

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82718

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02137

研究課題名(和文)電子相転移に基づく熱キャパシタ材料の創製と高効率熱電発電システムの実現

研究課題名(英文) Investigation of thermal capacitors based on electronic phase transition materials and development of highly efficient thermoelectric power generation system

研究代表者

塩尻 大士 (Shiojiri, Daishi)

地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所・電子技術部・研究員(任期有)

研究者番号：30784235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：300 未満の膨大な未利用熱エネルギーの再資源化と利用技術の高度化が求められている。熱電発電モジュールの発電性能の向上と長寿命化の両立を狙い、熱源側の調温機構として固相相転移型の潜熱蓄熱材料を導入した。熱サイクル試験による開放端電圧評価の結果、金属絶縁体転移の相転移点近傍において熱電モジュールの高温側の温度安定化効果が得られた。また、材料の電子機能に起因する熱機能を詳細に調べるために、電場印加や電気的評価と熱機能との相関を調べるための熱物性評価・解析システムを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現に向けて、エネルギー構造改革が急務とされている。電気の最大の副産物でもある未利用熱エネルギーの資源化と制御技術の高度化が求められている。本助成研究では、熱電モジュールにおける熱源側の調温機構として一定温度での急速蓄放熱と高蓄熱密度とを両立した金属酸化物材料を熱電システムへ応用し、発電特性への寄与について熱サイクル試験から明らかにした。その結果、従来に比べて小型・高効率・長寿命な熱電発電技術を確立し、材料の電子・熱物性の同時評価システムと理論計算手法による解析環境も構築した。

研究成果の概要(英文)：This study presents findings on recycling large amounts of unused heat below 300 °C and enhancing heat utilization technology. A solid phase transition latent heat storage material was introduced to regulate temperatures on the heat source side for enhancing the power generation performance and prolonging the service life of a thermoelectric generation module. Through open circuit voltage evaluation via thermal cycling tests, a temperature stabilization effect was observed on the high-temperature side of the thermoelectric module, particularly near the phase transition point of the metal-insulator transition. To comprehensively investigate the thermal functionality stemming from the electronic characteristics of the material, a thermophysical property evaluation and analysis system was devised. This system facilitated the exploration of the relationship among electric field application, electrical assessment, and thermal functionality.

研究分野：熱電発電 / 蓄熱材料 / 金属酸化物 / 相転移 / 電子・熱物性

キーワード：熱電変換技術 蓄熱材料 電子・構造相転移 電子物性 熱物性

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の実現に向けて、エネルギー構造改革が求められている。第21回気候変動枠組条約締約国会議で採択されたパリ協定では、地球温暖化防止に向けて途上国をも含めた世界各国の連携体制が構築された。化石燃料に依存する本邦においても、エネルギー自給率の向上とCO₂排出量の削減は不可避の課題である。特に、電気の最大の副産物でもある未利用熱エネルギーの資源化と制御技術の高度化は必須である。また近年では、電子素子の高集積化に伴う発熱密度増加のため、電子機器の排熱処理が困難化しており、ユビキタスな熱エネルギーを伝え・遮り・蓄え・利用するための材料基盤技術の確立と基礎的な知見の集積が求められている。

熱エネルギーの資源化技術の一つとして熱電変換が広く知られている。材料に温度差が生じることで熱を直接電気へ変換することができ、機械的駆動部の無いメンテナンスフリーな長寿命・高信頼性な自律分散型電源として利用が検討されている。しかし、多くの熱電材料ではエネルギー変換効率の高い温度領域は限られている (Fig.1)。今後、熱エネルギーの更なる高効率変換のためには、熱電システム全体として総合的な熱マネジメントを実施することが鍵技術となる。

熱電技術は温度差発電である原理上、発電モジュールの厚さである僅か数ミリから数センチ程度の距離に大きな温度差を印加する必要があり、長期使用に伴う昇降温の繰り返しにより熱膨張による熱電材料の母材破壊や電極の剥離が生じやすく、信頼性と寿命に対するリスクファクターの一つとなっている。上記の問題に対して、熱電モジュールの高効率化と高耐久化の両立を狙い、熱源側に温度安定化のための潜熱や固液相転移時の潜熱を利用した蓄熱機構を搭載した報告は数多くなされてきた。しかし、顕熱蓄熱は材料比熱を利用しているため温度変化を伴い熱電変換の高効率温度領域 (数十℃範囲) での単位体積あたりの蓄熱量が小さく、また、一定温度で大きな蓄熱量が実現可能な固液相転移を利用した潜熱蓄熱材料には密封処理や熱を取り出すための熱橋構造が必要とされる (Fig.2)。

