

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820327

研究課題名(和文) Si一次元鎖を内包したB二十面体網目構造を有するNa-B-Siの熱電特性の解明

研究課題名(英文) Study on thermoelectric properties of Na-B-Si having B icosahedral network with Si one-dimensional chain

研究代表者

森戸 春彦 (Morito, Haruhiko)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80463800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高温域で使用できる熱電変換材料の開発を目指し、我々が発見した新規化合物 Na-B-Siの熱電特性を明らかにすることを目的とした。ホウ素の圧粉体にナトリウムとシリコンの溶液を含浸させて、900℃で加熱することで、これまで作製が困難であったNa-B-Siのバルク体を作製することに成功した。本試料を用いて熱電特性を評価したところ、温度の上昇とともに熱電性能が高くなることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric properties of new compound Na-B-Si were studied to develop a high-temperature thermoelectric material. The bulk ceramic of Na-B-Si was obtained by heating a boron compact in sodium-silicon solution at 900 °C. The thermoelectric properties of the sample increased with increasing temperature.

研究分野：材料工学

キーワード：熱電変換材料 ホウ化物 反応焼結

### 1. 研究開始当初の背景

高効率な熱電変換システムの構築を目指し、高温で優れた特性を示す熱電変換材料の開発が求められている。その候補物質として高い熱安定性を有するポライド系材料が注目されているが、本物質では実用に至るほどの高い熱電特性が得られていないのが現状である。

我々のグループは、シリコン(Si)とホウ素(B)を構成元素に含むポロシリサイド系において物質探索を行い、Na-B-Si の三元系で新規化合物  $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  を発見した[H. Morito *et al.*, Dalton Trans., 39 (2010) 10197]。単結晶を用いた構造解析により、本化合物は図1に示すようなSiの一次元鎖を内包する  $\text{B}_{12}$  二十面体網目構造を有する新規構造であることが明らかになった。本化合物は複雑な結晶構造に起因した低い熱伝導率を示すことが期待されることから、熱電変換材料としての応用を着想するに至った。

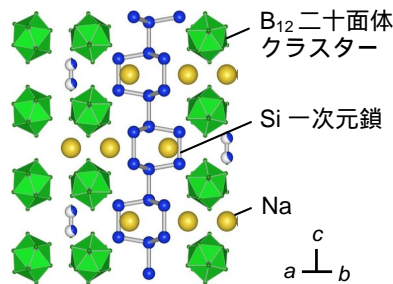


図1  $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  の結晶構造

### 2. 研究の目的

高温熱電変換材料の開発を目指し、 $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  の熱電特性を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

本化合物の熱電特性を評価するためには、電気物性測定用のバルク体試料が必要である。しかし、 $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  は構成元素にNaを含むため、通常の粉末焼結では試料からNaが揮発してしまい、バルク体を作製することができない。そこで本研究では、「Na-Si 融液を用いた反応焼結法」によりバルク体を作製する。得られたバルク体を用いて、 $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  の電気抵抗、ゼーベック係数、熱伝導率を測定し、本物質の熱電特性を明らかにする。また、本化合物では、Siの結合状態が異なる新しい結晶相の存在が示唆されている。本研究では、その新規結晶相の生成条件を明らかにするとともに、Siの結合状態が異なる試料の熱電特性を測定することで、結晶構造が熱電特性に及ぼす影響を明らかにする。

### 4. 研究成果

ホウ素(B)の圧粉体をNa-Si融液中に浸し、900 で加熱することで、図2に示すようにB

圧粉体の形状を保持した  $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  のバルク体が合成された。得られたバルク体試料の密度は  $1.90 \text{ g/cm}^3$  で、 $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  の理論密度  $2.48 \text{ g/cm}^3$  の約 76.6 % であった。加熱前のB圧粉体の密度は約 54 % であったことから、圧粉体の隙間にNa-Si融液が含浸することで試料内の気孔が埋まり、試料が密になったと考えられる。得られたバルク体の機械的特性として曲げ強度を測定したところ、約 100 MPa であった。

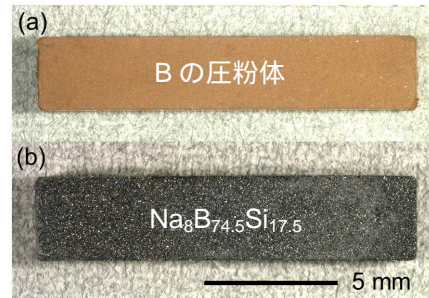


図2(a)加熱前のB圧粉体および(b)加熱後に得られた  $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  バルク体

900 および 1000 で作製した試料では、図3の粉末XRDパターンに示すように、結晶相が異なることが明らかになった。粉末XRDパターンより結晶構造解析を行った結果、900 で合成した試料はc軸方向にSiが一次的に配列されているのに対し、1000 で合成した試料はSiの一次元配列が積層的に乱れている構造であることが示唆された。1000 で合成された試料の結晶構造については現在も解析中である。

