

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02828

研究課題名(和文)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 -

研究課題名(英文) Study on H- conductors ~Development of material design guidelines for low-temperature operation~

研究代表者

小林 玄器 (Kobayashi, Genki)

国立研究開発法人理化学研究所・開拓研究本部・主任研究員

研究者番号：30609847

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：酸水素化合物において、構成元素のサイズと価数を調整することでアニオン配列を制御できることを見いだした。

層状ペロブスカイト型Ba<sub>1.75</sub>LiH<sub>2.700.9</sub>の超格子構造が温度昇温に伴って逐次的に解消される相転移挙動を明らかにし、相転移を経てヒドリド超イオン導電性が発現することを見いだした。さらに、Baの一部をK、Liの一部をNaに置換することで相転移温度を低温化させることに成功し、高導電性が得られる温度範囲を拡張することに成功した。

混合導電体でヒドリドイオン導電体を挟んだ対称セルにおける水素-ヒドリド間の可逆的な電荷移動抵抗の検出と、電気化学的なTiからTiH<sub>2</sub>への水素化を実現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

中温域で10 mS/cmを超えるヒドリドイオン導電性を達成したこと、ヒドリドイオン導電体を混合導電体で挟んだ対称セルで、水素ガス-ヒドリドの可逆反応由来の電荷移動抵抗を観測することに成功したことは、ヒドリドのイオン導電現象を利用した電気化学デバイス開発に向けて研究が大きく進展したことを示している。ヒドリドのイオニクス研究は学術的な新規性の高さに留まらず、新たな水素利活用技術の創出にもつながる可能性を秘めており、社会的にも意義のある成果と言える。

研究成果の概要(英文)：1) We found that the anion arrangement in layered perovskite type oxyhydrides can be controlled by tuning the size and valence of the compositional elements. 2) We found that the long-range orderings in the superlattice structure of layered perovskite-type Ba<sub>1.75</sub>LiH<sub>2.700.9</sub> are successively lost with increasing temperature, and that the hydride superionic conductivity develops through the phase transition. Furthermore, we succeeded in lowering the phase transition temperature by substituting a part of Ba with K and a part of Li with Na, thereby extending the temperature range in which high conductivity is obtained. 3) Charge transfer resistance between hydrogen and hydride ions in a symmetric cell with a hydride ionic conductor sandwiched by mixed conductors was detected and electrochemical Ti to TiH<sub>2</sub> hydrogenation was realized.

研究分野：無機固体化学、固体イオニクス、電気化学

キーワード：ヒドリドイオン導電体 混合導電体 固体電解質

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素は1s軌道内の電子の授受によって正電荷のプロトン(H<sup>+</sup>)から負電荷のヒドリド(H<sup>-</sup>)になることができ、最も電荷自由度の高い元素といえる。この特徴により、水素は様々な荷電状態やサイズで多種多様な物質中に存在することが可能であるが、大気と水で満たされた地球環境下においては、多くの場合、分子(共有結合性水素)やH<sup>+</sup>として存在し、H<sup>-</sup>が安定に存在できるのは、通常、電気陰性度の低いアルカリ金属の水素化物などに限られている。実際に、水素エネルギー利用の基盤技術である燃料電池、水素センサー、水素吸蔵合金における水素の固体内拡散についても、H<sup>+</sup>または原子状水素(H<sup>0</sup>)の拡散に関連した研究が大半であり、H<sup>-</sup>は拡散種として認識されてこなかった。2000年代になってから、不安定なH<sup>-</sup>を酸化物に導入した酸水素化物の合成が試みられるようになり、H<sup>-</sup>を比較的安定に保持できる物質系が開拓され始めたが、酸化物ベースの結晶格子内をH<sup>-</sup>が負の電荷を保ったまま拡散するのは不可能と考えられ、その研究対象の中心はH<sup>+</sup>からの電子供与に基づく新規物性や触媒機能の発現を狙ったものであった。

一方、研究代表者は、一価で適度なイオン半径をもつH<sup>-</sup>が、低電荷密度で高速イオン導電に適していること、Mgに匹敵する強力な還元力( $E^{\circ}(\text{H}/\text{H}_2) = -2.25 \text{ V vs. SHE}$ )を有していることなどから、H<sup>-</sup>が電荷担体として電池の高エネルギー密度化や燃料電池の過電圧低減に繋がる優位性を備えていると考え、H<sup>-</sup>導電体の物質開発を進めてきた。2016年にH<sup>-</sup>導電性固体電解質として機能する層状ペロブスカイト型の $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ (LSLHO)を発見したことを契機に、H<sup>-</sup>導電体の物質開発が着実に進展してきたが、本研究課題の開始時点では実用性能の基準である $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の導電率が得られる温度は300℃以上に限られていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまで申請者が取り組んできたH<sup>-</sup>導電性酸水素化物の物質開発から得られた知見を基に、H<sup>-</sup>導電体の低温作動化に向けた物質設計指針の構築を目的とした。具体的には、既存のH<sup>-</sup>導電体の結晶構造を詳細に調べることで、組成、導電率、結晶構造、イオン導電機構との関連性を明らかにし、H<sup>-</sup>導電体の導電率向上に資する構造情報を見いだす。

