

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25620152

研究課題名(和文) 結晶構造中にかご状空間を有する「ラトリング」酸化物熱電材料の開発

研究課題名(英文) Development of "Rattling" Oxide Thermoelectric Materials with Cage-like Crystal Structure

研究代表者

大瀧 倫卓(Ohtaki, Michitaka)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：50223847

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：大きなかご状の構造中に小さなAカチオンが内包された結晶構造を持つ -パイロクロア型酸化物AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub>について、内包Aカチオンのサイズが小さく質量が軽いほど熱拡散率が小さくなるという、従来モデルとは正反対の序列を得た。これをフォノン平均自由行程の短縮で裏付け、さらに熱伝導率の実測値が理論的下限とほぼ同程度に低いことから、酸化物において初めてラトリング運動によるフォノン散乱の増強を実証した。導電率がまだ低く、熱電材料としての無次元性能指数ZTは小さいが、極めて低い熱伝導率を保ちつつ導電率を2桁以上向上できたことは、かご状構造酸化物系において熱伝導率と導電率の独立制御が可能であることを示している。

研究成果の概要(英文)：Although there has been no report on "rattling" oxides with the "rattler-in-a-cage" structure, here we report the thermal properties of defect pyrochlore (-pyrochlore) oxides with smaller cations in an oversized cage-like crystal structure. It was clearly shown for the first time that the thermal diffusivity,  $\kappa$ , and the thermal conductivity,  $\sigma$ , are lower for the oxides containing lighter A-site cations, contradicting to the conventional prediction of the phonon thermal conductivity, in which lighter comprising atoms must give higher  $\kappa$ . The findings including the Raman spectra of the samples directly evidenced the "rattling" effect of the loosely bound cations on the thermal transport properties of the oxides. The  $ZT$  values of these oxides are extremely low (below 1.0 W/mK). Although their electrical conductivity was still insufficient, an appropriate selection of the framework composition enabled us to have better thermoelectric performance.

研究分野：無機材料化学、工業物理化学

キーワード： -パイロクロア型酸化物 かご状結晶構造 ラトリング フォノン散乱 熱伝導率 熱電変換材料  
非調和振動 ラマンスペクトル

### 1. 研究開始当初の背景

半導体のゼーベック効果を利用して温度差から直接電力を発生する熱電変換のエネルギー変換効率は、熱電素子を構成する材料の性能指数  $Z = S^2 \sigma / \kappa$  が大きいほど向上する ( $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は導電率、 $\kappa$  は熱伝導率)。従って熱伝導率  $\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$  (添字 el と ph はそれぞれ電子伝導と格子振動の寄与を示す) は小さいことが望ましい。

一般に格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  は、その物質の成分元素が重いほど、また構成原子間の結合が弱いほど、低くなる。このため、これまでに実用化されている既存熱電材料のほとんどは Bi、Te、Pb、Sb、As 等の重金属元素の化合物で、融点が低く高温大気中で不安定であり、毒性が強く、元素が稀少、製造コストが高いなど多くの問題点を有し、熱電変換の広範な普及を妨げる一大要因となっている。一方、電子熱伝導率  $\kappa_{el}$  は Wiedemann-Franz 則  $\kappa_{el} = L_0 \sigma T$  ( $L_0$  は Lorenz 数) により導電率  $\sigma$  に比例するため、導電率  $\sigma$  または電子熱伝導率  $\kappa_{el}$  を下げずに格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  を下げることが必要で、電子輸送を妨害せずに熱輸送を抑制するという困難な課題の解決が求められている。

大きなかご状空間を有する物質では、かご状空間に内包された原子が非調和性の熱振動(ラトリング)を起こすことにより格子振動(フォノン)を強く散乱すると考えられており、充填スクッテルダイト系化合物やクラスレート系化合物がよく知られた実例である。しかし、酸化物におけるかご状構造物質の熱物性や熱電特性に関する研究は、本研究開始当初には世界に前例がなかった。欠陥パイロクロア構造を持つ  $\beta$ -パイロクロア型酸化物  $AB_2O_6$  は、図1のように大きなかご状構造に A イオンが内包された構造を持ち、 $AOs_2O_6$  系超伝導体では、超伝導の発現機構として A カチオンの非調和振動が指摘されていたが、ラトリングによるフォノン散乱の増強が実測された例もなかった。

