

令和 3 年 10 月 25 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13748

研究課題名(和文)蓄熱・伝熱同時制御材料の創製と小型高効率熱電発電システムへの応用

研究課題名(英文)Development of heat-storage/heat-transfer control materials and its application to high-efficiency thermoelectric power generation systems

研究代表者

塩尻 大士 (Shiojiri, Daishi)

東京理科大学・基礎工学部材料工学科・助教

研究者番号：30784235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究では、熱伝導率と蓄熱機能とを同時且つ可逆的に制御可能な材料の探索とその高性能化を試みた。プラズマ放電焼結時の温度条件を最適化し、高純度且つ相対密度が95%を超える緻密な還元型酸化チタン基複合焼結体 $W_x(\text{Ti}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $x = 50 \text{ vol.}\%$ )を得た。本材料は、金属絶縁体転移により450 K近傍で蓄熱機能を持ち、純 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 焼結体に比べて最大で6.34倍の熱伝導率変化値を示した。電子相転移による熱伝導率の変化比は最大で1.47倍となり、熱電システムにおける自動調温機構として有望であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現に向けて、エネルギー構造改革が急務とされている。コピキタス且つ膨大な熱エネルギーの更なる高効率利用のためには、熱を伝え・遮り・蓄え・利用するための材料基盤技術の確立と基礎的な知見の集積が求められている。本研究では、金属絶縁体転移により熱伝導率が変化し、潜熱蓄熱機能を有する熱機能材料の探索と高性能化がなされた。今後、本研究を他の電子相転移材料へ応用し、ドーピングや熱機能材料の複合化などの方法も組み合わせることで、エネルギー変換効率の上限がカルノー効率に支配される熱電発電システムへの応用だけでなく、熱を熱のまま高効率利用する新熱制御手法の開発と発展にも寄与できると考えている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we explored a material that can control the thermal conductivity and the heat storage function simultaneously and reversibly. The holding temperature and temperature rise/fall conditions during the plasma-activated sintering were optimized. This yielded a high-purity, dense reduced-type titanium oxide-based composite sintered body with a relative density of 95% or more  $W_x(\text{Ti}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ( $x = 50 \text{ vol.}\%$ ).  $W_x(\text{Ti}_2\text{O}_3)_{1-x}$  exhibited a heat storage function owing to the metal-insulator transition (transition temperature:  $\sim 450 \text{ K}$ ). Similarly, the electronic thermal conductivity change and total thermal conductivity change value of this material are up to 6.06 and 6.34 times, respectively, compared with of the pure  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ -sintered body. The total thermal conductivity change ratio prior and subsequent to the metal-insulator transition was 1.47 times, which would be promising as an automatic temperature-control mechanism in a highly efficient thermoelectric power generation system.

研究分野：酸化物 / 電子相転移 / 複合材料 / 蓄熱材料 / 熱電材料

キーワード：熱制御材料 三酸化二チタン 複合材料 金属絶縁体転移 電子・格子熱伝導率

## 1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、エネルギー構造改革が急務とされている。第21回気候変動枠組条約締約国会議で採択されたパリ協定(2016年発効)では、地球温暖化防止に向けて途上国をも含めた世界各国の連携体制が構築された。化石燃料に依存する本邦においても、エネルギー自給率の向上とCO<sub>2</sub>排出量の削減は不可避の課題である。また、近年、電子デバイスにおける素子の高集積化に伴う発熱密度増加のため、電子機器の排熱処理が困難化している。上記の課題と問題より、ユビキタス且つ膨大な熱エネルギーを伝え・遮り・蓄え・利用するための材料基盤技術の確立と基礎的な知見の集積が求められている。

酸化物は超電導・発光・磁性等の複数分野で技術革新を成した材料機能の宝庫であり、それらの電子物性や微視的材料組織と熱物性との相関については報告の少ない未開拓領域である。物質機能は、電子とフォノンが媒介するエネルギー変換が本質であり、熱機能と比較的シームレスに接続可能であると考えられる。酸化物材料における特異な電子・熱的な挙動の報告例としては、VO<sub>2</sub>は極めて小さなローレンツ数を示す(自由電子想定値の11%)ことが、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>では圧力に誘起される蓄熱・放熱機能などの特異な熱挙動が報告されている<sup>1,2)</sup>。

