

小林 玄 器 (准教授) (2018年4月1日～2022年5月31日)*)

竹入 史隆 (助教)
内村 祐 (大学院生)
岡本 啓 (大学院生)
泉 善貴 (大学院生)
楠本 恵子 (大学院生)
今井 弓子 (技術支援員)
久保田 亜紀子 (技術支援員)
神谷 美穂 (事務支援員)

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⁻ 導電性化合物の物質探索
- b) H⁻ 導電性化合物のイオン導電機構解析
- c) H⁻ 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) H⁻ 導電体の物質探索では、これまで主な探索対象としていた酸水素化物から、酸素を含まない複合アニオン水素化物や金属水素化物へと探索対象を拡げた。新たに発見した水素化硫化物 $\text{La}_4\text{H}_3\text{S}$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) は、400 °C で 1 mS/cm に達するイオン導電率を示すだけでなく、大気下での化学安定性を獲得した。蛍石構造をとる金属水素化物では、独自の合成指針によって電子伝導性の抑制に成功し、室温～100 °C において固体電解質として機能することを実証した。また、電極への応用を見据えた水素・電子混合導電体の物質探索では、非加熱合成プロセスであるメカノケミカル法を適用することによって $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 中の H⁻ の固溶限界を拡張することに成功し、イオン導電性が向上する傾向を捉えた。また、スパッタ法により成膜した同物質の多結晶膜の組成を確認し、遷移金属酸水素化物の直接成膜に初めて成功した。
- b) 相転移によって H⁻ 超イオン導電性が発現する $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ について、核密度分布解析から超イオン導電状態における H⁻ 拡散経路を調べた結果、新たな格子間位置への H⁻ の部分占有と周囲の元素と関連した異方的な熱振動を確認した。いずれも相転移によって H⁻ の拡散機構が変化したことを示唆している。
- c) 上記の $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ を固体電解質として用いた新規電気化学デバイスの開発をおこなっている。これまで、焼結密度の低さ (~70%) が主要な課題のひとつであったが、新たに導入したホットプレスを用いることで、密度が 90% 超の焼結体の作成が可能となった。また、焼結密度の違いによって導電率の温度依存性が変化することも捉えており、固体電解質応用に向けた新たな研究方針が得られた。

B-1) 学術論文

H. W. T. MORGAN, T. YAMAMOTO, T. NISHIKUBO, T. OHMI, T. KOIKE, Y. SAKAI, M. AZUMA, H. ISHII, G. KOBAYASHI and J. E. MCGRADY, “Sequential Pressure-Induced B1–B2 Transitions in the Anion-Ordered Oxyhydride Ba_2YHO_3 ,” *Inorg. Chem.* **61**, 7043–7050 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c00465

K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, Y. IMAI, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI, “Stabilization of a High H⁻-Conducting Phase via K Doping of Ba–Li Oxyhydride,” *J. Mater. Chem. A* **10(43)**, 23023–23027 (2022). DOI: 10.1039/D2TA06278J

K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, Y. IMAI, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI, “Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H⁻ Conductivities in the Ba–Li–Na–H–O Oxyhydride System,” *Adv. Sci.* **10(1)**, 2203541 (2023). DOI: 10.1002/advs.202203541

H. UBUKATA, F. TAKEIRI, C. TASSEL, S. KOBAYASHI, S. KAWAGUCHI, T. SAITO, T. KAMIYAMA, S. KOBAYASHI, G. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA, “Trihalide Mixing by Size-Flexible H⁻ Ions in Layered Ba₂H₃ (Cl, Br, I),” *Chem. Mater.* **34(12)**, 5654–5662 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01004

H. TORIUMI, G. KOBAYASHI, T. SAITO, T. KAMIYAMA, T. SAKAI, T. NOMURA, S. KITANO, H. HABAZAKI and Y. AOKI, “Barium Indate-Zirconate Perovskite Oxyhydride with Enhanced Hydride Ion/Electron Mixed Conductivity,” *Chem. Mater.* **34(16)**, 7389–7401 (2022). DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01467

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の研究——現状と今後の展望——」, 日本金属学会第 171 回講演大会, 福岡, 2022 年 9 月.*

小林玄器, 「層状ペロブスカイト型酸水素化物におけるヒドリド超イオン導電」, 日本MRS 年次大会, 横浜, 2022 年 12 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の研究——物質開発の現状と今後の展望——」, 第 82 回固体イオニクス研究会, 東工大, 東京, 2022 年 11 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の開拓」, 電池技術委員会第 117 回新電池構想部会, オンライン開催, 2022 年 9 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電性材料の開拓」, アドバンスト・バッテリー技術研究会第 196 回定例研究会, 名古屋, 2022 年 8 月.

竹入史隆, 「ヒドリドの固体化学とイオニクス材料への展開」, 信州大学RISM セミナー, ハイブリッド開催, 2022 年 8 月.

小林玄器, 「水素のアニオン ヒドリド が導電する物質系の開拓」, 金沢大学ナノマテリアル研究所講演会, 金沢, 2022 年 7 月.

小林玄器, 「酸水素化物中にアニオン配列とヒドリドイオン導電特性」, 日本セラミックス協会第 55 回基礎科学部会セミナー, 蒲郡, 2022 年 7 月.

G. KOBAYASHI, “Study on hydride ion conductors: Progress and prospects,” Core-to-Core Seminar, Kyoto (Japan) (Online), December 2022.

G. KOBAYASHI, “Effect of anion configuration on the phase transition behavior and hydride ion conductivities in Ba-Li oxyhydrides,” The 5th International Conference on Neutron Scattering 2022, Buenos Aires (Argentina) (Online), August 2022.

