

研究報告書

「トンネル空間制御による革新的金属間化合物系熱電材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015年10月 ~ 2019年3月

研究者: 山田 高広

1. 研究のねらい

結晶構造内に『トンネル空間』を有し、その中に原子が内包された金属間化合物を熱電材料の新しい候補物質群と捉え、骨格構造や内包原子を含むトンネル空間を制御することで革新的な熱電材料を創製することを目指した。

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電材料を用いた排熱発電は、将来の重要なエネルギーの有効活用技術として期待され、特に、膨大な未利用熱が存在する室温から150°Cの低温度域で高い性能を示す熱電材料の開拓が求められている。熱電材料には大きな熱起電力と高い電気伝導性、低い熱伝導を併せ持つことが必要であり、現在、 Bi_2Te_3 系化合物が室温近傍で動作する唯一の実用材料とされている。

本研究では、共有結合性とイオン性を併せもつ金属間化合物(ジントル化合物)で、主に Sn によって構成される骨格構造内のトンネル空間に、アルカリ金属元素の Na が大きな乱れ(ディスオーダー)を伴って内包された結晶構造を有する化合物群に着目した。これらジントル化合物の電子構造に起因する高い熱起電力とトンネル骨格構造が担う高い電気伝導性、さらにトンネル内の Na の乱れ(ディスオーダー)による熱伝導率の著しい低減が期待された。トンネル骨格およびその構成原子や、トンネル空間に内包された原子の乱れ(ディスオーダー)が熱電特性(熱起電力、電気伝導率、熱伝導率)に及ぼす寄与を調べるとともに、それらのメカニズムを解明する。これらの知見を活用することで熱電特性の飛躍的な向上を図り、実用材料である Bi_2Te_3 系化合物の性能を凌駕する熱電材料の創製に挑んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

Na を内包した螺旋トンネル骨格構造を有する Na-Tr-Sn 系ジントル化合物 ($\text{Tr} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Zn}$) の緻密な試料(焼結体、インゴット、単結晶)を作製し、各化合物の格子の熱伝導率を含む熱電特性を評価することで、 $\text{Tr} = \text{Ga}$ の $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ が実用材料である Bi_2Te_3 系化合物の熱電特性に匹敵する高い n 型の熱電特性を示すこと、さらに、各化合物の格子の熱伝導率は、一般的なガラスの熱伝導率よりも低いことが明らかになった。低い格子の熱伝導率は熱電特性の向上に直結する物性値であるため、Na を内包した螺旋トンネル構造を有するジントル化合物は、高性能な熱電材料の新しい候補物質群であることが示された。

Na を内包するトンネル化合物の高い熱電特性や低い格子の熱伝導率の原因を、第一原理計算や X 線回折、中性子非弾性散乱、比熱、NMR などの測定と解析により明らかにすることを試みた。電子状態計算より、各トンネル化合物はフェルミ準位近傍に急峻な傾きを持った電子状態密度を有した擬ギャップもしくは狭ギャップ化合物であることが示され、トンネル構造化合物の大きなゼーベック係数や比較的高い電気伝導性を定性的に説明すること

ができた。また、各種測定結果を解析することで、すべての化合物のトンネル骨格内に位置している Na 原子が異常に大きな動的ディスオーダー(巨大熱振動=ラットリング)や静的ディスオーダー(原子配置位置の乱れ)を有していることが明らかになった。トンネル内の Na 原子のラットリングが各化合物の格子の熱伝導率の低減に大きく寄与していることが考えられた。さらに、これらトンネル構造を有する化合物の Na 原子がトンネル伸長方向へ一次元的な局所振動をしていることや、局所構造におけるトンネル内の Na 原子間距離が各化合物の格子の熱伝導率と強い正の相関があることなど、トンネル化合物特有の現象や結晶構造と物性の相関が見出された。

