

課題番号	GRO08
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成23年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	水素化物に隠された物性と機能性 ー水素の存在状態の根源的探求からエネルギーデバイス実証へ
研究機関・ 部局・職名	東北大学・金属材料研究所・教授
氏名	折 茂 慎 一

1. 当該年度の研究目的

グリーン・イノベーションの推進に不可欠な「再生可能エネルギーやその高効率変換・貯蔵・輸送」に関する研究開発を加速するために、世界に先駆けて提唱した“水素ダイアグラム(水素の地図)”を用いて、水素化物に隠された物性と機能性を引き出すことを狙います。特に当該年度は、鉄などの汎用的な金属元素を含む水素化物を合成して、「水素の存在状態の変化」によって誘起される新たな水素貯蔵特性やイオン伝導特性を、実験および計算材料科学の両面から探索・評価解析することを研究目的としました。

2. 研究の実施状況

昨年度に実施したマンガンを含む水素化物での「水素の存在状態の変化」に関する研究を、今年度は鉄やニッケル、さらにはアルミニウムやカルシウムなどの汎用的な金属元素を含む水素化物に拡張して、水素圧力や温度などの外場(周りの環境)により誘起される新たな水素貯蔵特性やイオン(主にリチウムイオンとナトリウムイオン)伝導特性を、実験および計算材料科学の両面から探索・評価解析しました。

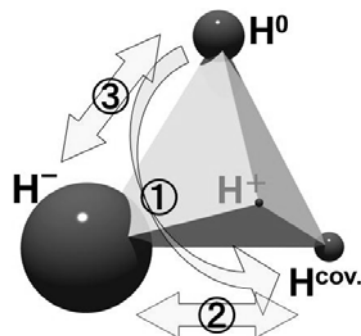
その結果、現在までに以下の研究成果を得ました。

1) マンガンを含む水素化物に対して鉄などを添加することで、右図の“水素ダイアグラム”での①の変化が制御できる。この結果は、脱水素化反応の低温化(すなわち、燃料電池用水素貯蔵材料における水素放出温度の低温化、など)を実現するための新たな材料開発指針として重要である。

2) また、カルシウムやニッケルなどを含む水素化物では、同図②と③の変化を示す可能性が示唆された(一部は共同研究)。

3) アルミニウムを含む水素化物において、アルミニウムと共有結合した水素の数が増えることでナトリウムイオン伝導特性が向上することを発見した。この結果は、ナトリウムイオン二次電池の全固体化(すなわち、リチウムより資源性に富むナトリウムを用いた全固体二次電池のための固体電解質の作製、など)を実現するための新たな材料開発指針としてきわめて重要である。

現在、鉄やアルミニウムを多く含む水素化物での「水素の存在状態の変化」により誘起される新たな水素貯蔵特性や非金属元素を多く含む軽量水素化物でのイオン伝導特性の研究、およびそれらに基づく材料開発やエネルギーデバイス実証(水素との反応性や電池特性などの評価)を進めています。



