

令和元年6月11日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06790

研究課題名(和文) Mg₂Si/CNT複合ナノファイバーによるn型フレキシブル熱電変換素子の開発研究課題名(英文) Development of n-type flexible thermoelectric material based on Mg₂Si/CNT composite nanofibers

研究代表者

菊池 圭子 (Kikuchi, Keiko)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：80361137

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)表面にn型の無機熱電変換材料であるMg₂SiがコーティングされたMg₂Si/CNT複合ナノファイバーについて、Siサブミクロン粉末を用いたコロイドプロセスを含む合成プロセスを新たに開発し、従来よりもMg₂Siコーティング内の不純物を低減させることに成功した。また不純物が低減したことによりナノファイバーの性能指数が大幅に向上した。さらにMg₂Si/CNT複合ナノファイバーのみからなる薄膜の作製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高効率の熱電変換デバイスを実現するためにはp型とn型、両方の熱電変換材料が必要であるが、高温でも安定なn型のフレキシブル熱電変換材料はこれまで存在しなかった。本研究で開発したナノファイバーは軽量で希少金属など資源量の制限を受けないMg₂SiとCNTの組み合わせであり、薄膜化が比較的容易であることから、将来的な実用化が大いに期待される。さらに本研究で開発したコロイドプロセスを用いたCNT複合ナノファイバー合成法は、多くの無機熱電変換材料へ応用が可能であり、今後、高温使用可能なフレキシブル熱電変換素子の実現に向けてCNT複合ナノファイバーの開発促進に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Mg₂Si/CNT thermoelectric nanofibers were successfully synthesized through the combined process of the colloidal process using silicon sub-micron powder and liquid-solid phase reaction. The synthesized Mg₂Si coatings on CNTs showed less impurity and higher thermoelectric properties compared with those synthesized through our previous process. Moreover, thin-films made of Mg₂Si/CNT composite nanofibers for use as a flexible thermoelectric material were successfully fabricated.

研究分野：粉末冶金

キーワード：熱電変換材料 カーボンナノチューブ

様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会実現にむけた取り組みの一環として、自動車や航空機等におけるエンジン排熱回生システムが注目されている。特に自動車の場合、ガソリンエンジンの機械エネルギーへの変換効率は高くても30%程度であり、エネルギーの70%以上は熱として外部に排出されるため、排熱エネルギーを直接電力に変換できる熱電発電システムは、効率的な回生システムとして広く普及活用することが期待されている。

熱電発電システムの高効率化に向け、これまで様々な熱電変換材料が開発されてきた¹⁾。しかしその多くは脆性材料であり、さらに現在一般的に用いられている熱電変換素子はセラミックス板に熱電変換材料が挟まれた構造であることから、自動車等で使用するには振動や熱衝撃に弱いという課題を解決する必要がある。そこで近年、導電性高分子を用いたフレキシブルな熱電変換素子が開発されている。しかしこれらは熱的安定性に乏しく室温付近での利用しか想定されていないものがほとんどである。自動車のエンジンから排出されるガスの温度は最高800℃にも達するが、熱電発電システムは与えられる温度差が大きいほど発電効率が良くなるため、高効率なシステムを開発するためにはより高温で使用できるフレキシブル熱電変換素子が必要である。

高温でも使用可能なフレキシブル熱電変換素子を構成する材料として、大気中でも500℃付近まで安定して存在でき²⁾、さらに優れた導電率を有するカーボンナノチューブ(CNT)が有用であると考えられる。さらに、CNT自身も熱電変換材料であり、代表的な無機熱電変換材料であるBi₂Te₃に匹敵するゼーベック係数を示すという報告もなされており³⁾、バッキーペーパーと呼ばれるフレキシブルな薄膜を容易に形成できるため、高温では不安定になってしまうポリマー材料を使うことなく、単独でフレキシブル熱電変換素子を形成することが可能である。しかしCNTには大気中でp型しか安定に存在できないという課題がある⁴⁾。熱電変換デバイスにはp型とn型両方の熱電変換素子が必要となるため、高温でも使用可能なフレキシブル熱電変換デバイスを実現するためには、大気中でも安定して存在できるn型のフレキシブル熱電変換素子が必要となる。