トンネル構造を有する新しい化合物を探索し、大気中で安定な化合物を含むアルカリ金属原子を内包する新規および既知の複数のトンネル化合物 ($\text{Na}_2\text{Pt}_3\text{Ge}$ 、 $\text{Na}_2\text{Pt}_3\cdot_{23}\text{Sn}_{0.77}$ 、 $\text{Na}_3\text{Pt}_{10}\text{Si}_5$ 、 $\text{K}_4\text{Pt}_{13}\text{Ge}_7$ 、 NaPt_3Ge_2) を合成・評価した。これらのうち、 $\text{Na}_3\text{Pt}_{10}\text{Si}_5$ は反転対称性を持たないトンネル構造を有した 2.9 K の相転移温度を有する第2種の新規超伝導体で、 NaPt_3Ge_2 は 150 K で構造相転移を示すことを見出し、熱電特性以外にも注目すべき物性を有するトンネル化合物の存在を明らかにした。

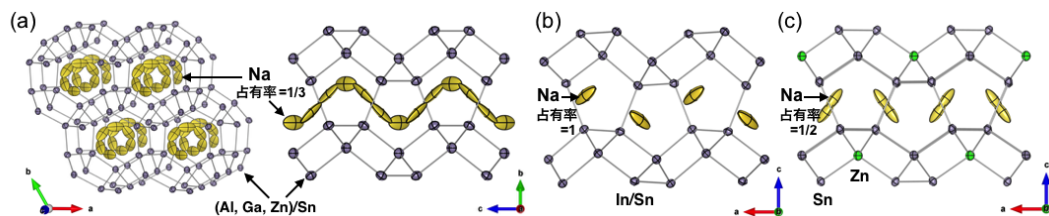


図1。本研究で対象とした Na を内包した螺旋トンネル骨格構造を有する Na-*Tr*-Sn 系ジントル化合物 (*Tr*=Al、Ga、In、Zn) の結晶構造 (a) $\text{Na}_{2+x}\text{Tr}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ (*Tr*=Al、Ga) と hP- Na_2ZnSn_5 (b) $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$ 、(c) *tP*- Na_2ZnSn_5 。各原子を表した楕円体の存在確率は 75%。トンネル空間内の Na 原子はトンネル伸長方向に著しく大きなディスオーダー(大振幅振動)を有する

(2) 詳細

研究テーマ A 「Na を内包したトンネル化合物の合成と熱電特性評価」

Na を内包した螺旋トンネル構造を有する Na-*Tr*-Sn 系ジントル化合物 (*Tr*=Al、Ga、In、Zn) の緻密な焼結体とインゴット(相対密度: 95-100%) を固相反応法と加圧焼結法、または冷却速度を制御した熔融法により作製し、それらの熱電特性を明らかにした(図1~3)。全ての化合物は n 型の特性を示し、*Tr*=Ga の $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) が高い熱電特性を示すことが明らかになった。*Tr*=Ga で最も高い熱電特性を示した試料の無次元性能指数 *ZT* は 295 K において 0.8-0.9 を示し、それらの値は 380-400 K において 1.0-1.2 に達した。これらの値は、実用材料である Bi_2Te_3 系化合物の熱電特性(*ZT*~1) に匹敵する。また、*Tr*=Ga の試料では、Na と Ga の原料組成比をわずかに Ga に富ませることで、p 型の熱電特性(*ZT*=0.18、295 K) が発現した。*Tr*=Ga の試料の特性には電気伝導率が高いほど、ゼーベック係数の絶対値が小さい相関があり、試料によってキャリアー濃度が異なることが原因であると考えられた。

