

小林 玄 器 (特任准教授 (若手独立フェロー)) (2013年9月1日着任)

A-1) 専門領域: 無機固体化学, 固体イオニクス, 電気化学, 蓄電・発電デバイス

A-2) 研究課題:

- a) H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物の物質探索
- b) H<sup>-</sup> のイオン導電現象を利用した新規イオニクスデバイスの創成
- c) 電極/電解質界面制御によるリチウム二次電池の高性能化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当グループがこれまでおこなってきた H<sup>-</sup> 導電体  $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+x+y}\text{O}_{3-y}$  の研究から得られた知見を基に物質探索を進め, 新たに  $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$  と  $\text{Ba}_2\text{ScHO}_3$  の合成に成功した。  $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$  は, 300 °C で  $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  を越える極めて高い H<sup>-</sup> 導電特性を示した。一方,  $\text{Ba}_2\text{ScHO}_3$  は, これまで報告された酸水素化物とは異なる H<sup>-</sup> の配位環境をとることが分かり, 今後の酸水素化物の物質設計に資する固体化学的に有益な知見を得た。
- b)  $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+x+y}\text{O}_{3-y}$  が全固体電池の固体電解質として利用できることを明らかにした。また, 水素透過性の Pd を電極に用いた固体電池の電気化学測定から,  $\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}^-$  の反応が Pd 電極で可逆的に進行することを確認した。
- c) リチウム二次電池の高容量正極材料として期待されている  $\text{Li}_{1.2}\text{MO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) の粒子表面を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で修飾することで電池特性の向上に成功した。また,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  修飾を施した  $\text{Li}_{1.2}\text{MO}_2$  の粒子の最表面からバルク内部にかけての電子状態を硬 X 線光電子分光測定により明らかにした。

B-1) 学術論文

**G. KOBAYASHI\***, **Y. HINUMA**, **S. MATSUOKA**, **A. WATANABE**, **M. IQBAL**, **M. HIRAYAMA**, **M. YONEMURA**, **T. KAMIYAMA**, **I. TANAKA** and **R. KANNO\***, "Pure H<sup>-</sup> Conduction in Oxyhydrides," *Science* **351**, 1314–1317 (2016).  
**G. KOBAYASHI\***, **Y. IRIL**, **F. MATSUMOTO**, **A. ITO**, **Y. OHSAWA**, **S. YAMAMOTO**, **Y. CUI**, **J.-Y. SON** and **Y. SATO**, "Improving Cycling Performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$  through Combination of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Based Surface Modification and Stepwise Pre-Cycling," *J. Power Sources* **303**, 250–256 (2016).  
**M. IQBAL**, **K. SUZUKI**, **G. KOBAYASHI**, **G. ZHAO**, **M. HIRAYAMA** and **R. KANNO\***, "Lithium Ion Conduction in Doped  $\text{LaLiO}_2$  System," *Solid State Ionics* **285**, 33–37 (2016).

B-3) 総説, 著書

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体」, *固体物理* **51(12)**, 825–830 (2016).

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の開発と電解質材料への応用可能性」, *Energy Device* **3(6)**, 53–58 (2016).

B-4) 招待講演

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の開発とエネルギーデバイスへの応用可能性」, 新化学技術推進協会エネルギー分科会講演会, 新化学技術推進協会, 東京, 2016年9月.

**G. KOBAYASHI**, "Material Design for H<sup>-</sup> Conductive Oxyhydrides," *Solid State Protonic Conductor-18*, Oslo (Norway), September 2016.

小林玄器,「H<sup>-</sup>導電性酸水素化物の合成」,セラミックス協会第29回秋季シンポジウム,広島大学,広島,2016年9月.

小林玄器,「La-Sr-Li系酸水素化物の合成とH<sup>-</sup>導電特性」,新学術領域「ナノ構造情報のフロンティア開発——材料科学の新展開」第4回若手の会,つくば,2016年7月.

小林玄器,「La-Sr-Li系酸水素化物の合成とH<sup>-</sup>導電特性」,第4回酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会「ナノ酸化物で見える科学と物理:新展開と異分野融合」,京都大学化学研究所,宇治,2016年7月.

小林玄器,「ヒドリドイオン導電体の開発」,新世代研究所第1回界面ナノ科学研究会,湯沢グランドホテル,新潟,2016年7月.

小林玄器,「ヒドリドイオン導電体の開発」,パナソニック社内コロキウム,パナソニック株式会社先端研究本部,大阪,2016年5月.

