

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(S)  
 研究期間： 2005 ~ 2009  
 課題番号： 17106008  
 研究課題名(和文) 電子密度分布に基づく水素貯蔵材料の統一的理解と量子材料設計への新しい展開  
 研究課題名(英文) A unified understanding of the chemical bond in hydrogen storage materials by electron density distributions and its application to quantum materials design  
 研究代表者  
 森永 正彦 (Masahiko Morinaga)  
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号： 50126950

## 研究成果の概要 (和文)：

金属水素化物、錯体水素化物、炭化水素などすべての水素貯蔵材料の化学結合を、エネルギー尺度で統一的に表す「原子化エネルギーの方法」を提唱した。この方法は、水素化物のみならず、あらゆる化合物に適用できる。原子化エネルギーを通して、化合物中の「構成原子の顔」が見えるので、量子材料設計に有用である。例えば、それを用いて、水素放出反応を促進させる金属酸化物および塩化物の触媒能を定量評価し、触媒設計に応用した。また、錯体水素化物 NaAlH<sub>4</sub> の Al-H 結合状態を、ラマン分光スペクトルのその場測定と計算から明らかにした。典型的なペロブスカイト水素化物 MMgH<sub>3</sub> (M=Na, K, Rb) の水素の吸収・放出反応も調べた。

## 研究成果の概要 (英文)：

Atomization energy analysis is proposed for treating the chemical bond in an energy scale for hydrogen storage materials such as metal hydrides, complex hydrides and hydrocarbons as well. It is applicable not only to hydrides, but also to any other compounds. As the character of every constituent atom in the compound can be understood from the atomization energy, this analysis is useful for quantum materials design. For example, catalytic activities of metal oxides and chlorides for the hydrogen desorption reactions of MgH<sub>2</sub> and NaAlH<sub>4</sub> are evaluated quantitatively with the aid of the atomization energy. Also, the Al-H chemical bond in NaAlH<sub>4</sub> is examined by the in-situ measurement of Raman scattering as well as the theoretical calculation. For perovskite-type hydrides, MMgH<sub>3</sub> (M=Na, K, Rb), hydrogen absorption and desorption reactions are clarified experimentally.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	26,700,000	8,010,000	34,710,000
2006 年度	19,200,000	5,760,000	24,960,000
2007 年度	17,000,000	5,100,000	22,100,000
2008 年度	16,200,000	4,860,000	21,060,000
2009 年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
総計	89,500,000	26,850,000	116,350,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：①水素貯蔵材料 ②量子材料設計 ③電子密度分布 ④分子軌道法 ⑤電子状態

### 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現に向けて、水素関連材料とりわけ、新規な軽量、高水素容量の水素貯蔵材料の開発が強く望まれている。専ら経験に頼って開発されてきた水素貯蔵材料を、合理的に設計するためには、理論的な材料設計が必要である。そのためには、水素化物の安定性を支配している水素-構成原子間の凝集機構を決定している因子の簡明な理解や表現を探求する必要がある。有名なマリケン (Mulliken) のポブユレーション解析は、電子密度分布の便宜的な解析法であるが、これでは共有結合とイオン結合が混ざった一般的な物質の化学結合を定量的に理解することは難しい。水素化物のみならず、全ての物質に適用可能なユニバーサルな化学結合の解析法を見出すことが望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、物質の原子間の結合に直接関係している電子密度分布に注目して、化学結合の立場から水素材料科学の新しいパラダイムを構築する。

これらの基礎の上に、実用上重要な高容量水素貯蔵材料の設計のための「電子設計マップ」を作成し、量子材料設計プラットフォームを構築する。計算と実験を組み合わせ、従来の試行錯誤の水素研究から離れて、合理的な材料開発の基盤を創ることを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究ではマリケンのポブユレーション解析に代わる統一的な解析法を考案する。従来の共有結合やイオン結合のような定性的な表現ではなく、水素の結合の強さを定量的に求め、広範な水素化物を同じ尺度で評価する「ものさし」を見出す。

