

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するようになり、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意識するようになった。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 SrTiO<sub>3</sub>(STO と略称)セラミックスの創製、(2)TiS<sub>2</sub>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 STO ナノキューブの合成法を確立し、ナノキューブ表面への Nb 化合物の吸着プロセスを開発するとともに、SPS 法により低温緻密化したナノセラミックスの熱電特性を検討し、粒界での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た。さらに、低熱伝導物質であるチタン酸カリウムの導入で粒界制御することにより、Nbドープ STO セラミックスの高 ZT 化を実現した。(2)では TiS<sub>2</sub> 系ミスフィット層状構造化合物の構造-物性相関研究をさらに進め、層状面欠陥の形成がキャリア移動度は変えずに格子熱伝導率に大きく影響することを発見し、性能向上に対する欠陥制御の重要性を示した。(3)では色素増感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デバイスの発電特性の評価を行い、最高値で 14%を超えるエネルギー変換効率が得られることを実証した。

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の構築を試みた。赤道付近に分布するサンベルト地帯での大規模な太陽熱発電に注目が集まっている。このシステムは集熱により過熱蒸気を生成し、タービンにより発電するが、その過程で広い温度域に渡る廃熱が生じる。そこへメンテナンスが殆ど必要ない熱電発電システムが使用されれば、総合効率も向上できる。そのためには幅広い温度域で熱電発電が可能なシステムを構築しておく必要がある。そこで今年度は 1000℃までの廃熱回収が可能な酸化物モジュールと常温～200℃で使用可能なビスマス・テルルモジュールを用いたカスケードシステ

ムの開発と評価を行った。カスケードモジュールは実験室レベルで受熱面積当たり約  $8\text{kW/m}^2$  の出力密度を達成した。また、集熱部、カスケードモジュール、冷却部から構成されるユニットではガスバーナーを用いた実証試験では  $4\text{kW/m}^2$  の出力密度を達成した。また、酸化物とビスマス・テルルの間の温度域 ( $200\sim 500^\circ\text{C}$ ) で耐酸化性に優れた材料の開発とそれを用いたモジュール試作を行った。

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、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度が低減する主因を明らかにするために、フォノン散乱機構に関連する諸特性の測定を行い、その解析・考察を行った結果、ホストの 12 面体格子 (小さい籠) 中に収まった Eu ゲストのラットリング効果によるフォノン散乱増強の可能性が示唆された。また、実測した物性値に基づくモデル計算から、Eu ゲスト置換 Si 系クラスレートで熱電性能指数  $ZT=1$  が期待できることがわかった。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、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を行い、焼結条件についての知見を得た。微細組織を有するクラスレート焼結体において熱拡散率と電気伝導度が低下するが、マイクロ粒子焼結体と比べて低温側でゼーベック係数が増加することを確認した。

北海道大学グループは、熱流体を熱電発電パネルに垂直吹きつける場合に、過去最大出力の並流による発電量と数学的に同等の発電が可能であった。また有限要素法に基づく数値解析により、圧力損失の見積もりや、渦流発生による熱伝達改善を見出した。流体现象と伝熱現象に加え熱電現象を追加し同時に解析できるようソフトを改良した。

太陽熱集光を考えた熱電発電システムのため、セラミックス系の高温用熱電材料の適用を考慮し、高温になる集光を検討した。熱流一定の条件の下では、焦点位置から外れた位置に熱電素子をおく方が、熱輻射が低減でき熱が有効に電力に変換された。

## §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

### (2)「産業技術総合研究所」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

(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

(4)「北海道大学」グループ

① 研究分担グループ長:鈴木 亮輔(北海道大学大学院工学研究院、教授)

② 研究項目

- ・垂直流入熱流体による最適発電条件
- ・2次元熱流体の伝熱挙動と熱電発電量の計算
- ・太陽光レンズによる輻射を考慮した熱電発電量の計算

### §3. 研究実施内容

#### 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

水熱反応法を用いて平均 10nm~100nm の Laドープ STO ナノキューブ粒子を合成することに成功した。合成粒子及び企業から供与されたナノキューブ粒子を用いて、粒子表面に Nb 化合物を単層吸着させるプロセスを検討した。さらに、SPS 法により低温緻密化したナノセラミックスの熱電特性を検討し、粒界での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た。

一方、Nb-STO マトリックスに低熱伝導性の KTO (チタン酸カリウム) ナノファイバを分散させて高 ZT 化を試みた。その結果、KTO 粒子は STO と一部反応して 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、これまでの Nb-STO セラミックスの最高性能を上回ることに成功した。

##### 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。その結果、PbS, SnS, BiS をインターカレーションした場合に、この順番に層状面欠陥形成による構造秩序性が低下してゆき、それとともに格子熱伝導率が単調に低下することを見出した。それに反してキャリア移動度はキャリア有効質量の違いが反映された変化しか見せず、面欠陥形成には影響されないことを実験的に明らかにした。この発見は、今後性能向上を行う上で重要な戦略を与えてくれるものである。

