

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301
研究種目：基盤研究(A)（一般）
研究期間：2020～2022
課題番号：20H00394
研究課題名（和文）マンガンケイ化物系熱電材料の非整合ナノドメイン形態制御による最低熱伝導率の実現

研究課題名（英文）Achieving minimum thermal conductivity in higher manganese silicide-based thermoelectric materials through controlling of incommensurate nano-sized domains

研究代表者
宮崎 譲（Miyazaki, Yuzuru）
東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：40261606
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,500,000円

研究成果の概要（和文）：マンガンケイ化物系熱電発電材料において、結晶構造の特異性に起因して生じる多彩なナノ組織形態に着目した物質設計・開発を行い、低い格子熱伝導率に繋がるナノ組織形態を実現した。その結果、この系の熱力学的安定相においてこれまで最高の無次元性能指数 $zT=0.75$ を示す試料の合成に成功した。また、得られた知見を基に、n型試料の合成・性能向上にも着手している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

結晶の非整合性に基づく多彩なナノ組織と、それがフォノン伝播ひいては格子熱伝導率に及ぼす影響を系統的に明らかにし、それらの知見を基に実用レベルの熱電発電材料を創製した学術的価値の高い研究である。社会的には、本材料の利用により、自動車エンジンからの排熱有効利用により燃費の向上およびCO₂排出量の削減に資する効果が期待される成果である。

研究成果の概要（英文）：Higher Manganese Silicide (HMS)-based thermoelectric (TE) materials can be applied to utilise waste heat from automobile engines. The present research aimed to study the relationship between nanostructure, derived from the incommensurability of HMSs, and lattice thermal conductivity, to develop potential TE materials to be operated at 800 K. We have revealed that partially-substituted samples exhibit the highest dimension-less figure-of-merit of $zT = 0.75$. Based on the knowledge, we have also started to optimise n-type TE performance in related materials.

研究分野：無機固体化学

キーワード：熱電変換 格子熱伝導率 非整合構造

1. 研究開始当初の背景

非整合チムニラダー型と呼ばれる、異なる結晶構造(図1)を持つマンガンケイ化物 $MnSi_\gamma$ ($\gamma \sim 1.7$) は、低毒性と熱的安定性を併せ持つことから、自動車エンジンの排熱(800 K 近傍の中温域)を利用する熱電発電材料の有力候補として期待されている。 $MnSi_\gamma$ の実用化に向けては、高い出力因子(温度差 1 K あたりの出力に相当する物理量で、ゼーベック係数 S の 2 乗に電気伝導率 σ を掛けた量)と低い熱伝導率の両立が不可欠である。

高出力因子の発現に関しては、ボルツマン輸送方程式に基づく電子構造計算により最適キャリア密度が求まる。既に研究代表者のこれまでの研究により、理論的に実現可能な出力因子の上限に近い $2.4 \text{ mW/K}^2\text{m}$ (@800 K) が達成されている。一方、熱伝導率を低減するには種々の困難が伴う。その理由は、導電性固体の熱伝導率 κ は、キャリア熱伝導率 κ_e と格子熱伝導率 κ_L の和で表され、 κ_e と κ_L を同一の尺度で最適化することが不可能だからである。 κ_e はキャリア密度によって一義的に定まるため、熱伝導率を低減させるためには、独立に制御可能な格子熱伝導率 κ_L を可能な限り低くする必要がある。

格子熱伝導率の低減において最も効果的なのは、種々の波長を持つフォノンの伝播を抑制し、かつキャリアの伝播には影響を及ぼさない散乱体を、試料中に導入することである。つまり、キャリアの平均自由行程(通常数 nm) < 散乱体間距離 < フォノンの平均自由行程(通常数十 nm~数百 nm) にする必要があり、この物質系には、図2に示すように V 等の微量部分置換により、Si 原子の配列が規則的なドメインと、大量に歪みが導入されたドメインがナノメートル規模で共存する「非整合ナノドメイン分裂」が現れる。このナノドメインの分布形態を、フォノンの平均自由行程と同程度の規模に制御することができれば、目的とする低格子熱伝導率の実現が可能になると考えられる。ナノドメインの分布形態は、X線回折パターンにおいて [Si] 部分構造に由来する 1101 回折ピーク ($111_{[Si]}$) の回折角や強度および半値幅を精査することで半定量的に評価できる。

