

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560835

研究課題名(和文) 複合による熱電材料の高性能化とその機構解明

研究課題名(英文) Performance enhancement of thermoelectric material by composite and its mechanism investigation

研究代表者

魯 云 (Lu, Yun)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50251179

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電気伝導率の向上、熱伝導率の軽減または保持および熱起電力の増大による熱電材料の高性能化を実現するため、ミクロ構造制御のアプローチから有限要素法を用いた解析と複合熱電材料の実験研究を行った。その結果より複合熱電材料の有限要素モデルを確立するとともに電気抵抗率、ゼーベック係数、および熱伝導率を併せて解析できた。有限要素モデルの解析および実験結果のいずれにおいても、電気抵抗率は複合金属の体積率が大きくなるに従って軽減でき、半導体的性質が保持できる金属の体積率は温度の上昇とともに低下した。これらの要因の綜合作用によって複合熱電材料の高性能化を実現するとともにそのメカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this project, analysis by finite element method (FEM) and experimental investigation of composite thermoelectric materials were performed from the view of approach of the microstructure controlling for enhancing performance of thermoelectric materials by increasing electric conductivity, decreasing/keeping thermal conductivity and increasing thermopower. From the results, the electric conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity are all able to be analyzed by the developed FEM model for composite thermoelectric materials. The electric conductivity was decreased by increasing the volume fraction of the composite metal in any of the FEM analysis and the experimental results. Also, volume fraction of the composite metal, in which the semiconductor behavior can be kept, decreased with temperature increase. The composite thermoelectric materials with high performance were obtained by the interaction between the factors and the mechanism was discussed.

研究分野：材料科学

キーワード：複合効果 複合熱電材料 複合則 有効媒質理論 有限要素法

## 1. 研究開始当初の背景

近年、環境やエネルギー問題を改善・解決する対策の一つとして廃熱、地熱または太陽熱をエネルギー源として温度差によって発電できる熱電材料・素子に関する研究開発が注目を浴び、クリーンな新エネルギー源としての実用化が期待されている。また、これまでに高性能を有する $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{IrSb}_3$ 、または $\text{PbTe}$ 等の熱電材料が人工衛星や熱電時計等にも実用されている。ところで、これらの材料には希少かつ人体に有害な元素が使用され、また使用可能な温度範囲も約 $350^\circ\text{C}$ まで低く限定されている。1997年層状酸化物 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ の卓越した熱電特性が発見されて以来、性能、コスト、環境および資源を総合した観点から層状酸化物を含む酸化物熱電材料の研究開発が活発に行われている。これまで応用物理分野と応用化学分野を中心に主に原子スケール、またナノスケールにおける結晶構造制御とナノ構造制御の手法を用いてフォノン散乱、キャリアの密度、移動度、または有効質量などの要因を制御することによって高性能化が図られてきた。ところで、これらの手法で開発された材料が通常円板状の微結晶粉末か薄膜のもののため、実用化には結晶粒が高度に配向したバルク材の作製法を確立することなどの課題が残されている。

一方、セラミックスやポリマーについて金属粉末を分散して複合効果によるマイクロ構造制御で電気伝導率、または熱伝導率を調整する研究開発および有効媒質理論を用いた解析が活発に行われている。既にセラミックスやポリマーの電気伝導率、または熱伝導率はそれぞれ金属粉末の添加量、粒径、分布などによって単純な線形変化ではなくそれぞれ異なる非線形的に変化することが明らかにされている。これらの研究から複合効果を利用して電気伝導率、また熱伝導率をそれぞれ独立に制御して熱電材料の高性能化が実現できることが示唆されている。近年、新しいアプローチとしてのマイクロ構造制御において複手法や自己組織化などによって熱電材料の性能向上が図られている。既に酸化物熱電材料の $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ に10% $\text{Ag}$ 粉末を複合させ電気抵抗率の軽減と熱起電力を増大させての改善が同時に実現されているが、熱伝導率が上昇してしまい、熱電性能に大きな改善が見られなかった。マイクロ構造制御のアプローチから、電気伝導率の向上、熱伝導率の軽減または保持および熱起電力の増大を同時に実現する理論検討と実験研究は、高性能熱電材料の実現に極めて重要である。近年、活発に行われている複合材料を等価の有効媒質とみなす有効媒質理論を用いた電気伝導率または熱伝導率への複合要因の影響に関する研究・解析の知見は本研究において複合熱電材料に応用でき、また熱起電力への複