さらに、水素の結合をラマン分光スペクトルの原子振動の実験から明らかにし、化学結合の立場から水素材料科学の基礎を固める。また、ペロブスカイト型水素化物の水素貯蔵材料としての可能性を調べる。

### 4. 研究成果

#### (1) 水素化物の化学結合のエネルギースケールでの統一的解析

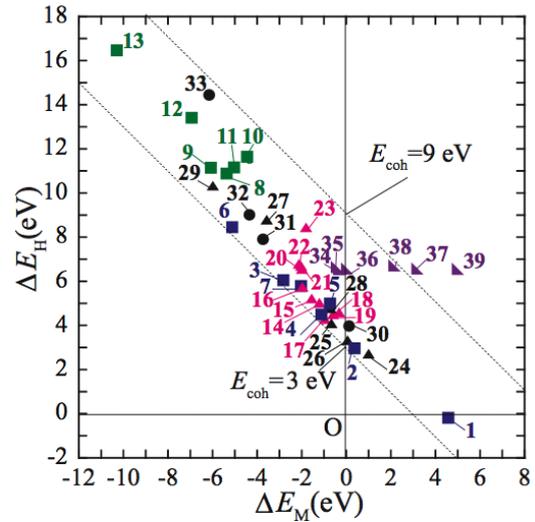
いろいろな水素化物の化学結合を、共有結合、イオン結合のような定性的な表現ではなく、エネルギーの尺度で定量的に表すことに初めて成功した。

図1に解析結果を示す。化学結合様式が大きく異なるすべての水素化物及び炭化水素が、この一枚の図の中で整理されている。

図1の横軸と縦軸は、それぞれ水素 (H) 及び構成金属元素 (M) の原子化エネルギーである。例えば、水素化物 KH では、原子化エネルギーを以下のように定義する。

$$\Delta E_H = E_H^{atom} - E_H^{KH}, \quad (1a)$$

$$\Delta E_K = E_K^{atom} - E_K^{KH}. \quad (1b)$$



Binary hydrides		Ternary hydrides	
1. NaH	8. TiH <sub>2</sub>	▲ Complex	▲ Perovskite-type
2. MgH <sub>2</sub>	9. VH <sub>2</sub>	14. LiAlH <sub>4</sub>	24. NaMgH <sub>3</sub>
3. AlH <sub>3</sub>	10. NiH	15. NaAlH <sub>4</sub>	25. KMgH <sub>3</sub>
4. KH	11. ZrH <sub>2</sub>	16. KAlH <sub>4</sub>	26. RbMgH <sub>3</sub>
5. CaH <sub>2</sub>	12. NbH <sub>2</sub>	17. Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	27. CaNiH
6. RbH <sup>+</sup>	13. PdH	18. Li <sub>2</sub> AlH <sub>6</sub>	28. RbCaH <sub>3</sub>
7. SrH <sub>2</sub>		19. Na <sub>2</sub> AlH <sub>6</sub>	29. SrPdH <sub>3</sub>
	▲ Hydrocarbons	20. LiBH <sub>4</sub>	● Metal
34. C <sub>2</sub> H <sub>12</sub>	37. C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	21. NaBH <sub>4</sub>	30. Mg <sub>2</sub> FeH <sub>8</sub>
35. C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	38. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	22. KBH <sub>4</sub>	31. Mg <sub>2</sub> CoH <sub>8</sub>
36. C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	39. C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	23. LiNH <sub>2</sub>	32. Mg <sub>2</sub> NiH <sub>8</sub>
			33. TiFeH <sub>2</sub>

図1. 各種水素化物の原子化エネルギー図

ここで、 $\Delta E_H$ 、 $\Delta E_K$  は、KH 中の H および K 原子の原子化エネルギーである。また、 $E_H^{atom}$ 、 $E_H^{KH}$  は、それぞれ孤立中性原子および KH 中の H のエネルギーである。 $E_K^{atom}$ 、 $E_K^{KH}$  も同様の意味である。また、凝集エネルギー  $E_{coh}$  は、 $E_{coh} = \Delta E_H + \Delta E_K$  と表せる。従って、 $\Delta E_H$ 、 $\Delta E_K$  は、凝集エネルギー  $E_{coh}$  の成分である。 $\Delta E_H$ 、 $\Delta E_K$  を通して、全エネルギー計算のみでは分からなかった「構成原子の顔」が見えてくる。

