

北海道大学大学院工学研究院  
附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター  
パンフレット

Center for Advanced Research of Energy and Materials  
Faculty of Engineering  
Hokkaido University  
Brochure

2012/2013



エネルギー・マテリアル融合領域研究センター  
CENTER FOR ADVANCED RESEARCH OF ENERGY AND MATERIALS



〒060-8628 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目  
北海道大学大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター  
Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering,  
Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060-8628, Japan

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/carem/>

## ご挨拶

現在、エネルギーに関してこれまでに多くの関心が寄せられています。その議論を注意深く分類すると、化石燃料や原子力から新エネルギーへの転換、燃料電池や白色 LED などエネルギー変換の高効率化、廃棄エネルギーのリサイクルの3つの観点です。また CO<sub>2</sub> 排出量の増加は地球温暖化の原因ではないかといわれており、化石燃料の消費量の減少が望まれています。このような状況の下、各種エネルギーをより効率的に、より安全に、より低コストに利用できるようにすることは言うまでもありません。そこではエネルギー変換材料やプロセスの開発のみならず、システムとしてとらえた設計、すなわちネットワーク(絆)の構築が今まで以上に重要になってきています。

「エネルギー・マテリアル融合領域研究センター」は、このようなエネルギー問題の解決に向けた研究を遂行することを使命とするセンターです。北海道大学「エネルギー変換マテリアル研究センター」から平成 22 年 4 月 1 日に工学研究院所属となり、工学研究院との関係を深めた研究を進めていくセンターとなりました。本センターは、熱エネルギー変換材料分野、量子エネルギー変換材料分野、マルチスケール機能集積分野、エネルギー変換システム設計分野、エネルギーメディア変換材料分野と長寿命・高信頼性コーティングシステム研究部門(寄付部門)から構成されています。また、世界的にもユニークなマルチビーム超高压電子顕微鏡が設置されています。新しいエネルギーメディアの開発やエネルギー変換システムに貢献する材料研究をミクロスケールで研究すること、さらにそれをエネルギー変換システム技術へ展開していくことを目的としています。また、教育面では工学研究科、総合化学院の協力講座として学生・院生の教育にも参画し、エネルギー教育・研究に貢献しています。



平成 24 年 4 月  
センター長 秋山 友宏

## Director's Address

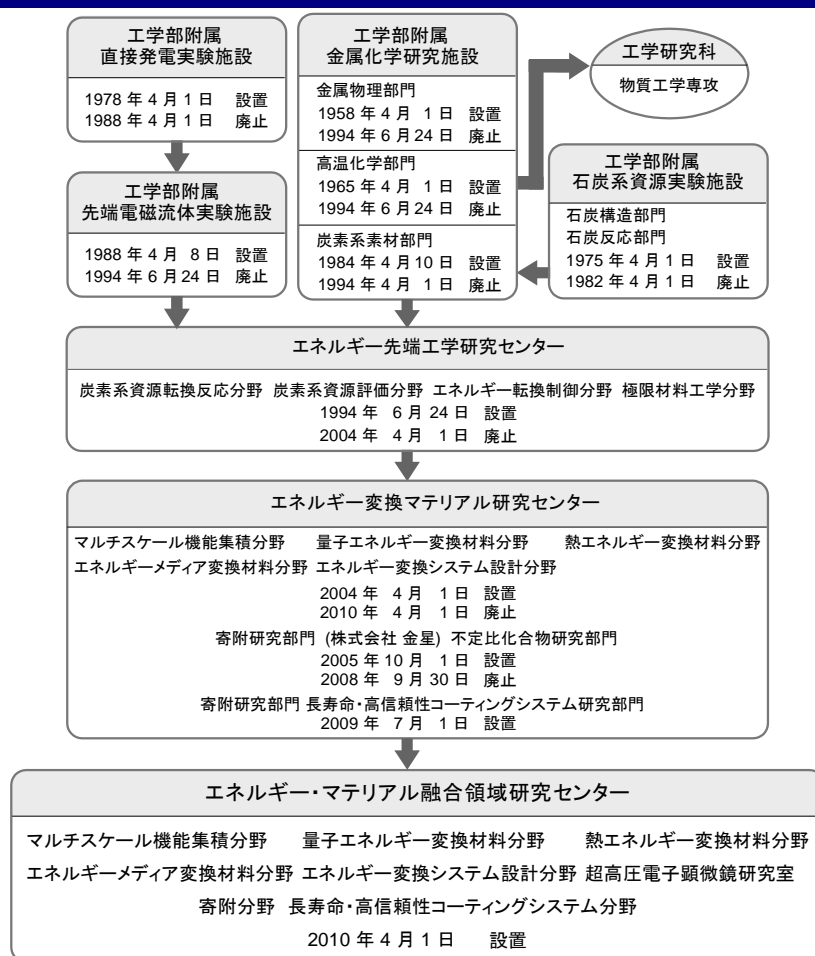
Nowadays, finding energy resources for the future is a very important issue. After much deliberation, we found that there are three methods of developing new sources of energy for the future; (1) steering from fossil fuel and nuclear energy to new sources of energy; (2) improving the efficiency of energy conversion methods, including the development of new energy conversion materials, such as fuel cells and white light-emitting diodes; and (3) recycling waste energy, including waste material. It is a known fact that reducing the use of fossil fuels is an effective method of reducing global warming. Furthermore, establishing strategies that secure energy resources for the future is an especially important item of discussion in Japan after the accidents at the Fukushima nuclear power plant, which were a result of the Great East Japan Earthquake. To meet the demands for energy, developing new energy media and carriers and advanced energy conversion systems is crucial.

The Center for Advanced Research of Energy and Material (CAREM), which is based on the work that was done by the Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials, aims to conduct energy related research at Hokkaido University. The Center conducts basic and applied research on materials and substances in order to develop new energy media and carriers as well as advanced energy conversion systems. The ultimate goal is to make meaningful contributions for the betterment of society by creating a new field of energy technologies. The Center consists of five laboratories: the Integrated Function Materials, Quantum Energy Conversion Materials, High Temperature Materials, Energy Media, and Chemical Energy Conversion Systems. In addition, the Center owns a multi-beam, high voltage electron microscope laboratory, the use of which is open to all students and researchers at Hokkaido University. The five laboratories belong jointly to the three research specialties of the Graduate School of Engineering.

I hope you will extend to us your kind support and cooperation so we can successfully achieve our ambitious goals.

Professor Tomohiro Akiyama  
Center Director  
April, 2012

## 沿革



## History

Three research institutes were active in the Faculty of Engineering, Hokkaido University as affiliated research institutes before June, 1994.

- Metal Chemistry Research Institute (founded on March 4, 1937 and revised on April 1, 1958)
- Coal Research Institute (founded on April 1, 1975)
- Advanced Magnetohydrodynamic Research Institute (founded on April 4, 1988)

Center for Advanced Research of Energy Technology (CARET) was established on June 24, 1994.

- Reaction Engineering in Carbonaceous Resource Conversion
- Characterization and Analytical Chemistry of Carbonaceous Resources
- Division of Energy Conversion and Control

Center for Advanced Research of Energy Conversion Materials (CAREM) was established on April 1, 2004.

- Laboratory of Integrated Function Materials
- Laboratory of Quantum Energy Conversion Materials
- Laboratory of High Temperature Materials
- Laboratory of Energy Media
- Laboratory of Chemical Energy Conversion Processes

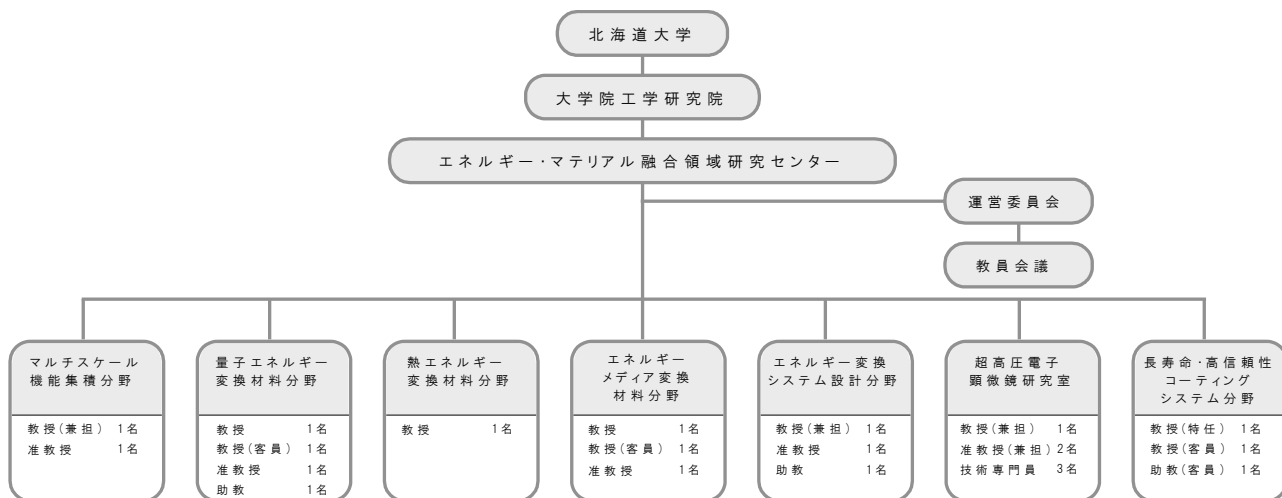
Division of Non-stoichiometric Compounds (KINBOSHI Co. Ltd. Endowed) was established in October 2005.

