

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656445

研究課題名(和文) キャリア密度を制御したバイモーダルな結晶粒径分布を持つ高性能熱電変換材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of high performance carrier-density-controlled thermoelectric material with bimodal distribution of crystal grain size

研究代表者

勝山 茂 (Katsuyama, Shigeru)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00224478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化亜鉛ZnO系化合物について、キャリア密度を制御した大小2つの結晶粒径(バイモーダルな結晶粒径)から成る複合焼結体を作製し、その熱電特性を評価した。錯体重合法により粒径1 $\mu$ m程度の(Zn<sub>0.89</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>)<sub>0</sub>粉末を、ホットプレス法により粒径2～5 $\mu$ mの(Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>)<sub>0</sub>粉末を得た。これら2種類の粉末から作製した複合焼結体の電気伝導率および熱伝導率は(Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>)<sub>0</sub>粉末の体積分率が増加するにつれて単調に増加する傾向が見られ、無次元性能指数ZTは(Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>)<sub>0</sub>の体積分率が約33.3%の試料において1073Kで最も高い0.12が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, sintered composites of ZnO compound with bimodal distribution of crystal grain size, whose carrier density was controlled, were synthesized, and their thermoelectric properties were investigated. (Zn<sub>0.89</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>)<sub>0</sub> powder with a crystal grain size of 1 micron was obtained by the polymerized complex method, and (Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>)<sub>0</sub> powder with a crystal grain size of 2-5 micron was obtained by hot pressing method. The electrical conductivity and thermal conductivity for the composite prepared from these powders generally increase with an increase of a volume fraction of (Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>)<sub>0</sub> powder, and the composite whose volume fraction of (Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>)<sub>0</sub> was about 33.3% showed a maximum dimensionless figure of merit, ZT, of 0.12 at 1073K.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：熱電変換 複合焼結体 電気伝導率 熱伝導率 酸化亜鉛 パーコレーション

## 1. 研究開始当初の背景

近年、エネルギー・環境問題への関心の高まりと相まって熱電変換材料が注目されている。熱電変換材料とは、ゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換する材料であり、これを利用したエネルギー変換システムは、動作時の静粛性、低環境負荷、小型軽量など優れた特長を持っているが、現在のところ、実用化されている他のエネルギーシステムに比べて出力およびエネルギー変換効率が高いことが欠点となっている。

エネルギー変換効率の点から見た熱電変換材料の性能は性能指数  $Z(=(S^2 \times \sigma) / \kappa)$  または  $Z$  に動作温度を乗じた無次元性能指数  $ZT$  で表される。ここで  $S$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$  はそれぞれ温度  $T$  におけるゼーベック係数、電気伝導率および熱伝導率である。 $Z$  および  $ZT$  が大きいほど熱電変換材料としての性能は高いことになるが、そのためには  $S$  および  $\sigma$  が大きく、 $\kappa$  が小さいことが必要である。これらの物性値は物質のキャリア密度と密接な関係があり、キャリア密度の大きい物質は一般に  $\sigma$  が大きいが、 $S$  の絶対値は小さくなる。また、熱伝導率  $\kappa$  はキャリアが熱を運ぶ成分  $\kappa_{\text{car}}$  と格子振動(フォノン)が熱を運ぶ成分  $\kappa_{\text{ph}}$  から成っているが、このうち  $\kappa_{\text{car}}$  はキャリア密度の大きい物質で一般に大きくなる。 $\kappa_{\text{ph}}$  はキャリア密度の影響を直接的には受けないが、フォノンは結晶中の原子空孔や原子配列の乱れ、置換原子、挿入原子などによって散乱され、熱の伝導が妨げられる。

これまで、焼結体熱電変換材料の結晶粒径が熱電特性に及ぼす影響について多くの研究が行われている。報告者は以前に、ハーフホイスラー系熱電変換材料  $\text{ZrNiSn}$  について、メカニカルミリング処理により結晶粒径を変化させた焼結体試料を作製し、その熱電特性を評価したところ、微細な結晶粒は  $\kappa$  の低減に有効であり、熱電変換材料としての性能の向上に寄与するが、一方で  $\sigma$  も減少させる傾向があった<sup>1)</sup>。微細な結晶粒を持つ焼結体では結晶粒界におけるフォノン散乱により  $\kappa$  ( $\kappa_{\text{ph}}$ ) が減少するが、粒界におけるキャリアの散乱も誘起されるため、 $\sigma$  も減少することになる。一方、結晶粒径が大きい焼結体では  $\sigma$  は大きくなるが、 $\kappa$  も大きくなる傾向がある。

