

「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、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に類似のナノ構造化を SrTiO₃(STO と略称) に対して実験的に試み、大幅な低熱伝導化が可能なことを示した。また、低熱伝導物質を用いたナノコンポジット化による ZT の向上に挑戦し、一定の成功を収めた。さらに、SrTiO₃ 系量子ナノ構造実現のためのプロセス開発の第 1 段階として STO ナノキューブの合成を始めた。一方、高出力因子を示す材料を再探索して候補材料として TiS₂ 系層状構造化合物に着目し、低熱伝導化のための自然超格子構造化の戦略を立てて高 ZT 化に成功した。材料開発とは別に太陽電池と熱電モジュールを組み合わせた太陽光・熱エネルギー同時変換システムを設計し、エネルギー変換特性の検討を開始した。

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。また、太陽熱利用を目指した、熱電発電システムの構築も試みる。

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化合物を作製し、その結晶構造解析・組織構造評価および熱電物性への効果について検討した。希土類元素ゲストを含むシリコン化合物において格子熱伝導率が低下する場合があること、ゲスト置換によってゼーベック係数が増加する効果のあることを見出した。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クラス

レートの微細粒子化のプロセスの検討を開始した。いくつかの化合物において微細化を検討し、クラスレート相を保って微細化が可能な化合物組成を見出した。一方、クラスレート化合物とコンポジットする半導体の物理的粉砕を実施し、数10nm～数 μm のサイズをもつ粒子が得られた。

北海道大学グループは、熱流体を用いた熱電発電システムの設計にあたり、熱電素子を介した熱交換による損失を考慮した現実的なモデルとその数学的解析解を示して、実用に役立つ設計指針を確立することを目指した。昨年度までの成果では2層型までなら平板一枚型と同等の最大発電量であることを示していたが、それ以上に積層すると出力が低下した。今年度は流路をさらに工夫することで、設置面積を少なくする平板多層型でも同等の最大発電量が得られることを証明した。

§ 2. 研究実施体制

(1)「名古屋大学」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)「産総研」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)「山口東京理科大学」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)北海道大学グループ

- 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」
 - ・熱電素子を介した熱交換による損失を考慮した現実的なモデルの立案

- ・数学ソフトを用いた数学的解析解とその解析解を用いた出力の最大値の算出
- ・流路形状による複数のモデル間の比較

§ 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

A 名大グループ

1. SrTiO₃(STO)のナノ構造制御による低熱伝導化

平均粒径 30 nm の STO 粉末を用いて SPS 法で粒成長を抑えて焼結することにより、平均粒径 55~80 nm のナノ粒子緻密セラミックスを作製した。これの熱拡散率、比熱容量、音速等を測定して、STO セラミックスの熱伝導率が粒径の減少とともに大きく低減できること、その主な原因はナノ粒界の Kapitza 熱抵抗の寄与によること、さらに粒径 10 nm 以下で理論的に予測される最低格子熱伝導率がほぼ達成可能であることを見出した。この成果は、名大グループが提案している「量子ナノ構造バルク材料」が低熱伝導性になり得ることを示すもので、3D 材料の実現に向けたプロセス開発の努力を勇気づけるものである。

2. ナノコンポジット化による高 ZT 化

Nb-STO マトリックスに低熱伝導性の YSZ (イットリア安定化ジルコニア) ナノ粒子を分散させて高 ZT 化を試みた。その結果、YSZ 粒子は STO と反応することなく STO 粒界に沿って薄い層を形成し、これが熱伝導率を低下させるとともに STO の粒成長を促進してキャリア移動度を上げることにより、全体として ZT の向上が達成できた。当初狙った YSZ の役割とは異なる効果が発現されることを見出したが、これは酸化物材料の室温~中温における ZT を上げるメカニズムを強く示唆するという意味で評価に値する。

3. STO ナノキューブの合成

粒子が半導性 SrTiO₃, 粒界が Nb ドープ STO の 2 次元電子ガス(2DEG)層からなる”ナノルーベックキューブ“構造が室温で 1.0 を超える ZT を示し得ることを示したが、これを実現するためのプロセス開発の第 1 段階として、今年度はナノキューブの合成に挑戦した。水熱反応法により、平均 15~20 nm の STO ナノキューブの合成に成功した。

