

「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

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. 研究実施の概要

本年度は、各研究グループがあらかじめ設定した研究題目・研究項目に沿って個別に研究推進した。以下に各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では、量子ナノ構造熱電変換材料の開発を目指してまずは計算シミュレーションに基づいた理想的ナノ構造の設計を行い、 SrTiO_3 系の量子ナノ構造実現のためのプロセス開発を始めた。また、高出力因子を示す材料を再探索して候補材料を絞り、低熱伝導化のための戦略を立てて実験研究を始めた。さらに、p型酸化物材料である層状コバルト酸化物系において、Ca イオン配列と電子輸送特性に関する新現象を発見した。材料開発とは別に太陽電池と熱電発電機を組み合わせたハイブリッドシステムの可能性を検討した。

産総研グループは、量子効果とナノ界面フォノン散乱効果を発現するナノ構造材料の創製を目指し、スピノーダル分解や構造ミスマッチ、添加剤等による相分離により自然ナノ構造酸化物を探索した。その結果、 Mn-Co-O においてナノ相分離を成功し、フォノン散乱に起因する熱伝導度の低減を実証した。今後はこの材料系において電気抵抗率を低減させ $ZT > 1.5$ に挑戦する。

山口東京理科大グループは、クラスレート半導体におけるナノ空隙ゲスト元素制御による熱電物性の最適化を目指して、希土類元素を含むゲスト元素置換のプロセス検討を開始し、希土類元素ゲストにおいて熱伝導度の低下効果を示唆する初期データを得た。さらに、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、そのための物理的手法によるナノ粒子調製について予備的実験を行った。今後は、ナノ化プロセス条件を最適化し、放電プラズマ焼結法によるナノコンポジット合成へ展開していく予定である。

北大グループは、2熱流体を用いて熱電素子の集合体パネルに温度差を付与するとき、向流で3段に積層した流路を持つ発電システムが最大出力であることを、伝熱工学を用いた数学モデルで解析解を示して明らかにした。このモデルを適用すれば熱流体を直列に流す発電と2分割で流す発電の出力は同値である。今までに解析した20数種のモデルから選択し、今後はより現実的なモデルを深く解析するため数値解へ展開を行う。また、蓄熱体の利用や量子論に基づく電子構造解析などの優れた分野を持つ学内研究者を熱電変換の研究へと組織化したい。

2. 研究実施内容(文中にある参照番号は4.(1)に対応する)

A 名大グループ

1. 量子ナノ構造バルク材料の熱電特性シミュレーション

粒子が半導性 SrTiO₃(STOと略称)、粒界が Nbドープ STO の2次元電子ガス(2DEG)層からなる Brick&Wall モデルを想定したナノセラミックスの熱電性能のシミュレーションを行った。(1)2DEG 層厚み薄いほど、(2)粒子のキャリア密度が高いほど、(3)粒界障壁高さが最適になる条件で、 ZT が高くなることを突き止め、室温における ZT は最高で 1.0 を超える値を示すことを明らかにした。

2. ナノ構造制御による低熱伝導化

上記シミュレーション結果を踏まえて、STO のナノキューブ、ナノストリップをビルディングブロックに用いた3次元アセンブリーによる量子ナノ構造セラミックス構築プロセスの開発に着手した。また、低熱伝導率物質のナノ粒子を分散したナノコンポジットの構築も始めた。

3. 室温～150℃でパワーファクターの高い材料の探索

文献報告のある高 PF 材料の中から無害・無毒・希少金属を含まない材料を探索し、TiS₂ 及び Mg₂(Si,Sn)をターゲット材料に定めた。今年度は、TiS₂系の自然超格子化による低熱伝導化の試みを始めた。

4. 層状コバルト酸化物薄膜における新現象の発見^{A-1-2)}

二段階のトポクティック反応によって、同じ Ca 濃度で配列の異なる Ca_{0.33}CoO₂ エピタキシャル薄膜を作り分け、Ca 配列の変化に伴う金属-絶縁体転移を初めて観察することに成功した Ca が六方配列した相は金属的伝導を示し、その抵抗率は室温で $\sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ と低く、ゼーベック係数は $\sim 100\mu\text{V/K}$ と比較的高い値を示した。

5. カーボンナノチューブ/SiC 複合体の高熱伝導膜応用への検討

熱電システムにおいては、熱源から効率よく熱を伝えることが重要課題の一つである。そこで、SiC 表面分解法により作製した高密度で垂直配向したカーボンナノチューブ(CNT)の先端が”しなる(弾性変形)”性質を持つことから、他材料との接触時に、微細な凹凸に隙間無く侵入して接触熱抵抗を低減できる可能性に新しく着目し、高密度・高配向CNTの作製とその熱伝導率評価を行った。その結果、CNT生成後のSiC/CNT複合材料では熱抵抗値が劇的に減少し、熱伝導率が極めてよいことがわかった。今後、この特性を生かし、システムへの応用を検討してゆく。

