

科学研究費助成事業「新学術領域研究（研究領域提案型）」 研究概要
〔令和5年度事後評価用〕

令和5年6月30日現在

機関番号：11301
領域設定期間：2018～2022
領域番号：6001
研究領域名（和文） ハイドロジェノミクス： 高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成
研究領域名（英文） HYDROGENOMICS: Creation of Innovative Materials, Devices, and Reaction Processes using Higher-Order Hydrogen Function
領域代表者 折茂 慎一 (ORIMO Shin-ichi) 東北大学・材料科学高等研究所・所長／教授 研究者番号：40284129
交付決定額（領域設定期間全体）：（直接経費）1,016,000,000円

研究成果の概要

変幻自在な水素の性質を“使いこなす”ための指導原理となる新たな水素科学（＝ハイドロジェノミクス）を構築することを本領域の目的とした。そのために、高密度凝集や高速移動等の材料中の水素が示す個別の水素機能の高度化と融合により、多彩な高次水素機能を誘起、次々世代のエネルギー変革等にも資する革新的材料・デバイス・反応プロセスを創成した。

これらの研究により、実際に水素の性質を“使いこなす”ことが可能となり、「水素化合物超伝導・超イオン伝導材料等の超機能材料の合成」「水素化合物エレクトロニクスデバイスの原理実証や太陽電池・高強度鋼の特性強化」「水素を用いた次世代創蓄電デバイスおよび水素－電子カップリングやヒドリド超イオン伝導材料を利用した新発想デバイスの設計」「水素を効果的に有用物質に変換する新規反応プロセスの創出」「水素データ同化技術等の数理科学による水素機能の発現機構の解明や解析技術等の高精度化」のような成果があがった。

新たな学術分野としてハイドロジェノミクス（Hydrogenomics）の世界的な認知度を短期間で高めるとともに、研究遂行の主軸として本領域に関わる多くの若手研究者を育成した。

研究分野：理工系

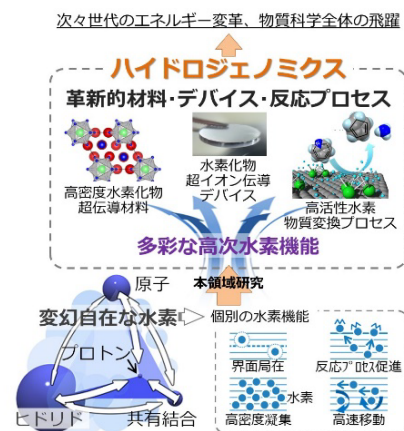
キーワード：水素、水素機能、ハイドロジェノミクス、エネルギー、デバイス、反応プロセス

1. 研究開始当初の背景

水素は、変幻自在な元素である。極めて広い濃度（＝水素密度）範囲で材料中に存在し、高い移動性や量子性、そして他の元素と多様な反応性を示す。この時、周囲の状況に応じて、原子状態や共有結合性・イオン性（しかもプロトン H^+ とヒドリド H^- の両極性）、またそれらの中間状態にもなり、さらに各状態で水素自体の大きささえも劇的に変える。

これらの性質を精密に捉えることは現在でも容易ではないが、実社会では水素の有効な機能（＝水素機能）として多方面での活用が進められている。その社会的な重要性から、工学・化学・物理学・生物学等の各学問分野において個別の水素機能を追求する研究が進められてきた。

注目すべき最近の状況は、従来の延長線上にない水素科学の萌芽である。水素化物ルネサンスとされるこの萌芽の本質は、複数の水素機能の相乗効果による“高次水素機能”の誘起であることを、領域研究者らは掴んでいる。この誘起により個別の水素機能だけでは実現困難な革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成が期待される（上図）。実際に多彩な高次水素機能を誘起するためには、学問分野の枠を超えて有機的に連携した新たな水素科学が必要となる。