### 3. 研究の方法

研究代表者らが開拓してきたH<sup>-</sup>導電性酸水素化物の研究から得られた知見に基づき、以下の(i)~(iv)の研究を実施した。

#### (1) H<sup>-</sup>導電性酸水素化物の平均・局所構造解析とイオン導電機構の解明

申請者が開発した $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型のH<sup>-</sup>導電性材料を対象にイオン導電機構を解析した。H<sup>-</sup>のような軽元素を含む材料の構造解析に対して非常に効果的な手法である中性子散乱法を駆使し、回折法による十数Å程度までの周期性のある結晶構造や不均質構造の解明と、全散乱法による平均構造からの逸脱した規則構造の解析(PDF解析)を行った。

温度可変の中性子回折測定と最大エントロピー法(MEM解析)による核密度分布の可視化と、第一原理計算からH<sup>-</sup>導電体のイオン拡散経路を調べた。また、固体<sup>1</sup>H-NMRと中性子準弾性散乱法(QENS)からH<sup>-</sup>拡散の緩和時間や拡散係数を調べる動的解析を行い、回折法から得られる静的な平均構造だけでなく、イオン導電の体系的な理解を目指した。

#### (2) 元素置換によるH<sup>-</sup>超イオン導電相の安定化

研究代表者は、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ に元素置換を施すことでH<sup>-</sup>導電体の物質系を拡大してきた。中でも、層状ペロブスカイト型構造の新規酸水素化物 $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ [1]は、300℃での構造相転移を通してH<sup>-</sup>導電体としては初となる超イオン導電性が300~350℃で発現し、中温作動型のデバイスへの応用が期待できるH<sup>-</sup>導電体である。本研究では、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ に元素置換を施し、高温相(高導電相)の低温安定化を試みた。

#### (3) 元素置換に基づくアニオン配列制御

研究代表者らは、H<sup>-</sup>導電性を示す非遷移金属系の酸水素化物におけるH/O配列がポーリングの静電原子価則に従って、1価のH<sup>-</sup>が価数の低いカチオンに囲まれたサイトを、2価のO<sup>2-</sup>が価数の高いカチオンに囲まれたサイトを優先的に占有する傾向があることを見出している(*Inorg. Chem.* 2019)。本研究では、この知見に基づき、酸水素化物のカチオンの組み合わせを検討し、アニオン配列制御を試みた。

#### (4) 異なる母構造の物質開拓

(1)~(3)の検討から得られた知見を基に、H<sup>-</sup>導電性の向上に繋がる構造情報を抽出し、それに基づいた新物質探索を展開した。

### 4. 研究成果

本研究で得られた代表的な成果をいかにまとめる。

#### (1) H<sup>-</sup>導電体のアニオン配列制御

イオン導電体において高速なイオン拡散を実現するためには、結晶格子内にキャリアとなるイオンの拡散経路を構築することが重要である。LSLHO においては、酸化物ベースの結晶格子内に H が規則化し、酸化物層と水素化物層が交互に積層したことで H の二次元拡散経路が形成されている。そこで、LSLHO の ( $\text{La}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ ) を  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  を  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}$ ) のように、価数またはサイズの異なる元素でそれぞれ置換し、結晶構造とイオン導電率の変化を調べることで、酸水素化物における  $\text{H}^+/\text{O}^{2-}$  配列の支配因子が、ポーリングの静電原子価則とカチオンのイオン半径から求まる許容因子であることを見いだした (図 1)。この結果は、構成元素の価数とサイズの調整によってアニオン配列を制御できるという酸化物の研究で蓄積されてきた経験則を酸水素化物に対しても適用できることを示している。また、H 導電特性については、岩塩層内で H と  $\text{O}^{2-}$  が完全に規則化した  $\text{Ba}_2\text{YHO}_3$  が、H と  $\text{O}^{2-}$  が不規則配列した  $\text{Ba}_2\text{ScHO}_3$  よりも 10 倍程度高い導電率を示した。このことから、 $\text{O}^{2-}$  の混入のない拡散経路を設計することの重要性が確認できた[2]。

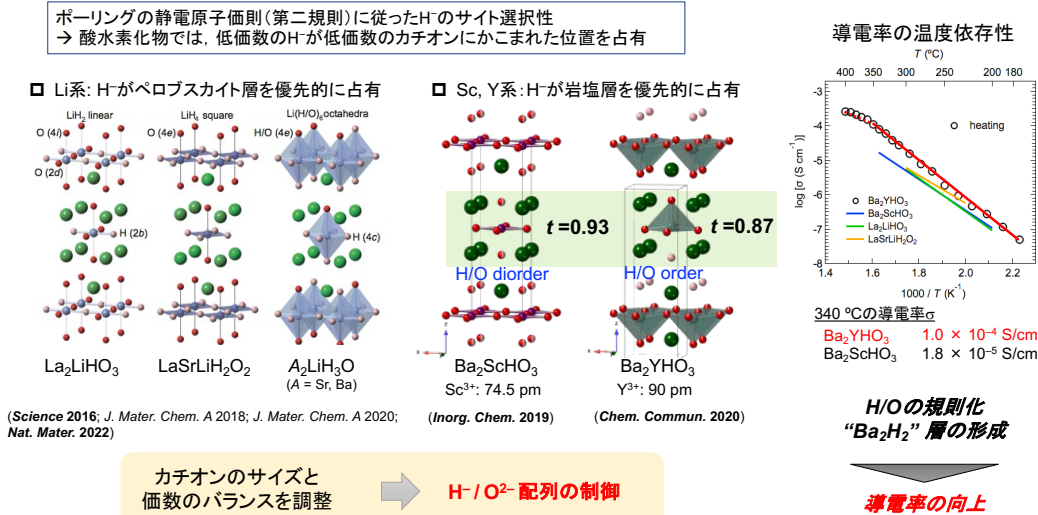


図 1.  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型の H 導電性酸水素化物のアニオン配列とイオン導電率