以上のように、焼結体試料において、結晶粒径の制御だけでは大きな  $\sigma$  と小さな  $\kappa$  を同時に実現することは難しいが、微細な結晶粒と粗大な結晶粒から成り、さらにその量比や分布が制御された焼結体(バイモーダルな結晶粒径分布を持つ焼結体)では、それぞれの結晶粒の特徴である大きな  $\sigma$  と小さな  $\kappa$  を合わせ持たせることができる可能性がある。

## 2. 研究の目的

複合体の電気伝導率  $\sigma$  および熱伝導率  $\kappa$  がその構成成分の伝導特性によってしばしば影響を受けることが知られている。高分子ポ

リマー等の絶縁体とグラファイト等の導電性粒子から成る複合体では、グラファイトの濃度が低い時は絶縁性が保たれ、ある濃度以上で急激に導電性が発現する現象が観測されることがあり、この現象をパーコレーション現象、その特定の濃度をパーコレーション閾値と呼ぶ<sup>2)</sup>。この現象は、導電性粒子の濃度が低くて絶縁体粒子の中に孤立している時は複合体の絶縁性が保たれるが、導電性粒子の濃度が高くなり、導電性粒子の連続帯が生じて導電パスが形成された時、高い導電性が発現するものとして理解されている。

一方、この複合体では、熱伝導率  $\kappa$  はグラファイトの濃度とともに直線的に増加し、パーコレーション現象は観測されない。このことは電気伝導を担うキャリアと熱伝導を担うフォノンの伝導の形態には違いがあり、高い  $\sigma$  および  $\kappa$  と、低い  $\sigma$  および  $\kappa$  を持つ成分から成る複合体では  $\sigma$  と  $\kappa$  を独立に制御できる可能性があることを示している。

本研究で検討した酸化亜鉛  $\text{ZnO}$  は 3.5eV のバンドギャップを持つ半導体であるが、 $\text{Zn}$  の一部を  $\text{Al}$  で置換すると  $\sigma$  が上昇し、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  は 1273 K で 0.30 の  $ZT$  を示すことが報告されている<sup>3)</sup>。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  の  $\sigma$  は  $\text{Al}$  の置換量  $x$  で容易に制御することが可能であり、また  $\kappa$  は結晶粒径を微細にするほか、 $\text{Zn}$  を  $\text{Mg}$  で置換することによって低減させることが可能である。本研究では、酸化亜鉛について、結晶粒径およびキャリア密度を制御することによって得た高い  $\sigma$  および  $\kappa$  を持つ粉末と、低い  $\sigma$  および  $\kappa$  を持つ粉末から成る複合焼結体を作製し、その熱電特性を測定してその結果をパーコレーション現象の立場から検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 酸化亜鉛粉末の作製

酸化亜鉛粉末は錯体重合法によって合成した微粉末前駆体から作製した。クエン酸および所定量の硝酸亜鉛六水和物、硝酸アルミニウム九水和物、硝酸マグネシウム六水和物をエチレングリコールに加え、加熱攪拌することにより完全に溶解させた。温度を徐々に 623K まで昇温することにより、エチレングリコールと金属クエン酸錯体の間で脱水エステル化重合が進行し、高分子ポリマーが形成された。この高分子ポリマーを大気中 723K で加熱することにより微粉末前駆体を、さらに 1173K で焙焼して酸化亜鉛微粉末(粒径 ~ 1 $\mu\text{m}$ )を得た。 $\text{Mg}$  を含む粉末試料についてはカーボンダイスに装填し、ホットプレスにより 10<sup>-3</sup>Pa の真空中、80MPa の加圧下、1373K で 10 時間焼結させ、その後メノウ乳鉢で粉碎して篩により 63 $\mu\text{m}$  以下の粒径に分級した。

### (2) 試料の同定と熱電特性の測定

得られた試料の相同定は室温での X 線回折により行った。試料の微細組織観察は走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。焼結体試料のゼーベック係数および電気伝導率は