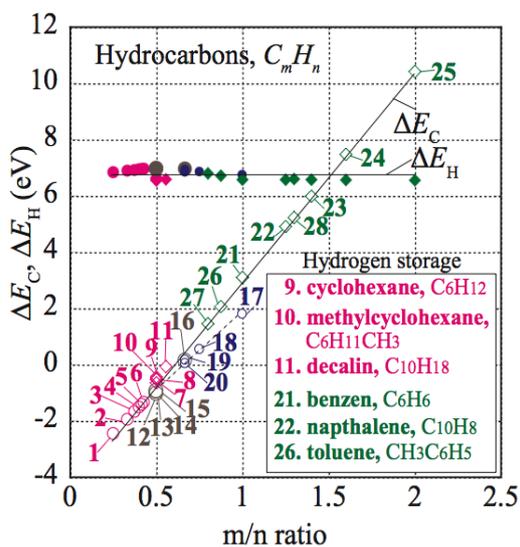
ここでは計算については、簡単な説明に留めておく。まず、擬ポテンシャル法を用いて構造の最適化を行う。次に、その最適化構造について、Gaussian03を用いて周期的境界条件のもとで計算し、全エネルギーを求める。その後、全エネルギーを、エネルギー密度解析 (Energy Density Analysis (EDA)) を用いて、構成元素に振り分け、水素化物中の各原子のエネルギー (上記例では、 $E_H^{KH}$ 、 $E_K^{KH}$ ) を計算する。次に、式(1a)、(1b)に従って、孤立中性原子のエネルギーとの差をとり、各構成原子の原子化エネルギーを求める。

$\Delta E_H$ 、 $E_{coh}$  が正で大きいほど、水素は水素化物の中で安定である (例: 金属水素化物 TiFeH<sub>2</sub>)。錯体水素化物では、 $\Delta E_H$ 、 $E_{coh}$  は、次の順に変化し、実験結果とよく対応している;  $\text{LiNH}_2 > \text{MBH}_4 > \text{MAlH}_4$  (M=Li, Na, K)。

ペロブスカイト型水素化物において、 $\text{KH}+\text{MgH}_2 \rightarrow \text{KMgH}_3$  で表される  $\text{KMgH}_3$  の図1中での位置(番号25)は、KH(番号4)と  $\text{MgH}_2$ (番号2)の位置の間にある。化学結合がもとの2成分水素化物から3成分水素化物へ上手に受け継がれている様子が分かる。

このほか、有機系水素貯蔵材料として、シクロヘキサン( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )・ベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ )系及びデカリン( $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ )・ナフタレン( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )系がある。興味深いことに、図2に示すように、これら炭化水素( $\text{C}_m\text{H}_n$ )において、水素の原子化エネルギーはいつも一定である。一方、炭素の原子化エネルギーは、炭素数と水素数の比(m/n)とともに直線的に変化しており、実に巧妙な化学結合が形成されていることを発見した。この分野において、これまでよく説明に使われている炭素原子間の結合が2重結合あるいは3重結合であるという表現は、原子化エネルギーを使えば、最早必要ない。

図1、図2は、水素貯蔵材料の「電子設計マップ」である。原子化エネルギー解析法は、水素化物のみならず、あらゆる物質に適用できるので、学術的なインパクトは極めて高い。



(2) 水素化物のラマン分光スペクトルの測定とその解析

図2. 炭化水素の原子化エネルギー

代表的なアラネートである  $\text{NaAlH}_4$  に注目し、 $\text{NaAlH}_4 \rightarrow 1/3\text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2/3\text{Al} + \text{H}_2$  の分解過程をその場ラマン分光測定により調べた。