様式19 別紙1

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計 10 件
計 11 件	<p>Motoaki Matsuo, Kazutoshi Miwa, Satoshi Semboshi, Hai-Wen Li, Mika Kano, Shin-ichi Orimo, "First-principles studies of complex hydride YMn_2H_6 and its synthesis from metal hydride $YMn_2H_{4.5}$", Applied Physics Letters, 98 (2011) 9221908-1-3. ISSN: 0003-6951, http://apl.aip.org/resource/1/applab/v98/i22/p221908_s1</p> <p>Tamio Ikeshoji, Eiji Tsuchida, Tetsuya Morishita, Kazutaka Ikeda, Motoaki Matsuo, Yoshiyuki Kawazoe, Shin-ichi Orimo, "Fast-ionic conductivity of Li^+ in $LiBH_4$", Physical Review B, 83 (2011) 144301-1-5. ISSN: 1098-0121, http://prb.aps.org/abstract/PRB/v83/i14/e144301</p> <p>Yigang Yan, Hai-Wen Li, Hideki Maekawa, Kazutoshi Miwa, Shin-ichi Towata, Shin-ichi Orimo, "Formation of intermediate compound $Li_2B_{12}H_{12}$ during the dehydrogenation process of the $LiBH_4$-MgH_2 system", The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 19419-19423. ISSN: 1932-7447, http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp205450c</p> <p>Pascal Martelli, Arndt Remhof, Andreas Borgschulte, Ralf Ackermann, Thierry Strässle, Jan Peter Embs, Matthias Ernst, Motoashi Matsuo, Shin-ichi Orimo, Andreas. Züttel, "Rotational motion in $LiBH_4/LiI$ solid solutions", The Journal of Physical Chemistry A, 115 (2011) 5329-5334. ISSN: 1089-5639, http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp201372b</p> <p>Shin-ya Ayukawa, Kazutaka Ikeda, Masatsune Kato, Takashi Noji, Shin-ichi Orimo, Yoji Koike, Synthesis and specific heat of $CaPdH_{3-\delta}$ with the perovskite structure, Journal of Physical Society of Japan, 81 (2012) 034704-1-5. ISSN: 0031-9015, http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/81/034704/</p> <p>Hiroyuki Oguchi, Motoaki Matsuo, Shingo Kuromoto, H. Kuwano, Shin-ichi Orimo, "Sodium-ion conduction in complex hydrides $NaAlH_4$ and Na_3AlH_6", Journal of Applied Physics, 111 (2012) 036102-1-3. ISSN: 0021-8979, http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v111/i3/p036102_s1</p> <p>Andreas Borgschulte, Martin O Jones, Elsa Callini, Benjamin Probst, Suhnsuke Kato, Andreas Züttel, William I. F. David, Shin-ichi Orimo, Surface and bulk reactions in borohydrides and amides, Energy and Environmental Science, 5 (2012) 6823-6832. http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2012/EE/c2ee02975h</p> <p>Mika Kano, Takashi Ito, Motoaki Matsuo, Shigeyuki Takagi, Satoshi Semboshi, Shin-ichi Orimo, Structural investigation of metal hydride $Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2H_y$ ($x \leq 0.3$, $4.0 \leq y \leq 4.5$) and complex hydride $Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2H_6$, Key Engineering Materials, 508 (2012) 310-314.</p> <p>Shigeyuki Takagi, Kazutoshi Miwa, Tamio Ikeshoji, Motoaki Matsuo, Mika Kano, Shin-ichi Orimo, "Theoretical investigation of Fe substitution for Mn in complex hydride YMn_2H_6", Applied Physics Letters, 100 (2012) 21908-1-3. ISSN: 0003-6951, http://apl.aip.org/resource/1/applab/v100/i2/p021908_s1</p> <p>Motoaki Matsuo, Daiju Matsumura, Yasuo Nishihara, Guanquiao Li, Nao Hiyama, Shigeyuki Takagi, Shin-ichi Orimo, "Experimental studies of complex hydride YMn_2H_6 on formation kinetics and X-ray absorption fine structure analyses", Applied Physics Letters, 100 (2012) 044101-1-3. ISSN: 0003-6951, http://apl.aip.org/resource/1/applab/v100/i4/p044101_s1</p>

様式19 別紙1

	<p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>Motoaki Matsuo, Shingo Kuromoto, Toyoto Sato, Hiroyuki Oguchi, Hideki Maekawa, Hitoshi Takamura, Shin-ichi Orimo, “Sodium ionic conduction in complex hydrides with $(\text{BH}_4)^-$ and $(\text{NH}_2)^-$ anions”, Applied Physics Letters (査読有り・受理済み)</p>
<p>会議発表</p> <p>計 33 件</p>	<p>専門家向け 計 30 件</p> <p>折茂慎一, “Hydrogen storage and ion conductivity in complex hydrides” (招待講演), カンクン(メキシコ), 2011 年 5 月 16 日-20 日, International Conference on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance.</p> <p>折茂慎一, “Hydrogen storage and ionics in complex hydrides” (招待講演), マンチェスター(イギリス), 2011 年 7 月 4 日-7 日, International Conference on Materials Chemistry.</p> <p>松尾元彰, 折茂慎一, “錯体水素化物のリチウム高速イオン伝導機能” (招待講演), 仙台, 2011 年 8 月 22 日-23 日, 水素量子アトムクス研究会(企画者のひとりとして参画).</p> <p>折茂慎一, “Materials tailoring on “complex hydride” for energy applications” (招待講演), 京都, 2011 年 9 月 18 日-19 日, International Symposium on Renewable Energy & Materials Tailoring.</p> <p>折茂慎一, “Lithium ionics in complex hydrides: Review and prospects” (招待講演), 上海(中国), 2011 年 10 月 16 日-21 日, International Union of Pure and Applied Chemistry.</p> <p>李関喬, 桧山奈央, 松尾元彰, 狩野みか, 高木成幸, 千星聡, 折茂慎一, “Synthesis and characterizations of complex hydride YMn_2H_6”, 上海(中国), 2011 年 10 月 16 日-21 日, International Union of Pure and Applied Chemistry.</p> <p>折茂慎一, “Advanced complex hydrides for energy applications” (招待講演), 大連(中国), 2011 年 10 月 19 日-26 日, Low Carbon Earth Summit.</p> <p>高橋邦彰, 服部和人, 山崎敏広, 高村仁, 折茂慎一, 松尾元彰, 高田和典, 前川英己, “水素化物固体電解質 LiBH_4 を用いた全固体リチウム二次電池の試作”, 那覇, 2011 年 11 月 7 日-9 日, 日本金属学会秋期大会.</p> <p>池庄司民夫, 土田英二, 森下徹也, 池田一貫, 松尾元彰, 川添良幸, 折茂慎一, “LiBH_4 における高 Li イオン伝導機構と Li 金属との界面挙動”, 那覇, 2011 年 11 月 7 日-9 日, 日本金属学会秋期大会.</p> <p>黒本晋吾, 松尾元彰, 折茂慎一, 大口裕之, 前川英己, 高村仁, “B-H 系および N-H 系錯体水素化物でのナトリウムイオン伝導”, 那覇, 2011 年 11 月 7 日-9 日, 日本金属学会秋期大会.</p>

