

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：35504

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420763

研究課題名(和文) 環境半導体クラスレート系熱電材料の創製とその熱発電デバイスの開発

研究課題名(英文) Developments of environment-friendly semiconductor clathrate for thermoelectric materials and their thermoelectric generator devices

研究代表者

阿武 宏明 (ANNO, Hiroaki)

山口東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：60279106

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：環境半導体Si系クラスレート熱電材料の熱電性能向上を目指し、同時ドーピングによる熱電特性の最適化について研究し、同時ドーピング元素依存性、同時ドーピング量依存性等の制御因子の熱電特性に及ぼす効果について解明した。同時ドーピングにより、Si系クラスレートの熱電性能を従来の値から17%向上することに成功した。さらにSi系クラスレートの空気中における高温熱安定性、耐酸化性、弾性定数、破壊靱性値、ビッカース強度等の機械的特性を、この系で初めて詳細に調査・評価した。その結果、熱電素子応用に向けて良好な熱的安定性、高い耐酸化性、十分な機械的強度を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the thermoelectric figure of merit for a thermoelectric silicon-based clathrate system, an environment-friendly semiconductor system, we investigated the optimization of the silicon-based clathrate system by a codoping approach, and revealed the effect of parameters of codoping, such as combinations of codoping elements and doping level, on the thermoelectric properties for silicon-based clathrate system. We succeeded in improving the thermoelectric performance by a factor of 17 %, compared to previous value, by the codoping approach. Moreover, we investigated in detail the thermal stability in air, oxidation resistance, elastic properties, and mechanical properties, such as the fracture toughness, Vickers hardness, which were not known for silicon-based clathrate system. Consequently, it was found that silicon-based clathrate system had good thermal stability in air, high oxidation resistance, and sufficient mechanical strength for thermoelectric applications.

研究分野：電子材料工学、熱電変換工学、電子デバイス工学

キーワード：未利用熱利用 熱電変換 ゼーベック効果 シリコン クラスレート 同時ドーピング 熱電的特性
機械的特性

1. 研究開始当初の背景

我が国の一次エネルギーに占める電力の比率は約4割であり、快適さや利便性を求めるライフスタイルの普及、情報化、高齢化等を背景に、近年その比率は衰えることなく高い水準で推移している。今後、いろいろなエネルギー源をベストミックスして地球環境に優しくエネルギーを有効利用していく社会の構築は不可欠である。

熱電発電は半導体の熱起電力効果(ゼーベック効果)によって、熱を直接電気に変換する発電方式であり、産業プロセス排熱、運輸排熱、廃棄物焼却排熱、LNG冷熱、自然熱など様々な未利用熱を電気エネルギーに変換して有効利用する技術として注目を浴びている。その実用化に向けて、優れた熱電特性をもち高い耐熱性・耐酸化性を有する中・高温域の材料開発が切望されている。

熱電材料は、 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で定義される無次元熱電性能指数で評価される。ここで、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である。熱を輸送するフォノンにとってはガラスのように、伝導電子にとっては結晶のように振舞う物質: Phonon Glass Electron Crystal (PGEC) が理想的な熱電材料とされている。半導体クラスレートは、PGEC の有力な候補材料の一つとされている。半導体クラスレートの中でも、タイプI型構造の $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 系は構成する元素が資源量豊富で低コスト、毒性が低いことから、特に中・高温域の熱電材料として期待されている。