それぞれ2端子法および4端子法により、アルゴンガス中、室温から1073Kの温度範囲で測定した。試料の熱拡散率 $\lambda$ はレーザーフラッシュ法により、比熱 $C_p$ は示差走査熱量計(DSC)により、密度 $d$ はアルキメデス法により測定した。試料の熱伝導率 $\kappa$ は $\kappa = \lambda \times C_p \times d$ より算出した。

#### 4. 研究成果

(1) 高い $\sigma$ および $\kappa$ を持つ試料粉末と、低い $\sigma$ および $\kappa$ を持つ試料粉末の作製

「研究の目的」において述べたように、パーコレーション現象を利用することにより熱電特性を向上させるためには、2つの成分、高い $\sigma$ および $\kappa$ を持つ成分と、低い $\sigma$ および $\kappa$ を持つ成分を用意することが必要である。既述したように酸化亜鉛の $\sigma$ はZnサイトの置換Alの濃度に大きく依存する。Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Oにおいて、xの増加に伴い $\sigma$ は増加する。図1(a)にZn<sub>0.998</sub>Al<sub>0.002</sub>OとZn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>Oの $\sigma$ の温度依存性を示す。Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>Oの $\sigma$ はZn<sub>0.998</sub>Al<sub>0.002</sub>Oよりもかなり高い。一方、図1(b)に示すように、Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>OとZn<sub>0.998</sub>Al<sub>0.002</sub>Oの $\kappa$ にはほとんど差は見られないが、Znの一部をさらにMgで置換したZn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>Oでは $\kappa$ は低くなる。このことはZnOの $\kappa$ は主に格子振動成分によって支配されており、Mg添加がフォノンの散乱を誘起することを示している。一方で図1(a)に示したようにZn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>OとZn<sub>0.998</sub>Al<sub>0.002</sub>Oの $\sigma$ の値はほとんど同じであり、これはZnとMgがともに同じ+2価であるためと考えられる。

以上の結果から、本研究では、Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>OとZn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>Oをそれぞれ高 $\sigma$ 、 $\kappa$ 成分、低

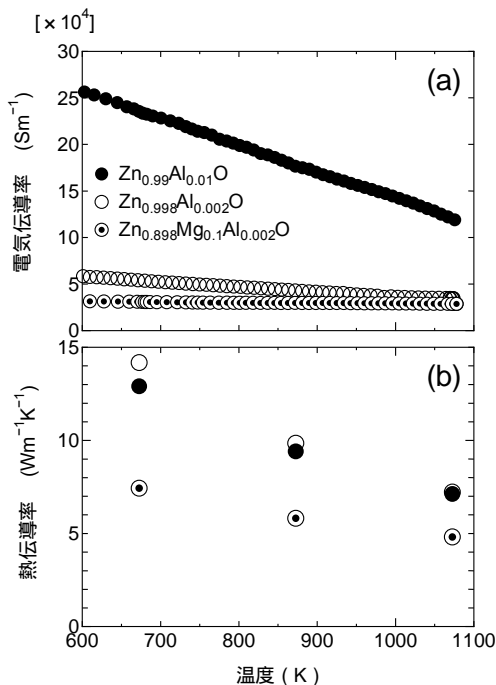


図1 Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O、Zn<sub>0.998</sub>Al<sub>0.002</sub>O および Zn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>O の (a) $\sigma$ および (b) $\kappa$ の温度依存性。

$\sigma$ 、 $\kappa$ 成分とした。

Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>OのX線回折パターンはウルツ鉱型構造を持つZnOの回折ピークのみから成っていた。Zn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>OのX線回折パターンには痕跡量のMgOの回折ピークが確認された。

(2) Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>OとZn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>Oの複合焼結体の熱電特性

Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O粉末とZn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>O粉末を0:100、33.3:66.7、50:50、66.7:33.3、100:0の体積比率になるように秤量し、ナイロン製ポットに入れ、ナイロン製ボールとともに大気中で2時間、振動ミル(SPEX8000)によって混合した。混合粉末をグラファイト製ダイスに装填し、ホットプレスにより真空中、80MPaの加圧下、1373Kで10時間焼結した。

