

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04732

研究課題名(和文) ナノ積層イオン伝導体を用いた熱電変換モジュールの発電特性

研究課題名(英文) Power Generating Properties of Thermoelectric Conversion Module using Nano-stacked Ion Conductor

研究代表者

桑折 仁 (KOHRI, Hitoshi)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：70327724

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱電発電材料は縮退半導体を中心に材料開発されてきた。これに対し、本研究ではこれまで注目されていない、Aurivillius化合物(Bi層状酸化物)やNa-Bi-Ti-Oなどの酸素イオン伝導体に着目し、熱電材料としての可能性を精査した。その結果、作製方法や添加元素を調整することにより、これまで実用されてきた材料と同等もしくはそれ以上の性能を示すことがわかった。また、熱電材料を使う際には電極で直列につなぎ、絶縁板で挟み込んだモジュールにしなければならないが、本材料はりん銅ろうや活性金属ろうなどで適切にろう接することにより、モジュール化できることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Aurivillius化合物(Bi層状酸化物)やNa-Bi-Ti-Oなどの酸素イオン伝導体は優れた排熱発電用材料としての可能性を秘めていることが本研究の成果から明らかとなった。このことは、熱電材料開発において材料選択の幅が広がっただけでなく、作製プロセスにおけるエネルギーの削減や装置簡素化の可能性を示唆するものである。すなわち、高真空や高い熱エネルギーを作製プロセスで必要とされてきたが、プレス機と電気炉で、モジュール化はろう接のみで可能であり、大型焼結装置は不要となることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric power generation materials have been developed mainly for degenerate semiconductors. On the other hand, in this study, we focused on oxygen ion conductors such as Aurivillius compound (Bi layered oxide) and Na-Bi-Ti-O, which have not been attracting attention so far, and investigated their potential as thermoelectric materials. As a result, it was found that the performance was equal to or better than that of the previously studied materials by optimizing the fabrication method and the substituents. In addition, when using thermoelectric materials, it is necessary to form a module that is sandwiched between insulating plates by connecting them in series with metal electrodes. It was suggested that this material can form modules by proper brazing with phosphor bronze brazing or active metal brazing.

研究分野：複合材料および界面関連

キーワード：熱電変換 イオン伝導 モジュール

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災以降、電力問題対策として僅かな熱エネルギーで発電可能な熱電発電が注目されている。熱電材料は熱電能(単位温度差あたりの熱起電力)が大きく、比抵抗および熱伝導率の低いことが望ましい。熱電発電の普及には高効率化が課題であるが、劇的に熱電変換効率を向上させる手法は確立していない。1993年に、熱電材料をナノサイズに細くあるいは薄くすることにより量子効果が発現し、熱電性能が大幅に向上する、とくに巨大な熱電能(単位温度差あたりの熱起電力)が出現する理論予測がなされたが[1]、実験的にこれらの目論見が達成された例は少ない。また、熱電能は古典近似ではキャリアの有効質量に比例するため、イオン伝導体は古典近似の観点からも大きな熱電能を示す可能性がある。しかし、イオン伝導体を熱電変換に適用した例はない。

2. 研究の目的

本研究では、絶縁層と導電層がナノ積層した結晶構造、すなわちナノシートを内包する酸素イオン伝導体として知られる Aurivillius 化合物(Bi 層状酸化物)[2]に着目し、熱電材料としての可能性を精査した。

また、実用性も考慮するためには発電試験を行い、出力特性を求める必要がある。そこで、発電モジュール作製の条件を検討するために、イオン伝導体に対する最適ろう接条件を検討した。また、高温用材料として既知の FeSi_2 を用いて、絶縁基板上へのろう接条件を精査した。接合には電極材料を兼ねた高融点のろう材を用い、作製した熱電モジュールの熱安定性の評価として、耐熱試験前後の出力特性の評価を行った。