2. 研究の目的

上記のような背景から、新たな水素科学（ハイドロジェノミクス、Hydrogen（水素）-omics（～の学問体系））を早期・確実に構築すべき、との着想に至った。具体的には、高密度凝集や高速移動等の材料中の水素が示す個別の水素機能の高度化と融合によって多彩な高次水素機能を誘起し、次々世代のエネルギー変革等にも資する革新的材料・デバイス・反応プロセスを創成する。

3. 研究の方法

水素の高密度凝集（研究項目 A01 に対応）に加えて、電子機能・力学特性等の強化のために重要な微量水素の界面局在（同 A02）にも着目する。また短・長距離にわたる水素の高速移動（同 A03）とともに、新発想デバイスや新規物質変換プロセスのための電子とのカップリングや表面での高活性化による水素が関与する反応プロセス促進（同 A04）も重視する。更にこれらの推進のためには、水素の性質をこれまで以上に高精度に解析・予測（同 A05）する研究も不可欠と考える。

4. 研究の成果

計画研究ならびに公募研究での代表的な研究成果を以下にまとめる：

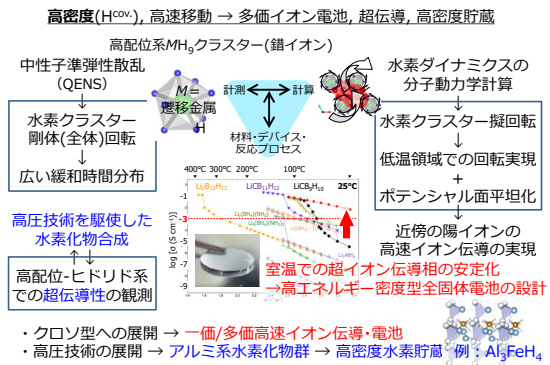
(1) 研究項目：A01 水素高密度凝集機能

①適温での水素放出が見込まれ、かつ大気中で取り扱いが可能なアンモニアボラン（ NH_3BH_3 ）等を用いた独自の水素源開発を進めることで、水素の高密度化技術を確認、単核金属 M では最高配位の $M\text{H}_9$ 型水素クラスター（錯イオン）や $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ を代表とするクロソ（籠）型水素クラスターを有する多彩な高密度水素化合物の合成とそれらを用いた高次水素機能の研究が可能となった。

②また水素先端計測・計算が主体となる領域内連携（下段に例示）により、中性子準弾性散乱法（QENS）での水素クラスターの剛体回転における広い緩和時間分布の観測に成功、低温からの擬回転によるポテンシャル面平坦化による多様な陽イオンの高速伝導性等の高次水素機能の予測も進んだ。

③これらの結果、Li や Na 等の一価陽イオンに加えて、Mg や Ca、Mn 等の二価陽イオンが高速（超）イオン伝導性を示す新たな高密度水素化合物の合成が加速でき、固体・液体電解質としての開発や次世代電池実証が進展するとともに、高圧下での超伝導性に関する研究にも展開できた。

④さらに、Al と Fe 等の汎用金属だけから構成される Al_3FeH_4 や、水素が層状に局在した Al_2MnH_3 等、新たな高密度水素化合物の高圧合成に成功した。後者では高分解能電顕での水素の直接観察にも成功した。



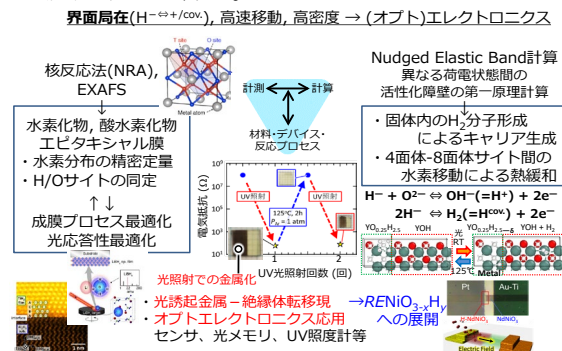
(2) 研究項目：A02 水素界面局在機能

①パルスレーザー堆積法におけるレーザーパワーや基板等の最適化により、水素を高精度に局在させたヘテロ界面を創成する技術を構築、 TiH_2 や NbH 等の金属水素化合物に加えて、 LiBH_4 や NaBH_4 等の錯体水素化合物、 YO_xH_y や Ca_2NH 等の酸・窒水素化合物のような高度な水素化合物エピタキシャル膜の合成とそれらを用いた高次水素機能の研究が可能となった。