図2はZn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O粉末50vol.%の焼結体試料のSEM写真である。焼結体は大きさの異なる2種類の結晶粒から成っており、EDXによる組成分析の結果、粗大な結晶粒はZn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O、微細な結晶粒はZn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>Oであることがわかった。特に、微細な結晶粒において粒子の凝集が観察される。アルキメデス法による測定では、複合焼結体の相対密度は約97%であった。

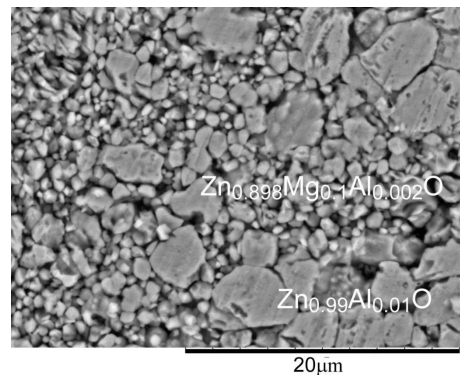


図2 Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>Oの体積分率が50%の複合焼結体のSEM写真。

図3は焼結体の $\sigma$ の温度およびZn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O体積分率依存性である。Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O焼結体の $\sigma$ はZn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>Oよりも一般的に大きく、温度とともに単調に増加していく。Zn<sub>0.898</sub>Mg<sub>0.1</sub>Al<sub>0.002</sub>O焼結体の $\sigma$ は温度にほとんど依存しない。複合焼結体の $\sigma$ はZn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>Oの体積分率の増加に伴い増加する傾向がある。図4に $\kappa$ の温度依存性を示す。複合焼結体の $\kappa$ についてもZn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>Oの体積分率の増加に伴い増加する傾向がある。

得られた $\sigma$ および $\kappa$ について、パーコレーションの観点から検討を行った。様々なZn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>O添加量を持つ複合焼結体の1073Kにおける $\sigma$ および $\kappa$ の値を表1に示す。表中、括弧内の数値は規格化した $\sigma$ または $\kappa$ の値、すなわち、Zn<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>Oのみから成る焼結体の $\sigma$ または $\kappa$ の値を1とした時の相対値である。この表から、これらの焼結体は $\sigma_1=1$ 、 $\kappa_1=1$ の成分と、 $\sigma_2=0.26$ 、 $\kappa_2=0.65$ の成分から成る

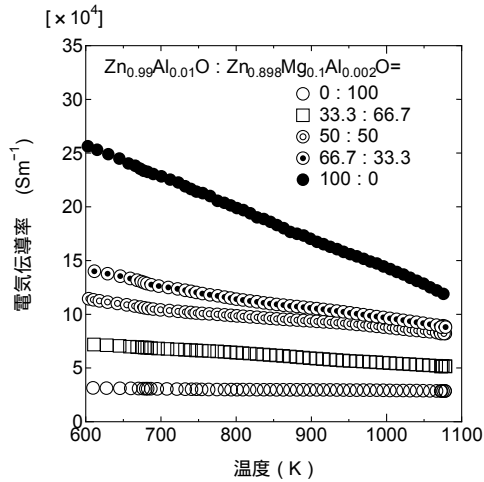


図 3 複合焼結体の  $\sigma$  の温度および  $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  体積分率依存性。

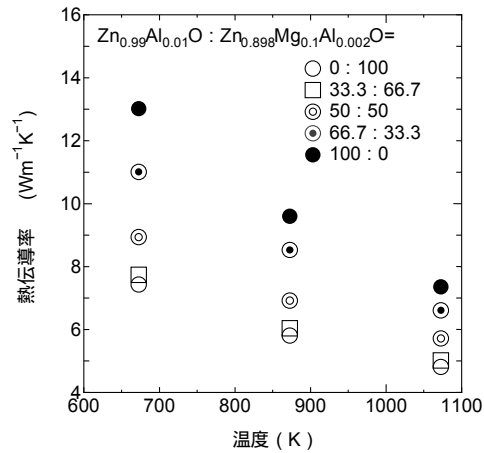


図 4 複合焼結体の  $\kappa$  の温度および  $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  体積分率依存性。

表 1 複合焼結体の 1073K における  $\sigma$  および  $\kappa$  の  $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  体積分率依存性。

