

新規な多ホウ化合物熱電材料の探索

丸山 恵 史*

1. はじめに

近年、エネルギーハーベスティング技術が注目されている。電気エネルギーを有効に且つ持続的に利用するためには、枯渇性資源に頼り切らず、身の回りにある資源から電気エネルギーを作り出すことが重要である。熱電変換技術は、熱エネルギーと電気エネルギーを変換する技術であり、熱があれば発電できることから、現在、精力的に研究が進められている⁽¹⁾。図1に一般的なπ型発電モジュールの動作原理を示す。p型およびn型伝導体である熱電材料を直列に接合し、一端を加熱すると、モジュール内に温度勾配が生じる。各キャリアが高温から低温側へ拡散し、材料内部で電位差が生じるため、発電することができる。

これまで著者らは、高温域においても作動可能な新規熱電材料の探索を行ってきた。ホウ素化合物はホウ素原子同士の共有結合によって構造が形成される。ホウ素含有量が多い多

ホウ素化合物は、ホウ素二十面体等の独特な構造を有したネットワーク構造を形成する。ネットワーク構造物質は、ネットワーク中に内包される金属原子の置換もしくは添加量の調整により、電気的性質の制御が可能である⁽²⁾。ホウ素系ネットワーク構造物質は、構造自体が有している高温安定性および化学的安定性に加え、元素置換もしくは元素添加を通じた電子材料としての機能を付加することにより、高温下等といった厳しい環境下においても使用できる機能性材料が創生可能であると考えられる。多ホウ素化合物は、炭化ホウ素等、高温域において優れた熱電性能を有する材料系もあり、p型の熱電材料として精力的に研究された⁽³⁾⁻⁽⁷⁾。対をなすn型伝導体について、金属ドーパβ-ボロンを中心に研究が行われ⁽⁸⁾⁽⁹⁾、近年ようやくintrinsicなn型伝導を示す多ホウ素化合物が見出された⁽¹⁰⁾。その後、n型伝導を示す多ホウ素化合物における研究が増加している⁽¹¹⁾⁻⁽¹³⁾。本稿では、これまで著者らが取り組んできたn型伝導である多ホウ素化合物熱電材料およびp型-n型制御に関する研究を紹介する。

2. 熱電変換材料とホウ素化合物

熱電発電の普及のためには、熱電発電デバイスの変換効率の向上、そのためには熱電変換素子自体、すなわち材料としての変換効率の向上が必要である。熱電変換材料の性能を表す指標として ZT がある。 ZT は電気抵抗率 ρ 、Seebeck係数 S 、熱伝導率 κ ならびに絶対温度 T を用いて

$$ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa} T \quad (1)$$

と表わされる。ホウ素二十面体を含有する多ホウ素化合物は、軽元素であるホウ素によって構成されているにも関わらず、複雑且つ大きなユニットセルを有することから比較的熱伝導率が低い。電気抵抗率は、三次元可変領域ホッピング伝導が支配的であると考えられており、高温域において、低い電気抵抗率が期待できる。また、Seebeck係数も温度の上昇

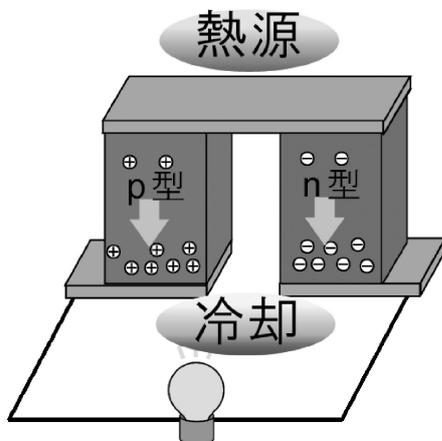


図1 π型モジュールの模式図。

* 物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点；ポスドク研究員(〒305-0044 つくば市並木1-1)
Investigation of the Novel Boron Rich Compounds for Thermoelectrics; Satofumi Maruyama(MANA, NIMS, Tsukuba)
Keywords: thermoelectric, spark plasma sintering (SPS), Al flux, crystal structure, boride, Seebeck coefficient
2015年9月24日受理[doi:10.2320/materia.55.59]