熱電材料としての酸化物の2大短所は、原子間結合のイオン性が強いためにキャリアが局在しやすいことと、構成元素が軽いために格子熱伝導率が高いことである。前者については、電子の局在性を逆に利用して大きなゼーベック係数を得るといった戦略が可能だが、後者は酸化物の本質的な性質で、特にフォノン-フォノン散乱が顕著でない室温付近ではどうしても格子熱伝導率が高く性能指数が向上しないという問題が克服できていない。非調和性の高い独立した原子振動によるフォノン散乱の増強という「ラトリング」の考え方は、本質的に格子熱伝導率が高い酸化物において最も効果的に働くと考えられる。酸化物においてラトリング機構によるフォノン散乱の増強が実現すれば、構成元素が軽い故に本質的に格子熱伝導率が高いという酸化物の短所を抜本的に克服でき、キャリア伝導を妨害しない低フォノン伝導酸化物

の設計指針が構築できる。これによって、室温付近でも優れた性能を示す、安価で安定な高効率酸化物熱電変換材料の開発指針が得られると期待される。すなわち、 $\beta$ -パイロクロア型酸化物  $AB_2O_6$  は、酸化物において「ラトリング熱電材料」を実現可能な系として期待できると着想するに至った。

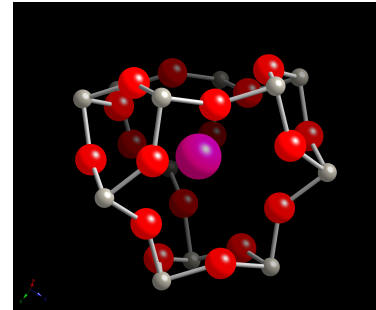


図1.  $\beta$ -パイロクロア型酸化物  $AB_2O_6$  の A イオン内包かご状結晶構造。

### 2. 研究の目的

本研究開始当初の研究目的は、以下の通りである。

- (1)  $\beta$ -パイロクロア型酸化物におけるラトリング由来のフォノン散乱による熱伝導率低減の実証。
- (2) ラトリング原子種の複合化や、かご状骨格の構造変調などによるフォノン散乱の増強の検討。
- (3)  $\beta$ -パイロクロア型酸化物の骨格構成原子の選択や部分元素置換による良導電性の付与
- (4) 酸化物クラスレートなど、他のかご状構造酸化物の探索と合成
- (5) 以上の知見を総合した「ラトリング」酸化物熱電材料の設計指針の構築

### 3. 研究の方法

- (1) オスmium系  $\beta$ -パイロクロア型酸化物  $AOs_2O_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) が、A カチオンが小さいほど高い超伝導転移温度  $T_c$  を示す機構として、Os-O ネットワークで構成される広いかご状構造空間の中を A カチオンが比較的自由に動き回る、いわゆるラトリング運動を起こしている可能性が指摘されていた。オスmiumは極めて高価かつ酸化物が猛毒なので、 $AOs_2O_6$  と同じ構造を持つ  $AW_2O_6$  や  $ATaWO_6$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) を合成する。合成した試料の結晶構造はリートベルト法により精密化し、格子定数を高精度で求めるとともに、各原子の原子座標と原子変位パラメータを算出する。
- (2) 得られた焼結体試料について、レーザーフラッシュ法により熱伝導率を測定する。レーザーフラッシュ法で直接測定される物理量は熱拡散率  $\alpha$  であり、 $\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$  の関係によって熱伝導率  $\kappa$  を求める。ここで  $C_p$  は比熱、 $\rho$  は密度である。
- (3) 焼結体試料について、縦波横波の音速を測定し、フォノンの平均自由行程を見積もる。フォノン自由行程と A カチオンのサイズと

