

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04680

研究課題名(和文) 低温合成したナノ結晶を用いた金属六ホウ化物の微細組織化による熱電特性向上

研究課題名(英文) Synthesis of fine-structured CaB<sub>6</sub> using nano crystals grown by low-temperature process for improvement of its thermoelectric properties

研究代表者

武田 雅敏 (TAKEDA, Masatoshi)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：30293252

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属六ホウ化物SrB<sub>6</sub>の熱伝導率を低減し熱電特性を向上させるために、ナノ結晶を合成し、それを用いて微細組織を有する焼結体を作製した。SrCl<sub>2</sub>とNaBH<sub>4</sub>を出発原料として低温合成する方法、酸化物をMgで還元する方法を用いてナノ結晶を合成し、従来よりも低温で緻密な焼結体が得られることを明らかにした。これにより34%～54%熱伝導率を低減させることができた。特に、マグネシウム還元により合成した試料では、従来と同等の電気的特性を有しており、キャリア濃度の調整により更なる熱電特性向上が見込まれる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低温合成された金属六ホウ化物のナノ結晶を用いることで、従来は焼結に1800℃以上の温度が必要であったが、本研究では1200～1600℃まで温度を下げて緻密な焼結体が得られることが明らかになった。焼結温度の低温化により、微細な組織を持つ焼結体が得られ、熱伝導率を低減できることが明らかになった。この成果は、ホウ素化合物において電気的特性と熱的特性を独立に制御可能であることを示しており、更なる熱電特性向上が期待される。また、高性能な熱電材料の開発は、排熱利用発電などエネルギーの有効活用に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：SrB<sub>6</sub> sintered body with fine microstructure was fabricated using nanocrystalline powder to improve thermoelectric property by reducing its thermal conductivity. Nanocrystalline SrB<sub>6</sub> was synthesized by the following two method: low-temperature synthesis using SrCl<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub> as starting materials, and magnesium reduction of oxides. Dense sintered bodies were obtained at lower temperature than conventional method. Thermal conductivity was successfully reduced by 34% - 54%. The specimen fabricated using the magnesium reduced SrB<sub>6</sub> exhibited high electrical properties comparable to those of conventional ones. Further improvement is expected by controlling carrier concentration.

研究分野：エネルギー変換材料

キーワード：熱電変換材料 金属六ホウ化物 ナノ結晶

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在我が国では、石油等の一次エネルギーのうち約 2/3 は損失や廃熱として未利用のまま放出されている。太陽光のような再生可能エネルギーの利用技術と並び、これら未利用熱エネルギーを有効活用する技術の開発が求められている。

ゼーベック効果を利用した熱電発電は固体材料に温度差を付与するだけで発電可能であり、廃熱利用発電やエナジーハーベスティング(環境発電)との親和性が高い。これに適した材料は熱電材料と呼ばれ、次式に示す性能指数  $Z$  でその性能が評価される。

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

ここで、 $\alpha$  はゼーベック係数(単位温度差あたりの発電電圧)、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率である。この  $Z$  の数値が高いほど発電効率が高いことを意味する。つまり、高い  $\alpha$ 、 $\sigma$ 、低い  $\kappa$  を有する材料が求められている。また、分子の  $\alpha^2 \sigma$  は出力因子と呼ばれ、熱電材料の発電電力の大小を評価する指標である。これらの物性値のうちゼーベック係数と電気伝導率は基本的には材料の電子構造に依存する。いわば物質の intrinsic な性質に支配されている。一方、熱伝導率は電子とフォノンの両方の寄与があるため電子構造以外に材料組織など extrinsic な要因にも強く依存する。従って、出力因子の高い物質に対して組織制御等の手法を用いて熱伝導率を低減することが、高い熱電特性を持つ材料の開発に有効である。

フォノンによる熱伝導は、フォノンの平均自由行程に比例する。フォノンは結晶粒界で散乱されるため、微細組織ほど平均自由行程が短くなり熱伝導率が低くなる。しかし、微細組織化には次のような課題がある。

