

「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

H24 年度 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 (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
 - ・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)
者)

②研究項目

- ・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)

本年度も、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。チーム全体として、材料研究では元素戦略的な観点と大気中で安定使用が可能な材料という観点から新しい材料の研究開発に取り組んだ。特に、中温域・大気中で安定に熱電発電できる材料として、産総研グループが発見した $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2$ をチーム内共同研究により研究開発した。さらに、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て熱電変換システムの研究開発を積極的に行った。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 超格子 SrTiO_3 (STO と略称)セラミックスの創製、(2) TiS_2 系ミスフィット層状化合物の性能向上と無機/有機ハイブリッド超格子の開発、(3)太陽電池/熱電ハイブリッド発電デバイスの性能向上を目指して研究推進した。(1)では、まず STO ナノキューブの水熱合成と成長メカニズムを明らかにし、La-STO ナノキューブの合成法の確立を行った。La-STO ナノキューブを溶液中に分散させたのち、シリコン基板上に自己組織的に集合させて粒子膜を形成し、水素気流中で短時間還元焼成して厚膜を得た。この粒子膜は室温で約 2.5 W/mK ときわめて低い熱伝導率を示し、さらに粒界エネルギーフィルタリング効果による熱起電力の増大により、同組成の単結晶の値を上回る $ZT=0.11@300\text{K}$ を達成した。この粒子膜の粒界にNbを選択的にドーピングして 2 次元電子ガスを生成すれば、さらに高性能化できると期待される。(2)では、TiサイトへのCrのドーピングが ZT の向上に有効なことを突き止めた。これは、Crドーピングがフェルミ準位近傍に共鳴準位を形成してDOSを上げることに起因するという、重要な物理現象に基づくことが判明した。さらに、 TiS_2 が層間で剥離してモノレイヤーになると、電子及びフォノンの量子閉じ込め効果により熱起電力の増大と熱伝導率の低減が起こることをバンド構造計算により明らかにした。そして、 TiS_2 モノレイヤーを”Ti Sulphene“と命名して、機能ナノブロックとして熱電変換材料の構築に適用できることを提案し、有機分子と交互積層した無機/有機ハイブリッド超格子の合成にチャレンジを始めた。(3)では、太陽電池/熱電ハイブリッドデバイスのエネルギー変換効率を上げるため、気化冷却方式による大温度差の安定的発生を試みるとともに、レンズによる集光方式と組み合わせた複合システムの開発を行った。

産総研グループは、中温域で耐酸化性に優れた n 型の $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2$ を開発している。この材料は 600°C 、空気中において使用可能であることが分かっているが、 ZT は 0.2 と十分ではない。H24 年度は Mn や Al サイトを別元素で置換した試料も含め、多数の試料の基本物性を測定、比較検討した。その結果、物質の基本組成が $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2$ であり、六方稠密構造の CrSi_2 構造を有していることが分かった。熱電性能は Mn を Cr で置換することで ZT を増加させることができ、 $\text{Mn}_{2.7}\text{Cr}_{0.3}\text{Si}_4\text{Al}_2$ では 300°C における ZT の値が 0.3 まで増加した。試料合成時、アーク熔解により、最も融点の低い Al が Mn や Si の溶解により放出された酸素で酸化することで、Al 組成の減少が起こり、同じ仕込み組成の試料でも、合成後の組成比は異なり、 ZT の値も再現性が乏しく、

系統的な研究が困難であった。そこで、原料として Mn-Al あるいは Si-Al 合金を用いたところ、Al の酸化が抑制され、高い再現性で熱電特性を得ることが可能になった。

$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2$ のゼーベック係数は $300\sim 500^\circ\text{C}$ で急激に減少する。この原因についてキャリア濃度の増加による真性領域への転移、p 型キャリアの顕在化、不純物の影響などが考えられる。H25 年度は合金原料を用い、より詳細に組成制御することで、置換元素の最適化やフォノン散乱を誘発する。さらに、ナノ構造導入技術の開発を平行して進め、 ZT の向上を試みる。また、中性子回折により結晶構造を精密に決定し、バンド計算により電子状態を明らかにすることで、さらに高い ZT を得るための指針を立てる。これらの結果を基に、最終的に 1.5 以上の ZT を有する物質の開発を目指す。