の関係調べ、格子熱伝導率の序列を支配している要因を明らかにして、ラトリングによるフォノン散乱の可能性を定量的に検討する。

(4) 強いフォノン散乱の極限として、以下の式で計算される最小熱伝導率 $\kappa_{\min}$  (minimum thermal conductivity) という概念がある。

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\Theta_i}\right)^2 \int_0^{\Theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

$$\Theta_i = v_i \left(\frac{\hbar}{k_B}\right) (6\pi^2 n)^{1/3}$$

ここで  $T$  は絶対温度、 $n$  は原子の数密度、 $v_i$  は各モードの音速である。音速の測定データから $\kappa_{\min}$ を算出し、格子熱伝導率の実測値と比較することにより、強散乱極限ではどこまで熱伝導率が低下しうるかを定量的に評価する。

(5) 熱電変換材料への応用を考えると、高い導電性を持つことが必須条件となるが、一般に、かご状構造物質では原子間の結合角が $180^\circ$ や $90^\circ$ から離れているため、電子軌道の重なりが小さく、優れた導電性を得ることは難しい。しかし、超伝導体として報告されている $\text{AOs}_2\text{O}_6$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ) は高い導電性を示す。しかし Os は高価で酸化物が猛毒である。そこで、球対象に広がった 5s、6s 軌道を利用するため、-パイロクロア型酸化物の B サイト原子として Sb、Te、Bi を用いて物質合成を検討し、さらに B サイトの部分置換により 結晶構造の対称性の向上、金属-酸素配位多面体の対称性の向上を図る。Te 系については導電性の発現が最近報告されているが、導電率は最高でも室温で 2 S/cm 程度であり、熱電変換材料としてはあと 2 ケタの向上が望まれるため、Te-Bi、Te-Sn、Te-In などの組み合わせにより、n 型ドーピングと対称性向上の両立を狙う。

(6) ラトリングとそれによるフォノン散乱、およびかご状空間内の A カチオンとかご状骨格の関係について、ラマン散乱スペクトルなどの振動スペクトルを測定・評価して、フォノン散乱の起源を明らかにする。

(7) A カチオンの複合化によるフォノン散乱の増強を試みる。ラトリング原子の複合化は、充填スクッテルダイトなどについて報告例があるのみで、酸化物における検討例は報告されていない。また、A サイトに 2 価カチオンを導入することで、n 型ドーピングの増強も期待される。

(8) 高い導電性を持つパイロクロア型酸化物の組成を参考にして、新規良導電性 -パイロクロア型酸化物を探索する。候補となる良導電性パイロクロア型酸化物骨格としては、ルテニウム系パイロクロア  $\text{M}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、イリジウム系パイロクロア  $\text{M}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  などが挙げられる。

#### 4. 研究成果

まず、ホットプレス装置を利用して焼結密度の高い  $\text{ATaWO}_6$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ) 試料を合成し、図 2 に示すように、内包された A カチオンのサイズが小さく質量が軽いほど熱拡散率が小さくなるという、従来モデルとは逆の序列を得た。

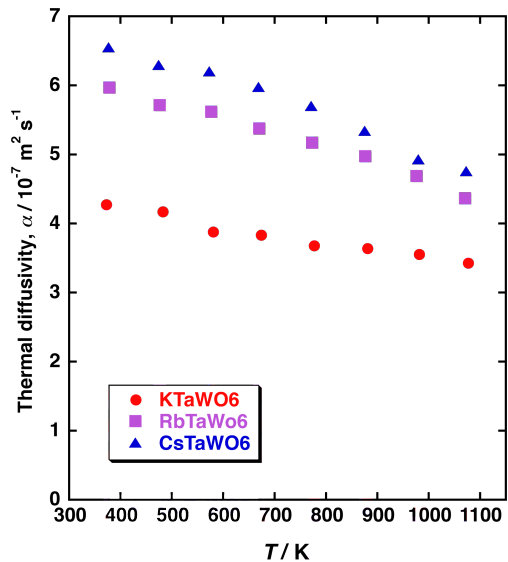


図 2.  $\text{ATaWO}_6$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ) の熱拡散率の温度依存性。

