

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2012

課題番号：23686091

研究課題名（和文）

貴金属ナノ粒子を担持したバルクナノ熱電材料の創出と熱電特性

研究課題名（英文）

Synthesis and Characterization of Au nanoparticle-Supported Bulk Thermoelectric Materials

研究代表者

黒崎 健 (KUROSAKI KEN)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90304021

研究成果の概要（和文）：

SbBiTe バルク合金は、室温付近において性能を発揮する高性能熱電材料である。一方、熱電材料の性能指数 ZT を向上させるために重要なことは、高い電気伝導率を保ったまま格子熱伝導率 κ_{lat} を減少させる、つまり電子は散乱されないがフォノンが散乱される状況を、材料中につくりだすことにある。本研究では、 γ 線照射法を用いて、 $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$ 母相中に Au と AuTe_2 のナノ粒子が均一に分散した完全なナノコンポジット材料を作製した。主に、ナノ粒子と母相との界面におけるフォノン散乱により、ナノコンポジット材料の κ_{lat} は大きく減少し、結果、 ZT が上昇した。Au と AuTe_2 のナノ粒子を担持した $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$ バルク熱電材料の最大の ZT は 423 K で 1.01 に達した。この値は、通常の $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$ バルク熱電材料の ZT よりも 18% 高い値である。

研究成果の概要（英文）：

SbBiTe bulk alloys have been some of the most efficient thermoelectric (TE) materials near room temperature. On the other hand, the way to enhance the dimensionless figure of merit (ZT) is to decrease the lattice thermal conductivity (κ_{lat}) of the material, while maintaining a high electrical conductivity, i.e., to create a situation in which phonons are scattered but electrons are unaffected. Here we synthesized a complete nanocomposite using γ -ray irradiation, in which Au/ AuTe_2 nanoparticles are dispersed uniformly without aggregation in the $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$ matrix. The κ_{lat} was significantly reduced mainly due to the increased number of interfaces for phonon scattering between the nanoparticles and the matrix phase, thereby resulting in clear enhancement of ZT . The maximum ZT value of the Au/ AuTe_2 nanoparticle-supported $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$ nanocomposite was 1.01 at 423 K, which is about 18% higher than the maximum ZT value of $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	15,400,000	4,620,000	20,020,000
2012年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
年度			
年度			
年度			
総計	19,800,000	5,940,000	25,740,000

研究分野：環境エネルギー材料工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：熱電材料

1. 研究開始当初の背景

現在、一次エネルギーの約七割が排熱として捨てられている。この莫大な未利用エネルギーを有効に利用することは、地球温暖化問題を含む将来の環境・エネルギー問題を解決するための重要な解決策の一つである。材料に温度差を設けることで生じる熱起電力（ゼーベック効果）を利用して熱と電気の間で直接的なエネルギー変換を実現する熱電変換は、機械的な稼働部が無いため信頼性が高く、また、発電時に廃棄物を出さないため環境にも優しい。このため、産業用から民生用まで分散的に存在する排熱エネルギーを電力に変換する究極の分散熱エネルギー有効利用技術として、近年注目を集めている。

熱電発電システムの産業化のためには、熱電エネルギー変換を担う熱電材料の高性能化が必要不可欠である。熱電材料の性能は無次元性能指数 (ZT) と呼ばれる指標によって決定される。 ZT は、材料のゼーベック係数 (S)、電気伝導率 (σ)、熱伝導率 (κ)、絶対温度 (T) を用いて、 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ とあらわされる。したがって、熱電材料の高性能化のためには、高い S と σ に加えて低い κ が要求される。商用バルク熱電材料の ZT の値は最大でも 0.8 程度である。

ZT を向上させるためのアプローチとして、今最も注目されていることは、材料のナノ構造化である。MIT の Dresselhaus 教授は、材料をナノ構造化することで生じる量子サイズ効果により、ゼーベック係数の増大と格子熱伝導率の低減が同時に起こり、 ZT が大幅に向上すると予測した。実際、 Bi_2Te_3 と Sb_2Te_3 の超格子構造や PbTe と PbSeTe の量子ドット構造などにおいて、 ZT の向上が達成されている。しかしながら、このような超格子薄膜構造は、実用化に向けてのスケールアップに多大な労力や費用がかかるというデメリットがある。たとえ材料としての性能は申し分なくとも、このような薄膜材料を排熱回収型熱電デバイスに搭載することは現実的な選択肢とはなりえない。作製が容易で大量生産に向くバルク体においてナノ組織を実現する、つまりバルクナノ材料を創出することが重要となる。

