

小 林 玄 器 (准教授) (2018 年 4 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⁻ 導電性酸水素化物の物質探索
- b) H⁻ 導電性酸水素化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 AE_2LiH_3O ($AE = \text{Sr, Ba}$) を常圧下の簡便な固相反応によって合成する方法を確立した。常圧合成で得られた試料が Sr/Ba と H⁻ が欠損した組成 $AE_{2-x}LiH_{3-2x}O$ となり， AE 位置と H 位置に導入された欠損が規則配列した超格子構造をとることを結晶構造解析から明らかにした。また，Sr 系では 375 °C，Ba 系では 300 °C で欠損が不規則配列化する相転移が生じることを確認し，この相転移によって H⁻ 導電特性が大幅に向上することを見出した。
- b) K_2NiF_4 型構造の新規酸水素化物 Ba_2ScHO_3 を合成した。結晶構造解析の結果，これまで開発してきた B サイト（八面体中心）を Li⁺ が占有する物質系では，H⁻ が八面体の面内を優先的に占有するのに対し，Sc³⁺ 系では，H⁻ が八面体の頂点位置を選択的に占有することが明らかになった。この酸水素化物における H と O のアニオン配列は，ポーリング第2法則で説明することができ，O²⁻ より形式電荷の低い H⁻ は，より価数の低いカチオンの近傍を好んで占有する傾向をもつことが明らかになった。
- c) H⁻ 導電体を電解質に用いた固体デバイスを作製し，アノード電極での水素化反応を検討し，窒素の水素化反応が高効率に進行することを見出した。

B-1) 学術論文

Y. IWASAKI, N. MATSUI, K. SUZUKI, Y. HINUMA, M. YONEMURA, G. KOBAYASHI, M. HIRAYAMA, I. TANAKA and R. KANNO*, “Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of Hydride Ion-Conducting Ln_2LiHO_3 ($Ln = \text{La, Pr, Nd}$),” *J. Mater. Chem. A* **6**, 23457–23463 (2018).

H. YAMASHITA, T. BROUX, Y. KOBAYASHI, F. TAKEIRI, H. UBUKATA, T. ZHU, M. A. HAYWARD, K. FUJII, M. YASHIMA, K. SHITARA, A. KUWABARA, T. MURAKAMI and H. KAGEYAMA*, “Chemical Pressure-Induced Anion Order-Disorder Transition in $LnHO$ Enabled by Hydride Size Flexibility,” *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 11170–11173 (2018).

F. TAKEIRI, T. YAMAMOTO, N. HAYASHI, S. HOSOKAWA, K. ARAI, J. KIKKAWA, K. IKEDA, T. HONDA, T. OTOMO, C. TASSEL, K. KIMOTO and H. KAGEYAMA*, “ $AgFeOF_2$: A Fluorine-Rich Perovskite Oxyfluoride,” *Inorg. Chem.* **57**, 6686–6691 (2018).

C. ZHONG, D. KATO, F. TAKEIRI, K. FUJII, M. YASHIMA, Y. FUJII, E. NISHIWAKI, A. KOREEDA, C. TASSEL, R. ABE and H. KAGEYAMA*, “Single Crystal Growth of Sillén–Aurivillius Perovskite Oxyhalides Bi_4NbO_8X ($X = \text{Cl, Br}$),” *Inorganics* **6**, 41 (8 pages) (2018).

R. HORIKOSHI*, F. TAKEIRI, Y. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA, “A Gas-Reaction Apparatus Fabricated Using Readily Available Components for Demonstrating the Basic Function of Automotive Catalyst,” *Chem. Educ.* **23**, 31–34 (2018).

B-3) 総説, 著書

R. KANNO, G. KOBAYASHI, K. SUZUKI, M. HIRAYAMA, D. MORI and K. TAMURA, “Synthesis and Structures of Novel Solid-State Electrolyte,” *Nanoinformatics* pp. 279–298 (2018).

