

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	K2NiF4型酸水素化物の合成とヒドリドイオン導電特性
Title(English)	Synthesis and Hydride Ion Conductivities of K2NiF4-type Oxyhydrides
著者(和文)	渡邊明尋
Author(English)	Akihiro Watanabe
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10424号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:菅野 了次,平山 雅章,川路 均,北村 房男,松下 伸広,中村 二郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10424号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

# 論文要旨

## THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)
学生氏名： Student's Name	渡邊 明尋		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 菅野 了次
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub) 平山 雅章

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文は「Synthesis and Hydride Ion Conductivities of  $K_2NiF_4$ -type Oxyhydrides」と題し、ヒドリド(H)導電性酸水素化物の物質系拡大を目的として、 $LaSrLiH_2O_2$ 及び $Sr_2LiH_3O$ の常圧下における合成方法の検討に加え、新規酸水素化物  $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$ の合成と H 導電特性について述べたものであり、英文で記述され、六章から構成されている。

第一章「Introduction」では、水素輸送の観点からイオン導電体の研究背景の概要を説明し、H のイオン導電種としての特徴と応用した場合の利点について述べている。さらに、H 導電性酸水素化物に関する研究背景と位置づけを説明した上で、本研究の目的、意義について述べている。

第二章「Experimental」では、H 導電性酸水素化物の合成手法と構造解析手法及び電気化学測定の手法について述べている。

第三章「Ambient-Pressure Synthesis and H Conductivity of  $LaSrLiH_2O_2$ 」では、これまで高压合成法によって合成されていた H 導電性酸水素化物  $LaSrLiH_2O_2$ を、簡便な常圧下での固相法によって合成することを試みている。常圧下で合成した  $LaSrLiH_2O_2$ の結晶構造及 H 導電特性を調べ、高压合成によって得られた試料とほぼ同程度の結晶構造と H 導電特性を有することを明らかにしている。高压条件や強力な還元剤を必要とする従来の特殊な合成法を用いずに、高濃度の H を含む酸水素化物の合成が可能であることを見出した。

第四章「Defect Structure and the H Conductivity of  $Sr_2LiH_3O$  Synthesized by Conventional Solid-State Reaction at Ambient-Pressure」では、常圧下での固相反応によって合成した  $Sr_2LiH_3O$ の結晶構造と H 導電特性について述べている。X 線・中性子回折データを用いた結晶構造解析から、常圧下で合成した  $Sr_2LiH_3O$ は Sr と H が欠損し、Sr 位置と H 位置に導入された空孔が規則配列した超格子構造をとることを見出した。さらに、室温で規則配列する空孔が、375 °C 付近で不規則配列する相変化を捉え、この相変化に伴ってイオン導電率が急激に増加することを明らかにした。

第五章「Synthesis and H Conductivity of Novel Oxyhydride  $Ba_2LiH_3O$ 」では、H 導電特性の向上を目的として、新規酸水素化物  $Ba_2LiH_3O$ の高压及び常圧下での合成を試みている。X 線・中性子回折データを用いた結晶構造解析から、 $Ba_2LiH_3O$ は  $Sr_2LiH_3O$ と同じ  $K_2NiF_4$ 型の結晶構造を有し、Ba と Sr のイオンサイズの違いにより格子が膨張していることを確認した。さらに、常圧で合成した試料は第四章で述べた  $Sr_2LiH_3O$ と同様、Ba 位置と H 位置の空孔が規則配列した超格子構造をとることを明らかにした。 $Ba_2LiH_3O$ の H 導電特性は 300 °C で急激に上昇し、これまでに報告された H 導電体の中で最も優れた H 導電特性を示すことを見出した。この急激な導電率の上昇は、第四章で述べた  $Sr_2LiH_3O$ と同様、規則配列した空孔が 300 °C 付近で不規則配列したことに起因することを明らかにした。

第六章「Summary」では、本論文を総括し、H 導電性酸水素化物の物質開発の今後の展望について述べている。

これを要するに、本論文では H 導電性酸水素化物の物質探索を行い、合成圧力が酸水素化物の構造と電気化学特性に与える影響及び新規な H 導電性酸水素化物の結晶構造と H 導電特性について記述している。常圧下での合成はデバイス化に向けた材料開発を容易にすただけでなく、物質系の拡大にも繋がっている。また、H が導電し難いとされていた中温域 (200 - 400°) で優れた H 導電特性を示す新規な H 導電性酸水素化物の合成に成功し、H を電荷担体にすることによる利点を実験結果として初めて示している。これらの研究成果は、今後の H 導電現象を利用した電気化学デバイスの創成に向けた重要な知見となる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	渡邊 明尋		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	菅野 了次
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	平山 雅章

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

The presented study focused on hydride ion ( $H^-$ ) conduction phenomenon in solid to indicate a new direction for next-generation battery systems beyond Li-batteries and fuel cells. The synthesis of  $H^-$  conductor,  $La_{2-y}Sr_yLiH_{1+y}O_{3-y}$  ( $y = 1, 2$ ), by simple solid-state reaction under ambient-pressure was attempted, and investigated the change in crystal structure and  $H^-$  conductivity, depending on pressure during sintering. Furthermore, synthesis of a new  $H^-$  conductor possessing high conductivity was also attempted.

$LaSrLiH_2O_2$  was successfully synthesized by a conventional solid-state reaction at ambient-pressure. To obtain the single phase of  $LaSrLiH_2O_2$ , required twice the stoichiometric amount of LiH. The sample synthesized at ambient-pressure exhibited a crystal structure and  $H^-$  conductivity similar to those observed for the high-pressure sample. The results obtained herein demonstrate the first report for the synthesis of oxyhydrides, with a high concentration of  $H^-$  in the lattice, by a simple method.

$H^-$  conductive oxyhydride,  $Sr_2LiH_3O$ , was successfully synthesized by a conventional solid-state reaction at ambient-pressure.  $Sr_2LiH_3O$  synthesized at ambient pressure has superlattice structure formed by the ordering of vacancies in Sr and the axial  $H^-$  sites, whereas  $Sr_2LiH_3O$  synthesized at high-pressure is no vacant composition. With increasing temperature, up to 375 °C, the superlattice structure of which vacancies were ordered in the Sr and axial  $H^-$  sites transformed to the structure in which vacancies disordered. The  $H^-$  conductivity of the ambient-pressure sample jumped around 375 °C with disordering of  $H^-$  and vacancies in axial anion sites and showed high conductivity over  $10^{-3} S cm^{-1}$  at 400 °C.

Novel  $H^-$  conductive oxyhydride  $Ba_2LiH_3O$  and its vacant compositions  $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$  were synthesized by a solid-state reaction at high-pressure and/or ambient-pressure. The lattice volume of  $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$  expanded by substituting Sr to Ba.  $H^-$  conductivities of  $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$  drastically increased over 300 °C and achieved the values of  $10^{-2} S cm^{-1}$  over 300 °C. The drastic change of ion conductivity is due to disordering of  $H^-$  and vacancies in axial sites as same with  $Sr_2LiH_3O$ . The  $H^-$  conductivity of  $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$  was the highest conductivity at 300 °C in the comparison with the previously reported  $H^-$  conductors. Furthermore, the conductivity of  $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$  has the most suitable capability for hydrogen transport in solid at the intermediate temperature range, including  $H^+$  conductors.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).