小林玄器,「ヒドリドイオン導電体の開発」,豊田中央研究所講演会,豊田中央研究所,長久手,2016年4月.

小林玄器,「ヒドリドイオン導電体の開発と将来展望」,第2回構造科学と新物質探索研究会,早稲田大学,東京,2016年3月.

小林玄器,「水素のアニオンであるヒドリド(H<sup>-</sup>)を伝導する特殊なセラミックスを開発」,元素戦略/希少金属代替材料開発第10回合同シンポジウム,東京国際フォーラム,東京,2016年2月.

#### B-6) 受賞,表彰

**G. KOBAYASHI**, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2009, Best Poster Award (2009).

**G. KOBAYASHI**, The American Ceramics Society Spriggs Phase Equilibria Award (2010).

小林玄器,手島精一記念研究賞(博士論文賞)(2011).

橋本英樹,小林玄器,鈴木智子,第三回ネイチャー・インダストリー・アワード特別賞(2014).

#### B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第51回電池討論会実行委員(2011).

2013年電気化学秋季大会実行委員(2013).

第56回電池討論会実行委員(2015).

第42回固体イオニクス討論会実行委員(2016).

#### B-8) 大学での講義,客員

東京理科大学理学部,集中講義「特別研究」,2016年11月12日.

#### B-10) 競争的資金

科研費研究活動スタート支援,「逆ペロブスカイト型新規リチウムイオン導電体の創成」,小林玄器(2011年-2012年).

科研費若手研究(B),「ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の探索」,小林玄器(2012年-2014年).

科学技術振興機構さきかけ研究「新物質科学と元素戦略」,「ヒドリド酸化物の直接合成による新規機能性材料の探索」,小林玄器(2012年-2016年).

科研費若手研究(A),「新規イオニクスデバイスの開発に向けたヒドリド導電性物質の探索」,小林玄器(2015年-2017年).

## C) 研究活動の課題と展望

### ① H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物の物質探索および新規イオニクスデバイスの創製 (研究課題 a), b)

着任時から一貫して取り組んできた H<sup>-</sup> 導電性酸水素化物の物質探索については、Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3-2x</sub>O<sub>1+x</sub> の合成に成功したことで大きく進展した。Ba<sub>2</sub>LiH<sub>3-2x</sub>O<sub>1+x</sub> が 300–400 °C で示す H<sup>-</sup> 導電特性 ( $\sigma \geq 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ ) は、プロトン (H<sup>+</sup>) による従来の水素のイオン輸送では達成できなかった特性である。プロトン (H<sup>+</sup>) による水素のイオン伝導では、水または酸化物イオンとの結合を介して H<sup>+</sup> が伝導するため、水を固体内に結晶水として留めることができない、または H–O 結合の束縛が強いなどの理由から、中温域 (200–400 °C) で優れた導電特性が得られない。これに対し、H<sup>-</sup> は固体内を単独でホッピング伝導できるため、この温度域で高い導電率が得られた可能性がある。今後は、これまで得られた知見を基に、更なる導電率の向上を目指して物質探索を継続する。また、物質探索と並行して H<sup>-</sup> のイオン導電機構や拡散係数などを明らかにし、組成・構造・物性の関連性をより詳細に解明することで、H<sup>-</sup> 導電体の研究を固体イオニクスの新たな研究分野として確立・体系化したい。

H<sup>-</sup> のイオン導電現象の電池反応への応用に関しては、実際に、合成した酸水素化物を固体電解質に用いた固体電池を作製し、H<sub>2</sub> ガスを活物質とした H<sup>-</sup>/H<sub>2</sub> の酸化還元反応を観測した。今後は、新しい発電・蓄電デバイスの創成を目的として、正極側の反応を検討したい。また、これまで合成した酸水素化物の熱的・電氣的安定性を調べ、電池材料としての可能性を多角的に検証する。

### ② 電極/電解質界面の制御 (研究課題 c)

リチウム二次電池電極の表面を異種酸化物やリン酸塩などで修飾し、電池特性の飛躍的向上に繋がる界面制御技術の確立を目指す。さらに、表面修飾が電極/電解質界面における電荷移動やイオン拡散に与える影響を明らかにする。表面修飾が電池反応に与える影響を明らかにするためには、電池反応前後の電極や電解質の電子状態や結晶構造の変化を調べる必要があり、UVSOR, SPring-8 などの放射光施設や J-Parc などの中性子施設を利用する予定である。電極/電解質界面でのイオン拡散現象に関する研究によって得られた知見は、研究課題 b) の新規イオニクスデバイスの創成にフィードバックする。