バルクナノ材料にはいくつか種類があるが、その中でもバルク体中に均一にシングルナノメートルサイズの粒子が分散した組織（この場合、ナノ粒子の種類は特に選ばない）は、電気的特性に多大な影響を与えることなく熱伝導率のみが選択的に低減された理想的な熱電材料になりうると期待されている（図 1）。このようなバルクナノ材料の作成方法としては、母相を構成するマイクロ粒子と分散相となるナノ粒子をボールミルで混合した後ホットプレスで焼結する手法

が一般的であるが、ボールミル時にナノ粒子が凝集したり、ホットプレス時にナノ粒子が成長したりして、均一なナノ組織を作製することは極めて難しい。

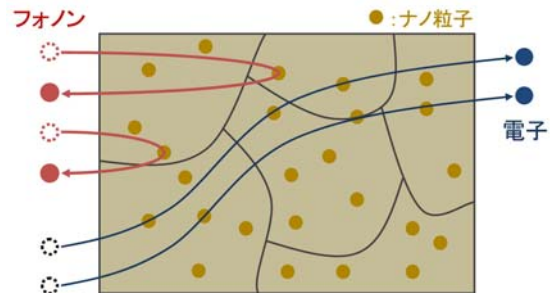


図 1 バルク体の中に均一にシングルナノ粒子が分散した組織のイメージ（ナノ粒子によってフォノンは散乱されるが電子は散乱されずに素通りする。この結果、電気伝導率を高く保ったまま熱伝導率のみを低減できる。）

2. 研究の目的

そこで、本研究では、マイクロ粒子表面に均一に貴金属ナノ粒子を担持出来る「放射線照射法」と、ナノ粒子を高密度バルク体に焼結出来る「ホットプレス」を組み合わせることで、熱電材料中に貴金属ナノ粒子を均一に分散させたバルクナノ材料を作製し、熱電特性の向上を図ることを目的とする。

熱電材料としては、 Bi_2Te_3 系材料を対象とし、これに放射線照射法で実績のある金、銀、白金のナノ粒子を付与する。ナノ粒子の種類、量、サイズ、分散形態と熱電特性の相関を詳細に研究することで、熱電特性が最も向上しうる最適条件を確立する。

3. 研究の方法

本研究では、Au ナノ粒子が $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$ 相の中に均一に分散されている多結晶バルク試料を、ガンマ線照射を利用して作製し、熱電特性を評価した。

ガンマ線照射は水溶液雰囲気で行われるため、担体粒子は水溶液中で安定な Sb を対象にした。Au イオンの原料には HAuCl_4 を用い、Sb 粉末、ポリマーとアルコールを加えた水溶液にコバルト 60 線源を用い、線量率 0.5 kGy/h で 6 時間照射した。そこで得られた Au ナノ粒子を担持した Sb 粒子 (Sb_Au) を Bi、Te と 1.6 : 0.4 : 3 の化学量論比で秤量してメカニカルアロイを施した。その後、合金化された粉末を高温で焼結した。得られたバルク試料 ($\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{-Au}$) に対して X 線回折 (XRD) 測定、FE-SEM 観察、HAADF-STEM 分析、電気抵抗率・ゼーベック係数・熱拡散率・ホール効果測定を行い、熱電特性を評価した。

4. 研究成果

ガンマ線照射後の $Sb_{1.6}Au$ 粒子と焼結後の $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料の破断面の FE-SEM 観察結果を図 2(a) と (b) に示す。図 2(a) より、Au ナノ粒子が Sb 粒子表面に分散して担持されている様子が確認できる。また、図 2(b) より、焼結後にも Au ナノ粒子が $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ 相の中に均一に分散されていることが確認できる。

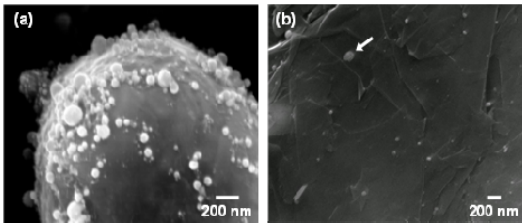


図 2 (a) $Sb_{1.6}Au$ 粒子と (b) $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料の破断面の FE-SEM 観察像

次に、図 3 に $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ の焼結前後の XRD パターンを示す。焼結前の試料の XRD パターンにおけるピークは、過去に報告されている文献におけるピークとよく一致したが、焼結後には $AuTe_2$ のピークと不明なピークが見られた。また、図 2(b) において明確に見られた Au ナノ粒子に相当するピークは確認できなかった。