G. KOBAYASHI, “Hydride Superionic Conduction in Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9},” CIMTEC 2022—15th International Ceramics Congress, Perugia (Italy), June 2022.

G. KOBAYASHI, “H⁻ Superionic Conduction in Oxyhydrides,” 2nd International Symposium Hydrogenomics, Tsukuba (Japan), May 2022.

B-5) 特許出願

特許登録JP7067731,「ヒドリドイオン導電体およびその製造方法」,小林玄器,渡邊明尋,菅野了次,平山雅章(東京工業大学,自然科学研究機構)(登録日 2022年5月6日).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

一般社団法人日本固体イオニクス学会社員(2020-).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所,客員研究員,2022年6月-2025年5月.(竹入史隆)

B-9) 学位授与

岡本 啓,「Effects of Compositions and Sintering Process on Phase Transition Behavior and Hydride Ion Conducting Property in K_2NiF_4 -Type Ba-Li Oxyhydride」,2023年3月,博士(理学).

内村 祐,「Study on Materials Processing for Barium Titanium Oxyhydride with Hydride Ion and Electron Mixed Conductivity」,2023年3月,博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽),「水素の電荷自由度を活用した物質変換デバイスの創出」,小林玄器(2022年度-2023年度).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型),「 H^- 導電性材料のメカノケミカル合成」,小林玄器(2022年度-2023年度).

科研費基盤研究研究(B),「ヒドリド導電体の物質科学—低温作動化に向けた物質設計指針の構築—」,小林玄器(2020年度-2022年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究),「ヒドリドイオン導電性材料の開拓と新規イオニクスデバイスの創製」,小林玄器(2021年度-2028年度).

科研費若手研究,「複合アニオン水素化物の探索空間拡張とヒドリド導電機能の開拓」,竹入史隆(2022年度-2023年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「複合アニオン固体電解質を用いたヒドリドインターカレーション反応の開拓」,竹入史隆(2020年度-2022年度).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「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」,「高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる新発想デバイスの設計」(代表:森 初果),小林玄器(研究分担者)(2018年度-2022年度).

科研費基盤研究(B),「軽元素カチオン置換に基づく中低温作動プロトン伝導体の創製」(代表:松井敏明),竹入史隆(研究分担者)(2020年度-2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

H⁻ 導電性酸水素化物の物質探索および新規イオクスデバイスの創製

当グループが特に注力している H⁻ 超イオン導電体 Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9} (BLHO) に関する成果は、BLHO への元素置換による超イオン導電相への転移温度の低下と導電率の向上に成功した成果を *Advanced Science* 誌と *J. Mater. Chem. A* 誌に発表することができた。本成果の主導的役割を担った学生は、2019 年度の日本化学会東海支部長賞に続き、電気化学会第 88 回大会の優秀学生講演賞 (2021) の受賞や分子研 SRA 採択 (2021 年 10 月～) など、高い評価を得ており、2022 年 3 月に博士号を取得した。2023 年度からは他大学の助教として研究活動を開始することになっている。BLHO の構造相転移および超イオン導電相についての固体化学的探求は、最大エントロピー法 (MEM 法) で示された格子間位置の水素によって新たな展開を迎えた。金属における侵入型固溶の例からも明らかのように、水素は特異的に格子間位置を占めやすい元素であるが、それがアニオン種としての H⁻ 超イオン導電においても実現するとなれば画期的な知見となる。現在、中性子全散乱を用いた局所構造解析 (PDF 解析) を計画しているほか、共同研究による大規模な分子動力学 (MD) 計算など、多角的なアプローチによってその現象解明を目指している。

BLHO を固体電解質として用いた電気化学デバイスの開発は、以前にも検討を実施していたが、ガスリーク問題や電極/電解質界面の不安定さなどの課題により、中断を余儀なくされていた。しかし、焼結密度の大幅向上 (70% 台 → 90% 台) を達成したほか、新たなデバイス試験セルを装置開発室と共同設計したことで (現在作成中)、ガスリークの問題には一定の目処が見ついた。界面についても、以前は BLHO とパラジウム電極との界面不安定性の問題があったが、BaTiO_{3-x}H_x が安定な水素透過電極としてはたらくこと、および、その直接成膜が可能になったことで、デバイス開発に再度挑戦できる状況にある。電解質 BLHO と電極 BaTiO_{3-x}H_x からなる対称セルを作成し、外部電場による H⁻ の反応場への安定供給、ひいては NH₃ 合成や CO₂ 還元といった水素化反応の促進を目指す。

酸水素化物以外の H⁻ 導電体の合成についても水素化ハロゲン化物、水素化硫化物、あるいは金属水素化物といった様々な方向性が見つかっている。また、導電率のみならず、化学安定性や電圧に対する安定性 (電位窓の広さ) などの点において、アニオン格子ごとに異なる特徴が引き出されることも明らかになってきた。引き続き物質探索を推し進めるとともに、高い導電率や安定性の起源を結合状態や電子状態から探ることで、将来的な材料設計指針につながる包括的な議論をおこなう必要がある。

H⁻ を含む化合物の探索は国際的にもイオン交換反応や高压合成などの特殊手法に依存していたが、簡便なメカノケミカル法による合成を実現できたことには大きな意義がある。BaTiO_{3-x}H_x は既知物質だが、合成条件の最適化によってその水素固溶量が増加できる兆候を見出しているほか、他の遷移金属を含む新規酸水素化物も得られている。特に前期遷移金属を含む系との相性のよさが見られていることから、新たな電極材料の探索という位置付けでの検討を継続していく。

*) 2022 年 6 月 1 日理化学研究所開拓研究本部主任研究員