- ・結晶粒成長による組織の粗大化
- ・結晶粒界における電子散乱による電気伝導率低減

材料工学的な知見や技術に基づきこれらを抑制することは、熱電材料の開発のみならず、各種機能性材料や高強度材料の開発にも重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、出力因子の高い熱電材料である二価の金属六ホウ化物を対象に、ナノ組織化の新たな手法を開発し、およびそのナノ組織化が熱電特性に及ぼす影響を明らかにする。金属六ホウ化物を選んだ理由は

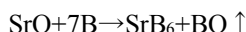
- ・実用化されている熱電材料と同程度の高い出力因子を有する
- ・室温から高温(少なくとも 800°C)まで高い出力因子が保持される

といった熱電材料として高いポテンシャルを有することに加え、熱伝導率に占めるフォノンの寄与が大きく、大幅な熱伝導率低減の可能性があるためである。

### 3. 研究の方法

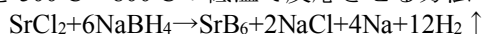
#### (1) ナノ結晶の低温合成

本研究では、二価の金属六ホウ化物のなかでこれまで最も高い熱電特性を示している SrB<sub>6</sub> を主に対象とした。従来は、以下に示すホウ素熱還元法(Borothermal Reduction: 以降 BR)で粉末を合成していた。



この方法では、1000°C以上(通常は 1450°Cで合成)の温度が必要であり、得られる粉末も数十  $\mu\text{m}$  の粗大粒である。また、緻密な焼結体を得るには 1800°C以上の温度で焼結する必要がある。組織が粗大化する。そこで本研究では次に示す2種類の方法で SrB<sub>6</sub> ナノ結晶の合成を行った。

一つ目は SrCl<sub>2</sub> と NaBH<sub>4</sub> を 500°C~800°Cの低温で反応させる方法である。反応式は



である。共晶組成の LiCl-KCl 中で化合物を合成する熔融塩法においても、上記の反応で SrB<sub>6</sub> が合成されている。本研究では Li や K の影響を除くために LiCl-KCl の熔融塩を用いない方法を選択した。この合成方法には特に名称がないため、本報告では便宜上、低温合成法(Low-Temperature Synthesis: 以降 TLS)と表記する。

もう一つの合成方法は、SrO と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を Mg とともに 800°C~1000°Cに加熱し、還元反応により SrB<sub>6</sub> を合成する方法である。反応式は



である。本報告ではこの方法をマグネシウム還元法(Magnesium Reduction: 以降 MR)と表記する。

#### (2) ナノ結晶表面への化合物層形成

低温合成法(LTS)で作製した粒子表面にはアモルファス相が存在している可能性がある。これは、類似した合成方法である熔融塩法で得られた CaB<sub>6</sub> 粒子表面にアモルファスホウ素が検出されていること、LTS法で合成した CaB<sub>6</sub> 粉末を焼結すると、アモルファスホウ素に起因すると考

えられる  $B_6O$  相が焼結後に第二相として生成したためである。 $B_6O$  相は絶縁体であり、焼結体の熱電特性を低下させる。

そこで本研究では、LTS法で得られた  $SrB_6$  粒子を  $Mg$  蒸気中で加熱処理し、表面のアモルファスホウ素と反応させて化合物の形成を試みた。

### (3) 焼結体の作製と熱電特性評価

これまでホウ素熱還元法 (BR) で合成した  $SrB_6$  粉末では、緻密な焼結体を得るために  $1800^\circ C$  以上の温度での焼結が必要であった。微細な結晶粒の成長を抑制するには低温での焼結が有効であるため、本研究ではより低温での焼結を試みた。

