

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289222

研究課題名(和文)非整合チムニーラダー型化合物を用いた高出力熱電発電デバイスの創製

研究課題名(英文)Fabrication of high performance thermoelectric devices using incommensurate chimney ladder compounds

研究代表者

宮崎 譲 (Miyazaki, Yuzuru)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40261606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：マンガンケイ化物を主成分とするチムニーラダー型化合物群の合成と結晶構造解析を行い、新たな4種類の化合物の詳細な結晶構造を明らかにした。また、最高の熱電特性の実現に向けて合金組成の最適化を行い、p型試料において最高の特性を実現した。更に3cm角の発電モジュールの試作を行い、表裏の温度差を400Kとした際に、最高出力1.3Wを記録した。これは出力密度(単位面積あたりの出力)に換算して1.25 kW/m²に相当する。

研究成果の概要(英文)：Higher manganese silicide-based chimney-ladder compounds have been prepared and detailed crystal structure of four new phases has been determined. Metallic composition to realize potential thermoelectric (TE) properties has been investigated and the best p-type performance has been achieved for a lightly vanadium-substituted samples. A 3cm x 3cm size TE module has been fabricated and its power generation has been measured under a temperature difference of 400 K. The highest output power of 1.3 W has been recorded, which corresponds to the power density of 1.25 kW/m².

研究分野：無機固体化学

キーワード：非整合化合物 廃熱利用 熱電変換 チムニーラダー型化合物 変調構造 熱電発電モジュール

1. 研究開始当初の背景

マンガンケイ化物 $MnSi_\gamma$ ($\gamma \sim 1.7$) における価電子数制御法を申請者らが確立して以降、非整合化合物を対象とした熱電材料研究が加速している。非整合化合物は特有の変調構造を持ち、通常の固体では実現困難な高出力因子と低熱伝導率を両立できるため、熱電材料として理想的な物質である。 $MnSi_\gamma$ が属する非整合チムニラダー型化合物群は、適切な物質設計のもとで $MnSi_\gamma$ と合金化することにより、更に優れた熱電材料の創製が期待できる。しかし、これらの化合物の殆どは結晶構造が不明であり、物性も未開拓である。

これらの背景から、未解明な部分の多い非整合チムニラダー型化合物における電子構造と物性を系統的に理解し、 $MnSi_\gamma$ ベースの高性能熱電材料の創製に関する学理を究明する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、構造・物性とも未解明な部分が多い非整合チムニラダー型化合物群を対象を拡大して、 1 kW/m^2 の出力密度を示す新規熱電発電材料を創製するための学理を究明する。

この目的達成に不可欠な、(1) チムニラダー型化合物群の変調構造と電子構造の解明、(2) 電子構造に基づく熱電材料設計、(3) 高出力因子実現のための組成最適化、(4) 組織制御による低熱伝導率化、(5) 発電モジュールの試作と発電特性評価、の5項目を遂行する。

3. 研究の方法

(1) 試料合成

グローブボックス中で原料試薬を所定量秤量し、高周波溶解法またはアーク溶解法により合金試料を合成した (as-cast 試料)。得られたボタン試料の一部を石英管中に真空封入し、 1000°C 近傍の温度で所定時間均質化処理を行った (annealed 試料)。残りの試料をアルミナ乳鉢を用いて粗粉碎し、遊星ボールミル中で所定時間微粉碎を行って粒径調整をした後、放電プラズマ焼結により高密度化を行った (SPS 試料)。

(2) 結晶構造解析

多結晶試料を粉碎し、粉末X線回折 (XRD) により回折パターンを記録した。得られた回折パターンに対して、[Mn] および [Si] 部分構造を仮定した (3+1) 次元の超空間群を用いて、試料の非整合構造を解析した。結晶構造解析には JANA2006 ソフトウェアを用いた。

(3) 第一原理計算

結晶構造解析によって得られる非整合構造に最も近い3次元整合格子を近似し、WIEN2k ソフトウェアを用いて電子構造計算を行った。得られたデータを、ボルツマン輸

送方程式を用いた熱電特性評価ソフトウェア BoltzTraP に入力し、所定の温度で実現しうる熱電特性 (ゼーベック係数、導電率および熱伝導率) を導出した。

JANA2006 で精密化される、両部分構造の c 軸長比 (c_{Mn} / c_{Si}) は化学組成に一致するので、 $c_{Mn} / c_{Si} = \gamma$ なる関係がある。この γ を用いると $MnSi_\gamma$ の総価電子数 (VEC: valence electron counts) は $7+4\gamma$ と表され、電子構造におけるフェルミ面の位置を半定量的に表現することができる。