## (2) H 超イオン導電体 Ba-Li 酸水素化物の開発[1]

Ba-Li 系の層状ペロブスカイト型酸水素化物 (以下、BLHO) は、合成時の圧力に応じて安定な組成が異なり、欠陥を含むアニオン秩序が変化する。図 2 に粉末 X 線・中性子線回折データに対する結晶構造解析から決定した BLHO の結晶構造と組成を示す。高压合成で得られた BLHO は、ほぼ化学量論組成の  $\text{Ba}_2\text{LiH}_{2.8}\text{O}_{1.1}$  と見積もられ、既報の  $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$  と同様のアニオン配列をとる層状ペロブスカイト型構造をとることが示唆された ( $\alpha$ -BLHO)。一方、常圧下で合成した試料は、回折パターンから  $2a \times b \times c$  の超格子を形成していることが分かり、リートベルト解析の結果、多量のショットキー欠陥を含んだ組成  $\text{Ba}_{2-x-y}\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1-y}$  ( $x \approx 0.15, y \approx 0.1$ ) であることが示唆された (図 2)。さらに、この多量の欠陥の導入により、Ba と Ba 欠損 ( $V_{\text{Ba}}$ )、八面体面内のヒドリド ( $\text{H}_{\text{eq}}$ ) と欠損 ( $V_{\text{eq}}$ )、八面体頂点のヒドリド ( $\text{H}_{\text{ap}}$ ) と酸化物イオン ( $\text{O}_{\text{ap}}$ ) が長距離秩序を形成していることが明らかになった (空間群  $Pnm2_1$ )。この常圧下で安定な相 ( $\beta$ -BLHO) は、温度上昇に伴って三種類の長距離秩序が逐次的に解消され、300 °C 付近で  $\text{Ba}/V_{\text{Ba}}$  と  $\text{H}_{\text{eq}}/V_{\text{eq}}$  が、350 °C 付近では  $\text{H}_{\text{ap}}/\text{O}_{\text{ap}}$  が不規則化する相転移が生じる (300 - 350 °C:  $\gamma$ -BLHO,  $\geq 350$  °C:  $\delta$ -BLHO)。図 3 に示す通り、イオン導電率は、 $\beta$ - $\gamma$  転移の段階で 3 桁上昇し、 $10^{-2}$  S/cm を越える極めて高い値となる。Li 系酸水素化物では、八面体面内の H 拡散がイオン導電に支配的であるため、 $\text{H}_{\text{eq}}/V_{\text{eq}}$  の無秩序化が伝導率の上昇に主に関与していると考えられる。さらに、特筆すべきは相転移後に導電率がほぼ温度依存性を示さなくなることである。これは、 $\alpha$ -AgI を始めとした超イオン導電体特有の挙動であり、イオンが互いに相互作用しながら集団運動している状態と考えられている。このことから、 $\gamma$ - $\delta$ -相は H 超イオン伝導状態であると考えられ、 $\beta$ - $\gamma$  転移での急激な導電率の上昇は、H のイオン導電機構の変化によってもたらされた可能性がある。