得られた焼結体の熱電特性として、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) ナノ結晶の低温合成

図 1(a) に LTS 法で合成した  $SrB_6$  粉末、図 2(a) に MR 法で合成した  $SrB_6$  粉末の X 線回折パターンをそれぞれ示す。いずれも  $SrB_6$  相の回折ピークのみが観測された。また、回折ピークの幅広がりから両者とも数十から数百 nm の結晶子サイズと考えられる。図 3、図 4 に LTS 法、MR 法で合成された  $SrB_6$  粉末の SEM 画像を示す。サブミクロンサイズの粒が凝集しており、ナノメートルオーダーの結晶粒が得られている。

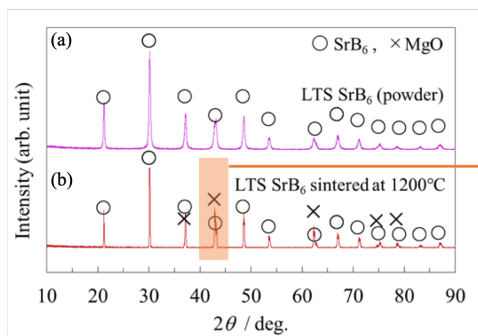


図 1. (a) LTS 法で合成した  $SrB_6$  粉末、(b) 焼結体の X 線回折パターン。 (c) (b) の  $43^\circ$  付近の拡大図。

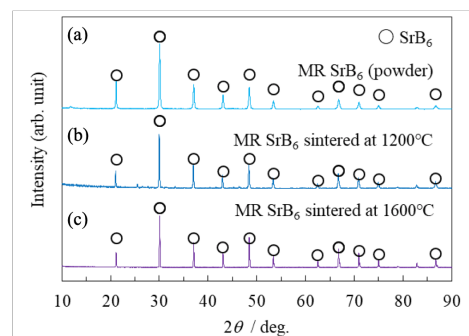


図 2. (a) MR 法で合成した  $SrB_6$  粉末、(b) 焼結温度  $1200^\circ C$  の焼結体、(c) 焼結温度  $1600^\circ C$  の焼結体の X 線回折パターン

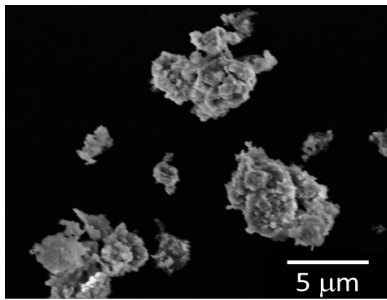


図 3. LTS 法で合成した  $SrB_6$  粉末の SEM 画像

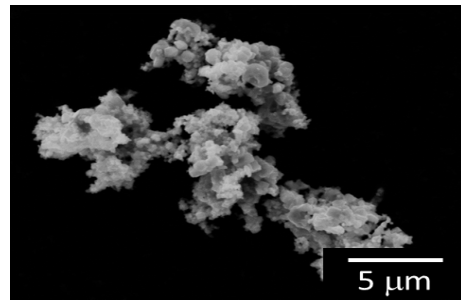


図 4. MR 法で合成した  $SrB_6$  粉末の SEM 画像

### (2) ナノ結晶表面への化合物層形成

LTS 法では  $SrB_6$  粒子の表面にアモルファス相が存在すると考えられる。焼結後に酸化相を形成して熱電特性に影響をおよぼす可能性があるため、 $Mg$  との化合物を表面に形成することを試みた。X 線回折測定からは、 $Mg$  相、 $B$  と  $Mg$  の化合物は観測されなかった。これは、表面層が非常に薄いため X 線回折測定では検出できなかったと考えられる。

