T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

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)	渡邉明尋
Author(English)	Akihiro Watanabe
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 二朗
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), 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)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

Synthesis and Hydride Ion Conductivities of K_2NiF_4-type Oxyhydrides
(K_2NiF_4型酸水素化物の合成とヒドリドイオン導電特性)

東京工業大学大学院
総合理工学研究科
物質電子化学専攻
菅野・平山研究室

博士課程 3 年　渡邉 明尋

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、これまで高圧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 $LaSrLiH_2O_2$ の結晶構造及と H^-導電特性を調べ、高圧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。高圧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 ^{o}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 の高圧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 ^{o}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 ^{o}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しただけでなく、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。