

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04703

研究課題名(和文) 機能性カゴ状格子からなるナノブロック構造を制御した高移動度熱電クラスレートの開発

研究課題名(英文) Development of high-mobility thermoelectric clathrates with controlled nanoblock structure consisting of functional cages

研究代表者

岸本 堅剛 (Kishimoto, Kengo)

山口大学・大学院創成科学研究科・助教

研究者番号：50234216

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)：まずは、代表的なタイプ1クラスレートBa<sub>8</sub>M<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> (M = Al, Ga, In)について、サンプル作製ならびに特性評価と電子構造計算を用いた理論考察を組み合わせ、キャリア伝導や熱電特性を支配する要因を調べた。その理解の上に立ち、熱電材料の開発として、いくつかの新規クラスレート化合物について、サンプル体を作るとともに、特性評価した。また、それぞれに対して電子構造計算も実施した。さらに、クラスレート化合物を用いて熱電発電モジュールを試作し、高温側温度700 K、温度差400 Kの条件で変換効率8.4%を達成した。高いキャリア移動度に着目し、クラスレート以外の熱電材料の開発も行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義としては、ゲスト-ホスト構造をもつ半導体のキャリア伝導の取り扱い方法を提示したことである。クラスレート化合物では、従来、ホスト-ホスト間の伝導のみが強調されすぎていたが、実際にはゲスト-ホスト間の混成軌道もキャリア伝導を担っていることを示した。また、ゲスト原子のラトリング振動がキャリア伝導に及ぼす影響については、これまでほとんど議論されていなかったが、ある程度理解を与えることができた。社会的意義としては、高性能な熱電材料および熱電発電モジュールを開発したことである。熱電発電は、各種排熱から電気エネルギーを生み出すことができ、エネルギー問題解決の一助となりうる。

研究成果の概要(英文)：In order to develop good functional cage networks, we have investigated carrier transport and thermoelectric properties of type-I clathrates Ba<sub>8</sub>M<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> (M = Al, Ga, In) by combining sample preparation and characterization experiments with theoretical discussions using electronic structure calculations. On the basis of this understanding, several new clathrate compounds were prepared and characterized for the development of high-performance thermoelectric materials. Their electronic structures were also calculated. Thermoelectric power generation modules using the clathrate compounds were fabricated, resulting in a conversion efficiency of 8.4% for a high temperature of 700 K and a temperature difference of 400 K. We have also developed thermoelectric materials besides clathrates, focusing on their high carrier mobility.

研究分野：熱電変換

キーワード：熱電材料 クラスレート化合物 電子構造 キャリア伝導 伝導経路

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

熱電発電は、各種排熱から電気エネルギーを生み出すことができ、エネルギー問題解決の一助となりうる。その発電効率は、使用する熱電材料の無次元性能指数  $ZT$  におよそ比例する。 $ZT = 1$  が実用化レベルとされており、概して変換効率 10 %程度に相当する。これまでに  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{PbTe}$ 、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{SnSe}$  などの重元素やカルコゲンを含む材料で達成されているが、環境負荷物質を含むのが欠点である。

申請者らは、環境負荷物質を含まない、IV 族元素 (Sn, Ge, Si) を母体とするクラスレート化合物に着目している。性能指数  $ZT$  は、 $ZT = S^2 T / \kappa \mu$  である ( $S$ : 熱起電力、 $\kappa$ : 電気伝導率、 $T$ : 絶対温度、 $\kappa$ : 熱伝導率、 $\mu$ : 移動度)。つまり、熱をあまり伝えずに、同時に、電気をよく通すものが良い材料である。クラスレートの結晶構造はカゴ状格子で構成されており、カゴに内包されるゲスト原子がランダムに動きフォノンを散乱するため、熱伝導率が格段に低いと考えられ、一方で、カゴ格子は IV 族原子の共有結合で作られているので、電子伝導性が高いと期待される。実際に、十年強の研究の結果、 $ZT = 1$  程度の熱電性能が得られるようになった。他方、発電モジュールも開発しており、最近、セグメント型クラスレートをを用いて変換効率 10% を達成した [研究課題番号 26289377]。