2. 研究の目的

本研究では、 $MnSi_\gamma$ 系化合物の良質試料を合成し、熱伝導率を初めとする種々の輸送特性(熱電特性)の異方性を最初に明らかにする。続いて、フォノン散乱に適したナノドメイン分裂を実現するために、種々の元素置換や合成方法の検討を行い、格子熱伝導率の低減に繋がる最適解を得ることを目指す。また、800 K 近傍での使用を目指した発電モジュール実現に向けて、p 型 $MnSi_\gamma$ 系の対になる n 型化合物の合成、結晶構造解析および熱電特性の評価を行う。

3. 研究の方法

金属試薬を所定量秤量し、アーク熔解法によりボタン試料を作製した。次に、ボタン試料を粗粉碎し、石英管に封入して融点以上に加熱した後、1K/h の速度で冷却してインゴット試料を得た。このインゴット試料に対してラウエカメラにより単結晶であることを確認するとともに、適切な方位に切り出して、物性測定および微細組織観察用の試料を作製した。この手法で作製した試料を、「単結晶試料」と呼ぶ。一方、アーク熔解後に所定温度で均質化処理し、更に微粉末化した後に放電プラズマ焼結 (SPS) を行った多結晶試料を「SPS 試料」と呼ぶ。これとは別に、高速回転する銅ロールに熔解した

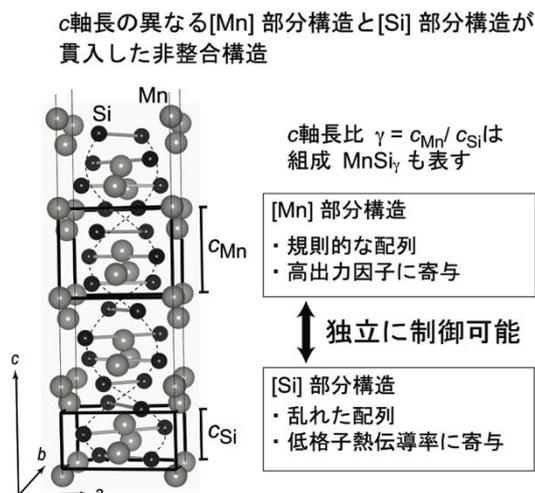


図1 $MnSi_\gamma$ の非整合複合結晶構造.

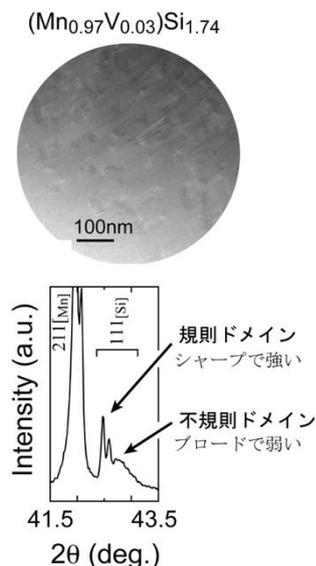


図2 $(Mn_{0.97}V_{0.03})Si_\gamma$ の試料のナノ構造 (上)とX線回折パターン(下).

試料を噴出し、急冷凝固(メルトスパン:MS)させた後に、粉碎およびSPS焼結を行った試料を「MS-SPS試料」と呼ぶことにする。

得られた試料に対して、粉末X線回折(XRD)により生成相の同定および回折ピーク形態(特にSi部分構造に相当する1101ピーク)を解析するとともに、試料の格子定数をJANA2008ソフトウェアを用いたLe Bail解析により評価した。また、試料の微細組織・元素分布をエネルギー分散型蛍光X線分析(EDX)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

輸送特性に関しては、試料のゼーベック係数と導電率の温度変化を定常法により測定するとともに、熱伝導率の温度変化をレーザーフラッシュ法により測定した。また、室温における音速を超音波音速計により測定した。

4. 研究成果

(1) 輸送特性の異方性

図3に、 $MnSi_y$ 無置換単結晶試料およびSPS試料の導電率(上)ゼーベック係数(中)および格子熱伝導率(下)の温度変化の異方性の測定結果を示す。図中、単結晶試料は c 軸となす角度が 0° ($c-0^\circ$)、 30° ($c-30^\circ$)、 60° ($c-60^\circ$)、 90° ($c-90^\circ$)の4種、SPS試料は焼結時の加圧方向と平行(Out-Plane)および垂直(In-Plane)の2種のデータが示されている。

