

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560702

研究課題名（和文）亜鉛—アンチモン系合金の熱電性能の改善

研究課題名（英文）IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES IN ZN-SB ALLOYS

研究代表者

羽坂 雅之（HASAKA MASAYUKI）

長崎大学・大学院工学研究科・研究員

研究者番号：30039698

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、熱電気直接変換による発電のために、合金 Zn_xSb_3 ($x = 3.4-4.3$) の微視的構造と熱電的性質を解明することである。合金の作製は周速度 $0.6-4.2 \text{ m s}^{-1}$ の片ロール液体急冷法により、微視的構造の解明は、X線回折、透過電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X 線分析および自由エネルギー計算によった。液体急冷状態において $\beta-Zn_4Sb_3$ は、 0.6 m s^{-1} の場合 $x < 4$ で $ZnSb$ と、 $x > 4$ で Zn と共存し、 4.2 m s^{-1} の場合 $x \geq 3.8$ で $\zeta-Zn_3Sb_2$ と共存した。 $\zeta-Zn_3Sb_2$ はその後のアニールによって消滅した。 $\beta-Zn_4Sb_3$ においてはナノサイズのボイドや Zn 粒が Zn 空孔、侵入型 Zn 原子、 Zn 原子の反応により析出あるいは消滅した。測定した無次元性能指数、出力因子、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度は合金の作製プロセスによって微視的構造が変化するため大きく変化した。

研究成果の概要（英文）：The aim of the research is to improve micro-structures and thermoelectric properties in Zn_xSb_3 ($x = 3.4-4.3$) alloys for generating power by directly converting heat into electricity. The alloys were fabricated through a single-wheel melt-spinning process at wheel velocities of $0.6-4.2 \text{ m s}^{-1}$. The micro-structures were investigated using X-ray diffraction, transmission electron microscopy, together with energy dispersive X-ray analysis, and by calculating free energy. $\beta-Zn_4Sb_3$ in the as-spun state coexisted with $ZnSb$ or Zn at 0.6 m s^{-1} , while it coexisted with $\zeta-Zn_3Sb_2$ in $x \geq 3.8$ at 4.2 m s^{-1} , where $\zeta-Zn_3Sb_2$ disappeared in the annealed ribbons. Nano-scale voids and zinc inclusions precipitated or disappeared through reactions of zinc vacancies, interstitial zinc atoms, and zinc atoms in $\beta-Zn_4Sb_3$. The dimensionless figure of merit, power factor, Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity which were measured depended on the complex micro-structures of $\beta-Zn_4Sb_3$ which were peculiar to the fabrication processes.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2011 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2012 年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,000,000 | 900,000 | 3,900,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：金属物性、格子欠陥、電子顕微鏡、電子・電気材料

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

循環型社会の構築、環境問題、エネルギー枯渇問題の解決、エレクトロニクス技術の高度化が益々重要になってきており、これらに対応するために高効率、高出力の熱電変換材料の研究開発が世界的規模で活発化している。

熱電変換材料の性能は、無次元性能指数 (ZT) や出力因子 (P) によって判断される。

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_p}, P = \alpha^2 \sigma$$

ここで、 α はゼーベック係数、 σ は電気伝導度、 κ_e は電子による熱伝導度、 κ_p はフォノンによる熱伝導度、 T は絶対温度である。無次元性能指数 ZT が大きいほど高効率で熱電変換が可能になり、出力因子 P が大きいほど大きな電力を取り出すことができる。

それゆえ、熱電変換材料の開発目標は、半導体並みの高いゼーベック係数 α 、金属結晶の様に大きな電気伝導度 σ 、ガラスの様に小さな熱伝導度 κ_p を、1つの材料の中で合わせて達成し、無次元性能指数 ZT と出力因子 P を大きくすることである。

現在、開発が期待される熱電変換材料の一つに $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ がある。その理由は、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ においては、Zn と Sb が結晶格子を組むため金属結晶の様に大きな電気伝導度が見込まれ、同時に Zn が侵入型サイトに配置するためガラスの様に小さな熱伝導度の達成が可能とされるからである。