金属酸化物は超電導・発光・磁性などの複数分野で技術革新を成した材料機能の宝庫であり、その電子物性と熱物性との相関については報告の少ない未開拓領域である。物質機能は、電子とフォノンが媒介するエネルギー変換が本質であり、熱的な機能性とは比較的シームレスに接続可能であると考えられる。近年、二酸化バナジウム (VO₂) は極めて小さなローレンツ数を示す^[1] (自由電子想定値の11%) ことや、三酸化五チタン (Ti₃O₅) では圧力に誘起される蓄放熱^[2]など、特異な熱挙動が報告されてきた。これらの酸化物材料がもつ有用な熱機能を熱電発電技術へ応用した報告は稀有である。

2. 研究の目的

本助成研究では、熱電モジュールにおける高温 (熱源) 側の調温機構 (Fig.3) として一定温度での急速蓄放熱と高蓄熱密度とを両立した金属酸化物材料を熱電システムへ応用して、その寄与について熱サイクル試験から明らかにすることを目的としている。構造・電子相転移を

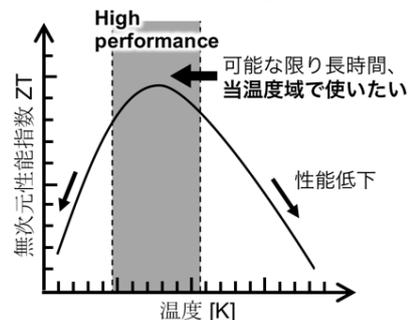


Fig.1 熱電材料の性能指数である ZT と温度との関係。高効率な熱電発電が可能な温度領域は極一部である。

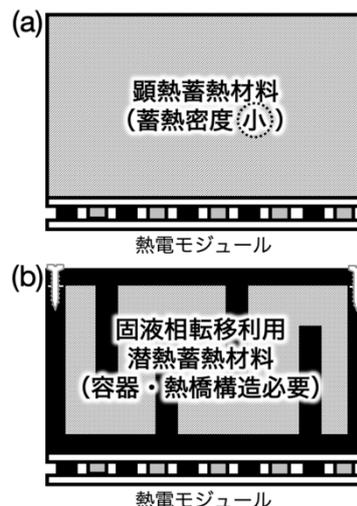


Fig.2 (a) 顕熱蓄熱材料と (b) 固液相転型の移潜熱蓄熱材料を搭載した熱電モジュールの概略図。モジュール熱源側の温度を安定化させるためには大質量かつ大体積の蓄熱構造が必要とされる。

利用した蓄熱材料は従来の顕熱・化学蓄熱材に無い次の特徴を併せ持つ。① 蓄熱温度がチューナブル、② 熱・化学的に安定、③ 固液相転移に対して体積変化が小さい、④ 半永久的に繰り返し利用が可能（環境低負荷）、⑤ 熱橋構造が不要、⑥ 全固体蓄熱材料でありカプセル化が必要ない、⑦ ナノサイズまで小型化可能である。また、電子物性と熱機能との相関について調べるため、材料への電気的操作（電場印加・電気的測定）と熱物性評価を同時に実施可能な評価・解析システムの構築も実施した。

3. 研究の方法

固相相転移を利用した蓄熱材料として、未利用熱のほとんどを占める 300°C未未満で金属絶縁体転移により比較的大きな相転移潜熱をもつ Ti_3O_5 （転移温度 177°Cで~240 J/cm³）に加えて、 VO_2 （転移温度 67°Cで~250 J/cm³）を採用した。幾つかの代表的な熱電材料における性能指数と Ti_3O_5 と VO_2 の転移温度との関係を Fig.4 に示す。

これらの難焼結性材料のバルク体の作製には、昇降温速度が急峻に制御可能な通電式のプラズマ放電焼結（PAS）法を用いた。作製した焼結体を機械加工後、熱電モジュールの高温側に搭載することにより熱サイクル時の開放端電圧と短絡電流を測定した（Fig.5）。熱サイクル試験は、熱電モジュールと加熱・冷却ステージ間の熱的な接触を安定化させるために加圧下で実施した。電子熱物性の同時評価システムの構築についてレーザーフラッシュ法による熱伝導率測定装置をベースとした測定系を構築し、ニアゼロギャップ熱電材料を対象に第一原理計算による電子・熱物性解析を実施した。