$\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$ の体積分率	電気伝導率 $\sigma$ , $\text{Sm}^{-1}$	熱伝導率 $\kappa$ , $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.0	28409(0.26)	4.80(0.65)
33.3	51546(0.47)	5.01(0.68)
50.0	82645(0.75)	5.71(0.78)
66.7	89286(0.81)	6.60(0.90)
100.0	110375(1.00)	7.35(1.00)

複合焼結体とみなせることがわかる。図5および6に複合焼結体の規格化した電気伝導率  $\sigma/\sigma_1$  および熱伝導率  $\kappa/\kappa_1$  の  $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  の体積分率依存性を黒丸で示す。  $\sigma/\sigma_1$  および  $\kappa/\kappa_1$  の値について若干のばらつきがあるものの、一般的に  $\sigma/\sigma_1$  および  $\kappa/\kappa_1$  の値は  $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  の体積分率の増加に伴い増加する傾向が見られる。

Bruggemann の対称有効媒質近似による式がパーコレーション現象を良く再現することが知られている<sup>4)</sup>。この近似式によると、電気伝導率がそれぞれ  $\sigma_1$  および  $\sigma_2$  ( $\sigma_1 > \sigma_2$ ) である成分 1 および 2 から成る複合体の  $\sigma$  は以下の式で表される。

$\phi_1(\sigma_1 - \sigma)/(\sigma_1 + 2\sigma) + \phi_2(\sigma_2 - \sigma)/(\sigma_2 + 2\sigma) = 0$  (1)  
ここで、 $\phi_1$  および  $\phi_2$  はそれぞれ成分 1 および 2 の体積分率である。

一方、複合体の熱伝導率は Bruggemann の非対称有効媒質近似による式で良く再現できる。熱伝導率がそれぞれ  $\kappa_1$  および  $\kappa_2$  ( $\kappa_1 > \kappa_2$ ) である成分 1 および 2 から成る複合体の  $\kappa$  については

$(\kappa - \kappa_1)^3 / \kappa = ((100 - \phi_1)/100)^3 (\kappa_2 - \kappa_1)^3 / \kappa_2$  (2)  
が成り立つ。

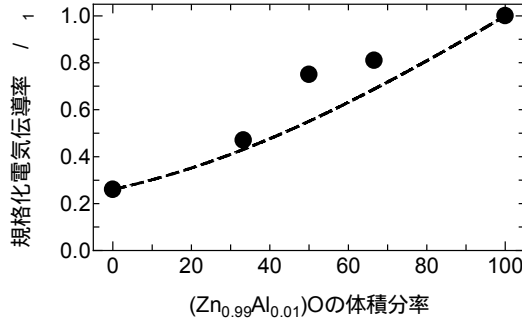


図 5 複合焼結体の規格化した電気伝導率  $\sigma/\sigma_1$  の  $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  体積分率依存性。破線は式(1)において  $\sigma_1=1$ 、 $\sigma_2=0.26$  とした時の計算値。

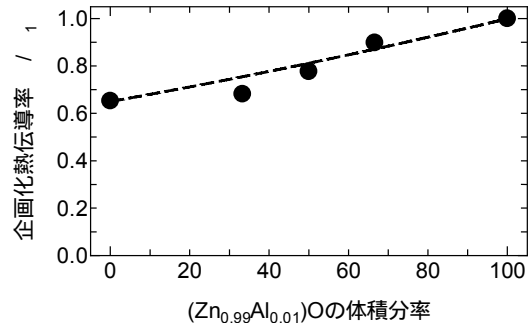


図 6 複合焼結体の規格化した熱伝導率  $\kappa/\kappa_1$  の  $\text{Zn}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  体積分率依存性。破線は式(2)において  $\kappa_1=1$ 、 $\kappa_2=0.65$  とした時の計算値。