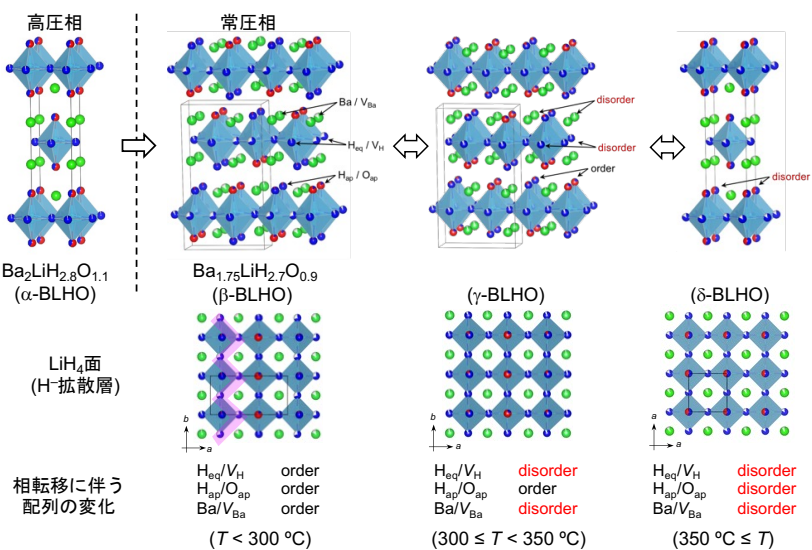


図 2. Ba-Li 酸水素化物の結晶構造と相転移挙動

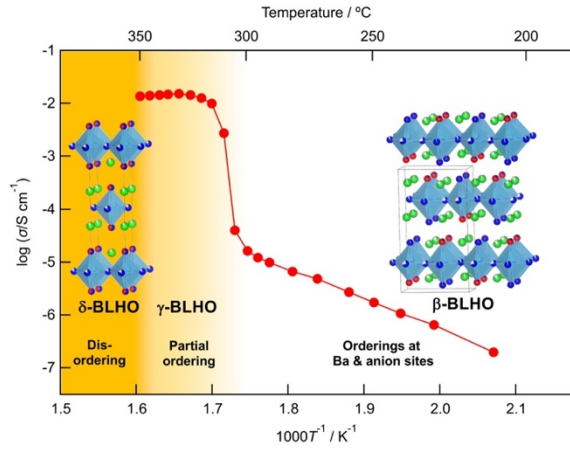
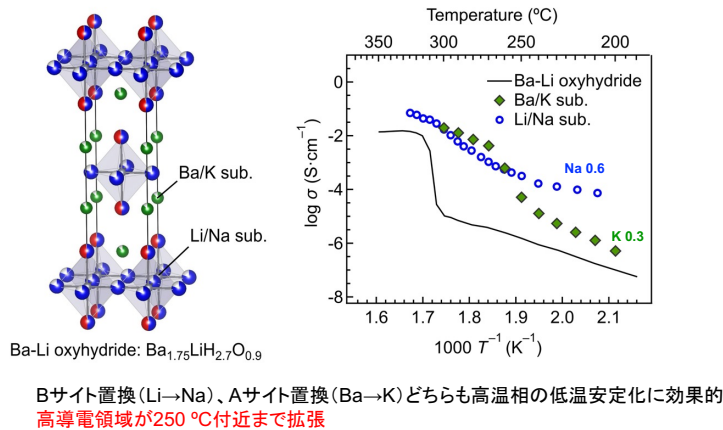


図 3. Ba-Li 酸素水素化物のイオン導電率の温度依存性

(3) H<sup>-</sup>超イオン導電相の低温安定化[3-4]

BLHO の超イオン導電相を低温まで安定化させるために、Li の一部を Na、Ba の一部を K で置換した固溶体を合成した。Na 固溶体 (Na-BLHO) と K 固溶体 (K-BLHO) のどちらも、室温ではβ-BLHO と同じ超格子構造を取り、温度上昇に伴って長距離秩序が解消される BLHO と類似の相転移挙動をとることが高温 XRD から確認できた。さらに、相転移温度がどちらの固溶体も低温化することが明らかになった。熱分析の結果、図 2 に示すβ-γ転移が一次転移から潜熱を伴わない二次転移的な挙動に変化していることが分かり、導電率の温度依存性も相転移に伴うジャンプの傾きならぬかになる傾向が認められた (図 4)。



Bサイト置換(Li→Na)、Aサイト置換(Ba→K)どちらも高温相の低温安定化に効果的  
高導電領域が250 °C付近まで拡張

図 4. Na-BLHO と K-BLHO の導電率の温度依存性

(4) H<sup>-</sup>/e<sup>-</sup>混合導電体 BaTi<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> のメカノケミカル合成と電極特性の検証[5]

H<sup>-</sup>/e<sup>-</sup>混合導電体 BaTiO<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub> を、メカノケミカル法で簡便かつ大量に合成する手法を確立した。これにより、LSLHO を BaTiO<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub> で挟んだ対称セルを作製できるようになり、電気化学デバイスの基本構造をバルク体で構築することが可能になった。この対称セルを用い、電極表面における水素の可逆的な脱挿入(H<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> ⇌ 2H<sup>-</sup>)に伴う電荷移動抵抗を観測することに初めて成功した (図 5)。

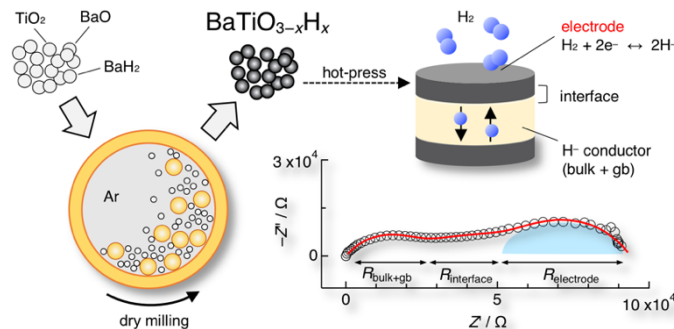


図 5. BaTi<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> のメカノケミカル合成の模式図と、BaTi<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub>[LaSrLiH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] BaTi<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub> 対称セルで測定したインピーダンスプロット

(5) 蛍石型 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>H<sub>3-x/2</sub>O<sub>y</sub> を固体電解質に用いた Ti の電気化学的水素化

