

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560799

研究課題名(和文)非晶体から形成させた共晶材料によるTPV発電用高性能エミッター材料の開発

研究課題名(英文)Development of high performance emitters for TPV power generator using eutectic materials formed from amorphous materials

研究代表者

掛川 一幸 (Kakegawa, Kazuyuki)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50009693

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：熱光起電力発電は、エミッターを加熱し発生する熱輻射をTPVセルに照射し発電する方法である。エミッターは1-2 μm の波長域に集中して輻射することが望まれる。先行研究ではAl₂O₃-ER₂O₃系共晶材料(ERは希土類)を使用していた。ただし、共晶組成からずれると、不均質な初晶が生成してしまった。本研究では、非晶体を結晶化してエミッターとする方法を成功させた。この方法では、共晶組成からずれても均一に絡まり合った構造を作ることができる。その結果、高価な希土類の使用を大幅に減らすことに成功した。また、非晶体を得る方法として、超急冷を主としたが、湿式法も検討して、効率よく製造することを可能にした。

研究成果の概要(英文)：Thermophotovoltaic system generates electricity by applying an infrared radiation from a heated emitter to TPV cell. Emitters are required to radiate infrared having wave lengths of 1-2 micro meters. Previous studies used Al₂O₃-ER₂O₃ (ER: rare earth elements) eutectic systems. In these systems, when the composition departs from the eutectic composition, inhomogeneous primary crystals form. This study succeeded to fabricate emitters by a crystallization of amorphous materials. This method enabled to form a structure in which two components homogeneously entangle each other, even when the composition departs from the eutectic composition. Using this method, expensive rare earth could be reduced without deteriorating the generation performance. While the main method to form amorphous materials was rapid quenching, wet methods were also developed. These methods could fabricate amorphous materials with high productivity.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・物性

キーワード：TPV発電 非晶体 共晶組織 超急冷 湿式 SPS

1. 研究開始当初の背景

TPV 発電は、エミッタと呼ばれる耐火性の板を加熱し、そこから発生する赤外線 TPV セルに照射し、発電する方法である。TPV セルは、太陽電池と同種のものであるが、赤外線が発電できる特徴がある。エミッタからの放射には、種々の波長の赤外線や可視光が含まれる。TPV セルが効率よく発電できるのはこのうち、 $1\mu\text{m}$ から $2\mu\text{m}$ の波長の赤外線だけである。効率よく発電するためには、エミッタからの放射をこの波長域に集中させなければならない。エルビウムは、この波長域に選択的放射を行う。過去の研究では、エルビウム-アルミナ系共晶材料が、放射特性と機械的安定性などから、最も有望なエミッタ材料であるとされてきた。

TPV 発電は、エンジン式発電機に匹敵する発電効率が理論的に予測された。しかしながら、実際にはそこまでの発電効率は達成できなかった。一方、東日本大震災の際、計画停電が実施された。多くの家庭では、エンジン式の携帯発電機を購入したが、その騒音のため、都市部ではその使用を控えざるを得なかった。我々は、このことを考慮すると、多少効率が低くても、TPV 発電は、再度注目に値すると思った。

過去に有望と考えられていた共晶系エミッタを使う場合、その組成は、共晶組成に限られていた。共晶組成からずれると、ずれた分の過剰な成分は大きな初晶となってしまう、安定な材料とすることはできなかった。我々は、非晶体から共晶様組織を得る方法をすでに開発していた。この方法では、共晶組成からずらしても、均一に絡まり合った共晶様組織を得ることができる。本研究では、我々の方法を適用することにより、この系に組成という新しいパラメータを導入可能であり、TPV 発電に最適な組成の共晶系エミッタを作製できると考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

