

氏 名 Haq Nawaz

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2172 号

学位授与の日付 2020 年 9 月 28 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Anion arrangement and H^- conductivity in layered
perovskite-type oxyhydrides Ba_2MHO_3 ($M = Sc, Y$)

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦

准教授 小林 玄器

教授 山本 浩史

准教授 杉本 敏樹

教授 菅野 了次

東京工業大学 科学技術創成研究院

准教授 青木 芳尚

北海道大学 大学院工学研究院

(Form 3)

Summary of Doctoral Thesis

Haq Nawaz

Anion arrangement and H^- conductivity in layered perovskite-type oxyhydrides Ba_2MHO_3 ($M = Sc, Y$)

Hydride ion is an emerging charge carrier with exciting properties such as monovalence, suitable size, and large polarizability. The interest in hydride ion (H^-) conducting materials has reawakened since Kobayashi *et.al.* realized pure hydride ion conductivity in $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ (LSLHO) family of oxyhydrides[1]. The phenomenon established layered perovskites as potential ionic framework with flexible cationic and anionic sublattices which can be tuned to optimize ion conducting properties. The anionic arrangement in these oxyhydrides follow Pauling's electrostatic valence rule according to which highly charged anion is surrounded by highly charged cations resulting in preferential occupation of hydride ions at the equatorial site. As the fast O^{2-} conduction via apical sites in isostructural oxides $Ln_2NiO_{4+\delta}$, is already known[2,3], the 1st phase of the project was focused to exploit the electrostatic valence rule to synthesize oxyhydrides with preferred anionic arrangement.

In addition, materials design with anion sublattices having preferred occupation is crucial for fast hydride ion conduction, since less mobile oxide ions inhibit hydride conduction. Nevertheless, the "immobile" ions facilitate the conduction process by forming the crystal frameworks with suitable diffusion pathways for conduction of the mobile ions. Compared to anionic conductors which are single-anion systems, this phenomenon is prevalent in some cationic conductors with multiple cations such as NASICON[4] and LGPS[5]. In the second phase of the project we further explored oxyhydrides as anion conductors to study the effect of mobile H^- and immobile O^{2-} ions towards design of anionic sublattices and eventually ion conduction properties.

The new Sc based oxyhydride Ba_2ScHO_3 [6] reported in this work adopted a K_2NiF_4 -type structure with preferred apical H^- ions. As a result of placement of a highly charged Sc^{+3} ion at B site, the ionic arrangement altered and hydride ion preferentially occupied the apical position, enabling the ionic conduction through the rock salt layer. Ba_2ScHO_3 exhibited superior H^- ion conductivity to that of an ideal perovskite $BaScO_2H$. First principal calculations regarding point defect formation and conduction mechanism revealed hydride ions as predominant charge carriers. The Sc based oxyhydride showed a superior H^- ion conductivity to that of an ideal perovskite $BaScO_2H$. The as shown non-dependence of conductivity on H_2/Ar towards EIS measurement revealed absence of any electronic conduction. In comparison to La_2LiHO_3 with similar carrier concentration, the conductivity of the two oxyhydrides

despite different conduction pathways was not much different. This could be due to the co-occupancy of larger immobile O^{2-} ions at the same sites which partially impeded the conduction path way.

