

# 研究課題名

## 遷移金属酸化物系熱電変換材料の探索と高温熱伝導率測定

研究代表者名  
岩手大学・工学部・内藤智之

研究分担者名  
岩手大学・工学部・阿部凜太郎、水野 州、佐々木一真、原 貴充  
東北大学・金属材料研究所・且井宏和、後藤 孝

### 1. はじめに

酸化熱電変換材料は従来の重金属系と比較して高温環境下で化学的に安定であるという利点があるが、熱電変換効率を表す無次元性能指数  $ZT (= S^2 / \kappa \rho)$  ( $S$  はゼーベック係数、 $\kappa$  は熱伝導率、 $\rho$  は電気抵抗率) が実用化レベル ( $ZT \geq 1$ ) を実現するためには単結晶を必要とする(商業的には製造コストが低い多結晶体が望ましい)。 $ZT$  の式から分かるように変換効率はゼーベック係数を増大、熱伝導率と電気抵抗率を低下させれば良いが、これらを同時に満たすことは困難な場合が多い。最近、BiCuSeO が  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  層と  $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$  層の積層構造に起因した非常に低い熱伝導率を示すことが見出され、更に Bi サイトを二価元素の Ba で置換(ホールドーピング)して電気抵抗率を減少させることで、多結晶体の  $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuSeO}$  において無次元性能指数  $ZT$  が 1.1 (923 K) となることが報告された[1]。そこで本研究では、BiCuSeO の Bi サイトへの二価元素(M=Sr, Ba, Mg, Ni)置換効果を詳細に明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究経過

原料粉を化学量論比に基づいて秤量し、Ar 中で混合後、真空中で石英管封入し温度 923 K, 保持時間 12 h で焼成した。その後、粉碎・混合し Spark Plasma Sintering (SPS) 法によりペレット(直径 10 mm, 厚さ 6 mm) を作製した。SPS 法の焼結条件は、真空中で焼結温度 923-1023 K, 印加圧力 40 MPa, 保持時間 10 min で行った。構造評価は粉末 X 線回折法(XRD)を用いた。電気抵抗率  $\rho$  は直流四端子法、ゼーベック係数  $S$  は定常熱流法によりそれぞれ測定した。また、熱伝導率  $\kappa$  はレーザーフラッシュ法で測定した。得られた物性値から無次元性能指数  $ZT$  を算出した。

### 3. 研究成果

図 1 に non-dope 試料と置換試料の XRD パターンを示す。不純物ピークが観測されなかったことから二価元素が Bi サイトに置換されたと判断した。図 2 および 3 に  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  の電気抵抗率およびゼーベック係数の温度依存性を各々示す。置換試料は non-dope 試料に比べ電気抵抗率とゼーベック係数が共に減少していることから、二価元素置換により試料にホールがドーピングされていると言える。図 4 に  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  の熱伝導率の温度依存性を示す。全ての置換試料で全熱伝導率  $\kappa_{\text{tot}}$  は減少した。これは元素置換によって導入された格子歪みによりフォノン散乱が増加したためと考えられる。得られた値は報告値[1]の 2-3 倍程度であった。文献[1]ではボールミル粉碎を実施していることからこの熱伝導率の違いは粒径の違いに起因すると考えられる。図 5 に  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  の無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性を示

