

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289377

研究課題名(和文) 環境負荷物質を含まないクラスレート化合物を用いたセグメント型熱電発電素子の開発

研究課題名(英文) Development of segmented thermoelectric modules using clathrate compounds without toxic materials

研究代表者

岸本 堅剛 (Kishimoto, Kengo)

山口大学・創成科学研究科・助教

研究者番号：50234216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,200,000円

研究成果の概要(和文)：P型とN型両方について、IV族元素(Sn, Ge, Si)を母体とするクラスレート化合物から構成されるセグメント型熱電発電素子を作製した。その接合面は素子加工に耐える機械的強度を持つとともに、余分な電気抵抗はほとんど無かった。それらを用いて作製した発電モジュールは正常に動作した。得られた発電特性は構成材料の熱電特性からの見積もり値にほぼ一致した。また、従来材料と同等以上の高い熱電性能を有するSn系タイプ2クラスレート焼結体を開発した。

研究成果の概要(英文)：We fabricated both p- and n-type segmented thermoelectric elements using group-IV-element (Sn, Ge, Si)-based clathrate compounds. The segmented elements had mechanical strength enough to withstand device processing and had little contact electrical resistance. Power generation modules fabricated using them worked normally. The obtained power generation characteristics almost agreed with the estimation value from the thermoelectric properties of the constituent materials. We also developed Sn-based type-II clathrate sintered samples having high thermoelectric performance.

研究分野：熱電変換

キーワード：熱電材料 熱電発電モジュール セグメント型 クラスレート化合物 タイプ2クラスレート

1. 研究開始当初の背景

エネルギー問題への意識が高まっている。無駄に捨てられている廃熱から電気エネルギーを生み出す熱電発電技術は、省エネ技術として、実用化に向けて研究開発が加速している。そのため、熱電材料の高性能化や高効率な熱電発電素子が求められている。研究代表者らは、この10年強の間、新規材料として、IV族元素を母体とするクラスレート化合物(例えば、 $Ba_8Ga_{16}M_{30}$ ($M = Sn, Ge, Si$))について研究開発を行い、これらの熱電性能が従来材料と同等の実用化レベルであることを明らかにしてきた(科学研究費基盤C17560618, 同20510106, 同22560698, 同23560838ほかで実施)。この材料は、従来材料とは違い、環境負荷物質を含まないのが特長の一つである。直近では基礎研究に限らず、H21~H23年度のNEDOプロジェクト(ナノテク・先端部材実用化研究開発「カゴ状物質を利用したナノ構造制御高性能熱電変換材料の研究開発」)に参加し、その中でSn系クラスレート化合物を用いた熱電発電素子を開発した。その発電素子の変換効率は約5%であり、従来材料と同程度の出力を実現した。このように、Sn系クラスレート材料が性能的にも要素材料としても実際に熱電発電素子に使用できることを実証した。

高効率な熱電発電素子を開発するに当たっては、複数材料をつなぎ合わせるセグメント化技術は非常に有用である。従来素子では、例えば、低温側に Bi_2Te_3 、高温側に $CoSb_3$ というように異種材料が用いられている;この場合、前者の結晶構造が層状であるのに対して後者は立方晶系であり、また構成元素も全く異なるため、熱膨張係数などの熱的性質が異なり、接合に難がある。そのため、機械的強度が弱いほか、使用温度に制限があり、セグメント化しても要素材料個々の性能を十分には引き出せていない。しかもテルルやアンチモンなどの環境負荷物質を使用しており、利用場所にも制限が掛かってしまう。