未利用熱エネルギーの資源化技術として熱電変換が広く知られている。温度差が生じることにより熱を直接電気へ変換することができ、自動車搭載や工場排熱の利用、寒暖差の大きなスペースコロニーでの分散型電源としての利用が検討されている。しかし、多くの熱電材料ではエネルギー変換効率の高い温度領域は極一部に限られており、熱エネルギーの更なる高効率変換のためには、熱電システム全体として総合的な熱マネジメントを実施することが鍵となる。

## 2. 研究の目的

熱電発電システムの高温側の調温機構として、温度変化により低温で断熱状態に、高温では伝熱状態に切り替わり、熱伝導率変化時に相転移潜熱による蓄放熱機能を持つ電子・熱機能性材料の探索と高性能化を目的とした。本申請研究では、有害元素を含まず地殻中に比較的豊富な元素から構成され、未利用熱の大部分を占める300-500 K以内の450 K付近に転移点を持ち、電気伝導率が急峻に変化すると同時に蓄熱機能を持つ金属絶縁体(金属半導体)材料である還元型酸化チタンTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を採用した。予備実験により、本材料は、金属絶縁体転移前後で $\sim 10^3\text{-}10^4\text{ Sm}^{-1}$ の導電率変化(焼結体値)を示し、Wiedemann-Franz則内のローレンツ数が自由電子における値と同じ場合には数倍程度の電子熱伝導率変化が生じると見積もられたが、その絶対値は $\sim 10^{-1}\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と小さいため、蓄熱スイッチ応用には電子熱伝導率変化比の向上は必須であった。そのためには、材料の格子熱伝導率を低減させる一方で、金属状態での電子熱伝導率を向上させる必要があり、目標値達成のための手法としては、結晶子径の微細化・不純物添加によるキャリア密度及び易動度変調・材料複合材化などが挙げられた。しかし、不純物添加では金属絶縁体転移による電気伝導率変化が減少した報告が殆どであり、本申請研究では、比較的マクロな材料組織を制御することで電子熱伝導率変化値を増大させる条件を検討し、材料電子・熱機能の向上を図った。

## 3. 研究の方法

金属絶縁体転移材料と金属フィラーとの複合材料の熱伝導率変化について系統的に調べた。充填金属としてはTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結温度以上の融点を持つタングステン(W)を採用した。10-300 μm 粒径のTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(2N purity、高純度化学)と粒径が $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 及び $\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ のW粉末(3N purity、高純度化学)を原料粉末とした。粉末配合はWが0-50 vol%の範囲で秤量し、N<sub>2</sub>不活性雰囲気下のグローブボックス内で乾式混合を行った。混合した原料粉末をカーボンダイトに充填し、片押し機により15 mm φ×7 mmの圧粉体に形成した後に、0.06 MPaのAr不活性ガス雰囲気下(3回Ar置換)でプラズマ放電焼結(PAS)法により圧力27 MPaで加圧焼

成した。昇温速度は 50°C/min、保持温度は 1400°C、保持時間は 15 min、降温速度は 100°C/min とした。作製した焼結体は機械加工を行い、電子熱伝導率と熱拡散率を測定した。比熱は示差走査熱量計により測定を行い、結晶相は高出力粉末 XRD 測定、材料組織は光学顕微鏡、及び走査型電子顕微鏡により評価した。

$W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  複合焼結体における金属絶縁体転移前後の電子熱伝導率の変化は、式(1)に示す McLachlan の式<sup>[3]</sup>を用いて図 1 のように予想された。

$$(1 - v_c) \frac{\sigma_i^{1/s} - \sigma_M^{1/s}}{\sigma_i^{1/s} + (1/\phi_c - 1)\sigma_M^{1/s}} + (v_c) \frac{\sigma_c^{1/t} - \sigma_M^{1/t}}{\sigma_c^{1/t} + (1/\phi_c - 1)\sigma_M^{1/t}} = 0 \quad , \quad \text{Eq. (1)}$$

