

令和元年6月15日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14091

研究課題名(和文)希ガス充填型熱電変換材料の開発とラットラー物性の新展開

研究課題名(英文) Development of thermoelectric conversion materials filled with noble gas and new insight into rattling effect

研究代表者

丹羽 健 (NIWA, Ken)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40509030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換材料の合成とその本質的理解を目指して、高圧実験手法を用いたリン化物半導体の合成とその評価に取り組んだ。まず、ピストンシリンダー型高圧発生装置をリン化物単結晶育成用に最適化し、Mnが少量ドーパされたスクッテルダイト型CoP₃を合成した。次に、熱電変換材料の母構造をなすリン化物の特性向上を期待して、Nbの新規リン化物の合成に取り組んだ。マルチアンビル高圧発生装置とダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置を組み合わせることで、20 GPa以上の高圧下で常圧相より高配位な新規NbP₂の合成に成功した。今後よりスケールアップすることで熱電材料への応用を試みる予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、希ガスをラットラーとして用いた熱電変換材料の開発を目指して研究に取り組んできた。高圧単結晶育成手法の最適化には成功したが、本研究期間内に希ガス充填による熱伝導特性の評価の検証までは至らなかった。しかしながら、超高圧実験技術を駆使することで今までほとんど知られていなかった、高配位ニオブリン化物(NbP₂)の合成に成功し、その物質科学を開拓するきっかけを得ることができた。リン化物は化学的にも熱的にも安定で熱電変換材料の他に触媒など幅広い用途が期待されている。本研究により、超高圧力場が過去に無い新たな機能性リン化物の創製に有効であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The high-pressure generation technique was applied to develop new thermoelectric conversion materials. First of all, we have developed and optimized the piston cylinder apparatus for the single crystal growth experiments under high pressures. After the several trials for single crystal growth experiments, we succeeded in the growth of Mn-doped CoP₃ single crystals. In addition to the single crystal growth experiments of CoP₃, we also succeeded in the synthesis of new transition metal phosphides above the pressure of 20 GPa. Newly synthesized NbP₂ is found to crystallize in MoS₂-type structure while it gradually transform into another phase after release of the pressure under ambient pressure. Although the ambient metastability of new NbP₂ is low, it would offer new insight as the functional materials including the properties of thermoelectronic conversion, superconductivity and catalysis, and further studies will be conducted.

研究分野：超高圧物質科学

キーワード：超高圧合成 希ガス 熱電変換材料 遷移金属リン化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーを電気エネルギーとして取り出すことができる熱電変換材料には、熱起電力が高い Bi-Te 系や Pb-Te 系のような半導体や金属のほかに、ラットリング効果を示す物質が候補として挙げられている。ラットリング効果とは、大きな空隙(カゴ)に充填された元素がフォノンを散乱し熱伝導率を下げる現象を指す。熱電変換材料として、熱伝導率の低い物質ほど好ましいが、一般的に電気伝導率が高い物質は熱伝導率も高い。従って、ラットリング効果により熱伝導率のみを下げるのであれば熱電変換材料開発の進展に繋がるため、現在までにラットリング効果が期待される物質群の研究・開発が精力的に展開されてきた。その一方、本来ラットラーの機能を果たすには、完全に周囲のカゴを形成している原子と相互作用を持たない元素が好ましい。しかしながら、現実には電荷補償などの観点から、少なからずカゴを形成する原子と相互作用(イオン結合、共有結合)をする。そのため、本来のラットラーとしての役割が十分果たされていない可能性が高い。そこで本研究では、ラットラーに閉殻電子構造を持ち、電荷的にも中性で他元素と結合を持たない希ガスを充填した新規熱電変換材料の開発と、最新の分光分析技術を駆使したラットラー本来の果たす役割の解明を目指した。

2. 研究の目的

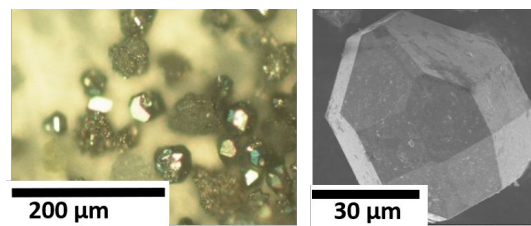
本研究では、希ガスをラットラーとして用いた新規希ガス充填スクッテルダイト型遷移金属リン化合物の超高压合成と、ラットリング効果の本質的解明を目的とした。熱電変換材料の研究は Bi-Te 系や Pb-Te 系などの半導体や金属系以外にも、ラットリング効果を示す物質へと展開されてきた。その一方、ラットリング効果そのものの理解は、空隙を形成するフレームワークと充填元素との結合を排除できず、その原理が十分理解されていない。本研究では、申請者が培った最先端の超高压実験技術を用い、閉殻電子構造で電荷的にも中性な希ガスを結晶構造中の空隙サイトに充填した物質を合成し、そこからラットリング効果の本質的解明から、新しい熱電変換材料への展開を目的とした。