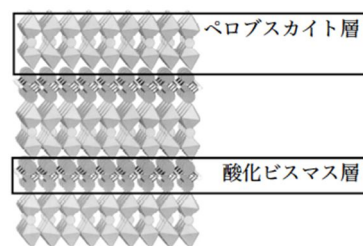


図1 Aurivillius 化合物の結晶構造

3. 研究の方法

(1) Bi 層状酸化物の作製および熱電特性

Aurivillius 化合物($\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$)は高いゼーベック係数を示すと同時に、絶縁的な高抵抗を示すことから、内包する絶縁層の影響が大きいと考えられた。そこで、試料の作製は垂直ブリッジマン(Bridgman; BM)法にて、結晶育成し、結晶方位の揃った試料の作製を試みた。育成容器には Pt りんづばを用い、酸素 1 気圧中にて 1mm/h の速度で結晶を育成した。得られた結晶は劈開面を基準とし、1mm×1mm×5mm の短冊状と外径 10mm のディスク状に加工した。ゼーベック係数は小温度差法で、比抵抗は DC 二端子法で短冊状試料を用いて測定した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法でディスク状の試料を用いて測定した。測定温度範囲は室温から 1000 K とした。

(2) 新規イオン伝導体の合成および熱電特性

$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 系 Aurivillius 化合物は 0.1 程度の無次元性能指数を示したことから、異なる系のイオン伝導体の熱電特性を精査して熱電材料としての潜在性を検証した。本テーマでは $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ に着目し、合成条件の確立および元素置換条件と熱電特性の相関を精査した。 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ は固相反応(Solid State Reaction; SSR)法で作製し、その熱電特性は Bi-V-O と同様に測定した。

(3) イオン伝導体へのろう接条件の検討

$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ 、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ は固相反応法で合成した。各試料の結晶相は粉末 XRD を用いて同定した。金属電極の接合はろう接とし、その予備実験としてろう材のぬれ性を確認するために、NBT 焼結体の上に BCuP-2(リン銅ろう)、RZ-100(銀ろう)をのせ、電気炉で大気中にて加熱した。加熱条件は、Bi-V-O は融点 890 程度であるため、と低いため、に対してリン銅ろうは、900 で 90s、銀ろうは 1000 で 30s 加熱し、ぬれ角を測定した。接合条件は、リン銅ろうは、大気中、1100 で 5min、80.203g の重りをのせて加熱した。加熱後の試料断面は SEM で観察し、元素分布エネルギー分散型 X 線分析(EDX: Energy Dispersive X-ray spectrometry)で分析した。接合強度はせん断試験で評価した。

(4) FeSi_2 の絶縁基板上へのろう接条件の検討

高温大気中で安定な熱電材料である FeSi_2 を用い、p 型は $\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.08}\text{Si}_2$ 、n 型は $\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{Si}_2$ の組成で冷間プレス・常圧焼結法により焼結体を作製し、4×4×4mm³ の直方体に熱電素子を加工した。厚さ 4mm の MgO 基板 2 枚の上に活性銀ろう(東京プレイズ製 TB-608T; 70Ag-28Cu-2Ti)を電極パターンとして塗布し、p 型/n 型 1 対または 4 対の熱電素子が電極パターンを介して電氣的に直列になるように挟み込み、Ar 雰囲気中、820°C でろう付けした。比較用として厚さ 1mm の Al_2O_3 基板についても同様にろう付けした。作製した熱電モジュールは大気中 500°C で

2～256hの耐熱試験を行い、試験前後のV-I特性を測定した。耐熱試験後の断面観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

4. 研究成果

(1) Bi層状酸化物の作製および熱電特性

高温領域において特に800K以上でブリッジマン試料がSSR試料より比抵抗が低くなっており、BMにより結晶方位が揃い、比抵抗が低減したと考えられる。1000KにおいてTi置換試料が無置換試料より比抵抗が低くなっており、Tiの置換による効果と思われる。高温領域において特に800K以上でBM試料がSSR試料より無次元性能指数が高くなり、BMによる無次元性能指数の増大が確認された。

