

研究成果報告書

研 究 題 目		機械学習の活用によるビスマステルライド系熱電変換材料の性能向上	実 施 年 度 令和 2 年度
代 表 研 究 者	所 属	鳥取大学・工学部・機械物理系学科	
	氏 名	陳 中春	印
1. 研究の目的・背景 現在、日本で消費される一次供給エネルギーのうち、使用できるのは約三分の一のみで、残りの三分の二は最終的に廃熱として棄てられている。また、全体の廃熱のうち 200℃ 以下の低温廃熱は約 70%を占めている。この莫大な低温廃熱を電気エネルギーとして回収し有効利用することは、逼迫したエネルギー需要の緩和になるのみならず、CO₂ 排出削減に対する貢献の面からも極めて重要である。 ビスマステルライド(Bi₂Te₃)系化合物は、室温近傍でゼーベック係数が大きく、また、Bi₂Te₃ と Sb₂Te₃ あるいは Bi₂Se₃ との固溶体、つまり Bi₂Te₃ の一部を Sb や Se に置換することによって、<i>p</i> 型半導体にも <i>n</i> 型半導体にもできる。Bi₂Te₃ 系熱電変換素子は、室温近傍で最も優れた熱電材料として知られており、現在、主にペルチェ効果を利用して室温近傍における電子機器の精密温度制御や冷却に使われており、温調機器、冷蔵庫、ワインセラー、通信用レーザーやコンピュータ CPU の冷却等に応用されている。一方、ゼーベック効果を利用した廃熱発電も近年注目を集めており、産業・民生分野から捨てられている小規模・分散型未利用低温廃熱(200℃未満)を電気エネルギーとして回収することも可能になる。しかしながら、Bi₂Te₃ 系材料の熱電性能はまだ低く、熱電変換効率が小さいため、低温廃熱発電はほとんど実用化されていないのが現状であり、材料特性の向上およびそれに伴う熱電変換効率の改善が産業界から強く求められている。 Bi₂Te₃ 系材料の熱電性質を向上するために、材料の結晶粒を微細化させ、高密度の粒界や界面、転位などの結晶欠陥を導入することが重要である。そこで本研究では、メカニカルアロイング(MA)と熱間押出しを組み合わせるプロセスを提案し、Bi₂Te₃ 系バルク材料の組織微細化と結晶配向化を同時に制御する。MA により巨大ひずみを有する Bi₂Te₃ 系化合物粉末を作製し、さらに熱間押出し加工によって成形・緻密化させ、高密度の粒界を有する微細組織を形成すると同時に、熱電性質の優れた基底面が押出し方向に平行に配向する集合組織を導入する。また、キャリア濃度を制御する目的で、微量の Cu をドーパントとして添加し、さらに、機械学習により加工条件の最適化を行い、Bi₂Te₃ 系バルク材料の熱電性質と機械的性質の向上を目指す。本研究では、Bi₂Te₃ 系材料の化学組成や押出し条件の影響を調べるとともに、Cu 粒子の大きさ・添加量、結晶粒径、結晶方位、粒界、双晶界面等組織的特徴を数値化させ、機械学習により加工条件の最適化およびプロセス－組織－特性の関係を解明することを研究の目的とする。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

遊星型ボールミル装置を用い、原料粉末を 24 時間 MA 処理することによって、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (p 型)や $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ (n 型)の単相粉末を合成した。さらに、 $360\sim 450^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱間押し出し加工により 97%以上の高密度を有する健全なバルク試料を得ることができた。

押し出し後の組織について、熱間押し出しにおける動的再結晶と押し出し直後の静的再結晶により非常に微細な等軸結晶粒(図 1)を形成している。例えば、押し出し温度が 400°C 以下では、平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のサブミクロンオーダーの微細な組織を有する。従来の粉末冶金技術や押し出し加工のみの場合に比べ、MA と熱間押し出しを組み合わせることにより作製した Bi_2Te_3 系バルク材の組織が著しく微細化されたことが分かった。XRD や EBSD 解析により押し出し試料の押し出し方向に平行な縦断面において(00 l)基底面である(006)、(0015)および(0018)の強度が高くなっていることが確認された。これは、熱間押し出しの段階で粉末が緻密化されると同時に、塑性変形により基底面が段々押し出し方向に平行に配向するような集合組織が発達していることに起因するものである。結果として、 p 型材料では、 400°C では性能指数 ZT が最大値 1.2 に達した。一方、 n 型材料の場合、同様なプロセスを用いて結晶粒の微細化と結晶配向化が実現されたが、熱電性質はまだ低い。その主な原因として、 n 型試料が高いキャリア濃度を有することおよび双晶界面の割合が少ない(図 1)ことが挙げられる。