4. 室温~400°Cで高 ZTを示す材料の開発

無害・無毒・希少金属を含まない高 PF (パワーファクター; $S\sigma$) 材料である TiS₂ 系層状構造化合物について、TiS₂ 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を試みた。いくつかのインターカラントを試みた中で、特に SnS を層間に挿入した (SnS)_{1.2}(TiS₂)₂ において、熱伝導率の大幅な低下が観測された。このとき SnS 層から TiS₂ 層への電子移動のためキャリア濃度の増加とともに導電率が上がるが、逆にゼーベック係数が低下してパワーファクターも若干低下することが判明した。ただし、熱伝導率の低下がパワーファクターの低下を上回るため、全体として ZT が純 TiS₂ よりも向上することを見出した (ZT=0.35@400°C を達成)。これは世界初のオリジナルな成果であるが、今後さらに性能向上に向けた研究展開が必要

である。

5. 太陽光・熱エネルギー同時変換システムの設計

IR光の約50%を透過できるTiO₂系色素増感太陽電池と熱電変換モジュールを真空ギャップを介してスタックしたシステムを設計した。これに基づいて、ビスマステルル素子で構成される市販熱電モジュールと自家製の色素増感太陽電池フィルムを組み合わせたシステムを構築し、エネルギー変換特性の測定試験を開始した。

B 産総研グループ

1. 自然ナノ構造熱電変換材料の開発

・冷却速度により結晶粒内のナノ構造を制御できるCo_{1.5}Mn_{1.5}O₄酸化物の熱電特性とナノ構造との関係を明らかにした。試料を1150°Cで加熱後、冷却速度を3~50°C/h及びクエンチで冷却することでデンドライト状の正方晶Co_{1.1}Mn_{1.9}O₄の立方晶Co_{1.7}Mn_{1.3}O₄マトリックス中での分散状態を制御できることが分かった。冷却速度が速くなるに従い、小さなデンドライト相が多数分散するようになった。これにより熱伝導度も低減した。更に焼成後、試料を炉外へ取り出すクエンチにより、デンドライト結晶内に多数の双晶が形成されることが透過型顕微鏡観察で明らかになった。この双晶もフォノン散乱には有効であった。更にクエンチはゼーベック係数の増加にも有効であった。

・瞬間気相合成法で作製した平均粒径が約50nmの原料粉末を焼結したCaMnO₃の微細組織の焼成条件による制御を行い、熱電特性との関係を明らかにした。その結果、焼結体内の平均粒径が20 μm以下では、100°C及び800°Cにおいて、平均粒径の減少により熱伝導度が低減することμが分かった。一方、電気抵抗率は焼結密度が高いほど低くなった。瞬間気相合成法で作製したナノ粉末を用いた焼結体のZTは、従来のマイクロサイズ粉末から作製した焼結体より800°Cにおいて約2倍高くなった。

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

・酸化物モジュールとビスマス・テルルモジュールで構成されるカスケードモジュールと、集熱フィン、冷却槽で構成される熱電アレイを試作した。これにより800°C~室温の幅広い熱エネルギーを電気に変換できる熱電システムの構築が可能となった。来年度はこのアレイを用い太陽熱発電システムの構築を試みる。

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

焼結プロセスにより、Si系クラスレートにおいてアルカリ土類元素ゲストを部分置換した化合物を合成し、それらの熱伝導率、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た。希土類元素でゲスト置換した場合に格子熱伝導率が低下する場合があることがわかった。格子熱伝導率が低下する原因を解明するために、ゲスト置換クラスレート化合物の結晶構造解析を行ったところ、ゲストの熱振動(rattling)が増加しフォノン散乱が増加する可能性を示す結果を得た。

また、ゲスト置換によってゼーベック係数が増加する効果(電子有効質量の増加)があり、ゲスト置換によって伝導帯下端付近の電子構造を変調し熱電物性を制御できる可能性を見出した^{C-1)}。