従来まで、単結晶や多結晶焼結体の合成とその熱電特性がいくつか報告されたが、熱電特性の最適化は充分に進んでいなかった。 $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 系における課題の一つは、Al置換量が化学量論組成($y=16$)、つまり Zintl 条件からずれること、それに関連してホスト格子に欠陥(空孔)を生じやすいこと、そのため電気的特性が金属的になることであった。例えば、Al フラックス法で合成された単結晶 $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ における Al 置換量 y は14程度で、その熱電特性は金属的で最適キャリア濃度よりかなり高い領域にあった。Tsujii らはアーク溶融と放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いて多結晶試料における Al 置換量を詳しく調査し、それら試料の熱電特性を報告した。それによると、キャリア濃度は約 $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($y=15$) で依然として高いが、熱電性能指数は高温域で $ZT=0.24$ (1000 K) であった。一方、我々はアーク溶融法と SPS 法の条件を検討して $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 焼結体を作製し、 $y=15.16$ のとき $ZT=0.4$ (900 K) を実現した。そして、Al 置換量 y がさらに増加すれば、キャリア濃度が最適値まで減少し、熱電性能が向上すると予測した。しかし、 $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 焼結体における Al 固溶限は $y=15$ 程度にとどまっていた。その原因として、Al 置換量が増加すると共有結合から成るクラスレート骨格における Al-Al 結合を避けるためと考えられる。そこで、本研究では同時ドーピングを適用し、ク

ーロン斥力の緩和による固溶限の増加を狙うこととした。さらに、熱電材料を素子応用する場合に要求される熱的安定性、耐酸化・耐久性、機械的強度に関して $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 系材料は不明であったので、それらの詳細な調査研究を実施した。

2. 研究の目的

本研究では、主に次の2項目について取り組んだ。

(1) 環境半導体クラスレート熱電半導体の開発: $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 系クラスレートの熱電特性の改善を目的とし、ドナーとアクセプタを同時に添加する同時ドーピングを適用し、キャリア濃度の最適化によって熱電性能を向上させる。そのためには同時ドーピング元素の候補となる13族元素と15族元素の中から、低毒性・環境負荷の観点から $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 系で効果的な元素の組み合わせを明らかにし、同時ドーピングによる熱電特性への効果を解明する。

(2) 環境半導体クラスレート熱電素子開発: 熱電材料を発電素子へ実用するためには、高温動作において十分な耐熱・耐酸化性があり、機械的振動や熱応力等に対して十分な機械的強度を有する材料であることが要求される。そこで、 $Ba_8Al_ySi_{46-y}$ 系クラスレートの空気中における耐酸化性試験を実施して熱的安定性を明らかにする。また、弾性定数と機械的強度を評価し、材料の機械的特性を明らかにする。さらに、素子基本構造である熱電材料と電極の接合技術を開発する。

3. 研究の方法

(1) 環境半導体クラスレート熱電半導体の開発

同時ドーピング元素として、毒性元素は避けて15族元素ドナーをPに固定し、13族元素アクセプタをB, Ga, Inとした試料 $Ba_8M_xAl_{16}Si_{30-2x}P_x$ ($M=B, Ga, In, x=1.5-2.0$) を作製し、キャリア濃度の低減効果のある元素の組み合わせを探索した。その結果、Ga-Pの組み合わせにおいて効果のあることを見出したので、熱電特性とGa-P同時ドーピングの添加量の関係を調査し、熱電性能を評価した。

試料の作製方法は次のように行った。出発原料として、Baフレーク(3N)、Al粒(5N)、Si粒(5N)、Gaショット(6N)、P粉末(5N)を用いた。試料の仕込化学組成は $Ba_8Al_{16}Ga_xSi_{30-2x}P_x$ ($x=0, 0.6, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0$)とした。なお、 $x=0$ の試料(組成分析の結果から $Ba_8Al_{15}Si_{31}$ と記載)のデータから同時ドーピング効果の有無を比較・議論した。秤量した原料を先ずアーク溶融して合金インゴットを作製した。得られた合金をメノウ乳鉢と乳棒を使って90 μm 以下の粉末にし、その粉末をSPSする方法により高密度の多結晶試料を作製した。SPS条件は、焼結温度1138-1181 K、焼結圧力30 MPa、焼結保持時