Advanced Coating Laboratory was established in July 2009.

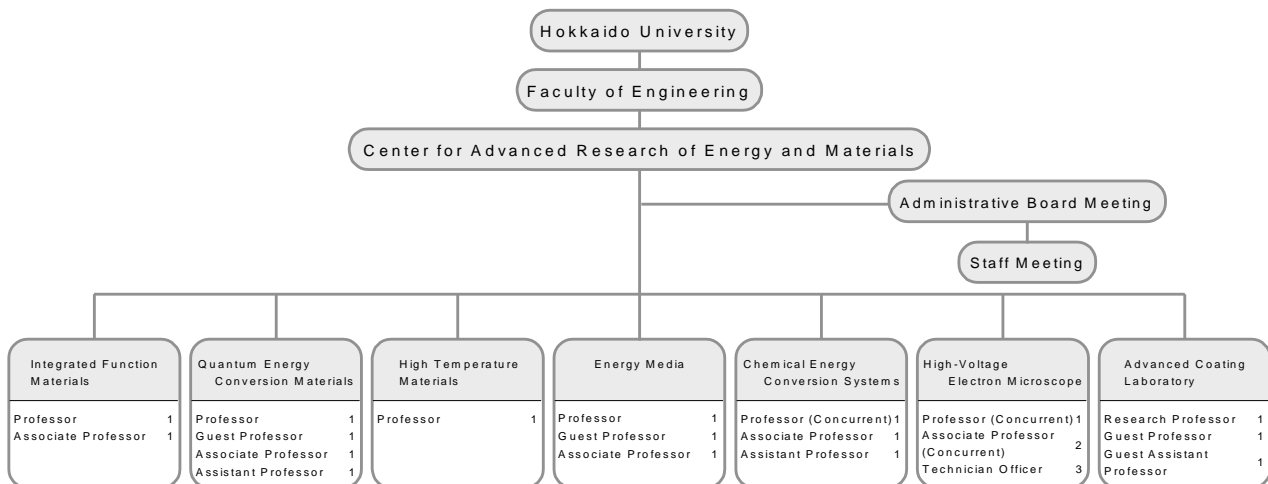
Center for Advanced Research of Energy and Materials was established on April 1, 2010.

- Laboratory of Integrated Function Materials
- Laboratory of Quantum Energy Conversion Materials
- Laboratory of High Temperature Materials
- Laboratory of Energy Media
- Laboratory of Chemical Energy Conversion Systems
- High-Voltage Electron Microscope Laboratory
- Advanced Coating Laboratory

## 組織



## Organization





## マルチスケール機能集積分野

教授(兼) 黒川 一哉



准教授

坂口 紀史

Associate Professor

Norihito Sakaguchi

sakaguchi@eng.hokudai.ac.jp

エネルギー利用の高効率化とそのためのマテリアル開発基盤を構築するためのナノからマクロまでのマルチスケールにわたる材料の解析・評価を電子顕微鏡法ならびに計算機シミュレーションにより遂行し、イオン注入・電子線照射を応用したエネルギー材料の機能化のための研究を展開している。特に、電子デバイス材料開発に向けた半導体・セラミックスへの各種イオンドーブによる電気エネルギー変換の高機能化、苛酷環境用材料とエネルギー変換マテリアル界面構造評価、変換機能特性との相関ならびに原子エネルギー変換の高効率化のための革新的材料開発基盤を確立する。

現在、実施している研究テーマ例を以下に示す。

### (1) セラミックス/金属界面の原子構造・電子構造評価

金属とセラミックスを複合させることにより、その諸特性を向上させた先端材料が実用に供されている。電子デバイス材料、金属/セラミック複合材料、熱遮蔽セラミックコーティング、触媒材料などは金属とセラミックスの融合を有効利用した例である。このような複合材料においては金属/セラミック界面の機械的強度や物理的・化学的安定性が材料特性に重要な役割を果たす。そこで、電子顕微鏡法と計算科学的手法によりセラミックス/金属界面の原子構造および化学結合状態を評価し、高機能な材料設計への指針を得ることを目的とした研究を推進している(図1)。

### (2) イオンドーブによる新規半導体材料創製

多結晶半導体材料で数多く見られる対応粒界は幾何学的に整合性の高い特殊な粒界である。その特徴は、比較的歪みの少ない構造ユニットの組み合わせとして粒界が構築されていることにある。我々の研究グループではこの構造ユニットを新たな「結晶構造」と捉え、イオンドーブ技法との組み合わせにより、少数元素を構造ユニットの特定サイトに置換させることで新たな機能を発現させることを試みている(図2)。現在は、シリコンねじれ粒界構造を利用した量子ドット配列に関する

研究を推進している。

### (3) 次世代原子エネルギー変換材料のキャラクタリゼーションに基づく機能材料創製

次世代原子エネルギー変換システムとして種々のタイプの原子炉が提案されているが、炉構成材料に要求される性能はますます過酷になりつつある。そのため、先進セラミックス複合材料やナノ酸化物分散構造を利用した鉄鋼材料の開発が精力的になされている。我々は、マルチビーム超高圧電子顕微鏡を利用したシミュレーション照射試験により、それら先進材料の耐照射損傷特性を探るとともに、原子構造や微細組織のキャラクタリゼーションに基づいた検討を重ねることにより、候補材料のスクリーニングや新規材料開発へのフィードバックを行っている。さらに、粒界制御技術を応用した従来にない機能を有する先進材料開発に関する基礎研究を推進している。

### (4) マルチ高エネルギービームと計算科学を応用した多機能エネルギー変換材料設計

マルチビーム超高圧電子顕微鏡では、電子線により材料の内部組織を観察すると同時に、二基のイオン加速器により異種原子を材料内に注入することが出来る。このため、材料内部では非平衡状態での種々の反応が進行し、従来のプロセスでは得られない新規材料の創製が可能となる。これら非平衡材料反応挙動については、第一原理電子状態計算から、分子動力学、機構論的モンテカルロ法、反応速度式等を用いたマルチスケール計算解析によりそれぞれの素過程について検討を進めており、究極的には、マルチ高エネルギービームを用いた新規材料創製への基礎を確立することが研究の目的である。

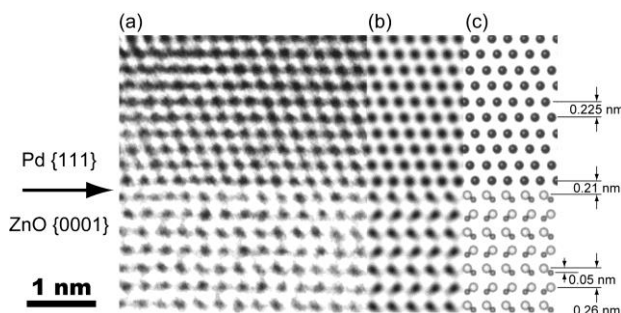


図1 Pd/ZnO 界面における(a)結晶構造像、(b)マルチスライス計算像、ならびに(c)原子構造モデル。

Fig.1 (a) Structure image, (b) simulated image, and (c) atomic structure model of the Pd/ZnO interface.

