

新規平衡相合成プロセスを用いた革新的熱電変換材料の創成

名古屋工業大学 物理工学科 宮崎秀俊

Creation of Innovative Thermoelectric Materials Using Novel Non-equilibrium Phase Synthesis Processes

Hidetoshi Miyazaki

Department of Physical Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

カーボンニュートラルな社会を達成するためには、従来性能を大幅に凌駕する新たなエネルギー変換材料の創成が必要不可欠である。本研究では、研究代表者らが開発したボールミリングを液体窒素温度で行うことが可能な遊星型クライオミリング技術（宮崎秀俊ら，特願 2021-073764）による“極低温環境下での非平衡相の材料合成”および“低温脆性を利用したナノ微粉末化”に注目し、高い熱電変換特性が期待される材料のスクリーニングおよびクライオミリング技術へのケモインフォマティクス(CI)を適応することにより、従来の平衡相を用いた熱電変換材料では到達しえなかった出力因子 $10 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ (従来材料の 2 倍以上)という前人未到の熱電変換性能の実現を目指す。これを達成するために、「クライオミリングプロセスの学理構築」、「非平衡相材料のナノ組織化を維持したままのバルク化技術の開発」を行う。

To achieve a carbon-neutral society, the creation of novel energy conversion materials that significantly surpass conventional performance is essential. This research focuses on the "synthesis of non-equilibrium phase materials in a cryogenic environment" and "nanopulverization utilizing low-temperature brittleness" through a planetary cryo-milling technology developed by the principal investigator and colleagues (Hidetoshi Miyazaki et al., Japanese Patent Application No. 2021-073764), which enables ball milling at liquid nitrogen temperatures. By screening materials expected to exhibit high thermoelectric properties and applying chemoinformatics (CI) to the cryo-milling technology, we aim to realize an unprecedented thermoelectric performance with a power factor of $10 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ (more than twice that of conventional materials), a level unattainable by conventional thermoelectric materials using equilibrium phases. To accomplish this, we will "establish the academic principles of the cryo-milling process" and "develop a bulk synthesis technology that maintains the nanostructure of non-equilibrium phase materials."

1. はじめに

熱電変換技術は、工場や自動車からの廃熱、さらには環境中に存在する未利用熱エネルギーを直接電力に変換できるクリーンなエネルギーハーベスティング技術として期待されている。熱電変換材料の性能は、無次元性能指数 ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 、ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率) によって評価される。性能向上のためには、電気的特性 (出力因子: $S^2 \sigma$) を高く維持しつつ、格子熱伝導率を極限まで低減することが不可欠である。中でも Si-Ge 合金 (Si₈₀Ge₂₀) は、高温領域 (約 1000 K 付近) において優れた熱電性能と化学的安定性を示すことから、主に宇宙探査機などの放射性同位体熱電気発電機 (RTG) の電源として実用化されてきた実績を持つ。これまでに我々は、メカニカルアロイング法 (MA) を用いて Si-Ge 粉末の合成とナノ構造化を行い、フォノン (格子振動) の粒界散乱を促進させることで熱伝導率を低減し、熱電性能の向上に成功している[1]。しかし、更なる飛躍的な性能向上のためには、電気特性の劣化を抑制しつつ、ナノ構造化による界面散乱に加えて新たなフォノン散乱機構を導入する必要

がある。そこで本研究では、原子配列に長距離秩序を持たない「アモルファス相」に着目した。結晶材料をアモルファス化し、さらにナノ構造を導入することで、界面散乱と原子配列の乱れ（非調和性）による強力なフォノン散乱が重畳し、熱伝導率を劇的に低減できると考えた。先行研究において、アモルファス Si のバルク材料作製は急冷ロール法（メルトスピン法）などを用いて行われてきたが、冷却速度の制約から試料中のアモルファス相の割合は 1 割未満にとどまることが報告されている[2]。そこで本研究では、強力な粉碎エネルギーと極低温環境を両立し、動的再結晶を抑制しながら非平衡相を合成できる「クライオミリング法 (CM)」を採用し、Si および Ge 粉末の高効率なアモルファス化に挑んだ。さらに、得られたアモルファス粉末を用いて Si₈₀Ge₂₀ 合金の作製を試み、その微細構造と合金化プロセスに関する評価を行った。