シリサイド材料を用いたモジュールの作製も、ペースト材への添加剤と焼成条件の最適化により、電極での接触抵抗を低減することができた。これまでに得られたモジュールの出力密度は 3.9kW/m^2 と見積もることができ、従来の 2.3kW/m^2 よりも高い値となった。さらに、 500°C 、8 時間後の発電出力の劣化が添加剤の無い場合が 13% 減であったのに対し、最適な添加剤を加えた場合は 3% 減となった。今後、添加剤の量、焼成条件のさらなる改良により、高温、空気中での耐久性を向上させる。H25 年度は、他グループが開発した熱電材料からなるモジュールも作製し、それらを用いたカスケードユニットを作製し、北大グループが計算した出力、変換効率の実証を目指す。

山口東理大グループは、元素戦略的な観点と大気中で安定使用が可能な材料という観点から、シリコン系 (Si) を主力とするクラスレート熱電半導体の熱電性能の向上と大気中での熱安定性について研究を進めた。これまでに $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ 系および $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ 系を軸に、ゲスト置換に加えてホスト置換制御を行い、ゼーベック係数の増加効果および格子熱伝導度の低減効果、ならびにキャリア濃度制御について有益な知見を得た。特に元素戦略的観点から有望な $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ 系では世界最高値の $ZT=0.4$ (900 K) を記録し、大気中で 900 K まで材料が安定であることがわかった。熱電性能に加えて、熱膨張係数・弾性定数等の熱機械的特性は熱電素子への応用において重要となるが、 $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ 系材料のそれらの熱機械的特性をはじめ明らかにした。さらに、Si 系クラスレートの熱電素子化に着手し、クラスレート・金属電極構造を形成する技術について検討を行い、技術課題を抽出した。

北大グループは、(1) 垂直流入熱流体による最適発電条件、(2) 螺旋型発電モジュールの数値解析、(3) 多層型モジュールの伝熱挙動と熱電発電量の関係の計算、(4) 太陽光レンズによる熱電発電に関する研究を行った。(1) では、熱電パネルに垂直に熱流体を吹きつけ、吹き抜く場合を詳細に検討した。一次元熱収支式による解析解で、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証明した。また流体を垂直に投入するときはモジュール中央から導入するのが最適である。有限要素法に基づく数値解析により、圧力損失や、渦流発生による熱伝達改善を検討した。(2) では、螺旋状に熱流体を向流条件で流し、圧力損失のない発電方法を数値計算で検討している。数値計算に当たっては円筒座標系に変更する機能を新しく数値計算に付加し、基礎的な変数の効果を調査した。流体の混合効果よりもモジュール配置の

システム設計指針が重要であった。配置の方法と数値解の信頼性向上を試験した。(3)では、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、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設計指針を2通りに確立した。さらに数値解で2段のカスケードまでシミュレーションしてその妥当性を確認した。また個々の素子の形状因子も検討したが、材料物性の温度依存性を考慮してもその改善効果は小さいことがわかった。(4)では、太陽熱を利用した熱電発電システムが必要とする安価な水レンズを用いた集光を考えた。垂直入射の路を数値計算と実験で検討し、最適レンズの形状を示した。水量にかかわらず透明シートを水面で約35度上向きに引っ張る条件が最適である。熱電モジュールを集光した光にさらして発電する場合には、熱輻射が無視できない温度に到達するので、真空室に熱電モジュールを隔離するのが望ましい。さらに水レンズを用いた発電システムを自作し、その特性把握に努めたところ、集光比38.8が実現した。発電実験では集光比14.9で市販のBiTe系素子を用いて30mWの発電に成功した。

§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. K. H. Lee, H. S. Kim, S. I. Kim, E. S. Lee, S. M. Lee, J. S. Rhyee, J. Y. Jung, I. H. Kim, Y. F. Wang, and K. Koumoto, “Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit for $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ by Metal Nanoparticle Decoration”, *J. Electron. Mater.*, **41**(6), 1165-1169 (2012). [DOI: 10.1007/s11664-012-1913-0]

A-2. R. Z. Zhang, C. L. Wan and K. Koumoto, “Titanium sulphene: two-dimensional confinement of electrons and phonons giving rise to improved thermoelectric performance”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (45), 15641-15644 (2012). [DOI:10.1039/C2CP42949G]

A-3. J. H. Zhou, F. Dang, C. L. Wan, T. Tamura, L. Miao and K. Koumoto, “Silicide/silicon thermoelectric nanocomposite templated from filled mesoporous-silica”, *J. Thermoelec. Soc. Jpn*, **9** (2), 15-18 (2012).

