

小林 玄 器 (准教授) (2018年4月1日着任)

竹入 史隆 (助教)

NAWAZ, Haq (大学院生)

AYU, Nur Ika Puji (大学院生)

内村 祐 (大学院生)

岡本 啓 (大学院生)

石見 輝 (大学院生)

今井 弓子 (技術支援員)

久保田 亜紀子 (技術支援員)

西川 匡子 (技術支援員)

鈴木 愛 (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) 相転移に伴って高温で H⁻ 超イオン導電性を示す AE_2LiH_3O ($AE = Sr, Ba$) に元素置換を施す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 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 以上の導電率を 300 °C 以下で達成することができた。
- b) Ga を構成元素とする酸水素化物, 水素化硫化物, 水素化ハロゲン化物など, これまでとは異なる構造, 組成の新物質を創製し, 物質探索の新たな方向性を得た。
- c) H⁻ 導電体を電解質に用いた固体デバイスの創製に向け, 電極材料や緩衝層への応用が期待できる水素化物と酸水素化物の成膜に成功し, デバイス作製のための技術習得ができた。

B-1) 学術論文

N. MATSUI, Y. HINUMA, Y. IWASAKI, K. SUZUKI, J. GUANGZHONG, H. NAWAZ, Y. IMAI, M. YONEMURA, M. HIRAYAMA, G. KOBAYASHI and R. KANNO, “The Effect of Cation Size on Hydride-Ion Conduction in $LnSrLiH_2O_2$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$),” *J. Mater. Chem. A* **8**, 24685–24694 (2020).

T. YAMAMOTO, A. CHIKAMATSU, S. KITAGAWA, N. IZUMO, S. YAMASHITA, H. TAKATSU, M. OCHI, T. MARUYAMA, M. NAMBA, W. SUN, T. NAKASHIMA, F. TAKEIRI, K. FUJII, M. YASHIMA, Y. SUGISAWA, M. SANO, Y. HIROSE, D. SEKIBA, C. M BROWN, T. HONDA, K. IKEDA, T. OTOMO, K. KUROKI, K. ISHIDA, T. MORI, K. KIMOTO, T. HASEGAWA and H. KAGEYAMA, “Strain-Induced Creation and Switching of Anion Vacancy Layers in Perovskite Oxynitrides,” *Nat. Commun.* **11**, 5923 (8 pages) (2020).

H. NAWAZ, F. TAKEIRI, A. KUWABARA, M. YONEMURA and G. KOBAYASHI, “Synthesis and H⁻ Conductivity of a New Oxyhydride Ba_2YHO_3 with Anion-Ordered Rock-Salt Layers,” *Chem. Commun.* **56**, 10373–10376 (2020).

J. YANAGISAWA, T. HIRAOKA, F. KAOBAYASHI, D. SAITO, M. YOSHIDA, M. KATO, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, M. OHBA, L. F. LINDOY, R. OHTANI and S. HAYAMI, “Luminescent Ionic Liquid Formed from a Melted Rhenium(V) Cluster,” *Chem. Commun.* **56**, 7957–7960 (2020).

Y. MATSUDA, K. FUNAKOSHI, R. SEBE, G. KOBAYASHI, M. YONEMURA, N. IMANICHI, D. MORI and S. HIGASHIMOTO, “Arrangement of Water Molecules and High Proton Conductivity of Tunnel Structure Phosphates, $\text{KMg}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$,” *RSC Adv.* **10**, 7803–7811 (2020).

F. TAKEIRI, T. YAJIMA, S. HOSOKAWA, Y. MATSUSHITA and H. KAGEYAMA, “Topochemical Anion Insertion into One-Dimensional Bi Channels in Bi_2PdO_4 ,” *J. Solid State Chem.* **286**, 121273 (5 pages) (2020).

B-3) 総説, 著書

小林玄器, 竹入史隆, 山本健太郎, 内本喜晴, 「複合アニオン化合物の電池材料」, 「複合アニオン化合物の科学」, 4.3節, pp. 165–177 (2021).

B-4) 招待講演

小林玄器, 「 H^- 導電体の物質開拓と電気化学デバイスへの応用可能性」, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 2021 年 3 月.