本研究の出発点は、直近に開発した、 $ZT = 1.2$  を有する Sn 系タイプ 2 クラスレートである。このクラスレートは、室温にて  $170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  という、これまでに作られたクラスレート化合物の中で最高の移動度を示した。一方、代表的なクラスレートである Ge 系タイプ 1 クラスレートの移動度は最高でも  $20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  程度しかない。同じ共有結合のカゴ状格子から成るクラスレート化合物であるのに、なぜこれほどまでに差があるのか? 初期的な検討として、電子構造計算を用いて、キャリアとなる伝導帯下端の電子状態を調べた。その際、気づいたのは、伝導帯電子はカゴ格子を通るというより、ゲスト原子とカゴ格子間の混成軌道を通ると考えたほうが実情に合いそうなことであった。また、タイプ 2 の方が電荷密度分布のつながりが良いこともわかった。キャリアの伝導通路は、タイプ 2 では小さい 12 面体のカゴ内にある。一方、タイプ 1 では同じ小さい 12 面体ではなく、なぜか、より大きい 14 面体のカゴ内にある。小さいサイズのカゴを通る方が電荷密度のつながり具合が良く、その結果、タイプ 2 の方が高い移動度が得られるのではないかと考えた。クラスレートのキャリア伝導に関しては、従来の単純な機能性ナノブロックの考え方に留まらず、例えば、ゲスト - ホスト間の混成軌道を利用し、幅が広くて通りやすいキャリア伝導通路を形成するといった、より具体的で、かつ詳細な機能性ブロックのネットワークを構築すれば、更なる性能向上が可能ではないかと考えた。申請者らはこれまでに種々の新規化合物や元素置換系のクラスレートを研究してきており、その経験を活かし、高性能材料を開発したいと考えた。

### 2. 研究の目的

次の研究を行い、高性能なクラスレート化合物を開発する:

#### (1) 熱電材料として優良な機能性カゴ格子ネットワークの構築

電荷密度分布における伝導通路形成に対する、タイプの違いやゲスト・ホスト原子の種類、カゴサイズなどの影響を理解し、熱電材料に適したクラスレート結晶構造を設計する。

#### (2) 高い熱電性能をもつクラスレート化合物の開発

主にタイプ 2 について、既存化合物の元素置換系や新規化合物を合成し、特性評価する。また、研究例の少ない、カゴの種類や数の異なる、タイプ 8 やタイプ 9 クラスレートについても研究する。

#### (3) 高効率のクラスレート熱電発電モジュールの試作

発電モジュールを試作し、発電特性を評価する。結果として、高効率のモジュールを開発する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 優良な機能性カゴ格子ネットワークの構築

代表的なタイプ 1 クラスレート  $\text{Ba}_8\text{M}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) について、サンプル作製ならびに特性評価の実験と電子構造計算を用いた理論考察を組み合わせ、キャリア伝導や熱電特性を支配する要因を調べた。

#### (2) クラスレート化合物の開発

いくつかの新規クラスレート化合物について、サンプル体を作るとともに、特性評価した。また、それぞれに対して電子構造計算も実施した。

#### (3) 熱電発電モジュールの試作

前述の変換効率 10% の発電モジュールは、低温側温度 300 K、高温側温度 700 K、温度差 670 K であり、高温熱源が必要であった。使用できる環境を拡大するために、本研究では、高温側の設定温度を下げた。高温側温度 430 K、温度差 400 K の条件とした。

#### (4) クラスレート以外の熱電材料の開発

高いキャリア移動度が期待できるいくつかの新規化合物のサンプルを作製し、特性評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) タイプ1 クラスレートのキャリア移動度、熱電特性およびバンド構造

クラスレート  $\text{Ba}_8\text{M}_{16}\text{Ge}_{30}$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) のキャリア移動度とバンド構造計算を解析すると、室温付近での主要なキャリア散乱メカニズムは、音響フォノン散乱ではなく、カゴ格子上の置換原子  $\text{M}$  による合金散乱であることがわかった。また、カゴ格子内のゲスト原子のラトリング振動が、光学的フォノン散乱によってキャリア移動度に影響を与えるかどうかを調べた。伝導帯底の電荷密度は、カゴ格子の周りではなく、カゴ格子とゲスト原子の間に存在し、置換原子の配置が乱れているために異方的である。バンドギャップエネルギーは、置換原子の存在に強く依存する。しかし、これらの特徴は、置換原子である III 族元素の種類によってはあまり変化しない。無次元性能指数  $ZT$  の最大値は、置換元素  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$  に対して、それぞれ 0.65 (940 K), 0.74 (890 K), 0.51 (800 K) であった。この違いは、実験で得られるキャリア濃度に依存する。その他の詳細は、発表論文 K. Kishimoto 他, Jpn. J. Appl. Phys. 59(2020)081001 にある。