松尾元彰, 狩野みか, 高木成幸, 千星聡, 折茂慎一, 三輪和利, 松村大樹, 西畑保雄,
 “金属水素化物-錯体水素化物の遷移を利用した水素の高密度化”,
 那覇, 2011年11月7日-9日,
 日本金属学会秋期大会.

三輪和利, 松尾元彰, 折茂慎一, “錯体水素化物 YMn_2H_6 に対する第一原理計算”,
 那覇, 2011年11月7日-9日,
 日本金属学会秋期大会.

高木成幸, 松尾元彰, 狩野みか, 池庄司民夫, 折茂慎一, 三輪和利,
 “錯体水素化物 YMn_2H_6 における置換効果の理論的考察”,
 那覇, 2011年11月7日-9日,
 日本金属学会秋期大会.

高村仁, 黒沼洋太, 松尾元彰, 折茂慎一, 前川英己,
 “岩塩型構造を有する $LiBH_4$ のリチウムイオン伝導特性”,
 那覇, 2011年11月7日-9日,
 日本金属学会秋期大会.

松山奈央, 李関喬, 松尾元彰, 狩野みか, 高木成幸, 千星聡, 折茂慎一, 三輪和利,
 松村大樹, 西畑保雄, “マンガン-水素錯イオンの形成条件とその物性”,
 那覇, 2011年11月7日-9日,
 日本金属学会秋期大会.

小野光遥, 伊藤宜司, 狩野みか, 高木成幸, 松尾元彰, 千星聡, 折茂慎一,
 “マンガン-水素錯イオンの形成条件に対する遷移金属の置換効果”,
 那覇, 2011年11月7日-9日,
 日本金属学会秋期大会.

齊藤郁彦, 平田匠弥, 松尾元彰, 折茂慎一, 佐藤豊人, 大口裕之, 前川英己, 高村仁,
 “ $LiNH_2-LiH$ 系錯体水素化物でのリチウム高速イオン伝導”,
 那覇, 2011年11月7日-9日,
 日本金属学会秋期大会.

折茂慎一, “Complex hydrides for energy applications”,
 仙台, 2011年12月1日-2日,
 GCOE, Int. Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials.

狩野みか, 松尾元彰, 千星聡, 高木成幸, 李関喬, 折茂慎一,
 “Synthesis of complex hydrides, $Y(Mn_{1-x}Fe_x)_2H_6$ under low hydrogen pressure”,
 仙台, 2011年12月1日-2日,
 GCOE, Int. Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials.

鮎川晋也, 池田一貴, 加藤雅恒, 野地尚, 折茂慎一, 小池洋二,
 “Search for new superconductors in perovskite-type palladium hydrides”,
 仙台, 2011年12月1日-2日,
 GCOE, Int. Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials.