②また水素先端計測・計算が主体となる領域内連携（下段に例示）により、核反応分析（NRA）での原子層ごとの水素分布の精密定量に成功するとともに、Nudged Elastic Band 計算による異なる荷電状態間の活性化障壁の第一原理計算により、酸水素化合物中での H_2 分子形成によるキャリア生成や四面体-八面体サイト間の水素移動等の解析が進んだ。

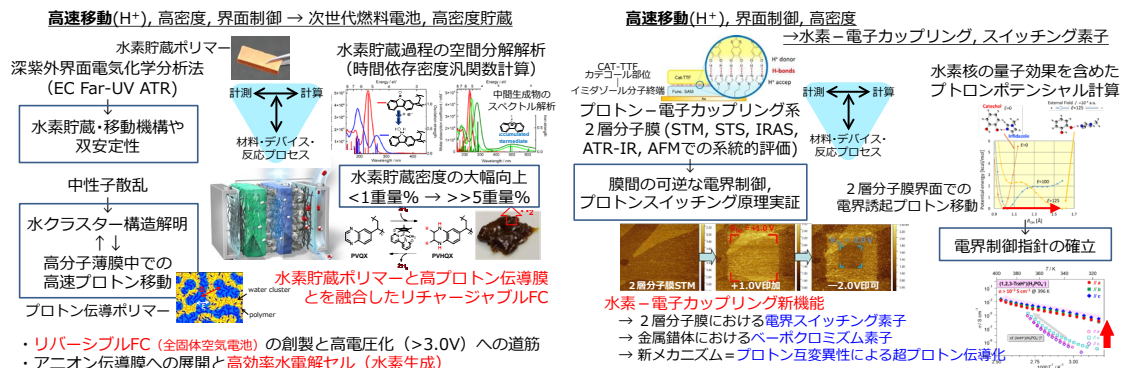
③これらの結果、例えば酸水素化合物 YO_xH_y での光誘起金属-絶縁体転移現象等の高次水素機能の誘起と機構解明、電場での増強効果等の研究が加速でき、水素化合物オプトエレクトロニクス応用に向けた研究にも展開した。また、 TiO_x/c （結晶）-Si ヘテロ界面に対して水素プラズマ処理を実施、その界面での水素の局在性や結合性を詳細に解明することで、電子伝導や表面パッシベーション機能の観点で優れた高効率 Si 系太陽電池の設計指針を得た。

④さらに、触媒材料として知られる Ir 系金属錯体や導電性高分子として知られるポリアニリンの水素化反応に伴う色彩変化を利用して、鉄中を透過した水素の可視化にも成功した。ヘテロ界面に関わる高次水素機能を利用した新たな水素検出（定量化と分布観察）技術（=新原理のリアルタイム水素可視化技術（ハイドロジェノクロミズム））の原理実証であることに加え、金属工学-錯体化学という顕著な異分野連携の例として大いに注目される。



(3) 研究項目：A03 水素高速移動機能

①計画研究 A03-1 においては、スルホン酸化ポリフェニレン系での高速プロトン導電ならびにキノン系での高密度水素貯蔵等、高分子材料中での多様な高次水素機能の誘起に成功した。
 ②さらに、水素先端計測・計算が主体となる領域内連携（下段左に例示）により、深紫外界面電気化学分析法（EC Far-UV ATR）での水素貯蔵・移動機構における双安定性の解明、中性子散乱での水クラスター構造の解明、時間依存密度汎関数計算での水素貯蔵過程の空間分解解析等が進み、プロトン導電（従来の4.5倍）や水素貯蔵（1重量%以下から5重量%以上）双方の機能の大幅向上を実現した。