Wiedemann-Franz 則より算出された各化合物の 295 K における格子の熱伝導率は $0.42\text{--}1.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ で、 $T_r = \text{Al}$ のトンネル化合物が最も低い値を示した。これらの値は SiO_2 ガラスの熱伝導率 ($1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) よりも低く、代表的な低熱伝導性の熱電材料として研究されている Sn と Ga のカゴ状骨格構造の中に Ba を内包したクラストレート化合物の格子の熱伝導率 ($0.4\text{--}1.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) とほぼ同等であった。低い格子の熱伝導率は高い熱電特性に直結する物性であるため、本課題で対象とした Na を内包した螺旋トンネル構造を有するジントル化合物は、熱電材料の新しい候補物質群として挙げる事ができる。

自己フラックス法、引き上げ炉を用いた種結晶法やブリッジマン法により、 $\text{Na}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_4$ の単結晶の育成を試みた。フラックス法では最大長さ 20 mm 幅 2.5 mm の柱状結晶を得ることができ、結晶の長手方向 (= c 軸: トンネル伸長方向) の電気伝導率やゼーベック係数を計測した。引き上げ法では種結晶の周囲に 1 cm 辺程度の結晶塊が生成し、それらの特性評価も行えたが、こうした結晶塊の生成の再現性は低かった。現在、熱電特性の異方性の有無を明らかにするために必要な大型単結晶の育成をブリッジマン法によって試みている。

研究テーマ B 「Na を内包したトンネル化合物の高い熱電特性の発現メカニズムの解明」

各トンネル構造化合物の電子状態を第一原理計算により算出し、それらがフェルミ準位近傍に $0\text{--}0.3 \text{ eV}$ の擬ギャップもしくは狭ギャップを有すること、また、フェルミ準位近傍の電子状態密度は急峻な傾きを有することが明らかになった。これらのことから、各トンネル構造化合物の大きなゼーベック係数や比較的高い電気伝導性、低温度領域で大きな熱電特性を示すことが定性的に説明された。

単結晶 X 線構造解析から求められた各温度における Na 原子の異方性の原子変位パラメータおよび比熱や中性子非弾性散乱、NMR スペクトルを解析することで、すべてのトンネル構造化合物で、螺旋トンネル骨格内に位置している Na 原子が大きな動的ディスオーダーを有しており、トンネル伸長方向にのみ局所振動(ラットリング)していることが強く示唆された。このトンネル内の Na のラットリングが各化合物の格子の熱伝導率の低減に大きく寄与していることが考えられた。さらに、トンネル構造を有するジントル化合物の結晶学的な原子配置環境を調べることで、局所構造におけるトンネル内の Na 原子間距離が各化合物の格子の熱伝導率と強い正の相関があることが見出された(図4)。

トンネルや層状の Sn ネットワーク構造を有する Na-Sn 系の2元系化合物 ($\text{Na}_7\text{Sn}_{12}$ 、

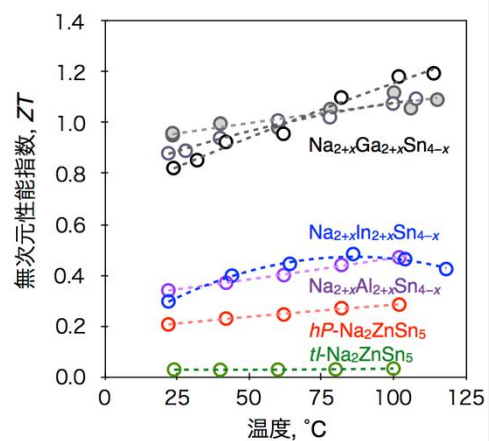


図2.各トンネル化合物の多結晶緻密焼結体の無次元性能指数(各化合物で最も高い特性を示した試料の値を示した)

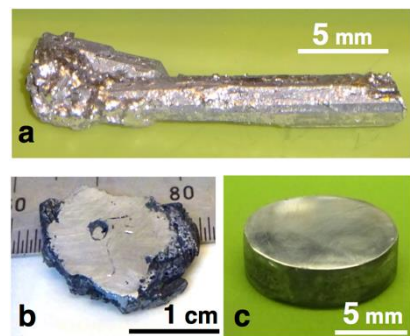


図3.本研究で合成された $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ の柱状単結晶(フラックス法)(a)、結晶塊(引き上げ法)(b)、多結晶緻密焼結体(加圧焼結法)(c)。