単結晶の導電率は、 c 軸に垂直方向が最も高く、また c 軸に平行方向は最も低い。このこと自体は既に知られていたことであるが、 c 軸とかなりの角度を有する方向でも導電率はそれほど高くないことは、新たな知見である。SPS試料に対しては、加圧方向の違いにより多少の差が見られたことから、若干の配向を伴うことが示唆された。ゼーベック係数に関しては、導電率に対応してやや大きな異方性が見られた。すなわち、導電率が大きく金属的な方向では、ゼーベック係数は低下することが確認された。また、SPS試料では加圧方向の違いによる顕著な差は見られなかった。これらのデータから得られる出力因子は、方向によって差があるものの、300 Kで $0.7\text{--}1.1\text{ mW/K}^2\text{m}$ 、800 Kで $0.9\text{--}1.5\text{ mW/K}^2\text{m}$ 程度であった。

一方で、格子熱伝導率に関しては単結晶の $c-90^\circ$ 試料を除いて、ほぼ同程度の値が得られた。また、いずれの試料でも800 K以下では温度変化は殆ど見られなかった。以上のことから、 c 軸となす角度が 90° から僅かでもずれると、 $MnSi$ 相の層状晶出の影響がキャリア輸送にも熱輸送にも無視できなくなることがわかった。全熱伝導率に対する格子熱伝導率の割合は、無置換試料では90%程度と大きく、 $c-90^\circ$ 試料を除いて300 Kでは $\kappa_L \sim 2.5\text{ W/Km}$ 、 $\kappa_C \sim 0.3\text{ W/Km}$ であり、全熱伝導率は $\kappa \sim 2.8\text{ W/Km}$ であった。これらの値は、800 Kにおいても殆ど変わらなかった。

(2) 元素置換による非整合ナノドメイン分裂形態のバリエーション

上述のように、Si原子の規則ドメインと不規則ドメインの分布形態は、XRDパターンにおける1101回折ピーク($111_{[Si]}$)の形状から推定することができる。MnサイトおよびSiサイトを、それぞれ単元素置換した場合の結果をもとに、更に複数元素で部分置換(重置換)した場合の1101回折ピーク形状を詳細に調べた。図4に、MnサイトをVとRuで部分置換した $(Mn_{1-x-y}V_xRu_y)Si_y$ 単結晶試料を、粉碎して測定し