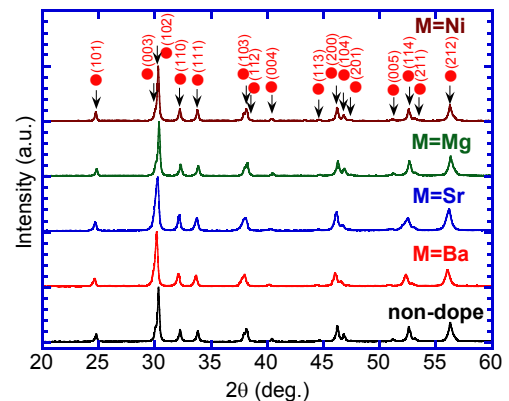


図 1:  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  の XRD パターン

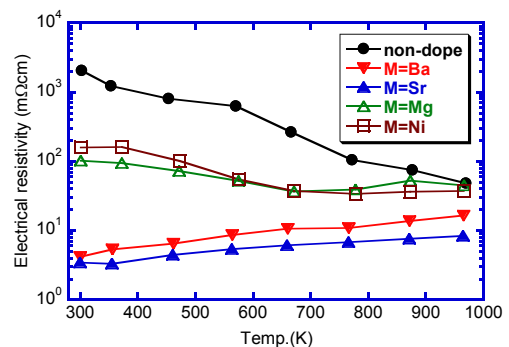


図 2:  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  の電気抵抗率の温度依存性

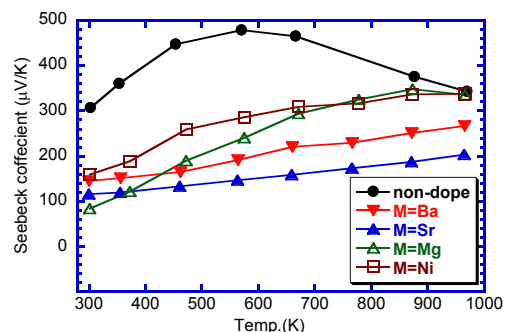


図 3:  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  のゼーベック係数の温度依存性

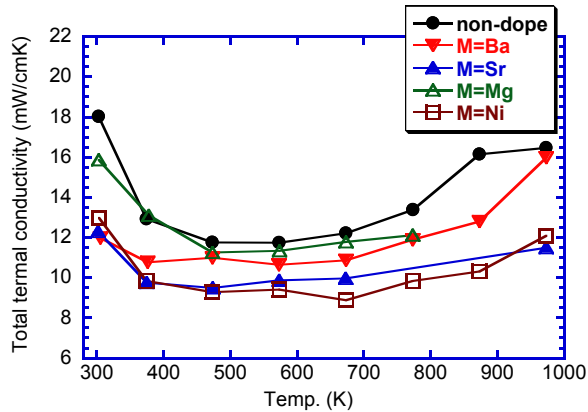


図 4 :  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  の熱伝導率の温度依存性

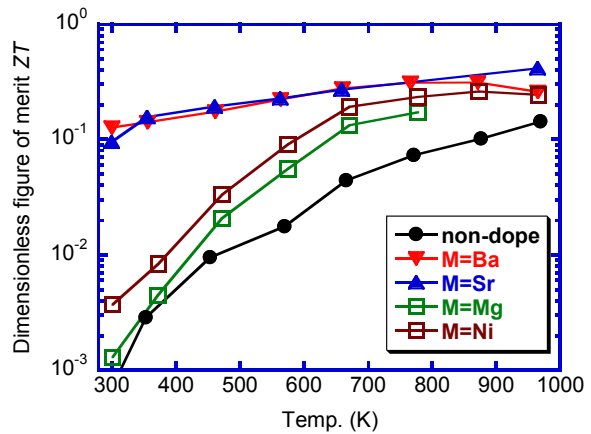


図 5 :  $\text{Bi}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{CuSeO}$  の無次元性能指数の温度依存性

す。全ての置換試料で  $ZT$  は向上し、 $M=\text{Sr}$  試料で  $970\text{K}$  において  $ZT=0.41$  を得た。この値は文献[1]の最高値 1.1 の 1/3 程度であり、この差異は熱伝導率のそれと一致する。つまり、ボールミル粉碎等による結晶粒の微細化によって文献値に匹敵する  $ZT$  値が得られると期待される。

#### 4. まとめ

酸化物熱電変換材料として有望な  $\text{BiCuSeO}$  の Bi サイトへの二価元素 ( $M=\text{Sr}$ , Ba, Mg, Ni) 置換効果を詳細に調べた。その結果、Sr 置換試料で無次元性能指数  $ZT=0.41$  ( $970\text{K}$ ) を得た。結晶粒微細化によって更なる性能向上が可能である。また、今後は置換量の最適化を実施し更なる性能向上を目指す。

[1] J. Li *et al.*, Energy Environ. Sci., **5** (2012) 8543.