NaSn₂、Na₅Sn₁₃)に着目し、緻密焼結体を作製して格子の熱伝導率を見積もった。Na を内包するトンネル構造を有する Na₇Sn₁₂ (0.6 Wm⁻¹K⁻¹) や Na₅Sn₁₃ (0.7 Wm⁻¹K⁻¹) が、層状構造の NaSn₂ (1.1 Wm⁻¹K⁻¹) よりも有意に低い格子の熱伝導率を示したことから、Na を内包するトンネル構造は、著しく熱伝導率が低減する特異な結晶構造であることが実験的にも強く示唆された。

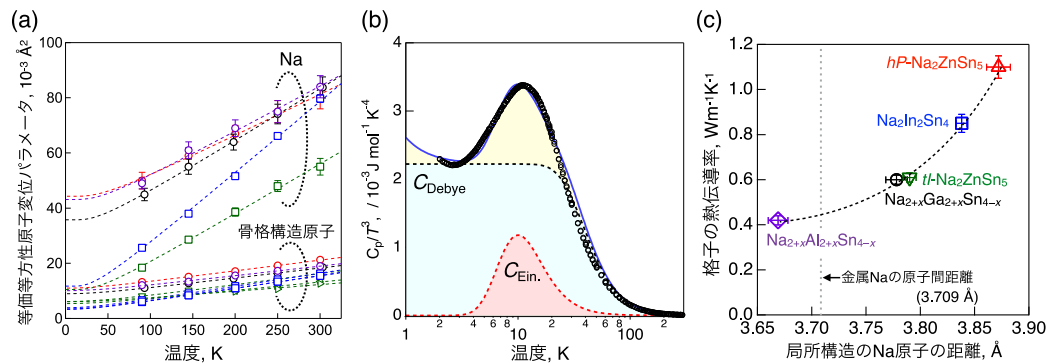


図4. トンネル化合物の Na と骨格構造原子の原子変位パラメータの温度変化(a)、Na_{2+x}Ga_{2+x}Sn_{4-x} の比熱(b)、各トンネル化合物の格子の熱伝導率と Na 原子間距離の関係(c)。すべてのトンネル化合物では骨格構造原子と比較して Na 原子が異常に大きな熱振動を有する。また、比熱は骨格構造をデ바이固体(C_{Debye})、Na をアインシュタイン振動子(C_{Einstein})としたモデルでよく説明された。各化合物の格子の熱伝導率は、トンネル空間に配置している Na 原子間距離と正の強い相関があった

研究テーマ C 「新しいトンネル化合物の探索と機能性の開拓」

取り扱いや物性測定が容易な『大気中で安定な』トンネル構造を有する新規の化合物を探索することで、トンネル構造を有した化合物群の拡充を図り、トンネル化合物の新しい機能性を模索した。その結果、アルカリ金属原子を内包するトンネル構造を有する4つの新規化合物(Na₂Pt₃Ge、Na₂Pt_{3.23}Sn_{0.77}、Na₃Pt₁₀Si₅、K₄Pt₁₃Ge₇)が見出され、K₄Pt₁₃Ge₇ 以外の化合物は大気中で比較的安定であった(図5)。これらのうち、Na₃Pt₁₀Si₅ (R32、a = 10.1485 Å、c = 10.1579(3) Å)は反転対称性を持たないトンネル構造を有し、2.9 K の相転移温度を有する第2種の超伝導体であることが明らかになった。低温単結晶 XRD 測定より、Pt-Si ネットワークで構成されるトンネル骨格内に位置する Na が比較的大きな熱振動を有していることが明らかになった。

