

報道機関 各位

熱電性能向上のメカニズム解明！次世代エネルギー社会への貢献
—環境低負荷な熱電材料 Mg_2Si 開発の基礎となるメカニズム—

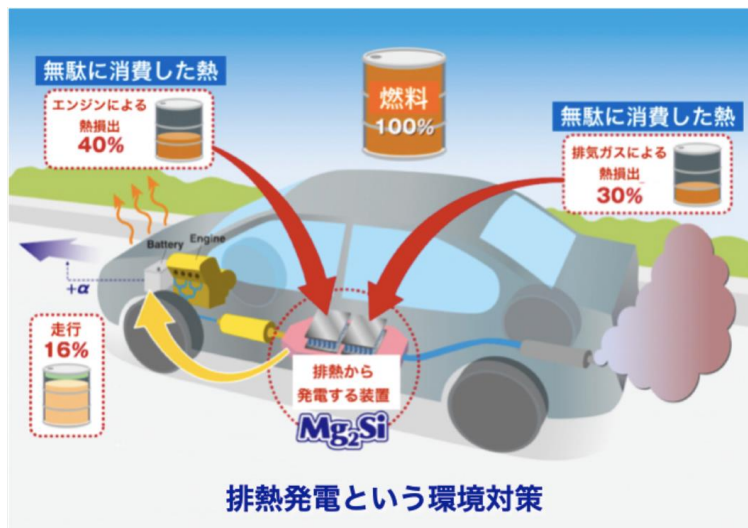
◆本件のポイント！

- ・アンチモン (Sb) を添加したケイ化マグネシウム (Mg_2Si) は熱電材料として高い性能を示すことから、次世代の環境発電材料として注目されています。
- ・高輝度放射光を用いた実験と理論計算を組み合わせ、Sb 添加 Mg_2Si の高い熱電性能の起源を明らかにしました。
- ・将来的には自動車の排熱などの未利用エネルギーを再利用した発電への応用など、次世代エネルギー社会への貢献が期待されます。
- ・本研究は応用物理学では権威のある学会誌 Applied Physics Letters の featured article (注目論文) に選出されました。

◆本件の概要

東京理科大学、高輝度光科学研究センター、島根大学次世代たたら協創センターの平山尚美准教授らの研究グループは、大型放射光施設 SPring-8 で行った高輝度放射光解析と第一原理計算を組み合わせ、高い性能を示す熱電材料 Sb 添加 Mg_2Si の熱電特性の起源となる構造変化と電子状態を明らかにしました。本研究成果を発展させることで、将来的には自動車の排熱などの未利用熱を利用した発電への応用など、次世代エネルギー社会への貢献が期待されます。

◆本件に関する写真



◆本学連絡先

島根大学 企画部 地域連携課 NEXTA プロジェクト推進室

TEL:0852-32-6275

FAX:0852-32-9749

mail : tatara@office.shimane-u.ac.jp

◇その他

【添付資料： あり (6枚) なし】

2020年10月16日

報道関係各位

熱電性能の起源となる構造と電子状態の変化を解明
～環境にやさしい効率的な熱電材料開発の基礎となるメカニズム～

東京理科大学
高輝度光科学研究センター
島根大学

研究の要旨とポイント

- ▶ アンチモン (Sb) を添加したケイ化マグネシウム (Mg_2Si) は熱電材料として高い性能を示すことから、次世代の熱電交換材料として注目されています。
- ▶ 本研究では、大型放射光施設 SPring-8 で行った高輝度放射光を用いた研究から、Sb 添加 Mg_2Si の熱電特性の起源となる電子状態と構造変化を明らかにしました。
- ▶ 今後本研究の知見を活かし、未利用熱を効率的かつ低環境負荷で電気エネルギーに変換する材料開発が発展すると期待されます。

東京理科大学基礎工学部材料工学科の小嗣真人准教授、角野知之氏（修士2年生）、飯田努教授、高輝度光科学研究センター（JASRI）の保井晃主幹研究員、新田清文研究員、島根大学次世代たたら協創センターの平山尚美准教授らの研究グループは、大型放射光施設 SPring-8 で行った高輝度放射光解析と第一原理計算を組み合わせ、高い性能を示す熱電材料 Sb 添加 Mg_2Si の熱電特性の起源となる構造変化と電子状態を明らかにしました。本研究成果を発展させることで、将来的には自動車の排熱などの未利用熱を利用した発電への応用など、次世代エネルギー社会への貢献が期待されます。

