

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630366

研究課題名(和文)パーコレーション現象利用による高性能熱電変換材料の創製

研究課題名(英文) Synthesis of high performance thermoelectric materials by use of percolation phenomenon

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) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：Bを1at.%添加したSi粉末とSiO<sub>2</sub>粉末の混合物をホットプレスにより焼結し、Si-SiO<sub>2</sub>複合焼結体を作製した。複合焼結体の熱伝導率はSiの体積分率の増加に伴い単調に増加したが、電気伝導率はSiの体積分率が40%を超えたあたりで急激に増加するパーコレーション現象の発現が観察された。これらの振る舞いはBruggemannの有効媒質近似によって良く説明することができた。複合焼結体の無次元性能指数ZTはSiの体積分率が80%の焼結体において最も大きくなり、1073KにおいてB添加Si焼結体のZTを約10%上回る0.23が得られた。

研究成果の概要(英文)：Si-SiO<sub>2</sub> sintered composites were prepared by the hot-pressing from the Si powder doped with 1at.% B and the SiO<sub>2</sub> powder. The thermal conductivity of the composite monotonously increased with an increase of the volume fraction of Si, while the electrical conductivity rapidly increased at over 40 vol.% of Si. This behavior is known as percolation phenomenon, and can be understood by the effective media approximation theory by Bruggemann. The composite with 80 vol.% Si showed the maximum dimensionless figure of merit, ZT, of 0.23 at 1073K, which was about 10% larger than that of the sintered Si doped with B.

研究分野：工学

キーワード：熱電変換 複合焼結体 電気伝導率 熱伝導率 Si 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、太陽電池など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低いことが解決すべき研究課題となっている。

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  $T$  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、 $S$  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  $\kappa_{car}$  と格子振動(フォノン)が熱を運ぶ成分  $\kappa_{ph}$  から成っているが、このうち  $\kappa_{car}$  はキャリア密度の大きい物質で一般に大きくなる。 $\kappa_{ph}$  はキャリア密度の影響を直接的には受けないが、フォ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。

これまで熱電変換材料について、異種物質の添加、複合体化による性能向上を目指した研究が多く行われてきた。これは上述したように熱を伝搬するフォノンを添加物との異相界面で散乱させ、熱伝導率の低下により  $ZT$  の向上をはかろうとするものである。しかしながら、このような添加物は電気を伝導するキャリアの散乱中心ともなるため、添加により電気伝導性が低下し、結果として性能が低下する可能性がある。従って、複合体化により熱電変換材料の性能向上をはかするには新しい発想が不可欠である。

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

生じて伝導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。

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>3)</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  $\sigma$  は以下の式を満たす。

$$\phi_1(\sigma_1 - \sigma) / (\sigma_1 + 2\sigma) + \phi_2(\sigma_2 - \sigma) / (\sigma_2 + 2\sigma) = 0 \quad (1)$$

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

$$(\kappa - \kappa_1)^3 / \kappa = ((100 - \phi_1) / 100)^3 (\kappa_2 - \kappa_1)^3 / \kappa_2 \quad (2)$$

が成り立つ。

図1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

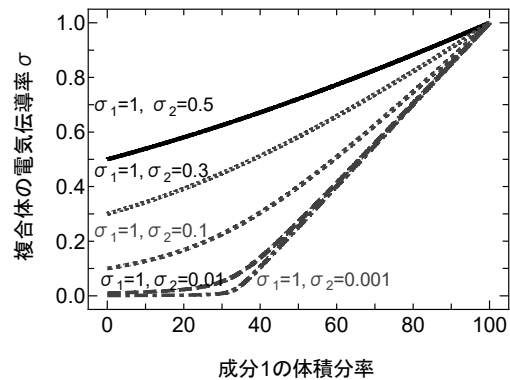


図1 式(1)において  $\sigma_1 = 1$ 、 $\sigma_2 = 0.001 \sim 0.5$  とした時の複合焼結体の  $\sigma$  の成分1の体積分率依存性

