

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19001

研究課題名（和文）土壌粘土鉱物を利用した熱電変換材料の創製

研究課題名（英文）Fabrication of Thermoelectric Conversion Materials Using Soil Clay Minerals

研究代表者

本田 充紀（Honda, Mitsunori）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 物質科学研究センター・マネージャー

研究者番号：10435597

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、希少かつ有毒な物質から得られる従来の熱電材料に代わる、豊富かつ無毒な環境調和型の熱電変換材料の創製として、風化黒雲母(WB)を利用することを検討したものである。我々は、WBを粉碎、分級、熔融塩法による熱処理等によるプロセスを開発することにより、650 から850 の範囲で半導体に類似した電気伝導特性を示す結晶鉱物の合成に成功した。熔融塩法により得られた各種結晶鉱物の熱電3物性(電気伝導度、ゼーベック係数および熱拡散率)を評価することで、700 において熱電性能を示す無次元性能指数ZTが0.015を示すことを明らかにし、高温熱電変換材料という応用への可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日本はエネルギー自給率が低く1次エネルギーの需要が高い。産業活動における廃熱は推定約1兆kWと膨大である。カーボンゼロ社会実現に向けては、この廃熱を有効利用することがエネルギー効率向上と環境負荷低減の観点から重要である。そのため廃熱を直接電気に変換可能な熱電材料の重要性が高まっている。従来の熱電材料はBiTeなど有毒・希少・高価な元素が利用されているが、本研究において、無毒・豊富・安価な環境調和型の熱電材料創製に成功した。この成果は熱電材料の代替材料となるものであり学術的意義は大きい。また、日本のカーボンゼロ社会実現に向けて、特に産業廃熱の利用を可能にする点において社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated the use of weathered biotite (WB) as an abundant, non-toxic, and environmentally sustainable thermoelectric material as an alternative to conventional thermoelectric materials derived from rare and toxic materials. We have succeeded in synthesizing crystalline minerals that present semiconductor-like electrical conductivity properties in the temperature range from 650 to 850 °C by developing a process for crushing, classifying, and heat-treating WB using the molten-salt treatment method.

The thermoelectric properties (electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermal diffusivity) of the crystalline minerals obtained by the molten salt treatment were evaluated, and the dimensionless performance index ZT, which indicates thermoelectric performance, was found to be 0.015 at 700 °C, indicating the possibility of application as a high temperature thermoelectric conversion material.

研究分野：物性物理

キーワード：熱電変換材料 土壌粘土鉱物 熔融塩 高温

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

放射性 Cs 汚染土壌の減容・再利用研究で培われた土壌粘土鉱物(以下:土壌)から Cs を除去する技術の溶融塩法を、無害元素(Si, Al, Fe, etc.)で構成される環境調和型な熱電変換材料(以下:熱電材料)創製に応用するものである。これまでに、汚染土壌の主成分であり、土壌粘土鉱物の1種である風化黒雲母(Si, Fe, Al, Mg, K, Ti, Ca)にアルカリ混合塩(Na, Ca)を添加して溶解・相転移・再結晶する手法(溶融塩法)を開発し、それによりほぼ100%のCs除去に成功した。その後得られた複数の結晶中に従来の熱電材料  $Mg_2Si$ (ゼーベック係数:  $S \sim 150\mu V/K$ )よりも2桁高い値( $S \sim 10000\mu V/K$ )を示す領域が存在することを発見した。これは廃熱を有効利用できる熱電材料を土壌から創製できる可能性を示唆しており、溶融塩法による各種結晶鉱物の合成と熱電3物性を正確に評価することで、無毒・豊富・安価な風化黒雲母から熱電材料創製を実現すべく研究に取り組んだ。

### 2. 研究の目的

本研究では、溶融塩法により作製した結晶の正確な ZT を評価し熱電材料としての有用性を示すため、熱電3物性(ゼーベック係数、電気抵抗率、熱拡散率)を同時測定し、環境調和型の熱電材料を創製することを目的とする。本研究で扱う土壌の構成元素は Si, Al, Fe といった無害元素であり、粘土鉱物から熱電材料の合成が可能になれば、環境調和型に熱電材料として従来の熱電材料の代替材料として期待される。