そこで、同種のクラスレート化合物 $Ba_8Ga_{16}M_{30}$ ($M = Sn, Ge, Si$)を用いた素子を作製すれば、これらの課題を全て解決できると考えている。クラスレート化合物は同一の結晶構造を持ちながら、高性能を示す温度領域はSn系が低温(室温~400℃)、Ge系が中温(300~700℃)、Si系が高温(400~800℃)と、それぞれのクラスレートの融点に応じてシフトする。また、発電素子を構成するためにはP型N型の両方が必要であるが、申請者らは三つの系についてP型N型両方の開発実績を有している。前述のSn系のみで構成した発電素子では、高温側温度は上限400℃に制限されており、効率は約5%であったが、本研究において三つの系をセグメント化することにより、10%強の変換効率が達成可能であると思われる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、廃熱から電気エネルギーを回収し省エネルギーを進めるために、環境負荷物質を含まない、高効率な熱電発電素子を開発することとした。高効率化のために低温側と高温側でそれぞれ性能が高い複数材料をつなぎ合わせたセグメント型を採用した。本研究では、これらに最適な熱電材料として、IV族元素(Sn, Ge, Si)を母体とし環境負荷物質を含まずに構成できるクラスレート化合物を用いた。

3. 研究の方法

上記の目的のために、適宜、互いに摺り合わせながら、具体的には以下の項目について研究した:

- (1)セグメント素子の作製と評価
- (2)発電モジュールの作製と評価
- (3)クラスレートの高性能化

上記項目(1)については、単一素子を作製する通常的手法に工夫を加えて、Sn-GeやSn-Ge-Siなどの多段セグメント素子を作製する。それらの接合面における熱的・電気的接触抵抗などを含む各種分析を行い、作製条件を最適化する。項目(2)については、上記(1)で開発したセグメント素子を用いて、発電モジュールを作製する。その発電素子に対して、発電特性ならびに耐久試験を実施する。項目(3)については、タイプ1、タイプ2、タイプ3、タイプ8およびタイプ9クラスレートについて、新規の化学組成または既存物質から一部変更した化学組成を有する物質の合成を試み、得られた試料体の熱電特性を評価する。試料作製方法は基本的に従前と同じセラミック法による。化学組成を設定する際は、電子構造計算を用いた理論予測を活用する。

4. 研究成果

(1)セグメント素子の作製と評価

まずは、低温側部材としてタイプ8クラスレート $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 焼結体、高温側部材としてタイプ1クラスレート $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ 焼結体を用いて、P型とN型の両方について、放電プラズマ焼結装置を用いた一体化焼結法を活用して2段のセグメント素子を作製した。その作製条件の制御により、切削加工などに耐えうる機械的強度を有し、かつ、電気的抵抗が十分低い、接合面を得ることに成功した。次に、より高い変換効率が期待できる、上記以外のクラスレートの組合せについても検討した。その結果、良好な2段のセグメント素子を得ることができた。

(2)発電モジュールの作製と評価

まずは、産業技術総合研究所つくばの協力を得て、上記セグメント素子を用いて発電モジュールを作製するとともに、発電特性を評価した。このモジュールに対して、接合面抵抗などの影響がほとんど存在しないことと、通常電流-電圧特性の関係が得られることを確認した。測定では、低温側温度300K、

高温側温度 873 K のとき、発電効率 7.4 % という高い発電性能を得た。この効率は、それぞれの部材の熱電特性から予想されるそれとおおむね一致した。以上により、セグメント型素子が発電モジュールの部材として機能することがわかった。

次に、他のクラスレート化合物を組み合わせたセグメント素子についても発電モジュールを作製し、発電特性を評価した。種々の条件を検討した結果、得られた最大の変換効率は向上した。

(3) クラスレートの高性能化

タイプ 2 クラスレート (K, Ba)₂₄(Ga, Sn)₁₃₆ 研究項目(3)の中で一番の成果は、開発したクラスレートで高い無次元性能指数 ZT を得たことである：(K, Ba)₂₄(Ga, Sn)₁₃₆ 焼結体の 630 K における ZT 値は 1.19 であった。仮にこの材料のみで発電モジュールを作製した場合、低温側温度 300 K、高温側温度 600 K のとき、変換効率は 10 % となる。

