



2025年3月31日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

安価で低毒性の Mg_2Sn が 熱電発電デバイス用として実用レベルに到達 — 自動車排熱・産業排熱を回収する発電に期待 —

【発表のポイント】

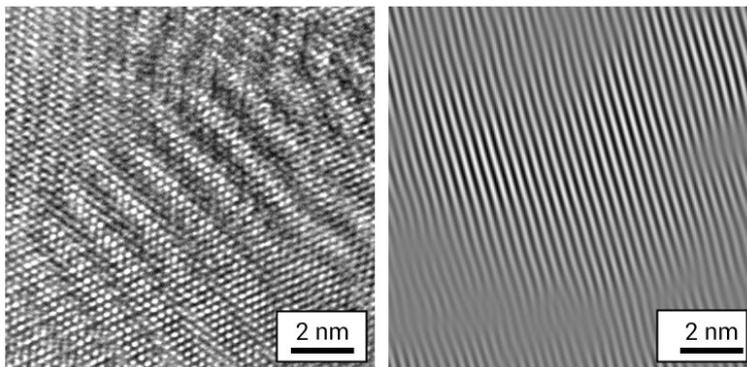
- マグネシウム (Mg)・錫 (Sn) 化合物 (Mg_2Sn) 単結晶^(注1)の空孔欠陥^(注2)の領域制御に成功しました。
- 空孔欠陥の領域制御により転位^(注2)が増大することを解明し、高電気伝導かつ低熱伝導の特性を併せ持つ熱電材料として有望です。
- n型とp型の両方で Mg_2Sn 単結晶を用いた高性能な熱電発電デバイスの実現が期待されます。

【概要】

排熱から発電できる熱電材料は、低炭素社会を実現するための有望な材料として注目されています。これまでに様々な材料が開発されていますが、その中でも埋蔵量が多く毒性の低い元素からなるマグネシウム・錫化合物 (Mg_2Sn) は、自動車排熱や産業排熱を利用する熱電発電デバイスを視野に注目されています。

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻の黄志成助教と林慶准教授は、中国・清華大学の李敬鋒教授の研究グループと共同研究を行い、これまでの研究で単結晶作製に成功し、特性について研究を重ねてきた Mg_2Sn について、単結晶が電気をよく流し熱は流しにくいという2つの効果を空孔欠陥領域の制御により両立し、n型とp型の両方で熱電性能を高くすることに成功しました。これにより、実用レベルの Mg_2Sn 単結晶を用いたエネルギーハーベスティング^(注3)の実現が期待されます。

本研究成果は、米国の科学誌 *Small Methods* に2025年3月27日に速報として掲載されました。



(左)当研究で作製したマグネシウム錫化合物単結晶の高倍率透過型電子顕微鏡像と(右)それから得られた格子面の画像

【詳細な説明】

研究の背景

排熱を利用したエネルギーハーベスティング材料として熱電材料が期待されています。図 1(a)に示すように、熱電発電デバイスは n 型と p 型の熱電材料を π 字型に直列接続した構造をしており、デバイスの片面を排熱で加熱すると発電します。熱電発電では、有害ガスの排出や振動・騒音の発生はありません。熱電材料を使ったクリーンなエネルギーハーベスティングを実現するには、熱電材料の性能評価に用いられる無次元性能指数 zT (注4) を向上する必要があります。

東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻の黄志成助教、林慶准教授および宮崎讓教授は、中国・清華大学の李敬鋒教授とのこれまでの共同研究で、 Mg_2Sn の単結晶に Mg の空孔欠陥を導入する作製法を確立しました (参考文献 1)。Mg 空孔欠陥は単結晶内に均一に分布しているわけではなく、凝集して図 1(b)のような微細な空孔欠陥領域を形成する点が特徴です。空孔欠陥領域の周囲には転位が存在しています。