に伴い増加していくことから、高温域において、優れた熱電性能が期待できる。ホウ素系ネットワーク構造の間隙に内包される金属原子は、イオン化し構造へ電子を与えると考えられている。従って、内包金属原子の増加は、ネットワーク構造への電子ドーピングへとつながり、n型伝導を有する多ホウ素化合物の探索指針となる。また、ネットワーク構造中の金属原子占有率の制御は、p型もしくはn型伝導体への制御につながると考えられる。

3. $Y_xAl_yB_{14}$ と Al 原子占有率制御

ネットワーク構造中に内包される金属は、輸送特性に影響を与えると考えられている。本研究では、ホウ素二十面体を形成するホウ素化合物の中で、金属原子含有率の高い $Y_xAl_yB_{14}$ 型化合物に注目し、ネットワーク構造中に存在する金属原子占有率の制御とその熱電特性を調査してきた。 $Y_xAl_yB_{14}$ とその類似構造を有する Y_xB_{14} の結晶構造を図2に示す⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾。いずれの化合物もホウ素二十面体ならびにホウ素原子によってホウ素原子ネットワーク構造が形成されている。Y原子ならびにAl原子はサイトを部分占有しており、化学組成は $Y_{0.62}Al_{0.71}B_{14}$ である。 B_{14} のホウ素ネットワーク構造部分はホウ素原子12個からなる二十面体と2つのホウ素原子である。多ホウ素化合物では、ホウ素二十面体を2個の電子が不足した状態と考える⁽¹⁷⁾。ホウ素の価電子数が3であることから、1個電子が不足した状態と考えると、 B_{14} ネットワークは4個電子が不足した状態である。YおよびAlは、ネットワーク構造中では3個のイオンとなり、ネットワークへ電子を供給し、その総価電子数は、 $3 \times (0.62 + 0.71) = 3.99$ と不足している電子数とほぼ一致している。 $Y_xAl_yB_{14}$ の他にもAlフラックス法を用いた $R_xAl_yB_{14}$ (R = 希土類元素)は、これまでにKorsukovaらおよびWerheitらによって多くの単結晶試料の合成が報告されている⁽¹⁴⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。従来のAlフラックス法を用いて合成された $R_xAl_yB_{14}$ では、希土類金属原子ならびにAl原子の占有率は固定され、その金属原子の総価電子数はほぼ4である。

多量のAlフラックスを用いた単結晶育成法では、組成の制御は難しく、また熱電性能測定に用いることが可能なサイズを合成するのも難しい。本研究では多量の高結晶試料の合

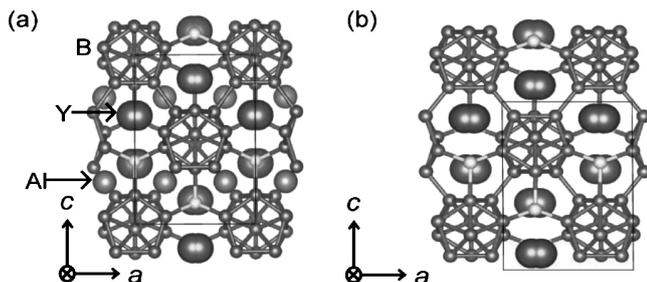


図2 b 軸方向から投影した (a) $Y_xAl_yB_{14}$ ならびに (b) Y_xB_{14} の結晶構造。

成を第一に考え、試料を合成した。まず、試料の合成温度ならびにAlフラックスの仕込み量を変更し、試料の合成を行った。図3に真空中にて合成した $Y_xAl_yB_{14}$ におけるY原子およびAl原子占有率の合成温度依存性を示す。粉末X線回折パターンおよびRietveld解析結果より、構造の変化は見られず、また、Y原子占有率に大きな違いは見られなかった。しかし、Al原子占有率が合成温度の上昇に伴い減少した。比較的結合の弱いAlが構造から脱離し、加えて、真空中にてフラックス成分を蒸発しながら合成していたため、合成温度に対応してAl原子占有率が減少したと考えられる。合成したAl原子占有率の異なる $Y_xAl_yB_{14}$ 粉末は、その後、放電プラズマ焼結 (SPS) を用いてペレット化し、熱電特性を評価した。

