

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高対称骨格を有するヒドリドイオン導電体の探索と電気化学デバイスへの応用
Title(English)	
著者(和文)	廣瀬隆
Author(English)	Takashi Hirose
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第248号, 授与年月日:2025年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:平山 雅章,鈴木 耕太,荒井 創,館山 佳尚,東 正樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第248号, Conferred date:2025/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	廣瀬 隆		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「高対称骨格を有するヒドリドイオン導電体の探索と電気化学デバイスへの応用」と題し、日本語で書かれており、以下の 7 章より構成されている。

第 1 章「序論」では、ヒドリドイオン(H⁻)の特徴を説明したうえで、電気化学デバイスへの応用に適するヒドリドイオン導電体が少なく、電極反応が未開拓である課題を述べた。高対称骨格を有する材料において高いヒドリドイオン導電性を示す可能性があることと、電気化学デバイスとしてアンモニア合成電解セル、全固体ヒドリド電池、水素貯蔵デバイスの可能性を指摘したうえで、本研究の意義、目的について記述した。

第 2 章「実験手法」では、メカノケミカル法による固体電解質の合成方法、X 線や中性子を用いた回折法による相決定、交流インピーダンス法によるイオン導電率測定、第一原理計算に関する計算条件、3 つの電気化学デバイスの構築方法、デバイスの電気化学的特性評価の手法について記述した。

第 3 章「ペロブスカイト型ヒドリドイオン導電体の探索」では、高対称骨格を有する立方晶ペロブスカイト型 $AELiH_3$ ($AE = Ca, Sr, Ba$) を合成して、小さい A サイトカチオンで高いイオン導電性を示すことが確認された。異原子価カチオンである Na を導入するとイオン導電率が向上し、 $Sr_{0.8}Na_{0.2}LiH_{2.8}$ が 25 °C で $5.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ という、既報のペロブスカイト型ヒドリドイオン導電体の中で最も高い値を示すことを見いだした。結晶構造解析と第一原理計算から、ヒドリドイオン導電体においてこれまで見過ごされてきた移動障壁と会合エネルギーのトレードオフ関係が、イオン導電性に与える影響を指摘した。さらに、得られたヒドリドイオン導電体は電子伝導性が低く、固体電解質としてヒドリドイオン駆動型の電気化学デバイスに利用しうることを確認した。

第 4 章「アンモニアの電解合成」では、3 章で見いだした $Sr_{0.8}Na_{0.2}LiH_{2.8}$ を固体電解質として用いて、常温常圧での電解によるアンモニア合成を試みた。窒素極に Ru 担持 LaH_x 、水素極に LaH_x 複合電極を用いることで、ブランクテストの値を上回るアンモニア濃度が確認され、常温常圧におけるアンモニア合成を実証した。一方で、ファラデー効率が低いことから、イオン導電率の向上や電子伝導の抑制、ヒドリドイオンの酸化による水素発生反応の抑制が課題であることを明らかにした。

第 5 章「全固体ヒドリド電池の構築」では、高対称骨格を有しヒドリドイオン導電性を示す $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$ を固体電解質に用いた全固体ヒドリド電池を構築し、電気化学特性を調べた。 $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$ は Ti/TiH₂ に対する還元電位が -0.15 V であり、高い耐還元性を持つことを明らかにした。 $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$ を固体電解質として用いることで、Ti/TiH₂ 非対称セルにおける可逆的な充放電を 60 °C で達成した。さらに、可逆容量 1800 mAh g⁻¹ を持つ Ti/MgH₂ 全固体ヒドリド電池の 90 °C における充放電に成功した。Ti/MgH₂ の組み合わせはリチウムイオン電池と匹敵するエネルギー密度を有し、正極に Al, Mn, Cu, B, 負極に Li, Sc を用いることでフッ化物イオン電池に匹敵するエネルギー密度が期待される。

第 6 章「水素貯蔵デバイスの構築」では、 $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$ を固体電解質として用いた水素貯蔵デバイスを構築した。 LaH_x を水素極に用いた MgH₂ 電極の水素吸蔵・放出試験から、MgH₂/Mg の 2 電子反応に相当する可逆容量を得た。MgH₂ 電極の構造変化から水素の吸蔵・放出が確認されており、90 °C で可逆的かつ高容量な水素貯蔵を実現した。 LaH_x は水素透過電極として機能することが示唆された。ヒドリドイオン導電体を用いた電気化学的な水素の吸蔵・放出が、熱駆動やプロトン駆動では達成が難しい低温作動化と高い可逆容量を実現した。

第 7 章「総括」では、以上の結果を総括した。

本論文は、高対称骨格を有するペロブスカイト型ヒドリドイオン導電体を探索し、中低温領域で高いイオン導電性を示すことを明らかにした。高イオン導電性を活かして 3 種の電気化学デバイスを構築し、低温における効率的な作動を実証した。この成果は、ヒドリドイオン駆動型の物質変換・エネルギー貯蔵デバイスの実現に向けた重要な一歩である。

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).

論文要旨
THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(理学)
学生氏名： Student's Name	廣瀬 隆		審査員主査： Chief Examiner	平山 雅章	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary (approx.300 English Words)

Hydride-ion conductors have attracted attention due to their high ionic conductivity. However, there are currently no hydride-ion conductors that simultaneously exhibit sufficiently suppressed electronic conductivity and high electrochemical stability, limiting their device applications.

Here, I present a hydride-ion conductor, $AELiH_3$ ($AE = \text{Ca, Sr, Ba}$), with a highly symmetric perovskite-type structure. The hydride-ion conductivity was enhanced by smaller A-site cations and H vacancies, with $\text{Sr}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{LiH}_{2.8}$ exhibiting a remarkable ionic conductivity of $5.1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ at 25 °C. Theoretical calculations revealed that the trade-off between migration and association energy hinders further improvement of ionic conductivity in the $\text{SrLiH}_3\text{--CaLiH}_3\text{--NaLiH}_2$ quasi-ternary system. $\text{Sr}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{LiH}_{2.8}$ exhibited significantly lower electronic conductivity compared to its ionic conductivity, making it a promising candidate for use as a solid electrolyte.

Furthermore, I fabricated three types of hydride-ion-driven devices. An ammonia electrolysis cell with a $\text{LaH}_x|\text{Sr}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{LiH}_{2.8}|\text{Ru/LaH}_x$ configuration demonstrated enhanced ammonia synthesis under ambient conditions compared to control experiments. An all-solid-state hydride-ion battery with a $\text{Ti}|\text{MgH}_2$ configuration achieved 88% of its theoretical charge-discharge capacity over 10 cycles at 90 °C, with an energy density comparable to that of lithium-ion batteries. The theoretical energy densities of cells employing Mn, Cu, B, or Al as cathodes and Sc and Li as anodes were found to be comparable to those of fluoride-ion batteries. A hydrogen storage device based on an $\text{MgH}_2|\text{LaH}_x$ configuration achieved reversible hydrogen absorption and desorption of Mg/MgH₂ for 10 cycles at 90 °C at theoretical capacity. This operating temperature represents a significant improvement over conventional thermal-driven processes, which require temperatures above 300 °C for MgH₂ dehydrogenation.

In conclusion, hydride-ion conductors with highly symmetric structures exhibited high ionic conductivity, enabling the efficient operation of hydride-ion-driven devices. These findings open new possibilities for energy conversion and storage technologies based on hydride-ion transport.

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、東京科学大学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 Science Tokyo Research Repository Website (T2R2).