図7は  $\sigma_1=1$ 、 $\sigma_2=0.001 \sim 0.5$  とした時、式(1)を用いて求めた  $\sigma$  と  $\phi_1$  の関係を示したものである。図から、 $\sigma_1$  と  $\sigma_2$  の差が小さい時、 $\sigma$  は  $\phi_1$  の増加に伴い単調に増加するが、 $\sigma_2$  の値が小さくなると  $\phi_1 = 30\%$  付近で  $\sigma$  の曲線に折れ曲がりが見られるのがわかる。この傾向は  $\sigma_2=0.001$  で顕著になり、この時、 $\sigma$  は  $\phi_1 = 30\%$  で急激に増加する。これはパーコレーション現象を良く再現している。一方、図8は  $\kappa_1=1$ 、 $\kappa_2=0.001 \sim 0.5$  とした時、(2)式より求めた  $\kappa$  と  $\phi_1$  の関係を示したものである。図から、複合体の  $\kappa$  は  $\kappa_2$  の値にかかわらず、 $\phi_1$  の増加とともに単調に増加し、閾値に相当するものが見られないのがわかる。これらの結果は電気と熱ではその伝導形態に差があることを示している。 $\sigma_1=1$ 、 $\sigma_2=0.26$ 、 $\kappa_1=1$ 、 $\kappa_2=0.65$  とした、式(1)および(2)を用いて計算した複合体の  $\sigma$  および  $\kappa$  をそれぞれ図5、6に破線で示す。実験値と計算値には若干の差が見られる。

$\sigma$ の計算値は  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  の体積分率の増加に伴い単調に増加するが、実験値は  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  の体積分率が約 50%においてピークが見られ、パーコレーション現象が発現しているように見える。Bruggemann の近似式を示した図 7 では 2 つの成分の  $\sigma$  の値の差が大きい時、複合体の  $\sigma$  には折れ曲がりが見られる。Bruggemann による近似式では各成分は独立に伝導に寄与するとし、成分間の相互作用は考えていない。しかしながら、実際には  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  粒子と  $Zn_{0.898}Mg_{0.1}Al_{0.002}O$  粒子の界面抵抗が存在し、界面は  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  粒子と  $Zn_{0.898}Mg_{0.1}Al_{0.002}O$  粒子の間の電気抵抗の差を大きくすると考えられ、これがパーコレーション現象が起こる成分間の電気伝導率差の閾値を下げている可能性がある。

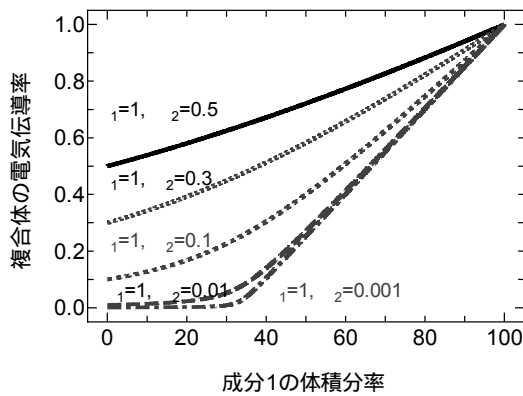


図 7 式(1)において  $\sigma_1=1$ 、 $\sigma_2=0.001 \sim 0.5$  とした時の複合焼結体の  $\sigma$  の成分1の体積分率依存性。

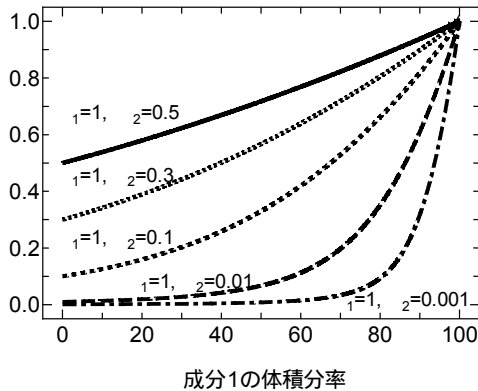


図 8 式(2)において  $\kappa_1=1$ 、 $\kappa_2=0.001 \sim 0.5$  とした時の複合焼結体の  $\kappa$  の成分1の体積分率依存性。

既に述べたように、熱電変換材料の性能は無次元性能指数  $ZT$  によって評価されるが、ゼーベック係数  $S$  と温度  $T$  が一定である場合、 $ZT$  は  $\sigma/\kappa$  の値に比例する。図9は式(1)および(2)を用いて計算した複合体の  $\sigma/\kappa$  の成分1の体積分率依存性を示したものである。図から、 $\sigma_1=\kappa_1=1$ 、 $\sigma_2=\kappa_2=0.5$  の時、 $\sigma/\kappa$  は成分1の体積分率  $\phi_1$  にほとんど依存しないが、 $\sigma_2=\kappa_2=0.3$  の時、 $\kappa$  は  $\phi_1=60\%$  付近でピークを示す。ピークの  $\sigma/\kappa$  の値は  $\sigma_2$  および  $\kappa_2$  の値の減少と