さらに試料の音速測定と熱拡散率からフォノンの平均自由行程を算出したところ、図 3 のように音速は試料間でほとんど差はないが、フォノン平均自由行程は A カチオンのサイズが小さいほど顕著に短縮していることを見出した。これにより、酸化物において初めてかご状構造内包原子のラトリング運動によるフォノン散乱の増強が実証された。さらに、フォノンの平均自由行程がその理論的限界まで短くなったと仮定したときの最小熱伝導率 $\kappa_{\min}$ を計算し、図 4 のように熱伝導率の実測値がこれとほぼ同程度に低いことを明らかにして、この酸化物中で顕著なフォノン散乱が実現していることを示した。

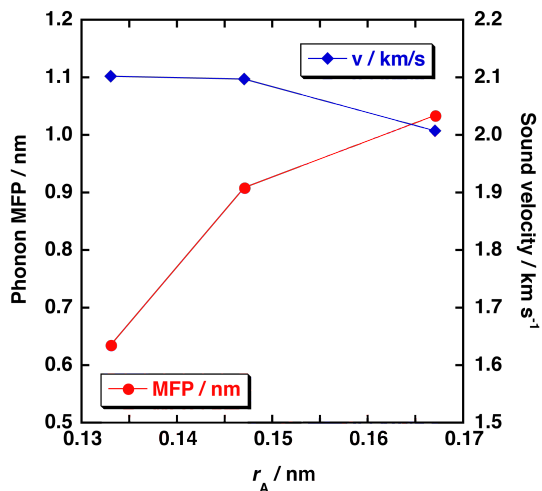


図 3.  $\text{ATaWO}_6$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ) の音速とフォノン平均自由行程(MFP)の A イオン半径依存性。

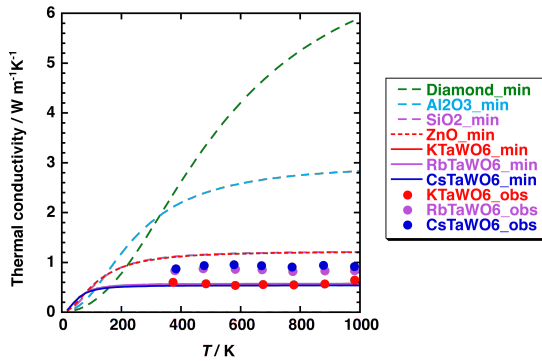


図4. 種々の物質の最小熱伝導率 $\kappa_{\min}$  (破線)と $\text{ATaWO}_6$  (A=K, Rb, Cs)の $\kappa_{\min}$  (実線)と実測された熱伝導率 (データ点)

一方、かご状構造骨格への導電性の付与を目的として、B サイト原子としてTe やSb を含有する $\text{AAI}_{0.33}\text{M}_{1.67}\text{O}_6$  (A=K, Rb, Cs, M=Te, Sb)などを合成し、熱電特性を検討した。 $\text{AAI}_{0.33}\text{Te}_{1.67}\text{O}_6$ の導電率は、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ で $10^{-2}$  S/cmのオーダーであり、熱電変換材料としては十分とはいえないが、 $\beta$ -パイロクロア系酸化物について報告されている導電率としては最高レベルの値である。さらに、かご状構造骨格中のBサイトに3価カチオンを含む場合と比較的高い導電率が得られるという傾向を見出したため、Bサイトに $\text{Fe}^{3+}$ を持つ $\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  (A=K, Rb, Cs、以後それぞれKFW、RFW、CFWと略記)を合成し、結晶構造や熱電特性、振動スペクトルを検討した。リートベルト解析による結晶構造の精密化から、CFWのAサイトカチオンである $\text{Cs}^+$ はかご状構造の中心位置である8bサイトを占めるのに対し、RFWやKFWではAサイトカチオンが8bサイトから $\langle 111 \rangle$ 方向に偏位した32eサイトを占めていることが明らかになった。一方、試料の振動スペクトルについては、室温でのラマンスペクトルの測定から、図5に示すように、 $100\text{ cm}^{-1}$ 以下の低波数域にラトリング振動と報告されている並進運動モードに帰属されるピークを持つことから、 $\text{ATaWO}_6$ と同様にラトリング現象を示すことを明らかにした。