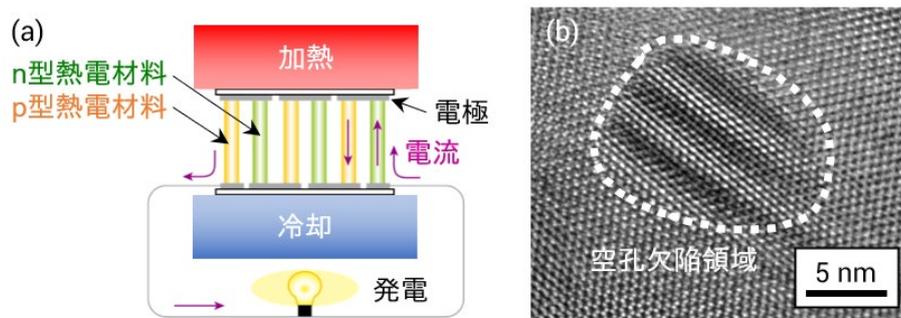


図 1. (a)熱電材料を使った熱電発電デバイスの模式図と(b)アンチモン (Sb) で部分置換した Mg_2Sn 単結晶の透過型電子顕微鏡像

この単結晶の電子やホールを増やすために Sb やリチウム (Li) で部分置換したところ、多結晶より高い zT が得られました (参考文献 2, 3)。これは主に電気伝導率が多結晶より高いためです。また、ホウ素 (B) で部分置換して化学的圧力 (注5) を加えたところ、多結晶より低い熱伝導率を理論的に予測されている最低熱伝導率まで低減できました (参考文献4)。これは、格子欠陥 (注2) の量が増加して、熱を運ぶフォノンを強く散乱するためです。このように、 Mg_2Sn 単結晶は熱電材料として有望ですが、Sb や Li の電気伝導率増大効果と B による熱伝導低減効果を両立することができれば実用レベルの熱電性能が得られると考え、継続して共同研究を行ってきました。

今回の取り組み

本研究では、 Mg_2Sn 単結晶を Sb と B で共置換した n 型試料と Li と B で共置換した p 型試料を作製しました。いずれの試料も Mg 空孔欠陥が存在する単結晶であることがわかりました。図 2(a)に示すように、B 置換量の増加とともに Mg 空孔欠陥の量は増加します。これは B 置換によって化学的圧力が加わったためです。また、空孔欠陥

領域の周辺には転位が確認され、B 置換量が増加すると転位密度も増大することがわかりました (図 2(b))。

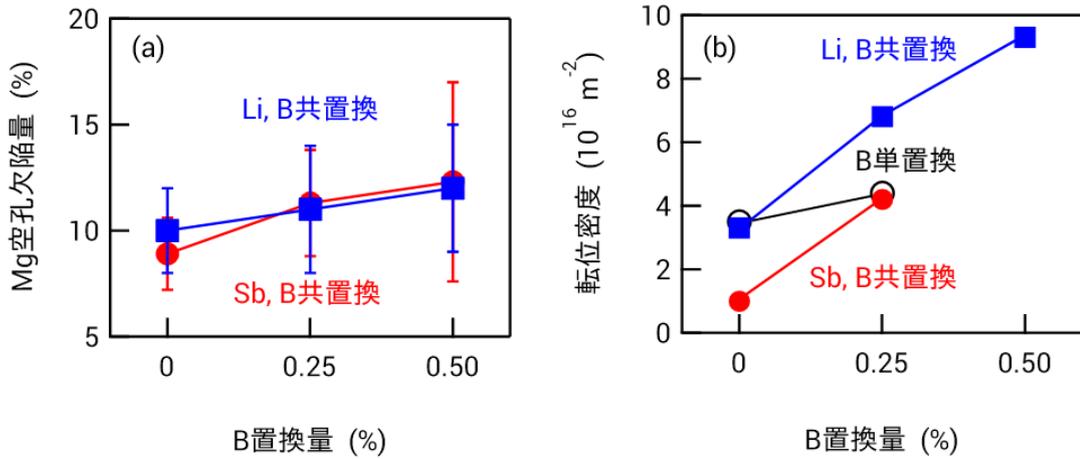


図 2. (a)Mg 空孔欠陥量と(b)転位密度の B 置換量依存性

B 部分置換により Mg 空孔欠陥量が増加することから、空孔欠陥領域も大きくなると予想したのですが、実際は逆の傾向を示しました。Sb, B 共置換試料、Li, B 共置換試料のどちらにおいても、B 置換量の増加とともに空孔欠陥領域の大きさは小さくなります (図 3(a))。その代わりに、空孔欠陥領域の密度が増加することがわかりました (図 3(b))。この振る舞いは、置換元素の B と Mg 空孔欠陥の価数を考慮することで理解できます。B と Mg 空孔欠陥の価数はそれぞれ 3+と 2-であることが知られており、B と Mg 空孔欠陥は電氣的に引き付け合って複合化する可能性があります。これにより、Mg 空孔欠陥の凝集が阻害されて空孔欠陥領域が小さくなるというわけです。