小林玄器, 「ヒドリド導電性酸水素化合物の開発」, ペトロテック (*PETROTECH*) **41(2)**, 132–137 (2018).

竹入史隆, 陰山 洋, 「複合アニオン化合物の研究の魅力」, 結晶学会誌 **60(5,6)**, 240–245 (2018).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

小林玄器, 「アニオン欠陥の無秩序化に伴う $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ の H^- 超イオン導電性」, 第 28 回日本 MRS 年次大会, 北九州国際会議場, 福岡, 2018 年 12 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の基礎とエネルギーデバイスへの応用展開」, 有機固体若手の会 2018 秋の学校, 白浜荘, 滋賀, 高島, 2018 年 11 月.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電材料の開発と将来展望」, 第 4 回桜花城北セミナー, 大阪工業大学, 大阪, 2018 年 10 月.

G. KOBAYASHI, “High H^- Conductivity in Novel Oxyhydrides $\text{Ba}_{2-x}\text{Na}_x\text{ScH}_{1+x}\text{O}_{3-x}$,” The 8th TOYOTA RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, Nagoya (Japan), October 2018.

小林玄器, 「層状ペロブスカイト型酸水素化合物におけるアニオン配列とヒドリドイオン導電特性」, 日本金属学会 2018 年秋季講演大会, 東北大学, 仙台, 2018 年 9 月.*

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の物質開発——現状と今後の展望——」, 固体化学の新しい指針を探る研究会」第 85 回定例研究会, 東京大学, 東京, 2018 年 6 月

G. KOBAYASHI, “Study on H^- Conductive Oxyhydrides,” The 1st DGIST Workshop on Energy Materials, Daegu (Korea), February 2018.

小林玄器, 「ヒドリドイオン導電体の物質設計」, 第 3 回元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>/大型研究施設連携シンポジウム, 東京大学, 東京, 2018 年 2 月.

B-6) 受賞, 表彰

小林玄器, 第 7 回石田賞 (2018).

小林玄器, 第 39 回本多記念研究奨励賞 (2018).

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 (2013).

小林玄器, 手島精一記念研究賞 (博士論文賞) (2011).

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

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

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).

第 58 回高压討論会実行委員 (2017).

第 1 回ヒドリドイオニクス研究会 (第 72 回固体イオニクス研究会) 世話人 (2018).

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」, 2018 年 12 月 8 日.

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域「複合アニオン化合物の創製と新機能」(公募研究), 「ヒドリド超イオン導電体の物質探索」, 小林玄器 (2017 年–2018 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).

科学技術振興機構さきがけ研究「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(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).

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ニクスデバイスの創製

着任時から一貫して取り組んできた H⁻ 導電性酸水素化物の物質探索については, Ba₂LiH_{3-2x}O_{1+x} の合成に成功したことで大きく進展した。Ba₂LiH_{3-2x}O_{1+x} が 300–400 °C で示す H⁻ 導電特性 ($\sigma \geq 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) は, プロトン (H⁺) 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⁺) 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⁺ 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⁻ はバルク内で欠陥を介して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と考えられる。今後は, 中性子準弾性散乱, 固体 NMR, 高温中性子回折などを組み合わせ, H⁻ のイオン導電機構を明らかにしたい。また, 新たに Sc 系の酸水素化物の合成し, 構成するカチオンの組み合わせを調整することで, 酸水素化物中の H⁻ の配列を制御することに成功し, 今後の新物質開発に向けた有益な知見を得ることができた

H⁻ のイオン導電現象の電池反応への応用に関しては, 合成した酸水素化物を固体電解質に用いた電気化学デバイスを作製し, 水素化・脱水素化反応への応用を検討した。H⁺ を用いた従来技術と比較して高効率に反応が進行することが明らかとなり, 水素化・脱水素化反応における H⁻ 利用の優位性が認められた。今後は, 反応の原理検証, デバイス構成の最適化, H⁻ が関与する素反応の開拓を目指す。