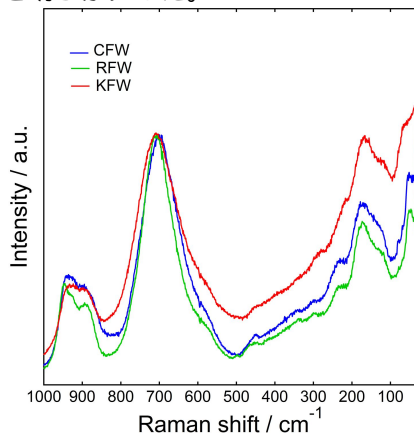


図5.  $\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$  (A=K, Rb, Cs)のラマンスペクトル

この結果に対応して、 $\text{AFe}_{0.33}\text{W}_{1.67}\text{O}_6$ 試料の熱伝導率は、図6に示すように室温で $1\text{ W/mK}$ 以下という、酸化物としては極めて低い値が得られた。

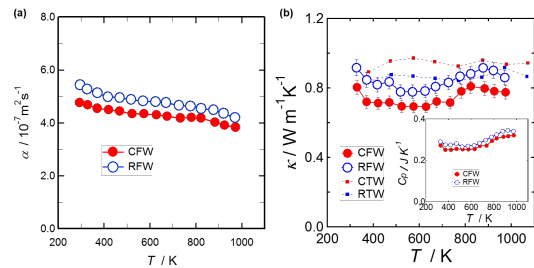


図6. CFWとRFWの(a)熱膨張率と(b)熱伝導率の温度依存性。(b)の挿入は比熱の測定値。

一方、図7に示すように導電率の値は $10^{-2}$  S/cmのオーダーとまだかなり低く、最大の出力因子は図8のようにRFWの $2.2 \times 10^{-7}\text{ W/mK}^2$ であった。結果として得られた無次元性能指数 $ZT$ は $2.6 \times 10^{-4}$ とかなり小さく、熱電特性の一層の向上が望まれる。

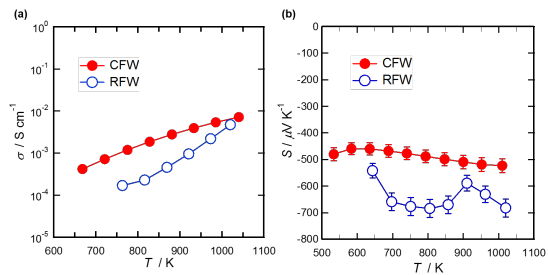


図7. CFWとRFWの(a)導電率と(b)ゼーベック係数の温度依存性。

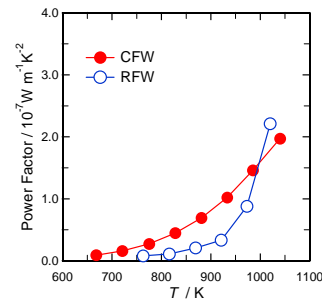


図8. CFWとRFWの出力因子の温度依存性。

しかし、 $\text{ATaWO}_6$ と同水準あるいはそれ以下の熱伝導率を示しつつ、導電率を2桁以上向上できたことは、この物質系において熱伝導率と導電率の独立制御が可能であることを示しており、かご状構造酸化物で熱伝導と電気伝導がデカップルできることが証明された。

## 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)

1. Kohei Mizuta, Michitaka Ohtaki, "Crystal Structure and Thermoelectric Properties of

- $\beta$ -Pyrochlore-Type Alkali Iron Tungsten Oxides with Cage-Like Structure”, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, **45**, 1695-1699 (2016), DOI: 10.1007/s11664-015-4179-5
- Kohei Mizuta, Michitaka Ohtaki, “Cage-like Structure Oxides  $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$  with Unconventional Phonon Scattering”, *Proceedings of the 16th Cross Straits Symposium on Energy and Environmental Science and Technology*, 査読無, **16**, 175-176 (2014).
  - Michitaka Ohtaki, So Miyaiishi, “Extremely Low Thermal Conductivity in Oxides with Cage-like Crystal Structure”, *Journal of Electronic Materials*, 査読有, **42**, 1299-1302 (2013), DOI: 10.1007/s11664-012-2382-1