Bi_2Te_3 系化合物の塑性変形において、基底面転位すべりが支配的変形機構であるが、熱間押し出し中に $\text{Te}(1)\text{-Te}(1)$ 層に沿って双晶変形も容易に起こる。図 1(a)と(b)は、それぞれ 400°C で押し出し成形した n 型と p 型試料の IPF マップであるが、両方とも結晶粒の微細化および(0001)結晶配向化を示している。しかしながら、図 1(c)に示すように、全ての押し出し温度で、 n 型試料より p 型試料の方がより多くの双晶界面 (IPF マップにおいて黒線で表示している)が存在する。また、双晶界面の割合は押し出し温度の増加に伴い増加傾向を示し、高温では双晶変形が促進されることが示唆されている。

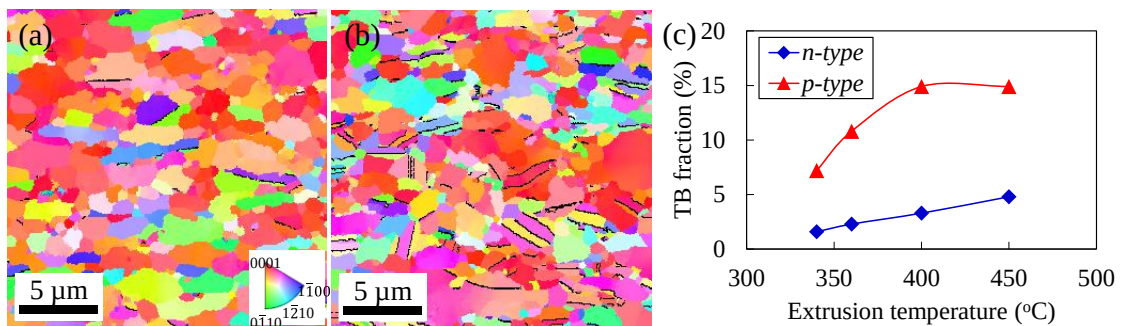


図 1 400°C で押し出し成形した(a) n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ および(b) p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 試料の縦断面の IPF マップ。(c) 双晶境界の押し出し温度依存性

n 型材料の熱電性質を向上させるために、キャリア濃度を制御する必要がある。そのため、微量の Cu をドーパントとして n 型材料に導入した。図 2(a)に、 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 押し出し試料の XRD 測定から求めた格子定数を示す。 a と b ($a=b$)は $x=0.1$ を除いてほとんど変化しなかったが、 c は $x=0.05$ まで Cu 含有量の増加とともに上昇し、その後わずかに減少した。これ

らの結果から、ドーパされた Cu 原子は、Te(1)-Te(1)層間の格子間サイトに挿入されていると推定される。その理由として、Te(1)-Te(1)は、ファンデルワールス力によって結合されており、共有結合やイオン結合した Bi-Te に比べ、ヘテロな原子をより容易に固溶できる (図 2(b)) と考えられる。

MA-熱間押しにより成形した $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 試料について、Cu 添加量の増加に伴って、キャリア濃度は低下し、ゼーベック係数と電気抵抗率は増加し、熱伝導率は減少した。その結果、Cu の添加量 $x=0.1$ の時、 $ZT=0.87$ に大きく向上した。また、押し試料の硬さが大幅に改善された。

さらに、材料の化学組成や押し加工パラメータの影響を検討するとともに、結晶粒径や粒界性格、双晶界面等組織的特徴を数値化させた。ベイズ最適化や遺伝的アルゴリズムを用いてデータ駆動の特性→組織→プロセスの逆解析を行い、最大 $ZT=1.07$ と予測した。機械学習により予測した ZT の最大値が出現する条件を用いて押し実験で検証した結果、 $x=0.085$ で Cu をドーパした押し試料の ZT が 0.97 に達し、機械学習の有用性を確認した。実験的検証値と予測値の僅かなずれは、サンプル量の不足によるものと考えられる。