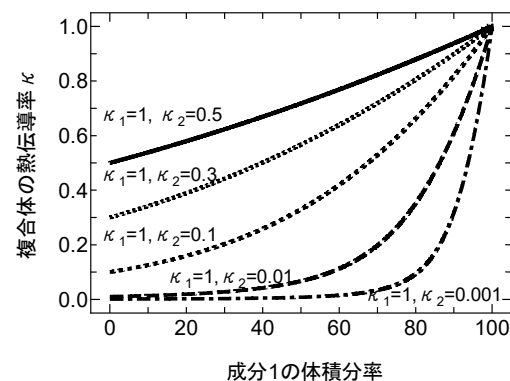


図2 式(2)において  $\kappa_1 = 1$ 、 $\kappa_2 = 0.001 \sim 0.5$  とした時の複合焼結体の  $\kappa$  の成分1の体積分率依存性

ある。図から、 $\sigma_1$ と $\sigma_2$ の差が小さい時、 $\sigma$ は $\phi$ 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 $\phi=30\%$ 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 $\phi=30\%$ 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2は $\kappa_1=1$ 、 $\kappa_2=0.001\sim 0.5$ とした時、(2)式より求めた $\kappa$ と $\phi$ 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、 $\phi$ 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。これらの結果は既述したように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。

一方、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3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 $\phi$ にはほとんど依存しないが、 $\sigma_2=\kappa_2=0.3$ の時、 $\sigma/\kappa$ は $\phi=60\%$ 付近でピークを示す。ピークの $\sigma/\kappa$ の値は $\sigma_2$ および $\kappa_2$ の値の減少とともに大きくなり、 $\sigma_2=\kappa_2=0.001$ の時は複合体の $\sigma/\kappa$ 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。

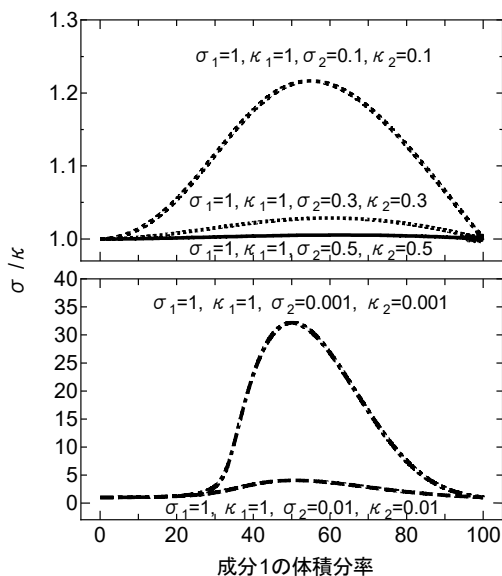


図3 式(1)および(2)において $\sigma_1=\kappa_1=1$ 、 $\sigma_2=\kappa_2=0.001\sim 0.5$ とした時の複合焼結体の $\sigma/\kappa$ の成分1の体積分率依存性

本研究で検討した Si は 1at.%程度の B または P を添加すると適度なゼーベック係数および電気伝導率を示し、また原料が低毒性で安価であることから熱電変換材料としての実用化が期待されている。しかしながら、熱伝導率が他の熱電変換材料に比べて大きいため、実用熱電変換材料として十分な性能は得られていない。

表1はBを1at.%添加したSiと、SiO<sub>2</sub>(ガラス)のそれぞれの温度における $\sigma$ および $\kappa$ の

表1 各温度におけるB添加SiとSiO<sub>2</sub>(ガラス)の $\sigma$ および $\kappa$

	$\sigma$ (Sm <sup>-1</sup> )	$\kappa$ (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
B添加Si	$8 \times 10^4$ (873K)	25 (873K)
SiO <sub>2</sub> (ガラス)	$<10^{-18}$	1.9 (373K)