蛍石型  $\text{LaH}_{3-\delta}$  は格子間位置を H が占有し、準格子間機構での H 高速拡散が期待できる物質である。しかし、水素不定比性により H 欠陥導入に伴う n 型的な電子伝導が発現しやすいという特徴があり、固体電解質としての応用は困難である。本研究では、La の一部を電気的に陽性な Sr で置換することで H を安定化させ、固体電解質性能の発現を目指した。得られた試料は、原料由来のわずかな酸素のコンタミがあり、組成が  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x-2y}\text{O}_y$  ( $0.1 \leq x \leq 0.6, y < 0.17$ ) になることが中性子回折と組成分析から明らかになった。当該物質は、室温で  $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  程度の比較的高い導電率を示し、活性化エネルギーは組成にほとんど依存せず低い値となった ( $30 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。図 6 に示すとおり、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x-2y}\text{O}_y$  を固体電解質に用いた全固体型のセル  $\text{Ti}|\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x-2y}\text{O}_y|\text{LaH}_3$  を作製し、定電流放電反応を Ti の理論容量まで実施した結果、Sr 量  $x \geq 0.2$  では Ti を  $\text{TiH}_2$  に完全に水素化することに成功した。H 導電を用いた電気化学デバイス反応ではほぼ 100% のファラデー効率を達成した初めての成果である。

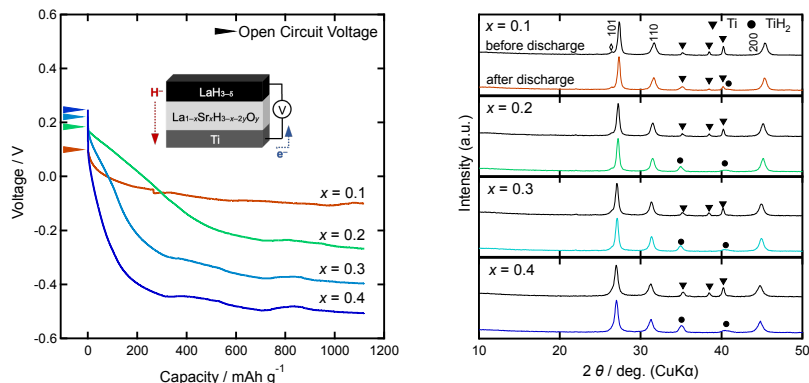


図 6.  $\text{Ti}|\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{H}_{3-x-2y}\text{O}_y|\text{LaH}_3$  セルの放電曲線と放電反応前後の X 線回折図形

[主な発表論文]