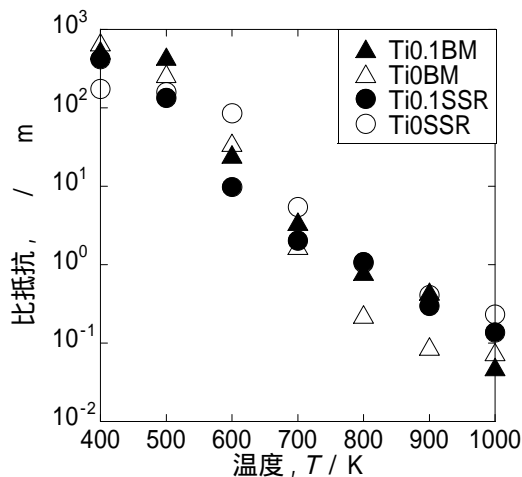


図2 Bi-V-Oの比抵抗

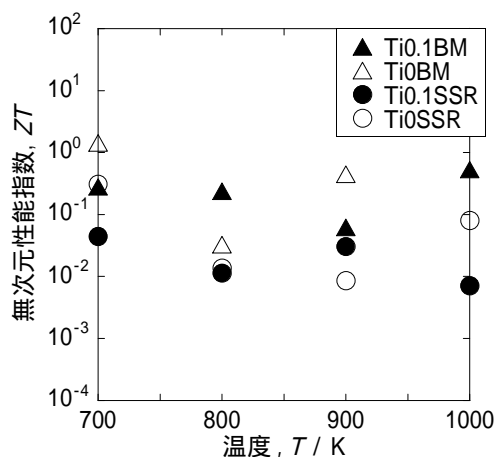


図3 Bi-V-Oの無次元性能指数

(2) 新規イオン伝導体の合成および熱電特性

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ のは900の仮焼の段階で目的の相が得られた。BiサイトをSrで置換した $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5-y}\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ において、いずれも室温で絶縁的であり、700K以上で導電性が発現した。無次元性能指数は1000Kにて2.53と非常に高い値を示したが、今後安定的にこの値を示すのか、熱サイクルをかけ検証したい。

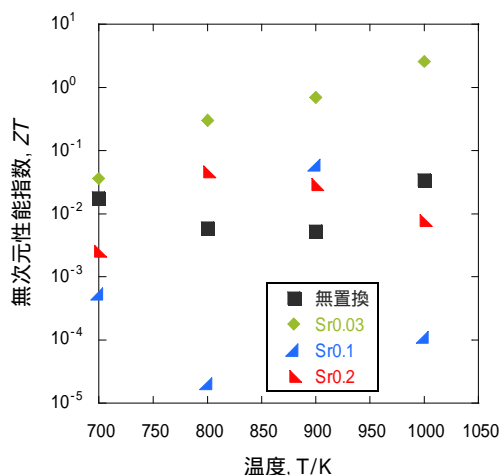


図4 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ の無次元性能指数

(3) イオン伝導体へのろう接条件の検討

$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ に対してCu電極はリン銅ろう(BCuP-2)を用いて、大気中1100℃、300sで0.787Nの負荷をかけることにより接合できた。接合部は熱的にも電気的にも抵抗は低く、せん断強度試験の結果、 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 内で破断したことから接合部の強度は $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ より高いことがわかった。

(4) FeSi_2 の絶縁基板上へのろう接条件の検討

MgO基板の1対モジュールでは、500℃、16hの耐熱試験後に熱電素子の接合部付近において破断が確認された。破断の要因として、V-I特性測定時に基板間につけた400℃の温度差により生じた熱応力が素子の強度を超えたためと考えた。そこで、1つの素子にかかる熱応力を減少させるために素子数を増やした4対モジュールを作製

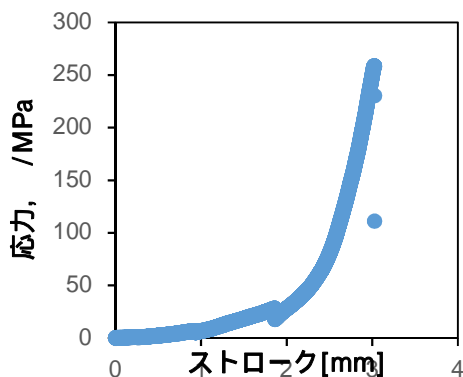


図5 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 接合体のせん断強度

し、耐熱試験及び V-I 特性測定を行った。また、 Al_2O_3 基板においても同様の実験を行い、剥離や破断の有無を確認した。

図 6 には MgO 基板の 1 対モジュールの耐熱試験前および 500°C 、8h の耐熱試験後の V-I 特性測定結果を示す。温度差 400°C において、耐熱試験前の最大電力は 9mW であったが、8h の耐熱試験後では 8mW と出力の低下が見られた。更にこの試料を 8h、合計 16h の耐熱試験を施したところ、素子の破断が確認された。SEM 観察から、図 7 のようにろう材のエッジ部分から素子が破断していたため、耐熱試験時あるいは V-I 特性測定時における熱応力によるが原因と考えられる。