現在、熱電発電は化石燃料の枯渇や地球規模での気候変動などの環境問題の解決に資する技術として注目されており、未利用熱を効率的かつ低環境負荷で電気エネルギーに変換する材料の開発が求められています。ケイ化マグネシウム (Mg_2Si) は熱電材料として高い性能を示すことから、次世代の熱電交換材料として注目されており、中でもアンチモン (Sb) を添加した Mg_2Si はより高い性能を示します。しかし、Sb 添加によりなぜ Mg_2Si で性能が向上するのかはよくわかっていませんでした。

そこで研究グループは、広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) と硬 X 線光電子分光 (HAXPES) と第一原理計算を組み合わせ、Sb を添加した Mg_2Si の熱電特性の起源となる構造変化と電子状態の変化を調べました。その結果、Sb は Si の位置に置換され、Sb と Mg の原子間距離がわずかに広がることがわかりました。さらに、置換した Sb からは価電子がキャリアとして供給され、それが伝導帯に移動するという興味深い振る舞いを明らかにしました。

本研究成果は次世代の熱電材料として期待される Sb 添加 Mg_2Si の熱電特性の起源となる電子状態と構造変化を初めて明らかにした点で非常に意義深く、今後本研究を発展させることにより、未利用熱を効率的かつ低環境負荷で電気エネルギーに変換する材料開発の発展が期待されます。