値を示したものである。両者の $\sigma$ には $10^{22}$ 倍、 $\kappa$ には約10倍の差があるのがわかる。

本研究では、Bを添加したp型Siについて、Siに比べて $\sigma$ および $\kappa$ が大幅に低いSiO<sub>2</sub>粉末との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し、パーコレーション現象の利用が熱電変換材料の高性能化に有効であるかどうかを調査した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 複合焼結体試料の作製

市販のSi粉末(粒径75 $\mu$ m、純度99.9%)とB粉末(粒径45 $\mu$ m、純度99%)をモル比で99:1に秤量し、圧粉成型したものをアーク溶解炉にてアルゴンガス中で溶解させてインゴット試料を作製した。メノウ乳鉢にて粉碎した後、篩にて粒径32~63 $\mu$ mの粉末に分級し、B1at.%添加Si粉末を得た。

得られたB添加Si粉末に市販の結晶SiO<sub>2</sub>粉末(粒径63 $\mu$ m、純度99.9%)を体積比でSi:SiO<sub>2</sub>=80:20、60:40、40:60になるように加え、ミキサーミルにてナイロンポットおよびボールを用いて30分混合した後、ホットプレスにて100MPaの加圧下真空中1573Kで2時間加熱してSi-SiO<sub>2</sub>複合焼結体を得た。

#### (2) 試料の同定と熱電特性の評価

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 $\kappa=\lambda \times C_p \times d$ により算出した。

### 4. 研究成果

複合焼結体についてX線回折実験を行ったところ、複合焼結体はSiとSiO<sub>2</sub>の二相から成っていることが確認できた。

図4(a)、(b)はB添加Si粉末とSiO<sub>2</sub>粉末の体積分率がそれぞれ40:60および60:40である複合焼結体のSEM写真である。写真中、明灰色の部分がSi粒子、暗灰色の部分がSiO<sub>2</sub>粒子である。(a)ではSi粒子がSiO<sub>2</sub>粒子に分散され、孤立して存在するのに対し、(b)ではSi粒子が繋がってパスを形成しているのが確認できる。

図5(a)、(b)はそれぞれ複合焼結体の673K、873Kおよび1073Kにおける電気伝導率、熱

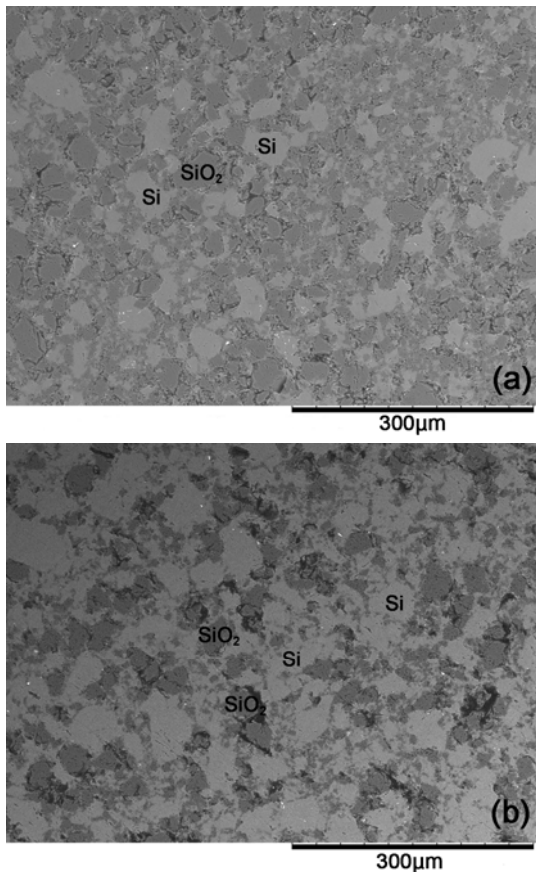


図 4 Si-SiO<sub>2</sub> 複合焼結体の SEM 写真 (a) Si : SiO<sub>2</sub> = 40 : 60、(b) Si : SiO<sub>2</sub> = 60 : 40