そこで、粒子表面の状態をオージェ電子分光法 (AES) により分析した。AES はホウ素のような軽元素に感度

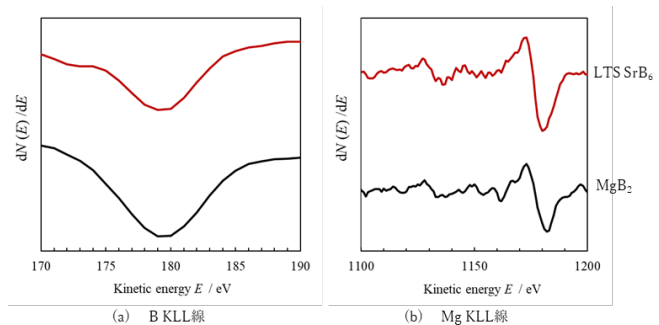


図 5. LTS 法で合成した  $SrB_6$  粒子 AES 微分スペクトル (赤)。 (a) B KLL 線、(b) Mg KLL 線

が高い分析法で、数 nm の表面層の情報が得られ、化学結合状態についての知見が得られる。LTS 法で合成した SrB<sub>6</sub> 粉末を Mg 蒸気中で加熱処理し、その表面を AES 分析した結果を図 5 に示す。(a)は B (ホウ素) の KLL 線, (b)は Mg の KLL 線である。粒子表面に Mg が存在していることがわかる。Mg KLL 線は、純 Mg では 1186 eV, MgO では 1174 eV にピークがある。本研究で得られたスペクトルでは 1181 eV であり、どちらも異なる。図中に黒線で示した MgB<sub>2</sub> の Mg KLL 線は 1182 eV であり、本研究で得られた SrB<sub>6</sub> 粒子表面には B と Mg の化合物が形成されていると考えられる。

### (3) 焼結体の作製と熱電特性評価

LTS 法, MR 法で合成した SrB<sub>6</sub> を 1200°C, 1600°C で焼結した。しかし, LTS 法で合成した SrB<sub>6</sub> は 1600°C での焼結中に一部が熔融してダイスから漏れ出たため, 焼結体を得ることが出来なかった。それ以外は全て緻密な焼結体を得られた。従来の BR 法で得られた粉末では, 緻密な焼結体を得るためには 1800°C 以上の高温での焼結が必要であったが, LTS 法, MR 法ともより低温で緻密な焼結体を得られており, ナノメートルオーダーの微細な結晶粒の効果と考えられる。

図 1(b)に LTS 法で合成した SrB<sub>6</sub> を 1200°C で焼結した焼結体の X 線回折パターンを示す。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相は検出されておらず, 粉末表面に Mg との化合物を形成したことにより B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成を抑制できたと考えられる。しかし図 1(c)に示したように MgO が焼結後に生成しており, Mg 蒸気中での加熱処理条件を検討する必要がある。図 2(b)(c)には MR 法で合成した SrB<sub>6</sub> を 1200°C, 1600°C で焼結した焼結体の X 線回折パターンを示す。ほぼ SrB<sub>6</sub> 単相試料が得られた。

図 6 に本研究で得られた SrB<sub>6</sub> 焼結体 (LTS 法 1200°C 焼結体, MR 法 1200°C, 1600°C 焼結体) の熱拡散率を示す。比較のために, 従来の BR 法で作製した SrB<sub>6</sub> の熱拡散率も図中に示した。室温での熱拡散率を比較すると, BR 法で得られた試料に比べて LTS 法では 54%, MR 法の 1200°C 焼結体で 46%, 1600°C 焼結体で 34% 減少した。いずれも主として結晶粒の微細化によるものと考えられる。LTS 法で最も熱拡散率が低下しているが, MgO が第二相として存在していること, 他の焼結体に比べて焼結密度が若干低いことが原因と考えられる。MR 法の 1600°C 焼結体が 1200°C 焼結体より熱拡散率が高い理由は, より高温での焼結のため 1200°C 焼結より結晶粒が成長したためと考えられる。