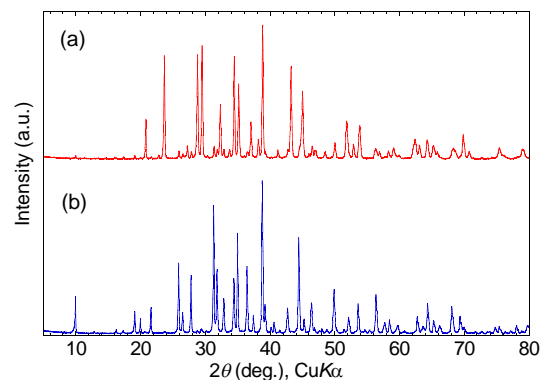


図3(a)1000 および(b)900 で合成された試料の粉末XRDパターン

1000 で合成された試料について組成分析を行ったところ、わずかに酸素が混入していることが明らかになった。原料に用いたB粉末の純度は約 97% で、不純物として酸素が含まれていることから、この酸素が試料中に混入して、結晶構造が変化したと考えられる。そこで、Bの圧粉体に  $\text{B}_2\text{O}_3$  を少量添加して、バルク体の合成を行ったところ、900 においても新しい結晶相の試料が得られた。この

結果より、酸素の存在が新規相の生成に寄与していることが明らかになった。今後の課題として、新しい結晶相の単結晶を作製して、詳細な結晶構造解析を行う予定である。

図 4(a)および(b)に 900 および 1000 で作製した試料の電気伝導率( $\sigma$ )とゼーベック係数( $\alpha$ )の温度依存性をそれぞれ示す。電気伝導率は、900 で作製した試料の方が 1000 で作製した試料よりも高い値を示したのに対し、ゼーベック係数は 1000 で作製した試料の方が高い値であった。これらの結果より、結晶構造が熱電性能に大きく影響を及ぼしていることが明らかになった。電気伝導率とゼーベック係数からパワーファクター( $PF$ )を求めたところ、図 4(c)に示すように温度の上昇とともに  $PF$  の値が上昇することが明らかになった。600 以上の高温ではさらに高い  $PF$  値が期待されることから、本化合物は高温熱電変換材料として有望であることが示された。

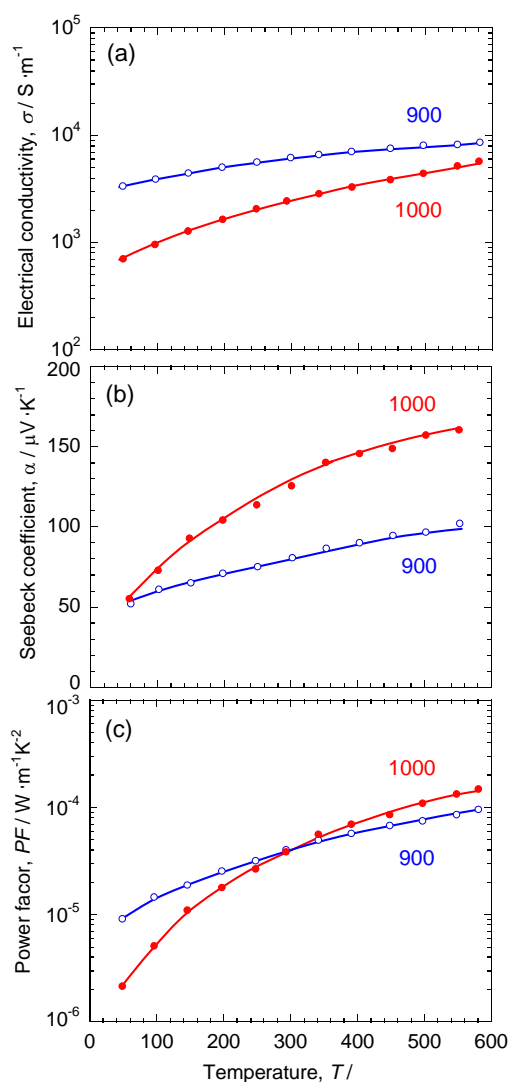


図 4 900 および 1000 で合成されたバルク体試料の (a) 電気伝導率、(b) ゼーベック係数および (c) パワーファクターの温度依存性

本化合物の熱電特性を向上させるために、Na-Si-B の Si を Ge で部分置換することで特性の制御を試みた。Na-Si-Ge 溶液中で B 圧粉体を加熱したところ、Si の一部が Ge で置換され、Na-(Si,Ge)-B が合成された。本化合物について熱電特性を評価したところ、電気伝導とゼーベック係数がわずかに増加した。また、原料に用いた Na-Si-Ge に関して、種々の組成の単結晶を作製し、詳細な結晶構造解析を行った (図 5)。その結果、 $\text{Na}_4\text{Si}_4$  と  $\text{Na}_4\text{Ge}_4$  は全率固溶することが明らかになった。今後、組成の異なる Na-Si-Ge を原料に用いて Na-(Si,Ge)-B の組成を制御し、本化合物の熱電特性の向上を図る。