## Laboratory of Integrated Function Materials

Professor (concurrent) Kazuya Kurokawa  
Associate Professor Norihito Sakaguchi

A highly efficient energy conversion material has been studied through atomic structure analysis and property assessment in extended range between nanoscopic and macroscopic dimension, employing high-voltage electron microscopy and in-situ ion implantation in a microscope. Our study aims at a contribution to efficient use of various energy resources. R & D on material devices of high electric energy conversion rate has been carried out on semiconductors and ceramics. Correlation among atomic structure, electronic structure and property in the interfaces of materials is intensively studied.

### (1) Atomic and electronic structure analysis of metal/ceramics interface

Metal/ceramics interfaces play an important role for a number of technological applications such as electronic packaging devices, composite materials, thermal barrier coatings, solid oxide fuel cells and catalysis. Functional and mechanical properties of these materials systems containing the metal/ceramics interfaces are strongly affected by the atomic and electronic structures of the interfaces. The aim of this research is to characterize the atomic and electronic structures of the metal/ceramics interfaces using HRTEM, EELS and *ab-initio* calculation and to obtain the new guideline for the development of highly efficient functional materials (Fig. 1).

### (2) Development of quantum semiconductor devices by means of ion implantation technique

Unique atomic structure of a coincidence lattice site (CSL) grain boundary has a potential for the development of quantum devices, namely, quantum dot, quantum wire, etc and their application as well. The CSL grain boundary is described by the combination of some structural units which have different atomic structures from bulk materials. We consider such structural units as “new crystalline structure”, and try to fabricate the quantum devices by means of metallic ion-implantation technique using the structure unit of the grain boundaries in semiconductor materials. While the atomic and electronic structures and their correlation are shown in the CSL boundary, we will get a new guideline for the design of the quantum materials. A schematic illustration of the bundle of atomic wires in silicon

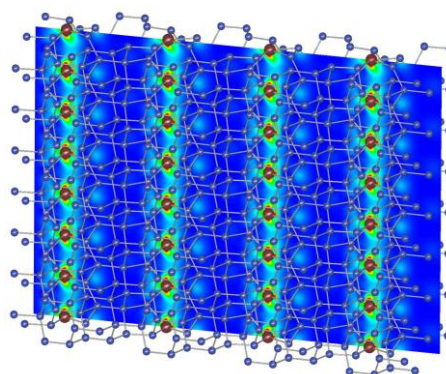
CSL grain boundary is shown in Fig. 2.

### (3) Improvement and new design of nuclear reactor materials using multi-beam high-voltage electron microscopy

In the next generation atomic energy conversion systems, the performance demanded for the reactor component materials is becoming severer. Therefore, the development of advanced materials has been performed more aggressively. We fundamentally investigate the radiation damage behaviors in materials by simulated irradiation experiments employing multi-beam high-voltage electron microscopy. The examination based on the characterization of the atomic structures and microstructures is also performed to contribute to the development of the new advanced materials.

### (4) Multi-scale simulation and multi-beam high-voltage electron microscopy aiming at a design of multi-function energy conversion materials

In a multi-beam high-voltage electron microscope, we can not only see the internal structure, but also different kind of atoms can be injected in the observed materials using two ion accelerators. Therefore, various reactions in non-equilibrium condition are induced in the material, and the creation of the new kind of materials not obtained in usual processes becomes possible. To clarify the elemental processes of the reactions, we also perform the multi-scale computer simulation, ranging from first-principle electronic structure calculation, molecular dynamics, kinetic Monte Carlo, and to the rate theory.



**Fig.2 Atomic structure and charge density in silicon CSL boundary with a bundle of metallic quantum wires.**

図 2 シリコン対応粒界に形成された金属原子細線の原子構造と電子密度の可視化像。

## 量子エネルギー変換材料分野



教授  
渡辺 精一  
Professor  
Seiichi Watanabe  
sw004@eng.hokudai.ac.jp



准教授  
柴山 環樹  
Associate Professor  
Tamaki Shibayama  
shiba@ufml.caret.hokudai.ac.jp



助教  
谷津 茂男  
Assistant Professor  
Shigeo Yatsu  
sy@eng.hokudai.ac.jp

ポスドク  
ヤン チャンビン  
Postdoctoral Fellow  
Yang Zhanbing  
yang@eng.hokudai.ac.jp

ポスドク  
石岡準也  
Postdoctoral Fellow  
Junya Ishioka  
ishioka@eng.hokudai.ac.jp

ポスドク  
吉田 裕  
Postdoctoral Fellow  
Yutaka Yoshida  
yyoshida@eng.hokudai.ac.jp

本分野は、先進エネルギー利用システムの確立とそれに必要な材料開発を中心に研究を進めている。次世代原子力プラントや高効率なエネルギー変換システムの開発のためには超高温、強腐食条件下などの過酷環境に耐える材料創製が必要とされているが、この要請に応えるために、(1)中性子や非平衡プラズマに曝される耐候性材料、長寿命化炉あるいは超臨界水型炉などの次世代原子炉の実用化に向けた照射環境用の構造材料開発研究、および(2)世界的に比類のない 130 万ボルトの

マルチビーム超高压電子顕微鏡とイオン加速器を用い、電子線・粒子線の量子エネルギービーム利用によるナノ材料創成研究を行っている。また、新たにプラズマや光量子ビームを用いたナノ材料開発にも着手している。主な研究テーマと最近の成果は次の通りである。

### (1) プラズマ応用によるエネルギー変換機構とマテリアル創製基礎研究

液中放電プラズマ環境下での電極物質のナノレベル形状制御による新規材料創製の可能性を主に実験的に追求している。これまでに、Ni, Ti, Ag, Au 等の源材料から、直径 10 nm 以下の超微粒子を含む真球ナノボールの精製に成功した。これらのナノボールの精製機構はプラズマと電極の境界層内の電流流れにおける電流集中現象(熱-電気不安定性)と密接に結びついていると考えられ、通電様態の制御を通じて精製されるナノボールのサイズおよび物性をコントロールできる可能性があり、従来の気・液相法を超える高品質、大量生産、より廉価なナノボール作製法として期待される。

### (2) 量子ビーム利用による材料基礎研究

イオン加速器付マルチビーム超高压電子顕微鏡にレーザー光照射系を新規設備し、試料物質に対し電子、イオン、レーザー光の量子ビームを逐次的または同時に照射し、材料のナノスケール観察や非平衡環境下における新規創製が期待される。現在、顕微鏡内レーザー光照射効果の定量的見積もりを得るために、顕微鏡外照射実験をコロジオン高分子膜上塗布炭素、炭素片および白金鉄片に対して行ない、Nd:YAG レーザー光のアブレーション効果による炭素微粒子の生成や炭素、白金鉄の表面ナノピットパターンの形成が確認できている。

### (3) 過酷環境用先進材料の開発

原子炉内発生中性子が材料に与えるボイドスエリング、誘起偏析、脆化などの問題に対し、各種のイオンビーム照射と超高压電子顕微鏡を用いた電子線照射による材料微細組織変化についてビーム損傷の観点より調べている。Nb-Al 焼結合金に、TEM 内で電子ビーム照射を行い、微細組織変化挙動をその場観察した結果、室温照射では、NbAl<sub>3</sub> に特徴的な回折斑点が消滅し、Al の回折リングが出現し、高温(350℃)での照射では、規則化が進み NbAl<sub>3</sub> 相が母相中に形成した。285℃から 485℃の範囲での加熱実験では顕著な微細組織変化は見られないことから、電子線照射による組織変化が温度状態の違いにより異なって起こることが確認された。

### (4) 高効率量子エネルギー変換材料ならびに原子エネルギーに関する材料開発

ガス冷却高速炉炉心の耐熱性物質として期待される SiC/SiC 複合材について、新たに TEM 内 in-situ クラック伝播試験用資料ホルダーの開発を行うと共に、実際に TEM 内でクラックを与え、動的なその場観察から伝播経路の解明を行っている。あらたな原子力エネルギー源の供給のため、安全で高効率な次世代型原子炉の開発に向けた炉材料研究に着手している。



## Laboratory of Quantum Energy Conversion Materials

Professor Seiichi Watanabe

Associate Professor Tamaki Shibayama

Assistant Professor Shigeo Yatsu

Postdoctoral Fellow Yang Zhanbing

Postdoctoral Fellow Junya Ishioka

Postdoctoral Fellow Yutaka Yoshida

Achieving advanced energy-utilization system using new efficient energy conversion materials is a key issue to be solved. The main research objective of our laboratory is R&D of innovative materials for severe environments, such as heavily corrosive conditions and very high temperature, for the development of advanced atomic energy plant or highly efficient energy conversion system.