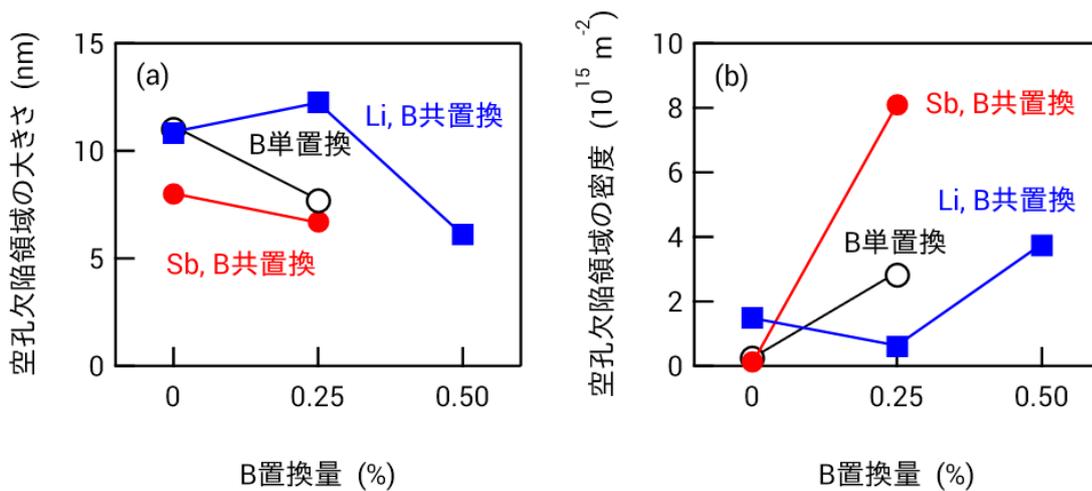


図 3. 空孔欠陥領域の(a)大きさと(b)密度の B 置換量依存性

Sb あるいは Li に加えて B で共置換することで、Mg 空孔欠陥量と転位密度が増える一方で、空孔欠陥領域が小さくなったことを受けて、B 置換量の増加による電気伝導率の低下はわずかなものにとどまるのに対し、熱伝導率が大きく減少することがわかりました。図 4 に、無置換の Mg_2Sn 単結晶、および Sb 単置換、Sb, B 共置換、Li 単置換、Li, B 共置換試料の zT の最大値の比較を示します。n 型では Sb, B 共置換試料で最も高く $zT = 0.83$ 、p 型では Li, B 共置換試料で $zT = 0.42$ でした。これらは無置換の Mg_2Sn 単結晶と比べるとそれぞれ 62 倍と 32 倍の値です。以上のことから、 Mg_2Sn 単結晶は熱電材料として有望であり、 Mg_2Sn 単結晶を用いた熱電発電デバイスの実現が期待されます。