熱光起電力 (TPV) 発電は、熱源によりエミッタを加熱し発生する熱放射を TPV セルに照射し発電する方法である。エミッタは $1\text{-}2\mu\text{m}$ の波長域に集中して放射する材料が望まれる。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE: Er, Sm, Dy などの希土類) 系共晶は、この目的にかなった材料として注目されている。また、共晶組織が自己組織型コンポジットとなり、素子として必要な強度も与える。しかし、 Al_2O_3 と RE_2O_3 の体積比は共晶組成のそれに限られていた。また組織サイズも大きく変えることができなかった。我々は、非晶体からの共晶様組織の形成によりこれら 2 つの制限を取り払うことに成功している。この技術を用い、TPV 発電に最適なエミッタ材料を得ることを目的とする。また、非晶体を得る手段として、これまで用いてきた超急冷法に加え、湿式による方法も開発する。

3. 研究の方法

Er_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , H_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 のいずれかと、 Al_2O_3 とを所定の割合で混合し、棒状に成形後、仮焼結を行った。この棒状試料の一端を図 1 に示す様に、アーク放電炎中に入れて熔融した。これを回転するステンレス製の双ローラーに滴下し、超急冷した。

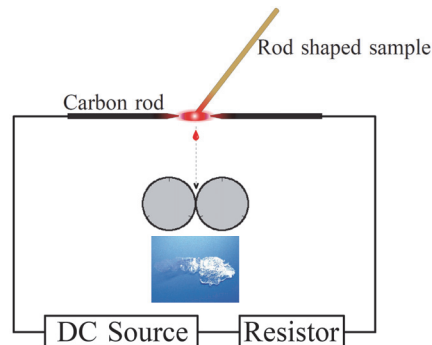


図 1 超急冷法

得られた超急冷体は X 線回折、SEM 観察などで評価した。超急冷体を粉碎し (場合によりナノヴェイタによる微粉碎も行った)、SPS により円板状の焼結体とした。

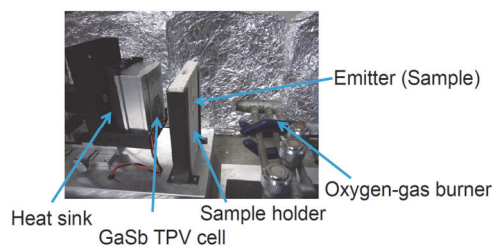


図 2 TPV 特性測定装置

円板状試料は、図 2 の試料ホルダーにセットした。試料ホルダーは耐火レンガを用いて作製した。上部より試料を入れると、中央部の窓の部分に円板状試料がセットされる。酸素ガスバーナーで試料 (エミッタ) を加熱した。試料の反対面から放射される赤外線を GaSb-TPV セルに照射した。放射面に開けた小さな穴に熱電対を挿入し、温度を監視しながら酸素ガスバーナーを調整して、放射面の温度をコントロールした。セルからの出力に種々の負荷をかけて電流と電圧との関係を測定した。

湿式法は以下のように行った。 RE_2O_3 (RE: Er, Sm) 濃塩酸に溶解させ、 AlCl_3 は蒸留水に溶解した。これらを所定の割合で混合し、アンモニア水中に滴下した。得られた沈殿を洗浄、乾燥後 XRD 測定、SEM 観察、粒度分布測定などを行った。また、SPS により焼結した。焼結体の密度および、TPV 特性の測定を行った。

4. 研究成果

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 系混合物をロッド状に成形後、アーク放電プラズマにより溶解し、放冷した

ものと、融液を超急冷したものを粉碎し、SPSで焼結(1400°C10分)した。その相対密度と組成との関係を図3に示す。超急冷体は共晶組成付近では密度が高かったものの、共晶組成からずれるにしたがって、相対密度が減少した。

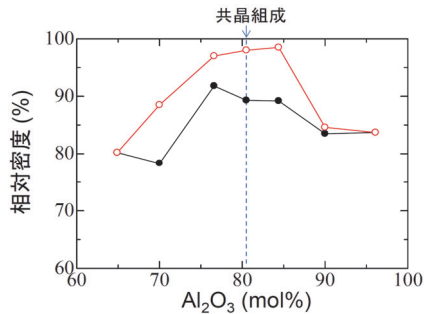


図3 Al₂O₃-Er₂O₃系の放冷体と超急冷体のSPS焼結後の相対密度と組成との関係
○ 超急冷体 ● 放冷体

焼結密度を上昇させる目的で、放冷体と超急冷体をナノヴェィタにより微粉碎した。これをSPS焼結したところ、図4に示す様に、十分な焼結密度が得られた。得られた焼結体の3点曲げ試験を行った。図4にその結果も同時に示す。調べた組成全体に亘って、エミッタとして十分な強度が得られていた。