とも大きくなり、 $\sigma_2=\kappa_2=0.001$  の時は複合体の  $\sigma/\kappa$  の値は、成分1および2の  $\sigma/\kappa$  の値の30倍以上になる。このことは高い  $\sigma$  および  $\kappa$  と、低い  $\sigma$  および  $\kappa$  から成る複合体では  $ZT$  が大きく上昇する可能性があることを示している。

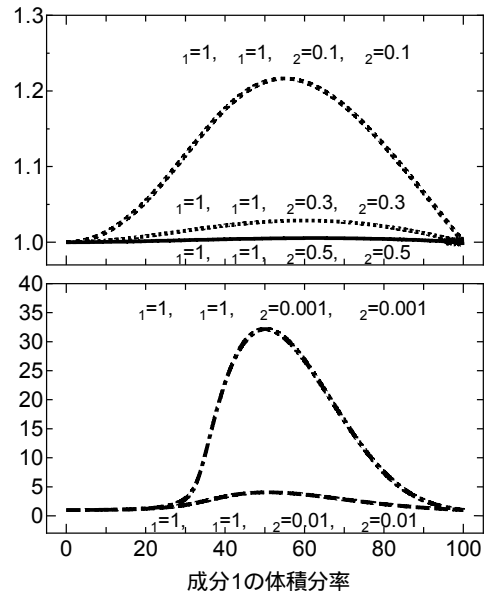


図 9 式(1)および(2)において  $\sigma_1=\kappa_1=1$ 、 $\sigma_2=\kappa_2=0.001 \sim 0.5$  とした時の複合焼結体の  $\sigma/\kappa$  の成分1の体積分率依存性。

図10は複合体の  $\sigma/\kappa$  の  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  体積分率依存性を示したものである。複合体の  $\sigma/\kappa$  の実験値は  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  の体積分率が 50%においてピークを示す。表 1 に示すように、本研究の試料は  $\sigma=1$ 、 $\kappa=1$  の成分1と、 $\sigma=0.26$ 、 $\kappa=0.65$  の成分2から成る複合体とみなすことができる。図10には、これらの値を使って式(1)および(2)より計算した値も破線で示している。このような  $\sigma$  および  $\kappa$  の組み合わせでは Bruggemann の式より計算した  $\sigma/\kappa$  の値は  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  の体積分率の増加に伴い単調に増加する。

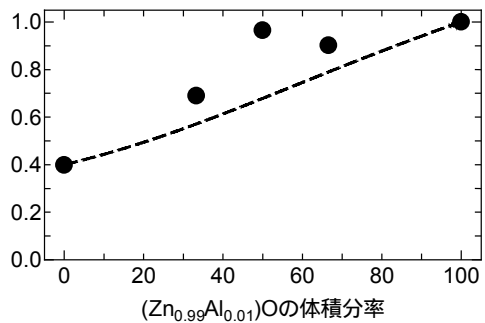


図 10 複合焼結体の  $\sigma/\kappa$  の  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  体積分率依存性。破線は式(1)、(2)において  $\sigma_1=1$ 、 $\sigma_2=0.26$ 、 $\kappa_1=1$ 、 $\kappa_2=0.65$  とした時の計算値。

図 11 に 1073K におけるゼーベック係数  $S$  の  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  体積分率依存性を示す。 $S$  の符号は負であり、その絶対値は  $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$  の体積分率の増加に伴い減少する。 $S$  および  $\sigma$

$\kappa$ の実験値から求めた1073Kにおける $ZT$ を図12に示す。 $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ の体積分率が33.3%の試料において1073Kで最大の $ZT=0.12$ が得られた。この値はTsubotaらによる報告値0.30(1273K)に比べるとずっと低いものである<sup>3)</sup>。この主な理由は本研究で得られた試料の熱伝導率はTsubotaらによる試料と大きな差はないものの、出力因子( $=S^2\sigma$ )の値がかなり低いことによる。Tsubotaらによる試料は固相反応法によるものであるが、錯体重合法では一般に固相反応法に比べてキャリアが多く注入される傾向があるため、試料中の有効キャリア密度の差が結果の差になっている可能性がある。