ここで、 $v$  と  $\sigma$  は体積分率及び電気伝導率であり、 $i \cdot c \cdot M$  の下付き文字は絶縁相 ( $Ti_2O_3$ ) ・ 導電相 ( $W$ ) ・ 混合相を表している。また、 $s \cdot t \cdot \phi_c$  は導電相の組織形状で決まる定数である。図 1(a)は、 $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  の金属絶縁体転移前後の電子熱伝導率  $k_{el}$  を  $W$  の体積分率に対してプロットした図であり、破線は電子熱伝導率の変化値を示している。このとき、導電相と絶縁相は 3 次元的によく混ざりあったモデルとして、 $(s, t, \phi_c) = (0.87, 2.0, 0.16)$  に設定した<sup>[4, 5]</sup>。また、電気伝導率の  $\sigma_i$  と  $\sigma_c$  には、純  $Ti_2O_3$  焼結体の実験値と  $W$  の文献値<sup>[6]</sup>を採用した。図 1(a)より、電子熱伝導率変化値は、 $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  複合材料での臨界充填量付近で最大化することが示唆された。次に、 $Ti_2O_3$  及び  $W$  の粒径 ( $r_i$  及び  $r_c$ ) を制御することにより  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  複合材料の材料組織を変え、図 1(b)のように  $Ti_2O_3$  粒界部分に導電相を偏析させた場合について考えた。図 1(c)は  $r_i / r_c$  が 1 と 5 のときについて、 $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  の金属絶縁体転移前後での電子熱伝導率  $k_{el}$  を  $W$  の体積分率に対してプロットした図である。このとき、 $\phi_c$  は 0.57 と 0.21 に設定し<sup>[7]</sup>、 $s$  及び  $t$  は図 1(a)と同様の値に設定した。図 1(c)より、導電相を粒界充填した場合には、電子熱伝導率変化値が更に 1.8 倍増加し、充填率は同じでも、材料組織制御により金属絶縁体転移に誘起される電子熱伝導率の変化値が増加することが示唆された。

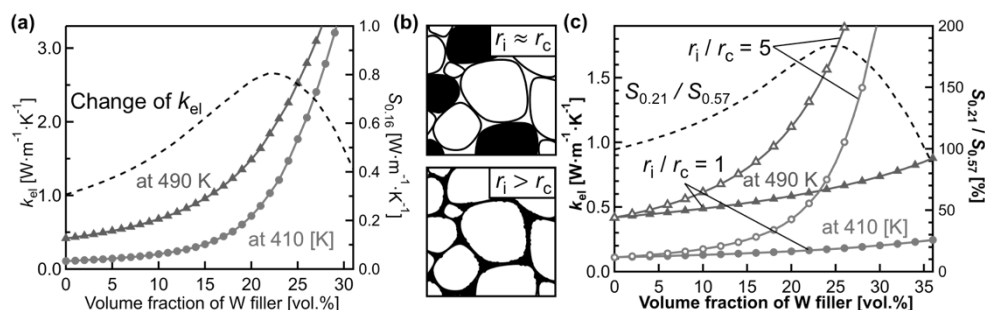


Fig. 1 (a) Estimated changes in the  $k_{el}$  values of  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  composites with volume fraction of  $W$  filler ( $S_{0.16}$ ). (b) The ratio of change in  $k_{el}$  caused by MIT at different  $r_i / r_c$  ( $S_{0.21} / S_{0.57}$ ).