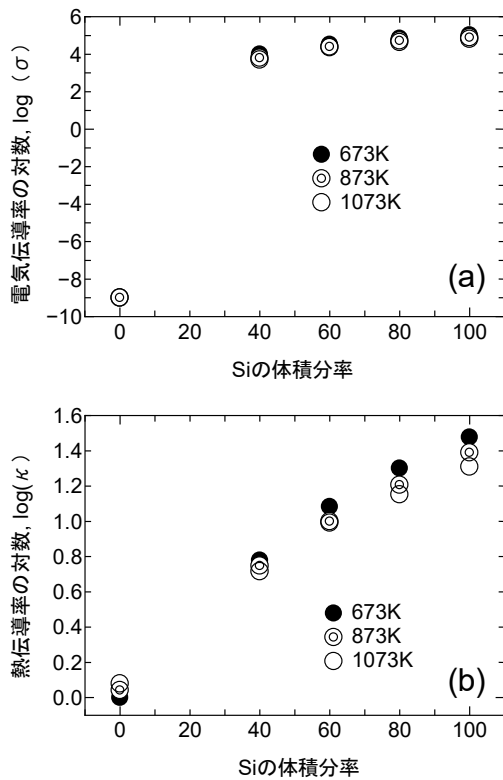


図 5 Si-SiO<sub>2</sub> 複合焼結体の (a)  $\log(\sigma)$  および (b)  $\log(\kappa)$  の Si 体積分率依存性

伝導率の対数の Si 体積分率依存性を示したものである。電気伝導率、熱伝導率ともに Si

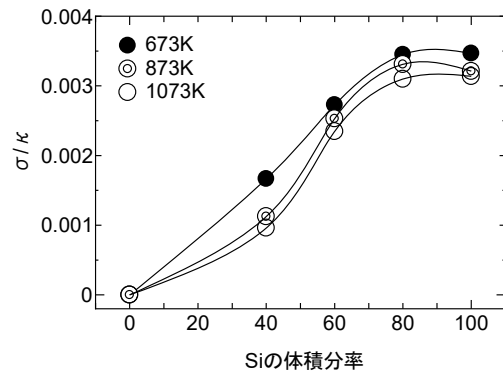


図 6 Si-SiO<sub>2</sub> 複合焼結体の  $\sigma/\kappa$  の Si 体積分率依存性

の体積分率の増加とともに増加していく様子が観察されるが、熱伝導率は Si の体積分率の増加とともに単調に増加しているのに対し、電気伝導率は Si の体積分率が 40%を超えたところで急激に増加している様子が観察される。この結果は、複合焼結体の熱伝導率においてはパーコレーション現象が観測されないのに対し、電気伝導率においては顕著なパーコレーション現象が発現したことを示している。

図 6 は複合焼結体の  $\sigma/\kappa$  の Si 体積分率依存性を示したものである。複合焼結体の  $\sigma/\kappa$  は Si の体積分率の増加に伴い増加し、Si の体積分率が 80%あたりでほぼ一定となるのがわかる。2章において  $\sigma$  および  $\kappa$  の大きさが大きく異なる組み合わせではそれぞれの体積分率がほぼ等しいところで  $\sigma/\kappa$  は最大値を持つことを Bruggemann の近似式を用いて示したが、実験結果はこの予想とは異なっている。これは 2章の計算では 2つの成分の  $\sigma$  の大きさの比と  $\kappa$  の大きさの比が同じであるとして計算したが、本実験で用いた Si と SiO<sub>2</sub> では電気伝導率の差が  $10^{22}$  倍であるのに対し、熱伝導率の差が約 10 倍と小さいことによるものである。

図 7 は複合焼結体のゼーベック係数の Si 体積分率依存性を示したものである。複合焼結体のゼーベック係数は Si の体積分率が 60%の試料において最大となった。Si と SiO<sub>2</sub> の体積分率がほぼ同じ試料において最大と