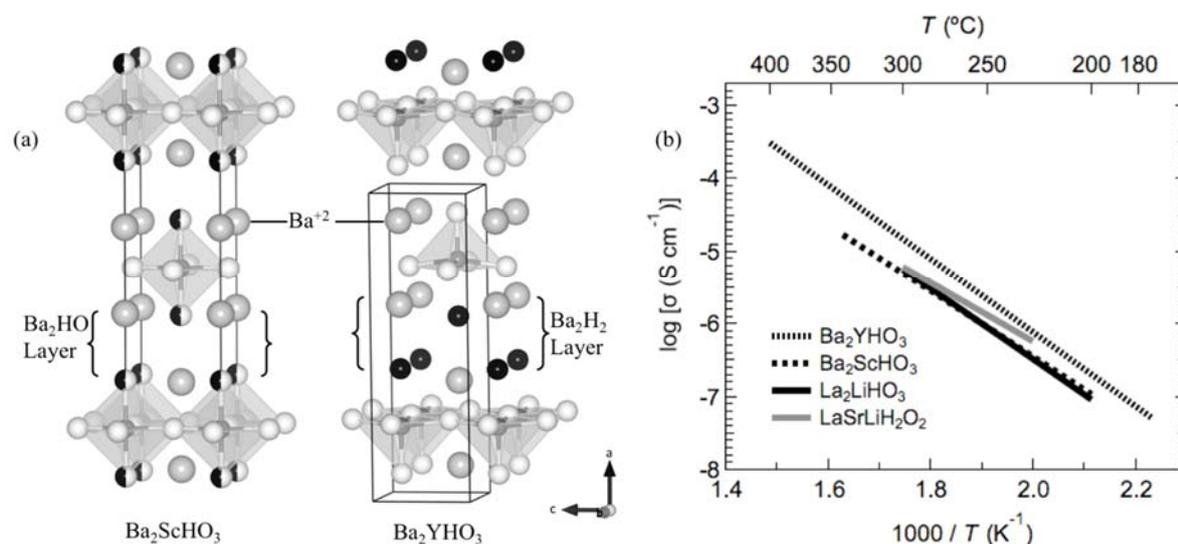


Figure 1 (a) Crystal structures of (a) La_2LiHO_3 , (b) Ba_2ScHO_3 and (c) Ba_2YHO_3 showing different anionic arrangements (b) Arrhenius plot of ionic conductivities of Ba_2YHO_3 in comparison with La_2LiHO_3 , $LaSrLiH_2O_2$ and Ba_2ScHO_3

The Y based oxyhydride Ba_2YHO_3 , also adopted a K_2NiF_4 -type structure but with complete H^-/O^{2-} anion ordering to form $[Ba_2H_2]$ rock-salt layers. Such a hydride ion ordering lowered the symmetry of Ba_2YHO_3 to $P4/nmm$ as compared to its Sc analogue which crystallized in high symmetry $I4/mmm$ space group as indicated by the structural analysis by both SXRD and ND data. First principles calculations also outlined the higher stability of the structure with complete ordering as compared to other metastable structures. The H^- conductivity sought a reasonable improvement in comparison to both La_2LiHO_3 and Ba_2ScHO_3 which have $[LiHO]$ and $[Ba_2HO]$ diffusion layers respectively. The higher observed conductivity, compared with those in related compounds (Fig. 1b) suggested the potential of rock-salt layers for H^- diffusion even in compositions with relatively low hydrogen content.

Layered oxyhydride are composed of alternate stacks of perovskite and rock salt layers where both layers are capable of ionic diffusion separately. Previously in LSLHO oxyhydrides, the conduction occurred dominantly through perovskite layers as indicated by the theoretical calculations. Current study of rock salt ordered Sc and Y based oxyhydrides helped to validate the idea of tuning the site selectivity of H^- according to the electrostatic valence rule and potential of rock salt layers in order to design the H^- diffusion pathway in layered oxyhydrides. The study revealed that within the rock salt layers, anion order/disorder plays a crucial role for smooth hydride ions diffusion. The anion disorder at apical sites in Ba_2ScHO_3 prevented the facile diffusion of hydride ions

through Ba₂HO rock salt layers. Consideration of larger Y cation at B site with tolerance factor further away from unity helped to form a K₂NiF₄-type structure with lowered symmetry resulting in a complete rock salt ordering to form hydride rich Ba₂H₂ layers. As a result, the hydride ion conductivity of Ba₂YHO₃ enhanced five times as compared to its predecessor Ba₂ScHO₃. The Sc and Y based layers oxyhydride based compositions can be fine-tuned by introduction of vacancies or the addition of hydrogen into the interstitial sites within the layer to further optimize the conductivity.

References

- [1] G. Kobayashi *et.al.*, *Science*, **351**, 1314 (2016).
- [2] S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, **135**, 709 (2000).
- [3] D. Lee, H. N. Lee, *Materials (Basel)*, **10**. 368 (2017).
- [4] T. Takahashi *et. al.*, *Solid State Ionics*,**1**, 163 (1980).
- [5] N. Kamaya *et. al.*, *Nat. Mat*, **10**, 682 (2011).
- [6] F. Takeiri *et. al.*, *Inorg. Chem*, **58**, 4431(2019).

博士論文審査結果

Name in Full
氏名

Haq Nawaz

Title
論文題目

Anion arrangement and H⁻ conductivity in layered perovskite-type oxyhydrides Ba₂MHO₃ (M = Sc, Y)