③これらの結果、双方の高分子材料を組み合わせることで、次世代創電デバイスとしてのリチャージャブル/リバーシブル燃料電池（可逆反応を示す全固体空気電池）が開発でき、80℃での発電と放電サイクル等の実証に成功するとともに、高電圧化のための開発指針も解明した。
 ④計画研究 A03-2 においては、水素-電子カップリングの視点での有機・無機材料や生体材料における多様な高次水素機能の研究が進んだ。
 ⑤ここでも水素先端計測・計算が主体となる領域内連携（上段右に例示）により、例えば、アゾール系有機材料2層分子膜の場合、走査トンネル顕微鏡/同分光 (STM/STS) 等を駆使した系統的解析に加えて、水素の量子効果を含めたプロトンポテンシャル計算が進み、水素の局所移動と電場印加が連動した可逆的なπ電子系スイッチング機能や圧力印加で超伝導機能の研究が加速できた。また、生体材料としてのNi-Fe系ヒドロゲナーゼでの触媒反応場と中間体の分子線-多光子共鳴イオン化法 (REMPI) 測定による核スピン異性体比のその場計測によるオペランド反応解析にも成功した。
 ⑥さらに、酸水素化物（無機）材料Ba-Li-H-O系の、Liの局所ダイナミクスに伴う新たな格子間位置や欠陥生成とヒドリド(H⁻)集団運動によるヒドリド超イオン伝導や高効率物質変換反応の誘起、さらに金属水素化物との組み合わせによる水素の価数変化を利用した新発想デバイスの原理実証にも成功した。

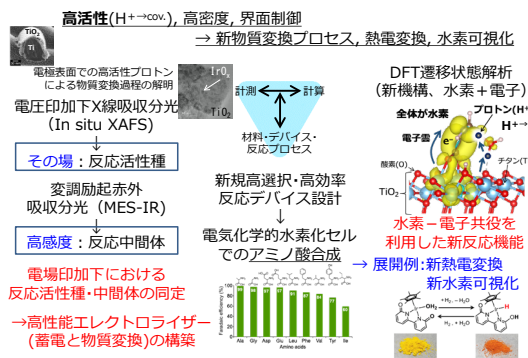
(4) 研究項目：A04 水素反応プロセス促進機能

①プロトンやヒドリドに加えて原子状およびラジカル水素等、様々な高活性水素の生成とそれらを利用した高次水素機能による高選択/高効率/高純度/高難度反応プロセスに関する研究が進んだ。

②並行して進めた水素先端計測・計算が主体となる領域内連携（下段に例示）により、例えば、TiO₂電極上に発生する電界活性化プロトンの場合、電圧印加下X線吸収分光法 (in-situ XAFS) での反応活性種や変調励起赤外吸収分光法 (MES-IR) での反応中間体の精密解析も踏まえたDFT遷移状態解析に至った。また、水素を効果的に高活性化する反応場としてのPdCu合金透過膜等の原子状(スピルオーバー)水素に関する雰囲気光電子分光 (AP-XPS)・表面赤外分光を用いた解析等も進んだ。

③これらの結果、各種反応プロセスの研究が加速でき、前者では水素-電子カップリングを利用したバイオマス由来の原料から室温でのアミノ酸の高選択合成に成功、高効率水電解技術の開発に向けた研究にも展開した。また、後者ではPdサイトで解離しCu(111)表面にスピルオーバーした原子状水素とCu表面間の振動の観測等に成功、合金透過膜表面でのメタノール等の有用物質の高効率合成やグラフェン等の高純度合成にも展開した。

④さらに、多核ヒドリドクラスターを用いた窒素とアルケンからのアミン合成、Ir錯体を用いたバイオマス由来のプロトンとヒドリドからの水素製造等、多様な高難度反応に関する研究も進展した。

