

「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」  
平成 20 年度採択研究代表者

|                |
|----------------|
| H23 年度<br>実績報告 |
|----------------|

河本 邦仁

名古屋大学大学院工学研究科・教授

高効率熱電変換材料・システムの開発

## § 1. 研究実施体制

### (1)「名古屋大学」グループ

- ① 研究代表者:河本 邦仁(名古屋大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目:「高効率熱電変換材料の開発」
  - ・ナノ構造による低熱伝導化
  - ・量子ナノ構造埋入の検討と高効率化
  - ・太陽光・熱エネルギー同時変換システムの開発
  - ・新材料の構造・物性評価

### (2)「産業技術総合研究所」グループ

- ① 主たる共同研究者:舟橋 良次((独)産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門、主任研究員)
- ② 研究項目:「自然ナノ構造材料の開発とモジュール製造技術の構築」
  - ・自然ナノ構造熱電変換材料の開発
  - ・ナノ構造熱電変換材料を用いたバルクモジュール製造
  - ・太陽熱利用熱発電システムの開発
  - ・新材料の探索と素子化

### (3)「山口東京理科大学」グループ

- ① 主たる共同研究者:阿武 宏明(山口東京理科大学工学部、准教授)
- ② 研究項目:「ナノ構造ラットリング熱電半導体の開発」
  - ・クラスレート・ナノ空隙ゲスト元素制御
  - ・クラスレート・ナノコンポジットの創製
  - ・新材料の物性解析

#### (4)「北海道大学」グループ

①主たる共同研究者:鈴木 亮輔(北海道大学大学院工学研究院、教授)

②研究項目:「熱電変換システムの設計と指針の確立」

- ・蓄熱流体を用いた熱電発電システムとモジュールの設計
- ・設置面積や材料消費を最小にしながら発電量を最大にする方策
- ・新材料の合成
- ・太陽熱利用熱電発電システムの設計

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本年度は、各研究グループがあらかじめ計画した研究題目・研究項目に沿って研究推進した。特にチーム全体として、二酸化炭素排出抑制のためには再生可能エネルギー利用を促進することが極めて重要であると強く認識し、一つの方向として熱電変換技術を太陽熱回収へ適用する視点に立った研究推進を積極的に行った。また、中温域・大気中で安定に熱電変換できる材料として産総研グループが発見した  $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$  をチーム内共同研究により研究開発を始めた。以下、研究グループごとに研究実施概要を記す。

名古屋大学グループは、(1)3D 人工超格子  $\text{SrTiO}_3$ (STO と略称)セラミックスの創製、(2) $\text{TiS}_2$ 系ミスフィット層状化合物の性能向上と材料プロセスの開発、(3)太陽電池/熱電ハイブリッド発電デバイスの構築と評価を目指して研究推進した。(1)では、まず SPS 法で低温緻密化したナノセラミックスの熱電特性を検討し、粒界エネルギーフィルタリング効果によって導電率をほとんど変えることなく熱起電力を増大できることを実験的に突き止め、 $ZT$  向上のための電子系の制御が可能であることを示した。また、水熱反応法を用いて STO ナノ板状粒子、擬似ナノキューブ及びナノロッドを合成することに成功し、詳細な TEM による反応追跡により成長メカニズムを明らかにした。(2)では、異種元素のドーピングが母結晶の電子構造変化と格子欠陥構造をもたらすことを明らかにし、異なる観点からドーパントを選定する必要性を示した。また、層間への有機分子のインターカレーションが低温域の  $ZT$  向上のアプローチとして有望であることを示した。(3)では、面積  $6.25\text{mm}^2$  のハイブリッドデバイスでエネルギー変換効率 13.8%を達成し、太陽電池と熱電素子のハイブリッド化が太陽エネルギー利用効率を上げる有効な方法であることを示した。これを踏まえて、熱電素子にさらに大きな温度差を与えて変換効率を上げるため、レンズを用いた集光型ハイブリッド素子を考案し、構造デザインを行った。

産総研グループは、大規模太陽熱発電への応用に向け、高温～低温まで広い温度域で発電が可能な熱電システム用に  $200\sim 600^\circ\text{C}$  の中温域で優れた特性を有する熱電材料の開発に取り組んだ。中温域での応用において問題となるのは酸化劣化であるが、シリサイドは表面にシリカの不動態膜を形成するため、熱電材料の候補と考えられる。産総研グループが昨年度発見した n 型材