間 5–23 min とした。

焼結体試料から評価用の試料片を切り出して、つぎの評価を行った。Cu K α 線 (40 kV, 40 mA), $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ の範囲で粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。鏡面研磨した試料について電界放出型走査電子顕微鏡 FE-SEM による観察とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置による化学組成分析を行った。ファンデルポール法による Hall 測定を室温で行い Hall 係数 R_H を求め、キャリア密度 n を $R_H = 1/(en)$ の関係から算出した。温度差を約 8–10 K としゼーベック係数 S および 4 端子法による電気伝導率 σ を室温から 900 K の温度範囲で測定した。Xe フラッシュ法により比熱 C_p と熱拡散率 α を室温から 573 K の温度範囲で測定し、室温におけるアルキメデス法により測定した試料密度 d を用いて $\kappa = d\alpha C_p$ の関係から熱伝導率 κ を算出した。比熱測定では標準試料として Pyroceram9606 を使用した。

(2) 環境半導体クラスレート熱電素子開発

$\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料について、空気中における熱分析 (TG-DTA) によって熱的安定性を評価した。さらに空気中において温度 873–1073 K, 時間 0–480 h の範囲で熱処理を実施し、熱処理表面の XRD, SEM-EDX による分析, X 線光電子分光分析 (XPS) により耐酸化性を評価・解析した。ならびに空気中熱処理による熱電特性への影響についても調査した。機械的特性を評価するために、 $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料の超音波試験による音速計測を実施し、求めた音速から弾性定数を算出した。 $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ クラスレートのビッカース硬さ評価試験、破壊靱性試験、ナノインデンテーション試験を実施し、それらに基づいて $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ クラスレートの機械的特性について議論・考察した。

4. 研究成果

(1) 環境半導体クラスレート熱電半導体の開発

同時ドーピング $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ga}_x\text{Si}_{30-2x}\text{P}_x$ 試料の XRD の結果から、試料の主相はクラスレートであると確認した。しかし、試料中に BaAl_2Si_2 相あるいは BaAl_2O_4 相によると推定される回折ピークがあり、不純物相が含まれることも判明した。

$\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ga}_x\text{Si}_{30-2x}\text{P}_x$ 試料の FE-SEM 観察および EDX からクラスレート相の化学組成を算出した。EDX の結果から、Al 置換量は $\text{Ba}_8\text{Al}_y\text{Si}_{46-y}$ 系における Al 固溶限 ($y = 15.16$) より増加していないが、同時ドーピングにより、Al と Ga の両方を合わせた置換量 (Al + Ga) は 15.66 と算出され、 $\text{Ba}_8\text{Al}_y\text{Si}_{46-y}$ 系の Al 固溶限より増加したことが明らかとなった。なお、 $\text{Ba}_8\text{Al}_y\text{Si}_{46-y}$ 系における Ga の固溶限は $y = 14.81$ 程度までである。このことも踏まえると、Si に対する元素置換 (Al + Ga) 量の増加は、同時ドーピングの効果によると示唆される。

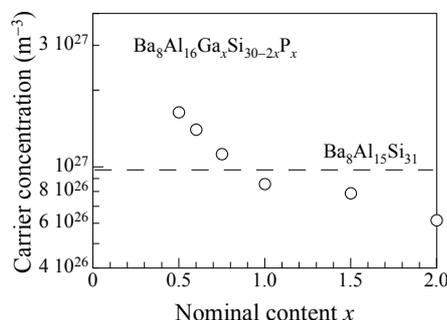


図 1 Hall キャリア濃度の Ga-P 仕込量 x 依存性

室温における Hall キャリア濃度は、 $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料で約 $9.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ – $1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。従来から $\text{Ba}_8\text{Al}_y\text{Si}_{46-y}$ 系では化学量論組成の試料合成が難しく Si リッチ組成にずれる傾向のあることが知られていた。図 1 に同時ドーピング試料における Hall キャリア濃度と Ga-P 仕込量 x との関係を示す。本研究では同時ドーピング $x = 2.0$ において約 $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となり、 $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料の値から大幅に低減することに成功した。しかし、分析組成 (Al + Ga) から Zintl 概念に基づいて形式的に予測される値 (約 $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) より依然として高い。その原因としてキャリアがすべて活性化していないか、試料に含まれる不純物相の影響が考えられる。