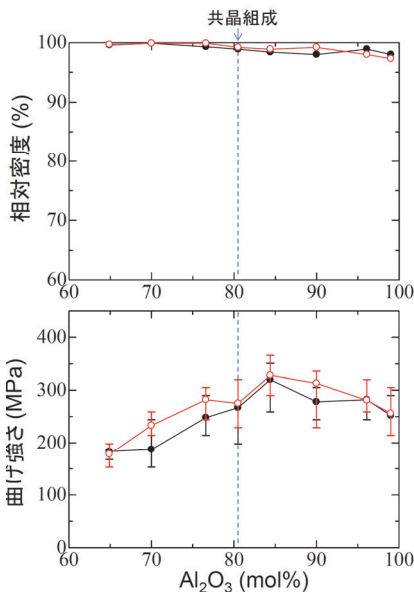


図4 相対密度、曲げ強さと組成との関係
○ 超急冷体 ● 放冷体

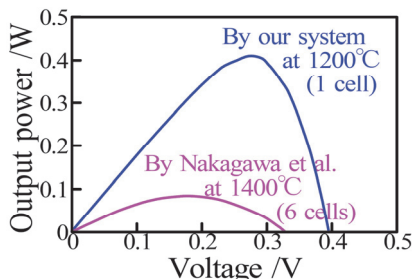


図5 超急冷によるAl₂O₃-Er₂O₃エミッタと先行研究との発電特性の比較

図5に共晶組成のAl₂O₃-Er₂O₃系エミッタを用いたTPV発電特性を示す。TPVセルの出力に負荷を接続し、負荷を変えて出力電力と電圧とをプロットしたものである。我々のエミッタ温度は1200°Cであるが、文献に示されたセルを6個用いて、温度を1400°Cまであげたものより数倍大きな出力を示した。これは、エミッタの特性が優れていることによるわけではなく、図2に示した測定系でのエミッタからセルへの照射効率が高いことによる。また、出力経路での接触抵抗を極力抑えたことも、高い出力が得られた理由である。先行研究での発電効率は4.2%とされている。我々は発電効率を調べることはできなかったが、温度が低いにも関わらず20倍程度の出力が得られたことから、高い発電効率があるものと期待される。

セルの面積から計算すると我々のTPV発電では、1200°Cの低い温度で2.4 kW/m²の発電出力が得られることになる。

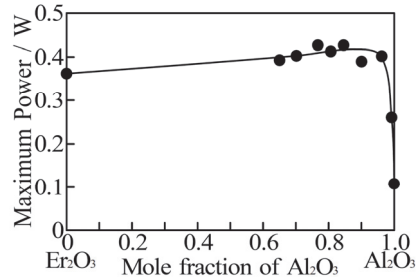


図6 最高出力と組成との関係

本研究の特徴として、エミッタの組成を変えることができることから、種々の組成のエミッタを超急冷法で作製し、その出力特性を測定した。図6に最適負荷時の出力(最高出力)と組成との関係を示す。共晶組成は0.805であるが、それよりエルビウムを減らして(横軸右方向)もむしろ出力は増加する傾向にあった。エルビウムの割合が0.96まで減らしても性能を保つことができ、高価な希土類を節約することができることがわかった。

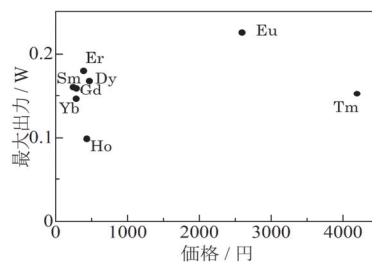


図7 種々の希土類元素を用いたエミッタの最大出力と希土類酸化物1g当たりの価格との関係(図6と光学系が異なるため、出力も異なる)