1. F. Takeiri, A. Watanabe, K. Okamoto, D. Bresser, S. Lyonnard, B. Frick, A. Ali, Y. Imai, M. Nishikawa, M. Yonemura, K. Ikeda, T. Saito, T. Otomo, T. Kamiyama, R. Kanno, G. Kobayashi\*, *Nat. Mater.*, 21, 325-330 (2022).
2. H. Nawaz, F. Takeiri, A. Kuwabara, M. Yonemura, G. Kobayashi\*, *Chem. Commun.*, 56, 10373-10376 (2020).
3. K. Okamoto, F. Takeiri, Y. Imai, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, G. Kobayashi\*, *Adv. Sci.*, 10, 2203541 (2023).
4. K. Okamoto, F. Takeiri, Y. Imai, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, G. Kobayashi\*, *J. Mater. Chem. A*, 10, 23023-23027 (2022).
5. T. Uchimura, F. Takeiri, K. Okamoto, T. Saito, T. Kamiyama and G. Kobayashi\*, *J. Mater. Chem. A*, 9, 20371-20374 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 14件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 H. Toriumi, G. Kobayashi, T. Saito, T. Kamiyama, T. Sakai, T. Nomura, S. Kitano, H. Habazaki, and Y. Aoki	4. 巻 34
2. 論文標題 Barium Indate-Zirconate Perovskite Oxyhydride with Enhanced Hydride Ion/Electron Mixed Conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7389-401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c01467	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Ubukata, F. Takeiri, C. Tassel, S. Kobayashi, S. Kawaguchi, T. Saito, T. Kamiyama, S. Kobayashi, G. Kobayashi, and H. Kageyama*	4. 巻 34
2. 論文標題 Trihalide Mixing by Size-Flexible H- Ions in Layered Ba <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (Cl, Br, I)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 5654-62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c01004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Okamoto, F. Takeiri, Y. Imai, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama and G. Kobayashi	4. 巻 10
2. 論文標題 Stabilization of a high H- conducting phase via K doping of Ba-Li oxyhydride	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 23023-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2TA06278J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Okamoto, F. Takeiri, Y. Imai, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, G. Kobayashi	4. 巻 10
2. 論文標題 Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H-Conductivities in the Ba-Li-Na-H-O Oxyhydride System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2203541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202203541	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 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, G. Kobayashi	4. 巻 21
2. 論文標題 Hydride-ion-conducting K2NiF4-type Ba-Li oxyhydride solid electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Materials	6. 最初と最後の頁 325
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41563-021-01175-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Uchimura, F. Takeiri, K. Okamoto, T. Saito, T. Kamiyama, G. Kobayashi	4. 巻 9
2. 論文標題 Direct synthesis of barium titanium oxyhydride for use as a hydrogen permeable electrode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 20371-20374
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1ta05783a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Ubukata, F. Takeiri, K. Shitara, C. Tassel, T. Saito, T. Kamiyama, T. Broux, A. Kuwabara, G. Kobayashi, H. Kageyama	4. 巻 7
2. 論文標題 Anion ordering enables fast H <sup>-</sup> conduction at low temperatures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabf7883
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abf7883	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. W. T. Morgan, T. Yamamoto, T. Nishikubo, T. Ohmi, T. Koike, Y. Sakai, M. Azuma, H. Ishii, G. Kobayashi, J. E. McGrady	4. 巻 61
2. 論文標題 Sequential Pressure-Induced B1-B2 Transitions in the Anion-Ordered Oxyhydride	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 7043-7050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Maeda, F. Takeiri, G. Kobayashi, S. Matsuishi, H. Ogino, S. Ida, T. Mori, Y. Uchimoto, S. Tanabe, T. Hasegawa, N. Imanaka, H. Kageyama	4. 巻 95
2. 論文標題 Recent Progress on Mixed-Anion Materials for Energy Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 26-37
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210351	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Dekura, Y. Sunairi, K. Okamoto, F. Takeiri, G. Kobayashi, Y. Hori, Y. Shigeta, H. Mori	4. 巻 372
2. 論文標題 Effects of mechanical grinding on the phase behavior and anhydrous proton conductivity of imidazolium hydrogen succinate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115775
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2021.115775	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹入史隆, 小林玄器	4. 巻 56(8)
2. 論文標題 H-導電性酸水素化物の合成法	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 536-539
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 竹入史隆, 小林玄器	4. 巻 63(2)
2. 論文標題 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	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 結晶学会誌	6. 最初と最後の頁 73-74
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5940/jcrsj.63.73	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 小林玄器	4. 巻 46(1)
2. 論文標題 H-導電体：物質開発の現状と応用可能性	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 水素エネルギーシステム	6. 最初と最後の頁 12-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Matsuda, K. Funakoshi, R. Sebe, G. Kobayashi, M. Yonemura, N. Imanishi, D. Mori, S. Higashimoto	4. 巻 10
2. 論文標題 Arrangement of water molecules and high proton conductivity of tunnel structure phosphates, KMg <sub>1-x</sub> H <sub>2x</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·yH <sub>2</sub> O	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advance	6. 最初と最後の頁 7803 ~ 7811
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra00690d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 J. Yanagisawa, T. Hiraoka, F. Kobayashi, D. Saito, M. Yoshida, M. Kato, F. Takeiri, G. Kobayashi, M. Ohba, Leonard F. Lindoy, R. Ohtani, S. Hayami,	4. 巻 56
2. 論文標題 Luminescent ionic liquid formed from a melted rhenium(v) cluster	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7957 ~ 7960
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02937H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Haq Nawaz, Fumitaka Takeiri, Akihide Kuwabara, Masao Yonemura, Genki Kobayashi	4. 巻 56
2. 論文標題 Synthesis and H <sub>+</sub> conductivity of a new oxyhydride Ba <sub>2</sub> YH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> with anion-ordered rock-salt layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 10373 ~ 10376
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA00690D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 N. Matsui, Y. Hinuma, Y. Iwasaki, K. Suzuki, J. Guangzhong, H. Nawaz, Y. Imai, M. Yonemura, M. Hirayama, G. Kobayashi and R. Kanno	4. 巻 8
2. 論文標題 The effect of cation size on hydride-ion conduction in LnSrLiH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Material Chemisrty A	6. 最初と最後の頁 24685 ~ 24694
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TA06728H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihide Kuwabara, Fumitake Takeiri, Haq Nawaz, Genki Kobayashi	4. 巻 -
2. 論文標題 First-Principles Calculations of Point Defect Formation and Anion Diffusion Mechanism in Oxyhydride Ba <sub>2</sub> SchO <sub>3</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemRxiv	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.26434/chemrxiv.12121254.v1	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計46件 (うち招待講演 13件 / うち国際学会 15件)

