

小林 玄 器 (准教授) (2018 年 4 月 1 日着任)

竹入 史隆 (助教)

AYU, Nur Ika Puji (大学院生)

内村 祐 (大学院生)

岡本 啓 (大学院生)

泉 善貴 (大学院生)

今井 弓子 (技術支援員)

久保田 亜紀子 (技術支援員)

鈴木 愛 (事務支援員)

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⁻ 導電性酸水素化物の物質探索
- 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 LaAH_3S ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) 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 において非常に高い導電率を達成した。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、メカノケミカル法を用いた直接合成によって、遷移金属酸水素化物 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ を非加熱で合成することに成功し、その水素透過電極としての機能を初めて実証した。また、スパッタ法により、同物質の多結晶膜の直接成膜にも成功した。
- b) 当グループで発見した $\text{AE}_2\text{LiH}_3\text{O}$ ($\text{AE} = \text{Sr}, \text{Ba}$) は、相転移に伴って高温で H⁻ 超イオン導電性を示し、元素置換を施すことで 300 °C 以下で高温相を安定化できる。本系の重水素体を用いた高温中性子回折実験を実施し、核密度分布解析 (MEM) によって水素の分布を調べたところ、想定していたアニオンサイトとは異なる格子間位置において優位な存在確率が示唆された。これは水素の拡散が単純なサイトホッピング機構とは異なることを意味しており、当該物質の超イオン導電性を支持する結果である。
- c) 300 °C 以上で超イオン導電性を示す $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ を固体電解質として用いた電気化学デバイスの開発をおこなっている。これまで、その焼結密度の低さ (~70%) が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。これによって、水素ガスリークが抑制できる。また、産学連携によって表面研磨技術を適用することで、ペレット表面の凹凸を大幅に低減することにも成功し、電解質・電極界面の制御へ向けた技術的課題を克服した。

B-1) 学術論文

H. UBUKATA, F. TAKEIRI, K. SHITARA, C. TASSEL, T. SAITO, T. KAMIYAMA, T. BROUX, A. KUWABARA, G. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA, “Anion Ordering Enables Fast H⁻ Conduction at Low Temperatures,” *Sci. Adv.* **7(23)**, eabf7883 (7 pages) (2021). DOI: 10.1126/sciadv.abf7883

T. UCHIMURA, F. TAKEIRI, K. OKAMOTO, T. SAITO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI, “Direct Synthesis of Barium Titanium Oxyhydride for Use as a Hydrogen Permeable Electrode,” *J. Mater. Chem. A* **9(36)**, 20371–20374 (2021). DOI: 10.1039/D1TA05783A

A. KUWABARA, F. TAKEIRI, H. NAWAZ and G. KOBAYASHI, “First-Principles Calculations of Point Defect Formation and Anion Diffusion Mechanisms in the Oxyhydride Ba₂ScHO₃,” *ChemRxiv* 10.26434/chemrxiv.12121254.v2 (2020). DOI: 10.26434/chemrxiv.12121254.v2

S. DEKURA, Y. SUNAIRI, K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, Y. HORI, Y. SHIGETA and H. MORI, “Effects of Mechanical Grinding on the Phase Behavior and Anhydrous Proton Conductivity of Imidazolium Hydrogen Succinate,” *Solid State Ionics* **372**, 115775 (2021). DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115775

F. TAKEIRI, A. WATANABE, K. OKAMOTO, D. BRESSER, S. LYONNARD, B. FRICK, A. ALI, Y. IMAI, M. NISHIKAWA, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA, R. KANNO and G. KOBAYASHI, “Hydride-Ion-Conducting K₂NiF₄-Type Ba–Li Oxyhydride Solid Electrolyte,” *Nat. Mater.* **21**, 325–330 (2022). DOI: 10.1038/s41563-021-01175-0

B-3) 総説, 著書

竹入史隆, 小林玄器, 「H⁻ 導電性酸水素化物の合成法」, *セラミックス*, **56**, 536–539 (2021).

竹入史隆, 小林玄器, 「層状ペロブスカイト酸水素化物のサイト選択性とH⁻ 導電」, *結晶学会誌*, **63(2)**, 73–74 (2021).

小林玄器, 「H⁻ 導電体: 物質開発の現状と応用可能性」, *水素エネルギーシステム (J. Hydro. Energy Sys. Soc. Japan)*, **46(1)**, 12–17 (2021).

K. MAEDA, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, S. MATSUSHI, H. OGINO, S. IDA, T. MORI, Y. UCHIMOTO, S. TANABE, T. HASEGAWA, N. IMANAKA and H. KAGEYAMA, “Recent Progress on Mixed-Anion Materials for Energy Applications,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95**, 26–37 (2022).

竹入史隆, 陰山 洋, 「複合アニオン化合物の化学」, 「複合アニオン化合物の科学」, 丸善出版, pp. 1–20 (2021).

小林玄器, 飯村壮史, 細野秀雄, 「中温域高速ヒドリドイオン伝導体」, 「“水素” を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス」, 共立出版, pp. 67–78 (2022).

B-4) 招待講演

小林玄器, 「H⁻ 導電体の物質開拓」, ポリマーフロンティア 21 (高分子学会), オンライン開催, 2021年6月.

B-6) 受賞, 表彰

小林玄器, 永井科学技術財団学術賞 (2022).

岡本 啓, 電気化学会第 88 会大会優秀学生講演賞 (2021).

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

AYU, Nur Ika Puji, 「Synthesis and Structural Studies on $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Ga}(\text{H}, \text{D})\text{O}_4$ and $\text{Ba}_2\text{LiD}_3\text{O}$ Oxyhydrides」, 2021 年 9 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構創発的研究支援事業, 「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-2028 年).

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).

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-2023 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

当グループが特に注力している H⁻ 超イオン導電体 $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ (BLHO) に関する成果は, *Nature Materials* 誌に掲載され, 知財も特許登録に向けて審議が進んでいる。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結果については, 現在論文投稿中である。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、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 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 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 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 NH_3 合成や CO_2 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。 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ 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。