

研究報告書

「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」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 小林 玄器

1. 研究のねらい

近年、酸化物の結晶格子内に水素のアニオンであるヒドリド(H^-)が共存できることが明らかとなり、 H^- を含有した酸化物(酸水素化物)が新たな物質群として注目されている。しかし、 H^- を導入できる物質系は限られており、酸水素化物の組成、構造、物性との関連性は十分に解明されていない。本研究では、新物質探索を通して、酸水素化物の合成法を確立・体系化し、新規機能性材料の創出を目指した。

電子供与性の強い H^- は、酸化物中に導入されると電子ドナーとして振る舞う。この特徴から、これまでに検討されてきた酸水素化物の探索研究は、既存の酸化物に H^- を導入し、新たな電子物性を発現させることを目的とされていた。これに対し、本研究課題では、 H^- のイオン導電種としての優れた特徴に着目し、 H^- 導電性物質の創製および、 H^- 導電現象の実験的証明を目指した。 H^- は、1 価のアニオンで、イオン導電に適したイオン半径を持つことから、高イオン導電性が期待できる。また、 H^- は強い還元力を有し、 H^-/H_2 の標準酸化還元電位が -2.25 V (vs. SHE) と卑に大きいため、 H^- の酸化還元反応を電池反応に有効に利用することができれば、高エネルギー密度が得られる可能性がある。

2. 研究成果

(1) 概要

H^- 導電性酸水素化物の物質探索に一貫して取り組み、下記の研究成果を得た。

研究テーマ A 「 H^- 導電体の合成と H^- 導電現象の実験的証明」

層状ペロブスカイト型構造の新規酸水素化物 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ を合成し、La/Sr 比を変えることにより、広い組成範囲($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 2$)で H^- 含有量を制御することに成功した。 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ は輸率 1 の H^- 導電体であり、 300 °C で 10^{-4} S \cdot cm $^{-1}$ の導電率を示す。また、電極に Ti と TiH_2 を用いた固体電池 $Ti / La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y} / TiH_2$ を作製して H^- のイオン導電を利用した電池反応を初めて観測し、 $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ が中温域 ($200 \leq T \leq 400$ °C) で固体電解質として機能することを見いだした。

研究テーマ B 「 H^- 超イオン導電体の物質探索」

$La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ の組成と結晶構造を基に、La/Sr を Ba で置き換えた新物質 $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$ の合成に成功した。 $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$ は 300 °C で 10^{-2} S \cdot cm $^{-1}$ を越える極めて高い H^- 導電特性を示した。

研究テーマ C 「 H^- のカウンターカチオンに依存した配位環境の変化」

新規酸水素化物 Ba_2ScHO_3 の合成に成功した。 Ba_2ScHO_3 は、 H^- のカウンターカチオンに Li を用いた場合と異なる H^- の配位環境をとることが分かり、酸水素化物の物質設計に資する固体化学的に有益な知見を得た。

研究テーマ D 「常圧下における酸水素化物の固相合成」

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ および、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ を常圧下の固相反応で合成することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「 H^- 導電体の合成と H^- 導電現象の実験的証明」

高圧合成により、層状ペロブスカイト型構造の新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の合成に成功した。図 1 (A) に示すように、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ は La/Sr 比を変えることで結晶格子内の H^- 含有量を制御することができ、Sr 量の増加に伴い H/O の比が $1/3$ (La_2LiHO_3 , $x = y = 0$) から $3/1$ ($\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$, $x = 0$, $y = 2$) に変化する。図 1 (B) に $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の代表的な組成の結晶構造を示す。構造は X 線・中性子回折とリートベルト解析によって決定した。 H^- は Li 八面体の axial 位置を優先的に占有する傾向があり、 La_2LiHO_3 では Li は H^- と 2 配位し、 H^- と O は axial 位置に規則配列する。H/O 比が $1/1$ になる $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ ($x = 0$, $y = 1$) では、axial 位置と apical 位置が、それぞれ H^- と O で全て占有され、Li は H^- と 4 配位し、 LiH_4 平面を形成する。 H^- 量が 2 以上、即ち組成が $y > 1$ になると、 H^- は apical 位置も占有し、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ では apical 位置を H^- と O が $1:1$ の割合で不規則に占有する。また、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ は酸素量を固定して La/Sr 比を変えることで空孔を導入することができ、組成 $x > 0$ では、Li 八面体の axial 位置に H^- 空孔 (V_{H}) が導入されることを確認した。各組成における構成元素の価数は、第一原理計算によって見積り、水素が H^- として存在していることを確認した。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の H^- 導電特性は交流インピーダンス測定から求めた。 H^- 含有量の増加と空孔の導入によって導電率は向上し、組成 $(x, y) = (0.4, 1)$ では、 300°C で $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を越える導電率が得られた。