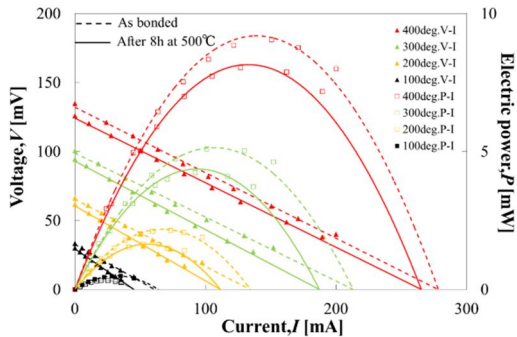


図 6 MgO 基板の 1 対モジュール耐熱試験前後の V-I 特性

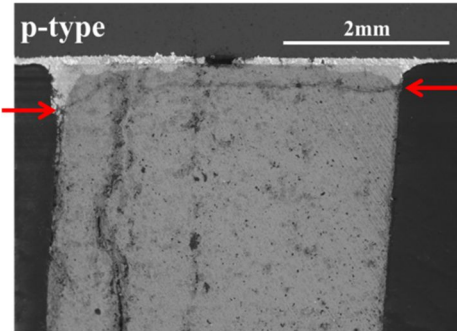


図 7 500°C 、16h 耐熱試験後に破断した素子の断面 SEM 像

図 8 には MgO 基板の 4 対モジュールの耐熱試験前および 500°C 、256h の耐熱試験後の V-I 特性測定結果を示す。耐熱試験前と比較して 256h 後では内部抵抗の増加と出力の低下が僅かに見られた。しかし 4 対モジュールでは、256h の耐熱試験後も剥離や破断は観察されなかった。素子数が増えモジュールの体積が増加したことにより熱容量も大きくなり、耐熱試験中及び V-I 特性測定時の熱応力や熱衝撃が緩和し、素子の破断を防ぐことができたと考えられる。

図 9 には Al_2O_3 基板の 4 対モジュールの耐熱試験前および 500°C 、64h の耐熱試験後の V-I 特性測定結果を示す。耐熱試験前と比較し、64h 後では内部抵抗が増加し、出力が大きく低下した。SEM 観察から、図 10 のようにろう材と拡散層の境界に亀裂が入っていることが確認された。 Al_2O_3 は MgO よりも FeSi_2 との熱膨張率の差が大きいため、耐熱試験及び V-I 特性測定時における熱応力がより大きくなってしまふことが原因と考えられる。以上のことから、熱電モジュールの絶縁基板には、なるべく熱電素子と熱膨張率差の小さい材料を使用することが望ましく、素子数を増やすことで熱応力を緩和させることができることが分かった。