For that purpose, research subjects carrying out in our lab are (1)researches on development of weatherproof materials exposed to nonequilibrium plasma and neutron field, and of structural materials for use in irradiation environment, intended to practical application of next-generation reactors such as longer-lasting reactors and supercritical water reactors, and (2)researches on nano-material creation by utilizing quantum energy beams of electron, ion using ion accelerators and the Multi-beam High-Voltage Electron Microscope (MB-HVEM) with worldwide incomparable 1.3 MV. We have started development of nano-materials newly using plasma and photon (laser) beam.

Our main themes and recent results are as follows.

### (1) Basic researches on energy conversion mechanism and creation of materials with application of plasma

We have examined the possibility of creation of new material through nano-level shape controllability of electrode material under electro-hydraulic plasma environment. We have succeeded in refining spherical nano-balls include ultrafine particles smaller than 10 nm in diameter, by using cathode materials such as Ni, Ti, Ag, and Au (Fig.1). This method is expected to realize a high-quality, mass productive, and low-cost refining process that exceeds existing both gas-phase and liquid-phase methods.

### (2) Basic research of material by utilizing quantum beam

We are trying to install a laser-light irradiation system on MB-HVEM with existing ion accelerators. From the viewpoint of nano-scale observation or creation of new materials under nonequilibrium environment, it is thought useful to apply quantum beams of electron, ion and laser light onto material, successively or simultaneously. Outside an electron microscope, a series of irradiation experiments are now performing onto carbon powder

sprayed on collodion polymer film, carbon slab and iron-platinum alloys slab, for obtaining quantitative estimation of laser-light irradiation effect in an electron microscope. Results show the creation of ultrafine carbon particles and nano-pit pattern on both surfaces of carbon and iron-platinum.

### (3) Development of advanced material for severe environment

Nb-Al sintered alloy is irradiated by electron beam in HVEM and in-situ observation of behavior of fine-structure changes was performed. Result showed that in the case of irradiation at room temperature characteristic diffraction spots of NbAl<sub>3</sub> disappeared and diffraction ring of Al newly appeared, and in the case of irradiation at high temperature space(350°C). NbAl<sub>3</sub> phase was formed in parent phase after regularization made progress. Since no apparent fine-structure change is observed in heating experiment from 285°C to 485°C, it is supposed that the structure change by electron beam irradiation occurs in different manner corresponding to the temperature state.

### (4) Material development for high efficiency quantum energy conversion and nuclear energy utilization

Since SiC/SiC composite material is expected as heat-resistant material in the core of gas-cooled fast breeder reactor, we have developed a new sample holder for dynamically in-situ testing of crack propagation in TEM and examined the route of crack propagation by actually generating crack in sample(Fig.2).

Moreover, we are undertaking researches of reactor materials for the development of next-generation nuclear reactors ensuring both safety and high-efficiency, and for the supply of new nuclear energy source

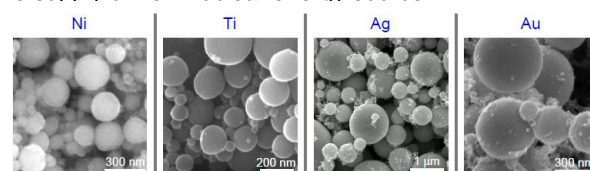


Fig.1 Metallic nano-balls produced by electro-hydraulic plasma discharge.

図1 液中プラズマ放電により生成されたナノ粒子.

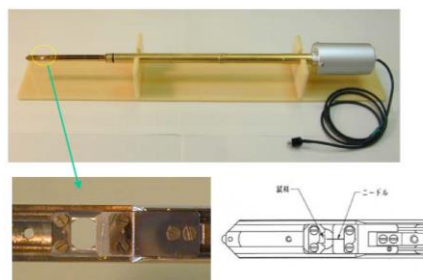


Fig.2 Electron microscope holder for nano-mechanical analysis.

図2 ナノメカニクス解析用電顕ホルダー装置.

## 熱エネルギー変換材料分野



教授  
黒川 一哉  
Professor  
Kazuya Kurokawa  
kurokawa@eng.hokudai.ac.jp

研究支援推進員  
小島 信一  
Research Promotion  
Technician  
Shinichi Kojima

kojima.shinichi@eng.hokudai.ac.jp

嘱託職員  
田中 順一  
Temporary  
Employee  
Junichi Tanaka

jtanaka@eng.hokudai.ac.jp

水素燃焼ガスタービン、石炭ガス化タービンなど次世代高効率複合サイクル発電システムの達成には、1600℃以上の超高温に耐える新たな耐熱材料の開発が求められている。本分野では、このような苛酷な環境で用いることができる材料の開発を目標に、主として金属ダイシリサイド、金属アルミナイド、Si 基セラミックスなど高融点化合物の物理化学的性質に関する研究を展開している。現在、実施している研究テーマは以下の通りである。

### (1) 超高温材料の創製

将来の超高温材料として期待される素材として、炭素、高融点金属、Si 基セラミックス、金属ダイシリサイドなどが挙げられる(図1)。これらの高融点材料の複合化によって耐酸化性に優れた超高温材料の創製を行っている。この材料創製にはパルス通電焼結法の適用が有効であることを示し、これまでに Mo-Si-B 系、W-Si-B 系、Nb-Si-B 系、Mo-Si-C 系などの複合材料を開発した。また、Nb/NbSi<sub>2</sub>-B、C/MoSi<sub>2</sub>、炭素鋼/CrSi<sub>2</sub> など複層材料の開発もした。

### (2) 金属シリサイドの酸化機構

耐酸化性超高温材料や熱電変換素子の材料として有望な FeSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>、NbSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub> など数多

くの金属ダイシリサイドの高温酸化特性に関する実験を行い、酸化機構の解明と酸化特性から見た分類を行った。形成される酸化皮膜の構造は酸素との親和力、拡散係数、酸化物の蒸気圧によって決定されるモデルを構築した。これによって、各種金属シリサイドの耐用温度を明らかにした(図2)。

### (3) 酸化皮膜の耐剥離性

NiAl などのアルミナイドに形成されるアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)皮膜の剥離を防止するために微量の合金元素を添加した場合の酸化皮膜/下地界面の構造変化を観察・分析している。これまでに、酸素親和力が Al よりも高い Hf や Zr などの活性元素の添加は酸化皮膜の下地への密着性を向上させるのに対し、Cr などの添加は密着性を低下させることを明らかにした。タービンブレード用アンダーコート材としての応用が期待できる。

### (4) 水蒸気と酸化物の反応性

熱エネルギー変換材料の多くは水蒸気を含んだ環境で使用されるため、耐熱鋼、金属ダイシリサイドなどの水蒸気酸化に関する実験とともに、保護性酸化皮膜であるクロミア(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やシリカ(SiO<sub>2</sub>)などの酸化物の水蒸気との反応性や蒸発挙動を明らかにする研究を行っている。水蒸気雰囲気では、シリカはクロミアよりも蒸発速度は小さいが、アモルファス相からクリストバライト相への結晶化に伴う劣化が起こることを明らかにした。

### (5) 熱交換器材料に形成される酸化皮膜構造解析

熱交換器材料として用いられる Al 合金やステンレス鋼などの製造プロセスで形成される酸化皮膜の構造観察・解析を行っている。合金元素による酸化皮膜組成・構造の変化に関する知見を得て、新規材料創製に対して指針を与えている。

## Laboratory of High Temperature Materials

Professor Kazuya Kurokawa  
Research Promotion Technician Shinichi Kojima  
Temporary Employee Junichi Tanaka

Development of new high-temperature materials to be used above 1600 °C is required for advanced high-efficiency power generation systems such as hydrogen fueled combustion turbines and integrated coal gasification combined cycles. The objective of the research in this laboratory is to establish materials technologies of advanced high-temperature materials such as silicides, aluminides, silicon-based ceramics, and C/C composite to be used in such environments. Especially, studies on physico-chemical properties of those materials have been carried out mainly.