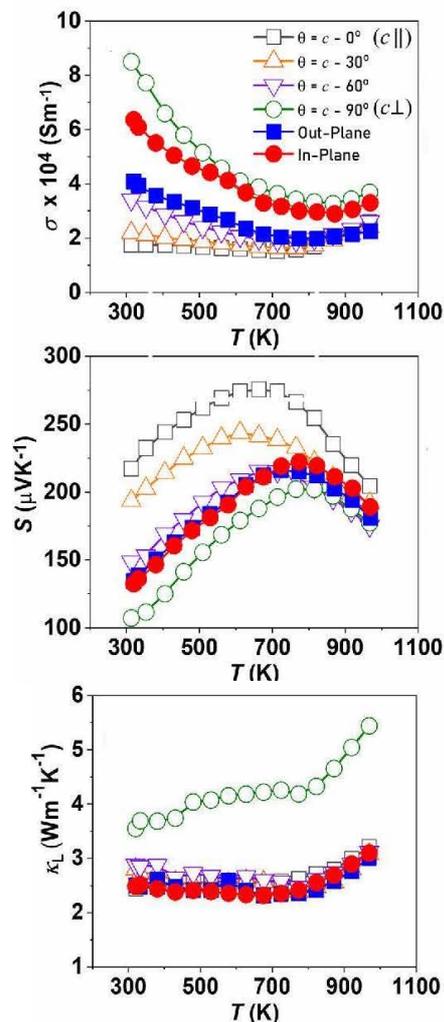


図3 $MnSi_y$ 単結晶試料およびSPS試料の導電率(上)ゼーベック係数(中)および格子熱伝導率(下)の温度変化。

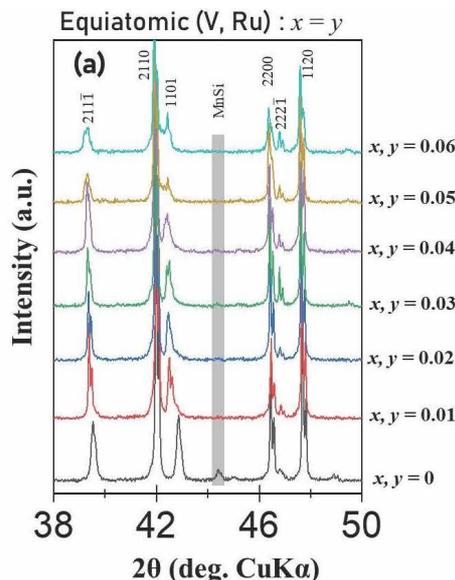


図4 $(Mn_{1-x-y}V_xRu_y)Si_y$ 単結晶試料のX線回折パターン。

た XRD パターンを示す。[Mn] 部分構造に由来する 2110、2200、1120 等の回折ピークは、回折角や回折強度が殆ど変化しないのに対し、[Si] 部分構造に由来する 1101 回折ピークは回折角やピーク形状が大きく変化した。無置換試料 ($x=y=0$) では 1101 回折ピークがブロードな単一ピークであるのに対し、僅かな置換 ($x=y=0.01$) により、図 2 (下) で述べたように当該ピークが低角側に移動するとともに、シャープな 2 重線 (規則ドメイン) と高角側にテールを引くブロードピーク (不規則ドメイン) に分裂した。従って、この置換系でもナノドメイン分裂が生じることが確認された。更なる置換の増加とともに、不規則ドメインの量が増加し、($x=y=0.05$) 以上では、規則ドメインのピークを隠すようにほぼ全体が不規則ドメインで覆われるようなピーク形状になった。このことから、置換量の増加とともに、不規則ドメイン内部で別の不均一性が生じていることが示唆された。そこで、SEM-EDX 観察を行ったところ、ドメイン毎に Ru 濃度が異なる状態が生じていることが確認された。このことは、格子熱伝導率のさらなる低減に繋がるものと期待される。同様なピーク形状の変化は、V と Fe で重置換した試料においても認められた。

図 5 (上) に、 $(\text{Mn}_{1-x-y}\text{V}_x\text{Ru}_y)\text{Si}_y$ 単結晶試料の c - 0° において測定した熱伝導率の温度変化を示す。図 5 (中) および (下) は、それぞれ同試料の κ_c および κ_L である。図より、この置換系においても全熱伝導率に示す格子熱伝導率の割合が支配的であることがわかる。また、 x および y が大きい試料の方が、格子熱伝導率の低減が顕著であることがわかる。重置換により、格子熱伝導率は 2 W/Km 台にまで低減することが確認された。

Mn の価電子数 7 に対して、V および Ru のそれはそれぞれ 5 および 8 であるから、 $x=y$ の関係を持って重置換した試料は、僅かなホールドーピングに対応する。結果として無置換試料に対しては出力因子が向上して、 $x=y=0.02$ の試料では 2.1 mW/K²m (@800 K) を達成した。また、同試料の全熱伝導率は 800 K で 2.7 W/Km であったことから、無次元性能指数は $zT=0.62$ (@800 K) であった。

同様なプロセスによる研究を、Si サイトを Al で部分置換した $\text{Mn}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_y$ 系を対象に、単結晶試料および MS-SPS 試料に対して行った。結果として、MS-SPS 試料の格子熱伝導率は同程度の低減が見られたことに加え、出力因子が 2.5 mW/K²m (@800 K) が得られ、無次元性能指数はこの系最高の $zT=0.75$ (@800 K) を達成した。

(3) n 型化合物の探索

従来、 Fe_2Ge_3 として知られていた化合物が、 MnSi_y と同様な非整合チムニャー型構造を有することが報告された[1-3]。しかし、単相の生成条件や取り得る組成幅については未報告であった。本研究では、SPS 試料を合成するための条件を詳細に検討し、単相が得られる組成が FeGe_γ において $\gamma=1.52$ 近傍の狭い組成域であることを明らかにした。現在のところ、 zT は 0.6 (@600 K) 程度である。

おわりに

MnSi_y 系熱電発電材料において、結晶構造の特異性に起因して生じる多彩なナノ組織形態に着目した物質設計・開発を行い、この系の熱力学的安定相においてこれまで最高の無次元性能指数を示す試料の合成に成功した。また、得られた知見を基に、n 型試料の合成・性能向上にも着手している。

参考文献

- [1] N. Sato, et al, *Chem. Mater.*, **28** (2016) 529.
- [2] V. U. Verchenko, et al, *Chem. Mater.*, **29** (2017) 9954.
- [3] S. Le Tonquesse, et al, *J. Alloys Compd.*, **846** (2020) 155696.