したがって、大きな無次元性能指数 ZT と大きな出力因子 P を実現するために、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ の熱電的性質に影響を及ぼす構造的因子を十分に解明し、適切な製造プロセスを確立することが望まれる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、熱電気直接変換による発電システムの構築のために必要な $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ の微視的構造と熱電的性質、およびこれらの相関関係を解明し、大きな無次元性能指数 ZT と大きな出力因子 P を実現するための製造プロセスを確立することである。

3. 研究の方法

金属 Zn、Sb を秤量後、高周波真空溶解して Zn_xSb_3 ($x = 3.4\text{--}4.3$) インゴットを得た。続いてインゴットの一部を周速度 $0.6\text{--}4.2 \text{ m s}^{-1}$ の片ロール液体急冷法によりリボン状に加工

し、 673 K で 2 h アニールを行った。次に、X線回折、透過電子顕微鏡観察、エネルギー分散型 X線分析を行い、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ の微視的構造解析を行った。また、統計熱力学的に自由エネルギーを導出し、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 中の Zn 空孔数、侵入型 Zn 数、Zn 数を算出した。さらに、無次元性能指数、出力因子、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度の測定を行い、熱電的性質に及ぼす構造的因子について検討した。

4. 研究成果

(1) 冷却状態の構造と熱電的性質

図 1 に示すように、液体急冷状態においては、 0.6 m s^{-1} の場合、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ は $x < 4.0$ ならば ZnSb と共存し、 $x > 4.0$ ならば Zn と共存した。また、 4.2 m s^{-1} の場合、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ は $x \geq 3.8$ ならば高温から凍結された $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ と共存した。

図 2、3 に示すように、液体急冷状態においては、 0.6 m s^{-1} の場合、無次元性能指数、出力因子、電気伝導度は $x < 4.0$ ならば x の増加と共に増加し、 $x > 4.0$ ならば一定になった。ゼーベック係数と熱伝導度は x の増加に伴いやや減少した。また、 4.2 m s^{-1} の場合、無次元性能指数、出力因子、電気伝導度は $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ の存在のため 0.6 m s^{-1} の場合と比較して小さくなった。

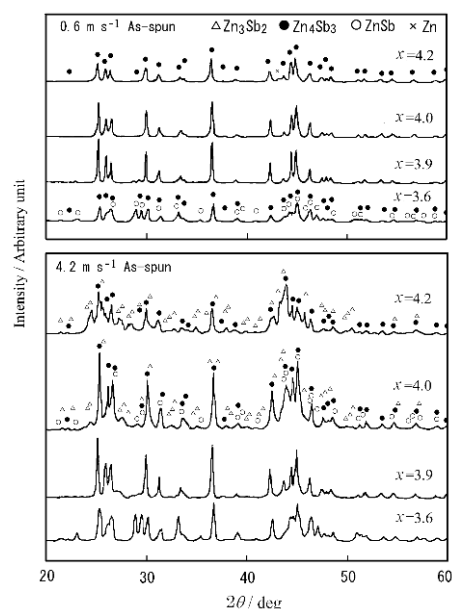


図 1 液体急冷状態 Zn_xSb_3 ($x = 3.6, 3.9, 4.0, 4.2$) の粉末 X線回折パターン。ロール周速度 $0.6, 4.2 \text{ m s}^{-1}$ 。△は $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ 、●は $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 、○は ZnSb、×は Zn に帰属する回折ピーク。

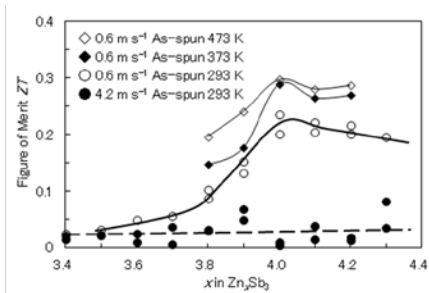


図2 液体急冷状態 Zn_xSb_3 の無次元性能指数 ZT 。ロール周速度 0.6、4.2 $m s^{-1}$ 。測定温度 293 K、373 K、473 K。

