

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)	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	廣瀬 隆	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査 審査員	主査	平山 雅章	教授	審査員	東 正樹	教授
	審査員	鈴木 耕太	准教授			
		荒井 創	教授			
		館山 佳尚	教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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<sup>-</sup>)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H<sup>-</sup>導電体が少なく、電極反応が未開拓である課題を述べている。高対称骨格を有する材料において高いH<sup>-</sup>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ている。

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測定、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ている。

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  $AELiH_3$  ( $A = Ca, Sr, Ba$ ) を合成しており、小さいAサイトカチオンで高いイオン導電性が得られている。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H<sup>-</sup>導電体の中で最も高い値を示すことを見いだしている。結晶構造解析と第一原理計算から、H<sup>-</sup>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ている。さらに、得られたH<sup>-</sup>導電体は電子伝導性が低く、固体電解質としてH<sup>-</sup>駆動型の電気化学デバイスに利用しうることを確認している。

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NH<sub>3</sub>合成を試みている。窒素極にRu担持LaH<sub>x</sub>、水素極にLaH<sub>x</sub>複合電極を用いることで、環境ブランケットの値を上回るアンモニア濃度を確認しており、常温常圧におけるNH<sub>3</sub>合成を実証している。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、H<sup>-</sup>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ている。

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H<sup>-</sup>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ている。 $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$  はTi/TiH<sub>2</sub>に対する還元電位が-0.13Vであり、高い耐還元性を持つことを明らかにしている。 $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$  を固体電解質として用いることで、Ti/TiH<sub>2</sub>非対称セルにおける可逆的な充放電を60°Cで達成している。さらに、可逆容量  $1800 \text{ mAh g}^{-1}$  を持つTi/MgH<sub>2</sub>全固体ヒドリド電池の90°Cにおける充放電に成功している。Ti/MgH<sub>2</sub>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と述べている。

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ている。LaH<sub>x</sub>を水素極に用いたMgH<sub>2</sub>電極の水素吸蔵・放出試験から、MgH<sub>2</sub>/Mgの2電子反応に相当する可逆容量を得ている。MgH<sub>2</sub>電極の構造変化から水素の吸蔵・放出が確認しており、90°Cで可逆かつ高容量な水素貯蔵を実現している。LaH<sub>x</sub>は水素透過電極として機能することが示唆されている。H<sup>-</sup>の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うると述べている。

第7章「総括」では、以上の結果を総括している。

これを要するに、本論文は、高対称骨格を有するペロブスカイト型H<sup>-</sup>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ている。高いイオン導電性を活かして3つの電気化学デバイスを構築し、作動を実証している。新しい電極反応への展開も提案されており、新たな固体イオニクス分野の進展に資する貢献が大きい。よって本論文は、博士(理学)の学位論文として、十分な価値があると認められる。