図3に、 $\text{NaAlH}_4$  の室温から508Kまでのラマンスペクトルを示す。室温では(図(a))、Al-Hの伸縮振動および変角振動によるラマンシフトが、 $1700\text{cm}^{-1}$  付近および  $800\text{cm}^{-1}$  付近に明瞭に現れている。458Kにおいて(図(c))、 $\text{NaAlH}_4$  が融解し、それに伴って Al-H

の伸縮振動のラマンピークが高波数側にシフトした。この  $1800\text{cm}^{-1}$  付近のラマンシフトは室温まで冷却することにより完全に回復するが(図(g))、 $\text{NaAlH}_4$  が分解し  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  が生成した試料(図(e))では、室温まで冷却しても消えることなく明瞭に残った(図(f))。

また、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{KAlH}_4$  の室温での測定より、Al-Hの伸縮振動の最も高いラマンピークの位置は、 $\text{LiAlH}_4 > \text{KAlH}_4 > \text{NaAlH}_4$  の順に変化した。第1原理計算結果もこの実験結果と良く対応している。Al-Hの距離が短くなるにしたがって、振動数が高くなる傾向がある。

これらの実験と計算より、Al元素の周りの水素が、四配位した  $\text{NaAlH}_4$  から六配位した  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$  へ遷移する過程において、 $\text{NaAlH}_4$  よりやや短い Al-H 結合を持つ中間遷移状態が現れることが示唆される。

この外、一連の実験データを基に、ラマンスペクトルのデータベース化を図った。

(3) ペロブスカイト型水素化物の水素の吸収・放出反応

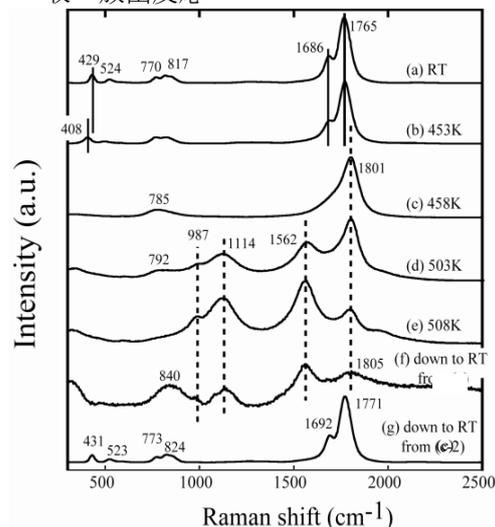


図3.  $\text{NaAlH}_4$  のラマン分光スペクトル

典型的なペロブスカイト型水素化物である  $\text{MMgH}_3$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) について、その構成イオン間の化学結合の性質を理解するため、通常の第一原理による電子状態の計算を行った。さらに、幾つかの反応経路に対して、脱水素化反応におけるエンタルピー変化  $\Delta H$  を計算から見積もった。その結果、例えば  $\text{NaMgH}_3$  では2段階で水素を放出することが計算から予測された。

$\text{MgH}_2$  および  $\text{MH}$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) の粉末を混合し、ボールミリングによって各水素化物を合成し、脱水素化特性を実験により調べた。一例として、 $\text{NaMgH}_3$  の  $673\text{K} \sim 723\text{K}$  における脱水素化過程の PCT 曲線を図4に示す。 $\text{NaMgH}_3$  は  $\text{NaMgH}_3 \rightarrow \text{NaH} + \text{Mg} + \text{H}_2$  及び  $\text{NaH} \rightarrow \text{Na} + 1/2\text{H}_2$  の2段階の反応によって分解する

