にシフトしている。配位数も異なるため、単純に は決められないが、定性的にはシフト量の多い 方が、価数が大きいと示唆される。0.5 mol%の TiCl₃を添加した場合、NaAlH₄単体のスペクトル と比較して吸収端のエネルギーが低く、価数が 小さくなっていることを示唆している。





Ti-K 吸収端

XAFS スペクトルを標準試料と比較すると、 添加した Ti の化学状態は添加物である TiCl₃、 生成が予想される物質(Ti、Ti-Al 系合金、TiH₂) とは異なることがわかった(図 5)。水素放出前に 比べ水素放出後では吸収端が -1 eV 程度シフ トし、TiH₂のスペクトルに近くなった。さらに再吸蔵してもスペクトルにほとんど変化がないことから、
Ti は添加直後と水素放出後では状態が異なり、
1回目の放出後は Ti の化学状態に変化がないことが示唆される。NaAlH₄-TiCl₃系は 2 回目以降の水素放出量が低下することが報告されており、本研究における Ti の K-吸収端の変化と傾向が一致する。水素放出、再吸蔵は式(1)~(3)の反応によるものであり、中性子および X 線回折から下記の相が観測されている。
水素放出前:NaAlH₄, Al, NaCl
水素再吸蔵:NaAlH₄, Na₃AlH₆, Al, NaCl



図 5. Al-K 吸収端で測定した NaAlH₄の XANES ス ペクトル。Ti200 は合成直後、Ti200_Des は1回目の 水素放出後、Ti200 Abs は再吸蔵後試料を示す。

添加する Ti 量による XAFS スペクトルの顕著な 変化は観測されなかった(図 6)。



図 6. Al-K 吸収端で測定した NaAlH₄の XANES スペクトルの Ti 添加量依存性。

EXAFS スペクトルから導出される動径分布 にも大きな変化はない。TiまたはTi-A1系合金の 第一隣接Ti-Ti, Ti-A1相関に近い距離相関が観 測されており、添加量に依存した変化は見られ なかった。

添加した Ti の局所構造は水素放出により TiAl₃の局所構造に近づく。NaH NaAlH₄の構 造変化において、Tiの化学状態・局所構造に変 化がない。これらのことから、TiAl₃が析出してい ることが示唆されるが、中性子と X 線にどちらに も TiAl₃の回折ピークは観測されていない。

(4) Ti-K 吸収端近傍の AXS

NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ 試料の 101、 112 回 折ピークの相対強度比は入射 X 線エネルギー 4.6645 keV の値に対し、 4.9395 keV では 3.8% 減少した。シミュレーション結果との比較から、 この相対強度比の減少は添加した Ti が Al サイ トに置換していることに対応していると考えられ る。

(5) 陽電子消滅測定 陽電子消滅測定を実施したが、Ti 添加によ る欠損の評価までは至っていない。欠損量と位 置の評価を進めている。

(6) まとめ

水素化物NaAlH4 (NaAlD4)について、Ti添 加による構造変化を、中性子全散乱、X 線吸収 微細構造、X 線異常散乱および陽電子消滅に よりAlとTiの局所構造やH(D)欠損に注目して 解析を行った。大気中で不安定で、反応により 副相が生じるため試料の取り扱いには細心の注 意を払い、各種の測定を実施した。本研究によ り、以下の結果が得られた。

- 中性子回折実験の結果から、Tiを 2mol%添加した NaAlD4 において、H の欠損は観測されなかった。
- ・ Al-K 吸収端は、NaAlD₄と水素放出後の Na₃AlD₆では異なる。
- Ti添加により、Al-K吸収端は、若干低 エネルギー側にシフトする。
- Ti-K 吸収端は、水素放出前に比べ水 素放出後では吸収端が -1 eV 程度シ フトし、TiH₂のスペクトルに近くなる。
- Ti 周りの動径分布は、Ti または Ti-Al 系合金の第一隣接 Ti-Ti, Ti-Al 相関に 近い距離相関が観測されており、Ti 添 加量に依存した変化は見られなかった。 ただし、第二隣接以降の相関は観測されていない。
- X 線異常散乱より、Ti は Al サイトに置換していることが示唆された。

以上をまとめると、

- 中性子全散乱データ、および NaAlH₄-2 mol% TiCl₃のTi-K 吸収端 近傍におけるX線異常散乱(AXS)測 定から、Ti が Al サイトに置換固溶して いると考えられる。
- Ti添加により、A1の化学状態が変化する。
- 一方で、NaAlH₄-2 mol% TiCl₃の Ti-K 吸収端 XAFS から、Ti は TiCl₃ や既存 の Ti-Al 系合金とは異なる局所構造を 形成し、1 回の水素放出により Ti の状 態により変化する。また、再吸蔵を行っ ても変化しないことから、合成直後とは 異なる安定状態にあると予想される。
- したがって、Ti は NaAlH₄ バルク内と Ti-Al 合金の2 種類の状態にある。

また、以下の点については明らかにできてお らず、継続して解析および実験を行う予定であ る。

水素吸蔵・放出過程の非平衡状態に

における H 欠損の有無。

- Al-K 吸収端エネルギーシフトと価数との対応。
- X 線異常散乱の相対強度比から Al サ イトに置換している Ti 量の評価。
- 水素放出・再吸蔵後の X 線異常散乱 測定。
- 陽電子消滅による欠損量の評価。