(4) 熱電特性評価

直方体に成形された試料のゼーベック係数および導電率を、それぞれ温度差起電力法および直流4端子法により測定した。また、ペレット状試料の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した。いずれの測定も室温以上の温度範囲で行った。

一部の試料に対してはホール係数測定を行い、キャリア密度と移動度を評価した。

4. 研究成果

(1) チムニラダー型化合物群の変調構造と電子構造の解明

$MnSi_\gamma$ 以外のチムニラダー型化合物として、従来 $V_{17}Ge_{31}$ 、 $Cr_{11}Ge_{19}$ 、 $Rh_{17}Ge_{22}$ および Ir_4Ge_5 として知られていた2元系化合物の単相合成条件を確立した。また、これらの化合物に対して超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を用いて Rietveld 解析を行ったところ、4相とも非整合構造を有することが明らかになった。精密化されたこれらの結晶相の組成は、 $VGe_{1.8234(1)}$ 、 $CrGe_{1.7289(1)}$ 、 $RhGe_{1.2942(1)}$ および $IrGe_{1.2522(1)}$ であった。括弧内の数値は最終桁の標準偏差を示しており、 $VGe_{1.8234(1)}$ および $RhGe_{1.2942(1)}$ においては、 $V_{17}Ge_{31}$ および $Rh_{17}Ge_{22}$ と組成比において数字上大きな変化はない。しかし、超空間群を用いた記述は、4相がいずれも2種類の部分構造からなる非整合複合結晶であることを示し、それぞれの部分構造には1個の結晶学的サイトのみがある。

図1に、 $CrGe_{1.7289(1)}$ SPS 試料に対して精密化された各サイトの変調振幅 (原子の変位変調構造を数学的に表す曲線) を示す。横軸 v は、2つの部分構造の c 軸周期の位相差に相当する「第4軸座標」であり、縦軸は Cr および Ge のそれぞれの座標 (0, 0, 0) および (1/4, 1/4, 1/4) からの変位に相当する。Cr は z 座標のみが変位変調しており、 $z=0$ からの最大変位は $v=0.12$ や 0.38 における 0.1 \AA 程度である。一方、Ge は3方向全てに変位変調しており、特に x - y 面内では 0.6 \AA 近く変位している場所が存在することがわかる。このようなアモルファス並みの原子位置の変位変調は、格子熱伝導率低減に有効であることは、容易に想像できる。他の3相についても同様な結晶構造解析を行い、 $CrGe_{1.7289(1)}$ と類似した変調構造 (個々の線に重なる) を有す

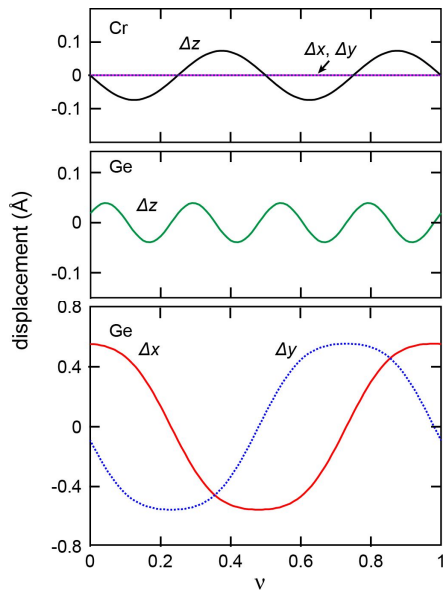


図1 CrGe_{1.7289(1)}の変位変調.

ることが明らかになった。

元素の価電子数から見積もられるVECは、VGe_{1.8234(1)}、CrGe_{1.7289(1)}、RhGe_{1.2942(1)} および IrGe_{1.2522(1)} に対して、それぞれ 12.23、12.91、14.18 および 14.09 であった。チムニーラダー型化合物においては VEC = 14 においてフェルミ準位が禁制帯の真中に位置するバンド半導体となり、それ以上(以下)でp型(n型)半導体に変化する。また、VECが14から大きく離れると、より金属的な伝導(キャリア密度の増加)を示すことが予想される。従って、VGe_{1.8234(1)} および CrGe_{1.7289(1)} は金属製の強いp型伝導を示し、RhGe_{1.2942(1)} および IrGe_{1.2522(1)} は半導体的なn型伝導を示すことがわかれる。