超急冷を用いたエミッタの作製を種々の希土類元素に適用した。それらの最大出力と、それらの酸化物の1g当たりの価格との関係を図7に示す。Euは最も高い出力を示したが、価格が数倍高い。コストと出力を考慮すると、

エルビウム系が最適であると結論された。

ここまで、非晶体は超急冷により製造したが、実験室的には製造効率が低い。それは、混合粉体を棒状に成形、焼結して超急冷することにある。このため、小規模のバッチ操作となる。しかし、工業化されれば、棒状試料を連続的に形成しつつ、その先端で熔融、超急冷することも可能であろう。あるいは、筒状の容器を加熱して、上方から試料を供給、下端から熔融滴下することも可能であると考えられる。実験的に効率よく非晶体を製造する方法を検討した。種々条件やプロセスを検討した結果、“研究の方法”の項に記載した方法で、仕込み組成を保った非晶体を得ることに成功した。

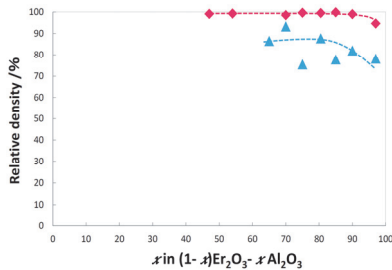


図8 湿式と超急冷で調製した非晶体の SPS 焼結体の相対密度と組成との関係
焼結：1400℃、10分 29 MPa
◆ 湿式法 ▲ 超急冷法

湿式で調製されたセラミックスの出発原料は、一般に焼結活性が高いと言われている。そこで本方法の粉体の焼結特性を超急冷法によるものと比較した。図8に相対密度と組成との関係を示す。全組成に亘って、湿式法による粉体の焼結密度が高いことが分かる。

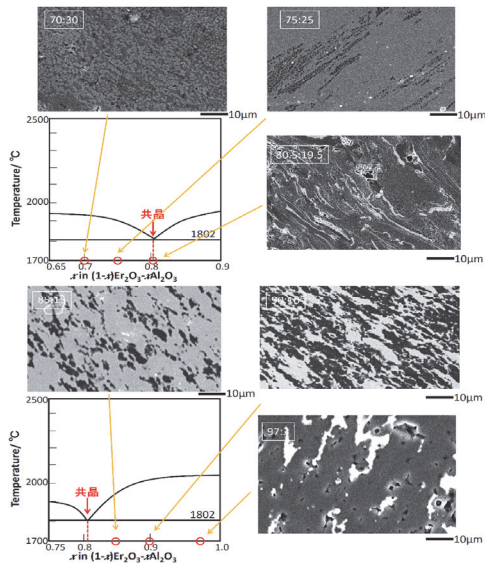


図9 湿式により得られた粉体の焼結体の SEM 像

図9に湿式で得られた Al₂O₃-Er₂O₃系粉体の焼結体の SEM 像を示す。一部、共晶様組織が見られるものの、それぞれの成分が分離して

いるように見られる。これは、沈殿が原子レベルで起こっているのではなく、それぞれの成分が別々に同時に沈殿する、“同時沈殿”が起こっている結果であると考えられる。しかしながら、焼結特性も良いので湿式によるエミッタも実用性に対して期待が持てる。

Al₂O₃-Sm₂O₃系でも、同様に湿式法を開発した。結果は Al₂O₃-Er₂O₃系と同様であった。また、これらをエミッタとして TPV 発電特性を測定した。これらも超急冷を用いた場合と同様な結果を得ることができた。

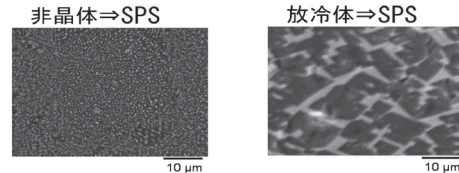


図10 ムライト組成にエルビアを添加した系の SEM 像（低輝度部分：ムライト）
Er₂O₃:Al₂O₃:SiO₂=6.1:60.7:33.2（モル比）

ムライトは耐火性があり、また超急冷により容易に非晶体とすることができるので、これにエルビアを分散させたエミッタの作製を試みた。図10に超急冷により非晶体を作製した後 SPS 焼結を行ったものと、熔融-放冷後 SPS を行ったものの SEM 像を示す。徐冷体から焼結したものでは、粗いムライト粒子の隙間に Er₄Si₃O₁₂ と Al₂O₃ が入っている構造であったのに対して、超急冷を用いたものでは、ムライト中に Er₃Al₅O₁₂ (EAG) のみが均一に分散している構造を有していた。このことから超急冷を用いると均質なエミッタを形成させることのできる事が分かった。