また、既知のトンネル構造を有した化合物 NaPd₃Ge₂ の比較的大きな柱状結晶(長手方向: 約 1 mm)の合成にも成功した。トンネル伸長(a 軸)方向の電気抵抗率は、これまでの焼結体試料で報告されているように金属的な振る舞いを示したが、焼結体では観測されていないキックが約 150 K に観測された。単結晶の低温 XRD 測定を行った結果、そのキックの温度前後で、空間群が *fmm*2 から *fmm*a への構造相転移が起きていることが明らかになった。

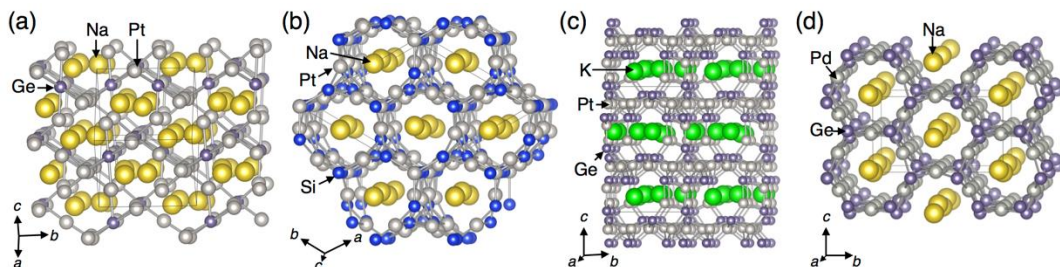


図5. トンネル構造を有する Na₂Pt₃Ge (a)、Na₃Pt₁₀Si₅ (b)、K₄Pt₁₃Ge₇ (c)、NaPd₃Ge₂ (d)の結晶構造

いずれも(Pt、Pd)-(Si、Ge)の骨格構造内のトンネル空間にアルカリ金属元素であるNaまたはKが配置している。

3. 今後の展開

本研究によって、トンネル構造にゲスト原子が内包されたジントル化合物が熱電材料の新しい候補物質群として示された。今後、より多くのトンネル化合物を対象として熱電特性の評価を行うことで、高性能の熱電材料が数多く見出されることが期待される。また、トンネル空間に内包されたNaが大振幅振動(ラットリング)し、それが強い異方性を有していることも明らかになった。このような異方的なラットリング現象は、トンネル空間だけでなく、様々な低次元(1次元または2次元様)空間に内包された原子でも起こることが予想される。そのような空間とゲスト原子を含んだジントル化合物に対象を広げ、熱電特性をはじめとした様々な物性を、それらの異方性も含めて調べることで、新しい現象や機能性の発見につながるものと考えられる。

本研究で見出された高い熱電特性を示すトンネル化合物は大気中で不安定である。今後の学術および応用に関する研究のさらなる発展には、大気中での安定性と高い熱電特性を兼ね備えたトンネル化合物を見出すことが重要となる。そのような化合物の探索や、既存のトンネル化合物へのコーティング等による大気反応性の抑制などの研究が必要である。ただし、大気中で不安定な化合物であっても、作動温度領域を廃熱発電として大きな需要がある低温領域(例えば150°C以下)に限るならば、現在のLiイオン二次電池に実装されているような封止技術等を適応させ、実用材料として使用することは十分に可能と考えられる。こうしたパッケージング技術を駆使したモジュール実装や、精緻なキャリア濃度制御による安定した高特性試料の作製を目指す研究は、共同研究や、特に企業との連携が必要である。