本研究は Applied Physics Letters 誌の featured article に選出されました。

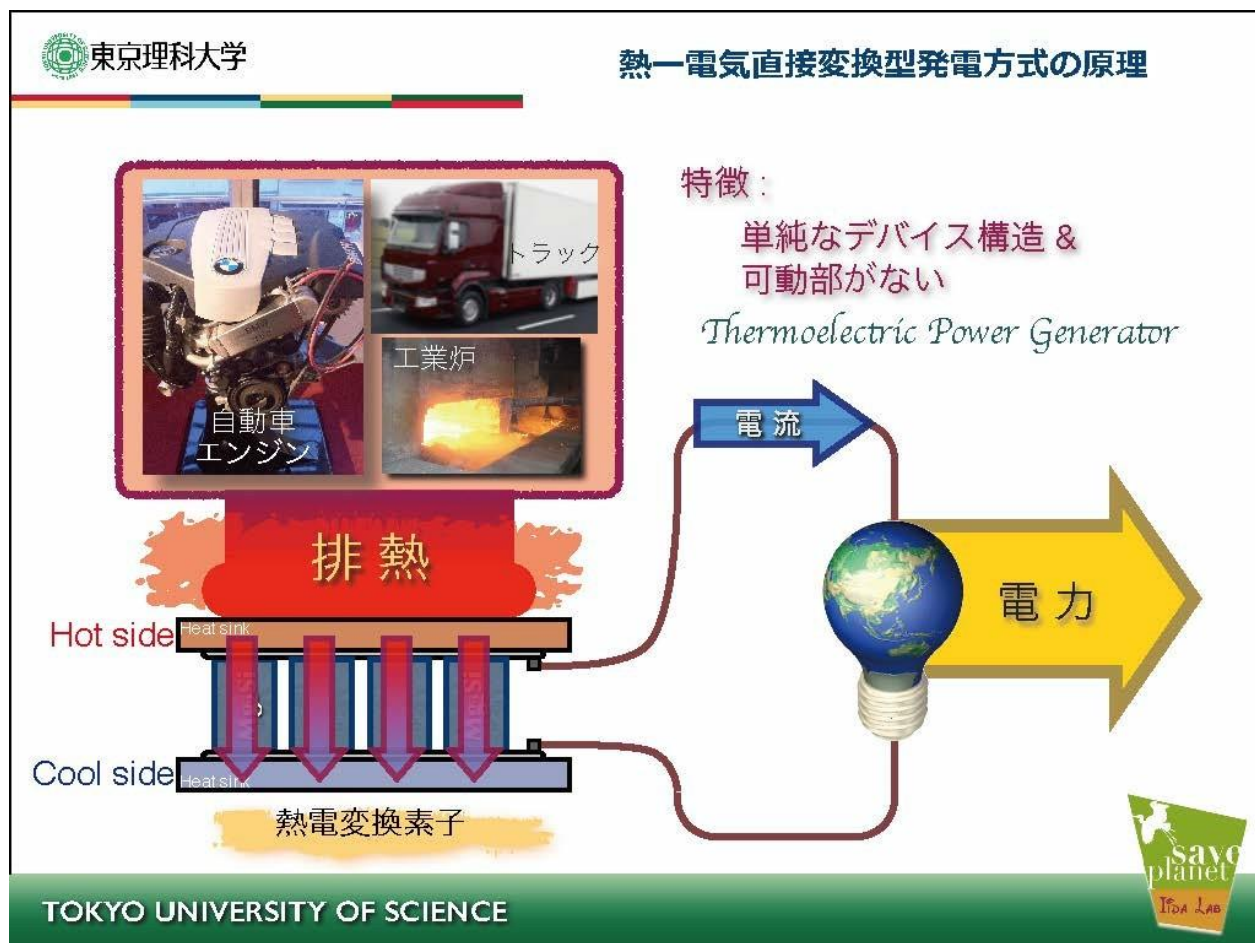


図 1. 熱電発電のメカニズム。熱電素子は単純なデバイス構造で可動部がないため、長寿命で保守作業をあまり必要としない。

【研究の背景】

Mg_2Si は高い性能指数 (ZT) を示し、さらにマグネシウムとケイ素というありふれた無害な元素から構成されることから、環境にやさしい次世代の熱電交換材料として、自動車の排気熱回収システムへの応用などへ向け、研究が進んでいます。

これまでの研究から、 Mg_2Si に Sb などの不純物を添加することで ZT が向上することがわかっています。これは Sb の添加により電気伝導性が高まり、熱伝導率が低下することに起因しますが、その際に局所的な微細構造や電子状態がどのように変化するのはわかっていませんでした。

性能指数 (ZT) は、熱電材料としてのパフォーマンスを定義する重要な機能的指標です。ZT は材料の格子構造と、フェルミ準位近傍の電子状態に左右されるため、高い ZT を実現するためには、局所構造の詳細な解析と電子状態を調べることが不可欠です。

そこで研究グループは、広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) および硬 X 線光電子分光 (HAXPES) によって、Sb 添加 Mg_2Si の熱電特性の起源となる構造変化と電子状態を調べました。EXAFS は励起した原子周辺の構造を調べることができることから、希薄な不純物原子の導入サイトの特定および周辺原子の構造解析が可能です。一方、HAXPES は材料そのものの価電子帯やフェルミ準位などの電子状態を直接調べることができます。なお、EXAFS および HAXPES 解析は大型放射光施設 SPring-8 (※1) の BL47XU で行いました (図 2)。これらの結果から、Sb を添加することで Mg_2Si にどのような構造および電子状態の変化が起こっているのかを明らかにしました。