4. $Y_xAl_yB_{14}$ の熱電特性と Al 原子占有率依存性

異なるAl原子占有率を有する $Y_xAl_yB_{14}$ における電気抵抗率の温度依存性を図4(a)に示す。いずれの試料も温度の上昇に伴い、電気抵抗率が減少し、その挙動はAl原子占有率によって異なる。Korsukovaらにより、 $Y_xAl_yB_{14}$ の類似化合物である $ErAlB_{14}$ の低温における電気抵抗は、三次元可変領域ホッピング伝導に従うと報告されている⁽¹⁸⁾。三次元可変領域ホッピング伝導は式(2)に示すように電気抵抗率の $T^{-1/4}$ 依存性がある⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

$$\rho \propto \exp [(T_0/T)^{1/4}] \quad (2)$$

$$k_B T_0 = \frac{18.1}{[D(E_F)\xi^3]} \quad (3)$$

式(3)にあるように、 T_0 は Fermi 単位における状態密度 $D(E_F)$ ならびに局在長 ξ が寄与する。得られた電気抵抗率の測定結果をもとに $T^{-1/4}$ で電気抵抗率をプロットしたものを

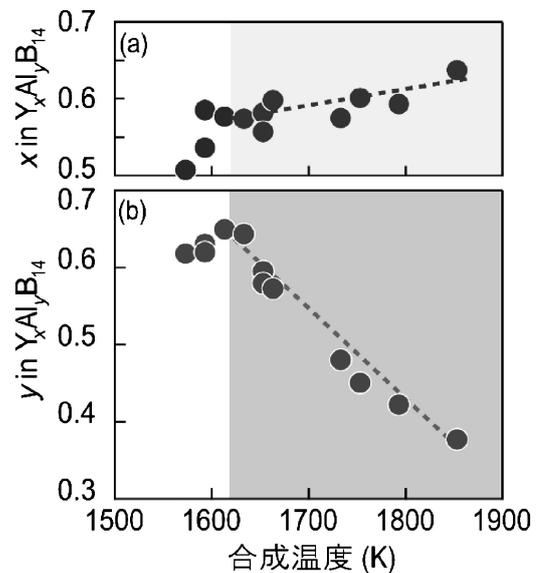


図3 $Y_xAl_yB_{14}$ 結晶構造中における (a) Y 原子ならびに (b) Al 原子占有率の合成温度依存性。

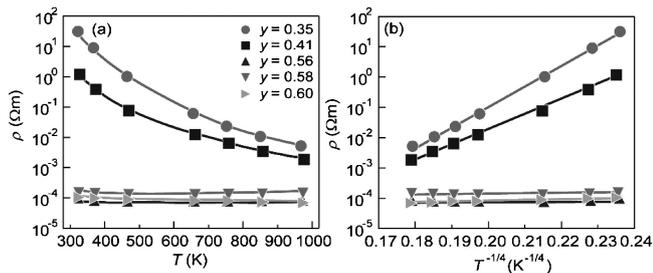


図4 異なる Al 占有率を有する $Y_xAl_yB_{14}$ における電気抵抗率の(a)温度依存性ならびに(b) $T^{-1/4}$ 依存性.

表1 T_0 および低温比熱測定を通して算出した ξ の Al 占有率依存性.