合要因の影響に関する理論検討にも参考できる。上述した背景から、またこれまで複合材料の作製と力学・機能特性の創出、および不定比 $\text{TiO}_{2-x}$ と $\text{CuAlO}_2$ 熱電材の開発と性能向上の経験は有効媒質理論に基づき有限要素法解析と材料実験によって複合効果によるマイクロ構造制御で電気伝導率の軽減、熱伝導率の低下、また熱起電力の増大を同時に実現させる複合要因を見出すことが期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、高性能熱電材料の観点から高い電気伝導率、低い熱伝導率および大きな熱起電力を同時に実現させる複合要因を解明するとともに有限要素法を用いた解析および複合熱電材料の実験によって高性能熱電材料を実現させる材料の設計指針を見出すこと、複合理論や有効媒質理論に基づき、熱起電力に及ぼす複合要因の理論式を提案すること、また、実験によって確立した複合熱電材料の設計指針より高性能熱電材料を開発することを主な目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 材料実験による解析

まず、放電プラズマ焼結による $\text{Ti/TiO}_{2-x}$ と $\text{Cu/TiO}_{2-x}$ の複合熱電材料を作製する。特に異なる界面状態を得るため作製における温度や圧力を調整した。複合要因とする添加 $\text{Ti}$ 、または $\text{Cu}$ 粉末の添加量、分散などをそれぞれ調整してより高い熱電特性（高い電気伝導率、低い熱伝導率、および大きな熱起電力）を発現する複合効果を実験的に解析した。

### (2) 有限要素法を用いた解析

続いて有限要素法を用いて電気伝導率、熱伝導率および熱起電力に及ぼす添加量、粒径、分布、界面構造を含む複合要因を解析した。添加量などの複合要因を実験では実現しにくい範囲に拡張して系統的に解析を行った。解析モデルに整列分布、または確率手法によるランダム分布の添加金属粒子を導入した。材料実験の結果と合わせてより高い熱電特性を発現する複合効果を明らかにする。

### (3) 有効媒質理論に基づく理論検討

また複合材料の電氣的・熱的特性に用いられている有効媒質理論に添加量などの複合要因を導入して電気伝導率と熱伝導率への複合効果について機構解析を行う。材料実験および有限要素法解析の結果から複合理論や有効媒質理論に基づき、熱起電力に及ぼす複合要因の理論式を提案する。

## 4. 研究成果

まず放電プラズマ焼結（SPS法）による $\text{Ti/TiO}_{2-x}$ 、 $\text{Cu/TiO}_{2-x}$ の複合熱電材料を作製するとともに、 $\text{Ti}$ 、または $\text{Cu}$ 添加粉末の添加量などをそれぞれ調整して熱起電力、電気伝導率、および熱伝導率への複合要因の影響を調べた。 $\text{Ti/TiO}_2$ については、同じ目的を達

成するため、Ti 粉末の代わりに安価で入手しやすいステンレス鋼粉末を採用した。なお、一定温度における複合熱電材料のゼーベック係数、電気抵抗率および熱伝導率を総合的に解析し、性能評価をした。その結果、SUS304/TiO<sub>2</sub> は SUS304 の体積率が大きくなるに従って電気抵抗率は低減し、ゼーベック係数は小さくなった。SUS304/TiO<sub>2</sub> の性能の指標となる出力因子 ( $P = S^2/\rho$ ,  $S$  はゼーベック係数,  $\rho$  は電気抵抗率) は、図 1 に示すようにに最大の値を示し、973 K において約 0.15 mW/K<sup>2</sup>m に達した。