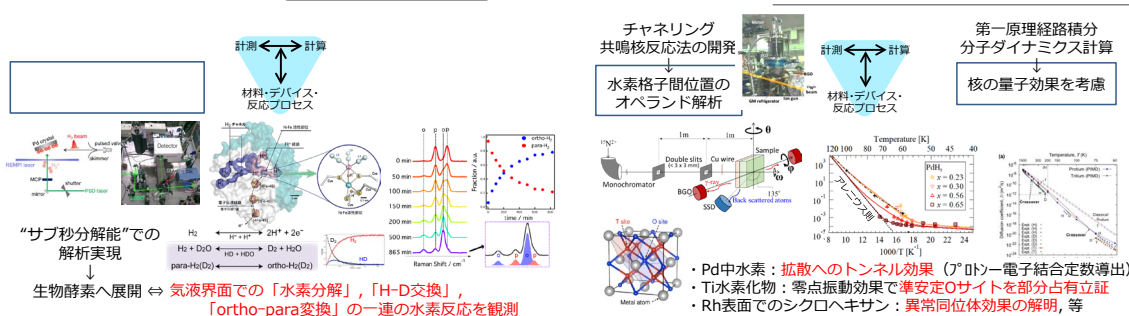


(5) 研究項目：A05 水素先端計測・シミュレーション

①水素先端計測として、イオンビームを用いたチャネリング核反応分析法 (NRA) や放射光ブラッグコヒーレント回折イメージング法 (BCDI) 等の高度化に成功し、ナノ〜メソスケールのトランススケールオペランド水素計測を実現した。これらを駆使して、B₁₂H₁₂ を代表とするクロソ (籠) 型水素クラスターの原子構造の解明、Ti 水素化物薄膜における水素占有サイトや量子効果の詳細な解析、界面水素量を制御した高性能 Si 系太陽電池の創出、Pd 水素化物中の量子拡散におけるプロトン-電子カップリングの評価、金属ナノ粒子を含む水素化物の詳細な反応機構の解明、さらにはヒドロゲナーゼでの触媒反応場と中間体の解析に至るまで、高次水素機能の誘起にかかわる領域内連携において極めて多彩かつ不可欠な貢献をした (下段左右に例示)。

②水素先端計算として、まず計算手法の開発を進めた。水素データ同化に関してはペナルティ関数を導入した実験データを利用する構造探索技術を確立、また水素原子核の量子効果を取り入れた第一原理計算に関してはオープンソース・ソフトウェア PIMD の高度化と公開を進めた。これらの計算手法を高次水素機能の誘起にかかわる課題に適用することで、高速イオン伝導や金属-絶縁体転移を示す高密度水素化物群の原子構造解析、固体表面での高効率・高選択物質変換における (異常) 同位体効果、水素の量子拡散における共鳴トンネル効果、水中プロトンの存在状態、などの詳細な解明に至り、水素先端計測と同様に領域内連携において極めて多彩かつ不可欠な貢献をした (下段右に例示)。

水素反応オペランド計測, 水素核スピン/H-D交換
→ 生物酵素の機能解析・設計



(6) 公募研究：顕著な研究成果の例

- ・超高压力下で高温超伝導を示す硫化水素への他元素ドーピングとその超伝導の実証
- ・錯体水素化物アンミン錯体における水素間相互作用の解明
- ・ホウ水素化カルシウム高压相の構造解明とそのアンモニアボラン複合体の高压相の発見
- ・カルシウムイミドのアニオン欠陥を利用した貴金属フリー低温アンモニア分解触媒の実現
- ・水素化強相関ニッケル酸化物超薄膜を用いた高速抵抗スイッチングデバイスの創成
- ・水素化学種のセンシング・イメージングへ向けた蛍光スイッチ分子の設計指針の確立
- ・中温域で世界最高のヒドリドイオン伝導度を示す材料を開発
- ・水素ドナー/アクセプタ型二分子膜を用いた抵抗変化型分子メモリの実証
- ・ゼオライト内 Ga ヒドリド種によるエタン脱水素反应用高機能 Pt フリー固体触媒の開発
- ・プロトンと光を組み合わせた結合切断反応で高分子材料の温和な分解を実現
- ・固体中プロトンの・スピン転移・分子配向の変化に基づく新たな水素移動現象の実現
- ・2つの金属を反応に関わらせる分子反応場の構築とコバルト二核錯体の合成
- ・プロトン共役電子移動反応を利用した電気化学ペルチェ素子の実証
- ・Pt ナノクラスター触媒による高効率な光触媒水分解水素生成反応の発現
- ・中性子ホログラフィーでの Si および Pd 単結晶中の水素の観測
- ・プロトン伝導セラミックス燃料電池の空気極反応機構の解明
- ・新規第一原理経路積分法の開発による水素移動反応での Grotthuss 機構の同位体効果の解明
- ・理論計算による無水プロトン伝導物質の伝導機構や酸水素化物の非従来型超伝導物性の解明
- ・タンパク質に対する実験データを同化させた自由エネルギー計算手法の確立