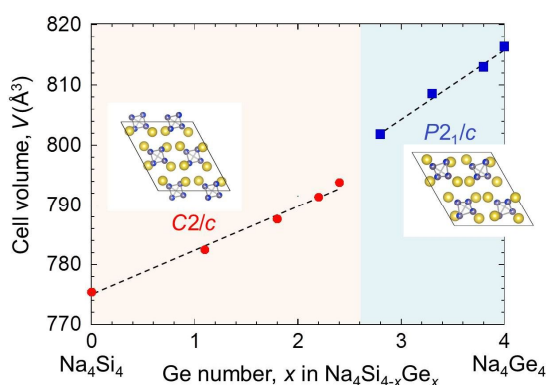


図 5  $\text{Na}_4\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0-4$ ) における格子体積の Ge 組成依存性

本研究では  $\text{Na}_8\text{B}_{74.5}\text{Si}_{17.5}$  のバルク体を作製する際に、融液含浸型の反応焼結法を用いた。本手法を、Na を構成元素に含む  $\text{NaB}_5\text{C}$  の合成にも適用したところ、図 6 に示すような  $\text{NaB}_5\text{C}$  のバルク体を作製することに成功した。本化合物は密度が  $2.16 \text{ g/cm}^3$  と低く、高温ほど熱電特性が高いことから、軽量型の高温熱電変換材料として期待できる。また、本化合物は相対密度 90% の試料において 300 MPa の曲げ強度を示したことから、構造材料としての可能性も見出された。本研究より、融液含浸型の反応焼結が Na を構成元素に含む化合物の合成に有効であることが実証された。今後は、従来作製が困難であった Na を構成元素に含むクラスターホウ化物のバルク体を作製し、構成元素やクラスター構造の異なるホウ化物の熱電特性を系統的に評価することで、Na 系クラスターホウ化物の熱電特性を解明する。

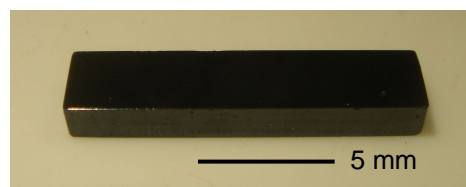


図 6 反応焼結法を用いて合成された  $\text{NaB}_5\text{C}$  バルク体試料

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3件)

Haruhiko Morito, Jun Anzai, Takuma Kimura, and Hisanori Yamane, Synthesis of NaB<sub>5</sub>C bulk ceramics by reaction sintering, Solid State Sciences, 査読有, 2015, in press  
DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2015.03.013

Haruhiko Morito, Kenji Momma, and Hisanori Yamane, Crystal structure analysis of Na<sub>4</sub>Si<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub> by single crystal X-ray diffraction, J. Alloys Compd., 査読有, Vol. 623, 2015, pp.473-479.  
DOI:10.1016/j.jallcom.2014.10.165

Haruhiko Morito, Low-temperature synthesis of Si and Si-based compounds using Na, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 122, 2014, pp.971-975,  
DOI:10.2109/jcersj2.122.971

〔学会発表〕(計13件)

森戸春彦、門間健司、山根久典、Na<sub>4</sub>Si<sub>4-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x = 0-4)固溶体の単結晶構造解析、日本金属学会 2014 年秋期(第 155 回)大会、名古屋、2014 年 9 月 26 日

Haruhiko Morito, Takuma Kimura, Hisanori Yamane, Reaction sintering of NaB<sub>5</sub>C ceramics and their fracture strengths, The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2014), Hawaii, Honolulu, 2014.9.1-5

森戸春彦、シリコン・ナトリウム溶液を用いた材料合成、2014 年日本セラミックス協会年会、神奈川、2014 年 3 月 17 日

Haruhiko Morito, Takuma Kimura, Hisanori Yamane, Synthesis and mechanical property of NaB<sub>5</sub>C ceramics, Materials Science & Technology 2013 (MS&T'13), Canada, Montréal, 2013.10.27-31

Kenji Momma, Haruhiko Morito, and Hisanori Yamane, Synthesis of Si-Ge solid solutions from Na-Si-Ge compounds, International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Sendai, Japan, 2013.7.28-30

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

東北大学多元物質科学研究所  
新機能無機物質探索研究センターHP  
<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CENIM/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

森戸 春彦 (MORITO, Haruhiko)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号：80463800

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：