



令和3年4月9日

報道機関 各位

東北大学大学院工学研究科

熱電変換によるクリーンな エネルギーハーベスティングの実現に期待 溶融合成した Zn_4Sb_3 熱電変換材料のクラック生成・消滅機構を解明

【発表のポイント】

- 溶融合成した亜鉛アンチモン化合物 (Zn_4Sb_3) において、第2相が存在するときにクラック^{*1}が生じることを明らかにした。
- 溶融後に長時間加熱することで第2相が消滅するとともに、 Zn_4Sb_3 のクラックもなくなり、高い熱電変換性能を得ることに成功した。
- 本研究によって、溶融合成した Zn_4Sb_3 の有用性が示されたことから、それを用いたエネルギーハーベスティング^{*2}の実現が期待される。

【概要】

低炭素社会の実現に向けて、熱エネルギーから発電できる熱電変換材料が注目されています。亜鉛アンチモン化合物 (Zn_4Sb_3) は高い性能を示す熱電変換材料のひとつとして古くから研究されていますが、 Zn_4Sb_3 を溶融合成で作製するとクラックが生じるため、熱電変換性能を左右する電気伝導率が低くなるのが長年の課題として残っていました。

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻の吉岡 駿氏(博士前期課程学生)、林 慶准教授および宮崎 讓教授らは、クラックが存在する Zn_4Sb_3 の溶融合成試料の微細組織観察を行い、第2相として Zn と Zn_3Sb_2 が存在し、クラックは Zn_4Sb_3 と Zn の界面で生じていることを明らかにしました。このことから、 Zn_4Sb_3 と Zn の熱膨張率の違いがクラックの原因であることがわかりました。また、溶融後に加熱すると、 Zn_4Sb_3 の格子間サイトに Zn がインターカレーション^{*3}して、第2相が減少することを発見しました。さらに、適切な加熱時間においてクラックのない Zn_4Sb_3 を得ることに成功し、高い熱電変換性能を得ました。このクラック生成・消滅機構は、新しく提案した複合結晶構造^{*4}モデルを用いて初めて明らかになったものです。

本研究成果は、Elsevier の発行する学術論文誌 *Materials Today Energy* に2021年3月23日に掲載されました。

【背景】

熱電変換材料は、熱エネルギーを利用したエネルギーハーベスティング材料として期待されています。熱電変換材料の片側を加熱して反対側を冷却すると、ゼーベック効果によって起電力が生じ、電流が流れます。このとき、ガスの排出や振動・騒音の発生がないため、クリーンで生活環境への影響がありません。熱電変換材料を使ったエネルギーハーベスティングを実現するには、熱電変換材料のゼーベック係数^{*5}と電気伝導率を高く、熱伝導率を低くして、熱電変換性能を向上する必要があります。亜鉛アンチモン化合物(Zn_4Sb_3)は複雑な結晶構造をもつため熱伝導率が低く、高い熱電変換性能を示すことが知られています。課題は、熔融合成した Zn_4Sb_3 にクラックが存在することです。クラックは電気伝導を阻害するので、熔融合成した Zn_4Sb_3 をそのまま熱電変換材料として用いるのは困難であると考えられてきました。

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻の吉岡 駿氏(博士前期課程学生)、林 慶准教授および宮崎 讓教授らは、クラックの原因を明らかにするために、 Zn_4Sb_3 の結晶構造の研究を進めてきました。高温相の γ 相と低温相の β 相の熱膨張率の違いがクラックの原因であると考えられていたからです。つまり、熔融後の冷却過程において、 γ 相から β 相への相変態にともないクラックが生じるという機構です。そこで、 Zn_4Sb_3 の結晶構造として、図1のような(3+1)次元の対称性をもつ複合結晶構造モデルを構築しました[1]。この結晶構造モデルを使うことで、 β 相に加えて、世界で初めて γ 相の結晶構造を解明することに成功しました。さらに、 β 相と γ 相の結晶構造に大きな違いが見られなかったことから、相変態過程はクラックと無関係であると結論しました。

[1] S. Yoshioka et al., J. Mater. Chem. C 8, 9205 (2020).

