

氏 名 内村 祐

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 2386 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 Study on Materials Processing for Barium Titanium
Oxyhydride with Hydride Ion and Electron Mixed
Conductivity

論文審査委員 主 査 平本 昌宏
機能分子科学専攻 教授
横山 利彦
構造分子科学専攻 教授
倉持 光
構造分子科学専攻 准教授
瀬川 泰知
構造分子科学専攻 准教授
森 大輔
三重大学 大学院工学研究科 准教授
池田 一貴
高エネルギー加速器科学研究科
物質構造科学専攻 准教授
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 内村 祐

論文題目 Study on Materials Processing for Barium Titanium Oxyhydride with Hydride Ion and Electron Mixed Conductivity

A perovskite-type oxyhydride $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ is a unique compound exhibiting hydride ion and electron (H^-/e^-) mixed conductivity[1], anion exchangeability[2], and catalytic activity for NH_3 synthesis[3] and CO_2 methanation[4]. These conducting and catalytic natures should be promising for the use of hydrogen-permeable electrodes in electrochemical devices for chemical/energy conversion. However, the conventional synthesis method of ion exchanging using CaH_2 as a reducing agent[1] is easily affected by kinetic factors related to ion diffusion, such as the particle size of precursor oxide, making it difficult to control the H^- content x that is the critical matter for the above-mentioned chemical functions. Moreover, it also requires multi-step processes such as long sintering and washing of byproducts. Such a complexity of the synthesis method might result in poor reproducibility of functional performances and be unsuitable for future applications. The performance of $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ as an electrode material has not been verified. In this thesis, processing routes in the manner of powder and thin film of $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ were explored, and examined properties as hydrogen-permeable electrodes.

Firstly, $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ powder was directly synthesized by the mechanochemical method and functioned as the electrode for hydride ion conductors[5]. Starting materials of BaH_2 , BaO , TiO_2 , and TiH_2 were mixed with the nominal composition of $0 < x \leq 2$. The mixtures were dry-milled for 90 minutes in a ZrO_2 container with ZrO_2 balls filled with Ar gas at room temperature. The obtained powder was characterized by X-ray diffraction, neutron diffraction, thermal desorption spectroscopy, and thermogravimetry measurement, indicating that the target compound of $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ was successfully synthesized at $0 < x \leq 1$ (Figure 1). This compositional range is wider than that ($0 \leq x \leq 0.6$) of the conventional method using CaH_2 reduction, confirming the suitability of the mechanochemical method. The evaluation of electric conductivity at $x = 1$ showed that electronic conductivity was dominant under 100°C , whereas hydride ionic conductivity was dominant over 100°C . From the evaluation of both electric conductivity and thermogravimetry measurement, the desorption of hydride ion of the $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($x > 0.75$) was composed of two steps ($\sim 100^\circ\text{C}$ and $\sim 400^\circ\text{C}$), although there is an only one-step ($\sim 400^\circ\text{C}$) desorption in $x < 0.60$. This result indicated that the materials which were mechanochemically synthesized through dry milling without heating showed different properties from the synthesis method with heating. Electrochemical cell composed of hydride ion conductor $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ powder sandwiched by $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($x = 0.5$) powder was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy under H_2 atmosphere. This electrochemical experience indicated that $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ acted as a hydrogen-reversible electrode (Figure 2).