我々はこれまでの研究において、ポリマー系熱電変換材料の特性を向上させるための強化材として、CNTにn型の熱電変換材料であるMg₂Siがコーティングされた複合ナノファイバーの合成法を開発してきた。CNT表面に様々な材料をコーティングする技術はこれまで数多く開発されているが、その多くは有機系分散剤による表面改質を必要とし、このような有機物がCNTとコーティング材の間に残存することにより、材料間での電子移動が妨げられ熱電性能が低下してしまう課題がある。そのため我々が開発したプロセスは、有機系分散剤を使用せず、CNT表面にMg₂Siを析出させる新しいプロセスとなっている。Mg₂Siは300~500℃の中温度域で高い熱電性能を示すn型の熱電変換材料である¹⁾。したがってこのMg₂SiがCNTにコーティングされたMg₂Si/CNT複合ナノファイバーを用いて薄膜を形成することにより、高温使用可能なn型フレキシブル熱電変換素子を実現できると期待される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Mg₂Si/CNT複合ナノファイバーを応用し、中温度域で使用可能なフレキシブル熱電変換素子を実現することである。そのためにまずMg₂Siの析出形態を制御するためのプロセスを開発する。Mg₂Siは脆性材料であるため、コーティングの形状によってはCNTの変形に伴い破壊してしまう可能性がある。そこでフレキシブル熱電変換素子を実現するため、CNT上に部分的にMg₂Siをコーティングすることにより、ファイバーが大きく変形した場合でも高靱性材料であるCNTのみが変形しCNTと同程度の靱性を有する複合ナノファイバーを開発する必要がある。またMg₂Si合成プロセスの改善によりMg₂Siコーティング中の不純物を低減させ、複合ナノファイバーそのものの熱電変換性能を向上させることも目的のひとつである。最終的にMg₂Si/CNT複合ナノファイバーのみで薄膜を形成し、中温度域で使用可能なフレキシブル熱電変換素子を実現する。

3. 研究の方法

(1) Mg₂Si コーティングの析出形態制御

CNT上にMg₂Siを合成するためには、ゾルーゲル法によるSiO₂コーティングの合成、マグネシウムによるSiO₂のSiへの還元、Mg₂Siの合成という3つのプロセスを経る必要がある。最終的に得られるMg₂Siコーティングの析出形態を変化させるため、本研究では最初のプロセスであるSiO₂コーティングに着目をした。SiO₂の合成条件を変化させることによりSiO₂コーティングの厚さを変化させ、さらに最終的に合成されるMg₂Siコーティング形状との関係を明らかにすることにより、高靱性な複合ナノファイバーを得るためのプロセス最適化を行った。

(2) Mg₂Si コーティングの熱電変換性能向上

これまでの研究においてCNT上に合成されたMg₂Siには不純物であるMgOのナノ結晶が含まれており、その結果、性能指数が非常に低くなる課題があった。本研究では、MgOがMg₂Si中に含まれてしまう原因を明らかとし、Mg₂Si合成プロセスの改善を行った。

(3) Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーの薄膜化

フレキシブル熱電変換素子の実現のためには、ナノファイバーを集合化させた薄膜を作製する必要がある。これまで CNT の薄膜化に関しては数多くの実施例が報告されており、吸引濾過法、スピンドコーティング等が行われている。本研究ではこれらの中から吸引濾過法を採用し、Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーの薄膜化を行う。

4. 研究成果

(1) Mg₂Si コーティングの析出形態制御

ゾルゲル法による SiO₂ 合成時に、触媒として添加されるアンモニウム水溶液量を変化させることにより、CNT 上の SiO₂ コーティングの厚さを約 20nm から 50nm まで制御できることが分かった。図 1 に異なる厚さの SiO₂ コーティングに対して Mg₂Si を合成した結果を示す。CNT 上の Mg₂Si コーティングの形状は、SiO₂ コーティング厚さが 20nm の場合は単結晶のブロック状、SiO₂ コーティング厚さが 50nm の場合は単結晶の層状となり、SiO₂ 層の厚さを変化させることにより Mg₂Si コーティングの形状を制御できることを明らかとした。

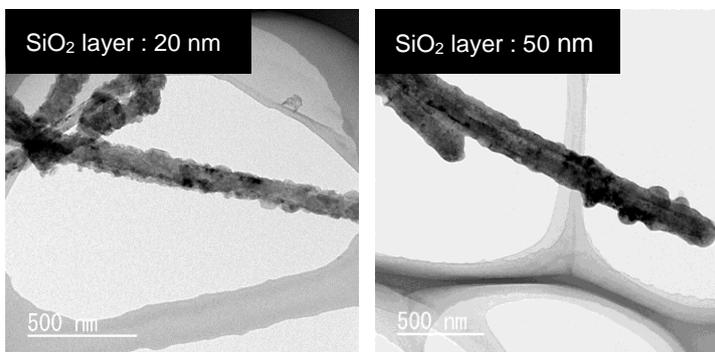


図 1 異なる厚さの SiO₂ コーティングから合成された Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーの TEM 像

(2) Mg₂Si コーティングの熱電変換性能向上

Mg₂Si コーティングに存在する不純物 MgO の生成要因としては、Mg₂Si 合成中に Mg が酸化してしまうことに加え、SiO₂還元によって得られた Si 中に残存した微量の SiO₂ が Mg₂Si 合成中に Mg により還元され副生成物として MgO が生成されるということが挙げられる。このうち Mg の酸化については、市販の Si 粉末を用いて合成した Mg₂Si 中に MgO がほぼ検出されなかったことから、不純物生成の主な要因ではないと考えられる。