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ における H^- のイオン導電現象は、輸率測定、第一原理計算、全固体セル $\text{Ti} / \text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y} / \text{TiH}_2$ の放電反応によって検証した。 H^- が強い電子供与性を持つことから、 H^- が電子とプロトン (H^+) に解離し、電子と H^+ の混合伝導が生じることが懸念されたが、水素透過電極に Pd、ブロッキング電極に Mo を用いておこなった Hebb-Wagner 直流分極測定からは、電子とホール伝導度は認められなかった。また、第一原理計算から、 LiH_4 平面内の H^- と近傍の V_{H} にホッピングする過程の H^- の状態密度を比較したところ、両者に有意な差は認められず、 H^- が負の電荷を保ったままイオン導電していることが示唆された。さらに、 LiH_4 面内の V_{H} を介して H^- が拡散する時のエネルギー障壁は、交流インピーダンス測定から求めた活性化エネルギーと同程度の値を示した。これらの実験および計算から得られた結果は、観測された $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ のイオン導電率が H^- のイオン拡散に起因していることを強く支持している。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を固体電解質、Ti と TiH_2 を負極と正極として全固体セルは、正の起電力を示し、定電流放電測定から放電容量を得た。放電中に生じた電極反応は、放電反応前後の $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ 、Ti、 TiH_2 の構造を放射光 X 線回折で調べることで確認した。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の X 線回折図形が放電前後で変化しなかったことから、放電反応の過程で、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が安定に存在できることが明らかになった。一方、Ti と TiH_2 電極では、それぞれ水素の吸蔵と放出に伴う回折ピークの変化が確認された。このことから、放電時、各電極では、 $\text{Ti} + x\text{H}^- \rightarrow \text{TiH}_x + xe^-$ (負極) と $\text{TiH}_2 + xe^- \rightarrow \text{TiH}_{2-x} + x\text{H}^-$ (正極) の反応が生じ、 TiH_2 から放出された水素が H^- として $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を伝導して Ti 電極

に吸蔵されていたと考えられる。以上の結果から、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が H 導電体であることを結論づけることができた。

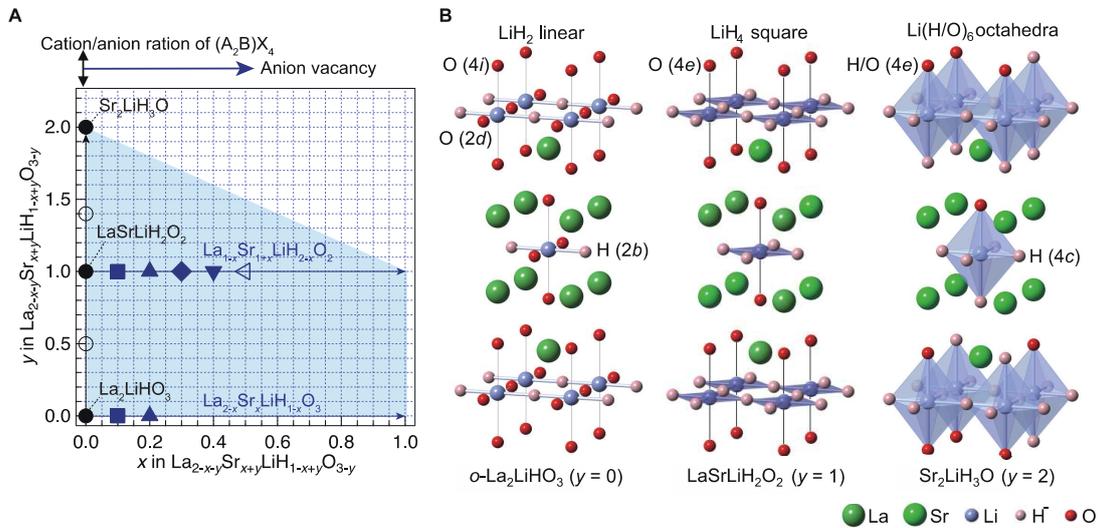


図 1. (A) $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の組成範囲。(B) $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0, y = 0, 1, 2$) の結晶構造。