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の微細化および半導体ナノ粒子作製のプロセスの検討を本格的に開始した。H20 年度に予備的実験を行った Si 系クラスレート化合物について物理的粉砕により微細化の条件を検討したところ、微細化が進むと分解することが判明したので、クラスレート化合物の組成や粉砕条件の再検討を行った。その結果、コンポジットの母体として比較的分解が起こりにくい別の化合物組成を見出した。この化合物における粉砕条件の検討と微細化した粒子を用いてナノ組織制御した高密度焼結体を得るための放電プラズマ焼結条件の検討を開始した。一方、上記のクラスレートとコンポジットする半導体の物理的粉砕によるナノ粒子化を実施し、数 10nm~数 μm のサイズをもつ粒子が得られた。

D 北海道大学グループ

1. 熱流体を用いた熱電発電システムの設計

熱流体を用いた熱電発電システムの設計にあたり、熱電素子を介した熱交換による損失を考慮した現実的なモデルとその数学的解析解を示して、実用に役立つ設計指針を確立することを目的とした。特に最大出力を得るために必要な、熱電パネルの敷き詰め方、熱流体の流し方、熱電パネルの多層化による効率向上の可能性、を検討することを本年度の目的とした。

温度の異なる非圧縮性熱流体が2種類あると仮定し、これらを多数の熱電素子の直列結合集合体である熱電パネルに沿ってパネルと平行に流すことを想定した。さらに熱電パネルを多層化して設置面積を少なくすることを目指し、多層の熱電発電パネルを設置し、その層間の流路に2種の熱流体を向流もしくは並流で流すシステムを検討した。

最も簡単な場合は1層の向流の場合であり、無次元長さ L を導入すると $L=1$ の場合に無次元出力 Φ は最大値 $1/16$ をとる。1層の並流の場合はすべてのパネル長さについて向流の場合に劣る出力しか得られない。パネルを多く用いると大きな発電出力を得ることが出来るが、あまりに多くのパネルを用いると、パネルを通過する熱交換により熱流体の温度差が小さくなること、および内部抵抗の増大によりパネル自身のジュール熱に発電量が消費されること、の2つの理由で発電能力が低下する。すなわち、すべてのシステムに最適なパネル長さが存在し、それに対応する最大発電量が定まる。本研究において2層の熱電発電パネルを用いる場合、独立な16通りのうち、3通りは1層の並流の場合と同等の発電能力を有し、その際に必要な熱電パネルの量も同一であった。これは熱電発電装置の設置面積を半分にすることが可能であることを示した。

さらに進んで平板三枚型を検討した。可能な発電システムは多数に及ぶので、平板二枚型で得た指針である「温度の異なる熱流体は熱電パネルを挟んで流すべし」に従い、8通りについて計算した。当初もくろんだ、「流体を等分割して流路に流す」やり方ではその発電出力は平板二枚型のそれに及ばなかった。しかし、「流体を適切な比に分割して流路に流す」やり方を検討したところ、平板二枚型の出力と全く同一の出力が得られることが解った。またその際に必要な熱電パネルの

量も同一であった。これは熱電発電装置の設置面積を 1/3 にすることが可能であることに対応する。

以上のように、流路を工夫することで、平板一枚型、二枚型、三枚型のいずれでも同等の最大出力の発電システムが設計可能であることを証明した。以上の解析では、理想的な断熱材を仮定しているが、そのような断熱材が入手できないとき、多層化は有効な省エネルギーシステムとなりうる。また本研究結果は、発電量を最大値に保ちつつ設置面積を最小にするための熱電発電パネルの面積を示している。流体の流す方向によらず、熱電パネルの総延長でなく、総面積が重要であることを明瞭に示した。

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

A 名大グループ(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 9 件)