A-4. N. -H. Park, Y. F. Wang, W. S. Seo, F. Dang, K. Koumoto, “Solution synthesis and growth mechanism of SrTiO_3 mesocrystals”, *CrystEngComm*, **15**, 679-685 (2013). [DOI: 10.1039/c2ce26409a]

A-5. Y. S. Ba, C. L. Wan, Y. F. Wang, W. Norimatsu, M. Kusunoki, and K. Koumoto, “Glass-like thermal conductivity of $\text{Nd}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ bulk ceramics with nanochessboard superlattice structure”, *Mater. Lett.*, **97**, 191-194 (2013). [DOI: 10.1016/j.matlet.2013.01.107]

A-6. N.-H. Park, F. Dang, C. L. Wan, W. S. Seo, and K. Koumoto, “Self-Originating Two-Step Synthesis of Core-Shell Structured La-doped SrTiO_3 Nanocubes”, *J. As. Ceram. Soc.*, in press.

A-7. R. Z. Zhang and K. Koumoto, “Grain Size Dependent Thermoelectric Properties of SrTiO_3 3D Superlattice Ceramics”, *J. Electron. Mater.*, in press.

A-8. Y. E. Putri, C. L. Wan, R. Z. Zhang, T. Mori, and K. Koumoto, “Thermoelectric Performance Enhancement of $(\text{BiS})_{1.2}(\text{TiS}_2)_2$ Misfit Layer Sulfide by Chromium

Doping”, *J. Adv. Ceram.*, in press.

B 産総研グループ

B-1. R. Funahashi, Y. Matsumura, H. Tanaka, T. Takeuchi, W. Norimatsu, E. Combe, R. O. Suzuki, Y. Wang, C. Wan, S. Katsuyama, M. Kusunoki, and K. Koumoto, “Thermoelectric Properties of n-type $\text{Mn}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Si}_4\text{Al}_2$ in Air”, *J. Appl. Phys.*, **112**, 073713 (2012). [DOI: 10.1063/1.4755793]

B-2. S. Baba, L. Huang, H. Sato, R. Funahashi, J. Akedo, “Room-temperature fast deposition and characterization of nanocrystalline $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ thick films by aerosol deposition”, *Conference Series (Proc. ECO-MATES 2011)*, **379**, 012011 (2012). [DOI: 10.1088/1742-6596/379/1/012011]

B-3. S. Baba, H. Sato, L. Huang, A. Uryu, R. Funahashi, J. Akedo, “AD Process for Thermoelectric Material”, *The proceedings of TICS 2012*, pp. 59~60 (2012).

B-4. R. Funahashi, Y. Matsumura, T. Takeuchi, H. Tanaka, W. Norimatsu, E. Combe, R. O. Suzuki, C. Wan, Y. Wang, M. Kusunoki, and K. Koumoto, “New n-type Silicide Thermoelectric Material with High Oxidation Resistance”, *2012 MRS Fall Meeting proceedings*, in press

C 山口東京理大グループ

C-1. H. Anno, K. Okita, K. Koga, S. Harima, T. Nakabayashi, M. Hokazono and K. Akai, “Effect of Europium Substitution on Thermoelectric Properties of Noble-Metal Silicon Clathrates with $\text{Ba}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Cu}_y\text{Si}_{46-y}$ Nominal Compositions”, *Materials Transactions*, Vol. 53, No. 7, 1220-1225 (2012). (Published June 20, 2012) DOI: 10.2320/matertrans.E-M2012816.

