

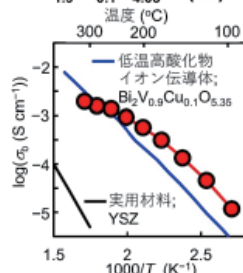


世界最高の酸化物イオン伝導度を示す 新酸塩化物の発見と拡散メカニズムの解明

酸化物イオン伝導体は、酸化物イオン (O^{2-}) が伝導する材料であり、固体酸化物形燃料電池 (SOFCs) 等へ応用が可能である。現在、SOFCs の固体電解質にはイットリア安定化ジルコニア (YSZ) が用いられているが、作動温度が高い (700 ~ 1,000 °C) 問題を抱えている。そのため、低温 (100 ~ 300 °C) で高い伝導度を示す O^{2-} 伝導体が求められている。東京工業大学の矢口寛大学院生 (研究当時)、八島正知教授らの研究グループは、200 °C 以下の低温域で従来の材料を超える O^{2-} 伝導度を示す新材料 $LaBi_{1.9}Te_{0.1}O_{4.05}Cl$ を発見した (図の赤丸のバルク伝導度 σ_b)。 $LaBi_{1.9}Te_{0.1}O_{4.05}Cl$ は $10^{-25} \sim 0.2$ 気圧の広い酸素分圧範囲で分解せず、SOFCs

の効率を下げる電子伝導を無視できる。そのため、幅広い酸素分圧範囲で O^{2-} 伝導が支配的で化学的・電気的安定性に優れた O^{2-} 伝導体であることも見出した。また、 $LaBi_{1.9}Te_{0.1}O_{4.05}Cl$ が高い O^{2-} 伝導度を示す要因を解明するため、最大エントロピー法を用いた中性子散乱長密度

本研究で発見した 新規酸化物イオン伝導体; $LaBi_{1.9}Te_{0.1}O_{4.05}Cl$ (●)



で研究グループは、従来の常識とは逆の発想で、軽元素の水素を添加することで $SrTiO_3$ の熱伝導率を半分以下に低減できることを発見した。 $SrTiO_3$ の酸素の一部を水素で置き換えたことにより、結合力の強い Ti - O と弱い Ti - H 結合が混在した結果、結合力がランダムな分布があることによって強いフォノン散乱が生じて熱伝導率が半分以下に低減されることが分かった。また、水素を添加した $SrTiO_3$ 多結晶体では、結晶粒界で電子伝導が阻害されず、粒界の無い La 添加 $SrTiO_3$ 単結晶に匹敵する高い電子移動度を示すことも明らかにした。今後、水素置換により低熱伝導率化させる方法を様々な酸化物に展開することで、希少元素を使わずに優れた環境調和型熱電材料の開拓が可能になると考えられる。従来の重元素材

分布の解析と第一原理分子動力学シミュレーションなどから O^{2-} の拡散についての研究を行った。高い O^{2-} 伝導度の要因は格子間席の O^{2-} が格子席の O^{2-} を押し出しながら拡散する準格子間機構により酸化物イオンが 2 次元的に拡散するためであることを明らかにした。本研究では、世界最高の酸化物イオン伝導度と高い化学的・電気的安定性を併せ持つ新しい酸塩化物 $LaBi_{1.9}Te_{0.1}O_{4.05}Cl$ を創製し、そのメカニズムも解明した。本研究成果は、国際学術誌 *Advanced Functional Materials*, Vol.33, 2214082 (2023) に掲載された。

東京工業大学 教授 八島正知
連絡先 〒 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-
W4-17. E-mail: yashima@cms.titech.ac.jp
HP: <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~yashima/>
理化学研究所 基礎科学特別研究員 矢口寛
連絡先 〒 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1 物質
科学研究棟 N505. E-mail: hiroshiyaguchi@riken.jp
[2023年6月1日]

熱電変換効率改善の新アプローチ: H 置換により 低い格子熱伝導率と高い電気伝導度を同時に実現

東京工業大学の片瀬貴義准教授・ホシンイ博士研究員・神谷利夫教授らの研究グループは、 $SrTiO_3$ の多結晶体に水素を添加し、高性能熱電材料に必要な低い熱伝導率と高い電気出力を両立させることで、熱電変換効率を向上させることに成功した。

廃熱を電気エネルギーとして再利用するための熱電変換材料には、希少で毒性を有することの多い重元素が使われており、より安価で環境に優しい材料の開発が求められていた。一方、 $SrTiO_3$ に代表される酸化物熱電材料は、無毒で豊富な元素で構成されるメリットがあるものの、熱伝導率が高いために変換効率が低い問題を抱えていた。

従来、軽元素を用いると熱伝導率を上げてしまふと考えられており、熱伝導率の低減には重元素を添加するのが常識であった。それに対し

料の特性を凌駕する高性能熱電材料を創出することができれば、熱電変換が汎用的なエネルギー源として普及していくことが期待される。

文献: X. He et al. "Hydride anion substitution boosts thermoelectric performance of polycrystalline $SrTiO_3$ via simultaneous realization of reduced thermal conductivity and high electronic conductivity", *Adv. Funct. Mater.* 2313144 (2023).

東京工業大学国際先駆研究機構元素戦略 MDX 研究センター 片瀬貴義、ホシンイ、神谷利夫
連絡先: 〒 226-8503 神奈川県横浜市長津田町 4259

E-mail: katase@mces.titech.ac.jp, h-xinyi@mces.titech.ac.jp, kamiya.taa@m.titech.ac.jp
URL: <https://www.msl.titech.ac.jp/~tkamiya/>

[2023年6月2日]