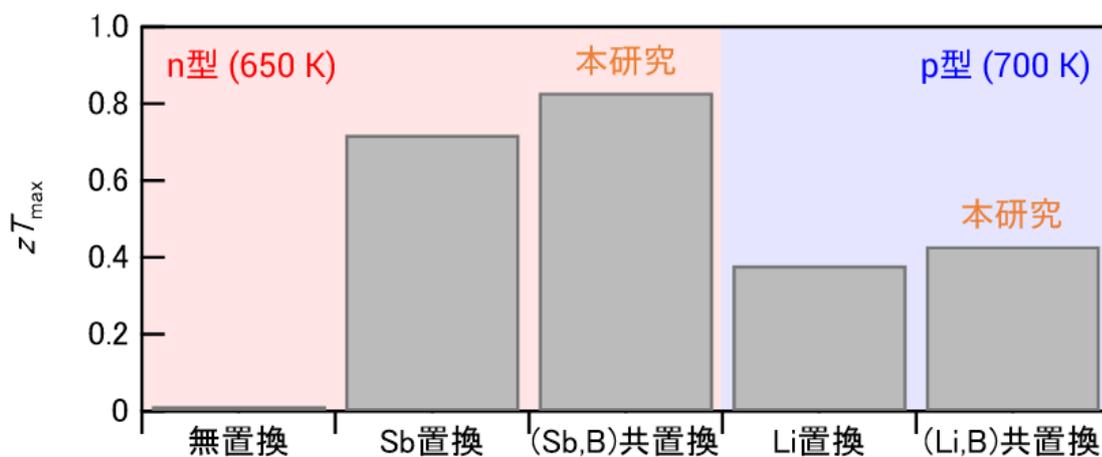


図 4. n 型と p 型の Mg_2Sn 単結晶の無次元性能指数 zT の比較

今後の展開

Sb と B、Li と B で共置換することにより、 Mg_2Sn 単結晶の格子欠陥量を最大化するとともに、電子やホール量を最適化することに成功しました。n 型では実用レベルまで熱電性能を向上できましたが、p 型はまだ性能を向上する必要があります。他の Mg 化合物にも本研究の知見を応用して、高性能の単結晶熱電材料を開発することが今後の課題です。

【謝辞】

本研究の一部は、科学研究費補助金の特別研究員奨励費（課題番号：JP20J10512）、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム（SPRING）（課題番号：JPMJSP2114）、科研費基盤研究（B）（課題番号：JP17H03398, JP22H02161）、および東北大学一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。なお、本論文は「東北大学 令和 6 年度オープンアクセス推進のための APC 支援事業」の支援を受けました。

【参考文献】

1. 東北大学プレスリリース, 2020年2月25日
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/02/press20200225-02-ene.html>
2. 東北大学プレスリリース, 2020年12月24日
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/12/press20201224-03-mg2sn.html>
3. 東北大学プレスリリース, 2023年1月13日
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/01/press20230113-01-p.html>
4. 東北大学プレスリリース, 2021年5月11日
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2021/05/press20210511-04-mg.html>

【用語説明】

- 注1. マグネシウム (Mg)・錫 (Sn) 化合物 (Mg_2Sn) 単結晶
Mg と Sn がモル比 2:1 で化合した物質の単結晶を指す。
- 注2. 空孔欠陥、転位、格子欠陥
作製試料に含まれる点欠陥や線欠陥の一種。これらの総称が格子欠陥である。点欠陥として、原子が欠損する空孔欠陥がある。線欠陥として、特定の原子面の上方と下方で原子面の数が異なって余剰原子面が生じる転位（刃状転位）がある。
- 注3. エネルギーハーベスティング
排熱などの身の周りの未利用エネルギーから電力を得る発電技術。
- 注4. 無次元性能指数 zT
熱電性能の評価指標。 $zT = (\text{ゼーベック係数})^2 \times \text{電気伝導率} \times \text{絶対温度} \div \text{熱伝導率}$ で求められる。ゼーベック係数は温度差 1°C あたりの起電力である。 zT が高いほど熱電変換効率が高くなることから、熱電材料の開発では、ゼーベック係数と電気伝導率を高く、熱伝導率を低くすることが求められる。
- 注5. 化学的圧力
物質を構成する原子を大きさの異なる原子で部分置換すると、物質の格子定数が増減する。格子定数の変化は、物質に加わる圧力が増減したと見なせる。この圧力のことを化学的圧力と呼ぶ。

【論文情報】

タイトル : Dislocation Introduction via Domain Engineering in Mg₂Sn Single Crystal to Improve its Thermoelectric Properties

(和訳 : Mg₂Sn 単結晶の熱電特性の向上のためのドメイン制御による転位の導入)

著者 : Zhicheng Huang, Kei Hayashi*, Wataru Saito, Hezhang Li, Jun Pei, Jinfeng Dong, Toshiaki Chiba, Xue Nan, Bo-Ping Zhang, Jing-Feng Li and Yuzuru Miyazaki

*責任著者 : 東北大学大学院工学研究科 准教授 林 慶

掲載誌 : Small Methods

DOI : 10.1002/smt.202500385

URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smt.202500385>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

准教授 林 慶 (ハヤシ ケイ)

TEL: 022-795-4637

Email: kei.hayashi.b5@tohoku.ac.jp

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

教授 宮崎 譲 (ミヤザキ ユズル)

電話 022-795-7970

Email: yuzuru.miyazaki.b7@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学大学院工学研究科情報広報室

担当 沼澤 みどり

TEL: 022-795-5898

Email: eng-pr@grp.tohoku.ac.jp