4. 研究成果

PAS 法により作製した Ti_3O_5 焼結体と VO_2 焼結体について X 線回折パターン・走査型電子顕微鏡二次電子像・アルキメデス法による密度測定から、 Ti_3O_5 では最大 90%程度の密度の、 VO_2 については最大 98%以上の密度の高純度焼結体が得られた。本焼結体を $\phi 10 \times 5 \text{ mm} \cdot \phi 10 \times 3 \text{ mm} \cdot \phi 10 \times 1 \text{ mm}$ の 3 種類のサイズの平板形状へ加工し熱電モジュールの熱源側に搭載した。熱サイクル試験には、 $12 \times 11 \times 2 \text{ mm}$ サイズの市販熱電モジュール（瞬間耐熱温度 200°C）を使用し、加圧条件は 50 N とした。しかし、 Ti_3O_5 焼結体は熱サイクル試験の加圧時に試料に亀裂が生じ、複数の焼結条件（昇降温速度・保持時間）を試みても高密度化・高靱化が困難であり、潜熱利用固相蓄熱材料の熱電モジュールへの寄与については VO_2 焼結体を用いて調べた。

Fig.6(a)に 3 mm・5 mm 厚サイズの VO_2 焼結体、或いは、同形状へ加工したダミー試料である Al_2O_3 焼結体を搭載した熱電モジュールの熱サイクル試験時の熱起電力に起因する開放端電圧 V_{OC} を示す。熱サイクル試験条件として、加熱ステージを 100°Cまで 3 min.程度で昇温を行い、27 min.間温度保持、その後、30 min.自然冷却を実施した。 Al_2O_3 に対して VO_2 を搭載した熱電モジュールの V_{OC} が大きな理由は、 Al_2O_3 は熱伝導率が大きく熱電モジュールへの通過

- ◆ 蓄熱密度 (大) (一桁以上)
→ コンパクトで軽量
- ◆ 一定温度での吸放熱
- ◆ 密封容器・熱橋構造が必要ない



Fig.3 本研究の開発ターゲット。固相相転移材料を利用した高効率でコンパクトな熱発電システム構築の可能性について調べるとともに、電子・熱物性相関材料評価・解析環境を構築する。

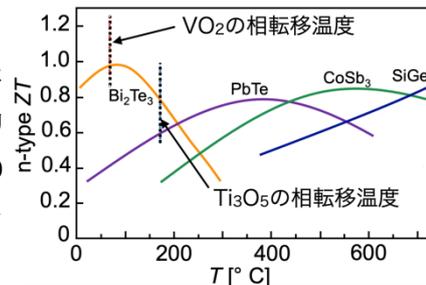


Fig.4 熱電性能と相転移温度との関係。

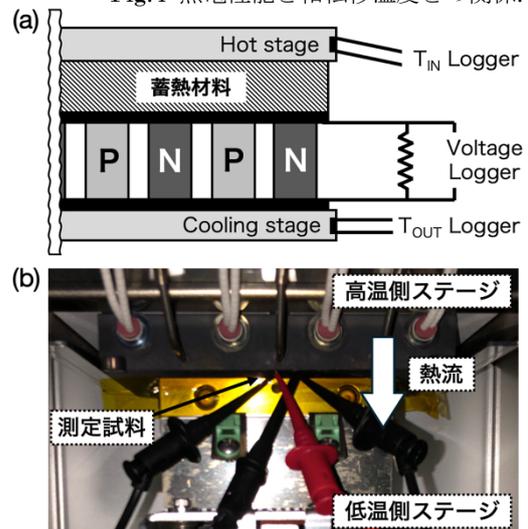


Fig.5 (a)蓄熱材料の発電効率への寄与の評価方法の概略図と(b)実際の計測環境の写真。熱電モジュールに温度差が生じたときの熱起電力による開放端電圧と短絡電流を計測した。