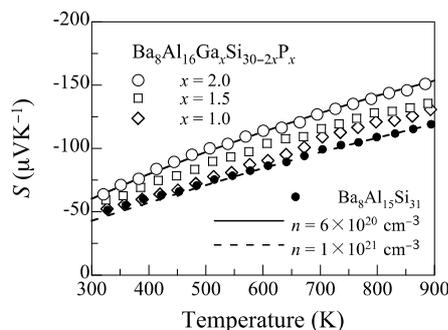


図 2 Ga-P 同時ドーピング試料におけるゼーベック係数 S の温度依存性

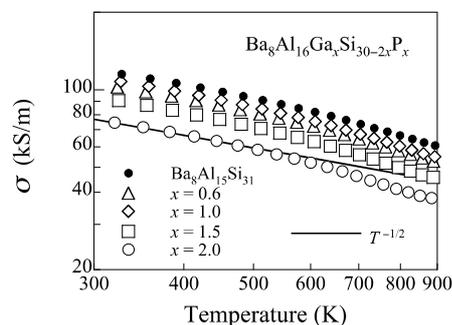


図 3 Ga-P 同時ドーピング試料における電気伝導率 σ の温度依存性

図 2 および図 3 にそれぞれ同時ドーピング $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ga}_x\text{Si}_{30-2x}\text{P}_x$ 試料のゼーベック係数 S お

よび電気伝導率 σ の温度依存性を示す． $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料と同時ドーピング試料のゼーベック係数を比較すると， $x = 0.6$ と 1.0 ではほぼ同程度であるが， $x = 1.5$ と 2.0 では顕著に増加している．図中の曲線は， $x = 2.0$ の場合のキャリア濃度 $6.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (実線) と $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料に相当の $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (破線) の場合の計算結果である．この計算では，有効質量 $m^* = 2.2m_0$ (m_0 :自由電子質量)，単一放物線バンド，混晶(合金)散乱が支配的と仮定し，ボルツマン輸送方程式に基づいて算出した．計算結果と実験結果はよく一致することから，同時ドーピングによるゼーベック係数の増加は，Hall キャリア濃度の低下によるものと説明できる．

一方，同時ドーピング試料の電気伝導率は，いずれの場合も $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料の値より減少した． $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料と同程度あるいは高い Hall キャリア濃度であっても同時ドーピング試料の電気伝導率が $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料より低下している．同時ドーピング試料も $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料も電気伝導率の温度依存性は，600 K 以上の高温域を除いて，ほぼ $T^{-1/2}$ に依存し，キャリア散乱機構は混晶(合金)散乱が支配的であることが判明した．Hall 係数 R_H と電気伝導率 σ から算出したキャリア移動度 $\mu = R_H\sigma$ は， $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料では $7.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，同時ドーピング試料では $5.4\text{--}6.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ でいずれも $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料より低い値であった．今後，同時ドーピング試料では，熱処理や焼結条件の改善などにより移動度の向上が必要である．

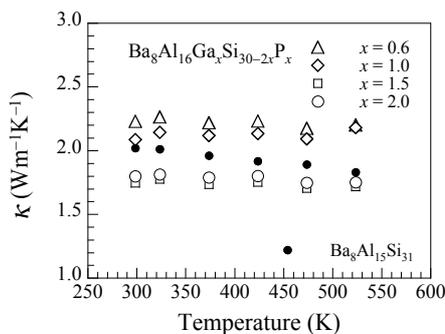


図 4 Ga-P 同時ドーピング試料における熱伝導率 κ の温度依存性

同時ドーピング $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Ga}_x\text{Si}_{30-2x}\text{P}_x$ 試料の熱伝導率 κ の温度依存性を図 4 に示す．同時ドーピング試料の熱伝導率は Ga-P 仕込量 x に概ね依存しており， x が増加すると熱伝導率の値は低下する傾向があった．この傾向の原因として，同時ドーピング試料においては Ga-P 仕込量 x の増加に伴い Hall キャリア濃度が減少し電気伝導率が低下するために，キャリアによる熱伝導への寄与が低下することが考えられる．

熱電特性 (S , σ , κ) の測定値から熱電性能指数 ZT を見積った結果を図 5 に示す．なお，573 K 以上の温度域の熱伝導率は 573 K の値で一定と仮定した．図 5 からわかるよう