(論文 1, 招待講演(国際)1-4, 招待講演(国内)1-3, 学会発表(国際)2, 学会発表(国内)2, 4, 5)

研究テーマ B 「H 超イオン導電体の物質探索」

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の結晶構造に基づき、H 超イオン導電性の実現を目指して物質探索をおこなった。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ では、H が Li 八面体の LiH_4 平面内に導入された空孔 V_{H} を介してイオン導電する拡散機構が示唆されたことから、拡散のボトルネックサイズを拡張するために、La(Sr)をイオン半径の大きい Ba で置換した $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ を合成した。 $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ は、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ と同様に、Li 八面体の axial 位置を全て H が占有し、apical 位置は H と O が 1:1 の割合で不規則に占有する結晶構造をとる。Sr が Ba に置き換わったことで、格子体積は約 20 % 膨張し、Li 八面体では Li と axial 位置の H の結合距離 ($\text{Li}-\text{H}_{\text{ax}}$) が主に伸びていることが明らかになった。このことから、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ では、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ と比較して $\text{Li}-\text{H}_{\text{ax}}$ 結合における H への束縛が弱くなったと考えられる。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が LiH_4 面内に V_{H} を導入することで高いイオン導電率が得られたことを考慮し、H/O 比を変えることで V_{H} を含有する $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ を合成した。構造解析の結果から、空孔は LiH_4 面内に導入され、H⁻ と V_{H} が規則配列することが示唆された。この H⁻ と V_{H} の

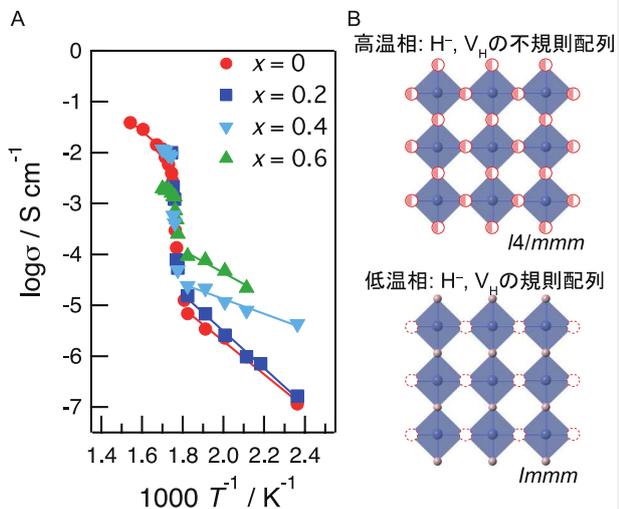


図 2. (A) $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ のイオン導電率の温度依存性。(B) LiH_4 平面内の H⁻ の配位

高温相: H⁻, V_{H} の不規則配列
低温相: H⁻, V_{H} の規則配列

規則配列により、対称性は正方晶 $I4/mmm$ から斜方晶 $Immm$ に変化した。

図 2 (A)に交流インピーダンス測定から得られた $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$ のイオン導電率の温度依存性を示す。290 °C 以下の温度域では、 x の増加、即ち V_H の導入量の増加に従って、導電率が向上し、活性化エネルギーが低減する傾向を得た。300 °C では、組成に関わらず導電率の急激な上昇が認められ、組成 $x = 0.2, 0.4$ では、 $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ を越える極めて高い H^- 導電特性が得られた。