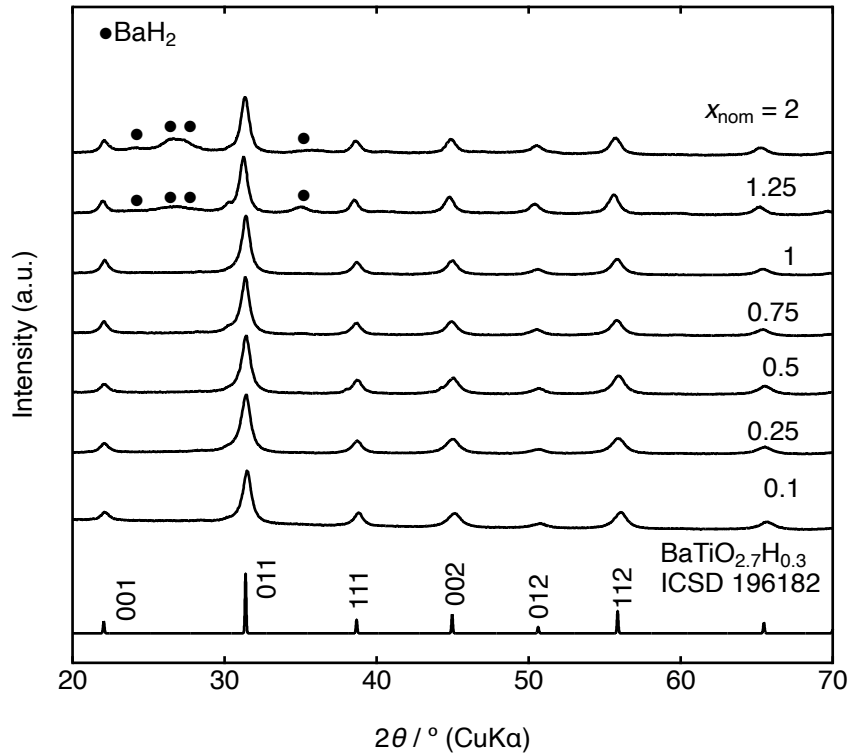


Figure 1 (a) Laboratory XRD patterns of $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ ($x_{\text{nom}} = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 2$). Black circles in $x_{\text{nom}} = 1.25, 2$ indicate peaks derived from BaH_2 .

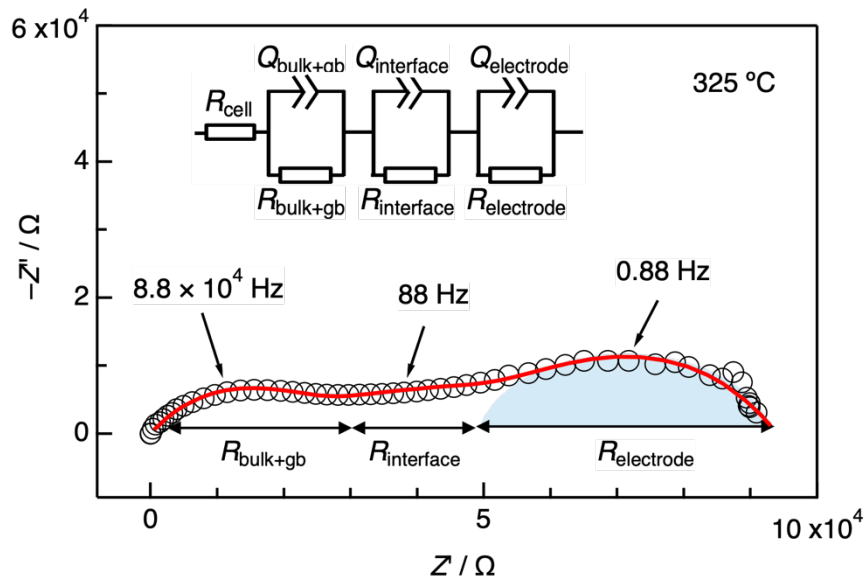


Figure 2 Impedance spectrum of a three-layered symmetric cell composed of $\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}|\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2|\text{BaTiO}_{2.5}\text{H}_{0.5}$ at $325\text{ }^\circ\text{C}$. The Equivalent circuit used for fitting the spectrum is shown. R and Q represent resistance and constant phase element (CPE). The red solid line is the fitting result.

Secondly, $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_y$ thin film was fabricated by a radio frequency magnetron sputtering method. In electrochemical devices, the reduction of total resistance is expected to more efficient electrochemical reaction. In the aforementioned study of $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ powder, the

electrode/electrolyte interface resistance accounted for over half of the total resistance, suggesting that there is not enough powder-to-powder contact. Thin film electrodes are expected to reduce the total resistance and the interface resistance by improving the contact with the solid electrolyte. In this study, direct sputtering with the target composed of BaTiO₃ and TiH₂ powders was performed. Obtained black thin film, which may be derived from Ti reduction, was fabricated by sputtering on Si (100) substrate under H₂ and Ar atmosphere. The patterns of (110)-oriented cubic-perovskite phase were detected by X-ray diffraction (Figure 3). As a result of Rutherford backscattering and hydrogen forward scattering spectrometry, the composition of the thin film was determined to be Ba_{0.39}TiO_{1.93}H_{0.04}. This result suggests that it was possible to directly fabricate Ba-Ti oxyhydride thin film by the target made from oxide and hydride. A symmetric cell composed of the thin film electrode and hydride ion conductor Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9} powder was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy to evaluate hydrogen permeability under H₂ gas. In the case of BaTiO_{3-x}H_x powder, the resistance derived from the conductor was not evaluated accurately due to its high resistivity of BaTiO_{3-x}H_x powder. In contrast, the thin film electrode enabled us to evaluate the conductivity of hydride ion conductor Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9}, which means the thin film electrode functioned as a hydrogen reversible electrode. These results confirm the superiority of the thin film electrode layer of BaTiO_{3-x}H_y.

