

氏 名 岡本 啓

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2383 号

学位授与の日付 2023 年 3 月 24 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 Effects of Compositions and Sintering Process on Phase
Transition Behavior and Hydride Ion Conducting Property in
K₂NiF₄-type Ba-Li Oxyhydride

論文審査委員 主 査 山本 浩史
構造分子科学専攻 教授
横山 利彦
構造分子科学専攻 教授
江原 正博
構造分子科学専攻 教授
草本 哲郎
機能分子科学専攻 准教授
平山 雅章
東京工業大学 物質理工学院 教授
小林 玄器
理化学研究所 開拓研究本部 主任研究員

博士論文の要旨

氏 名 岡本 啓

論文題目 Effects of Compositions and Sintering Process on Phase Transition Behavior and Hydride Ion Conducting Property in K_2NiF_4 -type Ba-Li Oxyhydride

Hydrogen transport in solids is crucial in electrochemical devices, such as fuel cells, gas sensors, and batteries. The recent verification of the hydride ion (H^-) diffusion in solids^[1] and the demonstration of the potential battery reaction based on H^- conduction^[2] have led to the recognition of H^- as a new charge carrier of hydrogen. The low charge density (monovalence and moderate size) and high polarizability of H^- are advantageous for fast diffusion in solids, while strong reducing ability (-2.23 V vs. SHE) should be effective for high activity in energy conversion and high energy density in batteries. H^- conductors are an emerging class in the field of solid state ionics. In the study of H^- conductors, oxyhydrides are currently the primary targets of materials exploration because coexisting oxide and hydride ions have facilitated the control of the H^- concentration and anion arrangement, which are essential for forming a smooth H^- diffusion pathway. Outstanding materials, such as $Ba_{2-x-y}LiH_{3-2x}O_{1-y}$ ($x = 0.15$, $y = 0.1$), which exhibit practical conductivities over $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ above 315 °C, have been reported so far.^[3] However, applying H^- conduction to energy/material conversion requires solid electrolytes that can operate in a wide range from room temperature to intermediate temperature (~ 400 °C), and further progress in material development is needed.

K_2NiF_4 -type $Ba_{2-x-y}LiH_{3-2x}O_{1-y}$ (hereafter called BLHO) exhibiting high conductivity above $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ with extremely low activation energy is the first hydride ionic conductor that can be classified as a so-called superionic conductor (**Figure 1**). BLHO has a stable composition of the highly vacant $Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9}$ ($x = 0.15$, $y = 0.1$) under ambient pressure and forms the superlattice structure at low temperature (β -BLHO, space group: $Pnm2_1$) due to three types of long-range ordering, namely H_{eq}/V_H , H_{ap}/O_{ap} and Ba/V_{Ba} (H_{eq} , O_{ap} and V_M represent hydrogen at

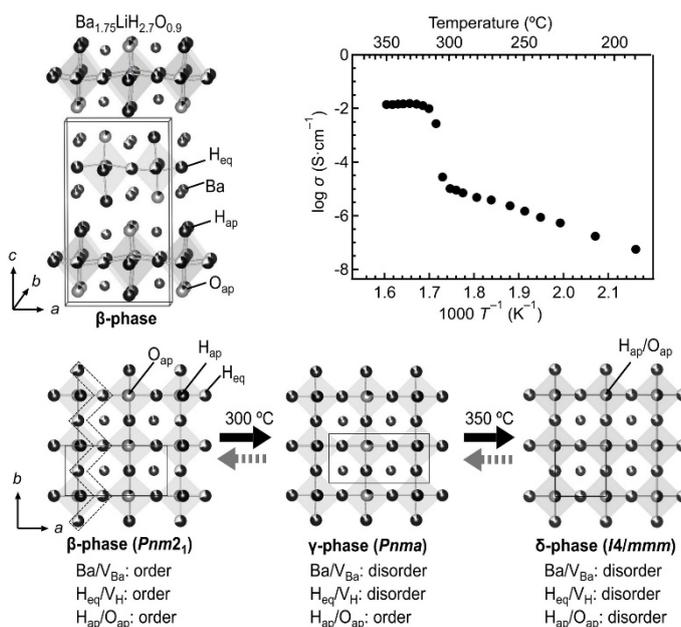


Figure 1. Changes in the crystal structure and H^- conductivity for $Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9}$ with elevating temperature^[3].