観測された導電率の急激な上昇の要因を明らかにするため、温度可変の放射光 X 線回折測定をおこなった。組成 $x = 0$ の Ba_2LiH_3O では、200 °C で対称性が正方晶 $I4/mmm$ から斜方晶 $Immm$ に変化した。300 - 350 °C にかけて再び正方晶 $I4/mmm$ に対称性が変化する挙動を観測した。一方、 $x > 0$ の V_H を含む組成では、上記通り、室温から対称性が $Immm$ であるため、200 °C での相転移挙動はなく、300 °C 以上の温度域での $Immm$ から $I4/mmm$ への相転移のみ確認された。相転移後の 375 °C の測定結果に対してリートベルト解析をおこなった結果、apical 位置の酸素の占有率に変化は無く、axial 位置にも酸素の占有は認められなかった。従って、300 °C で生じる相転移は、 LiH_4 面内で規則配列していた V_H と H^- が温度上昇によって不規則配列することによって生じたと考えられる。この相転移が観測された温度が、導電率が急激に上昇した温度域と一致していることから、 $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$ の導電率のジャンプが V_H と H^- の不規則配列に起因していることが示唆された。

(招待講演(国際)1, 招待講演(国内)1, 学会発表(国際)1, 学会発表(国内)1, 3)

G. Kobayashi *et al.*, to be submitted.

研究テーマ C 「 H^- のカウンターカチオンに依存した配位環境の変化」

Ba_2LiH_3O の Li を Sc に置き換えた Ba_2ScHO_3 を合成し、 H^- のカウンターカチオンに依存した配位環境の変化を調べた。図 3. にリートベルト解析から求めた Ba_2ScHO_3 の結晶構造を、同じ H/O 比の La_2LiHO_3 と比較して示す。 Li をカウンターカチオンに用いた $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ と Ba_2LiH_3O では、 H^- が八面体の axial 位置を選択的に占有する傾向であったのに対し、 Ba_2ScHO_3 では、 H^- が apical 位置を占有していることが明らかになった。これまでに報告された層状ペロブスカイト構造の酸水素化物は、 H^- のカウンターカチオンに Li, Ti, V, Co が用いられており、これら全ての物質は、 H^- が axial 位置を優先的に占有する傾向がある。従って、 Ba_2ScHO_3 の結晶構造で確認された従来の物質とはことなるアニオンの配位環境は、固体化学的に興味深く、今後の酸水素化物の物質探索に資する知見である。

(招待講演(国際)1) G. Kobayashi *et al.*, to be submitted.

研究テーマ D 「常圧下における酸水素化物の固相合成」

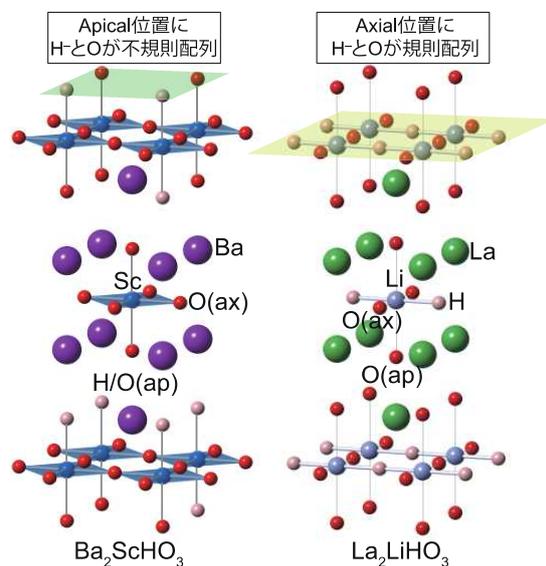


図 3. Ba_2ScHO_3 と La_2LiHO_3 の結晶構造。

これまで、酸水素化物の合成には、既存の酸化物を金属水素化物で還元する方法、もしくは高圧合成法を用いる必要であった。上記した $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ 、 Ba_2ScHO_3 に関連した物質探索も高圧合成法を用いておこなってきた。本研究では、LiHをフラックスとして用いた常圧下での固相反応により $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ と $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ の合成を検討した。その結果、H含有量の少ない組成では高圧合成と同じ試料を合成することができた。一方、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ と $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ のようなHを多く含む試料では、高圧合成では得られない欠損を多く含む組成が得られた。

(招待講演(国際)1)