〔学会発表〕(計 21 件)

- Michitaka Ohtaki, Kohei Mizuta, “Enhanced Phonon Scattering in Cage-like Structure Oxides with ‘Rattling’ Atoms”, MRS 2016 Spring Meeting & Exhibit, 2016 年 3 月 30 日, Phoenix (USA)
- Michitaka Ohtaki, “Oxide Materials with Ultra-low Lattice Thermal Conductivity”, The EMN Meeting on Thermoelectric Materials, 2016 年 2 月 24 日, Orlando (USA)
- Kohei Mizuta, Michitaka Ohtaki, The Crystal Structures and Thermoelectric Properties of Defect Pyrochlore Oxides with Anharmonic Vibration, MRS 2015 Fall Meeting & Exhibit, 2015 年 12 月 2 日, Boston (USA)
- Kohei Mizuta, Michitaka Ohtaki, “Thermoelectric Properties of  $\beta$ -pyrochlore-type Alkali Iron Tungsten Oxides with Cage-like Crystal Structure”, 34th International Conference on Thermoelectrics/13th European Conference on Thermoelectrics (ICT/ECT2015), 2015 年 6 月 30 日, Dresden (Germany)
- Michitaka Ohtaki, “New Aspects of Oxide Ceramic Materials for Thermoelectric Energy Conversion”, Energy, Materials and Nanotechnology, Ceramics Meeting 2015, 2015 年 1 月 27 日, Orlando (USA)
- Michitaka Ohtaki, Kohei Mizuta, Yuki Iwano, “New Aspects in Oxide Thermoelectric Materials for Heat-to-Electricity Direct Energy Conversion”, The 13th Eurasia Conference on Chemical Sciences, 2014 年 12 月 16 日, Bangalore (India)
- Kohei Mizuta, Michitaka Ohtaki, “Thermal and Thermoelectric Properties of Cage-like Structure Oxide  $AB_2O_6$ ”, The 15th IUMRS-International Conference in Asia

(IUMRS-ICA 2014), 2014 年 8 月 26 日, 福岡大学 (福岡県福岡市)

- Michitaka Ohtaki, Kohei Mizuta, “Enhanced Phonon Scattering in Oxides with ‘Rattling’ Atoms in Oversized Cage Structure”, The 33rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014), 2014 年 7 月 9 日, Nashville (USA)
- Michitaka Ohtaki, Kohei Mizuta, “Enhanced Phonon Scattering in ‘Rattling’ Oxides for Thermoelectric Energy Conversion”, The 13th International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC2014) 6th Forum on New Materials, 2014 年 6 月 19 日, Montecatini Terme (Italy)
- Michitaka Ohtaki, So Miyaiishi, and Kohei Mizuta, “New Aspects in Oxide Thermoelectric Materials with Unconventionally Enhanced Phonon Scattering”, The 11th European Conference on Thermoelectrics, 2013 年 11 月 18 日, Noordwijk (The Netherlands)
- 水田航平、大瀧倫卓, “ $\beta$ -パイロクロア型酸化物  $AAl_{0.33}Te_{1.67}O_6$  (A=K,Rb,Cs)の熱電特性”, 日本熱電学会第 10 回学術講演会, 2013 年 9 月 8 日, 名古屋大学 (愛知県名古屋市)

〔図書〕(計 2 件)

- Michitaka Ohtaki 他 13 名, Springer International Publishing, “Oxide Thin Films, Multilayers and Nanocomposites”, 2015, pp. 109-122.
- 大瀧倫卓 他 28 名, (株)情報機構, “熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発 ~材料技術/モジュール化/フレキシブル化/実用例~”, 2014, pp. 61-71.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

大瀧 倫卓 (Michitaka Ohtaki)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号: 50223847