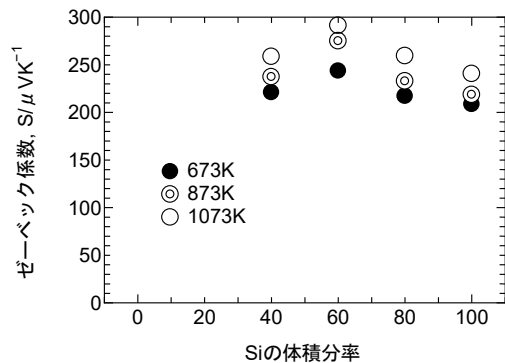


図 7 Si-SiO<sub>2</sub> 複合焼結体の  $S$  の Si 体積分率依存性

なったのは、異相界面におけるキャリアの散乱の効果によるものと考えられる。

図8は以上の実験結果より複合焼結体の無次元性能指数  $ZT$  を計算したものである。本研究では Si の体積分率が 80% の試料が最大の  $ZT$  を示し、1073K において B 添加 Si 焼結体を約 10% 上回る 0.23 が得られた。

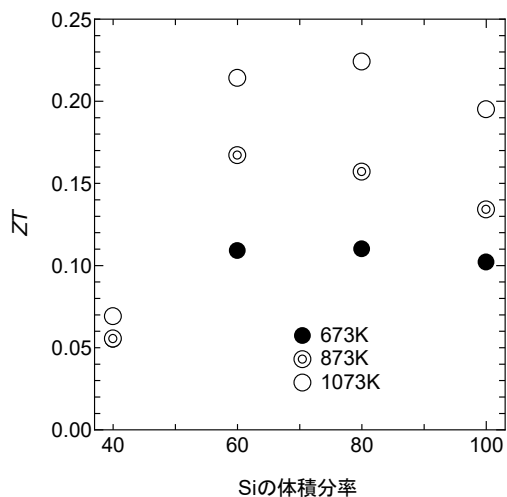


図8 Si-SiO<sub>2</sub>複合焼結体の  $ZT$  の Si 体積分率依存性

#### 参考文献

- 1) 勝山茂、井藤幹夫、永井宏: MA による微粒子分散コンポジット熱電変換材料の開発、粉体および粉末冶金、**50**(2003)451-457.
- 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) 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)

- ① R.Funahashi, Y.Matsumura, T.Barbier, T.Takeuchi, R.O.Suzuki, S.Katsuyama, A.Yamamoto, H.Takazaewa, Durability of silicide-based thermoelectric modules at high temperature in Ar, Journal of Electric Materials, 査読有, 44 巻, 2015, 2946-2952.
- ② 勝山茂、熱電変換材料のための粉末冶金よもやま話(1)、日本熱電学会誌、査読無、12 巻、2016、25-29.

〔学会発表〕(計4件)

- ① S.Katsuyama, K.Katogi, S.Iriyama, M.Suzuki, T.Tanaka, M.Fukui, K.Ano, N.Uesugi, M.Ikegawa, Development of permanent type ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramics thermocouple for high-temperature molten, The 5th Australia-China-Japan Joint Symposium on Iron and Steelmaking, 2014 年 10 月 19 日~21 日、東北大学
- ② 勝山茂、田中敏宏、イオン液体を分散さ

せた Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>-イオン液体複合体の作製とその熱電特性の評価、日本熱電学会 2015 年学術講演会、2015 年 9 月 7 日~9 月 8 日、九州大学

- ③ 勝山茂、田中敏宏、イオン液体との混合粉末を用いたイオン液体-Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 複合焼結体の作製とその熱電特性の評価、粉体工学会 2015 年秋期研究発表会、2015 年 10 月 13 日~10 月 14 日、大阪南港 ATC
- ④ 勝山茂、釜親紘平、田中敏宏、Si-SiO<sub>2</sub> 複合焼結体の熱電特性、平成 27 年度粉体粉末冶金秋季大会、2015 年 11 月 11 日~11 月 13 日、京都大学

〔図書〕(計1件)

- ① 勝山茂(共著)、未利用熱エネルギー活用の新展開と【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