$Y_xAl_yB_{14}$	T_0 (K)	ξ (Å)
$y = 0.41$	$1.6(1) \times 10^8$	0.94(41)
$y = 0.60$	$2.5(6) \times 10^3$	34(23)

図4(b)に示す. Al 原子占有率の異なる $Y_xAl_yB_{14}$ における電気抵抗率の温度依存性は $T^{-1/4}$ 依存性がある事を確認した. プロットの傾きである T_0 は, Al 原子占有率の多い組成では Korsukova らの報告と同程度の値であったが, Al の減少に伴い, T_0 の値が急激に増加した. 低温比熱測定を行い, $D(E_F)$ を求め, 局在長さ ξ の Al 占有率依存性を求めた. その結果を表1に記す. Al 原子占有率の減少に伴い局在長 ξ は減少した. 局在長の減少はより乱れが強まったことを示唆している. Al が欠損している状態では, B_{14} ネットワーク構造が金属原子から受け取る価電子数が不足状態となり, 電荷中性のバランスが崩れる. それらを補うため, 粉末 XRD パターン上では現れないほど僅かであるが, B_{14} ネットワーク構造中に格子欠陥もしくは対称性の低下といった構造中の乱れが生じ, 局在長が変化したと推察している.

Al 原子占有率の異なる $Y_xAl_yB_{14}$ における Seebeck 係数の温度依存性を図5に示す. Seebeck 係数は Al が多い試料では n 型伝導であったのに対し, Al 原子占有率の減少に伴い, p 型伝導へと転移した. 同一の結晶構造を有する $Y_xAl_yB_{14}$ から, Al 原子の占有率制御を通して p 型もしくは n 型伝導体へと作り分けが可能であることが判明した. ホウ素二十面体を含む多ホウ素化合物は元来 p 型伝導体であるが, 内包金属原子からの電子ドープ量が増加するにつれて, n 型伝導体へと転移することが, 実験的に明らかになった. 即ち, 内包金属原子の占有率の制御により, p 型もしくは n 型伝導体への制御が可能であることが判明した. また Seebeck 係数は, いずれの組成も 1000 K で $200 \mu V/K$ 程度以上と良好な値を示した.

異なる Al 原子占有率を有する $Y_xAl_yB_{14}$ における熱伝導率の温度依存性を図6(a)に示す. 熱伝導率は温度の上昇に伴い減少し, その温度依存性から, 格子による伝導が主であると推察できる. 図中 $y = 0.35$ における試料の相対密度は70%

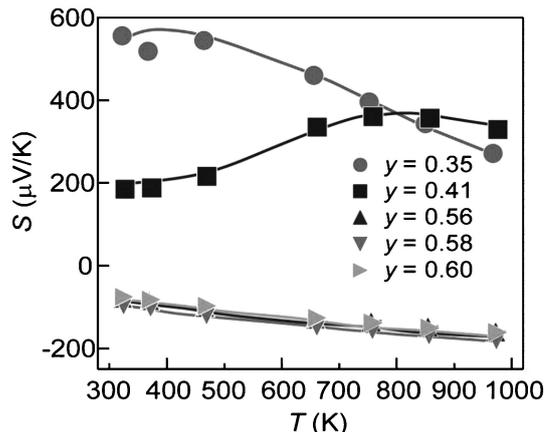


図5 Al 原子占有率の異なる $Y_xAl_yB_{14}$ における Seebeck 係数の温度依存性.

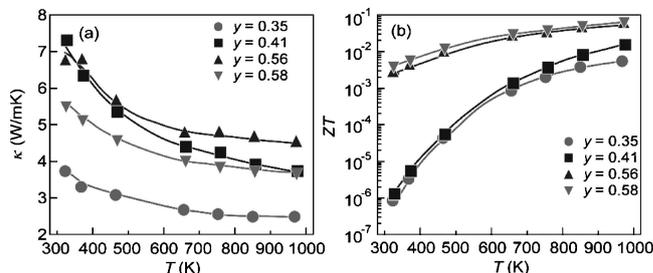


図6 Al 原子占有率の異なる $Y_xAl_yB_{14}$ における(a)熱伝導率および(b)性能指数 ZT の温度依存性.