### (1) Synthesis of ultra-high temperature materials

In order to develop advanced materials to be used in ultra-high temperature environments, we have mainly produced Mo-Si-B, W-Si-B, Nb-Si-B, and Mo-Si-C composites and Nb/NbSi<sub>2</sub>-B, C/Ti/MoSi<sub>2</sub>, and steel/CrSi<sub>2</sub> claddings by applying a spark plasma sintering method. We found these materials offer high oxidation resistance at ultra-high temperatures. (Fig. 1)

### (2) Oxidation mechanism of silicides

Experimental studies on the oxidation of various silicides have been carried out. We found that the oxide scales formed on the silicides can be grouped in to 3 types; (a) silica scale, (b) mixed oxide (silica + metal oxide) scale, and (c) double layered (silica/metal oxide) scale. Based on these results, we proposed an oxidation mechanism of silicides. (Fig. 2)

### (3) Spalling of oxide scale

For development of the advanced undercoat materials for turbine blades, spalling resistance of alumina scales formed on NiAl compounds has been investigated. We found that addition of minute amounts of active elements such as Zr and Hf suppresses spalling of the alumina scale by enrichment of those elements in the oxide scale/substrate interface.

### (4) Reactivity of metal oxides with water vapor

Experimental studies on the reaction behavior of metal oxides such as silica and chromia with water

vapor at high-temperatures have carried out. The evaporation species and rate of those metal oxides have been clarified.

### (5) Structure of oxide scale formed on heat-exchanger materials

Experimental studies on high-temperature oxidation of Al alloys and stainless steels which are used as the construction of heat-exchanger have been carried out. We have clarified the changes in micro-structure and growth rate of the oxide scale with alloying elements.

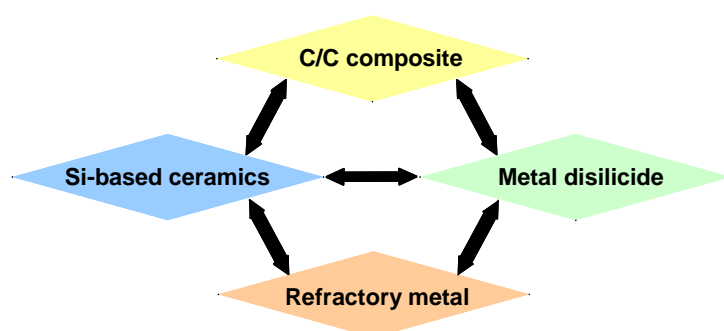


Fig.1 Advanced ultra-high temperature materials.

図1 将来の超高温材料。

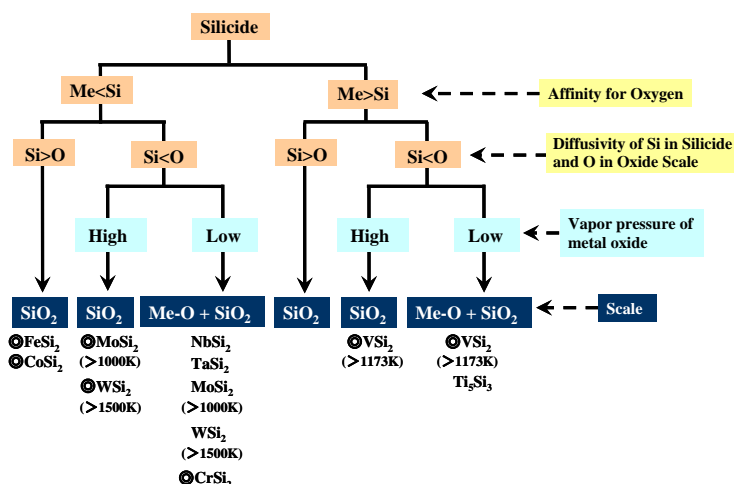


Fig.2 Oxidation mechanism of metal disilicides.

図2 金属シリサイドの酸化機構。

## エネルギーメディア変換材料分野



教授  
秋山 友宏  
Professor  
Tomohiro Akiyama  
takiyama@eng.hokudai.ac.jp



准教授  
沖中 憲之  
Associate Professor  
Noriyuki Okinaka  
oki@eng.hokudai.ac.jp

学術研究員  
坪田 雅功

Research Fellow  
Masakatsu Tsubota  
tsubota@eng.hokudai.ac.jp

当研究分野ではホメオスタシス社会の創製を究極の目的として、エネルギーを高密度に貯蔵、輸送、高効率に変換する材料の開発を行うとともに、エクセルギー理論によるシステムの評価・設計を行っている。

### (1) 水素製造、貯蔵材料の開発と評価 活性化フリーの水素吸蔵合金の合成:

水素吸蔵合金は単に貯蔵媒体のみならず、電池材料、蓄熱材料、医薬品、センサー、ケミカルヒートポンプなどとして最近注目されている。これまでに水素雰囲気下での燃焼合成により活性化不要の Mg 系、Ti-Fe 系、LaNi<sub>5</sub> 系水素化物の直接合成に成功し、現在は実用化を目指し、大型のバッチ装置、連続合成装置を開発している。これにより安価で且つ高性能の水素吸蔵合金の供給が可能となる。最近では、VS 法で合成する MgH<sub>2</sub> ファイバー(直径:数百 nm)の最適な合成条件を明らかにし、反応特性に優れるため多方面での実用化が期待されている(図1)。

### (2) 次世代製鉄技術の開発:

鉄鋼業における環境エネルギー問題を解決すべく、木質系バイオマス利用、難処理鉱石(図2)やスラグ利用、アンモニア還元、炭素循環、排熱利用などをキーワードに基礎実験およびシステム設計を試みている。

### (3) 耐熱材料の燃焼合成:

硬くて、超高温で使用できることから、「夢のセラミック」と呼ばれるサイアロン(Si-Al-O-N)微粒子の燃焼合成に成功した。この方法では合成のみならず、粉碎のエネルギーが大幅に削減されることから魅力的である。現在、装置のスケールアップに着手している。

### (4) 各種電池材料の開発と評価

燃料電池など各種電池の実用化が多いに期待される。電極材料や触媒として不定比酸化物(ABO<sub>3-δ</sub>, M<sub>x</sub>O など)の開発が鍵を握ることから、燃焼合成や液相プラズマ法による製造を試みている。製品の形状、粒子径、量論比を制御する方法を確立しつつある。

### (5) 潜熱蓄熱材料の開発と評価

PCM(相変化物質)は高い蓄熱密度で容易に繰り返し使用でき、融点一定で熱を放出する利点がある。特に百℃以上千℃程度までの工業排熱回収を目的に、効率よく貯蔵するPCM開発、民生への熱輸送用コンテナ開発、および断続的に発生する高温排熱(スラグ、燃焼排ガス)を回収し利用する技術を研究している。

### (6) 熱電変換材料の燃焼合成

熱電素子(ペルチェ素子)は高い製造価格と低い変換効率(10%以下)のため実用化が拒まれてきたが、燃焼合成により高精度に量論比を制御した不定比酸化物(酸素欠損および過剰物質)はドーピング不要の半導体となり価格低下および高 ZT 値により実用性が高い。最近変換効率 16%を超えるチタン系酸化物の合成に成功し更なる変換効率の向上が期待できる。

### (7) 液相プラズマ法によるナノ材料合成

液相プラズマ法によるナノ材料合成は多段階の反応や分離プロセスを必要とする従来法に比べて工程がシンプルであり、応用範囲が広い。生成ナノ材料の制御法を確立するとともに、本手法による光触媒・リチウムイオン二次電池材料の高性能化を試みている。

### (8) 民生・産業間連携のためのシステム設計

エネルギー変換マテリアルを開発するにあたり、ライフサイクルを考慮したシステム評価は不可欠である。ここでは真のエネルギー評価の尺度、エクセルギーを用いて損失の総和が最小となるシステムの設計を目指している。さらに恒常的にシステムを維持するために先端的なネットワーク理論による解析を進め、異業種が共生するエコ・コンビナートの設計に役立てている。(図3)



## Laboratory of Energy Media

Professor Tomohiro Akiyama

Associate Professor Noriyuki Okinaka

Research Fellow Masakatsu Tsubota

The mission of this laboratory is to produce innovative materials/processes for dense storage, transportation and efficient conversion of energy from the viewpoints of cascade utilization and process integration, in which the combustion synthesis of nonstoichiometric compounds, such as Perovskite with defect, is chiefly investigated, controlling chemical compositions of the product accurately. At the same time, the systems with utilization of the developed materials are evaluated/developed from sustainability, exergy theory and global warming.