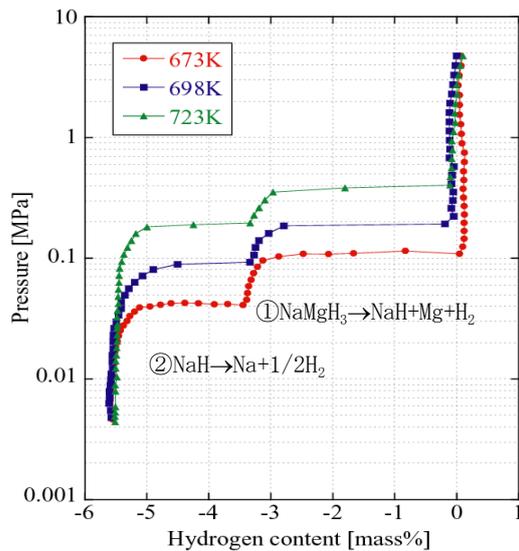


図 4. NaMgH<sub>3</sub> の 673, 698, 723K における水素圧力組成等温線図

ことが分かった。一方、KMgH<sub>3</sub>は、 $\text{KMgH}_3 \rightarrow \text{K} + \text{Mg} + 3/2\text{H}_2$ の1段階の反応で分解することが明らかになった。これらの結果は計算結果とよく対応している。

エンタルピー変化 $\Delta H$ より、ペロブスカイト型水素化物の相安定性は  $\text{RbMgH}_3 > \text{KMgH}_3 > \text{NaMgH}_3$ の順に変化することが分かった。さらに、NaMgH<sub>3</sub>では、水素吸収・放出反応の可逆性が確認された。

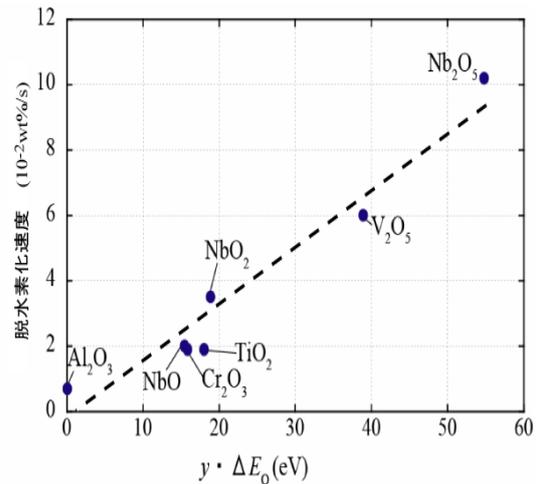
#### (4) 原子化エネルギーによる水素貯蔵材料用触媒の設計

水素反応促進のための触媒は、水素貯蔵材料の実用化のためには必須である。原子化エネルギーを用いて、 $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg} + \text{H}_2$ の脱水素化反応の金属酸化物( $\text{M}_x\text{O}_y$ )触媒(例:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )の定量評価に成功した。図5に示すように、縦軸の脱水素化速度(実験値)は、横軸の化学式 $\text{M}_x\text{O}_y$ 当たり0イオンがもつエネルギー( $y \cdot \Delta E_0$ )と相関がある。これは大きなエネルギーをもつ0イオンほど、 $\text{MgH}_2$ 中のHと強いO-H相互作用を起こし、触媒活性を高めるからである。この知見はFT-IR実験によっても確かめられており、触媒設計に有用である。

同様に、 $3\text{NaAlH}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al} + 3\text{H}_2$ の脱水素化反応の金属塩化物( $\text{MCl}_n$ )触媒(例:  $\text{TiCl}_3$ )の定量評価を行った。この場合、金属塩化物中の金属イオンが触媒活性であり、これが $\text{AlH}_4$ 錯イオンと相互作用し、分解反応を促進させている。

本研究を通して、化学結合の立場から、水素材料科学の新しいパラダイムを構築した。水素貯蔵材料および触媒の設計を、理論的に進めるための基盤ができたと考えている。

#### 5. 主な発表論文等



[雑誌論文] (計 50 件)