(2) 電子構造に基づく熱電材料設計

最も簡単な整合構造 Mn₄Si₇ を用いて、第一原理計算を行い、フェルミエネルギーのシフトと状態密度(DOS)の関係を求めるとともに、出力因子(ゼーベック係数 S の2乗に導電率 σ を乗じた量)が最大となるキャリア密度を求めた。その結果、Mnサイトを2-5 at% Cr か V で部分置換した試料の出力因子がp型域で最大となることが予測された。また、Mnサイトを25 at% 以上 Fe、Ru、Rh および Ir で部分置換した場合、p型と同程度の出力因子を有するn型試料が得られる可能性が高いことがわかった。

Si サイトは殆どの元素を置換固溶することが困難であることも併せて明らかになった。

(3) 高出力因子実現のための組成最適化

MnサイトにCr および V を置換固溶させた (Mn_{1-x}M_x)Si₇ 固溶相 ($M = \text{Cr}, \text{V}$) を合成したところ、annealed 試料の固溶域はそれぞれ $0 \leq x \leq 0.20$ ($M = \text{Cr}$) および $0 \leq x \leq 0.05$ ($M =$

V) であった。いずれの試料も x の増加とともに γ も変化することが確認された。

図2に、(Mn_{1-x}V_x)Si₇ 固溶相の熱電特性(上から順にゼーベック係数、導電率および出力因子)の温度変化を示す。ゼーベック係数の絶対値は、V置換量 x の増加とともに単調に減少した。これはVの価電子数がMnより2小さいために、 x の増加はホールキャリア密度の増加に対応するためである。同じ機構により導電率の上昇も説明できるが、 $x = 0.02$ 程度の僅かなV置換により導電率が大幅に上昇したのは、マイクロ/ナノ組織の改善(導電率を低下させるMnSiモノシリサイド相の層状析出の抑制)されたためであることも判明した。ゼーベック係数の僅かな減少と導電率の大幅な向上により、出力因子は $x = 0.02$ 試料が最も高い値を示し、その値は700 Kにおいて $1.8 \text{ mW/K}^2\text{m}$ と、無置換試料のほぼ30%増の性能を示すことが明らかになった。

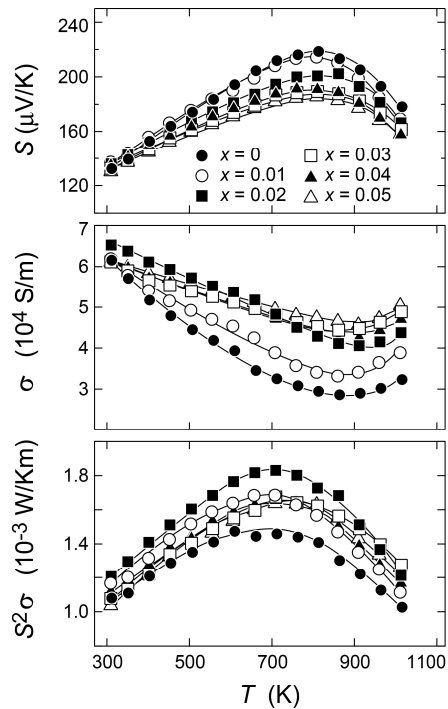


図2 (Mn_{1-x}V_x)Si₇ 固溶相の熱電特性の温度変化.

(4) 組織制御による低熱伝導率化

液相を経て合成されるMnSi₇ 試料には、導電率を低下させるモノシリサイド相の層状析出が不可避であったが、前項で述べたように、Vの微量置換により層状析出が抑制され、大幅な導電率の向上が実現できた。同様な効果はCr置換においても確認された。

導電率の向上は、熱伝導率におけるキャリア成分の寄与の増加を意味するので、熱伝導率も同時に増加するものと思われるが、VやCrによる微量置換は、特異なナノ組織の出現により格子熱伝導率が大幅に低減されるため、熱伝導率は減少する傾向にあることが確

認された。今後、このナノ組織の形状とサイズを最適化することができれば、更なる熱電特性の向上が見込める。

(5) 発電モジュールの試作と発電特性評価

発電モジュールの最適構成を実現するためには、p-n 素子の熱電特性に加えて、熱膨張率や価格面での検討も必要である。本研究では、p 型素子性能の大幅向上は達成されたが、n 型素子の性能を最適化するには至らなかった。

p 型素子に $(\text{Mn}_{0.98}\text{V}_{0.02})\text{Si}_y$ を用い、n 型素子に C40 型構造を有する $(\text{Mn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10})(\text{Si}_{0.66}\text{Al}_{0.34})_2$ を用いて π 型モジュールを構成した際の発電特性をシミュレーションし、最適素子サイズを決定した。