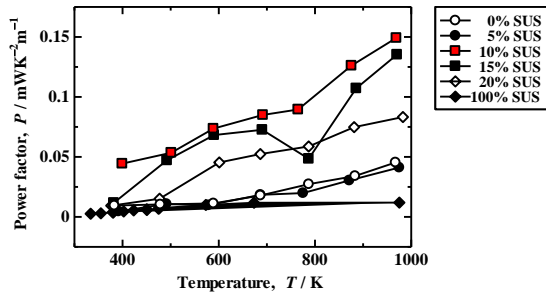


図 1 SUS304/TiO<sub>2</sub> 複合熱電材料の出力因子

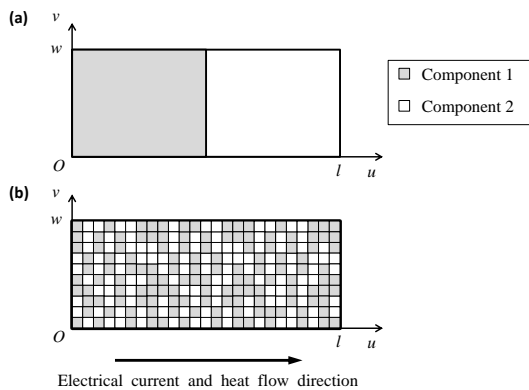


図 2 複合熱電材料の有限要素モデル  
(a)直列モデル, (b)ランダム分散モデル

また、図 2 に示す構築した FEM 解析モデルを用いて、電気抵抗率、ゼーベック係数、および熱伝導率を併せて解析することができた。Cu の複合により無次元性能指数は調整可能で、有効電気抵抗率と有効熱伝導率の臨界体積率近傍において、複合による熱電材料の高性能化の可能性が解析的に示唆された。解析した結果は GEM (有効媒質理論) とよく一致した。さらに、Cu/TiO<sub>2-x</sub> の実験値は GEM とよく一致しており、解析結果と同様の傾向を示した。構築した FEM 解析モデルは、直列型およびランダム分散型複合熱電材料の特性解析に有効である。

図 3 に示す有限要素モデルの解析および実験結果のいずれにおいても、電気抵抗率は Cu 体積率が大きくなるに従って軽減でき、また半導体的性質が保持できる Cu 体積率は温度の上昇とともに低下した。これらの要因の綜

合作用によって出力因子は、873 K における TiO<sub>2-x</sub> の約 0.050 mW/K<sup>2</sup>m から Cu/TiO<sub>2-x</sub> 複合熱電材料の Cu 臨界体積率において最大値となつて、約 0.16 mW/K<sup>2</sup>m (有限要素解析結果) または約 0.20 mW/K<sup>2</sup>m (実験結果) に達した。