equatorial anion sites, oxygen at apical anion sites, and a vacancy at M sites, respectively). These long-range orders are successively lost upon heating, transforming to γ -BLHO (space group: $Pnma$) at 300°C, where only the H_{ap}/O_{ap} ordering remains, and to δ -BLHO (space group: $I4/mmm$) at 350°C, where all long-range orderings are disordered. The H^- conductivity enhances after β - γ phase transition to the superionic conduction state.

In this study, the effects of elemental substitution and sintering were verified to stabilize the superionic conduction phase of BLHO to lower temperatures. For the former case, I synthesized solid solutions in which Li and Ba were partially substituted by Na and K, respectively, and investigated the effects of these elemental substitutions on the crystal structure, and thus on the phase transition behavior and the H^- conductivity. In the latter case, sintered BLHO with improved relative density was prepared by hot pressing.

For the Na solid solutions (Na-BLHO), crystal structure analysis at room temperature (RT) suggested lowering the degree of long-range ordering of H_{cq}/V_H and Ba/V_{Ba} , meaning the anion arrangement of Na-BLHO at room temperature resembles that of the superionic conducting phase (γ -BLHO). The transition enthalpy change estimated by DSC measurement decreased with increasing Na content. As a result of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the conductivity below 300 °C for the composition of $x \geq 0.4$ (40% Na/Li) increased over 100 times (Figure 2: $x = 0.6$). Additionally, the slope of discontinuous transitions to the high conductivity region due to phase transition became shallower, implying that the transition behavior to the superionic phase for Na solid solutions was altered from BLHO.^[4]

For the K solid solutions (K-BLHO), the structural refinements at RT, 270 °C, and 430 °C suggested that K-BLHO also remains the same three types of long-range ordering as that of β -BLHO at RT, except for introducing H^- vacancies at the apical site on the Li-anion octahedra due to charge compensation. At 270 °C, it was found that K-BLHO had already transformed to the γ -phase. As a result of EIS measurements, the phase transition temperatures were decreased by approximately 50 °C via 15% K/Ba substitution, resulting in a high conductivity at lower temperatures (Figure 2: $y = 0.3$).^[5]

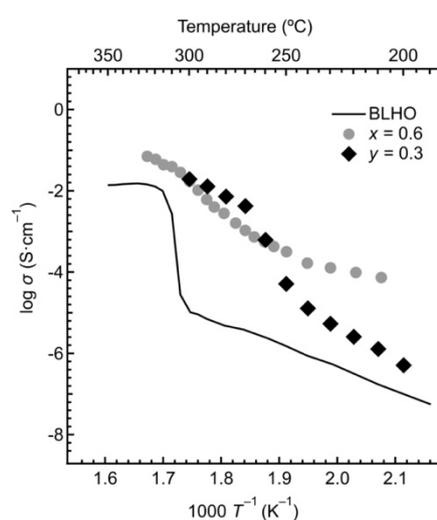


Figure 2. The Arrhenius plots of H^- conductivity of $Ba_2Li_{1-x}Na_xH_3O$ (Na-BLHO) and $K_yBa_{2-y}LiH_3O$ (K-BLHO).