に，同時ドーピング試料の ZT は， $x = 2.0$ で約 0.47 (900 K) となり， $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料の $ZT =$ 約 0.4 (900 K) より向上させることに成功した．同時ドーピングによりキャリア濃度は $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料より低減して最適キャリア濃度に近付いた．そのため電気伝導率は減少するがゼーベック係数が増加するので出力因子は $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ 試料と同程度の値を維持した． ZT の向上には，図 4 に示したように，熱伝導率の低下効果が大きい．

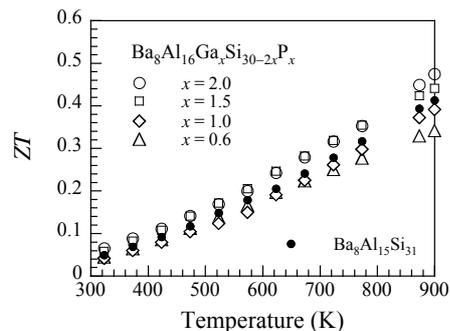


図 5 Ga-P 同時ドーピング試料における熱電性能指数 ZT の温度依存性

(2) 環境半導体クラスレート熱電素子開発

空気中における TG-DTA の結果から， $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ クラスレートは約 973 K までの高温領域まで高い熱安定性を有することが判明した．空気中で温度が約 973 K を超えると試料重量が増加し表面酸化が起こることが推測された．

XRD, XPS, SEM, および EDX による表面解析の結果，空気中の熱処理によって $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ クラスレートの表面に酸化物層 (アルミン酸バリウム: BaAl_2O_4) が形成されることが推定された．図 6 は，空気中において 873 K, 480 h の熱処理後の $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ クラスレート表面の SEM-EDX 分析の結果例である．表面酸化層 Ba-Al-O (層厚: 約 840 nm) が確認された．熱処理温度の増加ならびに熱処理時間の増加に伴い， $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ クラスレートの表面酸化層厚は増加した．酸化層の成長機構は拡散機構でよく説明することができた．拡散機構に基づいて，図 7 は異なる熱処理温度における酸化層厚と熱処理時間の平方根の関係である．この解析の結果，酸化層成長の活性化エネルギーは約 201 kJ/mol と見積られた．この値は，シリコンの熱酸化成長における活性化エネルギーと同程度に高い値である．さらに，試料内部の分析・評価から，空気中熱処理により $\text{Ba}_8\text{Al}_{15}\text{Si}_{31}$ クラスレートの表面は酸化するが，試料内部の化学組成はほとんど影響がないことが明らかになった．その結果，試料内部の熱電特性もほとんど空気中熱処理において影響を受けないことも明らかとなった．このことは熱電素子へ応用する上で非常に優位な点である．

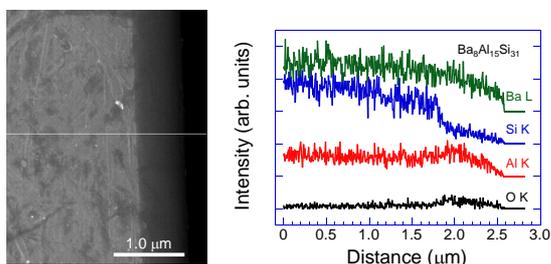


図6 表面酸化層の断面SEM像および元素ライン分析結果(熱処理温度 873 K, 時間 480 h)

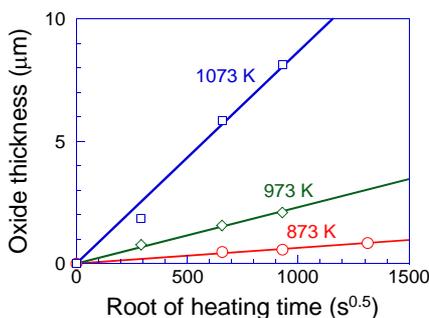


図7 表面酸化層厚と熱処理時間の平方根の関係

表1 弾性定数および機械的特性

Property	Ba ₈ Al ₁₅ Si ₃₁
<i>E</i> (GPa)	
Ultrasonic test	96.88 ± 0.13
Nanoindentation	109.7 ± 4.6
HV	634 ± 28
<i>K</i> _{IC} (MPa m ^{1/2})	1.09 ± 0.16 (300 gf)
	1.08 ± 0.10 (200 gf)