図 7, 図 8 に本研究で得られた SrB<sub>6</sub> および BR 法で作製した SrB<sub>6</sub> の電気伝導率, ゼーベック係数の測定結果をそれぞれ示す。BR SrB<sub>6</sub> に比べ 1200°C で焼結した LTS および MR SrB<sub>6</sub> の電気伝導率は 100 分の 1 程度になっている。また BR SrB<sub>6</sub> は温度上昇とともに電気伝導率が減少する金属的な挙動を示しているのに対し, 1200°C で焼結した LTS および MR SrB<sub>6</sub> は温度上昇とともに電気伝導率が上昇する半導体的な挙動を示している。MR SrB<sub>6</sub> のゼーベック係数は BR SrB<sub>6</sub> よりも大きく増加している。一般的にゼーベック係数は電気伝導率とトレードオフの関係にある。つまり, MR SrB<sub>6</sub> はキャリア濃度が BR SrB<sub>6</sub> よりも低いいため, 電気伝導率が低くゼーベック係数が大きいと考えられる。一方 LTS SrB<sub>6</sub> のゼーベック係数は BR SrB<sub>6</sub> と同程度であるが, 電気伝導率は BR SrB<sub>6</sub> より低い。この理由は LTS SrB<sub>6</sub> の電気伝導率が大きな格子ひずみや結晶粒子間の接合性の低さにより著しく低くなったためと考えられる。1600°C で焼結した MR SrB<sub>6</sub> は 1200°C で焼結した試料よりも電気伝導率, ゼーベック係数ともに優れている。熱拡散率が高いことと同じ理由と考えられる。

キャリア濃度の異なる熱電材料の比較に, 電気伝導率に対してゼーベック係数をプロットした

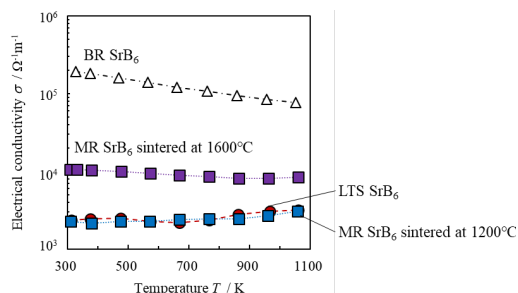


図 7. BR, LTS および MR 法で作製した SrB<sub>6</sub> の電気伝導率の温度依存性

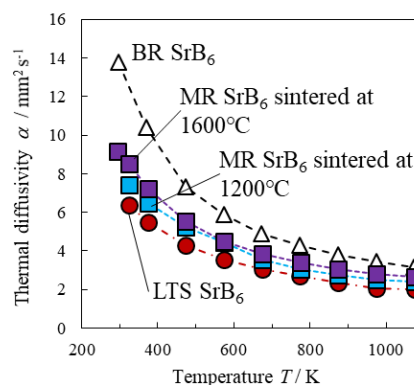


図 6. BR, LTS および MR 法で作製した SrB<sub>6</sub> の熱拡散率の温度依存性

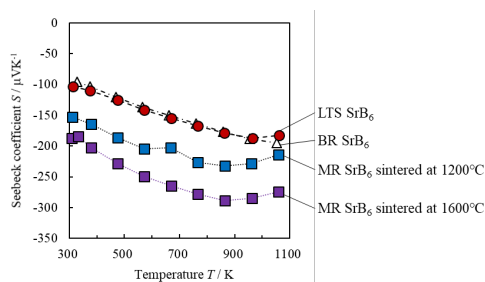


図 8. BR, LTS および MR 法で作製した SrB<sub>6</sub> の熱拡散率の温度依存性

Jonker プロットが用いられる。本研究で得られた試料と過去に BR 法で作製した  $\text{SrB}_6$  の測定結果を図 9 に示す。キャリアの輸送特性が同じであればプロットが同じ直線上に並び、右上にいくほど熱電特性が高いことを示している。このプロットより、 $1600^\circ\text{C}$  で焼結した MR  $\text{SrB}_6$  は、従来の BR  $\text{SrB}_6$  と同等の電気的特性を有することが明らかになった。キャリア濃度を制御することで熱電特性の向上が期待される。