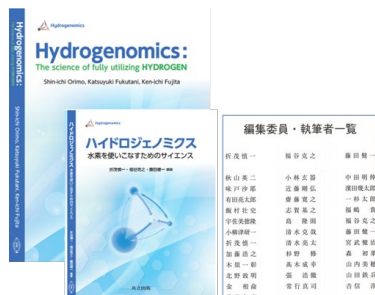
(7) 本領域研究全体のインパクトや波及効果

以下の 2 つの視点で日本からの成果発信を進め、関連学問分野に大きなインパクトや波及効果などを与えた：

①水素の結合多様性だけでなく、それらの結合状態からの逸脱 (ずれ) や状態間の連続的変化が高次水素機能の発現における支配要因となりうることを提起了。

②水素科学が、エネルギー・GX 分野全体にわたり広く貢献できることを実証した。

さらに、研究成果を俯瞰した日本語・英語解説書の出版 (右図) や国際レビュー論文の執筆等を通じて、新たな学術分野としての水素ジェノミクス (Hydrogenomics) の世界的な認知度を短期間で高めた。



5. 主な発表論文等（受賞等を含む）

- ・二重下線は計画・公募研究の代表者、一重下線は計画研究の分担者、*印は責任著者を示す。
- ・計画・公募研究を含めた雑誌論文等は計 722 報（令和 5 年 6 月まで）。