4. 自己評価

本研究で着目した『トンネル構造にゲスト原子が内包されたジントル化合物(トンネル化合物)』の熱電特性を明らかにし、熱電材料の新しい候補物質群として、特に熱電特性の向上に直結する『格子の熱伝導率』が極めて低い化合物であることを示せたことで、本研究の大きな目的のひとつを達成できたと考えている。また、期間内に全てを解明できたわけではないが、なぜトンネル化合物の熱伝導率が低いのか?他の化合物と比較して何がどう違うのか?といった点に踏み込み、異方的なラットリング状態の観測や、クラレート化合物との比較から格子の熱伝導率とラットリング原子間の距離に大きな相関があることを見出したことも、重要な成果である。特に後者の成果は、研究総括やアドバイザーの助言と、同領域のさきがけ研究者の研究姿勢に強く刺激されて得ることができたものである。つまり、自分の周りの環境のみで研究を完結させるのではなく、積極的に外の環境で他分野の専門家と研究を行うことで、新しい知見や研究の進展につながることも実感でき、自身も研究者として成長させていただいた。具体的には、大型中性子線施設での実験を自ら申請し、施設担当者らの助言を得ながら測定用容器の開発、測定、および解析を行ったことであり、比熱やNMR測定等も含めて、それらによって『なぜ』や『何がどう違う』に迫る研究に展開することができた。

研究開始時より予想していたことではあったが、本研究では大気中で不安定な原料や化合物を取り扱うため、緻密な試料や単結晶の作製とそれらの特性評価はすべて不活性雰囲気下で行う必要があり、実験的には多くの困難が伴った。その中において、本研究課題で導入した

特殊な加圧焼結装置と熱伝導率測定装置は、本研究の要となる試料の作製や特性値の計測に必須な装置として活用することができ、適切な研究費の執行ができたと考えている。こうした特殊な環境下での合成や評価の技術は、今後の自身の研究の大きな強みとしていきたい。

本研究で見出したトンネル化合物の大きな特徴のひとつは、結晶構造と内包原子のラットリングが大きな異方性を有することである。両者の効果が相合わさることで、特定の結晶方位の熱電特性が飛躍的に向上することが期待され、既存材料を凌駕する高性能な熱電材料の創生につながるものと考えられる。今後、これらトンネル化合物の熱電特性の異方性制御を視点に入れ、より新規性・進歩性のある熱電材料の開拓を目指す。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. T. Ikeda, <u>T. Yamada</u> , H. Yamane. Unusual Helical Disorder of Na Atoms in the Tunnel Structure of Thermoelectric Compound $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ at High Temperature. <i>Physical Chemistry C</i> , (2017) 121 , 20141–20149. |
| 2. M. Kanno, <u>T. Yamada</u> , T. Ikeda, H. Nagai, H. Yamane. Thermoelectric Properties of Na_2ZnSn_5 Dimorphs with Na Atoms Disordered in Tunnels. <i>Chemistry of Materials</i> , (2017) 29 , 859–866 |
| |
| |
| |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(2) その他の成果

(招待講演)

1. 山田高広, “トンネル骨格構造を有するジントル化合物の熱電特性”, 第3回 固体化学フォーラム研究会 (宇治市) 2018. 6.12.
2. T. Yamada, M. Kanno, H. Yamane, “Thermoelectric Zintl phases with Na atoms disordered in tunnel frameworks”, IUMRS-ICAM 2017, The 15 International Conference on Advanced Materials, Kyoto, Japan, 2017. 9.1.
3. T. Yamada, “Thermoelectric Zintl Phases with Disordered Na atoms in Tunnel Frameworks”, The 18th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD 2017), Okinawa, Japan, 2017.2.18.
4. 山田高広, 山根久典, “トンネル空隙に Na を含む金属間化合物の熱電特性”, 粉体粉末冶金協会 平成28年度秋季大会(仙台市), 2016.11.10.
5. 山田高広, 菅野雅博, 山根久典, “Na をトンネル空間に含む金属間化合物の熱電特性”, 第13回 日本熱電学会学術講演会(東京) 2016. 9. 7.

(著作物)

1. 山田高広, 山根久典, “トンネル空間に Na を含む金属間化合物の熱電特性”, セラミックデータブック 2016/17, 44 号, p63-66., 工業製品技術協会 (2016)