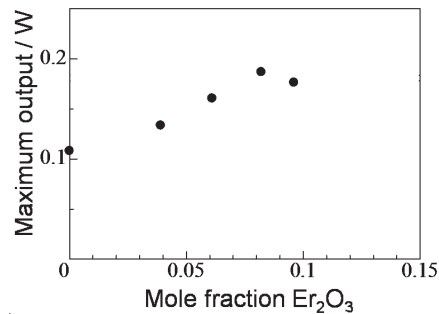


図11 超急冷法で製造した、ムライト中に EAG を分散させたエミッタの出力と組成との関係

図11に超急冷法で製造した、ムライト中に EAG を分散させたエミッタの出力（最適負荷時）と組成との関係を示す。この場合にも、Er₂O₃ を 0.09 程度含ませるだけで、共晶と同程度の出力を得ることができた。

以上の様に、非晶体から TPV 用エミッタを作製することで高性能の TPV システムが構築することが分かった。また、高価な希土類元素を減らしてコストダウンできることも分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 14 件)

- ① D.Toyama, T.Makino, N.Uekawa, T.Kojima, Y.Han, K.Kakegawa, "Formation of Homogeneously Entangled Microstructure in Al_2O_3 -YAG-ZrO₂ Ternary System by Crystallization of Rapid-Quenched Film Having an Off-Eutectic Composition," *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **20**, 266-274 (2013) 査読あり
- ② Y.Han, Y.Harada, J.Shackelford, J.Lee, K.Kakegawa, "HR-TEM and FIB-SEM characterization of formation of eutectic-like structure from amorphous GdAlO_3 - Al_2O_3 system," *Trans.Nonferrous Met. Soc. China*, **22**, s579-s584 (2012) 査読あり
- ③ D.Toyama, T.Makino, N.Uekawa, T.Kojima, Y.Han, K.Kakegawa, "Formation of Ultra-Fine Eutectic-Like Microstructure in YAG- Al_2O_3 Ternary System by crystallization from Amorphous Film," *J.Soc.Inorg.Mater.Japan*, **19**, 170-174 (2012) 査読あり
- ④ Y.Han, Y.Harada, J.Shackelford, J.Lee, I.Jung, K.Kakegawa, D.Kim, "HR-TEM and FIB-SEM Characterization of the Formation of Eutectic-Like Structure from an Amorphous GdAlO_3 - Al_2O_3 System," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **21**, 703-710 (2011) 査読あり

〔学会発表〕(計 37 件)

- ① K.Kakegawa, "New SPS technique using SiC die", 2014 年 3 月 6 日, IWCSB 2014, 韓国・亀尾 (招待講演)
- ② K.Kakegawa, C.M.Wen, N.Uekawa, T.Kojima, "SPS using SiC die", ISIEM 2013, 2013 年 10 月 27 日, フランス・レンヌ (招待講演)
- ③ K.Kakegawa, H.Kubo, H.Tamagawa, N.Uekawa, T.Kojima, "Preparation of Emitter Materials for Photovoltaic Electric Generation", ICCPS-12, 2013 年 8 月 6 日, 米国・ポートランド (招待講演)

〔その他〕

ホームページ等

http://chem.tf.chiba-u.jp/~kake/index_J.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

掛川 一幸 (KAKEGAWA, Kazuyuki)
千葉大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：5009693

(2) 研究分担者

上川 直文 (UEKAWA, Naofumi)
千葉大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60282448

小島 隆 (KOJIMA, Takashi)
千葉大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70333896