### 3. 研究の方法

我々は、粘土鉱物および溶融塩処理した粘土鉱物の試料を使用した。具体的には、 $NaCl-CaCl_2$  混合塩(1:1)および  $KCl-CaCl_2$  混合塩(1:1, 3:1, 1:3)、 $CaCl_2$  塩を使用し、試料と混合塩を同じ質量で混ぜ合わせた。その後、 $700^\circ C$ で2時間加熱し、自然冷却させた。その後、塩分を取り除くために複数回の水洗いと遠心分離を行った。水分を取り除いた試料は $80^\circ C$ で乾燥し、直径16mmの円形ペレットに加圧成型した。その後、加熱炉で焼成した。焼成条件は $900^\circ C$ まで1時間に $100^\circ C$ の昇温速度で加熱し、 $900^\circ C$ で5時間保持し、その後自然冷却した。焼成した試料は研磨器で削り出して $5mm \times 13mm \times 1mm$ のサイズにした。そして、この試料を用いて物性評価を行った(図1)。



図1 熱電3物性評価装置(上)と試料および電極部(下)

### 4. 研究成果

図2は、熱電特性評価装置を用いた各試料の $650^\circ C$ から $850^\circ C$ の温度範囲における電気伝導率測定結果である。室温から $650^\circ C$ の温度範囲においては導電性が得られなかった。しかし、 $650^\circ C$ 以上の温度範囲では、電気伝導率が $10^5 S/cm$ から $10^4 S/cm$ を示した。粘土鉱物は $SiO_4$ 骨格を有する結晶構造である。通常、 $SiO_2$ で構成されるガラスの導電率は $10^{13} S/cm$ オーダーであり、BドープされたSi半導体では $10^5 S/cm$ のオーダーである。したがって、粘土鉱物の $650^\circ C$ から $850^\circ C$ の導電率は、半導体とほぼ同程度であることが明らかになった。

図3は、粘土鉱物および溶融塩処理した粘土鉱物のゼーベック係数の測定結果を示している。ゼーベック係数の正負の値は、熱電変換材料におけるp型とn型を示す。今回得られたゼーベック係数は正の値を示しており、キャリアが正孔であるp型であることが明らかになった。

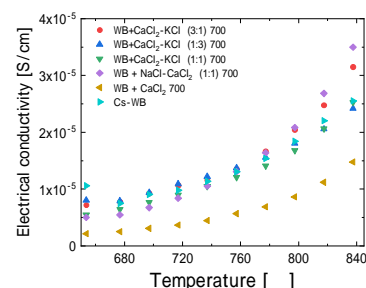


図2 溶融塩法で作製した各種結晶鉱物の電気伝導率

粘土鉱物および溶融塩処理した粘土鉱物の熱拡散率測定結果では溶融塩処理した粘土鉱物では、 $700^\circ C$ までの温度領域において粘土鉱物( $0.02 mm^2/s$ )の場合と比較して約半分

の値( $0.01 mm^2/s$ )であることを確認した。良好な熱電材料の性能指標は、高い導電率および低い熱拡散率であることから、溶融塩処理した粘土鉱物は熱電性能が向上するために必要な熱拡散

となっていることを確認した。

粘土鉱物および溶融塩処理した粘土鉱物の構造は、大きく分けて2つに分類されることが分かった。1つは粘土鉱物が持つ層構造を保持しており、粘土鉱物の層間に混合塩のアルカリ塩が吸着する構造である。もう1つは粘土鉱物の層構造が破壊されて、元の粘土鉱物異なる構造に変化した構造である。粘土鉱物に対して  $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$  混合塩を作用させたときは層構造を保持していることが分かった。一方で  $\text{NaCl-CaCl}_2$  混合塩を作用させたときは、元の粘土鉱物の層構造が破壊され、異なる粘土鉱物に変化する傾向を明らかにした。これは混合塩中の  $\text{Ca}$  イオンの作用の仕方によるものと考えられる。

以上のようにして得られた導電率、ゼーベック係数および熱拡散率から、冒頭に示した無次元性能指数  $ZT$  の算出式より導入した  $ZT$  値について、粘土鉱物および溶融塩処理した試料についての  $ZT$  を図4に示した。粘土鉱物と混合塩 ( $\text{CaCl}_2\text{-KCl}(3:1)$ ) を  $700^\circ\text{C}$  で溶融塩処理した試料において、 $993\text{K}$  において  $ZT=0.015$  の結果が得られた。以上の結果より、土壌粘土鉱物を利用した熱電材料創製の可能性を実証した。