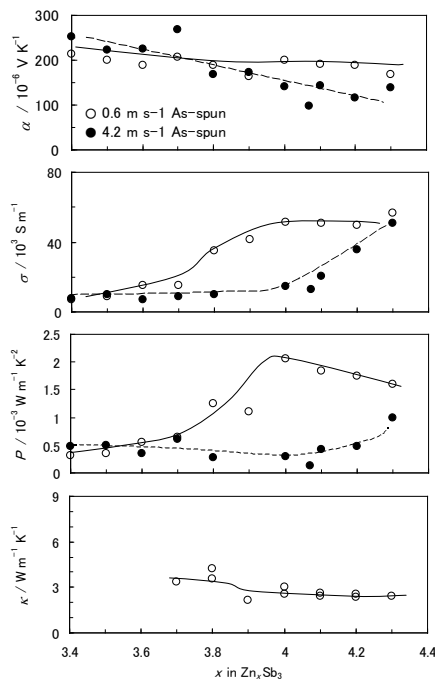


図3 液体急冷状態 Zn_xSb_3 のゼーベック係数、電気伝導度、出力因子、熱伝導度。ロール周速度 0.6、4.2 $m s^{-1}$ 。測定温度 293 K。

(2) アニール状態の構造と熱電的性質

図4に示すように、アニール状態においては、0.6 $m s^{-1}$ の場合、液体急冷状態と同様に、 $\beta-Zn_4Sb_3$ は $x < 4.0$ ならば $ZnSb$ と共存し、 $x > 4.0$ ならば Zn と共存した。4.2 $m s^{-1}$ の場合、 $\zeta-Zn_3Sb_2$ が消滅し、 $\beta-Zn_4Sb_3$ は $x < 4.0$ ならば $ZnSb$ と共存し、 $x > 4.0$ ならば Zn と共存した。

図5に示すように、アニール状態においては、0.6 $m s^{-1}$ および 4.2 $m s^{-1}$ の場合、 Zn_xSb_3 ($x < 4.0$) 中の $\beta-Zn_4Sb_3$ の体積分率は、この法則に従って x の増加と共に増加した。

図6に示すように、アニール状態において、4.2 $m s^{-1}$ の場合、格子定数は 0.6 $m s^{-1}$ の場合よりも小さい。これは 4.2 $m s^{-1}$ の場合、侵入型 Zn 数が少ないことを示す。

図7、8に示すように、アニール状態にお

いて、0.6 $m s^{-1}$ の場合、液体急冷状態と同様に、無次元性能指数、出力因子、電気伝導度は $x < 4.0$ ならば x の増加と共に増加し、 $x > 4.0$ ならば一定になった。4.2 $m s^{-1}$ の場合、電気伝導度と出力因子は 0.6 $m s^{-1}$ の場合よりも大きくなり、無次元性能指数は熱伝導度が大きいいため小さくなった。

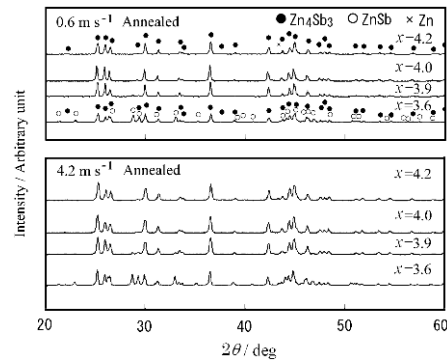


図4 液体急冷後 673 K \times 2 h アニールした Zn_xSb_3 の粉末 X 線回折パターン。ロール周速度 0.6、4.2 $m s^{-1}$ 。

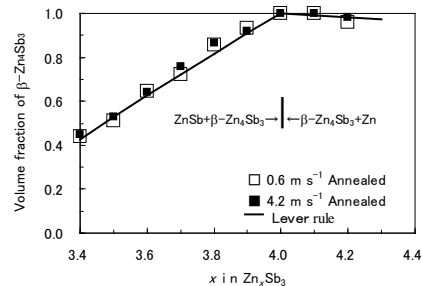


図5 液体急冷後 673 K \times 2 h アニールした Zn_xSb_3 中の $\beta-Zn_4Sb_3$ の体積割合。ロール周速度 0.6、4.2 $m s^{-1}$ 。リートベルト解析の結果。

