

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アニオン過剰蛍石型金属水素化物のヒドリドイオン伝導
Title(English)	Hydride Ion Conduction in Anion-Excess Fluorite-Type Metal Hydrides
著者(和文)	福井慧賀
Author(English)	Keiga Fukui
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11780号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細野 秀雄,川路 均,大場 史康,神谷 利夫,松石 聡,北野 政明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11780号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		福井 慧賀	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	細野 秀雄	特命教授	審査員	松石 聡	准教授	
	審査員	川路 均	教授		北野 政明	准教授	
		大場 史康	教授				
		神谷 利夫	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

水素は宇宙で最も多量に存在する元素である。その原子価は周囲の環境により+1, 0, -1と変化する。イオンの大きさも原子価によって著しく変わり、ヒドリドイオン (H^-) では酸素イオンやフッ素イオンと類似したサイズになる。 H^- は高い塩基性 ($pK_a = 22$) および還元能 ($H_2/H^-: -2.25$ V) を有する。これらの特徴は電池などのエネルギーデバイスや触媒などの化学合成プロセスで有用であるが、応用には高いイオン導電性が要求される。本研究は、室温から中温域 ($\sim 300^\circ C$) で高い H^- イオン電導度を有する物質の探索を目的としたものである。対象物質系として、アニオン伝導体の代表的結晶構造である蛍石型構造を有する希土類水素化物を選択している。この物質系ではヒドリドイオンが過剰に格子中に取り込まれることが知られている。 H^- イオンを O^{2-} で置換していくことで、電子伝導が抑制され、 H^- による世界記録となる高い導電率を実現している。具体的には室温で $10^{-3} S cm^{-1}$ という既報の最高値よりも3桁高い導電率を、さらに酸素イオンの置換量を増していくと、中温域で最も高い伝導度を得ている。特に後者では前指数項の大きさが通常のイオン伝導体よりも5-8桁増大しており、新規のイオン輸送機構の存在が示唆される。本論文は全6章から構成されている。以下の各章の概要を記す。

Chapter 1. "General introduction" では水素の両極性、 H^- の特徴と固体中の拡散現象についての既往研究、およびアニオン過剰蛍石型構造を有する希土類水素化物の物性をまとめ、次いで本論文の目的と内容について述べている。Chapter 2. "Characterization of crystal structure and phase relationships in RE-H-O systems" では、高圧合成法を用いて $LaHO-LaH_3$ および $YHO-YH_3$ の圧力-組成状態図を調査した結果を記している。両系で状態図と結晶構造を比較し、カチオン/アニオンの半径比が大きくなると、固溶体の組成範囲が広がり、蛍石型構造中により多くの過剰アニオンの含有が可能であることを見出している。そして、その原因は格子アニオンと格子間アニオンの間のクーロン反発がイオン半径比の増加によって緩和されるためと説明している。Chapter 3. "Characteristic H^- conduction in $LaH_{3-2x}O_x$ ($0.25 \leq x \leq 1$)" では、アニオン過剰蛍石型構造を有する酸水素化ランタン ($LaH_{3-2x}O_x$, $0.25 \leq x \leq 1$) の H^- 伝導度について記している。 $x = 0.25$ では $350^\circ C$ で $2.6 \times 10^{-2} S cm^{-1}$ に達し、この値は中温域で最高の伝導度となった。その主因は前指数因子が一般的なイオン伝導体に比べ7桁ほど大きい ($\sim 10^{12} S cm^{-1} K$) ことであり、それについて考察を加えている。Chapter 4. "Room-temperature H^- conduction in $LaH_{3-2x}O_x$ ($x < 0.25$)" では、酸素量の少ない酸水素化ランタンに関する結果について記載している。 x を少なくすることで低温域の伝導度は劇的に向上し、 $x = 0.1$ では室温で $1 mS cm^{-1}$ を超える H^- 伝導度 (イオン輸率: 99.98%) という既報の最高値よりも3桁ほど高い値を得ている。伝導度の活性化エネルギーは $x < 0.25$ では $0.3-0.4 eV$ で、 $x \geq 0.25$ では $1.2-1.3 eV$ に増加することがわかった。その機構をDFT計算のデータを使って決定したニューラルネットワークポテンシャルを用いて大規模な分子動力学シミュレーションで検討したとしている。その結果、酸化物イオンがランタンを介して近傍の H^- を束縛するのに対し、酸素から離れた領域の H^- は複数のイオンが同時に移動する協調運動を示し、それが高い拡散能を示す原因と推察している。Chapter 5. "Solid solutions and H^- conduction in RE-M-H systems" では、 LaH_3-CaH_2 および YH_3-MgH_2 の状態図および固溶体の H^- 伝導性を評価した結果を記している。希土類水素化物に対するアルカリ土類水素化物の固溶によっても酸水素化物と同様に H^- 伝導体を得られることを見出し、 $La_{1-x}Ca_xH_{3-x}$, $Y_{0.67}Mg_{0.33}H_{2.67}$, $LaH_{3-2y}O_y$, $CaF_{1.06}H_{0.94}$ および CaH_2 の H^- 伝導度の比較により、アニオン過剰蛍石型構造は H^- 伝導に有利であることと結論している。Chapter 6. "General conclusion" では本研究を総括している。

以上を要するに、本論文は高速ヒドリド伝導を示す固体電解質を探索し、ランタン酸水素化物で酸素置換量によって伝導が劇的に変化することを見出し、室温および中温域で世界最高の伝導度を実現している。これらの成果は、Nature Commun, Chem.Mater, JACS に掲載されており、ヒドリド伝導体の

応用展開とユニークな伝導機構の提唱に繋がることが期待できる。よって、博士（工学）に値すると判断された。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポータル(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。