水素は電荷自由度を持ち、物質の構成元素や構造、即ち結合状態の違いに応じてプロトン(H⁺)、水素原子(H⁰)、ヒドリド(H⁻)など、多様な状態をとることができる。イオン導電材料においては、H⁺が導電種となる物質がセラミックス、高分子、錯体など材料系を問わず数多く存在し、燃料電池やセンサーへの応用を目指した研究が長年にわたり盛んに行われている。一方、近年では、H⁻を導電種とする物質が開発され、H⁻導電体が固体イオニクスの新たな研究対象として注目されている。H⁻は一価で適度なイオン半径と大きな分極率を有し、高速イオン導電に適した特徴をもつだけでなく、Mg と同程度の強力な還元力をもつことから、蓄電・発電デバイスや物質変換への応用が期待できる。現段階では、300~400°Cの中温域で優れた H⁻導電性を示す物質が報告されているが、H⁻導電体の物質開発は発展途上にあり、デバイス応用に向けてより低温で高い導電率を示す物質の開発が求められている。以上の背景に基づき、出願者は、ペロブスカイト層と岩塩層が交互に積層した K₂NiF₄型構造の酸水素化物を対象にした物質探索を行い、新規 H⁻導電体 Ba₂MHO₃ (M = Sc, Y)を開発した。本博士論文においては、Ba₂MHO₃の合成、構成元素に依存した結晶構造の変化、イオン導電率に与える影響について報告している。

第一章の序論、第二章の実験項に引き続き、第三章では Ba₂ScHO₃の物質開発について報告している。Ba₂ScHO₃は高圧合成によって作成し、結晶構造は中性子回折と放射光 X線回折により決定した。Ba₂ScHO₃は既報の K₂NiF₄型酸水素化物である Ln₂LiHO₃と同じ対称性(*I4/mmm*)の構造をとるが、Li系酸水素化物の H⁻が LiX₆ (X = O, H)八面体の面内(ペロブスカイト層内)を選択的に占有するのに対し、Ba₂ScHO₃では H⁻が八面体の頂点(岩塩層内)を選択的に占有し、岩塩層内の H/O は不規則配列していることが明らかになった。出願者は、この構成元素によるアニオン配列の違いの起源をポーリングの静電電荷則から説明した。即ち、価数の低い H⁻は O²⁻よりも価数の低いカチオンと結合する配位環境を好んで占有する傾向があり、Ln₂LiHO₃ではペロブスカイト層内に [LiHO]面が形成され、Ba₂ScHO₃では Sc³⁺よりも価数の低い Ba²⁺と [Ba₂HO]層を形成したと解釈することができる。両者のイオン導電率は同程度であり、300°C で 10⁻⁶~10⁻⁵ S·cm⁻¹であった。

第四章では、Sc³⁺よりもイオン半径の大きい Y³⁺が八面体中心を占有する Ba₂YHO₃について報告している。Sc系酸水素化物と同様に、中性子回折と放射光 X線回折から結晶構造を調べ、Ba₂YHO₃の H⁻が岩塩層内を選択的に占有し、かつ、H/O が規則配列した構造をとることを明らかにしている。つまり、Ba₂YHO₃は空間群が *P4/nmm* となり、ペロブスカイト層が非等価な岩塩層 ([Ba₂H₂]層と [Ba₂O₂]層) で挟まれた積層構造となる。出願者は、この Sc系と Y系のアニオン配列の違いをトレランスファクター *t* から説明した。Y系

では、Ba とのイオン半径差が小さいため、 Ba_2ScHO_3 と比較して t が理想的な立方晶ペロブスカイトを意味する $t=1$ から大きく逸脱し、ひずみの大きい構造であることが分かり、このひずみが H/O の規則配列化によって緩和されたと結論づけた。 Ba_2YHO_3 のイオン導電率は $350\text{ }^\circ\text{C}$ で $10^{-4}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ に達し、 Ba_2ScHO_3 より 5 倍高い値を示した。これは、岩塩層内における H/O の規則配列化によって導電に寄与しない O^{2-} が存在しない $[\text{Ba}_2\text{H}_2]$ 層が形成されたことで、 O^{2-} による H- の長距離拡散が阻害されなくなったことに起因すると結論づけた。

第五章は、本論文の総括が記載されている。本学位論文の研究を通して、 K_2NF_4 型構造の岩塩層を選択的に H- が占有する新規 H- 導電体 Ba_2MHO_3 ($M = \text{Sc}, \text{Y}$) が開発され、これ岩塩層を H- が拡散する物質設計が可能になったことが述べられている。さらに、本章では、 MX_6 八面体中心を占有する M のイオン半径と価数を制御することで酸水素化物におけるアニオン配列が制御できること、さらには、H/O が規則化して H- 濃度の高い拡散層が形成することで導電率を向上させることができることが言及されている。これらの知見は、今後の H- 導電体の物質開発において重要な物質設計指針となり、学術的意義は非常に高いと認められる。

以上の理由により、審査委員会は、本論文が学位の授与に値すると審査員全員一致で判断した。