1. Kenji Sugiura, Hiromichi Ohta, Shin-ichi Nakagawa, Rong Huang, Yuichi Ikuhara, Kenji Nomura, Hideo Hosono, and Kunihito Koumoto “Anisotropic carrier transport properties in layered cobaltate epitaxial films grown by reactive solid-phase epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 152105 (2009). (DOI: 10.1063/1.3119631)
2. Yifeng Wang, Kyu Hyoung Lee, Hiromichi Ohta and Kunihito Koumoto “Thermoelectric properties of electron doped $\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_n$ ($n = 1, 2$) ceramics” , *J. Appl. Phys.*, **105**, 103701 (2009). (DOI: 10.1063/1.3117943)
3. W. Wunderlich, H. Ohta, and K. Koumoto “Enhanced effective mass in doped SrTiO_3 and related perovskites” , *Physica B Cond. Mat.*, **404**, 2202 (2009). (DOI: 10.1016/j.physb.2009.04.012)
4. A. Yoshikawa, K. Uchida, K. Koumoto, T. Kato, Y. Ikuhara and H. Ohta, “ Electric-Field Modulation of Thermopower for the KTaO_3 Field-Effect Transistors” , *Appl. Phys. Express*, **2**, 121103 (2009). (DOI: 10.1143/APEX.2.121103)
5. Y. F. Wang, K. Fujinami, R. Z. Zhang, C. L. Wan, N. Wang, Y. S. Ba and K. Koumoto, “Interfacial Thermal Resistance and Thermal Conductivity in Nanograined SrTiO_3 ”, *Appl. Phys. Express*, **3**, 031101 (2010). (DOI: 10.1143/APEX.3.031101)
6. W. Norimatsu and M. Kusunoki, “Transitional structures of the interface between

graphene and 6H-SiC(0001)", *Chem. Phys. Lett.* **468**, 52 (2009). (DOI:10.1016/j.cplett.2008.11095).

7. R. Sasai, T. Morishita, W. Norimatsu, M. Yamamoto, A. Ichikawa and M. Kusunoki, "Novel Upgrade Recycling of Spent SiC Abrasive Powder to CNT Particles," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **117/7**, 815 (2009).

8. W. Norimatsu and M. Kusunoki, "Formation process of graphene on SiC (0 0 0 1)", *Physica E*, **42**, 691 (2010). (DOI:10.1016/j.physe.2009.11.151)

9. T. Maruyama, W. Norimatsu and M. Kusunoki, "Fabrication of a multi-layered carbon nanotube/SiC stack structure", *Physica E*, **42**, 767 (2010). (DOI:10.1016/j.physe.2009.12.003).

B 産総研グループ(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 5 件)

1. A. Kosuga, Yuri Isse, Y. Wang, K. Koumoto, and R. Funahashi, "High-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.9-x}\text{Sr}_x\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_{3-6}$ ($0 < x < 0.2$)", *J. Appl. Phys.*, **105**, 093717-1-09717-6 (2009). (DOI: 10.1063/1.3125450)

2. A. Kosuga, K. Kurosaki, K. Yubuta, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, and R. Funahashi, "Solid-State Self-Assembly of Nanostructured Oxide as a Candidate High-Performance Thermoelectric Material", *J. Electron. Mater.* **38**, 1303-1308 (2009). (DOI: 10.1007/s11664-009-0716-4)

3. S. Horii, M. Sakurai, T. Uchikoshi, R. Funahashi, "Fabrication of Multi-Layered Thermoelectric Thick Films and Their Thermoelectric Performance", Funahashi, R. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, JI. Shimoyama, K. Kishi, *Proc. 3rd Int. Conf. Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications*, **412**, 1-296, (2009).

4. R. Funahashi, S. Urata, and A. Kosuga, "Fabrication of High-Performance Thermoelectric Modules Consisting of Oxide Materials", *Ceram. Eng. Sci.*, **29**, 51-62 (2009).

5. S. Lemonnier, E. Guilmeau, C. Goupil, R. Funahashi, J. G. Noudem, "Thermoelectric properties of layered $\text{Ca}_{3.95}\text{RE}_{0.05}\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ compounds (RE = Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy)",

CERAMICS INTERNATIONAL, **36**, 887-891 (2010).(DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.11.004)

C 山口東京理大グループ(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 1 件)

1. K. Koga, K. Suzuki, M. Fukamoto, H. Anno, T. Tanaka and S. Yamamoto, "Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Si-Based Clathrate Compounds", *J. Electron. Mater.*, **38**(7), 1427-1432 (2009). (DOI: 10.1007/s11664-009-0730-6)

D 北大グループ(発行済:国内(和文) 0 件、国際(欧文) 1 件)

1. R.O.Suzuki and H.Kozasa, "Thermoelectric Properties of $Zr_3Mn_4Si_6$ and $TiMnSi_2$ ", *Journal of Electronic Materials*, 2010, 387-392. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-009-1019-5>

(4-2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)