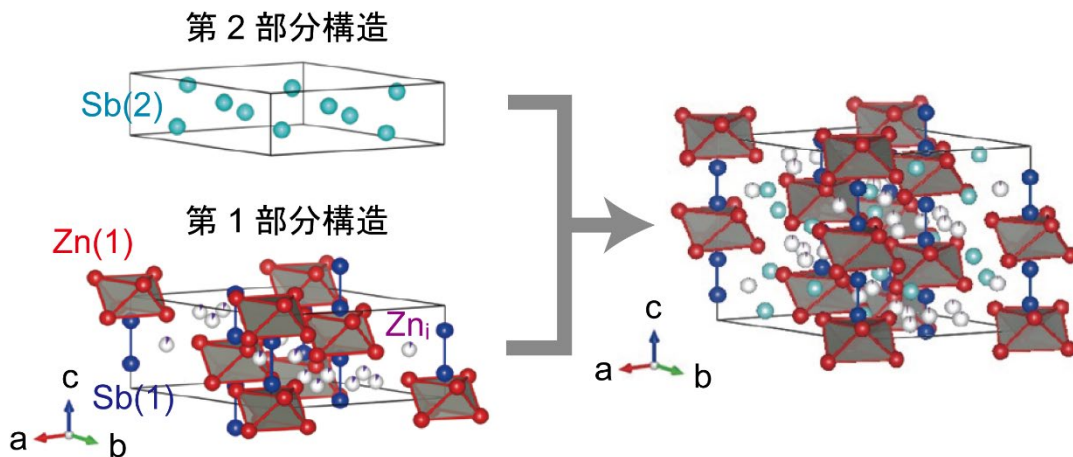


図1 Zn_4Sb_3 の(3+1)次元複合結晶構造モデル(Zn(1)サイト、Zn 格子間サイト(Zn_i)、Sb(1)サイト、Sb(2)サイトがある)

この成果により、相変態過程がクラックの原因ではないことがわかりましたが、依然としてクラックの生成機構はわかっていません。そこで、クラックには微細組織が関係しているのではないかと考え、 Zn_4Sb_3 の結晶構造の調査に加えて、微細組織の観察を行ってきました。

【研究内容】

Zn_4Sb_3 の溶融合成試料は、「(1) Zn と Sb の粉末を 4:3 の比率で秤量・混合する」→「(2) 混合粉末を真空封入して溶融する」→「(3) 溶融後に β 相が安定に存在する温度まで冷却する」→「(4) 水で急冷する」という手順で作製しました。作製した試料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を図 2 に示します。灰色の領域は β 相の Zn_4Sb_3 であり、結晶構造解析の結果、組成式は $Zn_{3.7}Sb_3$ と表されることがわかりました。(以降では、 Zn_4Sb_3 を Zn_xSb_3 と書くことにします。) 黒い線がクラックで、大きいものでは幅が数 $10\mu m$ で長さが数 mm にも達します。また、第 2 相として Zn と Zn_3Sb_2 が存在しており、クラックは Zn_xSb_3 と Zn の界面で見られることがわかりました。したがって、 Zn_xSb_3 と Zn の熱膨張率の違いでクラックが生じたと結論しました。Zn と Zn_3Sb_2 が第 2 相として晶出したのは、秤量時の Zn 量が Zn_xSb_3 のそれより多かったためです。

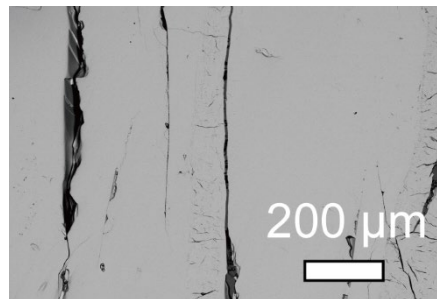


図 2 溶融後に急冷した Zn_xSb_3 の SEM 像

上で示した Zn_xSb_3 の Zn 量 x は 3.7 でしたが、文献によっては 3.8 に近い値も報告されています。そこで、 Zn_xSb_3 の Zn 量を増やすことができれば、第 2 相の Zn がなくなり、クラックもなくなるのではないかと考えました。 Zn_xSb_3 の Zn は温度が高いほど動きやすいと報告されていたことから、作製方法の (3) を「(3') 溶融後に β 相が安定に存在する温度まで冷却して、一定時間その温度で加熱する」ようにしました。図 3 に加熱時間の異なる試料の SEM 像を示します。加熱時間の増加とともに第 2 相の Zn と Zn_3Sb_2 が減少し、100 時間経過時にクラックのない試料を得ることができました。加熱時間を 100 時間より長くすると、第 2 相として再び Zn が現れてポイド^{*6} やクラックが生じたことから、加熱時間は 100 時間が最適であることがわかりました。