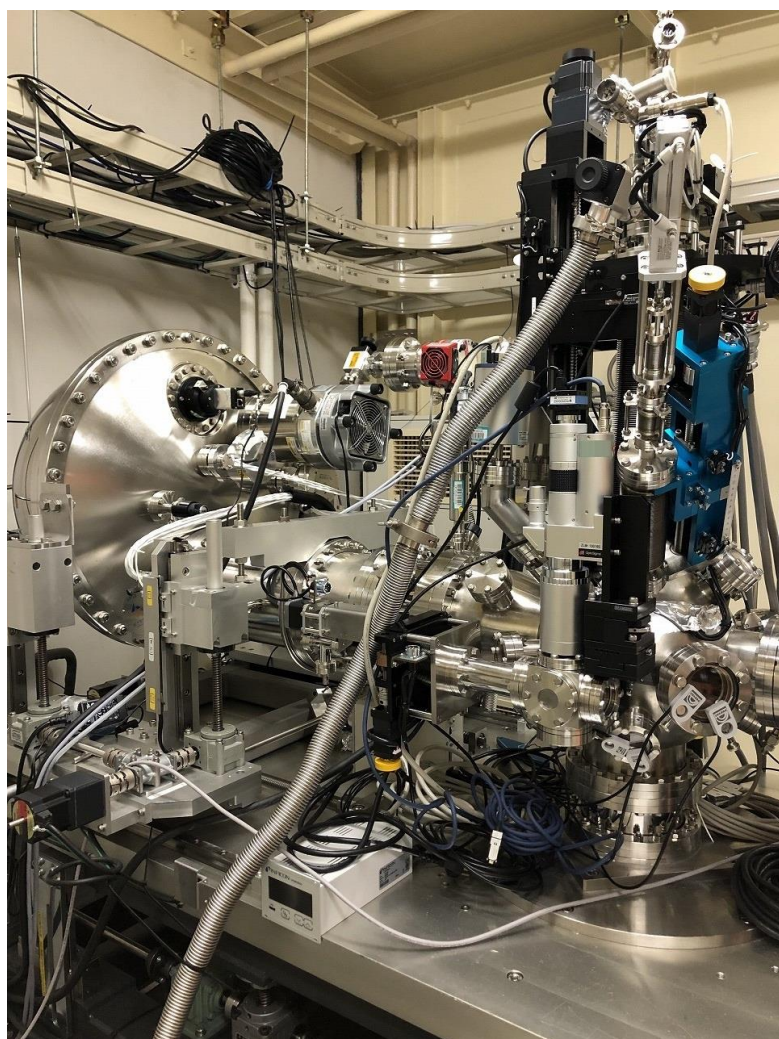


図 2. SPring-8 の HAXPES 装置。

【研究結果の詳細】

本研究では、プラズマ放電焼結法で 1%Zn、もしくは 0.5%Sb および 0.5%Zn を添加した Mg_2Si を試料として用いました。

EXAFS では、まず Sb についての蛍光 XAFS スペクトルを取得し、測定データから動径構造関数 (RSF) を算出しました。RSF は原子間距離によって連続的に変化することから、局所構造の評価には必須となります。そして実測値との比較のために、3 つの異なる局所構造モデルを作成し、それぞれの RSF を算出しました。モデルから得られた数値と実測値と比較し、どの局所構造モデルに近いかが検討した結果、Sb が Si サイトに置換することで第 1 近接原子 (Mg) の原子間距離を約 5.5% 広げていることがわかりました (図 3)。これは、Sb の価電子の一つがキャリアとして供給され、電子状態に影響している可能性を示唆しています。

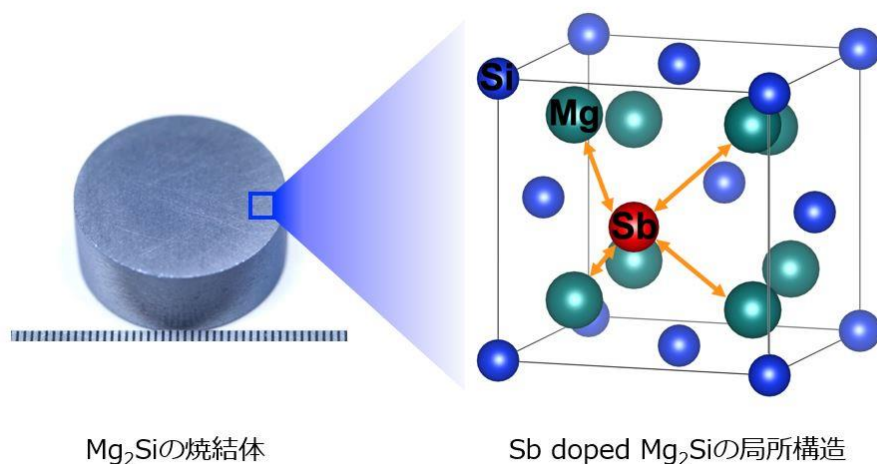


図 3. Sb を添加した Mg_2Si の局所構造。Sb が Si サイトに置換することで第 1 近接原子 (Mg) の原子間距離を約 5.5% 広げていた。

HAXPES を用いた解析では、励起光を入射し放出された光電子に基づき光電子スペクトルを得ることができます。その結果、Zn1%添加 Mg_2Si では価電子帯のスペクトルは形状を変えずに低エネルギー側にシフトしたのに対し、0.5%Sb および 0.5%Zn を添加した Mg_2Si では価電子帯のスペクトルはさらに低エネルギー側にシフトし、形状も変化しました。これは、フェルミ準位に状態があることを示唆しています。