程度であり, 他の試料と比較すると15%程度低い. 同程度の試料密度である $y = 0.41 \sim y = 0.58$ の試料と比較した場合, 熱伝導率は, 電気抵抗率および Seebeck 係数とは異なり, Al 占有率依存性が大きく見られなかった. これは $Y_xAl_yB_{14}$ の熱伝導率は, ホウ素原子によるネットワーク構造の寄与が大きいと考えられる. Al 原子占有率の変化に関わらず, B_{14} ネットワーク構造は大きく変化しなかったため, Al 原子占有率による依存性が見られなかったと推察される.

測定した電気抵抗率, Seebeck 係数および熱伝導率の値から性能指数 ZT の値を算出した. その結果を図6(b)に示す. 最大値は p 型伝導体では $y = 0.41$ の試料において $ZT = 0.017$, n 型伝導体では, $ZT = 0.06$ 程度の値であった. ZT は依然低い値ではあるが, すべての試料において, 温度の上昇に伴い急激に増加しており, 測定温度域より高温域において, さらに高い性能指数が期待できる. また, 今回測定した $Y_xAl_yB_{14}$ は試料元来の値である. 試料のコンジット化, ドーピングおよび組織制御等, 熱電性能向上の余地があり, 現在, 高性能化に向けて取り組んでいる.

5. 性能向上に向けて

多ホウ化合物は難焼結性を有していることが多く, Al フラックス法で作製した $Y_xAl_yB_{14}$ 成形体も, SPS を用いて焼結

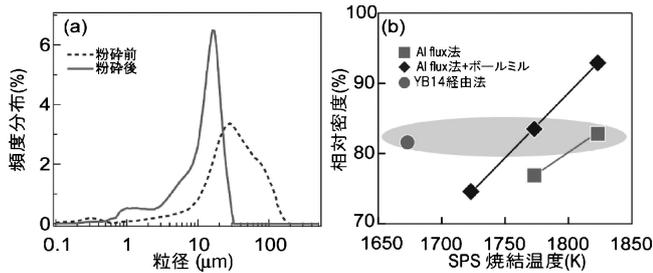


図7 (a)ボールミル前後における粒度分布の変化および(b) SPS 後における焼結密度の焼結温度依存性.

しているにもかかわらず、試料密度は低く、緻密な試料は得られなかった。Y_xAl_yB₁₄の課題として第一に試料密度の向上が挙げられる。その解決に向けての取り組みを述べたい。緻密な試料を得るために、試料粒子径の微細化もしくは焼結助剤を用いた SPS 焼結という二種類の手法を用いた。粒子径を微細化するために、ボールミルを用いた機械的粉砕と SPS による試料成形、また合成法を変更し、試料合成時の粒成長を抑えるという二つの手法を取り組んでいる。

ボールミルを用いて30分間、200 rpm で粉砕した試料の粒度分布を図7(a)に示す。ボールミル前と比較して、平均粒子径が減少し、分布もシャープになっている。さらなる粉砕を試みるため、時間、回転数を増加したが、いずれもボールもしくはポットからのコンタミネーション(Si₃N₄)が発生した。多ホウ素化合物は高硬度を有しており、機械的粉砕法ではコンタミネーションの発生が避けられない。それ故、Y_xAl_yB₁₄において、機械的粉砕により粒径の減少を図るのは、熱電材料への応用としては好ましくない。そこで、粒径の減少を図るために、合成法を変更し Y_xAl_yB₁₄の作製を試みた。フラックス法では粒成長が起きやすいため、まずは目的である Y_xAl_yB₁₄と同様のホウ素ネットワーク構造を有する Y_xB₁₄をホウ素熱還元法にて合成し、後から Al を加えることで試料を合成した。Y_xB₁₄合成時にホウ素ネットワーク構造は既に構成されたため、Al フラックス法より低温で Y_xAl_yB₁₄を得ることに成功した。