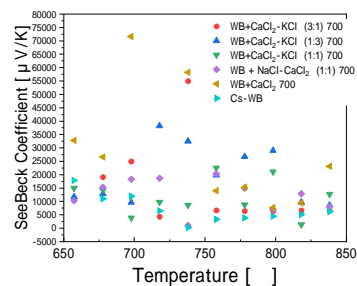


図3 溶融塩法で作製した各種結晶鉱物のゼーベック係数

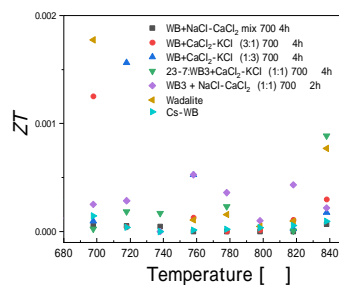


図4 溶融塩法で作製した各種結晶鉱物の熱電性能  $ZT$

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Honda Mitsunori, Kaneta Yui, Muraguchi Masakazu, Hayakawa Kosetsu, Oda Masato, Iino Chiaki, Ishii Hiroyuki, Goto Takuya | 4. 巻<br>14                    |
| 2. 論文標題<br>Sustainable thermoelectric materials: Utilizing Fukushima weathered biotite via molten salt treatment                  | 5. 発行年<br>2024年               |
| 3. 雑誌名<br>AIP Advances  | 6. 最初と最後の頁<br>055034 ~ 055039 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1063/5.0206317   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Ishii Hiroyuki, Kobayashi Nobuhiko, Hirose Kenji                                      | 4. 巻<br>36                    |
| 2. 論文標題<br>Order-N calculations for thermoelectric power factor based on linear response theory | 5. 発行年<br>2024年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Physics: Condensed Matter  | 6. 最初と最後の頁<br>335903 ~ 335903 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1088/1361-648x/ad4a15  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Mitsunori Honda, Yui Kaneta, Kosetsu Hayakawa, Masakazu Muraguchi, Chiaki Iino, Masato Oda, Hiroyuki Ishii, Takuya Goto, Yaita Tsuyoshi |
| 2. 発表標題<br>Thermoelectric properties of Fukushima weathered biotite for thermoelectric conversion materials  |
| 3. 学会等名<br>11th International Conference on Materials for Advanced Technologies (IUMRS-ICAM ¥& ICMAT 2023) (国際学会)                                  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>本田 充紀, 金田 結依, 村口 正和, 早川 虹雪, 小田 将人, 飯野 千秋, 石井 宏幸, 後藤 琢也, 矢板 毅 |
| 2. 発表標題<br>溶融塩処理による風化黒雲母からの熱電変換材料創製                                     |
| 3. 学会等名<br>2023年第70回応用物理学会春季学術講演会                                       |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Kosetsu Hayakawa, Masakazu Muraguchi, Masato Oda, Chiaki Iino, Hiroyuki Ishii, Mitsunori Honda            |
| 2. 発表標題<br>Measurement of Thermal Conductivity of Soil Clay Minerals Toward Exploring Novel Thermoelectric Materials |
| 3. 学会等名<br>HE 22ND INTERNATIONAL VACUUM CONGRESS IVC-22 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>早川虹雪, 梅田海人, 木村尚仁, 村口正和, 小田将人, 飯野千秋, 石井宏幸, 本田充紀 |
| 2. 発表標題<br>福島風化黒雲母を対象とした熱伝導特性の温度依存性                       |
| 3. 学会等名<br>2022年第69回応用物理学会秋季学術講演会                         |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>梅田海人, 仲谷光陽, 早川虹雪, 村口正和, 小田将人, 飯野千秋, 石井宏幸, 本田充紀 |
| 2. 発表標題<br>一方向熱流定常比較法を用いた熱伝導率測定に 接触抵抗および外気が与える影響          |
| 3. 学会等名<br>令和4年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会                        |
| 4. 発表年<br>2022年   |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

|                               |              |               |
|-------------------------------|--------------|---------------|
| 産業財産権の名称<br>ワダライト及びワダライトの製造方法 | 発明者<br>本田充紀  | 権利者<br>同左     |
| 産業財産権の種類、番号<br>特許、2023-101148 | 出願年<br>2023年 | 国内・外国の別<br>国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                           | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                    | 備考 |
|-------|---|--|----|
| 研究分担者 | 村口 正和<br><br>(Muraguchi Masakazu)<br><br>(90386623) | 北海道科学大学・工学部・准教授<br><br><br><br>(30108)   |    |
| 研究分担者 | 小田 将人<br><br>(Oda Masato)<br><br>(70452539)         | 和歌山大学・システム工学部・准教授<br><br><br><br>(14701) |    |
| 研究分担者 | 石井 宏幸<br><br>(Ishii Hiroyuki)<br><br>(00585127)     | 筑波大学・数理物質系・准教授<br><br><br><br>(12102)    |    |

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 |
|---------|---------|
|         |         |