料である  $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$  (343 相) の熱電性能の向上を目指し、結晶構造の解析、プロセス技術の構築、元素置換の熱電性能に与える影響調査をチーム内共同研究で進めた。名大グループが電子線回折による結晶構造解析を行い、343 相が  $\text{CrSi}_2$  構造と言われる六方稠密構造を有していることが分かった。また [110] 方向に 3 倍周期の長周期構造が確認された。この構造が何に起因するのか不明であるが、熱電特性との関係について調べることは興味深い。これまで、この材料の熱電特性は空气中で測定してきたが、表面の酸化による物性変化について明確ではなかった。そこで、山口東京理科大グループで真空中でのゼーベック係数、電気抵抗率の測定を行い、空气中での測定と差がないことを確認した。産総研グループでは高温・空气中での電気抵抗率の長時間測定により耐酸化性を確認していたが、山口東京理科大学の測定結果も良い耐酸化性を示した結果と言える。北大グループと共同で元素置換した試料を合成し、熱電特性の変化を調べた。組成が  $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$  では  $500^\circ\text{C}$  で無次元性能指数  $ZT$  が 0.2 であったが、Mn の一部を Cr で置換することにより  $300^\circ\text{C}$  の  $ZT$  が 0.25 まで増加した。モジュールを作製するために必要な電極形成技術も開発し、これまでに n 型に  $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$ 、p 型に  $\text{MnSi}_{1.75}$  を用いたモジュールで、高温温度が  $600^\circ\text{C}$ 、空气中で約 10W の出力を得ることができた。

山口東京理大グループは、シリコン系 (Si) クラスレート熱電半導体におけるゲスト元素置換によるナノ空隙制御と熱電性能の向上を目指している。希土類元素 Eu ゲスト置換した Si 系クラスレートにおいて格子熱伝導率が低減する主因を明らかにするために、フォノンの散乱効果の解析と考察を進めた。また、中・高温領域における材料として期待される Ba-Al-Si 系クラスレートの合成条件の検討および熱電特性の評価を行った。この系での従来の報告値を超える熱電性能指数  $ZT \approx 0.4$  ( $900\text{ K}$ ) が得られた。さらに熱電性能を飛躍的に向上させるための量子サイズ効果あるいはナノ界面効果を発現するナノ組織制御したクラスレート・ナノコンポジットの創製を目指して、遊星ボールミル法により微細化した Si 系クラスレート粒子を用いた放電プラズマ焼結による微細組織バルク試料の作製条件について引き続き検討を行った。

北海道大学グループは、熱流体を高温および低温熱源からの熱の引き出しに用いることを念頭に、廃熱や自然エネルギーから発電するためのシステムの設計指針を確立すべく検討している。熱流体を熱電発電パネルに垂直吹きつける場合に、解析解では向流による発電量が最大となることから有限要素法に基づく数値解析により更に厳密に、温度分布だけでなく圧力損失の見積もりや、渦流発生による熱伝達改善を検討している。流体現象と伝熱現象に加え熱電現象を同時に解析できるよう市販ソフトを改良して、その有効性を確認した。この手法でカスケード型モジュールを調査し最適な発電条件を解析解で調査したところ、 $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$  を含む現在研究目標としている材料の特性値が利用できるならば、例えば  $500\text{ K}$  の温度差で効率 19% が達成できる 3 段型カスケードモジュールの可能性を見出した。数値解で 2 段のカスケードまでシミュレーションして計算の妥当性を確認している。他方、太陽熱集光を考えた熱電発電システムのため、水レンズを用いた集光を検討した。垂直入射の光路を計算と実験で検討し、レンズの形状を可変に出来る操作条件を示した。また共通試料  $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$  を溶製している。

## A 名大グループ

### 1. SrTiO<sub>3</sub>(STO)のナノ構造制御による高性能化

SPS 法により 800°C 程度の低温で緻密化したナノセラミックスの熱電特性を検討し、粒界エネルギーフィルタリング効果によって導電率をほとんど変えることなく熱起電力を増大できることを実験的に突き止め、 $ZT$ 向上のための電子系の制御が可能であることを示した。また、水熱反応法を用いて STO ナノ板状粒子、擬似ナノキューブ及びナノロッドを合成することに成功し、詳細な TEM による反応追跡により成長メカニズムを明らかにした。さらに、合成したナノキューブを集積して 3 次元超格子構築を可能にするため、蒸発自己組織化法を基本とするプロセスの検討を行った。