## 研究課題名

水熱合成( $K_{0.5}Na_{0.5}$ ) $NbO_3$  膜の結晶構造評価と相分離メカニズムの解明

研究代表者名

東京工業大学・総合理工学研究科・舟窪浩

研究分担者名

東京工業大学・総合理工学研究科・白石貴久・片山きりは、東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

## 1. はじめに

圧電体の一つである( $K_xNa_{1-x}$ ) $NbO_3$ は、環境無毒な材料として注目されている。また、 $x=0.5$  近傍で優れた電気特性を示すことから、薄膜形状で用いることで、超音波センサや発電素子としての応用が期待されている。しかし、KやNaは揮発性が高いことから、スパッタリング法、sol-gel法といった600℃以上の高温プロセスを有する製膜法では、膜の組成制御が困難であった。そこで、300℃以下の低温で圧電体膜を作製可能な水熱合成法に着目した。既往報告において、水熱合成( $K_{0.5}Na_{0.5}$ ) $NbO_3$ 膜および粉末の作製を試みた報告はあるが、単相膜および粉末を作製した報告はない。そこで、本研究の目的は、作製した膜の結晶構造を詳細に調査し、その製膜メカニズムを明らかにすることで、単相膜作製の可能性を調査することである。

## 2. 研究経過

本研究では、単相膜でない可能性が示唆された水熱合成( $K_{0.5}Na_{0.5}$ ) $NbO_3$ 膜を用いて、東北大学の高分解能TEMにより、詳細な結晶構造評価を試みた。

## 3. 研究成果

用いたサンプルは、水熱合成法により240℃で作製された膜厚6μmの( $K_{0.56}Na_{0.44}$ ) $NbO_3$ 膜である。まず、X線回折測定を行う事で、( $K_{0.56}Na_{0.44}$ ) $NbO_3$ 膜は、( $K_{0.78}Na_{0.22}$ ) $NbO_3$ と( $K_{0.36}Na_{0.64}$ ) $NbO_3$ の2相で構成されていることが明らかとなった。つまり、膜の全体組成 $x=0.56$ は、各構成相から成る平均値であると考えられる。また、膜厚依存を調査することで、初めに( $K_{0.78}Na_{0.22}$ ) $NbO_3$ が堆積され、その後( $K_{0.36}Na_{0.64}$ ) $NbO_3$ が堆積されていることが明らかとなった。

透過型電子顕微鏡を用いて、膜の断面観察を行うことで、膜厚4-6μmの間において超格子反射を観測した(3, 4, 5 in Fig. 1)。一方、基板直上から4μmの間において、超格子反射に起因する回折スポットは観測されなかった(1, 2 in Fig. 1)。これは、4μm近傍を境に、膜の構成相が急激に変化していることを意味している。また、既往報告において、( $K_{0.36}Na_{0.64}$ ) $NbO_3$ は超格子反射を有することが分かっているため、X線回折測定の結果とも一致する。さらに、膜断面の組成分析を行う事で、4μm近傍を境にKとNaの含有量が異なることが確認された。

我々の既往研究から、水熱合成( $K_xNa_{1-x}$ ) $NbO_3$ 膜の組成 $x$ は、原料であるKOH溶液とNaOH溶液の混合比に大きく依存することが分かっている。つまり、構成相が急激に変化した要因として、製膜中に原料溶液の混合比が変化したことが考えられる。これは、製膜初期に原料溶液内のKが多量に使用され、( $K_{0.78}Na_{0.22}$ ) $NbO_3$ が堆積されるために、生じたと考えられる。これを解決するには、堆積速度を制御することが重要である。

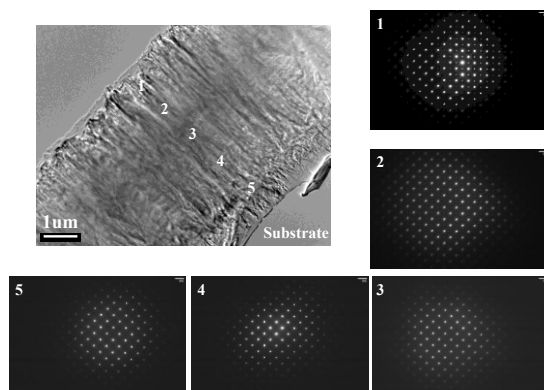


Fig. 1 Cross-sectional TEM image of ( $K_{0.56}Na_{0.44}$ ) $NbO_3$  film. Electron diffraction patterns measured at various point (1 - 5)

## 4. まとめ

本研究を通して、水熱合成( $K_{0.5}Na_{0.5}$ ) $NbO_3$ 膜の結晶構造と構成相を詳細に調査することで、製膜メカニズムを明らかにした。さらに、単相膜の作製には、原料溶液の濃度および製膜温度の制御が重要であることが明らかとなった。