##### (2) クラスレート化合物の開発

###### タイプ2 クラスレート $\text{Cs}_8\text{Ba}_{16}\text{Ga}_{40}\text{Sn}_{96}$

バンド構造計算によると、直近に開発した  $(\text{K}, \text{Ba})_{24}(\text{Ga}, \text{Sn})_{136}$  に似て、 $\text{Cs}_8\text{Ba}_{16}(\text{Ga}, \text{Sn})_{136}$  も高いキャリア移動度を持つと考えられる。そのおかげで、この物質は良好な熱電特性を持つと期待された。本研究では、ほぼ単相の焼結体試料を作製した。これらの試料は、最大  $ZT$  が 0.87、室温移動度が約  $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、室温格子熱伝導率が  $12 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であった。しかし、これらの値は、 $(\text{K}, \text{Ba})_{24}(\text{Ga}, \text{Sn})_{136}$  の  $1.19, 170 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}, 5 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  に比べて劣っていた。前者の焼結体試料は、ポテンシャル障壁散乱と不純物バンド伝導の影響を強く受けていた。不純物バンド伝導は、 $\text{Sn}$  空孔による局在準位に関連していると考えられる。また、原子変位パラメータ (ADP) は約  $0.1 \text{ \AA}^2$  と比較的大きかったが、ADP が「on center」モードであったため、熱伝導を抑制するラトリング効果はそれほど強くなかった。その他の詳細は、発表論文 K. Kishimoto 他, Jpn. J. Appl. Phys. 58(2019)101002 にある。

###### タイプ2 クラスレート $\text{Ba}_{24-x}(\text{Ga}, \text{Sn})_{136}$

溶融した  $\text{Na-Ba-Ga-Sn}$  インゴットを遠心分離することで、 $\text{Ba-Ga-Sn}$  タイプ2 クラスレート結晶を得た。このクラスレートは、以前に報告された  $\text{Ba-Ga-Sn}$  タイプ2 クラスレート  $\text{Ba}_{16}\text{Ga}_{32}\text{Sn}_{104}$  が 28 原子カゴ格子にゲスト原子を持たないのとは異なり、20 原子カゴ格子と 28 原子カゴ格子の両方に  $\text{Ba}$  のゲスト原子を持つ。このクラスレート結晶の化学組成は  $\text{Ba}_{20}\text{Ga}_{47}\text{Sn}_{89}$ 、格子定数は  $1.6918 \text{ nm}$  であった。この結晶を焼結して、熱電特性を測定した。焼結体試料は低温において p 型特性を示した。室温熱伝導率は  $5 \sim 6 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と低かった。しかし、室温でのキャリア移動度はわずか  $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  であり、これは  $\text{Ga-Sn}$  フレームワークを持つタイプ2 クラスレートとしては非常に低い値である。この焼結体試料はかさ密度が低く、粒界散乱を受けていたことが一因である。あるいは、このような低いキャリア移動度は、このクラスレートのバンド構造に関連しているのかもしれない。 $\text{Ga-Ga}$  結合に起因する局在的なバンドが含まれる。その他の詳細は、発表論文 K. Kawasaki 他, J. Solid State Chem. 290(2020)121540 にある。

###### タイプ1 クラスレート $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$

$\text{Ge}$  系タイプ1 クラスレートのゲスト原子として  $\text{Na}$  を使用することを検討した。 $\text{Na}$  はカゴ格子のゲスト原子としては小さく、 $\text{Na}$  原子は中心から外れた「off center」に位置するか、原子変位パラメータが比較的大きい。そのおかげで、軽量であるにもかかわらず、ラトリング効果による熱伝導率の適度な低下が見られた。 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$  は、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  に比べて高い出力因子を示した。前者は有効質量が大きく、キャリア移動度も同等であった。 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$  の伝導帯下部は、慣性質量が小さいバンドと、状態密度質量が大きいバンドで構成されている。ゲスト原子である  $\text{Na}$  の s 軌道が、この好ましい特徴を生み出しているようだ。 $\text{Na}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$  サンプルの格子熱伝導率は約  $20 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、有効質量は約  $5m_0$ 、室温キャリア移動度は約  $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、最大  $ZT$  値は 0.63 (810 K) であった。以上より、 $\text{Na}$  は  $\text{Ge}$  クラスレートのゲスト原子として有用であることがわかった。その他の詳細は、発表論文 R. Takeshita 他, J. Solid State Chem. 294(2021)121911 にある。

##### (3) 熱電発電モジュールの試作

p 型脚としてタイプ8 クラスレート  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}(\text{Sn}, \text{Ge})_{30}$ 、n 型脚としてタイプ2 クラスレート  $(\text{K}, \text{Ba})_{24}(\text{Ga}, \text{Sn})_{136}$  を使用した。この熱電モジュールは、 $300 \sim 700 \text{ K}$  の温度差で 8.4 % の変換効率を示した。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  が使用できない  $500 \sim 700 \text{ K}$  の高温側温度の動作温度では、他のモジュールよりも優れている。発電特性の測定結果は、使用した材料の熱電特性を用いてシミュレーションした結果とほぼ一致した。しかし、電気抵抗の測定値はシミュレーションよりも約 20 % 高く、その分、変換効率も低かった。これは、材料と電極の間に接触抵抗が存在するためと考えられる。その他の詳細は、発表論文 K. Kishimoto 他, Appl. Phys. Express 13(2020)011001 にある。