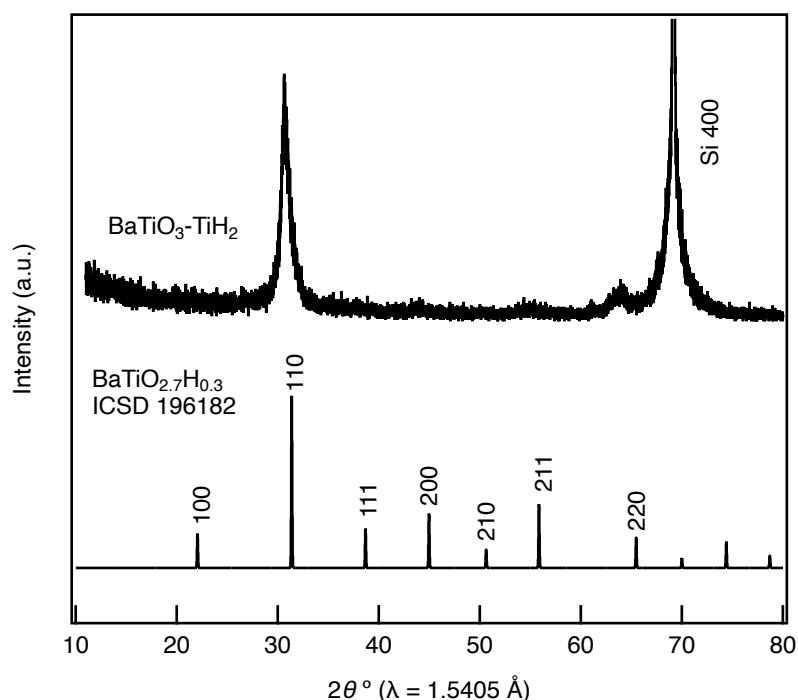


Figure 3 Laboratory XRD patterns of obtained BaTiO_{3-x}H_y thin film. The bottom XRD pattern indicates BaTiO_{2.7}H_{0.3} powder data obtained from the previous data (ICSD No.196182).

In this thesis, perovskite-type oxyhydride BaTiO_{3-x}H_x was synthesized by the mechanochemical method and demonstrated its performance as a hydrogen-permeable electrode for the first time. Furthermore, the successful directly thinning of BaTiO_{3-x}H_x and the fabrication of a symmetric cell composed of BaTiO_{3-x}H_x and Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9} would be an elemental technology toward the development of electrochemical devices using H⁻ conductivity.

Reference

- [1] Y. Kobayashi et al, *Nat. Mater.*, **11**, 507 (2012).
- [2] N. Masuda, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 15315 (2015).
- [3] Y. Tang et al., *Adv. Energy Mater.* **8**, 1801772 (2018).
- [4] Y. Tang et al., *Adv. Energy Mater.* **8**, 1800800 (2018).
- [5] T. Uchimura et al., *J. Mater. Chem. A* **9**, 20371 (2021)

博士論文審査結果

Name in Full
氏名 内村 祐

論文題目 Study on Materials Processing for Barium Titanium Oxyhydride with Hydride Ion and Electron Mixed Conductivity

ヒドリド (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。 H^- 導電現象が実証されて以降、固体電解質となる H^- 導電体の物質開発が急速に進展し、中温域 (200 ~ 400 °C) と室温付近でそれぞれ $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ 以上の実用レベルの導電率が達成されるに至った。一方、電子と H^- の両方がキャリアとなる $H^- \cdot e^-$ 混合導電体の研究はほぼ未開拓であった。出願者は、 H^- 導電性電極材料の研究を妨げる主要因がその合成方法の複雑さにあると考え、電極の候補材料であるペロブスカイト型の遷移金属酸水素化物 $BaTiO_{3-x}H_x$ (BTOH)の合成プロセス開発と電極特性の機能検証に取り組んだ。