#### 4. 研究成果

図 2 は実際に作製した  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  ( $x = 10-50$  vol.%) 複合焼結体の XRD  $2\theta/\omega$  パターンと  $x = 20$  vol.% のときの SEM 像と光学顕微鏡像である。図 2(a)(c)より、焼結体は  $Ti_2O_3$  と  $W$  由来の回折ピークから構成されており、1400°C の高温焼結を経ても、反応物や析出物由来のピークは殆ど見られなかった。また、材料組織については図 2(b)(d)から、 $\sim 150 \mu m$  粒径の  $W$  フィラーは  $Ti_2O_3$  母材中に比較的均一に分散し、一方で、 $\sim 5 \mu m$  粒径の  $W$  フィラーは  $Ti_2O_3$  粒界上に分散しており、比較的長距離の伝導パスを形成していた。

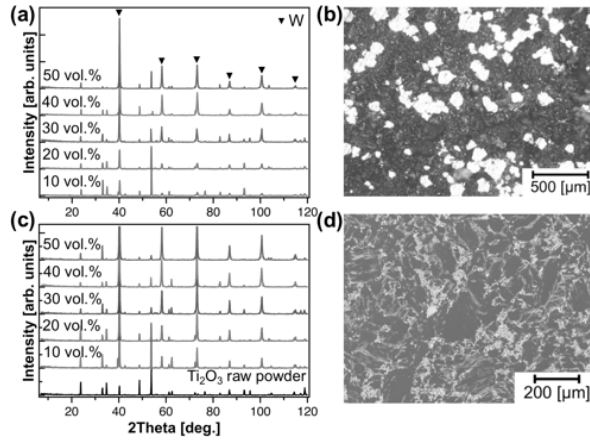


Fig. 2 XRD patterns of  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  composites containing (a) 150- $\mu$ m and (c) 5- $\mu$ m W powders. (b) OM image of the  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  composite containing 150- $\mu$ m W powder. (d) SEM image of the  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  composite containing 5- $\mu$ m W powder.

図3は  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  ( $x = 10\text{--}50$  vol.%) 試料の金属絶縁体転移による昇温方向の電気伝導率  $\sigma$  の実験値と Wiedemann-Franz 則から見積もられた電子熱伝導率  $k_{el}$  を示す。いずれの試料も、移転温度の 450 K 付近で電気伝導率が急峻に変化しており、その変化の値は粒界分散型試料で増大した。臨界充填量は通常分散型試料で 40–50 vol.%, 粒界分散型試料で 10–20 vol.% であり、これは粒界分散型試料中の充填 W が形成する導電パスが長いことに起因した。金属絶縁体転移による電子熱伝導率の変化量は、粒界分散型試料の  $x = 20$  vol.% のとき  $1.75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  であり、通常分散型試料で  $x = 50$  vol.% のときの 2.01 倍の値を得た。電子熱伝導率の変化値は、粒界分散型試料で  $x = 30$  vol.% のときに最大値を取り、純  $Ti_2O_3$  焼結体の 6.06 倍の値であった。以上の挙動は、図1のモデルとよく一致した。

図4(a)(b)は  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  の金属絶縁体転移に伴う昇温方向の格子熱伝導率  $k$  の変化である。純  $Ti_2O_3$  焼結体の格子熱伝導率は金属絶縁体の前後で  $1.62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  から  $2.19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  へ変化しており、その変化値は  $0.57 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  であった。これは電子熱伝導率変化値の 1.84 倍の値であり、測定誤差を考慮しても、金属絶縁体転移に起因する電気伝導率の変化より大きな値であった。その理由として、① Wiedemann-Franz 則による電子熱伝導率の算出に用いたローレンツ数は金属の自由電子の輸送を想定しており、 $Ti_2O_3$  では異なる値であること、② 金属絶縁体転移時に c 軸方向の Ti-Ti 結合長が特異な挙動<sup>8)</sup>を示し、格子熱伝導率が変化したことが挙げられた。材料複合化による金属充填率の上昇に伴い、金属絶縁体転移に伴う熱伝導率変化値が増加し、粒界分散型試料で  $x = 50$  vol.% のとき純  $Ti_2O_3$  のときの変化値の 6.34 倍の値であった。上記の熱伝導率変化の挙動について議