光電子スペクトルは状態密度関数 (DOS) と対応します。測定によって得られた光電子スペクトルを解析するために第一原理計算により DOS を理論予測しました。第一原理計算からは、何も添加していない Mg_2Si と Zn を添加した Mg_2Si を比較したところ、両者の DOS 分布の形状はほぼ変化がなく、フェルミ準位はバンドギャップ内に存在することが示されました。一方、Sb を添加した Mg_2Si では、何も添加していない Mg_2Si よりもバンドギャップが小さく、フェルミ準位は伝導帯の裾に移動しました。さらに、Sb および Zn を添加した Mg_2Si における DOS を比較すると、分布はほぼ形状を変えず、エネルギーのシフトはなかったことから、Zn は電子状態に大きな影響を与えないことが明らかになりました。

これらの結果から、その結果、Si サイトに置換した Sb の周辺では、最も近い原子までの距離 (最

近接原子間距離) が広がるというわずかな構造変化と、置換した Sb からは価電子がキャリアとして供給され、それが伝導帯に添加されることで電子状態が変化することが明らかになりました。

本研究は、次世代の熱電材料として期待される Sb 添加 Mg₂Si の熱電特性の起源となる電子状態と局所構造の変化を初めて実験的に明らかにしました。本研究で得られた知見は、未利用熱を効率的かつ低環境負荷で電気エネルギーに変換する熱電材料開発の礎となり、将来的には自動車の排熱発電等を通じた次世代エネルギー社会への貢献も期待されます。

【用語】

※1 大型放射光施設 SPring-8 : 兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、利用者支援等は高輝度光科学研究センター (JASRI) が行っている。SPring-8 の名前は Super Photon ring-8 GeV (ギガ電子ボルト) に由来する。放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、電磁石によって進行方向を曲げたときに発生する、指向性が高く強力な電磁波のこと。SPring-8 では、この放射光を用いて、ナノテクノロジーやバイオテクノロジー、産業利用まで幅広い研究が行われている。

【論文情報】

雑誌名 : Applied Physics Letters 2020 年 10 月 5 日 オンライン掲載

論文タイトル : Investigation of local structures and electronic states of Sb-doped Mg₂Si by fluorescence XAFS and HAXPES

著者 : Tomoyuki Kadono, Naomi Hirayama, Tadashi Nishio, Shingo Yamazawa, Naoto Oki, Yoshinobu Takahashi, Natsumi Takikawa, Akira Yasui, Kiyofumi Nitta, Oki Sekizawa, Mako Tokumura, Shoji Takemoto, Tsutomu Iida, Masato Kotsugi

DOI : [10.1063/5.0018323](https://doi.org/10.1063/5.0018323)

【発表者】

角野知之 東京理科大学大学院 基礎工学研究科 材料工学専攻 修士課程 2 年 (筆頭著者)

平山尚美 島根大学 次世代たたら協創センター 准教授

保井晃 高輝度光科学研究センター 主幹研究員

新田清文 高輝度光科学研究センター 研究員

飯田努 東京理科大学 基礎工学部 材料工学科 教授

小嗣真人 東京理科大学 基礎工学部 材料工学科 准教授 (責任著者)

【研究に関する問い合わせ先】

東京理科大学 基礎工学部 材料工学科 准教授
小嗣 真人 (こつぎ まさと)
E-mail : kotsugi@rs.tus.ac.jp

高輝度光科学研究センター 主幹研究員
保井 晃 (やすい あきら)
E-mail : a-yasui@spring8.or.jp

島根大学 次世代たたら協創センター 准教授
平山 尚美 (ひらやま なおみ)
E-mail : n.hirayama@riko.shimane-u.ac.jp

【報道・広報に関する問い合わせ先】

東京理科大学 広報部 (担当：清水)
TEL : 03-5228-8107 FAX : 03-3260-5823
E-mail : koho@admin.tus.ac.jp

公益財団法人高輝度光科学研究センター 利用推進部 普及情報課
TEL : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2785
E-mail : kouhou@spring8.or.jp

島根大学 企画部 企画広報課
TEL : 0852-32-6603 FAX : 0852-32-6630
E-mail : gad-koho@office.shimane-u.ac.jp