G. Kobayashi *et al.*, to be submitted.

3. 今後の展開

本研究では、新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の合成を通して、酸化物のフレームワーク内をHがイオン導電する現象を初めて実現した。さらに、La/SrをBaに置き換えた $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ が中温域で $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を越える極めて優れたH導電性を示すことを見いだした。H導電体の導電率の向上が、ボトルネックサイズの拡張、H含有量の制御、不規則配列による構造の乱れなど、イオン導電体の定石通りのアプローチによって達成できたことから、中温域で導電率が $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を越える、または室温で作動するなど、研究当初では不可能と思われた性能を実現することが現実的な目標となった。今後は、これまで得られた知見を基に、物質探索を継続しておこなっていく。また、物質探索と並行してHのイオン導電機構や拡散係数などを明らかにし、組成・構造・物性の関連性をより詳細に解明することで、H導電体の研究を固体イオニクス新たな研究分野として体系化する。

Hのイオン導電現象を利用した電池反応、電解合成など、H導電体の応用分野を意識した研究を段階的に取り入れていきたい。これまで合成してきた酸水素化物を材料として捉える場合、熱的、電氣的安定性などの情報は極めて重要になる。酸水素化物の物性についても、これまでバルクの特性的みに着目してきたが、結晶表面、異種物質との気固・固固界面など生じる現象を調べるために、薄膜や単結晶合成などの手法を他の研究者との連携を通して取り入れていきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が広い固溶域をもつことを見だし、酸化物のフレームワークの中をHがイオン導電する現象を世界に先駆けて実証できたことは本研究の最大の成果であり、研究当初の目的を達成できたといえる。この成果により、H導電体が固体イオニクスと電気化学の新たな研究対象として国内外で認識され、新たな研究の潮流が生まれつつある。さらに、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の派生物質である $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ が中温域で $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を上回る優れたH導電特性を示したことは、当該研究の飛躍的発展に繋がる成果である。プロトン導電体も含め、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ は、中温域で最も水素輸送能の高い物質であり、本研究を

通して、固体内における水素のイオン輸送の新たな可能性を提示することができた。

H⁻導電体を利用した電池反応については、実際に固体電池を作製することで、H⁻導電体の電解質としての機能を確認できた。この成果は、今後の研究の発展に繋がる重要な知見になるであろう。

酸水素化物の合成法の確立・体系化という点では、目標が達成できたとは言えないが、高圧と常圧の固相合成をどちらも検討したことによって、合成時の圧力と温度と生成物の関係性について重要な知見を得ることができた。今後、継続して物質探索に取り組むことによって目的を達成したい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ヒドリド(H⁻)が高速イオン伝導する固体電解質を探索するのが目的の研究。水素は最も単純な電子構造をもち、イオン伝導体としてはプロトンが担体である物質がよく知られている。一方で、水素は酸化物のような固体内でH⁻としてもかなり安定に存在できる場合が最近よく認識されるようになった。しかしながら、H⁻イオンが高速イオン伝導する固体はこれまで報告されていない。本研究者はこの点に着目し、安定な酸水素化物を対象に物質探索を行い、La₂O₃層とLiH層が積層した化合物La₂LiHO₃を母相に選択し、LiH層のH⁻サイトに空孔を導入し、かつ電子伝導が生じない組成La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}を選択し、200-400°Cの中温域で、輸率が1で0.1mScm⁻¹のヒドリド高速伝導を実現した。さきがけの期間中でイギリスからBaH₂結晶でのヒドリド伝導が初めて報告されたが、本物質の方が低温域でより高い伝導率を実現している。H₂ + 2e⁻ = 2H⁻の電位は-2.25Vもあり、もし高速のヒドリド伝導体を実現できれば、極めてエネルギー密度が高く元素の枯渇の心配のない電池となる。本成果はそれに繋がる可能性を秘めており、元素戦略の狙いとしても極めて分かりやすい。知財は既におさえ、しっかりした科学誌に掲載が決まったとのことで誠に喜ばしい。所属変更やマンパワーに頼れない状況で、ここまで挫けずに正面から攻めて目的を達成したことは、さきがけ研究の雛形の1つとなり得るものと高く評価したい。未発表の結果は、さらにインパクトのあるものなので、早急に知財の申請と論文化の準備を進めてほしい。往々にして、似たようなことを考えている研究者は他にいるものと肝に銘じて。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Genki Kobayashi, Yoyo Hinuma, Shinji Matsuoka, Akihiro Watanabe, Muhammad Iqbal, Masaaki Hirayama, Masao Yonemura, Takashi Kamiyama, Isao Tanaka and Ryoji Kanno “Pure H ⁻ Conduction in Oxyhydrides” <i>Science</i> accepted.