試料密度の SPS 焼結温度依存性を図7(b)に示す。ボールミルを施した試料は、原料試料の微細化により試料密度の増加がみられた。また、Y_xB₁₄を経由して作製した Y_xAl_yB₁₄は他の試料と比較し、低い焼結温度にもかかわらず Al フラックス法と同程度の試料密度を有した。SPS 後の SEM 画像を図8に示す。Al フラックス法で作製し SPS 焼結した試料は、およそ 20 μm から 30 μm の粒径であるのに対し、Y_xB₁₄から合成した試料は凝集がみられたものの 5 μm 程度の粒径であった。合成法の変更により、Y_xAl_yB₁₄粒子径が減少したため、低温でも焼結が進行したと思われる。

Y_xB₁₄を経由して作製した Y_xAl_yB₁₄の熱伝導率および性能指数 ZT の温度依存性を図9に示す。試料密度は同程度であるにもかかわらず、熱伝導率は測定した温度域において 1 W/mK 程度減少した。SEM 画像で示したように、粒径の減少による粒界の増加により、熱伝導率が低減したと考えら

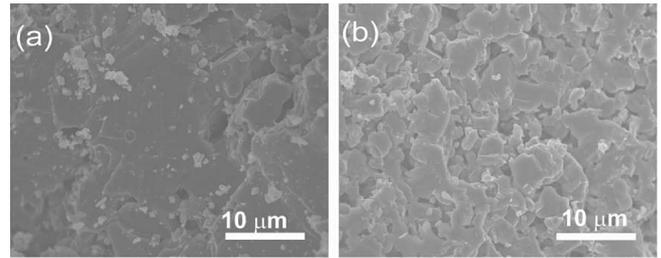


図8 (a) Al フラックス法および(b) Y_xB₁₄を経由して合成した Y_xAl_yB₁₄ 試料における SPS 後の SEM 画像.

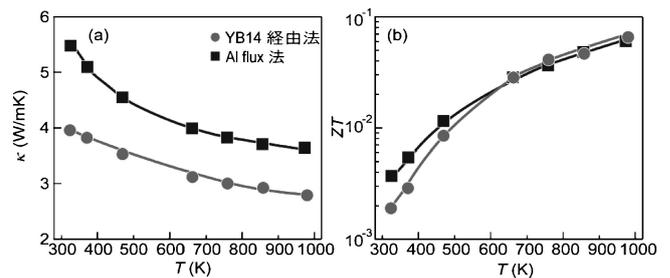


図9 Y_xB₁₄を経由して作製した Y_xAl_yB₁₄ の(a)熱伝導率および(b)性能指数 ZT の温度依存性.

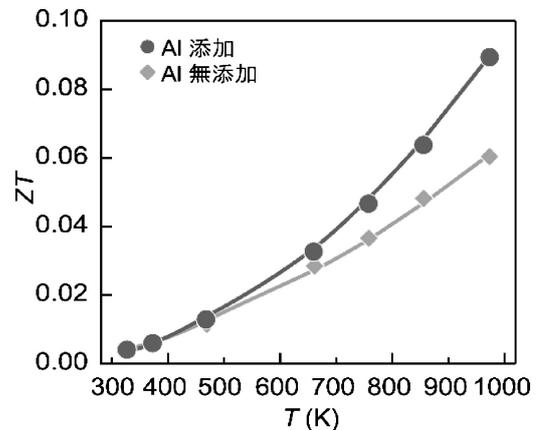


図10 焼結助剤として Al を添加し SPS 焼結した Y_xAl_yB₁₄ における性能指数 ZT の温度依存性.

れる。粒界の増加に伴い電気抵抗率が増加したため、性能指数 ZT は高温域においてわずかに増加したのみであった。今回、合成法を変更した結果、粒子径の減少を達成し、緻密化への糸口を掴むことができた。さらに微細で良質な粒子を得ることができれば、更なる性能向上へとつながると考えている。

焼結助剤として Al を加えて SPS 焼結した試料の性能指数 ZT を図10に示す。SPS 焼結温度より融点の低い Al を助剤として 5 mass% 加えたことで、SPS 後の試料密度が大幅に増加した。電気抵抗率が 3.1~3.5 × 10⁻⁵ Ωm 程度の値となり、助剤を加えていない試料と比較し、大きく低下した。XRD パターンならびに Rietveld 解析結果より、結晶構造中