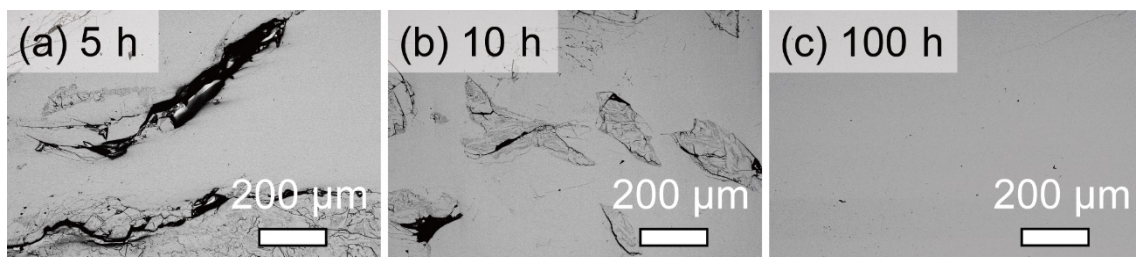


図 3 溶融後に加熱してから急冷した Zn_xSb_3 の SEM 像

図4に Zn_xSb_3 の Zn 量 x の加熱時間依存性を示します。加熱時間の増加とともに x は増加して、100 時間で $x \sim 3.9$ となりました。さらに加熱時間を長くすると x は減少しました。この x の変化は、 Zn_i サイトの占有率が増減したことによります(図4)。これらの結果から、加熱時間が100時間までは、第2相の Zn と Zn_3Sb_2 から Zn_xSb_3 の Zn_i サイトにインターカレーションする一方で、100時間以降は Zn_i サイトから Zn がデインターカレーション^{※3}して、第2相の Zn が再び現れたと考えられます。これは、インターカレーションとデインターカレーションの速度が異なることを意味しています。このため、加熱時間を最適化することでクラックのない Zn_xSb_3 を作製できたと結論しました。

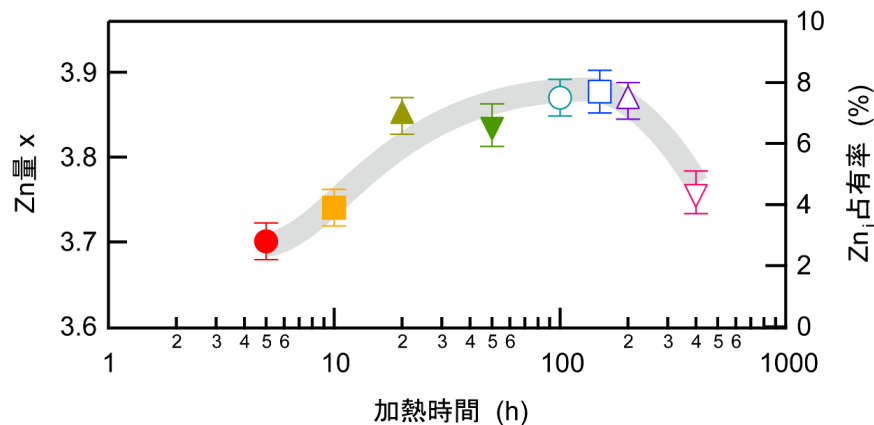


図4 Zn_xSb_3 の Zn 量 x と Zn_i 占有率の加熱時間依存性

作製した試料の熱電変換性能を、出力因子 PF^{※7}を用いて評価しました。PF は加熱時間が100時間の試料で最大となり、 $PF = 1.1 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$ (500 K)となりました。これは、クラックがなくなって電気伝導率が高くなったことに加え、 Zn_i サイトの占有率が最適化されてゼーベック係数も高くなったためです(Zn_i サイトの占有率と PF の関係は [1]を参照)。図5に、500 Kにおける Zn_xSb_3 の PF の比較を示します。これまでに報告されている Zn_xSb_3 多結晶と比べて高いレベルにあることから、溶融合成した Zn_xSb_3 は熱電変換材料として有望であるといえます。