先行研究は Mano らによる単結晶試料であった (S. Mano *et al.*, Phys. Rev. B84(2011) 214101.)。それ以前に研究されていたタイプ 2 クラスレートは金属的特性を示し、熱電材料ではなかった。Mano らの試料は熱電材料に必須の半導体的特性を示した。本研究にて研究代表者らはセラミックス法により化学組成や作製条件を調整し、焼結体試料の熱電特性を制御した。その結果、最適なキャリア密度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることを明らかにし、それに相当する試料体を作製した。代表者らの焼結体試料は室温キャリア移動度が最大で $170 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という値を示した。これはクラスレート化合物の中では最高値である。前述の単結晶のそれ $80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ と比べると、良質な焼結体試料が得られていることがわかる。また、これらの焼結体試料の格子熱伝導率は最小で $4 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。これは Sn の理論最小値 $3.5 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ に匹敵するほど低い。この高移動度と低格子熱伝導率は半導体化 Sn 系タイプ 2 クラスレートの特徴であると考えられる。

その他のタイプ 2 クラスレート

前述の (K, Ba)₂₄(Ga, Sn)₁₃₆ の元素置換系について検討した。Ga を同じ III 族の Al または In に置換した化合物の作製を試みた。Al の場合は、全部置換することが可能であった。電子構造計算によれば、Ga 置換体に比べて、Al 置換体の有効質量は大きく、その結果、キャリア移動度が小さくなることが示唆された。実験結果もそのようになった。Al 置換体の最大 ZT は 0.80 (640 K) であった。一方、In を用いた場合、Ga の半分程度を置換することが可能であった。

Sn 系クラスレートは中低温材料である。高温材料として、Ge 系のタイプ 2 クラスレートを検討した。例えば Cs₈Na₁₆Ge₁₃₆ といった、従前の Ge 系タイプ 2 クラスレートは全て金属的であった。これらのゲスト原子は例えば Cs と Na というように全てアルカリ金属である。

それに対して、半導体化された (K, Ba)₂₄(Ga, Sn)₁₃₆ のゲスト原子にはアルカリ土類金属が含まれる。アルカリ土類金属の存在が半導体化の鍵になると考え、Sr の利用を考案した。その考えの元に、(K, Sr)₂₄(Ga, Ge)₁₃₆ を合成したところ、半導体的な特性を示し、熱電材料として使えることがわかった。この材料は室温キャリア移動度が $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ という Ge 系クラスレートでは最高値を示した。

その他のクラスレート

タイプ 3 クラスレートについて、Cs₃Na₃Sn₂₀ 焼結体試料の作製および熱電特性を評価した。その室温格子熱伝導率は $6 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、最大 ZT は 0.25 (490 K) であった。

また、タイプ 9 クラスレートについて、(K, Ba)₆(M, Sn, Ge)₂₅ (M=Al, Ga, In) 焼結体試料を作製し、その熱電特性を評価した。最小格子熱伝導率は $6 \text{ mW cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、最大 ZT は 0.40 (680 K) であった。

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 4 件)

Kengo Kishimoto, Suguru Utsunomiya, Koji Akai, Hironori Asada, Tsuyoshi Koyanagi, Synthesis and thermoelectric properties of semiconducting germanium-based type-II clathrate (K, Sr)₂₄(Ga, Ge)₁₃₆, Journal of Alloys and Compounds、査読有、Vol. 695、2017、pp. 1610-1616

Suguru Utsunomiya, Kengo Kishimoto, Shota Koda, Koji Akai, Hironori Asada, Tsuyoshi Koyanagi, Preparation and thermoelectric properties of sintered type-II clathrates (K, Ba)₂₄(Al, Sn)₁₃₆, Journal of Alloys and Compounds、査読有、Vol. 693、2017、pp. 1039-1044

Kengo Kishimoto, Shota Koda, Koji Akai, Tsuyoshi Koyanagi, Thermoelectric properties of sintered type-II clathrates (K, Ba)₂₄(Ga, Sn)₁₃₆ with various carrier concentrations, Journal of Applied Physics、査読有、Vol. 118、No. 12、2015、pp. 125103/1-125103/7