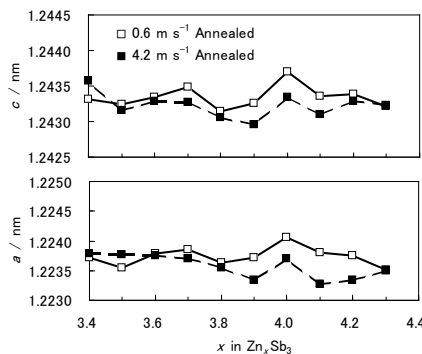


図6 液体急冷後 673 K \times 2 h アニールした Zn_xSb_3 中の $\beta-Zn_4Sb_3$ の格子定数。ロール周速度 0.6、4.2 $m s^{-1}$ 。

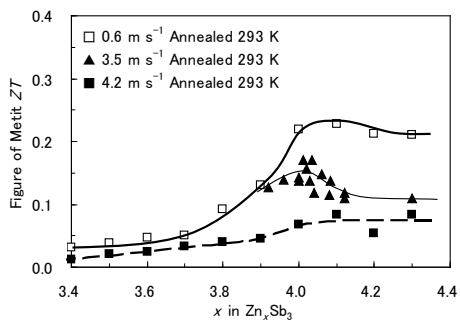


図 7 液体急冷後 673 K×2 h アニールした Zn_xSb_3 の無次元性能指数。測定温度 293 K。ロール周速度 0.6、3.5、4.2 $m s^{-1}$ 。

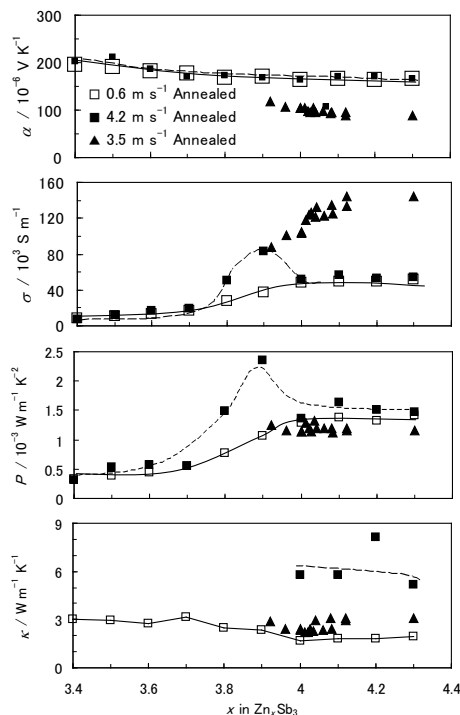


図 8 液体急冷後 673 K×2 h アニールした Zn_xSb_3 のゼーベック係数、電気伝導度、出力因子、熱伝導度。測定温度 293 K。ロール周速度 0.6、3.5、4.2 $m s^{-1}$ 。

(3) $\beta-Zn_4Sb_3$ と共存する構造

図 9、10、11、12 にロール周速度 0.6 $m s^{-1}$ における Zn_xSb_3 ($x=3.6, 4.2$) のアニール状態の透過電子顕微鏡 (TEM) の明視野像を示す。図 9 においては $\beta-Zn_4Sb_3$ と境界を接する ZnSb、図 10、11、12 においては $\beta-Zn_4Sb_3$ 中に分散するナノサイズのボイドや Zn 粒が観察される。 $\beta-Zn_4Sb_3$ の分析組成を Zn_ySb_3 により表示すると $y < 3.5$ であった。この原因はナノサイズのボイドや Zn 粒が $\beta-Zn_4Sb_3$ から析出したため、 $\beta-Zn_4Sb_3$ の化学量論組成 4 : 3 よりも Zn が抜けて少なくなったためであると考えられる。