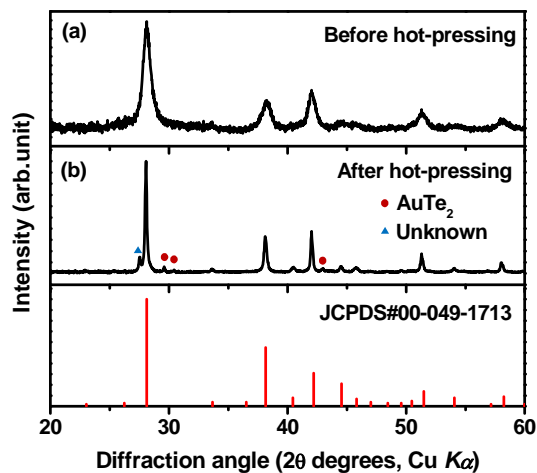


図 3 $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料の (a) 焼結前と (b) 焼結後の XRD パターン

$Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ 中の Au の存在形態を確認するため、HAADF-STEM 観察と EDX 線分析を行った。その結果を図 4 に示す。HAADF-STEM イメージから、試料中に存在する二種類のナノ粒子が確認できる。図 4(a) と (b) に示した線 1 と 2 上の EDX ラインスキャン分析から、一つ目の粒子は主に Au で構成されて、二つ

目の粒子は主に Au と Te で構成されていることがわかった。以上の結果から $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料中には、Au と $AuTe_2$ の二つのナノ粒子が存在するといえる。

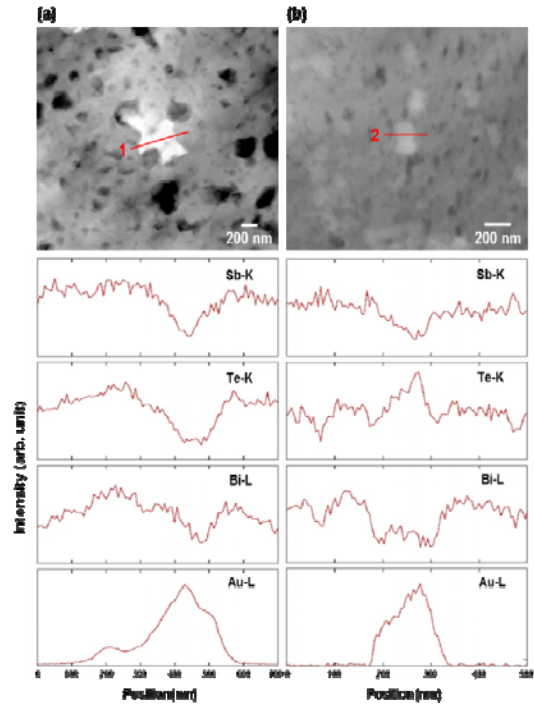


図 4 HAADF-STEM イメージと EDX 線分析結果

図 5 に、本研究で作製した $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料と、比較のため金ナノ粒子を担持していない $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ バルク試料の電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数、性能指数 ZT の温度依存性を示す。 $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料の電気抵抗率とゼーベック係数は金ナノ粒子を担持していない $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ バルク試料と比べて小さい値を示した。室温でのホール効果測定の結果から、 $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料のキャリア濃度が金ナノ粒子を担持していない $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ バルク試料のそれよりも大きいことを確認している。今回の電気抵抗率とゼーベック係数の結果は、このキャリア濃度の増加が主な原因であると思われる。一方、熱伝導率に関しては、全温度領域において $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3Au$ バルク試料の熱伝導率が金ナノ粒子を担持していない $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ バルク試料の熱伝導率よりも低い値となった。特に、点線で示した格子熱伝導率が大幅に減少していることがわかる。その原因は、微細構造の観察から確認された Au と $AuTe_2$ のナノ粒子が効率的にフォノンを散乱させたためと思われる。以上の結果から ZT を算出したところ、Au と $AuTe_2$ のナノ粒子を担持した $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ バルク熱電材料の最大の ZT は 423 K で 1.01 に達した。この値は、通常の $Sb_{1.6}Bi_{0.4}Te_3$ バルク熱電材料の ZT よりも 18% 高い値であった。