2.

3.

4.

5.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

1.

発 明 者: 小林玄器, 渡邊明尋, 菅野了次, 平山雅章

発明の名称: ヒドライドイオン導電体およびその製造方法

出 願 人: 自然科学研究機構 分子科学研究所, 東京工業大学

出 願 日: 2015/11/24

出 願 番 号: 2015-228680

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演(国際)

1. Genki Kobayashi, “Material Design for H⁻ Conductive Oxyhydrides” Solid State Protonic Conductor-18 (Oslo, Norway), September 18-23, 2016.
2. Genki Kobayashi, “Hydride Conduction in Oxyhydrides” 20th International Conference on Solid State Ionics (Keystone, USA), June 14-19, 2015.
3. Genki Kobayashi, “Hydrode Conduction in Oxyhydrides” Solid State Protonic Conductor-17 (Korea Institute of Science Technology, Korea), September 14-19, 2014.
4. Genki Kobayashi, “Solid State Ionics for Next-Generation Electrochemical Devices” Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences (Taipei, Taiwan), February 24-26, 2014.

招待講演(国内)

1. 小林玄器, “H⁻導電性酸水素化物の合成” 第 2 回構造科学と新物質探索研究会「新イオン伝導体の探索:-現状と展望-」, (早稲田大学), 2016/3/14.
2. 小林玄器, “酸水素化物の合成とヒドライド導電特性” 第 12 回水素量子アトムクス研究会 (東北大学), 2014/10/23-24.
3. 小林玄器, “ヒドライド導電性酸水素化物の合成と新規エネルギー貯蔵・変換デバイスへの展開” 化学電池材料研究会 第 34 回講演会, (三重), 2014/8/4-6.

学会発表(国際)

1. Akihiro Watanabe, Genki Kobayashi, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, “Synthesis and H⁻ Conductivity of Ba₂LiH₃O” The 4th International Education Forum on Environment and Energy Science, (Hawaii, USA) December 6-10, 2015.
2. Genki Kobayashi, Yoyo Hinuma, Akihiro Watanabe, Muhammad Iqbal, Masaaki Hirayama, Isao Tanaka and Ryoji Kanno, “Synthesis and Properties of H⁻ Defects Oxyhydrides” 28th International Conference of Defects in Semiconductors (Espoo, Finland), July 27-31, 2015.

学会発表(国内)

1. 小林玄器, 渡邊明尋, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次 “新規酸水素化物 Ba_2LiH_3O の H^- 導電特性” 第 41 回固体イオニクス討論会 (北海道大学), 2015/11/25-27.
2. 小林玄器, 日沼洋陽, 渡邊明尋, Muhammad Iqbal, 平山雅章, 米村雅雄, 田中功, 菅野了次 “新規酸水素化物の合成と H^- 導電特性” 第 56 回電池討論会, (名古屋), 2015/11/11-13.
3. 渡邊明尋, 小林玄器, Muhammad Iqbal, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次 “新規 K_2NiF_4 型酸水素化物の高圧合成, 構造及び電気化学特性” 日本金属学会 2015 年秋季講演大会 (九州大学), 2015/9/16-18.
4. 小林玄器, 今井弓子, 日沼洋陽, 渡邊明尋, Muhammad Iqbal, 平山雅章, 田中功, 菅野了次 “ヒドリド導電性酸水素化物の合成” 粉体粉末冶金協会 H27 年度春季講演大会 (早稲田大学), 2015/5/26-28.
5. 小林玄器, 松岡慎治, Muhammad Iqbal, 米村雅雄, 平山雅章, 菅野了次 “ K_2NiF_4 型構造の新規酸水素化物におけるヒドリド導電特性” 第 39 回固体イオニクス討論会 (熊本), 2013/11/20-22.