### 2. TiS<sub>2</sub>系ミスフィット層状化合物の性能向上

TiS<sub>2</sub> 層間への異種物質のインターカレーションによる自然超格子化を戦略にして低熱伝導化による高  $ZT$  化を試みた。第 1 のアプローチは異種元素のドーピングで、(BiS)<sub>1.2</sub>(TiS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> の Bi サイトへの Ca, Sr の置換固溶または Ti サイトへの Mg の置換固溶を試みたところ、キャリア濃度の低減は可能であるが熱起電力は低下、熱伝導率は増大という全く予想に反する現象が観測された。詳細な解析により、この現象が母結晶の電子構造変化と格子欠陥構造の変化に由来することを明らかにし、異なる観点からドーパントを選定する必要性を示した。第 2 のアプローチは層間への有機分子のインターカレーションで、気相法、液相法により電子供与性分子を挿入して熱電特性との相関を調査し、新しいアプローチとして有望であることを示した。

### 3. 太陽電池/熱電ハイブリッド発電デバイスの構築と評価

TiO<sub>2</sub> 系色素増感太陽電池フィルムとビスマステルル素子で構成される市販熱電モジュールを組み合わせたハイブリッド発電デバイスを試作し、擬似太陽光を用いた発電評価を行った。面積 6.25mm<sup>2</sup> のハイブリッドデバイス(ビスマステルル系人工超格子熱電素子を使用)でエネルギー変換効率 13.8%を達成し、ハイブリッド化が有効なことを示した。これを踏まえて、熱電素子により大きな温度差を与えて変換効率を上げるために、レンズを用いた集光型ハイブリッド素子を考案し、構造デザインを行った。

## B 産総研グループ

### 1. シリサイド材料のナノ構造制御による性能構造

今年度は Mn<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> の熱伝導度の低減を目指し、急冷凝固によるナノ構造制御と元素置換により試みた。急冷凝固については、試料融液を空冷した銅製ローラーに滴下することで、高温では 1000°C/秒での急冷が可能でメルトスピン法により試みた。しかし、試料の融点が高く、さらに熔融時に相分離が起こってしまい、Mn<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>3</sub> の急冷試料を作製することができなかった。これを解決する方法として元素置換による融点降下、相分離の抑制が考えられる。また元素置換はゼーベック係数や電気抵抗率の改善により、500°C で 0.2 であった無次元性能指数  $ZT$  の向上も期待できる。そこで Mn の一部を 3d 遷移金属(Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu)、Al の一部を In, Ge で置換した試

料を合成した。その結果、Mn を Cr で置換した  $Mn_{2.95}Cr_{0.05}Si_4Al_3$  で  $300^{\circ}C$ における  $ZT$ が 0.25(無置換試料で 0.13)まで増加した。また、Al を Ge で置換した  $Mn_3Si_4Al_2Ge$  では  $500^{\circ}C$ において  $ZT$ が 0.22 まで増加することが分かった。

## 2. ナノ構造熱電変換材料を用いたバルクモジュール製造

シリサイド材料は空气中で正面にシリカなど不動態層を形成するため耐酸化性に優れているが、モジュールを作製する場合、この電気絶縁体である酸化層を除去し、電極を形成する必要がある。また、電極材料も高温、空气中で良好な耐酸化性を持たなければならない。そこで、高温まで耐久性がある Ni-B めっきによりシリサイド材料表面をメタライズし、銀ペーストを用い電極を形成し、シリサイドモジュールを作製した。用いた素子は n 型が  $Mn_3Si_4Al_3$ 、p 型が  $MnSi_{1.75}$  である。素子寸法は断面が  $3.5 \times 3.5$ mm、長さが 5mm である。アルミナ基板のサイズは  $64.5 \times 64.5$ mm で、素子対数は 64 対である。熱源に面ヒーターを用い、 $20^{\circ}C$ の循環水により冷却し、発電性能を測定した。その結果、ヒーター温度が  $600^{\circ}C$ の時、10W の出力が得られた。受熱面積に対する出力密度としては  $2.3kW/m^2$ となった。

## C 山口東京理大グループ

### 1. クラスレート・ナノ空隙ゲスト元素制御

希土類元素 Eu ゲスト置換した Si 系クラスレートにおいて格子熱伝導率が低減する主因を明らかにするために、フォノンの散乱効果を現象論的に扱う方法による解析と実験結果との比較・考察を進めた。主な散乱項として、トンネル散乱、共鳴散乱、レイリー散乱、電子・フォノン散乱、粒界散乱を取り入れたモデル計算から重要な散乱因子について考察を行った。