- (1) *K. Kisu, R. Mohtadi, and *S. Orimo, "Calcium metal batteries with long cycle life using a hydride-based electrolyte and copper sulfide electrode", *Advanced Science*, in press. "カルシウム蓄電池の長期充放電に成功" (2023 年 5 月 23 日) プレスリリース
- (2) *H. Saitoh, T. Sato, M. Tanikami, K. Ikeda, A. Machida, T. Watanuki, T. Taguchi, S. Yamamoto, T. Yamaki, S. Takagi, T. Otomo, and S. Orimo, "Hydrogen storage by earth-abundant metals, synthesis and characterization of $\text{Al}_3\text{FeH}_{3.9}$ ", *Mater. Des.*, 208, 109953(1-7), 2021. "希少な元素を使わずにアルミニウムと鉄で水素を蓄える 一水素吸蔵合金開発の新たな展開を先導" (2021 年 7 月 29 日) プレスリリース
- (3) *K. Sugawara, S. Orimo, M. Toyoda, S. Saito, T. Kondo, *T. Sato et al., "Direct imaging of band structure for powdered rhombohedral boron monosulfide by microfocused ARPES", *Nano Lett.*, 23(5), 1673-1679, 2023. "微小な粉状結晶の電子構造測定に初めて成功" (2023 年 3 月 2 日) プレスリリース
- (4) Y. Komatsu, *R. Shimizu, *R. Sato, M. Wilde, K. Nishio, T. Katase, D. Matsumura, H. Saitoh, M. Miyauchi, J. Adelman, R. McFadden, D. Fujimoto, J. Ticknor, M. Stachura, I. McKenzie, G.D. Morris, W. Macfarlane, J. Sugiyama, K. Fukutani, S. Tsuneyuki, and T. Hitosugi, "Repeatable photoinduced insulator-to-metal transition in yttrium oxyhydride epitaxial thin films", *Chem. Mater.*, 34(8), 3616-3623, 2022. "光と加熱で、金属と絶縁体を行ったり来たり" (2022 年 4 月 7 日) プレスリリース
- (5) R. Tsubata, *K. Gotoh, M. Matsumi, M. Wilde, T. Inoue, Y. Kurokawa, K. Fukutani, and *N. Usami, "Silicon nanocrystals embedded in nanolayered silicon oxide for crystalline silicon solar cells", *ACS Appl. Nano Mater.*, 5, 1820-1827, 2022. "ナノ結晶を電子の通り道とする酸化シリコン保護膜を実現 一次世代シリコン系太陽電池の開発に期待" (2022 年 1 月 31 日) プレスリリース
- (6) M. Yonenaga, Y. Kaiwa, K. Oka, K. Oyaizu, and *K. Miyatake, "All-solid-state rechargeable air batteries using dihydroxybenzoquinone and its polymer as the negative electrode", *Angew. Chem. Inter. Ed.*, in press. "繰り返し充放電可能な全固体空気二次電池を開発" (2023 年 5 月 16 日) プレスリリース
- (7) F. Takeiri, A. Watanabe, K. Okamoto, D. Bresser, S. Lyonnard, B. Frick, A. Ali, Y. Imai, M. Nishikawa, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, R. Kanno, and *G. Kobayashi, "Hydride-Ion-conducting K_2NiF_4 -type Ba-Li oxyhydride solid electrolyte", *Nat. Mater.*, 21, 325-330, 2022. "ヒドリド超イオン導電体の発見" (2022 年 1 月 14 日) プレスリリース
- (8) *S. Dekura, M. Mizuno, and *H. Mori, "Isotropic anhydrous superprotonic conductivity cooperated with installed imidazolium molecular motions in a 3D hydrogen-bonded phosphate network", *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 61, e202212872(1-7), 2022.
- (9) Y.H. Choi, S.E.M. Putra, Y. Shiozawa, S. Tanaka, K. Mukai, I. Hamada, Y. Morikawa, and J. Yoshinobu, "The quantitative study of methane adsorption on the Pt(997) step surface as the initial process for reforming reactions", *Surf. Sci.*, 732, 122284(1-8), 2023.
- (10) H. Eguchi, T. Kobayashi, *T. Yamada, D.S. Rivera Rocabado, *T. Ishimoto, and *M. Yamauchi, "Inversely polarized thermo-electrochemical power generation via the reaction of an organic redox couple on a TiO_2 /Ti mesh electrode", *Sci. Rep.*, 11, 13929(1-7), 2021.
- (11) *K. Fukutani, J. Yoshinobu, M. Yamauchi, T. Shima, and S. Orimo, "Hydrogenomics: Efficient and selective hydrogenation of stable molecules utilizing three aspects of hydrogen", *Catal. Lett.*, 152, 1583-1597, 2022.
- (12) *K. Ikeda, F. Fujisaki, T. Otomo, H. Ohshita, T. Honda, T. Kawamata, H. Arima, K. Sugiyama, H. Abe, H. Kim, K. Sakaki, Y. Nakamura, A. Machida, T. Sato, S. Takagi, and S. Orimo, "Generating mechanism of catalytic effect for hydrogen absorption/desorption reactions in $\text{NaAlH}_4\text{-TiCl}_3$ ", *Appl. Sci.*, 11(18), 8349(1-16), 2021.
- (13) T. Goto, S.-i. Ito, S.L. Shinde, I. Matsuda, *I. Hamada, H. Hosono, and T. Kondo, "Carbon dioxide adsorption and conversion to ethane on hydrogen boride sheets", *Commun. Chem.*, 5, 118(1-10), 2022.
- (14) Y. Zhao, R. Sato, and S. Tsuneyuki, "Accelerating simulated annealing of glassy materials with data assimilation", *J. Non-Cryst. Solids*, 600, 122028(1-6), 2023.

受賞：計 194 件（うち若手研究者 108 件）

領域公式ホームページ：<https://hydrogenomics.jp/>