1. H. Hirate, H. Sawai, Y. Saito, H. Yukawa, M. Morinaga and H. Nakai, Unusual Energy Balance between Atoms in Post-perovskite  $\text{MgSiO}_3$ . Journal of the American Ceramic Society, (2010), in press. 査読有
2. H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yukawa, M. Morinaga and H. Nakai, Quantitative Evaluation of Catalytic Effect of Metal Chlorides on the Decomposition Reaction of  $\text{NaAlH}_4$ , International Journal of Quantum Chemistry, (2010), in press, (DOI 10.1002/qua.22459). 査読有
3. H. Hirate, H. Sawai, H. Yukawa and M. Morinaga, Role of O-H Bonding in Catalytic Activity of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  during the Course of Dehydrogenation of  $\text{MgH}_2$ . International Journal of Quantum Chemistry, (2010), in press, (DOI 10.1002/qua.22544). 査読有
4. H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, Quantitative Approach to the Understanding of Catalytic Effect of Metal Oxides on the Desorption Reaction of  $\text{MgH}_2$ , International Journal of Quantum Chemistry, 109 (2009), 2793-2800. 査読有
5. M. Morinaga, H. Yukawa, H. Shinzato, H. Hirate and H. Nakai, New Expression for the Chemical Bond in Hydrogen Storage Materials and Its Application to Materials Design, Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII, Sendai (2009), 2027-2036. 査読有
6. T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Direct Dry Syntheses and Thermal Analyses of a Series of Aluminum Complex Hydrides, Materials Transactions, 50 (2009), 182-186. 査読有
7. H. Yukawa, G.X. Zhang, N. Watanabe, M. Morinaga, T. Nambu and Y. Matsumoto, Analysis of Hydrogen Diffusion Coefficient