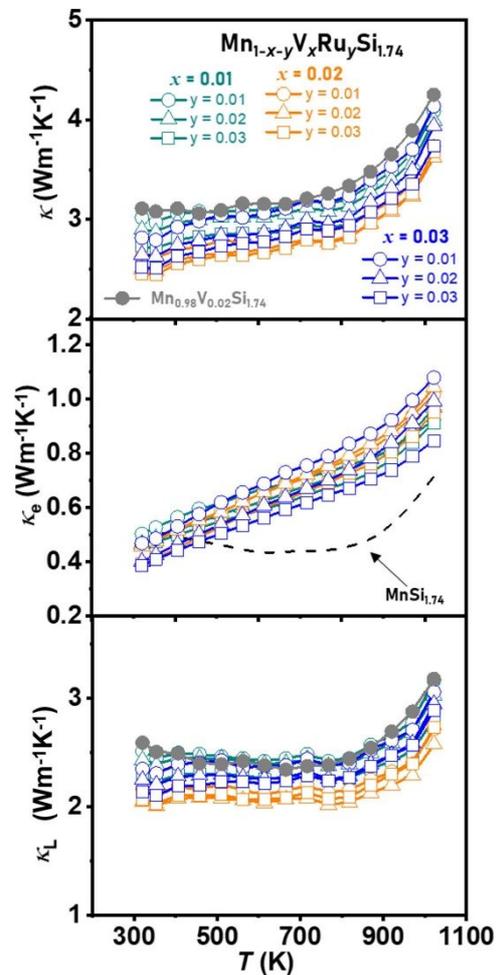


図 5 $(\text{Mn}_{1-x-y}\text{V}_x\text{Ru}_y)\text{Si}_y$ 単結晶試料の全熱伝導率 (上)、キャリア熱伝導率 (中) および格子熱伝導率 (下) の温度変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Chauhan Nagendra S., Ono Ichiro, Hayashi Kei, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 14
2. 論文標題 Relevance of Solidification Kinetics for Enhanced Thermoelectric Performance in Al-Doped Higher Manganese Silicides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 51983 ~ 51993
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c16107	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chauhan Nagendra Singh, Ono Ichiro, Hayashi Kei, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 6
2. 論文標題 Charge-Compensated (V, Ru) Co-Substitution in Higher Manganese Silicide Single Crystals for Enhanced Thermoelectric and Mechanical Performance	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 3714 ~ 3723
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c03803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chauhan Nagendra S., Ono Ichiro, Hayashi Kei, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 935
2. 論文標題 Anisotropic correlations in higher manganese silicides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 167983 ~ 167983
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2022.167983	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Y. Miyazaki, H. Nagai, H. Nakasawa, W. Saito, M. Kubouchi, t. Takamatsu and K. Hayashi
2. 発表標題 Understanding Detailed Crystal Structures for Improving Thermoelectric Properties of Silicide-based Materials
3. 学会等名 5th Asian Conference on Thermoelectrics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Miyazaki, H. Nagai, H. Hamada, Y. Kikuchi, K. Hayashi
2. 発表標題 Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Incommensurate Composite Crystal MnSi (~ 1.7)
3. 学会等名 Materials Research Meeting, MRM2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuzuru Miyazaki
2. 発表標題 Higher Manganese Silicides: Incommensurability and Thermoelectric Properties
3. 学会等名 SIPS2022 Mizutani International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. S. Chauhan, I. Ono, K. Hayashi, and Y. Miyazaki
2. 発表標題 Realising enhanced thermoelectric performance in partially substituted higher manganese silicides crystals
3. 学会等名 18th European Conference on Thermoelectrics (ECT'22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N. S. Chauhan, I. Ono, K. Hayashi, and Y. Miyazaki
2. 発表標題 Partially compensated (Ru, V) co-doped higher manganese silicide single crystals
3. 学会等名 The 6th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials, 2022 (APAC-Silicide 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Miyazaki, N. S. Chauhan, T. Kurosawa, and K. Hayashi
2. 発表標題 Incommensurate Nowotny Chimney-Ladder phases - Potential thermoelectric materials
3. 学会等名 The International Workshop Thermoelectric Materials: from materials chemistry and physics to devices (IWT2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yuzuru Miyazaki	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 13
3. 書名 Thermoelectric Energy Conversion, Theory and Mechanisms, Materials, Devices, and Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	林 慶 (Hayashi Kei) (70360625)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	Chauhan Nagendra Singh (Chauhan Nagendra Singh)	東北大学・工学研究科・特任助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------