Shota Koda, Kengo Kishimoto, Koji Akai, Hironori Asada, Tsuyoshi Koyanagi, Thermoelectric and transport properties of sintered *n*-type K₈Ba₁₆Ga₄₀Sn₉₆ with type-II clathrate structure, Journal of Applied Physics、査読有、Vol. 116、No. 2、2014、pp. 023710/1-023710/9

[学会発表](計 18 件)

近藤恭平, 岸本堅剛, 赤井光治, 浅田裕法, 小柳剛, Type-IX クラスレート化合物 (K, Ba)₆(Ga, Sn, Ge)₂₅ の作製と熱電的特性、

第13回日本熱電学会学術講演会、平成28年9月6日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)

脇山智之、石川雄基、岸本堅剛、赤井光治、浅田裕法、小柳剛、Ge系とSi系クラスレート化合物を用いたセグメント型熱電発電素子の作製、第13回日本熱電学会学術講演会、平成28年9月5日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)

高島大輝、岸本堅剛、小柳剛、赤井光治、浅田裕法、長瀬和夫、高澤弘幸、山本淳、PGE材料の $-Zn_4Sb_3$ と $(K,Ba)_{24}(Ga,Sn)_{136}$ クラスレートを用いた熱電発電モジュールの作製と特性評価、第13回日本熱電学会学術講演会、平成28年9月5日、東京理科大学葛飾キャンパス(東京都葛飾区)

石川雄基、土谷陽平、岸本堅剛、小柳剛、長瀬和夫、高澤弘幸、山本淳、赤井光治、浅田裕法、クラスレート化合物を用いたセグメント型熱電モジュールの作製、第63回応用物理学会春季学術講演会、平成28年3月21日、東京工業大学(東京都目黒区)

宇都宮卓、岸本堅剛、赤井光治、浅田裕法、小柳剛、type-IIクラスレート化合物 $K_8Sr_{16}M_{40}Ge_{96}$ (M=Al,Ga)の作製と熱電的特性、第63回応用物理学会春季学術講演会、平成28年3月21日、東京工業大学(東京都目黒区)

藤田遼、赤井光治、岸本堅剛、小柳剛、栗巢普揮、山本節夫、擬ポテンシャルコードを用いたタイプII構造Snクラスレート半導体の構造評価、第12回日本熱電学会学術講演会、平成27年9月8日、九州大学(福岡県春日市)

赤井光治、岸本堅剛、小柳剛、山本節夫、タイプII構造クラスレート半導体K-Ba-Ga-Snの電子構造と熱電特性向上の検討、第12回日本熱電学会学術講演会、平成27年9月8日、九州大学(福岡県春日市)

近藤恭平、岸本堅剛、赤井光治、小柳剛、浅田裕法、Type-IIIクラスレート化合物 $K_3Ba_3MSn_{24-x}Ge_x$ (M=Al,Ga,In)の作製と熱電的特性、第12回日本熱電学会学術講演会、平成27年9月8日、九州大学(福岡県春日市)

石川雄基、土谷陽平、岸本堅剛、小柳剛、長瀬和夫、高澤弘幸、山本淳、赤井光治、浅田裕法、クラスレート化合物を用いたセグメント型熱電発電モジュールの作製と特性評価、第12回日本熱電学会学術講演会、平成27年9月7日、九州大学(福岡県春日市)

小柳剛、岸本堅剛、石川雄基、山本淳、長瀬和夫、高澤弘幸、熱電発電モジュールの特性シミュレーション、第12回日本熱電学会学術講演会、平成27年9月7日、九州大学(福岡県春日市)

K. Kishimoto, Y. Tsuchiya, T. Koyanagi, K. Nagase, H. Takazawa, Y. Ishikawa, K. Akai, H. Asada, A. Yamamoto, Segmented thermoelectric modules using type-VIII

Ba-Ga-Sn and type-I Ba-Ga-Ge clathrate compounds, The 34st International & 13th European Conference on Thermoelectrics, 平成27年6月30日、Dresden (Germany)

