

「電気化学的インターカレーション反応を利用した熱スイッチングデバイスの創出」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：岡本 範彦

1. 研究のねらい

工場や自動車などから排出される莫大な廃熱の回収や、住空間の断熱・蓄熱制御を行うことにより低炭素社会を実現するためには、拡散性が強いために従来制御が困難であった熱流を制御可能にする革新的技術が必要である。そこで本研究では、電気化学的インターカレーション(挿入・脱離)反応を用いた熱スイッチングデバイスの創出を目的とする。熱スイッチング特性を機能させるには、熱伝導率を劇的に変化させる必要があるが、そのための手段として、大きな空隙を有する骨格構造(=ホスト)中に異種原子(=ゲスト)が内包された包接化合物に着目した。スクッテルダイトやクラスレート等に代表される包接化合物では、弱結合したゲスト原子のラトリング振動により極めて低い格子熱伝導率を示すと考えられている。この包接化合物からゲスト原子(イオン)を取り除くと、フォノン散乱源がなくなりホスト材料の熱伝導率が飛躍的に上昇するため、熱通過(ON)時と熱遮断(OFF)時の熱伝導率の比が大きい優れた熱スイッチング特性を発現させられるだろう。そこで、リチウムイオンバッテリーの正極・負極材料で見られるように、ホスト構造を保ったまま充放電によりゲスト原子を脱離・挿入させるインターカレーション反応を利用するという着想を得た。本研究では、電気化学的にゲスト原子を可逆的に脱離・挿入させ、機械的駆動部無しに熱を流したりほぼ遮断したりする新規な熱スイッチングデバイスを開発することを目指すと同時に、マクロスコピックな音速やフォノンの平均自由行程から格子熱伝導率を導く従来型解釈から脱却し、局在振動モードを含む様々なモードのフォノンエネルギーや群速度のスペクトル情報を用いて格子熱伝導を理解し制御するフォノン・エンジニアリングの構築を目指す。具体的には、電気化学的にゲスト原子の脱離・挿入を試みる包接化合物材料として、1次元トンネル状骨格構造を有する η 型 Fe-Al 系化合物を取り上げ、ゲスト原子の電気化学的インターカレーション反応の実証と機構解明を行う。また 1次元トンネル状包接化合物の熱伝導特性をゲスト原子の局在振動モードのエネルギースペクトルの観点から理解し、インターカレーション反応前後の熱伝導特性の制御法を確立することを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

一般に包接化合物は低い格子熱伝導率を示すことが知られているが、その起源については諸説ある。一つはゲスト原子の結合ポテンシャルの非調和性に起因して、熱伝導フォノンが高頻度で散乱されフォノン自由行程が減少するという説であり、一方でゲスト原子が形成する低エネルギー準位の局在振動モードが音響フォノンモードを分断することにより、平均フォノン群速度が減少するという説もある。3次元カゴ状ケージにゲスト原子が内包されたクラ

スレート化合物等に対して、ゲスト原子の局在性が異方的な直方晶系 η 型 Fe-Al 系化合物は、これら非調和性と平均フォノン群速度の影響を分離するのに適した物質である。調和近似内で第一原理的に求めたフォノン分散関係から予測される格子熱伝導率の異方性と実験値の異方性との比較から、平均フォノン群速度の低減だけでなく、ゲスト原子の結合ポテンシャルの非調和性が低格子熱伝導率に大きく寄与していることが示唆された。さらに、原子間ポテンシャルの第一原理計算、エックス線回折による原子変位パラメータ解析および内部摩擦測定により、トンネル(c 軸)方向の非調和性が強いことが示唆された。

η 型 Fe-Al 系化合物の電気化学インターカレーション反応を行い、貴電位側に掃引することにより内包 Al 原子が脱離することをエックス線回折や元素分析により確認した。内包 Al 原子の脱離に伴って c 軸方向の熱拡散率は約 5 倍、熱伝導率は約 6 倍増大した。調和近似下でフォノン群速度から予測した熱伝導率変化率(3.8 倍)よりも大きな熱伝導率変化を示したのは、前項のとおりゲスト原子の非調和性が格子熱伝導率の低下に寄与していることを示している。一方で卑電位側に掃引しても Al 原子の挿入は観察されず、熱スイッチ特性の可逆性を実証するに至っていない。