##### 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

自家製の 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。電流-電圧特性の詳細な測定から得られたエネルギー変換効率は、用いた太陽電池と熱電モジュールの性能に依存するが、7%~14%超に及んだ。14%を超える変換効率はビスマステルル系人工超格子熱電素子を用いた場合に得られた。色素増感太陽電池の透明性を利用して太陽熱を熱電素子で電気に変換することにより、トータルで Si 太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率が得られることを世界で初めて実証した。

#### B 産総研グループ

##### 1. 大規模太陽熱発電用カスケードシステムの検討

1000°C までの廃熱回収が可能な酸化物モジュールと常温~200°C で使用可能なビスマス・テルルモジュールを用いたカスケードシステムの開発と評価を行った。予備実験として 3cm 角の酸化物及びビスマス・テルルモジュールを重ねたカスケードモジュールの発電出力を測定した。過熱にはプレート型電気ヒーター、冷却には 20°C の循環水を用いた。測定は空気中で行った。その結果、ビスマス・テルルモジュールの高温部が 200°C を超えると出力の低下が見られた。測定後、アルミナ基板がビスマス・テルルから容易に剥離した。評価後、ビスマス・テルル素子を走査型電子

顕微鏡を用い特性 X 線による組成分析を行ったところ、本来含まれていない Sn が検出された。このことは電極形成に用いているはんだ成分である Sn が熱電素子へ拡散し、出力が劣化したことを示している。酸化物の高温側温度が 900°C の時、受熱面積当たりの出力密度は約 8kW/m<sup>2</sup> となった。カスケードモジュールを用いた熱電発電ユニットのプロトタイプを製造した。モジュールサイズは酸化物、ビスマス・テルル共に 6.4cm 角である。4 セットのカスケードモジュールと集熱フィン、水冷槽から構成されるユニットの、ガスバーナーを用いた時の出力は 49W で、2.6kW/m<sup>2</sup> の出力密度を達成した。また、複数のユニットを連結し、350W を超える発電実証に成功した。

## 2. 中温域モジュールの開発

上記したカスケードモジュールの発電効率は 200~500°C では高くない。そのため、この温度域で良い熱電性能を高めるためには、中温域で酸化することなく、高い  $ZT$  を示す熱電材料が必要である。産総研グループは n 型の熱電性能を示す  $Mn_3Si_4Al_3$  を開発した。この材料は 600°C 程度まで熱電性能が劣化しない。そこで、産総研グループは同じく、600°C まで空気中でも劣化がない p 型の  $MnSi_{1.7}$  と  $Mn_3Si_4Al_3$  を用いたモジュールの作成技術の開発を開始した。どちらの材料もアーク熔解を複数回繰り返すことで均質な原料を製造し、通電焼結 (SPS) により素子を作製した。モジュールを作製するに当たり最も重要なことは電極での低接触電気抵抗および強接合を実現することである。これまでにシートとシリサイド素子間に貴金属ペーストを塗布し、SPS 焼成することで低い接触電気抵抗 (素子抵抗の 7%程度) を実現した。

## 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

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度が低減する主因を明らかにするために、組成分析・組織構造観察、詳細な結晶構造解析、熱伝導度・音速測定等を行ってフォノン散乱機構についての解析・考察を行った結果、ホストの 12 面体格子 (小さい籠) 中に収まった Eu ゲストのラットリング効果によるフォノン散乱増強の可能性が示唆された。なお、合成プロセス条件を変化させて Eu ゲスト置換を行ったところ、格子熱伝導度低下の効果はプロセス条件に依存することが判明した。また、モデル計算から Eu ゲスト置換 Si 系クラスレートでキャリア濃度を最適化すれば熱電性能指数  $ZT=1$  が期待できることがわかった。今後、キャリア濃度最適化のためのホスト元素置換についても検討する。

### 2. クラスレート・ナノコンポジットの創製

ナノ組織制御した高密度焼結体の作製プロセスを見出すために、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を行い焼結条件について知見を得た。しかし、十分に高密度のバルクを得るには粒子表面修飾や表面酸化防止などのプロセス条件を検討する課題が依然として残された。高い空孔密度と微細化による界面散乱の増加によると推察される熱拡散率の低下と電気伝導度の低下を伴うが、マイクロ粒子焼結体と比べて低温側でゼーベック係数が増加することを確認した。ゼーベック係数増加の原因としてキャリア密度の変化がないと仮定した場合、粒界表面ポテンシャル障壁によるエネルギーフィルタリング効果の可能性が

示唆される。

## 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。

### 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。より定量的にこれらを解決するため、2次元の解析に取り組んだ。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。

### 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。従来の北海道大学グループの解析では考えていなかっ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。

## §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

A-1. Y. F. Wang, K. H. Lee, H. Hyuga, H. Kita, H. Ohta and K. Koumoto, “Enhancement of thermoelectric performance in rare earth-doped  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  by symmetry restoration of  $\text{TiO}_6$  octahedra”, *J. Electroceram.*, **24**, 76-82 (2010).