毛受正治, 森山聡子, 松尾元彰, 千星聡, 折茂慎一,
 “Cyclic hydrogenation and dehydrogenation property of impregnated lithium amide”,
 仙台, 2011年12月1日-2日,
 GCOE, Int. Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials.

松尾元彰, 折茂慎一, “Fast ionic conduction in complex hydrides”,
 Stoops(スイス), 2012年1月22日-27日,
 EMPA Symposium Hydrogen and Energy.

折茂慎一, 李関喬, 桧山奈央, 松尾元彰, 狩野みか, 高木成幸, 千星聡,
 “Synthesis and characterizations of complex hydride YMn_2H_6 ”,
 Stoops(スイス), 2012年1月22日-27日,
 EMPA Symposium Hydrogen and Energy.

折茂慎一, “Ionics in complex hydrides” (招待講演),
 大阪, 2012年1月30日-31日,
 Workshop on Physics of Hydrogen in Materials.

折茂慎一, “Complex hydrides for energy applications” (スピーカー),
 京都, 2012年2月25日-28日,
 科学技術振興機構(JST)日仏先端工学シンポジウム.

鮎川晋也, 池田一貴, 加藤雅恒, 野地尚, 折茂慎一, 小池洋二,
 “ペロブスカイト型水素化物 $APdH_{3-\delta}$ (A=Ca, Sr) における超伝導発現の可能性”,
 東京, 2012年3月15日-18日,
 応用物理学関係連合講演会.

池庄司民夫, 高木成幸, 松尾元彰, 川添良幸, 折茂慎一,
 “金属 | 固体電解質界面でのイオンの挙動 -Li | $LiBH_4$ の第一原理分子動力学-”,
 横浜, 2012年3月28日-30日,
 日本金属学会春期大会.

高木成幸, 狩野みか, 伊藤宜司, 池庄司民夫, 千星聡, 松尾元彰, 折茂慎一, 三輪和利,
 “錯体水素化物 YMn_2H_6 における 3d 遷移金属の置換効果”,
 横浜, 2012年3月28日-30日,
 日本金属学会春期大会.

松村大樹, 西畑保雄, 松尾元彰, 李関喬, 桧山奈央, 千星聡, 折茂慎一,
 “錯体水素化物 YMn_2H_6 に対する X 線吸収分光での金属-水素結合直接観測”,
 横浜, 2012年3月28日-30日,
 日本金属学会春期大会.

大口裕之, 松尾元彰, 黒本晋吾, 桑野博喜, 折茂慎一,
 “Al-H 系錯体水素化物のナトリウムイオン伝導”,
 横浜, 2012年3月28日-30日,
 日本金属学会春期大会.

一般向け 計3件

折茂慎一, “水素ダイアグラムで探る水素化物に隠された物性と機能性”,
 東京, 2012年2月29日-3月2日,
 FC-EXPO(FC アカデミックフォーラム).

折茂慎一,
 “錯体水素化物 YMn_2H_6 の Mn に対する置換効果の実験的考察” (研究室学生のポスター発表),
 “ $LiNH_2$ - LiH 系錯体水素化物でのリチウム高速イオン伝導” (研究室学生のポスター発表),
 仙台, 2012年3月5日,
 東北大学研究所連携プロジェクト報告会(企画者のひとりとして参画).

折茂慎一,
 “エネルギーデバイス応用を目指した錯体水素化物の機能設計”,
 名古屋, 2012年3月21日,
 名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター次世代自動車公開シンポジウム