1. 発表者名 Genki Kobayashi
2. 発表標題 Hydride Superionic Conduction in Ba <sub>1.75</sub> LiH <sub>2.700.9</sub>
3. 学会等名 CIMTEC 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 酸水素化物中のアニオン配列とヒドリド導電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第55回基礎科学部会セミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kei Okamoto
2. 発表標題 Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and Conductivities of Ba <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Nax)H <sub>3</sub> O solid solution
3. 学会等名 SSI23 23rd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tasuku Uchimura
2. 発表標題 Effect of H-concentration on electrode properties for perovskite-type oxyhydride BaTiO <sub>3-x</sub> H <sub>x</sub>
3. 学会等名 SSI23 23rd International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshiki Izumi, Fumitaka Takeiri, Kei Okamoto, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi,
2. 発表標題 H- conduction property of fluorite-type La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub>
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kei Okamoto, Fumitaka Takeiri, Masao Yonemura, Takashi Saito, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi
2. 発表標題 Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H- Conductivities of Ba <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Nax)H <sub>3</sub> O
3. 学会等名 IUMRS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 水素のアニオン“ヒドリド”が導電する物質系の開拓
3. 学会等名 金沢大学 物質化学類 応化コース (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 ヒドリドイオン導電体の物質開拓
3. 学会等名 アドバンスト・バッテリー技術研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Genki Kobayashi
2. 発表標題 Effect of anion configuration on the phase transition behavior and hydride ion conductivities in Ba-Li oxyhydrides
3. 学会等名 ICNS International Conference of Neutron Scattering (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 ヒドリドイオン導電性材料の物質開拓
3. 学会等名 第117回新電池構想部会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumitaka Takeiri, Tasuku Uchimura, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi,
2. 発表標題 Direct preparation of barium titanate oxyhydride exhibiting H-/e- mixed conduction
3. 学会等名 ACSSI-17 17th Asian Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yoshiki Izumi, Fumitaka Takeiri, Kei Okamoto, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi
2. 発表標題 H- conduction property of fluorite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Hf}_3\text{-x}$
3. 学会等名 ACSSI-17 17th Asian Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 ヒドリドイオン導電性材料の研究 ~現状と今後の展望~
3. 学会等名 日本金属学会2022年 秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 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~
3. 学会等名 第82回固体イオニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 Study on hydride ion conductors: Progress and prospects
3. 学会等名 Core to Core Seminar (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鳥海創, 小林玄器, 齊藤高志, 神山崇, 酒井孝明, 能村貴宏, 北野翔, 幅崎浩樹, 青木芳尚
2. 発表標題 ペロブスカイト型BaZr <sub>0.5</sub> In <sub>0.5</sub> O <sub>2.75-xHy</sub> 酸水素化物の構造とH <sup>-</sup> /e <sup>-</sup> 混合伝導性
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹入史隆, 内村祐, 齊藤高志, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸水素化物BaTi <sub>03-xHx</sub> のメカノケミカル合成と電極特性(II)
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 泉善貴, 竹入史隆, 岡本啓, 齊藤高志, 神山崇, 桑原彰秀, 小林玄器
2. 発表標題 蛍石型La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> のH-導電特性
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 生方宏樹, 竹入史隆, TASSEL Cedric, 小林慎太郎, 河口市吾, 齊藤高志, 神山崇, 小林俊介, 小林玄器, 陰山洋
2. 発表標題 H-のサイズ柔軟性により実現したBa <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (Cl, Br, I)におけるCl-Br-I固溶およびH-イオン伝導性
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 竹入史隆, 小林玄器, Nur Ika Puji Ayu, 萩原雅人, 齊藤高志, 神山崇, 小川貴史, 桑原彰秀
2. 発表標題 GaO <sub>4</sub> ポリアニオンを含むアンチペロブスカイト型酸水素化物
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内村祐, 竹入史隆, 岡本啓, 齊藤高志, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 H-/e-混合導電体 BaTi <sub>03-x</sub> H <sub>x</sub> の電極特性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 泉善貴, 竹入史隆, 岡本啓, 齊藤高志, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 蛍石型La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> H <sub>3-x</sub> のH-導電特性
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Fumitaka Takeiri
2. 発表標題 Mechanochemical Preparation of Barium Titanium Oxyhydride for Use as a Hydrogen Permeable Electrode
3. 学会等名 International Core-to-Core Conference on Mixed Anion Research for Energy Conversion (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林玄器
2. 発表標題 H-導電体の物質開拓
3. 学会等名 ポリマーフロンティア21 (高分子学会) (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹入史隆, 生方宏樹, 陰山洋, 小林玄器
2. 発表標題 新規水素化硫化物の合成とH-導電
3. 学会等名 第5回固体化学フォーラム
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 内村祐, 竹入史隆, 岡本啓, 齊藤高志, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 ペロブスカイト型チタン酸水素化物のメカノケミカル合成とその電極特性
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fumitaka Takeiri, Tasuku Uchimura, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi
2. 発表標題 Mechanochemical preparation of oxyhydride BaTiO <sub>3</sub> -xH <sub>x</sub> for use as a hydrogen permeable electrode
3. 学会等名 International Conference on Mixed-Anion Compounds (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹入史隆, 生方宏樹, 陰山洋, 齊藤高志, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 新規水素化硫化物の合成とヒドリド導電特性
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 内村祐, 竹入史隆, 岡本啓, 齊藤高志, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 ペロブスカイト型酸水素化物BaTiO <sub>3</sub> -xH <sub>x</sub> のメカノケミカル合成と電極特性
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡本啓, 竹入史隆, 小林玄器
2. 発表標題 Ba <sub>1.75</sub> LiH <sub>2.700.9</sub> における加熱プレスの効果
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Genki Kobayashi, Fumitaka Takeiri, Akihiro Watanabe, Kei Okamoto, Dominic Bresser, Sandrine Lyonnard, Bernhard Frick, Asad Ali, Masao Yonemura, Takashi Saito, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Takashi Kamiyama, Ryoji Kanno
2. 発表標題 A H- superionic conductor Ba <sub>1.75</sub> LiH <sub>2.700.9</sub>
3. 学会等名 MRM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Fumitaka Takeiri, Hiroki Ubukata, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Hiroshi Kageyama, Genki Kobayashi
2. 発表標題 Hydride-sulfides: a new family of H- conductors with layered anion ordering
3. 学会等名 MRM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kei Okamoto, Fumitaka Takeiri, Masao Yonemura, Takashi Saito, Kazutaka Ikeda, Toshiya Otomo, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi
2. 発表標題 Impact of Na Concentration on the Phase Transition Behavior and H- Conductivities of Ba <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Na <sub>x</sub> )H <sub>30</sub> solid solution
3. 学会等名 MRM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tasuku Uchimura, Fumitaka Takeiri, Takashi Saito, Takashi Kamiyama, Genki Kobayashi
2. 発表標題 Direct Synthesis of Barium Titanate Oxyhydride Perovskite by Mechanochemical Method
3. 学会等名 MRM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Genki Kobayashi
2. 発表標題 A H- Superionic Conductor Ba <sub>1.8</sub> LiH <sub>2.800.9</sub>
3. 学会等名 71th International Society of Electrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹入史隆, 小林玄器, 生方宏樹, 陰山洋
2. 発表標題 非酸化物系複合アニオンにおけるヒドリドイオン導電
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原 彰秀, 竹入 史隆, NAWAZ Haq, 小林 玄器
2. 発表標題 酸水素化物Ba <sub>2</sub> ScH <sub>3</sub> におけるアニオン拡散機構の第一原理計算
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 生方宏樹, Thibault Broux, 竹入史隆, 設樂一希, 山下大貴, 桑原彰秀, 小林玄器, 陰山洋
2. 発表標題 希土類酸水素化物LnH <sub>3</sub> Oにおけるアニオン秩序・無秩序とヒドリド導電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小林 玄器
2. 発表標題 ヒドリド導電体の物質開拓
3. 学会等名 2020年度水素・燃料電池材料研究会講座(公益社団法人 高分子学会) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡本啓, 竹入史隆, 米村雅雄, 齊藤高志, 池田一貴, 大友季哉, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 Ba <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Nax)H <sub>3</sub> O の相転移挙動とH-導電特性
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 生方宏樹, Thibault Broux, 竹入史隆, 設樂一希, 桑原彰秀, 小林玄器, 陰山洋
2. 発表標題 アニオン秩序・無秩序を示す蛍石型酸水素化物 LnH <sub>3</sub> O
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹入史隆, Haq Nawaz, 桑原彰秀, 米村雅雄, 小林玄器
2. 発表標題 K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub> 型酸水素化物における岩塩層 H-導電
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑原彰秀, 竹入史隆, Haq Nawaz, 小林玄器
2. 発表標題 層状ペロブスカイト型酸水素化物における欠陥構造とイオンダイナミクスの第一原理計算
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹入史隆, 小林玄器
2. 発表標題 複合アニオンを利用したヒドリドイオン導電体の探索
3. 学会等名 第9回複合アニオンウェブセミナー
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡本啓, 竹入史隆, 米村雅雄, 齊藤高志, 池田一貴, 大友季哉, 神山崇, 小林玄器
2. 発表標題 Ba <sub>2</sub> (Li <sub>1-x</sub> Nax)H <sub>30</sub> の相転移挙動とH-導電特性
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