Ba₈Al₁₅Si₃₁ クラスレートの機械的特性を調査した。超音波試験によって, Ba₈Al₁₅Si₃₁ クラスレートの縦波音速 $v_L = 6105$ m/s, 横波音速 $v_T = 3503$ m/s であることを決定した。音速の値から, ヤング率 $E = 96.88$ GPa, 剛性率 $G = 38.61$ GPa, 体積弾性率 $K = 65.77$ GPa, ポアソン比 $\nu = 0.2545$ を算出した。一方, ナノインデントーション試験から, ヤング率 $E = 109.7$ GPa が決定された。この値は, 超音波試験による結果と比べてやや高く, Ba₈Al₁₅Si₃₁ クラスレートの本来の E の値としてより確かであると推察される。なぜなら, ナノインデントーション試験は, 試料の結晶粒内部における試験のため, 欠陥や不純物相などのマイクロ組織構造の影響を排除できるからである。ビッカース強度HVは634, 破壊靱性値 K_{IC} は約1.1 MPa m^{1/2}であった。Ba₈Al₁₅Si₃₁ クラスレートのHVおよび K_{IC} の値は, マグネシウムシリサイドMg₂Siとほぼ同等であり, 充填スクッテルダイト, Zn₄Sb₃, PbTe, Bi₂Te₃等の熱電材料と比べて高いことが明らかとなった。したがって, Ba₈Al₁₅Si₃₁ クラスレートの機械的強度は良好

であり, さらに熱電性能が向上すれば様々な熱電応用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

Hiroaki Anno, Takahiro Ueda, Shusaku Hirata, Tomoki Kameyama, Tsutomu Iida, Yasuo Kogo, Mechanical Properties of Thermoelectric Ba₈Al₁₅Si₃₁ Clathrate Prepared by Combining Arc Melting and Spark Plasma Sintering Techniques, Journal of Electronic Materials, Vol. 45, Issue 3, 1803–1812, 2016, DOI: 10.1007/s11664-015-4230-6, 査読有。

阿武宏明, 上田貴大, 佐久間裕教, シリコンクラスレートの熱電特性に及ぼす同時ドーピングの効果, 紛体および粉末冶金, Vol. 62, No. 4, 194–199, 2015, DOI:10.2497/jjspm.62.194, 査読有。

Hiroaki Anno and Ritsuko Shirataki, Effect of Heat Treatment in Air on Thermoelectric Properties of Polycrystalline Type-I Silicon-Based Clathrate: Ba₈Al₁₅Si₃₁, Journal of Electronic Materials, Vol. 44, No. 6, 1413–1419, 2015, DOI: 10.1007/s11664-014-3385-x, 査読有。

Hiroaki Anno and Ritsuko Shirataki, Influence of Heat Treatment in Air on Thermoelectric Silicon Clathrate, Key Engineering Materials, Vol. 617, 243–246, 2014, DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.617.243, 査読有。

Hiroaki Anno and Ritsuko Shirataki, Thermal stability and oxidation resistance of polycrystalline Ba₈Al₁₆Si₃₀-based clathrates, Physica Status Solidi A 211, No. 6, 1288–1292, 2014, DOI:10.1002/pssa.201300145, 査読有。

Hiroaki Anno and Ritsuko Shirataki, Effect of Heat Treatment in Air on the Surface of a Sintered Ba₈Al₁₆Si₃₀-Based Clathrate, Journal of Electronic Materials, Vol. 43, No. 6, 1847–1856, 2014, DOI: 10.1007/s11664-013-2887-2, 査読有。

H. ANNO and R. SHIRATAKI, THERMAL STABILITY AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SILICON CLATHRATES FOR WASTE HEAT RECOVERY, Proceedings of the 24th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP-24), 2013, pp. 946–951, <http://web.apollon.nta.co.jp/istp24/index.html>, 査読無。