2. 実験方法

出発原料として、高純度の Si 粉末（平均粒径 50 nm）および Ge 粉末（平均粒径数 10 nm）を用いた。これらの粉末に対し、遊星型ボールミル装置を用いたクライオミリング (CM) 法を適用した。ミリング条件は回転数 320 rpm、処理時間 12 時間とし、粉碎時の発熱による結晶化を防ぐため液体窒素環境下で処理を行った。得られた粉末の結晶構造は、X 線回折装置 (XRD) を用いて評価した。また、光学特性（バンドギャップエネルギー）を紫外可視分光光度計 (UV-Vis) により測定するとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた表面観察および制限視野電子回折 (SAED) パターンの解析により、微視的なアモルファス化の進行度合いを評価した。続いて、合金材料の合成プロセスとして、アモルファス化した Si および Ge 粉末、ならびに比較対象としてミリング前の結晶 Si、Ge 粉末をそれぞれ用い、Si₈₀Ge₂₀ の組成比となるよう秤量した後、クライオアロイング法 (CA) (320 rpm, 12 h) による複合化を行った。得られた合金粉末のバルク化には、放電プラズマ焼結法 (SPS) を用いた。焼結条件は焼結温度 1253 K、保持時間 3 分とし、n 型熱電材料としてのキャリアドーピングを目的としてリン (P) を 1 wt% 添加した。焼結後のバルク体について、再度 XRD 測定を行い、合金化の進行状況および結晶構造の変化を評価した。

3. 結果と考察

3.1 クライオミリングによるアモルファス粉末の合成

図 1 に、CM 処理後の粉末の TEM による電子回折図形および高分解能表面観察結果を示す。制限視野電子回折図形においては、結晶相に由来する回折スポットも一部に確認されたものの、全体として非晶質特有のブロードなハローパターンが支配的に観察された。また、表面観察画像（高分解能像）の明視野観察において、試料全体にわたり一様なアモルファス相のコントラストが確認された。一部の領域（図中赤枠部分）においては、結晶構造を示す格子縞が局所的に観察された。

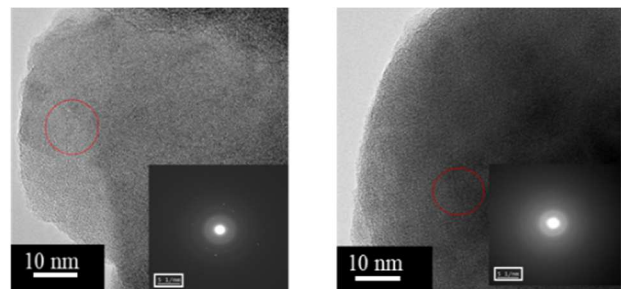


図 1 アモルファス Si(左図)およびアモルファス Ge(右図)の TEM による表面観察と電子回折図形。

これらの TEM 観察と XRD の結果を総合すると、極低温下での高エネルギーボールミリングにより、一部にナノ結晶相が残留するものの、全体の 90%以上がアモルファス相で構成される Si および Ge 粉末の作製に成功したと言える。これは従来の急冷凝固法におけるアモルファス化率（1 割未満）を大幅に凌駕する結果であり、CM 法が Si 系材料の非平衡相合成に極めて有効な手法であることを示している。

3.2 アモルファス合金化と焼結挙動

図2に、アモルファス Si/Ge 粉末およびナノ構造 Si/Ge 粉末に対して CA 処理を施した合金材料の SPS 焼結前後における X 線回折 (XRD) 図形、ならびに結晶 Si および Ge の計算値のプロファイルを示す。

理想的な固溶体 (Si₈₀Ge₂₀) が形成された場合、Vegard の法則に従い、Si と Ge の中間の格子定数に対応する単一の回折ピークが観察されるはずである。しかし、焼結後のアモルファス合金材料の回折プロファイルにおいて、 $2\theta = 45^\circ$ および 55° 付近に着目すると、単一のピークではなく、Si リッチ相と Ge リッチ相に由来する 2 つのピークの明確な重なり (分離) が確認された。