## 〔図書〕 計2件

1. 著者名 小林玄器, 飯村壮史, 細野秀雄	4. 発行年 2022年
2. 出版社 共立出版	5. 総ページ数 224
3. 書名 “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, 3.3 中温域高速ヒドリドイオン伝導材料	

1. 著者名 陰山 洋、荻野 拓、長谷川 哲也	4. 発行年 2021年
2. 出版社 丸善出版	5. 総ページ数 264
3. 書名 複合アニオン化合物の科学	

## 〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ヒドリドイオン導電体及びその製造方法並びに全固体電池	発明者 小林玄器、泉善貴、 竹入史隆	権利者 大学共同利用機 関法人自然科学 研究機構
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-032145	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 ヒドリドイオン伝導体及びその製造方法、触媒、電池用電解質、及び、電池	発明者 生方宏樹、竹入史 隆、小林玄器、陰山 洋	権利者 国立大学法人 京 都大学、大学共 同利用機関法人
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-058742	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

## 〔取得〕 計0件

## 〔その他〕

<p>理化学研究所 小林固体化学研究室  <a href="https://www.riken.jp/research/labs/chief/solid_st_chem/index.html">https://www.riken.jp/research/labs/chief/solid_st_chem/index.html</a>          分子科学研究所 小林グループ  <a href="https://www.ims.ac.jp/organization/kobayashi_g/index.html">https://www.ims.ac.jp/organization/kobayashi_g/index.html</a>          ヒドリド超イオン導電体の発見(小林玄器グループら)  <a href="https://www.ims.ac.jp/news/2022/01/220114.html">https://www.ims.ac.jp/news/2022/01/220114.html</a>          小林玄器准教授が永井科学技術財団賞学術賞を受賞  <a href="https://www.ims.ac.jp/news/2022/04/0405_1.html">https://www.ims.ac.jp/news/2022/04/0405_1.html</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	桑原 彰秀  (Kuwabara Akihide)  (30378799)	一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・主席研究員    (83906)	
研究分担者	野田 泰斗  (Noda Yasuto)  (00631384)	京都大学・理学研究科・助教    (14301)	
研究分担者	竹入 史隆  (Takeiri Fumitaka)  (20824080)	理化学研究所・開拓研究本部 小林固体化学研究室・研究員    (63903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関