これらの p-n 素子材料を 14 対(各 p-n 対を並列接続しているので素子数は 56 個)接続した発電モジュールを試作した。図 3 (a)に示すように、試作モジュールは銀電極により各素子が接続され、大きさはほぼ 3 cm 角である。この試作モジュールの発電特性を測定した結果を図 3 (b)に示す。開放電圧 V_0 は高温側温度の上昇とともに増加し、高温側温度を 773 K、低温側温度を 340 K (温度差 $\Delta T = 396$ K) としたとき、 $V_0 = 1.34$ V で最大出力は $P_{\text{MAX}} = 1.33$ W を記録した。この値は出力密度として 1.25 kW/m² に相当し、当初の目的であった 1 kW/m² を上回る性能を持つことが確認された。また、高温側温度を 773-340 K の間で繰り返し上下させたサイクル特性を測定したところ、少なくとも 5 回の熱サイクルでは、出力に有意な劣化は認められなかった。今後は、少なくとも数か月以上の時間軸で出力特性を測定し、熱履歴に伴う電極と素子界面の拡散によるミクロ組織の変化を観察する必要がある。

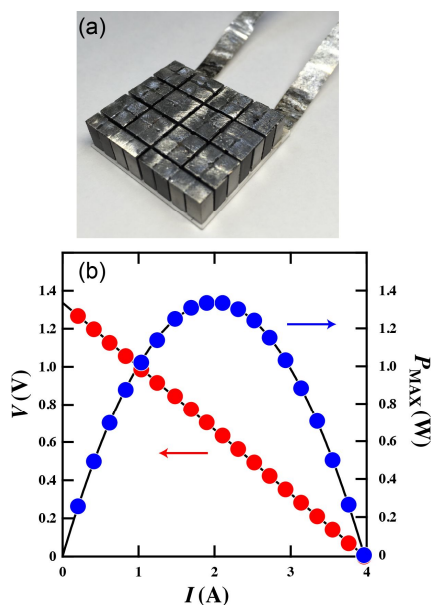


図 3 (a) 試作モジュールの外観、(b) 同モジュールの発電特性。

おわりに

2015 年 6 月末、ドイツのドレスデンで行われた国際熱電学会において、発電モジュールの試作と特性を報告した修士学生(内藤秀磨、学会発表リスト)が、優秀ポスター賞を受賞した。当該研究が国際的に見て高いレベルであることを物語るとともに、注目度が高いことが客観的に示された。一方で、本研究期間では n 型素子材料の特性を大幅に引き上げることはできなかった。Rh や Ru 等の希少金属を添加すれば p 型素子性能に匹敵する n 型材料が合成可能であることを示すことはできたが、コスト面で実用には適わない。Fe 等の安価な元素で実用 n 型素子材料を実現できるよう、引き続き研究を継続していく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

T. Barbier, E. Combe, R. Funahashi, T. Takeuchi, M. Kubouchi, Y. Miyazaki, E. Guilmeau and R. O. Suzuki, Structural investigation and indium substitution in the thermoelectric $\text{Mn}_{2.7}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_4\text{Al}_{2-x}\text{In}_x$ series, J. Electr. Mater., 45 査読有, (2016) 1992-1999, DOI: 10.1007/s11664-015-4365-0.

M. Kubouchi, Y. Ogawa, K. Hayashi, T. Takamatsu, and Y. Miyazaki, Effect of interstitial Mg in Mg_{2+x}Si on electrical conductivity and Seebeck coefficient, J. Electr. Mater., 査読有, 45 (2016) 1589-1593, DOI: 10.1007/s11664-015-4126-5.

宮崎 讓, チムニーラダー型マンガンケイ化物の結晶構造と熱電特性, 日本金属学会誌, 査読有, 79 (2015) 530-537, DOI: 10.2320/jinstmet. JA201508.

H. Hamada, Y. Kikuchi, K. Hayashi, and Y. Miyazaki, Crystal structure and thermoelectric properties of the incommensurate chimney-ladder compound VGe_γ ($\gamma \sim 1.8$), J. Electr. Mater., 査読有, 45 (2015) 1365-1368, DOI: 10.1007/s11664-015-4036-6.