3. 研究の方法

化学的に安定で、半導体的な性質を示すスクッテルダイト型 3d 遷移金属リン化合物 MP_3 ($M=Fe, Co, Ni$) に希ガス(アルゴン)を充填することで新規な希ガス充填化合物の合成を目指す。そのために、まず良質なスクッテルダイト型 3d 遷移金属リン化合物の単結晶を高圧下スズフラックス法により育成する必要がある。次に、育成した単結晶 MP_3 と低温で液化させたアルゴンを共にダイヤモンドアンビル高圧発生装置の試料室に充填する。目的の圧力で赤外レーザー光を照射し、高温高压条件を実現したのち、室温高压および回収試料の X 線回折測定、ラマン散乱測定、光電子分光測定、SEM-EDS & TEM-EELS から、希ガス充填された MP_3 の結晶構造、電子構造、フォノン散乱を明らかにする。

4. 研究成果

本研究ではまず、ピストンシリンダー型高圧発生装置を用いて CoP_3 の高圧下单結晶育成に取り組んだ。 CoP_3 は常圧下でも合成可能であるが、高圧下であれば短時間で良質な結晶の育成が可能となる。単結晶育成のためにスズ(Sn)をフラックスに用いた。スズは低融点金属であり、塩酸で除去できるためフラックスには最適である。ピストンシリンダー装置は比較的低压で大容量の試料合成が可能であるが、フラックスを用いた実験では試料室の密閉性が重要になる。本研究では高温高压下でフラックスが漏れないよう試料室構成を改良することで単結晶の育成に成功した。次に希ガスを充填してラットラーとしての機能を評価する必要がある。その予備段階として、まず高圧下で CoP_3 単結晶が育成される過程で、他元素が空隙に取り込まれたリン化合物の合成に取り組んだ。具体的には磁性元素である Mn を空隙に充填した CoP_3 の合成を試みた。実験の結果、 CoP_3 の単結晶育成の時と同様、明確な晶癖を有する単結晶の育成に成功した。EDS による化学分析の結果、数 at% の Mn が検出された。XRD からは CoP_3 の晶系で説明できるピーク以外検出されなかったことから Mn がドーピングされた CoP_3 単結晶育成に成功したと思われる。その一方、SQUID による磁化測定では特に大きな変化は観測されなかった。



次にピストンシリンダーを用いた単結晶育成実験の他に、新しい母構造になり得るリン化合物の高圧合成に取り組んだ。具体的には高電気伝導性が期待される新規な Nb-P 系化合物の合成に取り組んだ。その結果、20 GPa 以上で過去に報告がない MoS_2 型 NbP_2 の合成に成功した。この高配位 Nb リン化合物は常圧下まで回収可能であったが、回収後、数時間から数日経過

すると常圧相に相転移してしまった。熱電変換材料として高電気伝導性が期待できる点は魅力的であるため、他元素をドーピングすることで常圧下での準安定性を高めることが今後の課題として挙げられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 11 件 うち主な学会発表を以下に記す)

丹羽 健, 西堂園 啓太, 佐々木 拓也, 長谷川 正
新規な高配位ニオブリン化物の超高压合成と構造相転移
公益社団法人 日本金属学会 2018 年秋季講演 (第 163 回) 大会
東北大学川内キャンパス, 2018.9.19-21

Ken NIWA, Hirokazu OGASAWARA, Tomoya INAGAKI, Masashi HASEGAWA
High pressure synthesis and characterization of new group-14 (elements) pernitrides
Thermec 2018
Paris FRANCE, 9-13 July 2018

Ken NIWA, Masashi HASEGAWA
Ultra-high Pressure Synthesis of New Nitrides
14th International Ceramics Congress
Perugia, Italy • June 4-8, 2018 (Invite)

丹羽 健, 西堂園 啓太, 長谷川 正
高压下における新規ニオブリン化物の合成と構造安定性
第 58 回高压討論会
名古屋大学 (東山キャンパス), 2017.11.08-10

丹羽 健, 西堂園 啓太, 長谷川 正
新規ニオブリン化物の高压合成と結晶構造および安定性
公益社団法人日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム
神戸大学 (六甲台地区), 2017.9.19-21

野崎 達海, 丹羽 健, 白子 雄一, 長谷川 正
高压下フラックス法を用いた Mn-Co-P 系化合物結晶の育成
57 回高压討論会
筑波大学大学会館 (茨城県つくば市), 2016.10.26-29

西堂園啓太, 丹羽 健, 白子 雄一, 長谷川 正
新規 Nb 燐化物の超高压合成と結晶構造
57 回高压討論会
筑波大学大学会館 (茨城県つくば市), 2016.10.26-29

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：

権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者
なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：野崎 達海
ローマ字氏名：NOZAKI Tatsumi

研究協力者氏名：西堂園 啓太
ローマ字氏名：NISHIDOUZONO Keita

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。