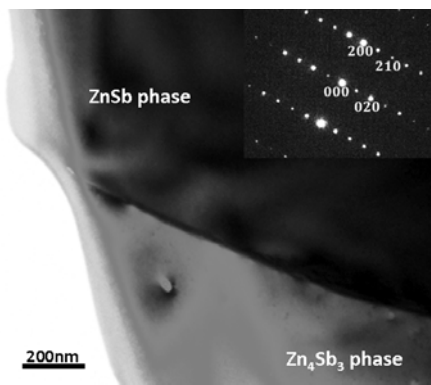


図 9 液体急冷後 673 K×2 h アニールした $Zn_{3.6}Sb_3$ の明視野像。 $\beta-Zn_4Sb_3$ は ZnSb と共存している。ロール周速度 0.6 $m s^{-1}$ 。

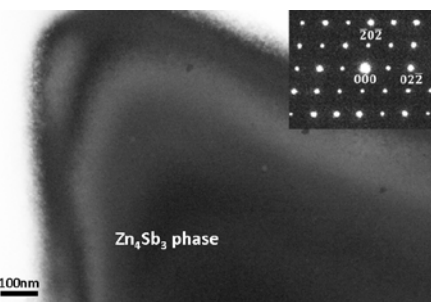


図 10 液体急冷後 673 K×2 h アニールした $Zn_{3.6}Sb_3$ の明視野像。ロール周速度 0.6 $m s^{-1}$ 。

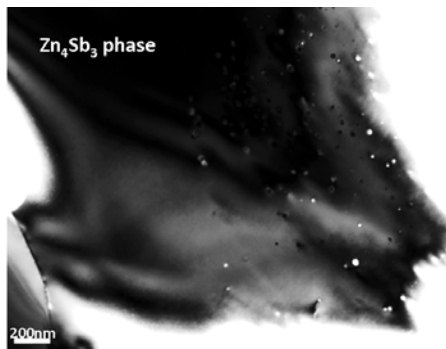


図 11 液体急冷後 673 K×2 h アニールした $Zn_{4.2}Sb_3$ の明視野像。ロール周速度 0.6 $m s^{-1}$ 。

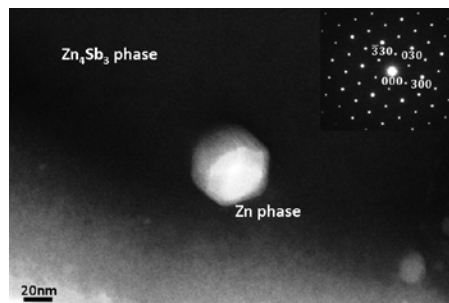
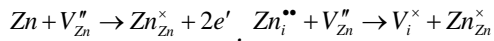
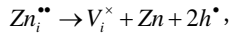


図 12 液体急冷後 673 K×2 h アニールした $Zn_{4.2}Sb_3$ の明視野像。ロール周速度 0.6 $m s^{-1}$ 。

(4) Zn 空孔と侵入型 Zn 原子

図 13 は自由エネルギー最小の条件に基づいて、組成 Zn_zSb_{30} の $\beta-Zn_4Sb_3$ 単位胞内の Zn

空孔数(n)、侵入型 Zn 原子数(i)、Zn 原子数($z = 36 - n + i$)の温度依存性を計算した結果を示す。図より、昇温、降温を伴う製造法の相違により、Zn 空孔数、侵入型 Zn 原子数、Zn 原子数に大きな変化が起こり、その結果、ナノサイズのポイドや Zn 粒が析出、消滅することが推察される。すなわち、Kröger-Vink 表示法を用いて、昇温時のその過程は次のような反応によって起こると考えられる。



また、降温時の過程は次のような反応によって起こることが説明される。

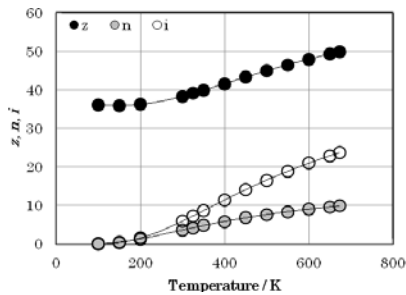
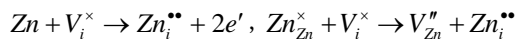
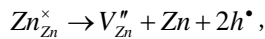