様式19 別紙1

図書	
計0件	
産業財産権 出願・取得状 況	(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件
計0件	
Webページ (URL)	http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/
国民との科 学・技術対話 の実施状況	<p>「みやぎ県民大学」での研究紹介と科学・技術対話, 2011年8月26日, 仙台(金属材料研究所講堂), 一般(主に社会人), 約20名, 企画者のひとりとして参画して, “エネルギーとしての水素の秘密を探る”と題した研究内容に関する 口頭説明とその後の質疑応答を含めた対話を実施した.</p> <p>宮城県工業高等学校の生徒・教員への研究紹介と科学・技術対話, 2011年10月13日, 仙台(金属材料研究所講堂), 一般(生徒・教員), 約50名, 研究所訪問で来所とした同高校生および引率教員への研究内容に関する口頭説明を実施した.この 対話を契機として, 2012年10月には宮城県工業高等学校教員への研修と科学・技術対話を実施 予定.</p> <p>「第1回 NEXT セミナー」での研究紹介と科学・技術対話, 2011年11月23日, 千葉(千葉県立現代産業科学館), 一般(主に児童と保護者), 約20名, 企画者のひとりとして参画して, “水素で発電!”と題した研究内容に関する口頭説明と簡単な実験 (小型燃料電池の組上げと水素による発電)を含めた対話を実施した. 2012年6月には第2回を 実施予定.</p> <p>「市民公開講座 東北大ブランドの最先端・次世代材料を語る」での研究紹介と科学・技術対話, 2011年12月28日, 仙台(せんだいメディアテーク), 一般(主に社会人・学生), 約80名, 企画者のひとりとして参画して, “未来のエネルギー・水素をもっと身近に”と題した研究内容に関 する口頭説明と実演(水素による発電)を含めた対話を実施した.</p> <p>「FC-EXPO(FC アカデミックフォーラム)」での口頭発表およびポスター展示, 2012年2月29日-3月2日, 東京(東京ビッグサイト), 一般および関連技術者・研究者 口頭発表: 約50名, ポスター展示: 約500名, 水素・燃料電池に関心を持つ一般から関連技術者・研究者までを対象として, 口頭発表では水素化 物中の水素の多様な存在状態を体系的・一元的に捉える水素ダイアグラムなどについてわかりやすく紹介す るとともに, ポスター発表では水素貯蔵材料やイオン伝導材料に関する最近の研究成果なども交え て対話を実施した. この対話を契機として, 2012年内に新たな産学共同研究を開始予定.</p> <p>「東北大学イノベーションフェア」でのポスター展示, 2012年3月15日, 東京(東京国際フォーラム), 一般および関連技術者・研究者, 約50名 水素・燃料電池に関心を持つ一般から関連技術者・研究者までを対象として, 水素貯蔵材料やイ オン伝導材料に関する最近の研究成果なども交えて対話を実施した.</p> <p>「鶴岡南高校理数科進学予定者東北大学研修」での研究紹介と科学・技術対話, 2012年3月22日, 仙台(金属材料研究所セミナー室), 一般(生徒), 約10名, “未来のエネルギー・水素をもっと身近に”と題して, 同高校生への研究内容に関する口頭説明と実 演(水素による発電)を含めた対話を実施した.</p>
計7件	
新聞・一般雑 誌等掲載	
計0件	
その他	

4. その他特記事項

本プログラムに関連した研究業績も含めまして、

平成 24 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門) を受賞しました。

(業績名: 錯体水素化物の合成とエネルギー関連機能に関する研究)

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計) (単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	124,000,000	42,160,000	0	81,840,000	0
間接経費	37,200,000	12,648,000	0	24,552,000	0
合計	161,200,000	54,808,000	0	106,392,000	0

2. 当該年度の収支状況 (単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	41,932,675	0	0	41,932,675	38,675,264	3,257,411	0
間接経費	12,588,000	0	0	12,588,000	9,551,235	3,036,765	0
合計	54,520,675	0	0	54,520,675	48,226,499	6,294,176	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	22,381,117	デジタルマイクロスコープ、超小型真空アーク溶解装置、等
旅費	3,361,090	研究成果発表旅費、等
謝金・人件費等	10,047,603	博士研究員人件費、研究支援員人件費
その他	2,885,454	研究成果広報パンフレット・ポスター作成費、等
直接経費計	38,675,264	
間接経費計	9,551,235	
合計	48,226,499	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
ハイパフォーマンス・コン ピューター 1式	HPCシステム(株)製 HPC5000-Z800(3.46H/2- 48G)-SIP+	1	1,071,840	1,071,840	2011/6/29	東北大学
排気セット 1式	アルバック機工(株)製 VPT-050	1	674,006	674,006	2011/7/21	東北大学
デジタルマイクロス コープ 一式	株式会社エンス製 VHX- 1000SP1459	1	4,980,570	4,980,570	2011/9/12	東北大学
カーボンユタ基本モデル (親水化機能付) 1台	メイワフォーシス(株)製 CADE-E/BSC	1	1,491,000	1,491,000	2012/2/1	東北大学
超小型真空アーク 溶解装置 一式	日新技研(株)製 NEV-AD03型B型	1	3,780,000	3,780,000	2012/2/14	東北大学
ボールミル容器 10セット	ウメトク社製 C符号2(C-2) NPT1/8なし	1	840,000	840,000	2012/3/21	東北大学