研究課題名  
新規ホウ化物の焼結と熱電特性評価

研究代表者名  
東北大学・多元物質科学研究所・森戸春彦

研究分担者名  
東北大学・多元物質科学研究所・山根久典、山田高広

1. はじめに

アルカリ土類金属六ホウ化物  $MB_6$  ( $M = Ca, Sr$ ) は、融点や分解温度が高く、高温域において比較的高い熱電特性を示すことから、高温で使用できる熱電変換材料として期待されている[M. Takeda *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 2823.]. 本研究では、 $MB_6$  と同形構造であるナトリウムホウ炭化物  $NaB_5C$  [B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3406.] に着目した。本化合物の密度は  $2.16 \text{ g/cm}^3$  で、黒鉛の密度  $2.26 \text{ g/cm}^3$  よりも低いことから、軽量型の高温熱電変換材料としての応用が期待される。本化合物は構成元素に揮発性の高い  $Na$  を含んでいるため、低温短時間の焼成が可能である放電プラズマ焼結 (SPS; Spark Plasma Sintering) 装置を用いて  $NaB_5C$  バルク体の合成を試みた。

2. 研究経過

$B$  と  $C$  の混合粉末を、 $Na$  とともに  $1173 \text{ K}$  で  $24 \text{ h}$  加熱して、SPS 用の  $NaB_5C$  粉末を作製した。得られた  $NaB_5C$  粉末を  $\phi 10 \text{ mm}$  のカーボンダイスに充填し、SPS 装置を用いて焼結を試みた。本実験では、東北大学金属材料研究所の後藤研究室が所有する SPS 装置を用いた。本研究における焼結条件を Table 1 に示す。各条件において高温で保持している際、わずかに白煙が目視されたため、その段階で加熱を止め、冷却した。得られたバルク体について X 線回折測定により生成相を同定した。

3. 研究成果

Table 1 に記載したいずれの試料において  $\phi 10 \text{ mm}$  の円盤状のバルク体を得られた。試料の重量と体積から算出したかさ密度を Table 1 に示す。Fig.1 に (d) の SPS 条件で作製した試料の XRD パターンを示す。図より  $NaB_5C$  の他に  $B_4C$  の回折ピークが確認できた。上記で述べたように加熱中に白煙が確認されたことと、XRD パターンで  $B_4C$  が確認されたことから、焼成中に  $NaB_5C$  から  $Na$  が蒸発したことが示唆される。Table 1 に記載したいずれの試料についても  $B_4C$  の存在が確認された。この結果より、 $100 \text{ MPa}$  の負荷応力下では  $1473 \text{ K}$  以上の焼結温度で、 $NaB_5C$  から  $Na$  が蒸発して  $B_4C$  が生成することが明らかになった。また、 $NaB_5C$  および  $B_4C$  の理論密度はそれぞれ  $2.16$  および  $2.52 \text{ g/cm}^3$  であることから、本実験で作製された試料は、いずれも緻密には焼結していなかった。

4. まとめ

SPS 装置を用いて  $NaB_5C$  の低温焼結を試みたが、今回の焼結条件では  $NaB_5C$  単相の緻密なバルク体を得られなかった。今後の展開として、粒径の細かい  $NaB_5C$  粉末を原料に用いることで、さらに低温でのバルク体の焼結を試みる。また、 $NaB_5C$  の他にも  $Na-Si-B$  などの  $Na$  を含む化合物について SPS を用いることで焼結を行い、 $Na$  を含む化合物の焼結方法について検討する。

Table 1 Sintering conditions of the SPS method and densities of the obtained samples.

	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Heating time (min)	Sample density ( $\text{g/cm}^3$ )
(a)	1673	20	0	0.95
(b)	1473	100	10	1.30
(c)	1573	100	5	1.34
(d)	1573	100	10	1.38
(e)	1573	100	20	1.34
(f)	1773	100	1	1.40

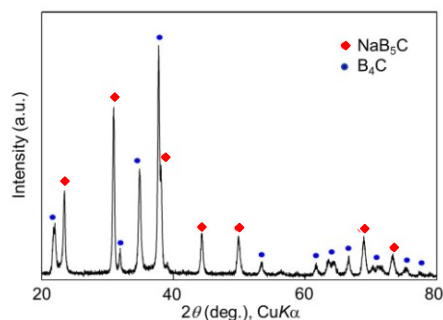


Fig.1 XRD pattern of the sample prepared by SPS.