Ba-Al-Si 系クラスレートは、資源量豊富で毒性の低い元素から構成され高融点であるため、中・高温領域における材料として期待される。Ba-Al-Si 系クラスレートをアーク熔融法と放電プラズマ焼結法を併用して合成する条件の検討および熱電特性の評価を行った。この系においてはこれまでの最高値である熱電性能指数  $ZT$ =約 0.4 (900 K)が得られた。また、熱電特性の最適化において重要な物性量であるキャリア移動度、有効質量および格子熱伝導率を実験的に求めた。さらに、今後の素子化に向けた検討として線膨張係数や弾性定数の評価を行った。

### 2. クラスレート・ナノコンポジットの創製

熱電性能を飛躍的に向上させるための量子サイズ効果あるいはナノ界面効果を発現するナノ組織制御したクラスレート・ナノコンポジットの創製を目指している。Si 系クラスレートについて遊星ボールミル法により微細化した粒子を用いた放電プラズマ焼結による微細組織バルク試料の作製をこれまでに行っているが、表面酸化を防止し緻密な試料を作製するための条件について引き続き検討を行った結果、電気伝導率を向上させることができた。

### 3. 新材料の物性解析

産総研 G で開発した Mn-Si-Al 系材料の粉末 X 線回折測定による結晶構造評価および熱電特性の評価を行った。Mn-Si-Al 系材料は高温領域で高い出力因子をもち、熱電特性も安定であることを確認した。

## D 北海道大学グループ

### 1. 垂直流入熱流体による最適発電条件

熱電パネルに垂直に熱流体を吹きつける場合を詳細に検討した。熱収支による一次元の解析解を得る手順を適用することで、従来最も出力の高い並流による最大発電量とまったく同等の発電が可能であることを数学的に証明した。ただし、熱流体の導入方向には制限が課せられる。有限要素法に基づく数値解析により、温度分布だけでなく圧力損失の見積もりや、渦流発生による熱伝達改善を検討した。

### 2. 2次元熱流体の伝熱挙動と熱電発電量の関係の計算

垂直に流体を導入する場合、実際の流れにおいては流れ方向の 90 度回転によって圧力損失が生じること、しかし、渦流の発生によって熱伝達係数の改善が期待できること、の得失が存在する。流体现象と伝熱現象を同時に解く有限要素法に基づく数値解析ソフト FLUENT を利用し、流体の流れと温度勾配を2次元でより定量的に把握した。例えば、流体のよどみ点をどの位置に置くかによって熱伝達現象が変わりうることを見出した。ソフトに熱電現象解析機能を追加することによって、これら3つの現象を同時に理解できるようソフトを改良した結果このような解析が可能となった。カスケード型モジュールを調査し最適な発電条件を解析解で調査したところ、現在、本チームが研究目標としている材料の特性値が実現したならば 500K の温度差で効率 19%が達成できる3段型カスケードモジュールの可能性を見出した。数値解で2段のカスケードまでシミュレーションして妥当性を確認した。

### 3. 太陽光レンズによる輻射を考慮した熱電発電量の計算

太陽熱を利用した熱電発電システムが必要とされていることに鑑み、高価な鏡ではなく、安価な水レンズを用いた集光を考えることにした。熱電モジュールを太陽光にさらして発電する試みはいくつか知られているが、熱輻射を無視できない高温の場合は検討されていなかった。垂直入射の光路を計算と実験で検討し、レンズの形状を可変に出来る操作条件を示した。熱流一定の条件を新しく導入した結果、焦点位置から外れた位置に熱電素子をおく方が、熱輻射を最小にするので、熱を有効に利用できる。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ●論文詳細情報