(7) 謝辞

中性子および放射光実験は、それぞれ、 KEK 中性子共同利用実験 S 型課題 (2014S06)、KEK 放射光共同利用 T 型実験 課題 (2014T003)のとして行われた。

参考文献

[1] A. Borgschulte et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 4045,

[2] S. Singh et al., Acta Mater., 55 (2007) 5549,

[3] K. Sakaki et al., J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 6869,

[4] H. Gunaydin et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 105 (2008) 3673,

[5] G. Sandrock, et al., J. Alloys Compd., 339 (2002) 299,

[6] H. Oguchi, S. Orimo et al., submitted,

[7] M. Matsuo, S. Orimo et al., *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 224103,

[8] 小野寺陽平、京都大学 博士論文「Li-P-S 系超イオン伝導体の構造に関する研究」(2011),

5.主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

(雑誌論文)(計2件) <u>大友季哉、池田一貴</u>、大下英敏、鈴谷賢 太郎、高強度中性子を用いた全散乱法に よる水素貯蔵機構の解明、まてりあ、57 (2013)346. T. Sato, K. Tomiyasu, <u>K. Ikeda</u>, <u>T. Otomo</u>, M. Feygenson, J. Neuefeind, K. Yamada, <u>S.</u> <u>-i. Orimo</u>, Local atomic structural investigations of precursory phenomenon of the hydrogen release from LiAID4, J. Alloys. Comp., 586 (2014)244.

[学会発表](計7件)うち招待講演(計1件)
 <u>池田一貴、大友季哉</u>、大下英敏、金子直勝、瀬谷智洋、鈴谷賢太郎、藤崎布美佳、高強度全散乱装置 NOVA の水素吸蔵放出反応における構造研究、日本中性子科学会、2014年12月11日~2014年12月12日、北海道立道民活動センター(札幌市)
 藤崎布美佳、大友季哉、池田一貴、大下英敏、阿部仁、鈴谷賢太郎、松尾元彰、

佐藤豊人、折茂慎一、榊浩司、中村優美 子、Ti K-edge XAFS による NaAlH₄-x mol% TiCl₃の化学状態分析、日本金属学 会 2014 年秋期講演大会、2014 年 9 月 24日~2014年9月26日、名古屋大学(名 古屋市) 藤崎布美佳、<u>大友季哉、池田一貴、</u>大下 英敏、北島義典、阿部仁、鈴谷賢太郎、 松尾元彰、佐藤豊人、折茂慎一、榊浩司、 中村優美子、NaAlH4の水素吸蔵放出反 応と XAFS による化学状態分析、日本金 属学会 2014 年春期講演大会、2014 年 3 月21日~2014年3月22日、東京工業大 学(大岡山) 池田一貴、大下英敏、金子直勝、瀬谷智 洋、大友季哉、鈴谷賢太郎、藤崎布美佳、 高強度全散乱装置 NOVA における高圧 ガスその場実験環境、日本中性子科学会、 2013年12月12日~2013年12月13日、 ちば県民プラザ(千葉県柏市) 大友季哉、池田一貴、大下英敏、金子直 勝、瀬谷智洋、鈴谷賢太郎、藤崎布美佳、 高強度全散乱装置 NOVA の現状、日本 中性子科学会、2013年12月12日~2013 年12月13日、ちば県民プラザ(千葉県柏 市) (招待講演)T. Otomo, K. Suzuya, H. Ohshita, K. Ikeda, N. Kaneko, T. Seya, A Neutron Intensity Scattering High Techniques for Hydrogen Materials Studies, 8th Pacific Rim International Congress of Advanced Materials and Processing, 2013 年8月5日~2013年8月8日、ハワイ 藤崎布美佳、大友季哉、池田一貴、大下 英敏、金子直勝、瀬谷智洋、鈴谷賢太郎、 松尾元彰、佐藤豊人、折茂慎一、榊浩司、 中村優美子、高強度中性子全散乱装置 NOVA による Ti 添加した NaAlD4 水素吸 蔵放出反応の in-situ 中性子回折測定、日 本金属学会 2013 年春期講演大会、2014 年3月27日~2013年3月29日、東京理 科大学(神楽坂) [図書](計 0 件) [産業財産権] なし 6. 研究組織 (1)研究代表者 大友 季哉 (OTOMO, Toshiya) 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科 学研究所 研究者番号: 90270397 (2)研究分担者 榊 浩司 (SAKAKI, Kouji) 独立行政法人産業技術総合研究所・エネル

ギー技術研究部門

研究者番号:20392615

(3)連携研究者
 池田 一貴 (IKEDA, Kazutaka)
 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科
 学研究所
 研究者番号: 80451615

折茂 慎一 (ORIMO, Shinichi)
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構
 (WPI-AIMR) / 金属材料研究所
 研究者番号: 40284129

(4)協力研究者
 中村 優美子 (NAKAMURA, Yumiko)
 独立行政法人産業技術総合研究所・エネル
 ギー技術研究部門

阿部 仁 (ABE, Hitoshi)
 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科
 学研究所
 研究者番号: 00509937

杉山 和正(SUGIYAMA, Kazumasa) 東北大学·金属材料研究所 研究者番号: 40196762

有馬 寛 (ARIMA, Hiroshi) 東北大学・金属材料研究所 研究者番号: 60535665

北島義典 (KITAJIMA, Yoshinori) 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学 研究所 研究者番号:00204892)

佐藤 豊人 (SATO, Toyoto) 東北大学·金属材料研究所 研究者番号: 20455851