(2) 詳細

研究テーマ A 「一次元トンネル状包接化合物の熱伝導率異方性と非調和性の解明」

3 次元のカゴ状骨格構造を有するスクッテルダイトやクラスレート化合物では、各ゲスト原子がカゴ状空隙に孤立して存在しているため拡散できずインターカレーション反応が困難であるが、1 次元トンネル状骨格構造を有する物質ではトンネル状構造に沿ったゲスト原子の拡散パスが確保されており、インターカレーション反応が比較的容易と予想される。1 次元トンネル状骨格構造を有する η 型 Fe-Al 系化合物のゲスト原子の空孔拡散に必要な活性化エンタルピーを Nudged Elastic Band 法により求めたところ、250 meV 程度とリチウムイオン電池正極材料中の Li イオン拡散のそれと同程度の低い値であり、インターカレーション反応が行えるとの十分な確証を得た。次項においてインターカレーション反応に伴う熱伝導物性の変化を調査する前に、まず pristine 状態の η 型 Fe-Al 系化合物単結晶の熱伝導率異方性を調査し、包接化合物における低熱伝導率の起源を解明することを目的とした。第一原理フォノン分散関係から、1-2 THz の間にゲスト原子が寄与するフォノン分枝が、 a 軸および b 軸方向にはほぼ無分散で局在化しているのに対して、 c 軸方向には分散し非局在化していることがわかった。このフォノン分散関係を用い Klemens-Callaway 近似下において見積もった 50°C における格子熱伝導率を求めたところ、ゲスト原子フォノンモードの局在・非局在性つまり群速度の大小に依存して、 a 軸 $<$ b 軸 $<$ c 軸の順位大きいことがわかった。一方、フラッシュ法により測定した熱拡散率および比熱と密度を用いて見積もった全熱伝導率から、ヴィーデマンフランツ則($L = 2.44 \times 10^{-8}$ W/S/K²)により見積もったキャリア熱伝導率を差し引いて格子熱伝導率を求めたところ、 a 軸 $<$ c 軸 $<$ b 軸の順となった。この実験値は、計算値の結晶方位依存性と比較して c 軸方向の格子熱伝導率が極端に小さいことがわかった。これは、調和近似モデル中に含まれない結晶非調和項の効果が c 軸方向に強く出ているためだと考えられる。そこで、まず結晶ポテンシャルの 3 次項係数に相当するモードグリユナイゼン

パラメータを密度汎関数理論に基づく第一原理計算により求めた。TA1 モード(横波)は波数によっては2-4程度の比較的高い値を示したが、波数ベクトル方向に平均した値は、いずれの音響モード(TA1, TA2, LA(縦波))でもほぼ等方的であった。つまり、4次以上の非調和性が格子熱伝導率の低減に寄与していると示唆される。次に、ゲスト原子サイト近傍の結晶ポテンシャルを計算したところ、トンネル方向(*c* 軸)のポテンシャル曲線が非常に浅いことがわかった。ポテンシャル曲線に4次曲線フィットを行ったところ、調和(2次)項係数に対する4次項係数の大きさが*b* 軸方向と比較して*c* 軸方向が2倍以上大きいことから、4次項の非調和性が*c* 軸方向の低い格子熱伝導率に大きく影響していることが示唆される。単結晶エックス線回折によってもゲスト Al サイトの原子変位パラメータが*c* 軸方向に異常に大きいことを見出しており、計算結果と符号することを確認している。