##### A 名大グループ

- A-1. C. L. Wan, Y. F. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki, and K. Koumoto, “Intercalation: Building a Natural Superlattice for Better Thermoelectric Performance in Layered Chalcogenides”, *J. Electron. Mater.*, **40** (5), 1271-1280 (2011). [DOI: 10.1007/s11664-011-1565-5]
- A-2. T. Aoki, C. L. Wan, H. Ishiguro, H. Morimitsu and K. Koumoto, “Evaluation of layered TiS<sub>2</sub>-based thermoelectric elements fabricated by a centrifugal heating technique”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **119** (5), 382-385 (2011). [DOI:10.2109/jcersj2.119.382]
- A-3. N. Wang, L. Han, H. C. He, N. H. Park and K. Koumoto, “A novel high-performance photovoltaic-thermoelectric hybrid device”, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3676-3679 (2011). [DOI:10.1039/c1ee01646f]
- A-4. T. Mizuno, Y. Nagao, A. Yoshikawa, K. Koumoto, T. Kato, Y. Ikuhara, H. Ohta, “Electric field thermopower modulation analysis of an interfacial conducting layer formed between Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rutile TiO<sub>2</sub>”, *J. Appl. Phys.*, **110**, 063719 (2011). [DOI:10.1063/1.3633217]
- A-5. C. L. Wan, Y. F. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki and K. Koumoto, “Nanoscale Stacking Faults Induced Low Thermal Conductivity in Thermoelectric Layered Metal Sulfides”, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 101913 (2012). [DOI: 10.1063/1.3691887]
- A-6. J. Niu, P. X. Yan, W. S. Seo and K. Koumoto, “Hydrothermal Synthesis of SrTiO<sub>3</sub> Nanoplates Through Epitaxial Self-Assembly of Nanocubes”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press. [DOI:10.1166/jnn.2011.5676]
- A-7. J. Niu, P. X. Yan, W. S. Seo, and K. Koumoto, “Self-Assembled-Monolayers (SAMs) Modified Template Synthesis and Characterization of SrTiO<sub>3</sub> Nanotube Arrays”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, in press. [DOI:10.1166/jnn.2012.5188]
- A-8. Y. E. Putri, C. L. Wan, Y. F. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki and K. Koumoto,

“Effects of Alkaline Earth on the Thermoelectric Properties of Misfit Layer Sulfides”, *Scripta Materialia*, (2012), in press. [DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.010]

## B 産総研グループ

B-1. J. He, YF. Liu, YF, **R. Funahashi**, “Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook”, *J. Mater. Res.*, **26**, 1762-1772 (2011).

[DOI: 10.1557/jmr.2011. 108].

B-2. **A. Kosuga**, **R. Funahashi** and M. Matsuzawa, “Structure and Thermoelectric Properties of  $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$  Based Nanocomposites”, *Proc. of ECO-MATES 2011*, **1**, 143-144 (2011).

## C 山口東京理大グループ

C-1 T. Nakabayashi, M. Hokazono, **H. Anno**, Y. Ba and K. Koumoto, “Structural and thermoelectric properties of sintered silicon clathrates:  $\text{Ba}_6\text{Eu}_2\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  nominal composition”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 18 (2011)142008 (Online 8 June, 2011). [DOI: 10.1088/1757-899X/18/14/142008]

C-2 R. Shirataki, M. Hokazono, T. Nakabayashi and **H. Anno**, “Preparation and characterization of planetary ball milled Si-based clathrates and their spark plasma sintered materials”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 18 (2011) 142012 (Online 8 June, 2011). [DOI: 10.1088/1757-899X/18/14/142012]

C-3 **Hiroaki Anno**, Hiroki Yamada, Takahiro Nakabayashi, Masahiro Hokazono and Ritsuko Shirataki, “Influence of preparation condition on thermoelectric properties of  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$  clathrate by combining arc melting with spark plasma sintering methods”, the Journal of Physics: Conference Series, [Accepted] .

C-4 **阿武宏明**, 白瀧律子, 外園昌弘, “アーク溶融法と放電プラズマ焼結法を併用して合成した  $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$  系クラスレートの熱電気的特性”, 粉体および粉末冶金, 第 59 巻, 4 号(2012 年 4 月) [in press]

## D 北大グループ

D-1. Min Chen, Y. Sasaki and R.O. Suzuki, “Computational Modeling of Thermoelectric Generators in Marine Power Plants”, *Materials Transactions*, Vol.52, No.8 (2011) pp.1549-1552. [<http://www.jim.or.jp/journal/e/52/08/1549.html>]

D-2. Junpeng Zhu, Junling Gao, Min Chen, Jianzhong Zhang, Qungui Du, L.A. Rosendahl, R.O. Suzuki, “The Experimental Study of a Thermoelectric Generation System”, *Journal of Electronic Materials*, Vol.40, No.5 (2011) pp.744-752. [DOI: 10.1007/s11664-011-1536-x]

**(3-2) 知財出願**

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)