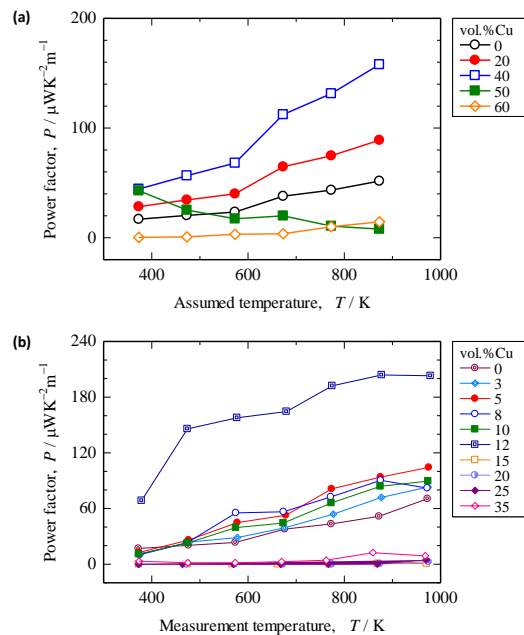


図 3 Cu/TiO<sub>2-x</sub> 複合熱電材料の出力因子  
(a) 有限要素法解析, (b) 実験結果

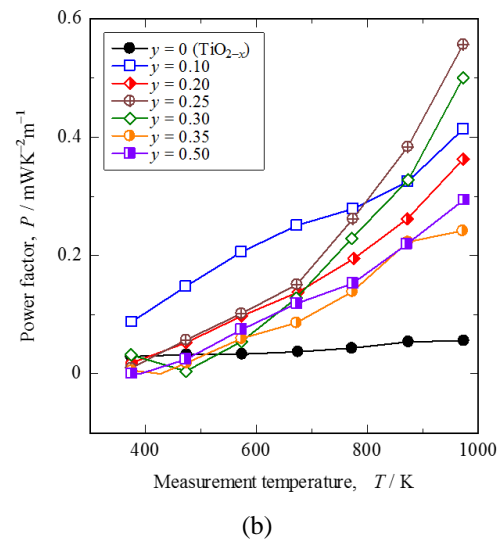


図 4 Ti<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 熱電材料の出力因子

続いて、Ti<sub>1-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>z</sub> の作製と組織および熱電特性の解析が行った。Cr を添加した焼結体は生成した酸化チタンマグネリ相 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, TiCrO<sub>3</sub> および Cr の複合相で構成されることを明らかにした。電気抵抗率はいずれの焼結体においても半導体的挙動を示しており、また Cr 添加量  $y = 0$  と Cr を添加したものを比較すると、電気伝導率が  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  に大幅な低減できた。これらによって図 4 に示したように出力因子は大幅に向上し、973 K において 0.57 /K<sup>2</sup>m に達し、熱電材料の高性能化を実現した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

①相楽勝裕, 魯云, 菊池優汰, 小椋 慧, 吉田浩之, 浅沼 博,  $Ti_{1-x}Cr_xO_2$  の作製およびその組織と熱電特性の解析, *日本金属学会誌*, 査読有, Vol.78, No.3(2014), 109-116.

doi:10.2320/jinstmet.J2013071

②相楽勝裕, 魯云, 野末貴裕, 小椋 慧, 吉田浩之, 浅沼 博,  $Cu/TiO_{2-x}$  複合熱電材料の特性解析—有限要素法および実験による高性能化の検討—, *材料の科学と工学*, 査読有, Vol.51, No.3(2014), 99-106.

J-GLOBAL ID: 201402281957375490

③Yun Lu, Kazunari Maeda, Katsuhiko Sagara, Liang Hao and Yingrong Jin, Improvement of Thermoelectric Properties of  $CuAlO_2$  by Excess Oxygen Doping in Annealing, *Materials Science Forum*, 査読有, Vol.750(2013), 134-137.

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.750.134

④Katsuhiko Sagara, Yun Lu and Daocheng Luan, FEM Analysis on Thermoelectric Properties of Metal/ $TiO_2$  Composites

with Random Metal Powder

Distribution, *Materials Science Forum*, 査読有, Vol.750(2013), 130-133.

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.750.130

⑤Yun Lu, Katsuhiko Sagara, Yusuke Matsuda, Liang Hao, Yingrong Jin and Hiroyuki Yoshida, Effect of Cu powder addition on thermoelectric properties

of  $Cu/TiO_{2-x}$  composite, *Ceramics International*, 査読有, Vol.39(2013), 6689-6694.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.01.107>

⑥Yun Lu, Katsuhiko Sagara, Liang Hao, Ziwu Ji and Hiroyuki Yoshida, Fabrication of Non-stoichiometric Titanium Dioxide by Spark Plasma Sintering and Its Thermoelectric Properties, *Materials Transactions*, 査読有, Vol.53, No.7(2012), 1208-1211.

doi:10.2320/matertrans.E-M2012808

⑦相楽勝裕, 魯云, 松田雄大, 有限要素法を用いた複合熱電材料の特性解析, *日本金属学会誌*, 査読有, Vol.76, No.8(2012), 508-514.