- during Hydrogen Permeation through Niobium and Its Alloys, *J Alloys Compd.*, 476 (2009), 102-106. 査読有
8. 平手博, 齋藤由貴, 澤井寛, 中矢一平, 湯川宏, 森永正彦, 中井浩巳, NaAlH<sub>4</sub>の分解反応に対する金属塩化物触媒の定量的評価, *DV-X $\alpha$ 研究協会会報*, 22 (2009), 96-100. 査読無
  9. K. Komiya, N. Morisaku, R. Rong, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa and M. Morinaga, Synthesis and Decomposition of Perovskite-type Hydrides, MMgH<sub>3</sub> (M = Na, K, Rb), *J Alloys Compd.*, 453 (2008), 157-160. 査読有
  10. Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, New Expression of the Chemical Bond in Hydrides Using Atomization Energies, *Advances in Quantum Chemistry*, 54 (2008), 145-160. 査読有
  11. Y. Shinzato, K. Komiya, Y. Takahashi, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Characteristics of Chemical Bond in Perovskite-Type Hydrides, *Advances in Quantum Chemistry*, 54 (2008), 245-253. 査読有
  12. 平手博, 中矢一平, 澤井寛, 新里喜文, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳, MgH<sub>2</sub>の脱水素化反応における金属酸化物触媒の原子化エネルギーによる定量評価, *DV-X $\alpha$ 研究協会会報* (2008), 120-123. 査読無
  13. K. Ikeda, S. Kato, Y. Shinzato, N. Okuda, Y. Nakamori, A. Kitano, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Thermodynamical Stability and Electronic Structure of a Perovskite-type Hydride, NaMgH<sub>3</sub>, *J Alloys Compd.*, 446-447 (2007), 162-165. 査読有
  14. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa and M. Morinaga, Synthesis and Dehydrogenation of M(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M = Mg, Ca), *J Alloys Compd.*, 446-447 (2007), 237-241. 査読有
  15. M. Morinaga, Y. Murata and H. Yukawa, Molecular Orbital Approach to Alloy Design, *Applied Computational Materials Modeling—Theory, Simulation and Experiment—*, Springer (2007), 255-306. 査読有
  16. N. Morisaku, K. Komiya, Y.Z. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda and S. Orimo, Synthesis and Decomposition of Pure Ca(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *Advanced Materials Research*. (2007), 869-872. 査読有
  17. Y. Shinzato, Y. Saito, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, New Expression of the Chemical Bond in Perovskite-Type Oxides, *Materials Science Forum*, 561-565 (2007), 1823-1826. 査読有
  18. Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba, and H. Nakai, Energy Density Analysis of the Chemical Bond between Atoms in Perovskite-type Hydrides. *J Alloys Compd.*, 446-447 (2007), 96-100. 査読有
  19. Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, A Unified Approach to the Analysis of the Chemical Bond in Hydrides and Hydrocarbons. *Acta Materialia*, 55 (2007), 6673-6680. 査読有
  20. H. Yukawa, N. Morisaku, Y. Li, K. Komiya, R. Rong, Y. Shinzato, R. Sekine and M. Morinaga, Raman Scattering and Lattice Stability of NaAlH<sub>4</sub> and Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>, *J Alloys Compd.*, 446-447 (2007), 242-247. 査読有
  21. 新里喜文, 齋藤由樹, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳, 原子化エネルギーによる炭化水素の化学結合の表現, *DV-X $\alpha$ 研究協会会報* 20 (2007), 98-100. 査読無
  22. M. Morinaga, Y. Murata and H. Yukawa, Alloy Design Based on DV-X $\alpha$  Cluster Method, Hartree-Fock-Slater Method for Materials Science, edited by J. Kawai et al., Springer (2006), 23-48. 査読有
  23. K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Electronic Structure Calculation of Perovskite-type Hydrides for Hydrogen Storage, *International Hydrogen Energy Congress & Exhibition.. Istanbul, Turkey, (2005), CD-ROM*. 査読有
  24. M. Yoshino, K. Komiya, Y. Shinzato, Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga, Nature of the Chemical Bond in Complex Hydrides, NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub> and LiNH<sub>2</sub>, *J Alloys Compd.*, 404-406 (2005), 185-190. 査読有
- [学会発表] (計 97 件)
1. (増分量賞受賞講演) 森永正彦, 電子レベルから見た水素貯蔵材料, 日本金属学会, (2010.3.29), 筑波大学.
  2. 谷本憲哉, 澤井寛, 湯川宏, 森永正彦, 中井浩巳, 鉄中の炭素原子による水素トラップ作用, 日本鉄鋼協会, (2010.3.30), 筑波大学.
  3. (特別講演) 森永正彦, 合金設計—過去・現在・未来—, 日本金属学会, 日本鉄鋼協会東海支部総会, (2010.3.23), 名古屋大学.
  4. (Lee Hsun Lecture Award, Chinese Academy of Sciences) M. Morinaga, *Electronic Approach to Alloy Design*, January 16, (2009).
  5. 平手博, 澤井寛, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳, NaAlH<sub>4</sub>の分解反応に対する金属塩化物触媒の定量的評価, 22回DV-X $\alpha$ 研究会, (2009.8.5), 香川大学.
  6. H. Hirate, M. Morinaga, Y. Shinzato, H. Yukawa, T. Baba and H. Nakai, Energy Expression of the Chemical Bond in Hydrogen Storage Materials, *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008)*, (2008.6.27), Reykjavík, Iceland.
  7. H. Hirate, Y. Saito, I. Nakaya, H. Sawai, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, Quantitative Approach to the