研究テーマ B 「一次元トンネル状包接化合物のゲスト脱離・挿入反応の実証と熱伝導特性評価」

トンネル方向(*c* 軸)の非調和性により低い格子熱伝導率を示すことが明らかとなった η 型 Fe-Al 系化合物について、本項では、電気化学インターカレーション反応に伴う熱スイッチング特性を実証することを目的とした。まず先に、調和近似下において、ゲスト原子脱離に伴う熱伝導率変化率を予測した。その結果、3つの主軸方向のうち*c* 軸方向が3.8倍ともっとも大きな熱スイッチング特性を示すと期待された。そこで、厚さ約200 μm の*c* 面単結晶スライスを作製し、 $\text{AlCl}_3/\text{EMICI}$ 内で Al リポンを対極および参照電極としてポテンショスタットを用いてサイクリックボルタムメトリー試験を行った。Al 脱離に伴うと思われる酸化電流と、Al 挿入に伴うと思われる還元電流が観察された。その酸化還元電位は0.33V vs Al^{3+}/Al であり、予備的に第一原理計算により得られた値0.5 V vs Al^{3+}/Al と良い一致を示した。酸化電流のピーク付近の0.4 V で保持した後、スライス断面観察を行ったところ、スライス表面から30 μm 程度までは Al 濃度が低下し、単結晶スライス表面から Al が脱離していることが確認された。多結晶スライスを用いて同様の電気化学実験を行った後にエックス線回折を行うと、110 反射と020, 111 反射の強度が Al 脱離実験後、200 反射と比較して相対的に強くなっていることから、ゲストサイトの Al が脱離していると推測される。ゲスト Al が脱離した部分と未脱離の部分をまとめて見積もった熱拡散率(単層モデル)は、脱離前に比べて約20%程度増加した。この熱拡散率値を元に直列モデル下において見積もった脱離部の熱伝導率は28 W/m/K であり、脱離前の熱伝導率(4.8 W/m/K)の約5倍であった。脱離部と未脱離部が異なる熱拡散率を有すると仮定した多層モデル解析によっても、Al 脱離に伴って熱拡散率が5倍以上増大することが明らかとなった。調和近似下でフォノン群速度から予測した熱伝導率変化率(3.8倍)よりも大きな熱伝導率変化を示したのは、前項のとおりゲスト原子の非調和性が格子熱伝導率の低下に寄与していることを示している。しかし、卑電位側に掃引しても Al 原子の挿入は観察されず、熱スイッチ特性の可逆性を実証するには至っていない。

3. 今後の展開

さきがけの研究期間で、ゲスト原子脱離に伴う熱伝導率の上昇を解明し、熱スイッチング機能を実証できた。今後、熱スイッチングデバイスとして必要なゲスト脱離・挿入の可逆性およびそれに伴う熱伝導率の増減を実証した上で、優れた熱スイッチング特性や脱離・挿入速度を示す包接化合物とゲスト種の組み合わせの最適解を選び出す必要がある。本研究においてはゲスト原子の脱離・挿入反応には電解液を使用した。デバイス作製上電解液を固体電解質に替える必要がある。たとえば、Na系遷移金属層状酸化物は2次元空隙を有するため電気化学インターカレーションが容易である可能性が高く、またNaイオン伝導が可能な固体電解質を利用することで、より汎用的な熱スイッチングデバイスを作製できると考えている。

4. 自己評価

マクロスコピックな物性である音速・比熱、それらから導出される平均フォノン自由行程の観点から脱却し、フォノン分散関係のみでは熱伝導率異方性を説明できないことからゲスト原子の非調和性(の異方性)が格子熱伝導率を支配していることを明らかにできたことは評価でき、当初の目標の一部を達成できたと考えている。このような結晶構造に内因する非調和性の観点から格子熱伝導率を理解する考え方は、包接化合物のみならず低熱伝導率材料全般に拡張させられる可能性がある。論文としての公表に至っていないため、早急に進めたい。また、ゲスト脱離に伴う熱伝導率上昇を明らかにし、熱スイッチング機能を実証できたものの、熱スイッチングデバイスとして必要なゲスト脱離および挿入の可逆性の実証に至らなかった。ホスト-ゲスト相互作用力のより小さな系を見出すことにより、可逆的な熱スイッチングデバイスの創製に発展できると考えられる。研究進捗状況に応じて適宜測定・解析装置を導入することで、実験および解析を効率的に遂行することができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1件

1. **Norihiko L. Okamoto**, Masaya Higashi, and Haruyuki Inui, Crystal Structure of η -Fe₃Al_{7+x} Determined by Single-Crystal Synchrotron X-ray Diffraction Combined with Scanning Transmission Electron Microscopy, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2019, Vol. 20, No. 1, 543-556.

トンネル状骨格構造を有する η -Fe-Al 金属化合物の低温規則相の中で最も Fe リッチな組成の η -Fe₃Al_{7+x} の結晶構造を決定した。放射光 X 線回折と走査透過電子顕微鏡法を相補的に用いて解析した結果、トンネル状骨格構造内の Al 原子が規則配列し、ナノ双晶ドメインが交互積層した結晶構造であることを明らかにした。また僅かな Al 濃度変化と双晶ドメイン厚さの変化を対応させられることを示した。

(2)特許出願

該当無し

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(学会発表)

η -Fe₂Al₅相単結晶熱電特性の結晶方位依存性, 藤原 浩輔, 岡本 範彦, 市坪 哲,
日本金属学会第 165 回大会, 2019 年 9 月 13 日

(受賞)

日本金属学会第 9 回までりあ論文賞, 岡本範彦, 乾晴行, 2019 年 9 月 11 日
日本金属学会第 11 回までりあ論文賞, 李弘毅, 下川航平, 岡本範彦, 市坪哲, 2021 年
9 月 14 日