

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) 電気化学測定系の改良によって， AE_2LiH_3O ($AE = Sr, Ba$) の高温相の導電率を正確に計測できるようになり，Sr 系，Ba 系共に，高温相では $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を超える極めて高い導電率がほぼ温度に依存せずを得られることが明らかになった。アレニウスプロットから見積もられた活性化エネルギーは $10 \sim 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 程度であり，H⁻ 超イオン導電状態であると考えられる。また， AE_2LiH_3O ($AE = Sr, Ba$) の Li や Ba の一部を他の元素に置換することで高温相を安定化することができ，実用性能の基準値である $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の導電率を $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下で達成することができた。
- b) 中性子準弾性散乱測定から， Ba_2LiH_3O が温度上昇に伴って超イオン導電状態に転移する過程の水素のダイナミクスを調べた結果，高温相での高い導電率は，H⁻ の移動度の大幅な向上ではなく，イオン導電機構の変化が主に関与していることが示唆された。
- c) H⁻ 導電体を電解質に用いた固体デバイスを作製し，電気化学的な Ti への水素吸蔵放出に成功した。これは，電気化学デバイス反応によって $\text{H}^- \rightleftharpoons \text{e}^- + \text{H}^0$ の酸化還元を制御した初めての例である。

B-1) 学術論文

H. UBUKATA, T. BROUX, F. TAKEIRI, K. SHITARA, H. YAMASHITA, A. KUWABARA, G. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA, "Hydride Conductivity in an Anion-Ordered Fluorite Structure $LnHO$ with an Enlarged Bottleneck," *Chem. Mater.* **31**, 7360–7366 (2019).

T. BROUX, H. UBUKATA, C. J. PICKARD, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, S. KAWAGUCHI, M. YONEMURA, Y. GOTO, C. TASSEL and H. KAGEYAMA, "High-Pressure Polymorphs of $LaHO$ with Anion Coordination Reversal," *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 8717–8720 (2019).

F. TAKEIRI, A. WATANABE, A. KUWABARA, H. NAWAZ, N. AYU, M. YONEMURA, R. KANNO and G. KOBAYASHI, " Ba_2ScHO_3 : H⁻ Conductive Layered Oxyhydride with H⁻ Site Selectivity," *Inorg. Chem.* **58**, 4431–4436 (2019).

N. MATSUI, G. KOBAYASHI, K. SUZUKI, A. WATANABE, A. KUBOTA, Y. IWASAKI, M. YONEMURA, M. HIRAYAMA and R. KANNO, "Ambient Pressure Synthesis of La_2LiHO_3 as a Solid Electrolyte for a Hydrogen Electrochemical Cell," *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 3228–3235 (2019).

B-3) 総説，著書

小林玄器, 「ヒドリド導電体～物質開発の現状と電池への応用可能性～」, *電気化学 (DENKIKAGAKU)*, **87(Autumn)**, 227–232 (2019).

小林玄器,「H⁻ 導電体の物質開発:新たな水素利用技術の創出に向けて」, *化学と工業 (Chemistry & Chemical Industry)* **72(8)**, 668–670 (2019).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

小林玄器,「水素のマイナスイオン“ヒドリド”を伝導するセラミックス～新物質開拓とエネルギーデバイスへの応用可能性～」, 第119回分子科学フォーラム, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019年1月.

小林玄器,「ヒドリド導電性酸水素化物の物質開拓」, 第4回科学技術交流財団「マイクロフォトニクス」研究会, 分子科学研究所明大寺キャンパス, 岡崎, 2019年2月.

小林玄器,「ヒドリドイオン導電性材料の物質開拓」, 電気化学会第86回大会, 京都大学吉田キャンパス, 京都, 2019年3月.* (田川記念固体化学奨励賞受賞講演)

小林玄器,「ヒドリドイオン導電体の物質開拓と電気化学デバイスへの応用可能性」, 日本学術振興会先進セラミックス第124委員会第158回会議, 東京工業大学田町キャンパス, 東京, 2019年8月.

小林玄器,「H⁻ 導電性酸水素化物のアニオン配列制御とイオン導電特性」, 日本金属学会 2019年秋期講演大会, 岡山大学津島キャンパス, 岡山, 2019年9月.*

小林玄器,「H⁻ 導電性酸水素化物のアニオン配列制御とイオン導電特性」, 2019年第80回応用物理学会秋期学術講演会, 北海道大学札幌キャンパス, 札幌, 2019年9月.

小林玄器,「H⁻ 導電体および電気化学デバイス開発の現状と課題」, 第2回ヒドリドイオニクス研究会, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019年10月.

G. KOBAYASHI, “Study on H⁻ Conductive Oxyhydrides,” The 81st Okazaki Conference “Forefront of Measurement Technologies for Surface Chemistry and Physics in Real-Space, k-Space, and Real-Time,” Okazaki (Japan), December 2019.

G. KOBAYASHI, “Study on H⁻ Conductive Oxyhydrides,” IMS-PCOSS Bilateral Symposium, Xiamen (China), December 2019.

B-6) 受賞, 表彰

小林玄器, 分子科学研究奨励森野基金 (2019).

小林玄器, 田川記念固体化学奨励賞 (2019).

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).
- 第 4 回固体化学フォーラム研究会世話人 (2019).
- 第 2 回ヒドリドイオニクス研究会 (第 75 回固体イオニクス研究会) 世話人 (2019).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「基礎電子物性論」, 2019 年 12 月 16 日-17 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(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

若手独立フェローとして着任した 2013 年度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, Ba₂LiH₃O が合成できたことで大きく進展した。Ba₂LiH₃O が 300-400 °C で示す H⁻ 導電特性 ($\sigma \geq 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) は, 格子内からの脱水などの影響によりプロトン (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り, 無加湿下で負の電荷を保ったまま単一でイオン拡散できる H⁻ ならではの特徴を活かすことができた結果といえる。また, 今年度は, Ba₂LiH₃O に元素置換を施す事で超イオン導電性を示す高温相を低温で安定化させることに成功しており, 300 °C 以下で実用性能の導電率を得ることができた。今後は 200 °C 以下で実用性能を達成することが具体的な目標となる。

K₂NiF₄ 型構造以外の骨格構造を有する H⁻ 導電性酸水素化物の合成も着実に進展しており, 物質開発の新しい方向性が見出せた。中性子準弾性散乱や固体 NMR による H⁻ 導電機構解析も H⁻ 超イオン導電状態での導電機構の変化を捉えており, 今後のさらなる研究により, H⁻ 導電体の学理を体系化していきたい。

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。一方, Ti などの金属電極に H⁻ 導電体を利用して水素吸蔵放出することにも成功しており, デバイス構造の最適化による可逆性の向上を目指すと共に新たな応用可能性を検証していきたい。