Main research subjects:

- 1) Combustion synthesis of hydrogen storage materials and development of its chemical heat pump.
- 2) Design of new ironmaking system from utilization of biomass, limonite ore, ammonia, waste heat, and carbon cycling.
- 3) Direct combustion synthesis of fine Si-Al-O-N powder for high temperature application.
- 4) Production of battery-related materials by combustion synthesis and solution plasma.
- 5) Design of latent heat storage/transportation system by using phase change material (PCM).
- 6) Development of thermoelectric transducer based on combustion synthesis.
- 7) Solution plasma synthesis of nano-materials.
- 8) Design of ecological industrial complex with cooperation of different industries and citizen's utilization, and chemical reaction processes with maximized energy utilization efficiency and minimized environmental impacts.

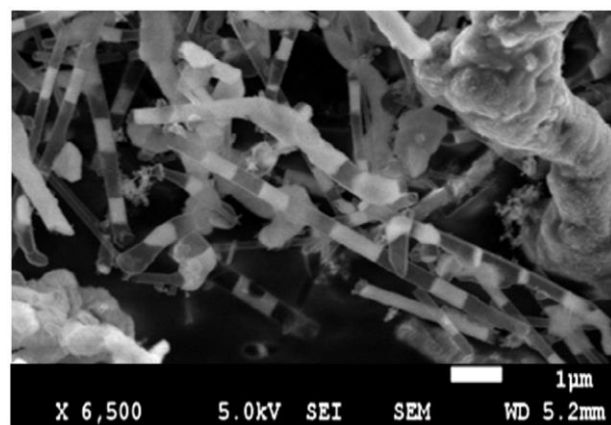


Fig.1 Hydriding CVD method produced  $\text{MgH}_2$  fiber. During  $\text{H}_2$  absorption/desorption of the product, the zebra-shaped  $\text{MgH}_2$ -Mg was formed on the fibers. (White;  $\text{MgH}_2$ , Black; Mg)

図1 水素化 CVD 法による  $\text{MgH}_2$  ファイバーの製造。水素化/脱水素化中の  $\text{MgH}_2$ -Mg ゼブラ状ファイバー。

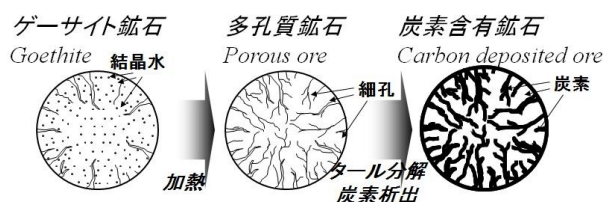


Fig.2 Carbon-deposited ore based on CVI.

図2 バイオマス製鉄では煅焼された鉱石内部のナノ細孔に化学気相浸透(CVI)法により炭素が析出する。

## 製鉄所をハブとするエココンビナート

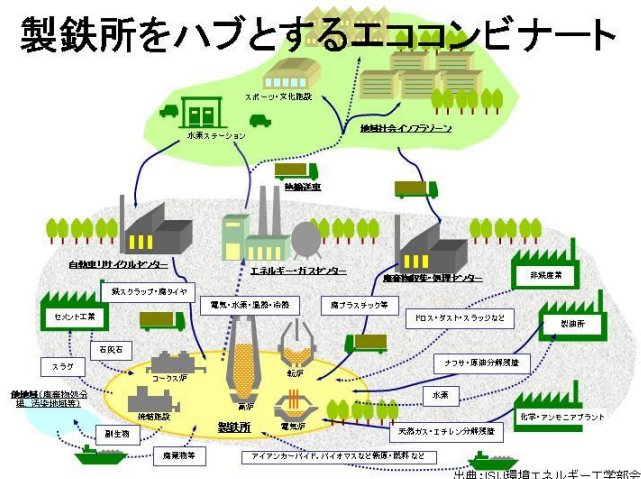


Fig.3 One example of homeostatic-controlled ecological complex, in which various plants including steelworks as connector and city are linked using developed energy media in order to minimize exergy loss.

図3 製鉄所をハブとするコンビナート設計の一例。ここではプロセス間リンクのための要素材料、技術が適用され、生体系の如くホメオスタシス機能を有し、物質、エネルギーおよび情報の流れがエクセルギー損失最小の観点から最適設計されている。

## エネルギー変換システム設計分野

教授(兼) 秋山 友宏



准教授  
坪内 直人  
Associate Professor  
Naoto Tsubouchi  
tsubon@eng.hokudai.ac.jp



助教  
熊谷 治夫  
Assistant Professor  
Haruo Kumagai  
kumagai@carbon.caret.hokudai.ac.jp

ポスドク  
望月 友貴  
Postdoctoral Fellow  
Yuuki Mochizuki  
mochi@eng.hokudai.ac.jp

### CO<sub>2</sub> 排出量を減らす近道 クリーン・カーボン・テクノロジー

Carbon-constrained 社会においては、限りある炭素資源を如何に効率よく利用するかが非常に大切であり、クリーン・カーボン・テクノロジーの開発研究こそが CO<sub>2</sub> 排出量を抑制するための最善の方法と思われる。

このような観点から、当研究室では劣質未利用炭素資源を「クリーンエネルギー」や「高価値化学原料」等に効率よく変換できる「高性能触媒の創製」と「プロセスの開発を支える基盤技術の確立」を推し進めている。

#### (1) 石炭の加熱過程におけるハロゲンの発生挙動の解明と排出制御法の開発

石炭中に含まれる塩素とフッ素は、加熱時に HCl や HF として放出され、微粉炭火力では Hg の排出形態に大きな影響を示し、高い発電効率が実現できる次世代ガス化複合発電システム (IGCC や IGFC) ではタービン材料の腐食や燃料電池の性能低下を引き起こすため、ハロゲンの問題はゼロエミッションを目指す石炭利用技術の開発においては、重要な研究課題である。

そこで、石炭の加熱時に必ず起こる熱分解に着目し、この過程における塩素の発生挙動の系統的な研究に取り組んでいる。図 1 に表わすように、生成する HCl を

オンラインで追跡したところ、炭素含有量がほぼ同一の石炭でも全く異なるプロファイルを与えることを見出した。また、550°C 以降のブロードなピークは炭化度に依らず使用した全石炭で認められることも明らかとなった。

#### (2) 安価な原料のナノ微粒子化による高温ガス精製法 (ホットガスクリーンアップ法) の開発

石炭ガス化複合発電の更なる効率向上のためには、1500°C 前後のガス化で得られる燃料ガスの高温ガスクリーンアップ法の開発が重要である。燃料ガス中には数千 ppm の NH<sub>3</sub> が存在するので、低コストで高性能な NH<sub>3</sub> 分解触媒の開発を進めており、多量のゲーサイト (α-FeOOH) を含む褐鉄鉱 (リモナイト) が極めて有望な触媒物質であることを明らかにしている。IGCC と燃料電池を組み合わせる IGFC では、O<sub>2</sub> 吹き高温ガス化で生成する高濃度合成ガスを含む燃料ガスを用いるので、このガス雰囲気下でのリモナイトの触媒性能を調べた結果、数%前後の H<sub>2</sub>O や CO<sub>2</sub> の共存が金属鉄上での CO からの炭素析出を大幅に抑制し、850°C での NH<sub>3</sub> 分解率は 95% に達した (図 2)。しかし、NH<sub>3</sub> 除去前段の脱ハロゲンや脱硫工程は 500°C 以下で行われるので、本 NH<sub>3</sub> 分解法の低温化は大きな課題である。

#### (3) 石炭中窒素の無害化除去法の開発

良く知られているように、石炭中の窒素は燃焼時に NO<sub>x</sub> や N<sub>2</sub>O として排出され、また、高温ガス化時には主に NH<sub>3</sub> に変化し後段のガス燃焼時の NO<sub>x</sub> 源となる。このような窒素酸化物の排出量を「10 ppm 以下」まで大幅に低減するためには、新たなコンセプトに基づいた窒素除去法の開発が不可欠である。