なお、申請時の計画に対する達成度に関しては、ほぼ計画通りに研究を展開し、 Bi_2Te_3 系バルク材料の熱電性質と機械的性質の向上を実現した。

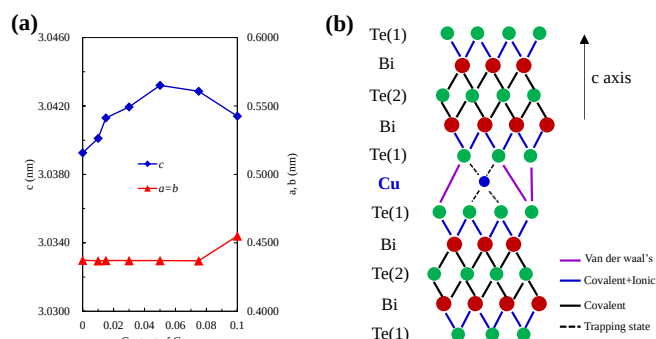


図 2 (a)格子定数の変化および(b) Cu の導入に伴う Bi_2Te_3 結晶構造の模式図

3. 経費の使用状況 (申請時の計画に対する実績を記述)

研究経費は、主に試料の合成に必要な原料粉末、押しコンテナやパンチ、ダイス、微視組織や特性の評価に用いる研磨材などの消耗品類の購入、および熱伝導率測定に必要な機器の使用料に充てられた。また、新型コロナウイルス感染拡大の影響で予定していた学会が全て WEB 開催に変更され、申請時に予定していた旅費が節約された。その代わりに、作製した試料のゼーベック係数や電気抵抗率の測定に使われた熱電特性評価装置の下部電極やヒーターが故障したため、その修理費に充てた。

以上のように、研究期間内に全ての助成金を有効に使用することができた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、MA と熱間押出しを組み合わせるプロセスを提案し、 Bi_2Te_3 系バルク材料の結晶粒の微細化と配向化を同時に実現できることを明らかにした。押出し成形した材料の熱電性質が向上すると同時に、結晶粒微細化による機械的性質の改善も実現できた。また、微量の Cu ドーピングが n 型材料の熱電性質の向上に顕著な効果を有することを見出した。提案している技術は、従来の一方向凝固法やホットプレス法より作製プロセスが簡単で低コストとなり、しかも押出し加工は大量生産に向く技術であり、量産化が可能となる。

さらに、AI の一つである機械学習を用いて加工プロセス—組織—特性の相関の解明や加工パラメータの最適化を効率よく実現でき、高性能熱電材料の創製への新しい手法を世界に先駆けて構築している。この手法は実験研究における「プロセス—組織—性能」の試行錯誤のボトルネックを突破し、材料開発コストを大幅に低減し、材料開発プロセスを加速させることに寄与する。本研究の成果が近い将来実用化される可能性は十分にあり、 Bi_2Te_3 系バルク材料の結晶粒微細化と配向化の同時制御により材料特性や熱電変換効率を向上し、電子機器の精密温度制御や冷却、また小規模・分散型未利用低温廃熱(200°C 以下)を電力に変換する材料としての応用が大いに期待でき、エネルギーの有効利用と CO_2 排出削減に貢献でき、環境改善の観点から波及効果が大きいと思われる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

- (1) 陳 中春, 粉末押出し加工によるバルク熱電材料の創製, 2020 年度粉体粉末冶金協会秋季大会, 特別講演, 3-7(V), 2020 年 10 月. (招待講演)
- (2) 西谷弥輝, 船田敏幸, 音田哲彦, 陳 中春, $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 熱電変換材料の押出し成形および熱電性質の最適化, 第 71 回塑性加工連合講演会講演論文集, pp. 79-80, 2020 年 11 月.
- (3) 陳 中春, 粉体を用いた加工プロセスの開発と高性能材料創製への応用, 日本鉄鋼協会・日本金属学会中国四国支部 湯川記念講演, 2021 年 3 月. (招待講演)

学会誌への投稿

- (1) 陳 中春, 王 志磊, 音田哲彦, 粉末押出し加工による Bi_2Te_3 系バルク熱電材料の創製, 粉体および粉末冶金, Vol. 68, No. 7, 2021 年 7 月.
- (2) Z. Wang, T. Funada, T. Onda and Z. Chen, “Enhancement of thermoelectric properties of hot-extruded Bi-Te-Se bulk materials by machine learning,” 投稿準備中