博士論文は、第一章の序論、第二章の実験項に引き続き、第三章では BTOH のメカノケミカル合成と H^- 導電性電極材料としての機能について述べられている。BTOH は、 $H^- \cdot e^-$ 混合導電性だけでなく、アンモニア合成や二酸化炭素還元触媒としての機能も報告されており、電解などの電気化学的物質変換反応に触媒電極材料としての応用が期待できる。しかし、合成に長期間のイオン交換反応 (600 °C、一週間) と、副生成物の洗浄除去などの複雑な多段階プロセスを要するため、合成の再現性に問題を抱えていた。これが主要因となり、 H^- 導電性の電極材料としての機能は未検証であった。出願者は、原料の粉碎・混合に伴う機械的応力を作用させるメカノケミカル法を採用し、BTOH が僅か 30 分で直接合成できることを初めて示した。X 線・中性子線回折による結晶構造解析と昇温脱離ガス分析によって試料の構造と組成を調べ、従来のイオン交換法で得られた BTOH と同様の H^- と O^{2-} が不規則配列した立方晶ペロブスカイトが形成されていることを明らかにした。特筆すべきは、メカノケミカル法を適用したことで H^- 量 x の固溶限界が $x = 0.6$ から $x = 1.0$ まで拡大したことである。酸素気流下での熱重量分析によって、高水素濃度の組成 ($x > 0.75$) でのみ二段階の水素脱離過程が確認されたことから、博士論文では非加熱合成プロセスであるメカノケミカル法の特徴が高水素濃度組成の合成に活かされたものと結論づけている。得られた BTOH ($x = 0.5$) の電極特性は、 H^- 導電体 $LaSrLiH_2O_2$ を固体電解質とした対称セル BTOH| $LaSrLiH_2O_2$ |BTOH を用いた水素気流下での交流インピーダンス測定によって評価されている。バルク+粒界と電極/電解質界面の抵抗成分に加えて第三の抵抗成分が低周波数側に検出され、キャパシタンスの値と種々の測定条件から、これが BTOH への水素の可逆的な脱挿入反応 ($H_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2H^-$) に起因する電荷移動抵抗であると結論づけられている。この結果は、 H^- 導電性の電極特性を世界に先駆けて観測した成果であり、高く評価できる。

また、出願者は、BTOH を電極として用いた対称セルのバルクと粒界の混合抵抗から算出したイオン導電率が金属電極を用いて測定した既報の $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の導電率 ($10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) と一致したことを確認し、BTOH が $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ の導電率を評価するのに十分な導電性を有していることを明らかにした。一方、高い導電性 ($10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) を有する $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ を固体電解質として用いた場合、バルクの導電率が既報より 1 桁低い値となり、電気化学デバイスへの電極応用を想定すると BTOH の導電性が不十分であることも示唆している。水素量を増やした BTOH ($x = 1$)においても、電極抵抗の有意な低減は認められず、電極の薄膜化などの形態制御の必要性が本論文中で提案されている。

第四章では、BTOH 薄膜の直接成膜について述べられている。出願者は、安定な水素源として TiH_2 を採用し、 BaTiO_3 と TiH_2 を 1:1 で混合した圧粉体からなるスパッタターゲット（仕込組成: $\text{Ba}_{0.5}\text{TiO}_{1.5}\text{H}$ ）を作成し、マグネトロンスパッタによって BTOH 薄膜の成膜を検討した。X 線回折測定から(110)配向したペロブスカイト相の結晶成長を確認し、ラザフォード後方散乱および水素前方散乱測定から薄膜の組成が $\text{Ba}_{0.38}\text{TiO}_{1.87}\text{H}_{0.05}$ であると結論づけている。これは、BTOH に限らず、遷移金属酸水素化合物を直接成膜した初めての成果である。また、本論文では、BTOH 薄膜を上述した $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ に成膜した対称セル $\text{BTOH}|\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}|\text{BTOH}$ を用い、交流インピーダンス測定から電極の薄膜化に伴うバルク抵抗の低減を確認したことにより、BTOH の薄膜化の有意性を示している。

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、遷移金属酸水素化合物 BTOH の合成プロセスの開発に取り組み、電極応用のボトルネック課題であった直接合成と組成制御を達成できたことが述べられている。非加熱合成プロセスであるメカノケミカル法が高濃度水素組成の電極材料の開発に適しており、今後の電極材料開発の進展に資する研究成果であると主張されている。また、BTOH の水素可逆(透過)電極としての機能実証と、BTOH の薄膜化の成功は、 H^- 導電現象の電気化学反応への応用を検討する起点になる成果であり、電極/電解質界面の研究やデバイス表面での触媒反応といった新たな研究展開が期待できるとの将来展望が示されている。これらの出願者の研究成果に基づく総括は、同意できるものであり、学術的意義が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。