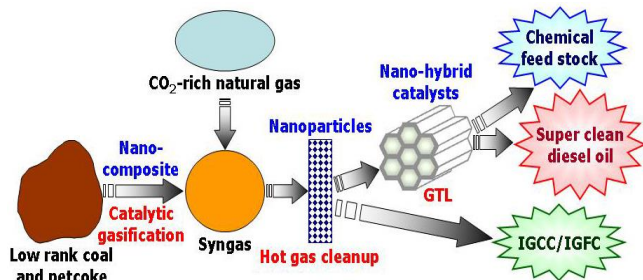
そこで当研究室では、燃焼やガス化の前段の熱分解過程において、石炭中窒素を N<sub>2</sub> として除去することを主な目的とし、実際に近い加熱条件を実現できる粒子自由落下型装置を作製して、石炭の高温熱分解時の N<sub>2</sub> 生成に関して研究を進めている。その結果、低品位石炭中に元々含まれる Ca<sup>2+</sup>カチオンやイオン交換法で担持した Ca 触媒は、いずれも 1300°C の高温でもナノスケールの CaO 微粒子として存在し、チャーからの N<sub>2</sub> 生成を促進した (図 3)。CaO 粒子は同時にチャー中の炭素の結晶化反応に触媒作用を示し、乱層構造炭素 (図 3 の T-carbon) が生成した。この結果に従うと、CaO 粒子は石炭チャーと相互作用しながらマトリックス内を移動し、無定形炭素を結晶性炭素に変換するとともに、チャー中の複素環構造窒素とも反応し、N<sub>2</sub> 生成に触媒作用を示すものと推論される。

現在、上述した研究を更に発展させるとともに、(4) バイオマスからの SNG 製造用ガス化触媒の創製や (5) バイオマスタールの高価値化学原料への転換技術の確立などの研究にも取り組んでいる。

## Laboratory of Chemical Energy Conversion Systems

Professor (concurrent) Tomohiro Akiyama  
Associate Professor Naoto Tsubouchi  
Assistant Professor Haruo Kumagai  
Postdoctoral Fellow Yuuki Mochizuki

*Ultimately-efficient utilization of fossil fuels as the best way to reduce CO<sub>2</sub> emissions*



Approximately 80% of total primary energy supply depends on oil, coal and natural gas, and this dependency will be almost unchanged in the not-too-distant future according to a recent IEA (International Energy Agency) world energy outlook. It is thus probable that ultimately-efficient utilization of fossil fuels is the best way in order to reduce CO<sub>2</sub> emissions in a carbon-constrained economy. The laboratory has therefore been focusing every effort on fundamental research about advanced and novel technologies for heavy oil residues, low rank coals and low-valued natural gas.

### (1) Elucidation of halogen chemistry in coal conversion process

We have shown that HCl evolved during pyrolysis of three high-rank coals with almost the same carbon contents exhibits very different rate profiles and gives at least four peak temperatures (Fig.1). These observations have made it possible to speculate about the presence of different chlorine groups in the coals.

### (2) Hot gas cleanup for advanced power generation systems such as IGCC and IGFC

Our research group has found that an Australian  $\alpha$ -FeOOH-rich limonite ore shows high NH<sub>3</sub> conversion of > 95% at 850°C in a fuel gas that simulates product gas from an O<sub>2</sub>-blown, entrained bed coal gasifier (Fig. 2). This result may suggest that the limonite is a promising catalyst material for NH<sub>3</sub> decomposition.

### (3) A novel method of removing coal nitrogen as N<sub>2</sub> during pyrolysis

In pulverized coal-fired plants, conversion of coal-N to NO<sub>x</sub> increases when char-N increases upon pyrolysis. We have found that fine particles of CaO derived from Ca<sup>2+</sup> cations inherently-present in low rank coals and added onto them catalyze N<sub>2</sub> formation from char-N during rapid pyrolysis at 1000-1300°C (Fig. 3).

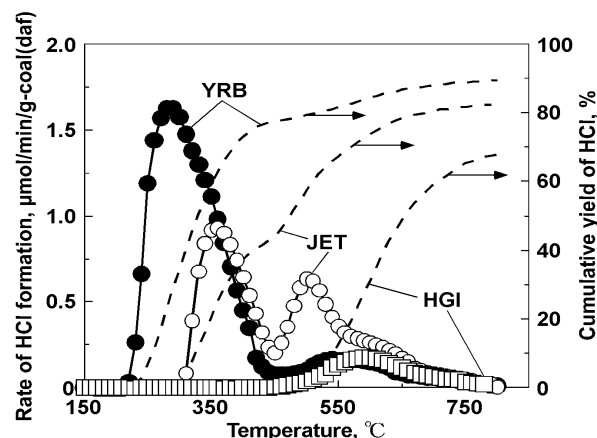


Fig.1 HCl evolution during pyrolysis of high-rank coals with almost the same carbon contents.

図1 炭素含有量が同程度の高炭化度炭の熱分解過程で発生するHClの温度変化

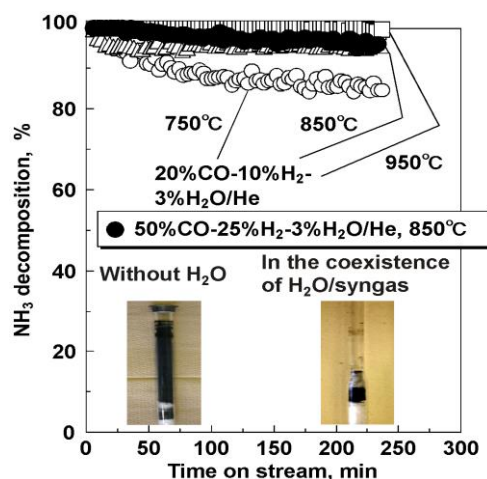


Fig.2 Catalytic activity of limonite in the decomposition of 2000 ppmv NH<sub>3</sub> in 3% H<sub>2</sub>O-containing syngas (20%CO/10%H<sub>2</sub> or 50%CO/25%H<sub>2</sub>).

図2 H<sub>2</sub>Oを含む合成ガス中の2000 ppmv NH<sub>3</sub>の分解に対する褐鉄鉱の触媒活性

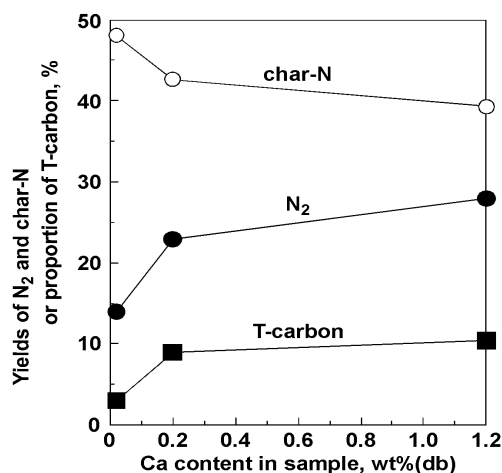


Fig.3 Yields of N<sub>2</sub> and char-N or proportion of turbostratic carbon against Ca content in coal.

図3 N<sub>2</sub>生成と炭素の結晶化に及ぼす石炭中のCa含有量の影響



## 超高压電子顕微鏡研究室

教授(兼) 渡辺 精一

准教授(兼) 柴山 環樹

准教授(兼) 坂口 紀史

技術専門職員

大久保 賢二

Technical Staff

Kenji Ohkubo

ohkubo@eng.hokudai.ac.jp

技術専門職員

大多 亮

Technical Staff

Ryo Ohta

oota@eng.hokudai.ac.jp

技術専門職員

谷岡 隆志

Technical Staff

Takashi Tanioka

tanioka@eng.hokudai.ac.jp

研究支援推進員

山本 美佳

Research Promotion Technician

Mika Yamamoto

myamamoto@eng.hokudai.ac.jp



マルチビーム超高压電子顕微鏡  
(Multi-Beam HVEM)

北海道大学における透過型電子顕微鏡(以下電顕と略記)による研究は昭和 17 年に始まる。1948 年に工学部に加速電圧 5 万ボルト、分解能 3nm の日立製作所製の HU4 型が設置されて以来、電顕が学内に共同利用実験施設として、全学的組織で運用することを目的に、工学部に電子顕微鏡管理委員会が結成された。以来、電子顕微鏡の性能向上と高電圧化に伴い、100kV、200kV の電顕が更新設置された。現在まで数十台の汎用電顕が各学部、研究所等に設置され、材料科学、医学・生物の分野で多大の成果を挙げってきた。

1965 年代から急速に超高压電顕に対する関心が世界的に高まるなかで、本学工学部に、1971 年 3 月、650kV の超高压電顕の設置が認められ、超高压電顕による医学・生物および物質・材料に関する物性研究が本格的に開始された。特に本学の超高压電子顕微鏡はエネルギー材料である原子炉材料中性子照射に