熱量も大きいため、熱電材料受熱側と放熱側の温度差が小さくなったためであると考えられる。

VO₂・Al₂O₃搭載熱電モジュール間で V_{OC}が大きく異なるため、比較のため Fig.6(a)の第二周期目を拡大し Fig.6(b)に示す。Al₂O₃については 3 mm 厚と 5 mm 厚の結果がほぼ同一であり 3 mm の結果は省略する。まず、Al₂O₃ 搭載モジュールの V_{OC} は高温側ステージ温度に対してリニアに変化しており調温効果は殆どみられなかった。一方、VO₂ 搭載熱電モジュールの昇温時の V_{OC} について、相転移温度の 67°C より低温領域では Al₂O₃ の挙動と同様であるが、転移点よりも高温領域ではステージ温調に対して V_{OC} の増加は緩やかになった。また、降温時も転移温度近傍でも V_{OC} の減少が緩やかとなった。上記の結果は、蓄熱材料による温度安定化効果を明瞭に示している。本機能は、蓄熱機構が熱源に対して発電機の手前に搭載されているため、熱電モジュール自体が大型化しても同様の温調効果が得られると期待される。特に、頻繁に急峻な昇降温が生じる熱源による過酷な使用環境において、熱電モジュールの設計と蓄熱材料の機能温度とのマッチングを図ることにより、僅か数ミリの厚さの蓄熱材料を採用することで熱電システム全体の高効率化と長寿命化がなされることを示唆している。以上より、酸化物の有する熱機能の熱電発電技術への応用の一端について検討を完了した。

本助成研究では電子・熱物性の同時評価システムを Fig.7 の通り構築した。レーザーフラッシュ法による熱伝導率測定装置をベースとして、耐熱性のセラミックスと金配線基板の採用により 200°C 程度の耐熱性を有し、10 mm 角の試料に最大 16 端子接続可能な試料ホルダーを作製し、固相相転移材料の電場印加下での熱物性変化を評価した。

構造・電子的な不安定性を利用した熱機能性材料や、300°C未滿の膨大な排熱を再資源化する熱電材料は原理上狭ギャップ材料であることが多い。そこで、数十 meV の極小のバンドギャップを持つ材料について、実験と計算の相補的手法により精密な電子の温度輸送特性 (Fig.8) を求めるとともに、フォノン分散解析環境を構築した。

References

- [1] S. Lee, K. Hippalgaonkar, F. Yang, J. Hong, C. Ko, J. Suh, K. Liu, K. Wang, J. J. Urban, X. Zhang, C. Dames, S. A. Hartnoll, O. Delaire, and J. Wu, *Science* **355**, 371 (2017).
- [2] H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, and S. Ohkoshi, *Nat. Commun.* **6**, 7073 (2015).