MR  $\text{SrB}_6$  のキャリア濃度の増加を目指し、 $\text{EuB}_6$  との混晶化を試みた。 $\text{EuB}_6$  は  $\text{SrB}_6$  と同じ結晶構造を持ち、金属六ホウ化物中では  $\text{Eu}$  は  $\text{Sr}$  と同じ 2 価のイオンとして存在し、イオン半径がほぼ同じことから、電子構造や結晶格子の歪みを抑制できると考えられる。また、MR 法で作製した  $\text{EuB}_6$  のキャリア濃度（電気伝導率）が  $\text{SrB}_6$  より高いことが実験で確かめられたため、 $\text{Sr}$  の一部を  $\text{Eu}$  で置換することでキャリア濃度の調整ができると考えた。MR 法で合成した  $\text{SrB}_6$  と  $\text{EuB}_6$  粉末をモル比で 1:1 になるよう秤量し混合した後、 $1600^\circ\text{C}$  で焼結を行った。得られた試料  $\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_6$  の電気伝導率、ゼーベック係数を図 10、図 11 に示す。MR  $\text{SrB}_6$  に比べてゼーベック係数は低下したが、電気伝導率は約 10 倍に増加し、出力因子は大幅に向上した。これはキャリア濃度が増加したためと考えられる。また、熱伝導率は殆ど変化しておらず、MR 法を用いた粒子合成、混晶化が熱電特性向上に有効であることが明らかになった。

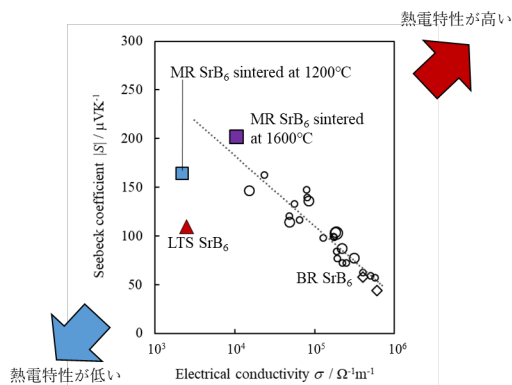


図 9. 本研究および過去に作製された  $\text{SrB}_6$  の  $1073\text{K}$  における Jonker プロット

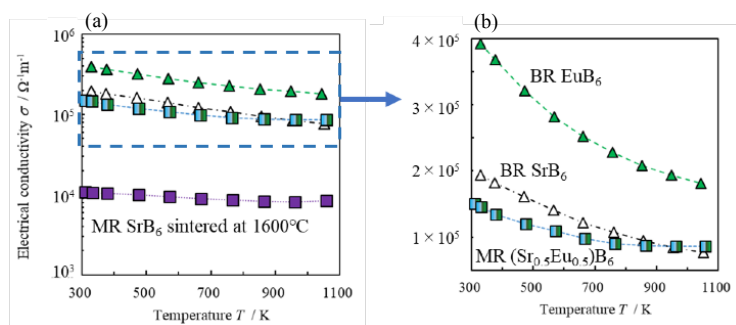


図 10. (a) MR 法で作製した  $\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_6$  の電気伝導率. (b) は (a) の青枠部の拡大

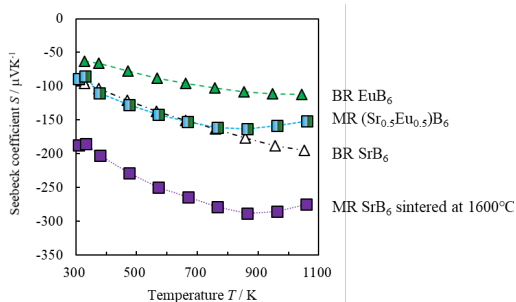


図 11. MR 法で作製した  $\text{Sr}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{B}_6$  のゼーベック係数

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 K.Miyagawa, M.Baba, M.Takeda
2. 発表標題 Surface Modification of Metal Hexaboride Nano-Sized Particle Synthesized by Molten Salt Method
3. 学会等名 20th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮川知也, 馬場将亮, 武田雅敏
2. 発表標題 金属六ホウ化物の熱伝導率低減を目指した表面修飾手法の開発
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季第166回講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------