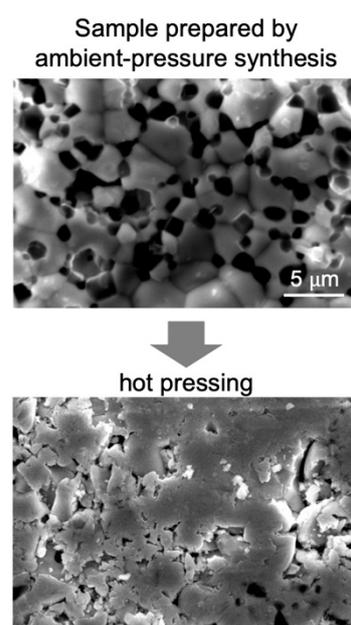


Figure 3. The SEM images of the samples before and after hot pressing.

The relative density of BLHO was successfully improved to 97% from ca. 80% by hot pressing at 450 °C after pulverization of the pellets prepared by conventional ambient-pressure synthesis. SEM observation of the surface of the pellet showed that the hot-pressed one advanced densification, whereas as prepared one had many voids (Figure 3). This sintering condition for fabricating dense pellets is significantly low compared to common oxide-based solid electrolytes, which require sintering above 1000°C. The high diffusivity of H⁻ and “softness” resulting from high polarizability might affect good sinterability.

This study reveals that the Na and K substitutions in BLHO are effective in stabilizing the superionic conduction phase and suggests that the control of morphology and density are important to improve the performance of BLHO as solid electrolytes. It is particularly interesting that the elemental substitutions of Na and K results in the different anion arrangements at room temperature. There remains room for further performance improvements, such as optimizing substituted species and their concentrations, multi-element substitution, and tuning morphology for pellets, and thus stabilizing the highly conductive phase of BLHO would be a principal guideline for developing hydride ion conductors.

References

- [1] M. C. Verbraeken, C. Cheung, E. Suard, J. T. Irvine, *Nat Mater* **2015**, 14, 95.
- [2] G. Kobayashi, Y. Hinuma, S. Matsuoka, A. Watanabe, M. Iqbal, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Kamiyama, I. Tanaka, R. Kanno, *Science* **2016**, 351, 1314.
- [3] F. Takeiri, A. Watanabe, K. Okamoto, D. Bresser, S. Lyonnard, B. Frick, A. Ali, Y. Imai, M. Nishikawa, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, R. Kanno, G. Kobayashi, *Nat Mater* **2022**, 21, 325.
- [4] K. Okamoto, F. Takeiri, Y. Imai, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, G. Kobayashi, *Adv Sci* **2022**, 10, 2203541.
- [5] K. Okamoto, F. Takeiri, Y. Imai, M. Yonemura, T. Saito, K. Ikeda, T. Otomo, T. Kamiyama, G. Kobayashi, *J Mater Chem A* **2022**, 10, 23023.

博士論文審査結果

Name in Full
氏 名 岡本 啓Title
論文題目 Effects of Compositions and Sintering Process on Phase Transition Behavior and Hydride Ion Conducting Property in K_2NiF_4 -type Ba-Li Oxyhydride

固体中の水素の拡散は、燃料電池、センサー、電池などの電気化学デバイスにおいて極めて重要である。近年、水素のアニオンであるヒドリド (H^-) のイオン導電することが実証され、 H^- 導電現象に基づく電池反応の可能性が示されたことにより、 H^- が水素の新しい電荷担体と認識されるようになった。 H^- の低い電荷密度は、固体中での高速拡散に有利であり、強い還元力 (-2.23 V vs. SHE) はエネルギー・物質変換における高活性と電池の高エネルギー密度化に有効である。出願者は、 300 °C での構造相転移に伴って 10^{-2} S·cm $^{-1}$ 以上の高い導電率がほぼ温度依存性なく得られる“ H^- 超イオン導電体” $Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9}$ (以下、BLHO) に着目し、元素置換が BLHO の相転移挙動とイオン導電率に与える影響を詳細に調べた。また、BLHO の焼結過程を調べ、緻密化の観点から固体電解質としての材料性能を検証した。

博士論文は、第一章に固体イオニクスの概論と H^- 導電体の研究背景、本研究の目的について記載されている。特に、出願者が研究対象とする BLHO の超イオン導電相への相転移挙動の詳細が述べられている。第二章では実験操作の詳細と測定や解析の原理について述べられている。