Y. Miyazaki, T. Nakajo, Y. Kikuchi, and K. Hayashi, Crystal structure and thermoelectric properties of the incommensurate chimney-ladder compound RhGe_γ ($\gamma \sim 1.293$), J. Mater. Res., 査読有, 36 (2015) 2611-2617, DOI: 10.1557/jmr.2015.137.

Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, Y. Miyazaki, High temperature X-ray diffraction study on incommensurate composite crystal MnSi_y -(3+1)-dimensional superspace approach, J. Alloys Compd., 査読有, 15 (2014) 263-267,

〔学会発表〕(計 14 件)

Y. Miyazaki et al, Incommensurate Nowotny chimney-ladder compounds as potential thermoelectric materials (Invited), Int'l Conf. on Thermoelectric Materials Science (TMS) 2015, 11 November 2015, 名古屋大学(愛知県・名古屋市).

Y. Miyazaki et al, Crystal structure and thermoelectric properties of incommensurate higher manganese silicides, 8th Conf. on Aperiodic Crystals, 1 September 2015, Prague (Czech Republic).

H. Hamada, Y. Miyazaki et al, Crystal structure and thermoelectric properties of Nowotny chimney-ladder VGe_γ , Int'l Conf. on Thermoelectrics (ICT) 2015, 30 June 2015, Dresden (Germany).

S. Naito, Y. Miyazaki et al, Fabrication and power generation of a silicide-based thermoelectric module, Int'l Conf. on Thermoelectrics (ICT) 2015, 30 June 2015, Dresden (Germany).

Y. Miyazaki et al, Enhanced thermoelectric performance of higher manganese silicides through the control of valence electron counts (Invited), Int'l Conf. on Thermoelectrics (ICT) 2015, 30 June 2015, Dresden (Germany).

Y. Miyazaki et al, Enhanced thermoelectric performance of lightly Cr-substituted higher manganese silicides (Invited), 1st Int'l Conf. on microstructure and property of materials (MPM-2015), 29 May 2015, Hangzhou (China).

Y. Miyazaki et al, Nowotny chimney-ladder higher manganese silicides as potential thermoelectric compounds (Invited), Energy Materials Nanotechnology (EMN) Phuket 2015, 5 May 2015, Phuket (Thailand).

宮崎 讓 他, Chimney-ladder 型 $MnSi_\gamma$ 相における遷移金属の微量置換効果, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 12 日, 東海大学(神奈川県・平塚市).

菊池祐太, 宮崎 讓 他, Chimney-ladder 型 $MnSi_\gamma$ における V 置換効果, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学(北海道・札幌市).

Y. Miyazaki et al, Nowotny chimney-ladder compounds as potential thermoelectric materials (Invited), 5th Int'l Congress on Ceramics (ICC5), 18 August 2014, Beijing (China).

Y. Miyazaki et al, Valence electron control on the incommensurate higher manganese silicides (Invited), Int'l Conf. and Summer School on Advanced Silicide Technology (ICSS-SILICIDE) 2014, 20 July 2014, 東京理科大学(東京都・葛飾区).

Y. Kikuchi, Y. Miyazaki et al, Effects of Vanadium substitution on the crystal structure and thermoelectric properties of higher manganese silicides, 6th Forum on New Materials, 16 June 2014, Montecatini (Italy).

宮崎 讓 他, チムニーラダー型化合物 MGe_γ ($M=Rh, Ir$) の結晶構造と熱電特性, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 19 日, 青山学院大学(神奈川県・相模原市).

中條隆貴, 宮崎 讓 他, チムニーラダー型 $RhGe_\gamma$ ($\gamma \sim 1.294$) の合成と熱電特性, 第 68 回応用物理学会東北支部学術講演会, 2013 年 12 月 6 日, 山形大学(山形県・米沢市).

〔図書〕(計 2 件)

Y. Miyazaki, Materials Aspect of Thermoelectricity, CRC Handbook, CRC Press, Taylor&Francis, 2016, in press.

宮崎 讓, Electronic Journal 別冊 2015 熱電変換材料&デバイス技術大全, (株)電子ジャーナル, 第 2 章第 4 節, 2014.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/y Miyazaki-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 讓 (MIYAZAKI, Yuzuru)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 4 0 2 6 1 6 0 6

(2) 研究分担者

林 慶 (HAYASHI, Kei)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 7 0 3 6 0 6 2 5

高松 智寿 (TAKAMATSU, Tomohisa)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 6 0 7 0 8 4 2 8