代わり電子線によるシミュレーション照射研究を全国に先駆けて開始した。

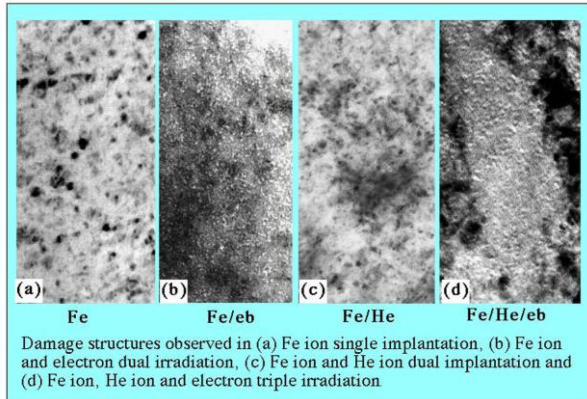
その後、電顕の性能向上と照射損傷に関する研究を中心に行う目的から、1981 年 3 月に新たに、1300kV の超高压電子顕微鏡が完成した。この電子顕微鏡は 300kV のイオン加速器を連結した日本で唯一のデュアルビーム型超高压電子顕微鏡システムとして、原子炉をはじめ高速炉、核融合炉材料のシミュレーション照射研究に使用されてきた。さらに、従来のエネルギー材料研究に加え、社会的ニーズから物質の原子・分子レベルでの解析と未知機能の材料創製プロセスとして電顕を活用した基礎・萌芽研究の必要性が期待されてきた。そこで、「COE 形成のための研究環境高度化支援プログラム」の一環として、1995 年度から 3 年間の歳月を経て、1998 年 3 月に、2 台の高エネルギーイオン加速器と 1300kV の超高分解能超高压電顕(日本電子(株)製 JEM-ARM-1300)を連結した世界で初めてのマルチビーム型超高压電子顕微鏡システムが、新世代先端材料研究実験棟に設置されている。

### 主な特徴

- ・ **二基のイオン加速器を連結：**
  - 300kV, 400kV 加速器によるイオン注入
- ・ **優れた分解能：**
  - 点分解能 0.117nm
  - 投影ポテンシャル像の観察が容易
  - CCDカメラによる「その場」観察が可
- ・ **フレキシブルな観察が可能：**
  - 厚い試料(例えば生体片)も観察可
  - 低温、加熱等の各種ホルダー

### 例)マルチビーム照射を利用した材料研究

- 原子炉内中性子照射の模擬実験として -



Damage structures observed in (a) Fe ion single implantation, (b) Fe ion and electron dual irradiation, (c) Fe ion and He ion dual implantation and (d) Fe ion, He ion and electron triple irradiation



## High-Voltage Electron Microscope Laboratory

Professor (concurrent) Seiichi Watanabe  
 Assoc. Prof. (concurrent) Tamaki Shibayama  
 Assoc. Prof. (concurrent) Norihito Sakaguchi  
 Technical Staff Kenji Ohkubo  
 Technical Staff Ryo Ohta  
 Technical Staff Takashi Tanioka  
 Research Promotion Technician Mika Yamamoto

Multi-Beam HVEM at Hokkaido University is eligible for Radiation Effect Study & In-Situ Experiment with multi-beams by two ion accelerators and a 1.3-MV HVEM.

Our MB-HVEM is capable of following studies on nonequilibrium process:

- Dynamic observation of irradiation process and microstructural development.
- Atomistic direct observation on lattice defect include cascade damage
- Simulation of neutron irradiation damage in nuclear reactors
- Simultaneous implantation of transmuted elements such as H, He and Ti, Cr and so on
- Synthesis and modification for developing nonequilibrium materials
- Aerospace materials development withstanding space debris and radiation
- Materials science at far-from equilibrium for functional device



Location of MB-HVEM facility Building.

### (1) Nonequilibrium phase formation processing due to Ni ion implantation into Al

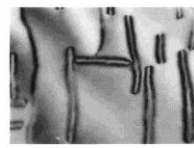


Fig.1  $0.2 \times 10^{17} \text{Ni}^+ \text{ions/cm}^2$  200nm

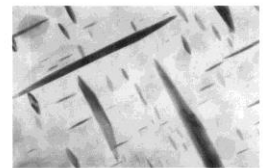


Fig.2  $0.3 \times 10^{17} \text{Ni}^+ \text{ions/cm}^2$  200nm

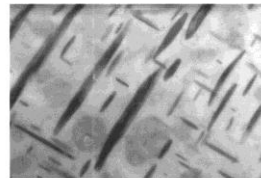


Fig.3  $1.2 \times 10^{17} \text{Ni}^+ \text{ions/cm}^2$  200nm

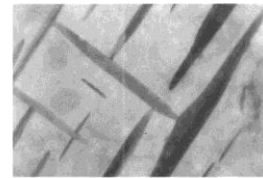
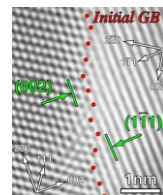
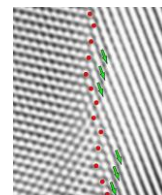


Fig.4  $1.8 \times 10^{17} \text{Ni}^+ \text{ions/cm}^2$  200nm

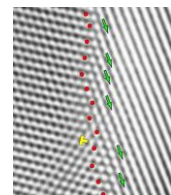
### (2) Grain boundary migration due to electron irradiation in a steel



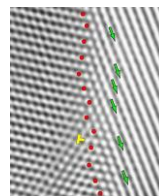
900s



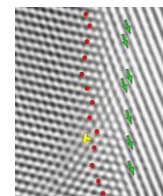
920s



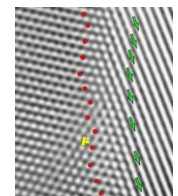
940s



960s



980s

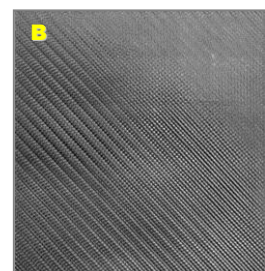
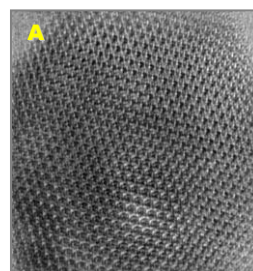


1000s

### (3) Bio-Science: HREM observation on tooth enamel of human



tooth enamel  
(97% hydroxyapatite)



10nm

## 客員教授

### Guest Professors

客員教授 加藤 隆彦	(株)日立製作所日立研究所
Guest Professor Takahiko Kato	Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd.
客員教授 長坂 徹也	東北大学大学院工学研究科
Guest Professor Tetsuya Nagasaka	Graduate School of Engineering, Tohoku University
客員教授 中森 正治	(株)高温腐食防食テクノサーチ
Guest Professor Masaharu Nakamori	High Temperature Corrosion & Protection Technosearch

## 人員構成

### Constituents Number

		Numbers
教授	Professor	3
特任教授	Research Professor	1
客員教授	Guest Professor	3
准教授	Associate Professor	4
助教	Assistant Professor	2
客員助教	Guest Assistant Professor	1
技術専門職員	Technical Staff	2
博士研究員・ポスドク	Postdoctoral Fellow	4
学術研究員	Research Fellow	4
研究支援推進員	Research Promotion Technician	2
嘱託職員	Temporary Employee	2
事務補助員	Clerical Assistant	2
技術補助員	Assistant Technician	5

as of Apr. 2012

## 研究業績

### Research Activities

	原著論文 Papers published in refereed journal	著書・総説 Books and Reviews	国際会議論文 Papers presented at international conference	特許 Patents	学会賞 Prizes
2006	38	9	25	10	6
2007	39	12	21	13	8
2008	27	6	12	19	4
2009	39	3	8	21	11
2010	48	1	21	34	6

## 外部資金導入 (円)

### Research Funds from External Sources (JPY)

	寄付金 Donations	科学研究費補助金 Grant from the Ministry of Educa- tion, Science, Sports and Culture (KAKENHI)	受託共同研究費 Grant for Collaborative Research	合計 Total
FY2006	23,045,000	10,100,000	113,626,010	146,771,010
FY2007	19,510,000	50,960,000	131,774,148	202,244,148
FY2008	8,250,000	40,800,000	173,758,340	222,808,340
FY2009	26,420,000	51,870,000	207,256,334	285,546,334
FY2010	23,590,000	23,660,000	234,598,963	281,848,963