この結果は、CA 処理およびその後の SPS 焼結 (1253 K) の過程において、原子レベルで Si と Ge が均一に混合した完全な固溶体 (Si₈₀Ge₂₀) は形成されず、Si 相と Ge 相の 2 相に相分離を起こしていることを示唆している。アモルファス相は熱力学的に準安定状態 (非平衡相) であるため、高温での SPS 焼結プロセスにおいて急激な結晶化と同時に成分の偏析が生じたと考えられる。したがって、アモルファス構造を維持しつつ、あるいは均一なナノ構造固溶体を形成するためには、より低温かつ短時間での固化成形など、新たな合金化および焼結条件の探索が必要不可欠であることが明らかとなった。

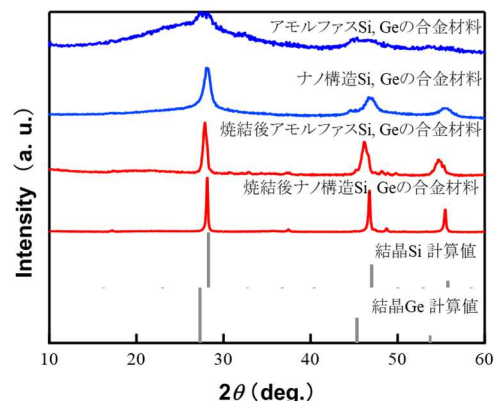


図2 アモルファス Si, Ge 粉末とナノ構造 Si, Ge 粉末の CA による合金材料の焼結前後と結晶 Si, Ge の計算値の X 線回折図形。

4. 結論と今後の予定

本研究では、次世代熱電変換材料の高性能化に向けた Si-Ge アモルファス材料の創製を目的とし、クライオミリング法 (CM) を用いた非平衡相の合成とバルク化を試みた。その結果、以下の知見を得た。

- ・ CM 法を用いることで、従来法では困難であった Si および Ge の高効率なアモルファス化 (アモルファス割合 90%以上) に成功した。
- ・ 得られたアモルファス粉末を用いた Si₈₀Ge₂₀ の合成と SPS 焼結において、焼結過程で Si と Ge の相分離が生じ、均一な固溶体形成には至らなかった。

研究期間中においては、焼結条件の精密化を試みたものの、アモルファス粉末の微細構造を維持したままの固化成形技術の完全な確立には至らなかった。今後は、相分離を抑制するためのさらなる焼結条件 (温度・圧力プロファイル) の検討、より低温で完了する高速焼結法の導入、ならびに計算科学・シミュレーションを用いた焼結条件の最適化などに取り組み、アモルファスバルク体の合成条件の確立を目指す。

現在、2025 年度より科学研究費補助金・基盤研究 (B) 「ボンド性擬ギャップ制御による高機能熱電変換材料の創出」 (研究代表者: 宮崎秀俊) を進めており、本研究助成で得られた「クライオミリング法による非平衡相の合成プロセス」の知見を最大限に活用し、新たなメカニズムに基づく高性能熱電変換材料の創成を目指している。さらに、トルコ・Tarsus 大学の Osman Murat 教授との間で、日本学術振興会 (JSPS) 二国間交流事業 共同研究「Development of Lightweight, High-Performance Half-Heusler Compounds for Intermediate-Temperature Thermoelectric Conversion Materials」 (日本側研究代表者: 宮崎秀俊) を申請中である。本国際共同研究課題においても、クライオミリングを用いた独自の低温合成プロセスを横展開し、新規リチウム系ハーフホイスラー化合物の開発に本研究の成果を強力に活用していく予定である。

5. 謝辞

本研究の一部は、公益財団法人日本板硝子材料工学助成会からの多大なる研究助成を受けて実施されました。若手・中堅研究者の挑戦的なテーマに対する機動力のある温かいご支援が、本研究の遂行、ならびに次なる大型研究への展開に向けた極めて重要な基盤となりました。ここに記して深く感謝の意を表します。

6. 参考文献

- [1] M. Hu *et al.*, Appl. Phys. A **131**, 209 (2025).,
- [2] R. Gauthier *et al.*, Heliyon **10**, e3481 (2024).