<http://doi.org/10.2320/jinstmet.76.508>

〔学会発表〕(計12件)

①魯云, 野末貴裕, 相楽勝裕, 音光貴仁, 吉田浩之: 2族元素ドーピングした  $CuAlO_2$  熱電材料の作製と高性能化, 日本金属学会 2014年春期大会, 東京工業大学 大岡山キャンパス (2014.3.21~23), No.263

②小椋 慧, 魯云, 相楽勝裕, 吉田浩之: アナターゼ型  $TiO_2$  ナノ粉末の吸着特性と粒成長および相変態の挙動, 日本金属学会 2014年春期大会, 東京工業大学 大岡山キャンパス (2014.3.21~23), No.128

③小椋慧, 魯云, 菊池優汰, 吉田浩之, 浅沼 博: SPS 焼結法による  $TiO_2$  ナノ熱電材料の作製とその性能評価, 第58回日本学術会議材料工学連合講演会, 京都テルサ (2014.10.27-28), 講演番号: 112

④相楽勝裕, 魯云, Muhammad Iskandar Zulkarnaun, 音光貴仁, 吉田浩之:  $Ti_{1-y}Cr_yO_2$  熱電材料の作製と性能評価, 日本金属学会 2013年春期大会, 東京理科大学 神楽坂キャンパス (2013.3.27~29), No.252

⑤神島 弾, 野末貴裕, 魯云, 吉田浩之, 相楽勝裕: 配向  $CuAlO_2$  の作製と熱電特性, 日本金属学会 2013年春期大会, 東京理科大学 神楽坂キャンパス (2013.3.27~29), No.253

⑥相楽勝裕, 魯云, 松田雄大, 吉田浩之: 有限要素法を用いた  $Metal/TiO_{2-x}$  複合熱電材料の性能の温度依存性の解析, 第4回日本複合材料合同会議 (JCCM-4), 東京大学 本郷キャンパス(2013.3.7-9), No.1A-02

⑦魯云, 神島 弾, 相楽勝裕, 野末貴裕, 吉田浩之, 浅沼 博: 配向処理・高密度化による  $CuAlO_2$  熱電材料の創製と高性能化, 日本機械学会第21回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2013), 首都大学東京 (南大沢キャンパス) (2013.11.8-10), 講演番号: 221

⑧野末貴裕, 魯云, 相楽勝裕, 小椋慧, 吉田浩之: 高密度  $CuAlO_2$  酸化熱電材料の作製と性能評価, 第57回日本学術会議材料工学連合講演会, 京都テルサ (2013.11.25-26), 講演番号: 236.

⑨音光貴仁, 魯云, 相楽勝裕: SPSによる  $Ti_nO_{2n-1}$  マグネリ相の作製, 日本金属学会 2012年春期大会, 横浜, 2012.3.28~30, No.115

⑩神島 弾, 魯云, 相楽勝裕: 配向処理による  $CuAlO_2$  熱電材料の高性能化, 日本金属学会 2012年春期大会, 横浜国立大学常盤台キャンパス (2012.3.28~30), No.493

(他2件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 熱電変換材料及びその製造方法

発明者: 魯云, 相楽勝裕, 菊池優汰,

吉田浩之, 浅沼 博

権利者: 千葉大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-038954

出願年月日: 2014年3月28日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://apei.tu.chiba-u.jp/Luyun-HP.html>

## 6・研究組織

(1)研究代表者

魯云 (LU Yun)

千葉大学工学研究科・准教授

研究者番号: 50251179

(2)研究分担者

糸井 貴臣 (ITOI Takaomi)

千葉大学工学研究科・准教授

研究者番号: 50333670