- Understanding of Catalytic Effect of Metal Oxides on the Desorption Reaction of  $MgH_2$ , The 5th International Workshop on DV- $X\alpha$ , (2008.8.17), Hyogo University.
8. I. Nakaya, N. Morisaku, H. Sawai, H. Hirate, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Orimo and K. Ikeda, Synthesis of  $Ca(AlH_4)_2$  and Its Decomposition Reactions. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008), (2008.6.25), Reykjavik, Iceland.
  9. 平手博, 中矢一平, 澤井寛, 齋藤由樹, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳,  $NaAlH_4$  の脱水素化反応に対する金属塩化物の触媒効果と原子化エネルギーとの関係, 日本金属学会, (2008.9.24), 熊本大学.
  10. 澤井寛, 中矢一平, 平手博, 齋藤由樹, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳,  $MgH_2$  の脱水素化反応に及ぼす酸化物の触媒効果と原子化エネルギーとの関係, 日本金属学会, (2008.9.23), 熊本大学.
  11. 齋藤由樹, 新里喜文, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳, 原子化エネルギーによるペロブスカイト類似構造の酸化物の化学結合の解析, 日本金属学会, (2008.9.25), 熊本大学.
  12. Y. Shinzato, Y. Saito, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, New Expression of the Chemical Bond in Perovskite-Type Oxides, 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-6), (2007.11.6), Jeju Island, Korea.
  13. 守作直人, 李宇展, 平手博, 中矢一平, 澤井寛, 池田一貴, 折茂慎一, 湯川宏, 森永正彦, カルシウムアラネート  $Ca(AlH_4)_2$  の脱水素化反応と  $TiCl_3$  添加の効果, 日本金属学会, (2007.9.21), 岐阜大学.
  14. 新里喜文, 齋藤由樹, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳, 原子化エネルギーによるセラミック材料の化学結合の表現, 日本金属学会, (2007.9.20), 岐阜大学.
  15. 新里喜文, 齋藤由樹, 湯川宏, 森永正彦, 馬場健, 中井浩巳, 全エネルギー分割による金属系水素化物  $Mg_2NiH_4$ ,  $TiFeH_2$  の構成原子の役割の理解, 日本金属学会, (2007.3.28), 千葉工業大学.
  16. 森永正彦, 水素貯蔵材料の総合的開発戦略, 日本金属学会, (2007.3.27), 千葉工業大学.
  17. K. Ikeda, S. Kato, Y. Nakamori, A. Kitano, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Perovskite-type Hydrides: Formation Abilities, Structural Analyses and Hydriding Properties, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2006), (2006.10.4), Hawaii, USA.
  18. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa and M. Morinaga, Synthesis and Dehydrogenation of  $M(AlH_4)_2$  ( $M=Mg, Ca$ ), International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2006), (2006.10.5), Hawaii, USA.
  19. Y. Shinzato, K. Komiya, Y. Takahashi, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo, Characteristics of Chemical Bond in Perovskite-type Hydrides for Hydrogen Storage, International Conference on DV- $X\alpha$  Method, (2006.8.3), Jeju, Korea.
  20. Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, T. Baba and H. Nakai, Energy Density Analysis of the Chemical Bond Between Atoms in Perovskite-type Hydrides, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2006), (2006.10.3), Hawaii, USA.
  21. H. Yukawa, K. Komiya, R. Rong, Y. Shinzato, N. Morisaku, R. Sekine, and M. Morinaga, Raman Scattering and Lattice Stability of  $NaAlH_4$  and  $Na_3AlH_6$ , International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2006), (2006.10.5), Hawaii, USA.
  22. 森永正彦, 湯川宏, 小宮健嗣, 新里喜文, 守作直人, 水素貯蔵材料の設計と開発 - 実験と計算からのアプローチ -, MH利用開発研究会 平成18年度第3回研究会, (2006.11.8), 名古屋大学.
  23. K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, and S. Orimo, Electronic Structure Calculations of Perovskite-type Hydrides for Hydrogen Storage, International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, (2005.7.13), Istanbul, Turkey.
  24. 小宮健嗣, 戎戎, 高橋義孝, 新里喜文, 池田一貴, 折茂慎一, 湯川宏, 森永正彦, ペロブスカイト型水素化物  $AMgH_3$  ( $A=Na, K, Rb$ ) の合成とその脱水素化反応, 日本金属学会 (2005.9.29), 広島大学.
  25. 湯川宏, 小宮健嗣, 戎戎, 高橋義孝, 守作直人, 森永正彦, ペロブスカイト型水素化物およびアラネート錯体水素化物の合成とその脱水素化反応, 水素新機能研究会 (2005.12.2), 長崎.
- [その他]  
ホームページ等  
<http://sigma.numse.nagoya-u.ac.jp>
6. 研究組織
    - (1) 研究代表者  
森永 正彦 (Masahiko Morinaga)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：50126950
    - (2) 研究分担者  
村田 純教 (Yoshinori Murata)  
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：10144213
- 湯川 宏 (Hiroshi Yukawa)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50293676
- 関根 理香 (Rika Sekine)  
静岡大学・理学部・准教授  
研究者番号：50211321
- 折茂 慎一 (Shinichi Orimo)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号：40284129