本研究により、ガンマ線照射法で Au ナノ粒子を担持させることで、熱電特性が向上することが明確に示された。

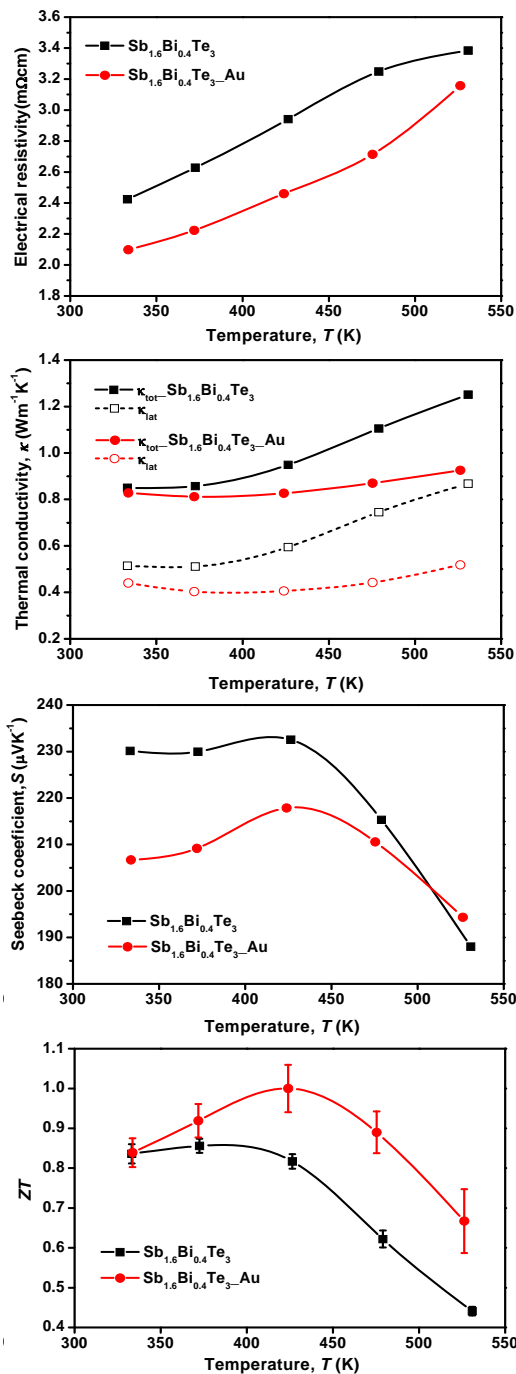


図 5 本研究で作製した $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{-Au}$ バルク試料と金ナノ粒子を担持していない $\text{Sb}_{1.6}\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3$ バルク試料の電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数、性能指数 ZT の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 4 件)

- ① Ken Kurosaki and Shinsuke Yamanaka,

Low-thermal-conductivity group 13 chalcogenides as high-efficiency thermoelectric materials, *Phys. Status Solidi A*, 査読有, 210, 82-88 (2013).

② Theerayuth Plirdpring, Ken Kurosaki, Atsuko Kosuga, Tristan Day, Samad Firdosy, Vilupanur Ravi, G. Jeffrey Snyder, Adul Harnwungmoung, Tohru Sugahara, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Chalcopyrite CuGaTe_2 : A high-efficiency bulk thermoelectric material, *Adv. Mater.*, 査読有, 24, 3622-3626 (2012).

③ Do-young Jung, Ken Kurosaki, Tohru Sugahara, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Effect of phase transition on the thermoelectric properties of Ag_2Te , *Mater. Trans.*, 査読有, 53, 1216-1219 (2012).

〔学会発表〕 (計 1 5 件)

① Ken Kurosaki, Thermoelectric properties of Tl-filled CoSb_3 Based Skutterudites, IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 2012. 9. 23-28, Pacifico Yokohama

② 黒崎 健、カルコパイライト型化合物 CuGaTe_2 の高温熱電特性、日本熱電学会第 9 回学術講演会、2012. 8. 27-28、東京工業大学

③ Ken Kurosaki, Thermoelectric properties of the Cu-Ga-Te ternary compounds, E-MRS 2011 SPRING MEETING, 2011. 5. 12, Congress Center, Nice, France

〔図書〕 (計 3 件)

① 黒崎 健、牟田浩明、山中伸介 (分担執筆)、CMC 出版、熱電変換技術の基礎と応用 クリーンなエネルギー社会を目指して、(2011)、130-136

〔産業財産権〕

○ 出願状況 (計 1 件)

名称: 熱電変換材料、熱電変換素子およびその作製方法

発明者: 黒崎 健、山中伸介、牟田浩明、大石 佑 治、Theerayuth Plirdpring、Adul Harnwungmoung

権利者: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許

番号: 特願 2011-149055

出願年月日: 2011 年 7 月 5 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=2729&n=kurosaki&kc=1&sm=name&sl=j&a&sp=1>

<http://www.see.eng.osaka-u.ac.jp/seems/seems/>

<http://thermoelectric-nanosilicon.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒崎 健 (KUROSAKI KEN)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90304021

(2) 研究分担者

なし。

(3) 連携研究者

山中 伸介 (YAMANAKA SHINSUKE)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00166753

牟田 浩明 (MUTA HIROAKI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60362670

大石 佑治 (OHISHI YUJI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：20571558

清野 智史 (SEINO SATOSHI)

大阪大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：90432517

石丸 学 (ISHIMARU MANABU)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：00264086

Doyoung Jung (DOYOUNG JUNG)

大阪大学・大学院工学研究科・博士後期課程学生

研究者番号：なし

Theerayuth Plirdpring

大阪大学・大学院工学研究科・博士後期課程学生

研究者番号：なし

Adul Harnwungmoung

大阪大学・大学院工学研究科・博士後期課程学生

研究者番号：なし