小林玄器, 「 H^- 導電体の物質開拓」, 水素・燃料電池材料研究会, オンライン開催, 2020 年 10 月.

小林玄器, 「ヒドリド導電体の開発と電気化学デバイスへの応用可能性」, ポリマーフロンティア 21 (COVID-19 により書面討論), 東工大蔵前会館, 東京, 2020 年 4 月.

G. KOBAYASHI, “A H^- Superionic Conductor $\text{Ba}_{1.8}\text{LiH}_{2.8}\text{O}_{0.9}$,” 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Belgrade (Serbia) (Online), September 2020.

B-5) 特許出願

特願 2020-058742, 「ヒドリドイオン伝導体及びその製造方法」, 陰山洋, 生方宏樹, 小林玄器, 竹入史隆 (京都大学, 自然科学研究機構), 2020 年.

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–).

学会の組織委員等

第 61 回電池討論会実行委員 (2020).

B-9) 学位授与

NAWAZ, Haq, 「Anion arrangement and H^- conductivity in layered perovskite-type oxyhydrides」, 2020 年 9 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

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–2022 年).

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–2022年).

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–2023年).

科研費若手研究,「酸水素化物の構造物性開拓」,竹入史隆(2019年–2020年).

科研費新学術領域研究(公募研究),「アニオン配列制御に基づくヒドリド導電体の開発」,竹入史隆(2019年–2020年).
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–2022年).

科研費基盤研究(B),「ヒドリド伝導性水素膜とそれに基づくメンブレンリアクターの基盤技術創成」(代表:青木芳尚),小林玄器(研究分担者)(2018年–2020年).

科研費基盤研究(S),「超イオン導電体の創出」(代表:菅野了次),小林玄器(研究分担者)(2017年–2020年).

科学技術振興機構未来社会創造事業探索加速型,「実用的中温作動型水素膜燃料電池の開発」(代表:青木芳尚),小林玄器(研究分担者)(2017年–2021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

電気化学測定系の改良によって測定の精度が上がり,電気化学物性,構造相転移,水素ダイナミクスの整合性が確認できたことで,H⁻ 超イオン導電体Ba₂LiH₃Oに関する成果を論文投稿し,現在査読過程である(特許は2016年度に出願済み)。昨年度から今年度にかけては,Ba₂LiH₃Oへの元素置換を検討しており,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。本研究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を受賞するなど,高い評価を得た。今後は,H⁻ 導電体の更なる低温作動化に向け,組成と構造の最適化に挑戦する。また,Ba₂LiH₃Oの超イオン導電相への構造相転移は,Ba/欠損,H/欠損,H/Oの3種類の不規則化が段階的または協奏的に生じている可能性があり,固体化学の基礎的な観点からも興味深い研究対象である。今後は,中性子回折による核密度分布解析(MEM解析)や全散乱による局所構造解析(PDF解析)を駆使し,相転移挙動の詳細を明らかにすることで,H⁻ 導電体の導電率向上に資する物質設計指針の構築を目指したい。このH⁻ 導電機構に関する研究については,これまでの計算,固体NMR,中性子弾性散乱などを専門とする研究者との共同研究を今後も継続していく。

K₂NiF₄型酸水素化物以外のH⁻ 含有化合物の合成についても進展が見られ,前例の無かったGa系酸水素化物の合成,水素化ハロゲン化物,水素化硫化物の創製に成功するなど,新しい方向性が見出せた。合成方法についても,従来の高圧合成に頼らない手法として,あらたにメカノケミカル合成を検討し,焼成過程で分解してしまう原料も合成に用いることができるようになった。元素選択の幅が広がるのが期待できる。

H⁻ のイオン導電現象の電池反応への応用に関しては,昨年度に水素化・脱水素化反応や金属電極への水素脱挿入に成功したデバイス構成を基に,電極厚み,成膜条件,界面修飾等を最適化し,性能向上と原理検証を進めていきたい。電極材料として期待できる,H⁻ インターカレーション材料の物質探索を本格的に開始した。また,電極/電解質の接合を行うための技術開発を新たに検討した。