B 産総研グループ

1. 自然ナノ構造熱電変換材料の開発^{B-2)}

- ・Mn-Co-O系において焼成後の冷却速度制御により正方晶であるCo_{1.1}Mn_{1.9}O₄と立方晶であるCo_{1.7}Mn_{1.3}O₄に結晶粒内でナノ相分離できることを見出した。このナノ相分離は電気抵抗率を変化させず、フォノン散乱の誘発による熱伝導度低減に有効であった。
- ・高温、空気中で高い熱電性能を示す層状Co系酸化物を熔融・凝固を酸素分圧制御で行うIPM

法で作製し、析出物の粒径、分布などを制御できた。今後、熱電性能と微細組織との関係について明らかにし、 ZT の向上を目指す。

- 平均粒径が50nm程度のn型 CaMnO_3 のナノ粉末を気相法により合成し、焼結体を作製した。その結果、500K以上の温度において従来焼結体よりも電気抵抗率が低減し、焼結温度も200K低減することができた。

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^{B-1)}

- 灯油燃焼ガスから熱電モジュールへ熱を入力するための熱伝達技術を構築した。モジュールを燃焼ガスで直接炙るだけでは熱入力は不十分であり、集熱フィンが必要であった。また、フィン材質も耐火材よりも熱伝導度の高い鉄製フィンで燃焼ガスからモジュールへの高い熱伝達性能を確認した。

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

焼結合成プロセスにより、Si系クラスレートにおけるアルカリ土類ゲスト元素を希土類元素で部分置換する検討を行った。今回のプロセス条件では希土類元素の置換量は低く、引き続きプロセス条件の検討が必要である。ゲスト元素置換した試料について熱伝導度、移動度、キャリア有効質量、ゼーベック係数等の熱電物性を評価し、希土類元素置換により熱伝導度が低下する可能性を示唆する初期データを得た。

2. クラスレート・ナノコンポジットの創製

物理的手法により Si系クラスレート化合物および半導体のナノ粒子調製の予備的実験を行った。今後は、ナノ粒子の結晶構造・微細組織等の評価を行い、ナノ化プロセス条件の最適化を図る。

D 北大グループ

1. 平板型熱電発電システムの理論的予測

- 熱流体を用いて熱電素子の集合体パネルに温度差を付与するとき、二つの流体を向流で流し、かつ熱電パネルを2枚（流路にして3段）に積層したシステムが最大出力であることを、伝熱工学を用いた数学モデルで解析解を示して明らかにした。解析解は無次元化することができ、20数種類の全てのモデルで、ある特定のシステム長さで最大の発電量を得ることを示した。このモデルを適用すれば熱流体を直列に流す発電と2分割で流す発電の出力は同値であった。

3. 研究実施体制

(1)河本グループ

- ① 研究分担グループ長:河本 邦仁 (名古屋大学、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

(2) 舟橋グループ

- ① 研究分担グループ長: 舟橋 良次 (産業技術総合研究所、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

(3) 阿武グループ

- ① 研究分担グループ長: 阿武 宏明 (山口東京理科大学、准教授)
- ② 研究項目: 「ナノ構造ラ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

(4) 鈴木グループ

- ① 研究分担グループ長: 鈴木 亮輔 (北海道大学、教授)
- ② 研究項目: 「熱電変換システムの設計と指針の確立」
 - ・熱流体を用いた熱電変換システムの設計

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

A 名大グループ

- A-1. R. Huang, T. Mizoguchi, K. Sugiura, H. Ohta, K. Koumoto, T. Hirayama and Y. Ikuhara, "Direct Observations of Ca Ordering in $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$ Thin Films with Different Superstructures", *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 181907 (2008).
- A-2. K. Sugiura, H. Ohta, Y. Ishida, R. Huang, T. Saito, Y. Ikuhara, K. Nomura, H. Hosono and K. Koumoto, "Structural Transformation of Ca-Arrangements and Carrier Transport Properties in $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$ Epitaxial Films", *Appl. Phys. Express*, **2**, 035503 (2009).

B 産総研グループ

- B-1. R. Funahashi, S. Urata, T. Mihara, N. Nabeshima, and K. Iwasaki, "Power generation using oxide thermoelectric modules", *Industrial Ceramics*, **28**, 227-233 (2008).
- B-2. A. Kosuga, K. Kurosaki, K. Yubuta, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and R. Funahashi, "Thermal Conductivity Characterization in Bulk $\text{Zn}(\text{Mn,Ga})\text{O}_4$ with Self-Assembled Nanocheckerboard Structures", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 010201-010203, (2009).

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 1 件 (CREST 研究期間累積件数 : 1 件)