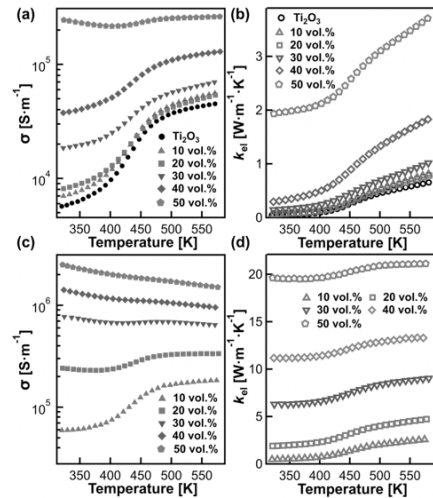


Fig. 3 Electrical conductivity  $\sigma$  and electrical thermal conductivity  $k_{el}$  of  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  composites containing W filler with sizes of (a) and (b) 150  $\mu$ m and (c) and (d) 5  $\mu$ m, respectively.

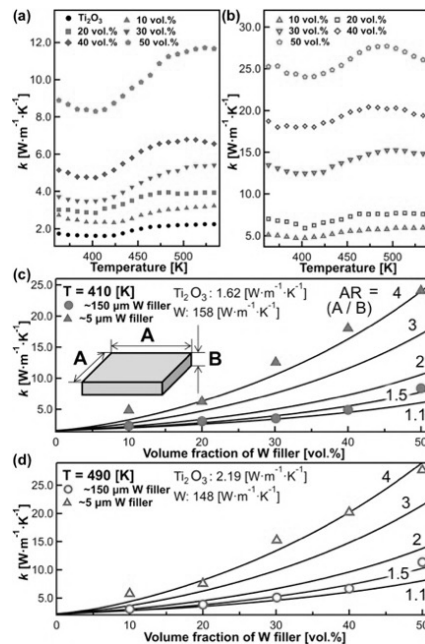


Fig. 4 Thermal conductivity  $k$  for  $W_x(Ti_2O_3)_{1-x}$  composites containing W filler with diameters of (a) 150  $\mu$ m and (b) 5  $\mu$ m. Comparison of measured  $k$  with that calculated using Eq. (2) at (c) 410 K and (d) 490 K.

論するために、式(2a)– (2c)に示す熱伝導率の複合則である Yamada-Ota<sup>[9]</sup>モデルに、本複合材料の金属絶縁体前後の熱伝導率をプロットした結果を図 4(c)(d)に示す。

$$\frac{k}{\lambda_i} = \frac{K+k_c/k_i-K\phi_c(1-k_c/k_i)}{K+k_c/k_i+\phi_c(1-k_c/k_i)}, \quad \text{Eq. (2a)}$$

$$K = N (a/M)^{n_1} (b/M)^{n_2} (c/M)^{n_3}, \quad \text{Eq. (2b)}$$

and

$$M = \left(\frac{abc}{\phi_c}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad \text{Eq. (2c)}$$

ここで、 $\lambda$ と $\phi$ は熱伝導率と金属フィラーの体積充填率を、下付き文字の*i*と*c*は各々低熱伝導率相及び高熱伝導率相を示す。 $a \cdot b \cdot c \cdot N \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot n_3$ は高熱伝導率相の材料組織形状に由来する定数である。通常分散型試料及び粒界分散型試料の金属絶縁体前後での熱伝導率に対して、高熱伝導率相が形成する熱伝導パスのアスペクト比を 1.5 と 4 に設定したとき、熱伝導率の実験値が計算値とよく一致した。また、式(2a)– (2c)に基づき、 $W_x(\text{Ti}_2\text{O}_3)_{1-x}$ の金属絶縁体に伴う熱伝導率変化値と変化率を見積もりマッピングした図を図 5 に示す。図 5 により、材料複合化による熱伝導率変化値と変化率は概ねトレードオフの関係にあることが明らかとなり、変化値及び変化率の増大を両立し得る材料設計方針として、① 等電子不純物添加や焼結体の小粒径化（フォノン散乱長程度:<100–10 nm）による金属絶縁体材料相の格子熱伝導率の低下、また、② 高熱伝導率相が形成する熱伝導率パスの高アスペクト比化（1次元状フィラーの利用）などが挙げられた。