阿武宏明, 環境に優しいシリコン・クラスレート熱電材料, 金属, Vol. 83, No. 10, pp. 33–39, 2013, <http://www.agne.co.jp/kinzoku/kin1083.htm>, 査読無。

Hiroaki Anno, Masahiro Hokazono, Ritsuko Shirataki, and Yuko Nagami, Crystallographic, Thermoelectric, and Mechanical Properties of Polycrystalline $Ba_8Al_xSi_{46-x}$ Clathrates, Journal of Electronic Materials, Vol. 42, No. 7, 2326–2336, 2013, DOI: 10.1007/s11664-012-2418-6, 査読有.

〔学会発表〕(計 27 件)

Hiroaki Anno, Thermoelectric and mechanical properties of Ba-Al-Si-based clathrates, International Conference on Thermoelectric Materials Science 2015 (TMS2015), November 10th 2015, ES Hall, Nagoya University, (Nagoya, Aichi), Japan. [Invited]

H. Anno, T. Ueda, K. Okamoto, S. Hirata, T. Kameyama, T. Iida, Y. Kogo, Elastic Properties, Hardness and Fracture Toughness of Thermoelectric Silicon Clathrate, 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2015), October 29, 2015, JEJU, KOREA.

H. Anno, T. Ueda, S. Hirata, T. Kameyama, T. Iida, Y. Kogo, Mechanical properties of thermoelectric $Ba_8Al_{15}Si_{31}$ clathrate, The 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2015), June 29–30, 2015 Dresden, Germany.

Hiroaki Anno, Rattling Silicide: Ba-Al-Si-Based Clathrates, 1st Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (SPARCA2015), 9 February, 2015, Taipei, Taiwan. [Invited]

Hiroaki Anno and Shou Fujii, Investigation of Thermoelectric Properties of P-Type $CuFeS_2$ Chalcopyrite, The 15th International Union of Materials Research Societies - International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), 25 August, 2014, Fukuoka University, (Fukuoka, Fukuoka), Japan.

Hiroaki Anno and Ritsuko Shirataki, Effect of Heat Treatment in Air on Thermoelectric Properties of $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ -Based Clathrate, The 33rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014), July 9, 2014, Nashville, TN, USA.

H. ANNO and R. SHIRATAKI, THERMAL STABILITY AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SILICON CLATHRATES FOR WASTE HEAT RECOVERY, the 24th International Symposium of Transport Phenomena (ISTP-24), 4 November 2013, Tokyo

University of Science, Yamaguchi, (Sanyo Onoda, Yamaguchi), Japan.

Hiroaki Anno and Ritsuko Shirataki, Influence of Heat Treatment in Air on Thermoelectric Silicon Clathrate, The International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), October 30, 2013, Rennes, France.

Hiroaki Anno, Development of Thermoelectric Silicon Clathrates, 4th International Workshop on Thermoelectrics, July 5, 2013, Awaji Yumebutai, (Awaji Island, Hyogo), Japan.

Hiroaki Anno, Ritsuko Shirataki, Impact of heat treatment in air on thermoelectric properties of sintered $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ -based clathrate, The 32nd International Conference on Thermoelectrics (ICT2013), July 1, 2013, Kobe International Conference Center, (Kobe, Hyogo), Japan.

Hiroaki Anno, Ritsuko Shirataki, Thermal stability and oxidation resistance of polycrystalline $Ba_8Al_{16}Si_{30}$ -Based clathrates, E-MRS 2013 Spring Meeting, May 27, 2013, Strasbourg, France.

〔図書〕(計 1 件)

Ryoji Funahashi, Chunlei Wan, Feng Dang, Hiroaki Anno, Ryosuke O. Suzuki, Takeyuki Fujisaka, and Kunihito Koumoto, CRC Press, Taylor & Francis Group, Development of Thermoelectric Technology from Materials to Generators, 2015, pp. 83–142.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

阿武 宏明 (ANNO, Hiroaki)
山口東京理科大学・工学部・教授
研究者番号 : 60279106