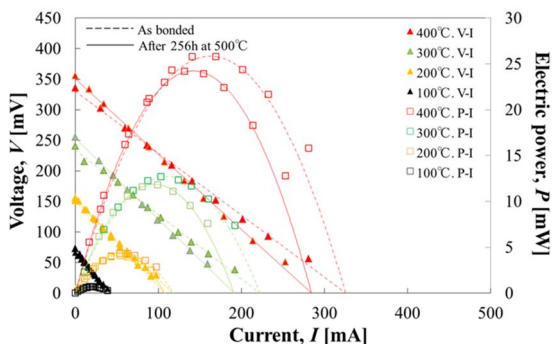


図 8 MgO 基板の 4 対モジュールの耐熱試験前後の V-I 特性

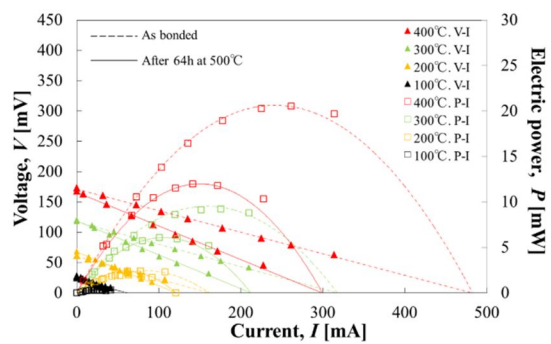


図 9 Al_2O_3 基板の 4 対モジュールの耐熱試験前後の V-I 特性

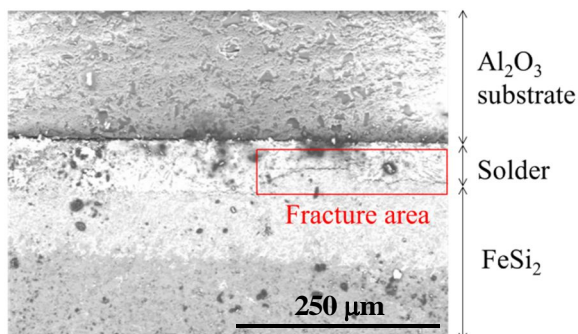


図 10 500°C 、64h 耐熱試験後に破断した素子の断面 SEM 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計18件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 佐久間龍之介, 花田陽資, 桑折 仁
2. 発表標題 Na-Bi-Ti-Oの熱電材料としての可能性
3. 学会等名 第18回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 花田 陽資, 桑折 仁
2. 発表標題 Na-Bi-Ti-O系熱電酸化物の電極形成
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐久間 龍之介, 桑折 仁
2. 発表標題 Na-Bi-Ti-Oの熱電特性
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神作 圭亮, 桑折 仁
2. 発表標題 Bi-V-Oに対するTiの元素置換効果
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 椋, 桑折 仁
2. 発表標題 La-Si-Oの熱電特性および熱的安定性
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐久間龍之介, 花田陽資, 桑折 仁
2. 発表標題 Na-Bi-Ti-Oの熱電材料としての可能性
3. 学会等名 第18回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 花田 陽資, 桑折 仁
2. 発表標題 Na-Bi-Ti-O系熱電酸化物の電極形成
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐久間 龍之介, 桑折 仁
2. 発表標題 Na-Bi-Ti-Oの熱電特性
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神作 圭亮, 桑折 仁
2. 発表標題 Bi-V-0に対するTiの元素置換効果
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 椋, 桑折 仁
2. 発表標題 La-Si-0の熱電特性および熱的安定性
3. 学会等名 オンラインフォーラムFGMs2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Kohri, M. Kato
2. 発表標題 Crystal Growth of Aurivillius Phase Bi-V-0
3. 学会等名 The 17th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 能澤 涼, 桑折 仁, 加藤 雅彦
2. 発表標題 温度勾配凝固法による Bi 層状酸化物の作製
3. 学会等名 第16回 日本熱電学会 学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大嶋駿一, 井上裕之, 加藤雅彦, 桑折 仁, 小林隆秀
2. 発表標題 基板にろう接した FeSi 2 熱電モジュールの熱安定性の改善
3. 学会等名 第16回 日本熱電学会 学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi KOHRI
2. 発表標題 Time Dependence of Electric potential in Electrical Resistivity Measurement by DC Four-terminals Method
3. 学会等名 The 38th International Conference on Thermoelectrics and The 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi KOHRI, Takuma KURISHIMA and Masahiko KATO
2. 発表標題 Synthesis of Tungsten Disilicide and its Potential as a Thermoelectric Material
3. 学会等名 37th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2018) and 16th Annual European Conference on Thermoelectrics (ECT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 桑折 仁
2. 発表標題 直流四端子法による電気抵抗率測定における電圧時間変化の詳細解析
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新井 虹輝, 桑折 仁
2. 発表標題 Bi層状酸化物の単結晶育成の試み
3. 学会等名 第10回大学コンソーシアム八王子学生発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大嶋駿一, 井上裕之, 加藤雅彦, 桑折 仁, 小林隆秀
2. 発表標題 MgO基板にろう接したFeSi2の熱安定性
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	加藤 雅彦 (KATO Masahiko) (70450111)	サレジオ工業高等専門学校・その他部局等・教授 (52604)	

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
---------	---------