##### (4) クラスレート以外の熱電材料の開発

まずは、研究課題番号 16K14420 で見出した、Wade 化合物の一つでもある、ジントル相  $\text{KGa}_3$  のサンプルを作製した。 $\text{Ga}$  クラスターに起因すると思われる、比較的高いキャリア移動度を観測

した。また、ジントル化合物  $\text{SrSb}_2$  のサンプルを作製した。こちらは Sb-Sb 結合に起因すると思われる、 $200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  程度の高い室温キャリア移動度を達成した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Kengo Kishimoto, Koji Akai	4. 巻 58
2. 論文標題 Thermoelectric and transport properties of sintered type-II clathrate Cs8Ba16Ga40Sn96	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 101002/1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1347-4065/ab3de6	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 Kengo Kishimoto, Koji Akai, Kazuo Nagase, Atsushi Yamamoto	4. 巻 13
2. 論文標題 Power generation characteristics of thermoelectric conversion module using type-II (K,Ba)24(Ga,Sn)136 and type-VIII Ba8Ga16(Sn,Ge)30 clathrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 011001/1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab587c	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 Kazuki Kawasaki, Kengo Kishimoto, Hironori Asada, Koji Akai	4. 巻 290
2. 論文標題 Synthesis and some properties of Ba <sub>24-x</sub> (Ga,Sn) <sub>136</sub> (x ~ 4) type-II clathrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121540/1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2020.121540	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 Kengo Kishimoto, Koji Akai	4. 巻 59
2. 論文標題 Carrier mobilities, thermoelectric properties, and band structures of type-I clathrates Ba <sub>8</sub> M <sub>16</sub> Ge <sub>30</sub> (M = Al, Ga, In)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 081001/1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/aba32a	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 Riku Takeshita, Kengo Kishimoto, Hironori Asada, Koji Akai	4. 巻 294
2. 論文標題 Thermoelectric properties of type-I clathrate Na <sub>8</sub> Ga <sub>8</sub> Ge <sub>38</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121911/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2020.121911	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11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 岸本堅剛, 赤井光治
2. 発表標題 タイプIクラスレートBa <sub>8</sub> M <sub>16</sub> Ge <sub>30</sub> (M=Al, Ga, In)のキャリア移動度と熱電気的特性
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川崎和希, 岸本堅剛, 小柳剛, 赤井光治
2. 発表標題 Na-Ba-Ga-Sn系 type-II クラスレート化合物の作製と熱電気的特性
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹下陸, 岸本堅剛, 小柳剛, 赤井光治
2. 発表標題 type-I クラスレート化合物Na <sub>8-x</sub> BaxGa <sub>8+x</sub> Ge <sub>38-x</sub> の作製
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田所遼, 岸本堅剛, 小柳剛, 赤井光治
2. 発表標題 Zintl化合物NaGaSn5の作製
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村岡正一, 岸本堅剛, 小柳剛, 赤井光治
2. 発表標題 KGa3化合物のナトリウム置換物の作製
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤井光治, 岸本堅剛
2. 発表標題 クラスレート半導体Cs-Ba-Ga-Snの欠損準位に関する電子状態の検討
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹下陸, 岸本堅剛, 赤井光治, 小柳剛
2. 発表標題 Type-Iクラスレート化合物Na8MxGe46-x (M=Ga, Zn)の熱電気的特性
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川崎和希, 岸本堅剛, 赤井光治, 小柳剛
2. 発表標題 Na-Ba-Ga-Sn系 type-II クラスレート化合物の作製
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 福田遼太, 赤井光治, 岸本堅剛, 小柳剛, 栗巢普揮, 山本節夫
2. 発表標題 クラスレート半導体Ba <sub>8</sub> Ga <sub>16</sub> Sn <sub>30</sub> のゲストイオンポテンシャルと電磁場相互作用の検討
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井原祐史, 岸本堅剛, 小柳剛, 赤井光治
2. 発表標題 元素置換したn型Type-I Ge系クラスレートのキャリア移動度
3. 学会等名 第17回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤永速太, 岸本堅剛, 小柳剛, 赤井光治
2. 発表標題 p型Zintl 相 SrSb <sub>2</sub> の作製と熱電気的特性
3. 学会等名 第17回日本熱電学会学術講演会
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
研究 分担 者	赤井 光治  (Akai Koji)  (20314825)	山口大学・国際総合科学部・教授    (15501)	

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