図 13 組成 Zn_xSb_3 の $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 単位胞内の Zn 空孔数(n)、侵入型 Zn 原子数(i)、Zn 原子数($z = 36 - n + i$)の温度依存性。

(5) 昇温変化

図 14 にロール周速度 0.6 m s^{-1} における Zn_xSb_3 のアニール状態の無次元性能指数、ゼーベック係数、電気伝導度、出力因子、熱伝導度を示す。無次元性能指数、出力因子は x の増加と共に電気伝導度が増加するため増加する。

図 15 にロール周速度 0.6 m s^{-1} における Zn_xSb_3 のアニール状態のゼーベック係数と電気伝導度の対数の関係いわゆる Jonker plot を示す。Jonker Plot は直線にはなっていない。この原因は、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ が ZnSb 、 Zn 、あるいは $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ などと共存すること、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ がナノサイズのポイドや Zn 粒、あるいは Zn 空孔、侵入型 Zn 原子を含むこと、 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ の Zn 濃度が 4 : 3 化学量論組成よりも低くなることなど $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ の複雑な構造変化に由来すると考えられる。

(6) 今後の展望

合金 Zn_xSb_3 ($x = 3.4\text{--}4.3$)は潜在的に良好な熱電的性質をもつ。 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 、 ZnSb 、 Zn 、 $\zeta\text{-Zn}_3\text{Sb}_2$ 、ポイド、Zn 粒、Zn 空孔、侵入型 Zn 原子、

$\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ の Zn 濃度など、構造的因子を製造過程においてさらに制御すれば、熱電気直接変換による発電のためにさらに良好な熱電的性質を得ることが可能になると推察される。

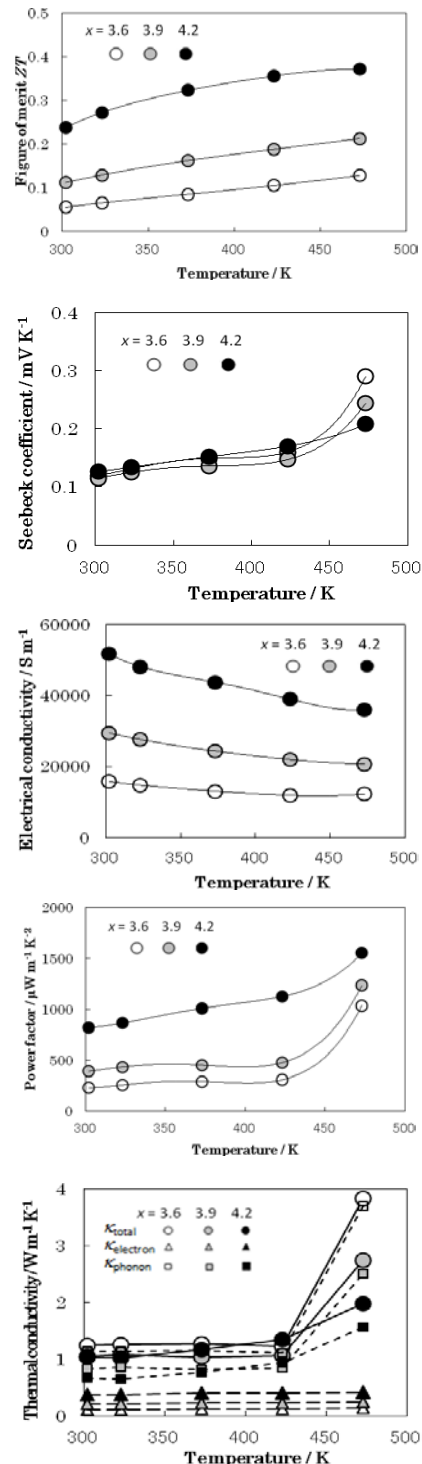


図 14 液体急冷後 $673 \text{ K} \times 2 \text{ h}$ アニールした Zn_xSb_3 の無次元性能指数、ゼーベック係数、電気伝導度、出力因子、熱伝導度。ロール周速度 0.6 m s^{-1} 。