[DOI:10.1007/s10832-008-9455-9]

A-2. N. Wang, L. Han, H. C. He, Y. S. Ba and K. Koumoto, “Effects of mesoporous silica addition on thermoelectric properties of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$ ”, *J. Alloys Compd.*, **497**, 308-311 (2010). [DOI:10.1016/j.jallcom.2010.03.049]

- A-3. C. L. Wan, Y. F. Wang, N. Wang and K. Koumoto, “Low-Thermal-Conductivity  $(MS)_{1+x}(TiS_2)_2$  ( $M = Pb, Bi, Sn$ ) Misfit Layer Compounds for Bulk Thermoelectric Materials”, *Materials*, **3**, 2606-2617 (2010). [DOI:10.3390/ma3042606]
- A-4. K. Uchida, A. Yoshikawa, K. Koumoto, T. Kato, Y. Ikuhara and H. Ohta, “A single crystalline strontium titanate thin film transistor”, *J. Appl. Phys.*, **107**, 096103 (2010). [DOI:10.1063/1.3407568]
- A-5. R. Z. Zhang, C. L. Wang, J. C. Li and K. Koumoto, “Simulation of thermoelectric performance of bulk  $SrTiO_3$  with two-dimensional electron gas grain boundaries”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**, 1677-1681 (2010). [DOI:10.1111/j.1551-2916.2010.03619.x]
- A-6. N. Wang, H. W. Li, Y. S. Ba, Y. F. Wang, C. L. Wan, K. Fujinami and K. Koumoto, “Effects of YSZ Additions on Thermoelectric Properties of Nb-Doped Strontium Titanate”, *J. Electron. Mater.*, **39**(9), 1777-1781 (2010). [DOI:10.1007/s11664-010-1144-1]
- A-7. Chunlei Wan, Yifeng Wang, Ning Wang, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki and Kunihito Koumoto, “Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044306 (2010). [DOI:10.1088/1468-6996/11/4/044306]
- A-8. K. Fujinami, K. Katagiri, J. Kamiya, T. Hamanaka and K. Koumoto, “Sub-10 nm strontium titanate nanocubes highly dispersed in non-polar organic solvents”, *Nanoscale*, **2**, 2080-2083 (2010). [DOI: 10.1039/c0nr00543f]
- A-9. Y. Nagao, A. Yoshikawa, K. Koumoto, T. Kato, Y. Ikuhara and H. Ohta, “Experimental characterization of the electronic structure of anatase  $TiO_2$ : Thermopower modulation”, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 172112 (2010). [DOI:10.1063/1.3507898]
- A-10. Ning WANG, Hongcai He, Yaoshuai BA, Chunlei WAN, and Kunihito KOUMOTO, “Thermoelectric Properties of Nb-doped  $SrTiO_3$  Ceramics Enhanced by Potassium Titanate Nanowires Addition”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 1088-1101 (2010). [DOI:10.2109/jcersj2.118.1098]

A-11. C. L. Wan, Y. F. Wang, N. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki, and Kunihiro Koumoto, “Intercalation: building natural superlattice for better thermoelectric performance in layered chalcogenides”, *J. Electron. Mater.*, in press.

A-12. 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*, in press.

## B 産総研グループ

B-1. A. Kosuga, Y. Wang, K. Yubuta, K. Koumoto, R. Funahashi, “Thermoelectric Properties of Polycrystalline Ca<sub>0.9</sub>Yb<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> Prepared from Nanopowder Obtained by Gas-Phase Reaction and Its Application to Thermoelectric Power Devices”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, 071101-1-071101-8 (2010). [DOI: 10.1143/JJAP.49.071101]

## 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: Ba<sub>6</sub>Eu<sub>2</sub>Ga<sub>16</sub>Si<sub>30</sub> nominal composition”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, (Accepted for publication, January 18, 2011).

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*, (Revised).

## D 北海道大学グループ

D-1. R.O.Suzuki, “Multi-Layered Thermoelectric Power Generator”, Proceedings of CIMTEC 2010 - 5th Forum on New Materials, PART C, ed. by Pietro VINCENZINI, Kunihiro KOUMOTO, Nicola ROMEO and Mark MEHOS, *Advances in Science and Technology*, Vol. **74** (2010) pp 1-8. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.74.1

D-2. Min Chen, Y. Sasaki, and R.O. Suzuki, “Computational Modeling of Thermoelectric Generators in Marine Power Plants”, *Materials Transactions* (submitted)

D-3. 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* (revised).

D-4. Y. Sasaki, Min Chen, and R.O. Suzuki, “Power generation using the fluid blowing perpendicularly to the TE panel”, *Journal of Electronic Materials* (revised)

(4-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 3 件)