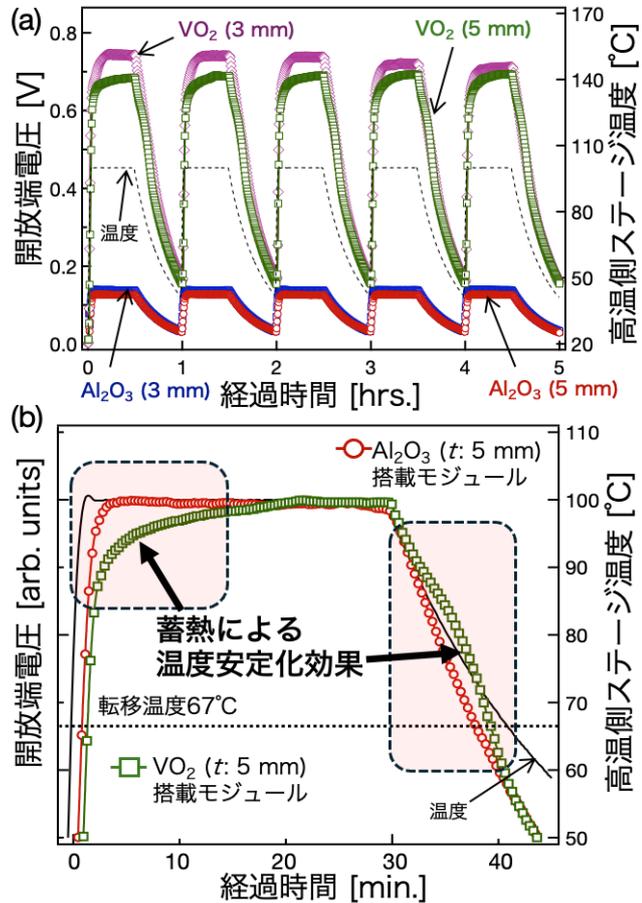


Fig.6 (a)VO₂・Al₂O₃ 平板搭載熱電モジュールの開放端電圧の熱サイクル試験結果と(b)温度サイクル一周期分の拡大図。

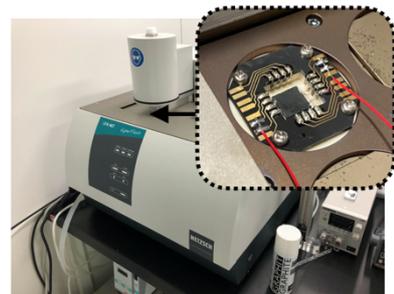


Fig.7 右上の配線基板と測定試料を IC ピンで接続し専用設計のホルダーに固定を行い、熱物性評価中に電場印加や電氣的計測が同時実施可能。

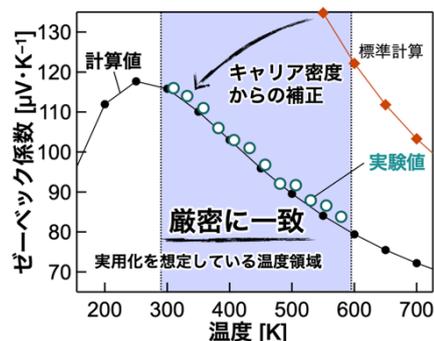


Fig.8 超狭ギャップ材料の熱電輸送シミュレーションと実験値との比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu	4. 巻 48
2. 論文標題 Tuning the electronic and thermal transport behaviors of metal-dispersed Ti2O3 composites derived by metal-insulator transition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 13748 ~ 13753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.01.255	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 634
2. 論文標題 First-principles study of the effects of native defects on the thermoelectric properties of narrow-gap semiconducting δ -SrSi ₂ using the hybrid functional method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physica B: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 413795
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physb.2022.413795	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaguchi Masato, Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 61
2. 論文標題 First-principles study of the structural and thermoelectric properties of Y-doped δ -SrSi ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 31002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac48d7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 30
2. 論文標題 Performance comparison of hybrid functionals for describing narrow-gap semiconductors: A study on low-temperature thermoelectric material δ -SrSi ₂	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Computational Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 e00620
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cocom.2021.e00620	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Yamaguchi Masato, Hirayama Naomi, Imai Yoji	4. 巻 130
2. 論文標題 Electronic structure tuning of α -SrSi ₂ by isotropic strain and isoelectronic impurity incorporation: A first-principles study for enhancement of low-temperature thermoelectric performance	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 215103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0063506	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Daishi Shiojiri, Tsutomu Iida, Tomoyuki Kadono, Masato Yamaguchi, Takuya Kodama, Seiya Yamaguchi, Shinta Takahashi, Yuki Kayama, Kota Hiratsuka, Motoharu Imai, Naomi Hirayama, and Yoji Imai	4. 巻 129
2. 論文標題 Re-evaluation of the electronic structure and thermoelectric properties of narrow-gap semiconducting α -SrSi ₂ : A complementary experimental and first-principles hybrid-functional approach	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 115101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0041670	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 塩尻大士
2. 発表標題 混成汎関数法による狭ギャップ半導体 珪化ストロンチウムの熱電輸送特性計算
3. 学会等名 第38回 シリサイド系半導体と関連物質研究会 (応用物理学会内) (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩尻大士
2. 発表標題 実験と計算との相補的手法による狭ギャップ半導体 α -SrSi ₂ の精密な熱電輸送特性計算と材料設計
3. 学会等名 第91回マテリアルズ・テラリング研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 塩尻大士, 飯田 努, 山口諒人, 平山尚美, 今井庸二
2. 発表標題 混成汎関数法による狭ギャップ半導体 -SrSi2熱電輸送特性の第一原理計算
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山口諒人, 塩尻大士, 飯田 努, 平山尚美, 今井庸二
2. 発表標題 等電子不純物をドーピングした -SrSi2の熱電輸送特性の第一原理計算
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Daishi Shiojiri, Yusaku Koga, Yuki Kayama, Narumi Sato, and Tsutomu Iida
2. 発表標題 Thermal Transport Behavior of the Metal - Insulator Transition in Metal-Dispersed Ti2O3
3. 学会等名 8th International Congress on Ceramics (ICC8) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	飯田 努	東京理科大学・先進工学部マテリアル創成工学科・教授	
	(Iida Tsutomu)		
	(20297625)	(32660)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------