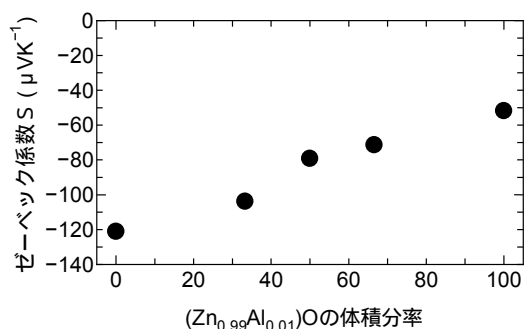


図11 複合焼結体の1073Kにおけるゼーベック係数 $S$ の $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ 体積分率依存性。

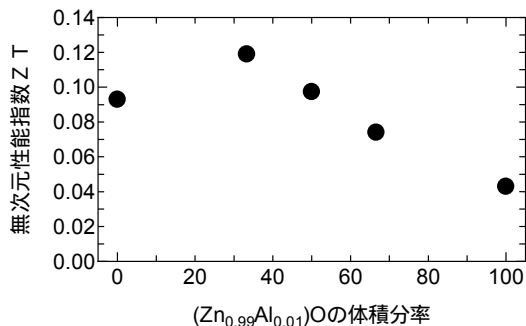


図12 複合焼結体の1073Kにおける $ZT$ の $Zn_{0.99}Al_{0.01}O$ 体積分率依存性。

本研究では複合体化により若干の性能の向上が確認できた。更なる性能の向上については、複合体化する成分の $\sigma$ および $\kappa$ の差をもっと大きくする必要があると考えられる。また、実験値とBruggemannによる式などの理論値との差が見られたことについては、界面による効果を考慮するなど、今後、更なる検討が必要である。

#### 参考文献

- 1) S.Katsuyama, T.Kobayashi, Effect of mechanical milling on thermoelectric properties of half-Heusler  $ZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}$  intermetallic compound, *Mat. Sci. Eng. B*, **166**(2010)99-103.
- 2) 山田均, パーコレーション理論による導電性複合材の物性発現機構、ニチアス技術時報、**5**(2002)1-8.
- 3) T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai,

Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxidematerial for high-temperature thermoelectric conversion, *J. Mater. Chem.*, **7**(1997)85-90.

4) D.A.G.Bruggemann, Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen, *Annalen der Physik*, **24**(1935)636-664.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

S.Katsuyama, F.Maezawa, T.Tanaka, Synthesis and thermoelectric properties of sintered skutterudite  $CoSb_3$  with a bimodal distribution of crystal grains, *Journal of Physics: Conference Series*, 査読有, 379 巻, 2012, 12004.

DOI: 10.1088/1742-6596/379/1/012004

勝山茂、田中敏宏、バイモーダルな結晶粒径分布を持つ $CoSb_3$ 焼結体の熱電特性-パーコレーション現象による熱電性能向上の可能性-、粉体および粉末冶金、査読有、60 巻、2013、66-72

[学会発表](計4件)

勝山茂、結晶粒径を制御した熱電変換焼結体材料の作製とその特性の評価、粉体粉末冶金協会平成24年度春季大会、2012年5月22日~5月24日、京都工芸繊維大学

勝山茂、入山慎平、田中敏宏、パーコレーション現象利用による熱電変換材料の性能向上の検討、粉体粉末冶金協会平成25年度春季大会、2013年5月27日~5月29日、早稲田大学

勝山茂、入山慎平、田中敏宏、パーコレーション現象利用による酸化亜鉛系熱電変換材料の性能向上の検討、日本金属学会2013年秋期大会、2013年9月17日~9月19日、金沢大学

草深祐介、勝山茂、田中敏宏、 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ -イオン液体複合体の作製と熱電特性の評価、日本金属学会2014年春期大会、2014年3月21日~3月23日、東京工業大学

[図書](計1件)

勝山茂(共著)、未利用熱エネルギー活用の新開発と【採算性を重視した】熱省エネ新素材・新製品設計/採用のポイント、技術情報協会、2014、総ページ数700

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

勝山茂(Shigeru Katsuyama)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00224478