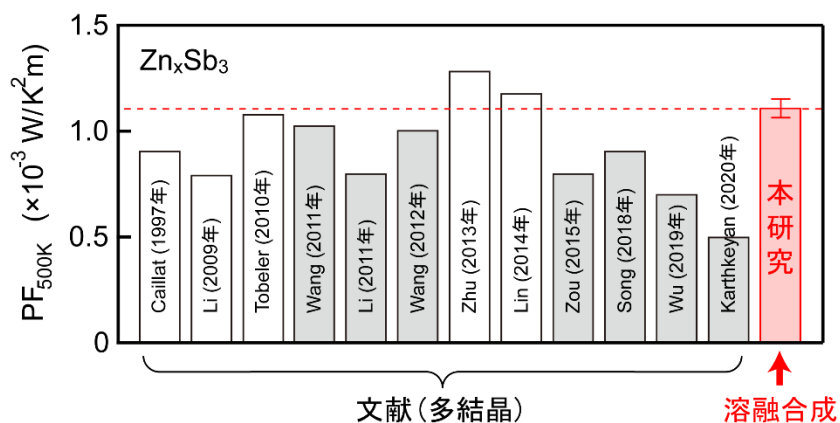


図5 500 Kにおける Zn_xSb_3 の PF の比較

【今後の展望】

これまで、 Zn_xSb_3 の熱電変換材料としての研究は、溶融合成した試料を粉砕して高密度化した多結晶を使って行われることがほとんどでした。本研究で作製した Zn_xSb_3 の溶融合成試料は、数百 μm 以上の大きな結晶粒が集まってできていることがわかっています。今後は、クラックのない Zn_xSb_3 溶融合成試料の作製方法の知見をもとにして Zn_xSb_3 の単結晶を作製し、さらに電気伝導率を向上することを考えています。 Zn_xSb_3 はもともと熱伝導率が低いことから、 Zn_xSb_3 単結晶で Zn_xSb_3 多結晶と同等の低い熱伝導率を得ることができれば、 Zn_xSb_3 単結晶を用いたエネルギーハーベスティングが現実のものになると期待されます。

本研究の一部は、東北大学－住友金属鉱山株式会社ビジョン共創型パートナーシップ(配分機関:住友金属鉱山株式会社)の支援のもとで行われました。

【用語解説】

※1 クラック

物質の表面や内部に見られるひび割れ。

※2 エネルギーハーベスティング

身の周りのエネルギーから電力を得る発電技術の総称。

※3 インターカレーションとデインターカレーション

結晶構造の空隙に他の原子が出入りする反応で、入っていくことをインターカレーションといい、出ていくことをデインターカレーションという。

※4 複合結晶構造

複数の部分構造から成る結晶構造。

※5 ゼーベック係数

温度差 $1^\circ C$ あたりの起電力を指す。

※6 ボイド

物質の表面や内部に見られる空洞。

※7 出力因子 PF

$PF = (\text{ゼーベック係数})^2 \times \text{電気伝導率}$ で求められる。PF が高いほど、熱電変換材料から得られる電力が高くなる。

【論文情報】

タイトル: Crystal structure, microstructure and electronic transport properties of β - Zn_4Sb_3 thermoelectrics: effects of Zn intercalation and deintercalation
(和訳: β - Zn_4Sb_3 の結晶構造、微細構造、および電気輸送特性 – Zn インターカレーションとデインターカレーションの効果 –)

著者: S. Yoshioka, K. Hayashi, A. Yokoyama, W. Saito, Y. Miyazaki

掲載誌: Materials Today Energy, (first online).

DOI: 10.1016/j.mtener.2021.100723

Web: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2468606921000885?via%3Dihub>

【問い合わせ先】

＜ 研究に関して ＞

林 慶(ハヤシ ケイ)

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 准教授

電話 022-795-4637 E-mail: hayashik@crystal.apph.tohoku.ac.jp

宮崎 讓(ミヤザキ ユズル)

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻 教授

電話 022-795-7970 E-mail: miya@crystal.apph.tohoku.ac.jp

＜ 報道に関して ＞

東北大学工学研究科情報広報室 担当 沼澤みどり

電話 022-795-5898 E-mail: eng-pr@grp.tohoku.ac.jp