K. Akai, K. Kishimoto, T. Koyanagi, S. Yamamoto, First-principles study of electronic structure on PGE Clathrates K-Ba-Ga-Sn, The 34st International & 13th European Conference on Thermoelectrics, 平成27年6月29日、Dresden (Germany)

土谷陽平、岸本堅剛、石川雄基、赤井光治、浅田裕法、小柳剛、クラスレート化合物を用いたセグメント型素子の熱電発電特性、第62回応用物理学会春季学術講演会、平成27年3月13日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

宇都宮卓、幸田翔大、岸本堅剛、赤井光治、浅田裕法、小柳剛、type-IIクラスレート化合物 $K_8Ba_{16}Al_{40}Sn_{96}$ の作製と熱電的特性、第62回応用物理学会春季学術講演会、平成27年3月13日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

赤井光治、岸本堅剛、小柳剛、山本節夫、タイプ2構造Snクラスレートの電子状態に対する元素添加効果、第62回応用物理学会春季学術講演会、平成27年3月13日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)

藤津順也、岸本堅剛、赤井光治、浅田裕法、小柳剛、Type-III Cs-Na-Snクラスレート焼結体の作製と熱電的特性、第11回日本熱電学会学術講演会、平成26年9月29日、物質材料研究機構(茨城県つくば市)

土谷陽平、岸本堅剛、石川雄基、赤井光治、浅田裕法、小柳剛、クラスレート化合物を用いたセグメント型熱電素子の作製工程検討、第11回日本熱電学会学術講演会、平成26年9月29日、物質材料研究機構(茨城県つくば市)

赤井光治、岸本堅剛、小柳剛、山本節夫、タイプ2構造Snクラスレート半導体の電子構造と熱電特性の検討、第11回日本熱電学会学術講演会、平成26年9月29日、物質材料研究機構(茨城県つくば市)

岸本堅剛、幸田翔大、宇都宮卓、赤井光治、浅田裕法、小柳剛、type-IIクラスレート化合物 $K_8Ba_{16}Ga_{40}Sn_{96}$ の熱電特性に及ぼす元素置換効果、第11回日本熱電学会学術講演会、平成26年9月29日、物質材料研究機構(茨城県つくば市)

〔図書〕(計1件)

岸本堅剛、小柳剛、情報機構、クラスレート熱電変換材料の特性とモジュール化、「熱電変換材料実用・活用を目指した設計と開発～材料技術/モジュール化/フレキシブル化/実用例～」の第2章第6節、2014、249(94-101)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

名称：セグメント型熱電発電モジュール
発明者：山本淳、長瀬和夫、岸本堅剛、小柳剛、赤井光治
権利者：産業技術総合研究所，山口大学
種類：特許
番号：特願 2017-047721
出願年月日：平成 29 年 3 月 13 日
国内外の別： 国内

名称：タイプ 2 クラスレート化合物及び該化合物よりなる熱電変換素子
発明者：岸本堅剛、小柳剛、赤井光治
権利者：山口大学
種類：特許
番号：特願 2015-108913
出願年月日：平成 27 年 5 月 28 日
国内外の別： 国内

名称：タイプ 2 クラスレート化合物及び該化合物よりなる熱電変換素子
発明者：岸本堅剛、小柳剛、赤井光治
権利者：山口大学
種類：特許
番号：特願 2015-058493
出願年月日：平成 27 年 3 月 20 日
国内外の別： 国内

取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岸本 堅剛 (KISHIMOTO, Kengo)
山口大学・大学院創成科学研究科・助教
研究者番号：50234216

(2) 研究分担者

赤井 光治 (AKAI, Koji)
山口大学・国際総合科学部・准教授
研究者番号：20314825

小柳 剛 (KOYANAGI, Tsuyoshi)
山口大学・大学院創成科学研究科・教授
研究者番号：90178385

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

山本 淳 (YAMAMOTO, Atsushi)