第三章は BLHO の Li の一部を Na で置換した固溶体 $Ba_2(Li_{1-x}Na_x)H_3O$ (Na-BLHO) に関する研究成果が記載されている。出願者は $0 \leq x \leq 0.6$ の組成範囲で Na-BLHO の合成に成功し、X 線・中性子線回折による結晶構造解析から Na が Li と同一サイトに共存していることを明らかにしている。また、温度可変の放射光 X 線回折により、室温で安定な β 相 (空間群 $Pnm2_1$; H^- 空孔、Ba 空孔、 H^-/O^{2-} が長距離秩序を成す超格子) から超イオン導電性を示す γ 相 (空間群 $Pnma$; H^-/O^{2-} 規則化のみ残存した超格子)、 δ 相 (空間群 $I4/mmm$; 全ての長距離秩序が解消) に逐次的に転移する温度が Na 量の増加によってどちらも低温化することを捉えている。この相転移温度の低下に伴い、導電率が不連続かつ急激に上昇する温度も低温化することが交流インピーダンス測定から観測されている。さらに、出願者は β 相の中性子回折データをリートベルト解析することで各組成の結晶構造を詳細に調べ、 $x \geq 0.4$ では、 β 相における H^- 空孔と Ba 空孔の秩序度が低下し、超イオン導電相である γ 相の秩序構造に近づいていることを明らかにしている。この Na 固溶量の増加による秩序度の低下は、 β 相の導電率の向上として反映され、 $x \geq 0.4$ の組成では、BLHO の 100 倍以上高い導電率が観測されている。

第四章は、Ba の一部を K に置換した固溶体 $(Ba_{2-x}K_x)LiH_{3-x}O$ (K-BLHO) の合成と結晶構造、相転移挙動、イオン導電率の温度依存性について記載されている。K-BLHO の固溶範囲は

$0 \leq x \leq 0.3$ であり、K 固溶による電荷補償として LiX_6 ($X = \text{H}, \text{O}$) 八面体頂点にアニオン空孔が導入されることが中性子回折による結晶構造解析から確認されている。また、第三章の Na-BLHO で生じた β 相における秩序度の低下は K-BLHO では認められなかったが、Na-BLHO と同様に γ 相と δ 相への転移温度が K 固溶量の増加に伴って低温化していることが明らかにされている。博士論文では、この相転移挙動の変化が、 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の高い導電率が得られる温度範囲が $250 \text{ }^\circ\text{C}$ まで拡張されるという良好な電解質性能をもたらしたと結論づけている。

第五章では、BLHO の焼結について記載されている。出願者は、燃料電池や電解セルにおける気相/固相反応への応用を想定し、H⁻導電体の高密度化を達成すべき重要課題と位置づけ、一軸加熱プレスによる BLHO の焼結を検討した。一般的に、酸化物系セラミックスの焼結は $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の超高温で実施されるが、BLHO は $400 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ の中温域で焼結が可能であることが明らかとなり、出願者は BLHO 焼結体の相対密度を 97% まで向上させることに成功している。

第六章は、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、H⁻超イオン導電体 BLHO への元素置換が高い導電率を示す γ 相と δ 相の低温安定化に効果的であることが確認されたことで、組成や置換種の最適化といった今後の H⁻導電体の研究における物質開発指針を示すことができたとの主張がなされている。また、過去に報告された Ag^+ 導電体や O^{2-} 導電体との比較に基づき、BLHO の相転移挙動の特殊性と Na と K それぞれのドーパ源としての役割が考察されている。これら BLHO に関する成果は、H⁻導電体の性能向上の観点で非常に優れているだけでなく、H⁻の集団運動や複雑な相転移挙動の解明といった新たな基礎研究の題材を提供しており、固体イオニクスの研究に大きな波及効果をもたらすものであると高く評価できる。

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。