C-2. Hiroaki Anno, Hiroki Yamada, Takahiro Nakabayashi, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, “Gallium composition dependence of crystallographic and thermoelectric properties in polycrystalline type-I $\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ (nominal $x=14-18$) clathrates prepared by combining arc melting and spark plasma sintering methods”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.193, 94-104 (2012). (Published September 2012; online 9 April 2012) DOI: 10.1016/j.jssc.2012.03.069.

C-3. Hiroaki Anno, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, Yuko Nagami, “Crystallographic, Thermoelectric, and Mechanical Properties of Polycrystalline Type-I $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ -Based Clathrates”, *J. Materials Science*, Vol. 48, No. 7, 2846-2854 (2013). (Published online: 9 November 2012) DOI: 10.1007/s10853-012-6977-y.

C-4. Hiroaki Anno, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, and Yuko Nagami, “Crystallographic, Thermoelectric, and Mechanical Properties of Polycrystalline $\text{Ba}_8\text{Al}_x\text{Si}_{46-x}$ Clathrates”, *Journal of Electronic Materials*, (Accepted for Publication, 27 December 2012, Published online 20 February 2013) DOI: 10.1007/s11664-012-2418-6. .

D 北大グループ

D-1. **Ryosuke O. Suzuki**, Yuto Sasaki, Takeyuki Fujisaka and Min Chen, “Power generation using the fluids blown perpendicular to the TE panel” , Proc. IECON 2012 - 38th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society. 25-28 Oct., 2012, Ecole de Technologie Superieure de Montreal, Universite du Quebec, Montreal, Canada, The Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Piscataway, NJ USA, (2012) 5877-82. doi:/10.1109/IECON.2012.6389123

D-2. **Takeyuki Fujisaka** and Ryosuke O. Suzuki, “Dimensional Optimization of Thermoelectric Modules for Solar Power Generation” , Proc. IECON 2012 - 38th Annual Conference on IEEE Industrial Electronics Society. 25-28 Oct., 2012, Ecole de Technologie Superieure de Montreal, Universite du Quebec, Montreal, Canada, The Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Piscataway, NJ USA, (2012) 5872-76. doi:/10.1109/IECON.2012.6389124

D-3. **Ryosuke O. Suzuki**, Yuto Sasaki, Takeyuki Fujisaka and Min Chen, “Effects of Fluid Directions on Heat Exchange in Thermoelectric Generators” , *J. Electron. Mater.*, 41 (6) (2012) 1766-1770. [dx.doi.org/10.1007/s11664-012-2074-x](https://doi.org/10.1007/s11664-012-2074-x)

D-4. **Ryosuke O. Suzuki** and Takeyuki Fujisaka, “Optimization of Design in Cascade-Type Thermoelectric Module” , Proc. Powder Metallurgy World Congress and Exhibition (PM2012 YOKOHAMA). Sept.23-27, 2012, Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy (JSPM), (2012) 16E-S1-17 in CD-ROM.

D-5 **Xiang-ning Meng**, Wei-ling Wang, Miao-yong Zhu, Ryosuke O. Suzuki, “Deformation simulation of copper plates of slab continuous casting mold” Proc. 4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing, Edited by Tao Jiang, Jiann-Yang Hwang, Phillip J. Mackey, Onuralp Yucel, and Guifen Zhou, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Wiley, ISBN: 978-1-1186-0569-1 (2013) 411-416.

D-6 **Ryosuke O. Suzuki**, Atsushi Nakagawa, Hongtao Sui, and Takeyuki Fujisaka, “Thermoelectric Generation Using Water Lenses”, J. Electron. Mater., (2013) in press. [dx.doi.org/10.1007/s11664-013-2483-5](https://doi.org/10.1007/s11664-013-2483-5)

D-7 **Takeyuki Fujisaka** Hongtao Sui, and Ryosuke O. Suzuki, “Design and Numerical Evaluation of Cascade-Type Thermoelectric Modules”, J. Electron. Mater., (2013) in press. [dx.doi.org/10.1007/s11664-012-2400-3](https://doi.org/10.1007/s11664-012-2400-3)

(3-2) 知財出願

① 平成 24 年度特許出願件数(国内 1 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)