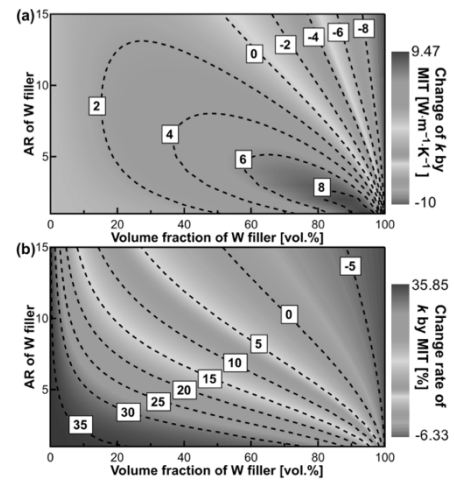


Fig. 5 Maps of (a) calculated changes in  $k$  from 410 to 490 K and (b) rate of change in  $k$  from the MIT-initiation temperature (410 K) based on Eq. (2) for each volume fraction and AR.

上記より、金属絶縁体転移により低温で断熱状態に、高温で伝熱状態へと切り替わり、転移温度で潜熱蓄熱機能を有する熱機能材料の探索と高性能化がなされた。マクロな材料組織を系統的に制御することで相転移に伴う熱的挙動の変化を実験的に調べ、更に、相転移前後の電気伝導率及び電子熱伝導率、格子熱伝導率の変化モデルを構築し、構造・電子相転移材料の熱機能向上に向けた  $\mu\text{m}$  から  $\text{nm}$  オーダーに渡る材料組織の設計指針を獲得した。今後、本研究を他の電子相転移材料へ応用し、また、ドーピングや熱機能材料同士の複合化などの手法も組み合わせることで、エネルギー変換効率の上限がカルノー効率に支配される熱発電システムの調温機構としてだけでなく、熱を熱のまま高効率利用する新熱制御手法の開発が期待される。

## References

- [1] S. Lee, K. Hippalgaonkar, F. Yang, J. Hong, C. Ko, J. Suh, K. Liu, K. Wang, J. J. Urban, X. Zhang, C. Dames, S. A. Hartnoll, O. Delaire, and J. Wu, *Science* **355**, 371 (2017).
- [2] H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, and S. Ohkoshi, *Nat. Commun.* **6**, 7073 (2015).
- [3] J. Wu and D. S. McLachlan, *Phys. Rev. B* **56**, 1236 (1997).
- [4] C. Chitame and D. S. McLachlan, *Phys. Rev. B* **67**, 024206 (2003).
- [5] J. Runyan, and R. A. Gerhardt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 1490 (2001).
- [6] G. K. White and M. L. Mingos, *Int. J. Thermophys.* **18** [5], 1269 (1997).
- [7] R. P. Kusy, *J. Appl. Phys.* **48**, 5301 (1977).
- [8] H. Hwang, B. Jiang, Z. Jin, C. I. Park, and S. W. Han, *J. Appl. Phys.* **119**, 014905 (2016).
- [9] R. Yamada and Y. Ota, *Wärme - und Stoffübertragung* **13**, 27 (1980).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Daishi Shiojiri, Yusaku Koga, Shoji Takemoto, and Tsutomu Iida
2. 発表標題 Electronic thermal transport behavior of metal-dispersed Ti2O3 composites by metal-insulator transition
3. 学会等名 Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古賀 祐策、竹本 将司、嘉山 裕紀、塩尻 大士、飯田 努
2. 発表標題 Ti2O3基複合材料のW分散制御における金属絶縁体転移に伴う電子伝導率変調
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daishi Shiojiri, Yusaku Koga, Yuki Kayama, Narumi Sato, and Tsutomu Iida
2. 発表標題 Effects of microstructure on the thermal properties of the metal-insulator transition in metal-dispersed Ti2O3
3. 学会等名 Materials Challenges in Alternative and Renewable Energy 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------