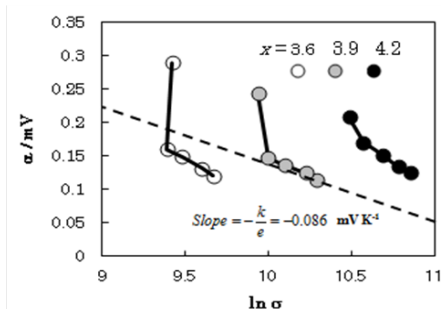


図 15 液体急冷後 673 K×2 h アニールした Zn_xSb_3 のゼーベック係数と電気伝導度の対数の関係、いわゆる Jonker plot。ロール周速度 0.6 m s^{-1} 。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Morimura, M. Hasaka, H. Nakashima, Microstructures and Thermoelectric Properties of Melt-Spun Zn_xSb_3 Ribbons, Journal of Electron Materials, (2013), DOI: 10.1007/S11664-013-2481-7 PP.1-5 審査有
- ② K. Baba, R. Hatada, S. Flege, W. Ensinger, Y. Shibata, J. Nakashima, T. Sawasec, T. Morimura, Preparation and antibacterial properties of Ag-containing diamond-like carbon films prepared by a combination of magnetron sputtering and plasma source ion implantation, Vacuum, 89(2013), 179-184 審査有
- ③ M. Hasaka, T. Morimura, H. Nakashima, Thermoelectric Properties of Melt-Spun Zn_xSb_3 Ribbons, Journal of Electron Materials, 41(2012), 1193-1198 審査有
- ④ T. Morimura, M. Hasaka, S. Kondo, H. Nakashima, H. Maeda, Microstructures and Thermoelectric Properties of Sintered $Ca_3Co_4O_9$ -Based Oxide, Journal of Electron Materials, 41(2012), 1217-1221 審査有
- ⑤ T. Morimura, M. Hasaka, K. Shimoda, H. Nakashima, Microstructures of Annealed TiNiSn-Based Alloy Ribbons, Journal of Electronic Materials 39(2010), 2149-2153 審査有
- ⑥ 森村隆夫、行列表示による STEM 像シミュレーション法の開発、長崎大学大学院工学研究科研究報告、42(2012), 16-21 審査無
- ⑦ S. Kondo, M. Hasaka, T. Morimura, On the role of induced impurity potential of $\beta\text{-FeSi}_2$ Physics Procedia, 11(2011), 142-145 審査有
- ⑧ T. Morimura, STEM image simulation by Bloch-wave method with layer-by-layer

representation Journal of Electron Microscopy, 59(2010), S23-S28 審査有

[学会発表] (計 5 件)

- ① T. Morimura, M. Hasaka, H. Nakashima, Microstructures and Thermoelectric Properties of Melt-Spun Zn_xSb_3 Ribbons, The 31st International & 10th European Conference on Thermoelectrics, 2012 年 7 月 9 日~12 日, Aalborg, Denmark
- ② 山口隆大、森村隆夫、佐藤幸生、幾原雄一、羽坂雅之、ミスフィット型層状酸化物の STEM 観察と熱電的性質、日本顕微鏡学会、第 68 回学術講演会、2012 年 5 月 14 日~5 月 16 日つくば国際会議場 (つくば)
- ③ M. Hasaka, T. Morimura, H. Nakashima, Thermoelectric properties of melt-spun Zn_xSb_3 ribbons, 30th International Conference on Thermoelectrics, 2011 年 7 月 18 日, Traverse City, Michigan, USA
- ④ T. Morimura, M. Hasaka, S. Kondo, H. Nakashima, Microstructures and thermoelectric properties of sintered $Ca_3Co_4O_9$ -based oxide, 30th International Conference on Thermoelectrics, 2011 年 7 月 18 日, Traverse City, Michigan, USA
- ⑤ 森村隆夫、羽坂雅之、Bloch 波法による STEM 像シミュレーションの欠陥構造への応用、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会 2010 年 5 月 24 日、名古屋国際会議場 (名古屋)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽坂 雅之 (HASAKA MASAYUKI)
長崎大学・大学院工学研究科・研究員
研究者番号：30039698

(2) 研究分担者

森村 隆夫 (MORIMURA TAKAO)
長崎大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30230147