本研究では不純物 MgO 低減のために Si の表面酸化物や還元後の Si に残存した SiO₂ を除去できるように、弗化水素酸による SiO₂ エッチングを行った。しかしエッチングにより SiO₂ を完全に除去すると還元によって得られた Si が CNT から剥離してしまうことが分かった。

そこで次に Si サブミクロン粉末を原料粉末として採用し、コロイドプロセスを用いた Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバー合成プロセスを新たに開発した。その結果、Mg₂Si が CNT に付着した複合ナノファイバーを得ることに成功した。作製された Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーの XRD 回折パターンを図 2 に示す。従来の SiO₂還元で得られた Si から合成された Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーよりも、不純物である MgO 含有量が明らかに低減していることが分かる。また MgO 低減のためには、Si 粉末表面の酸化物を除去する他に、CNT 表面の官能基を除去することも重要であることが分かった。

不純物である MgO を低減させることにより、Mg₂Si /CNT 複合ナノファイバーの導電率が大幅に改善され、性能指数も向上した。

(3) Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーの薄膜化

吸引濾過法によって作製された Mg₂Si/CNT 複合薄膜の外観を図 3 に示す。直径約 4 mm のフリースタANDING 薄膜の作製に成功した。薄膜の大型化に関しては今後の課題であり、吸引濾過法以外の方法も検討する必要があるが、本研究において開発された、熱電変換薄膜を作製プロセスは、高温で不安定となるポリマーを一切用いないことから、今後、高温使用可能なフレキシブル熱電変換素子の実現に向けて Mg₂Si ばかりでなく数多くの熱電変換材料への応用が期待される。

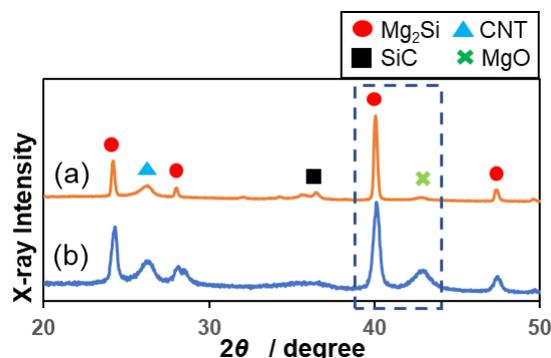


図 2 異なる Si から合成された Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーの XRD 回折パターン。(a) Si サブミクロン粉末。(b) 還元 Si。

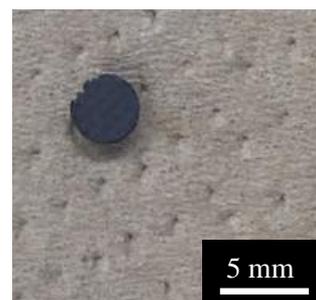


図 3 Mg₂Si/CNT 複合薄膜外観

<引用文献>

- ① T.M. Tritt and M.A. Subramanian; MRS Bulletin 31 (2006) pp.188-198.
- ② W. Zhou et al.; Carbon 78 (2014) pp.121-129.
- ③ Y. Nakai et al.; Appl. Phys. Express 7 (2014) 025103.
- ④ C. Yu et al.; Energy Environ. Sci. 5 (2012) pp.9481-9486.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1件)

- ① Keiko Kikuchi, Kodai Yamamoto, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Synthesis of n-type Mg₂Si/CNTN Thermoelectric Nanofibers, Nanoscale Research Letters, 査読有, 12 (2017) 343. DOI: 10.1186/s11671-017-2120-y

[学会発表] (計 7件)

- ① 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, コロイドプロセスを用いた Mg₂Si/CNT 複合ナノファイバーの合成と評価, 粉体粉末冶金協会平成 30 年度秋季大会, 2018 年
- ② Keiko Kikuchi, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Synthesis of morphology controlled n-type Mg₂Si/CNT thermoelectric nanofibers, JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy, 2017 年
- ③ Keiko Kikuchi, Kodai Yamamoto, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, the 15th International Conference on Advanced Materials, 2017 年
- ④ 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, Mg₂Si/カーボンナノチューブ複合ナノファイバーの合成と形状制御, 粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会, 2017 年
- ⑤ 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, Mg₂Si/カーボンナノチューブ複合ナノファイバーの合成と熱電変換材料への応用, 粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会, 2016 年
- ⑥ Keiko Kikuchi, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, Synthesis of n-type Mg₂Si/CNT thermoelectric nanofibers, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2016 年
- ⑦ 菊池圭子, 山本晃大, 野村直之, 川崎亮, Mg₂Si/カーボンナノチューブ複合ナノファイバーの合成と熱電特性評価, 粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会, 2016 年

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。