

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2016

課題番号：25820363

研究課題名(和文)高性能フレキシブル熱電変換素子実現に向けた新規熱電ナノフィラーの開発

研究課題名(英文) Development of a new thermoelectric nanofiller for flexible thermoelectric devices with high performance

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)の表面をマグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)でコーティングした新規熱電ナノフィラーを、(1)ゾルゲル法によるCNTへのSiO<sub>2</sub>コーティング、(2)Mg還元法によるSiO<sub>2</sub>コーティングの還元、(3)還元されたSiとMgの反応によるMg<sub>2</sub>Siコーティングの合成という3段階からなるプロセスにより合成することに成功した。合成されたナノフィラーにおいて、CNTは厚さ約60 nmの単結晶Mg<sub>2</sub>Siにコーティングされていることが観察された。Mg<sub>2</sub>Si/CNT熱電ナノフィラーの熱電特性を測定した結果、n型の熱電特性を示すことが確認された。

研究成果の概要(英文)：Magnesium silicide (Mg<sub>2</sub>Si) / carbon nanotube (CNT) thermoelectric nanofillers for use as a flexible thermoelectric material were successfully synthesized through the combined processes of the (1) sol-gel method, (2) magnesiothermic reduction, and (3) liquid-solid phase reaction. In the resulting product, each CNT was coated with Mg<sub>2</sub>Si which was an approximately 60 nm-thick single crystal. The synthesized Mg<sub>2</sub>Si/CNT thermoelectric nanofillers exhibited n-type thermoelectric behavior.

研究分野：粉末冶金

キーワード：カーボンナノチューブ 熱電変換材料

## 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。その中で熱電変換素子を利用した熱発電システムは排熱エネルギーを直接電力に変換できるため、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。

これまで、熱電変換材料の無次元性能指数 ZT 向上を目指し様々な材料が開発されてきた。しかしこれまで開発されてきた熱電変換材料はビスマス、テルル、銀といった希少金属や、鉛、錫といった環境負荷が大きい金属が主原料として用いられており、低コスト化および大量生産が難しく、大量普及にはまだ至っていない。さらに近年、飛躍的な高効率化を目指し、ナノ構造制御による熱電変換材料開発が盛んに行われており、熱電変換材料のナノ薄膜、超格子化合物、ナノワイヤ構造化が検討されてきているが、エネルギーの大量変換を行うための大面積化に向けた課題を有している。また現在一般的に用いられている素子はセラミックスの板に熱電変換材料が挟まれた構造が一般的であり、パイプ等の曲面に適合させるのが難しい。こうした課題を解決し、熱電変換による排熱回生システムを広く普及していくためには、希少金属など資源量の制約を受けず、柔軟性および成形性の向上、大面積化、低コスト化などが可能な高性能フレキシブル熱電変換材料の開発とその素子製造技術の確立が強く期待されている。

近年、ポリマー系熱電変換材料と印刷法を用いてフレキシブルな熱電変換素子を作製する技術が開発されており、高集積化された熱電変換素子が比較的容易に形成できると期待されている。しかしポリマー系熱電変換材料の性能指数は、従来からある無機系熱電変換材料には遠く及ばないことから、材料そのものの高性能化も同時に求められている。熱電変換材料は、(1)高導電率、(2)低熱伝導率、(3)高ゼーベック係数が求められる。

カーボンナノチューブ(CNT)は高熱伝導率材料として有名であり、これまで熱電変換材料には不向きであると考えられてきた。しかしポリマーやセラミックス等と複合化させた場合、界面熱抵抗の影響により熱伝導率はあまり上昇せず、一方、導電性は飛躍的に向上するため、結果としてCNTの添加により熱電性能が向上することが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、より高い熱電性能を得るためにはゼーベック係数の向上が必要である。そこで、熱電変換材料がCNTにコーティングされたナノファイラーを用いることにより、熱伝導率の増加を抑制しつつゼーベック係数と導電率を同時に上昇させることができ、フレキシブル熱電変換素子の熱電性能をこれまでになく向上させることができると期待される。

## 2. 研究の目的

本研究ではカーボンナノチューブ(CNT)表面が熱電変換材料である  $Mg_2Si$  コーティングされた新規熱電ナノファイラーを開発することを目的とする。

$Mg_2Si$  は代表的な n 型熱電変換材料のひとつであり、密度が  $1.95g/cm^3$  とカーボンに匹敵するほど軽量でありながら、毒性がなく希少金属を使用していないため<sup>2)</sup>、 $Mg_2Si/CNT$  複合ナノファイラーが実現すれば航空宇宙機器の分野を含め、幅広い分野での応用が期待される。

## 3. 研究の方法

### (1) $Mg_2Si/CNT$ 複合ナノファイラーの作製

#### 原料粉末

原料粉末として直径 20 ~ 70 nm、長さ数十  $\mu m$  の多層 CNT(MWNT、(株)保土ヶ谷化学製)を用いた。

#### CNT の酸処理

硫酸と硝酸を 3:1 で混合した混酸中に CNT を加え、超音波バス中で 50 に保ちながら 24 時間酸処理を施した。その後、蒸留水とエタノールで洗浄し、濾過した後、大気中で乾燥させた。

#### ゾルゲル法による $SiO_2$ コーティング層の合成

酸処理を施した CNT0.4mg を 160ml のエタノール中に超音波ホモジナイザーによって分散させ、オルトケイ酸テトラエチル 2ml、イオン交換水 20ml、25%アンモニア水 35ml を加え、1 時間攪拌した。エタノールで洗浄した後、濾過し、室温で 1 晩乾燥することで  $SiO_2/CNT$  複合粉末を得た。

#### Mg 還元法による $SiO_2$ 層の還元

Mg 粉末((株)高純度化学研究所製)と  $SiO_2/CNT$  複合粉末を、混合粉末中の  $SiO_2$  のモル比が 2:1 になるように混合し、ステンレスチューブ内に窒素ガスとともに封入し、750 で 5 時間加熱処理することにより、 $SiO_2$  を Si へと還元した。ただし還元により MgO などの副生成物が生じてしまうため、50%塩酸溶液中で副生成物を除去し  $Si/CNT$  複合粉末とした。

#### 液相 固相反応法による $Mg_2Si$ 層の合成

Mg 粉末と  $Si/CNT$  複合粉末を、混合粉末中のシリコンのモル比が 3:1 になるように混合し、ステンレスチューブ内にアルゴンガスとともに封入し、700 で 2 時間熱処理を施し、 $Mg_2Si$  を CNT 表面で合成させ、 $Mg_2Si/CNT$  複合ナノファイラーを得た。

### (2) 評価方法

合成プロセスの各段階における複合粉末の評価を XRD と TEM で行った。さらに  $Mg_2Si/CNT$  複合ナノファイラーを金型中で圧粉成形した後、エポキシ樹脂を含浸させた複合材料を作製し、およそ  $2mm \times 2mm \times 8mm$  に切り出し、ZEM により導電率とゼーベック係数を測定した。

#### 4. 研究成果

Fig.1 に  $\text{SiO}_2$  コーティングを施した CNT/ $\text{SiO}_2$  複合ファイバーの TEM 観察結果と XRD 回折パターンを示す .Fig.1(a)(b)に示す TEM 観察結果から厚さが約 50nm の均一な層が CNT 表面にコーティングされていることがわかる . Fig.1(c)に示す XRD のブロードパターンおよび , Fig.1(b)のインセットに示す電子回折のハローリングからコーティングされた  $\text{SiO}_2$  層はアモルファスであると考えられる .

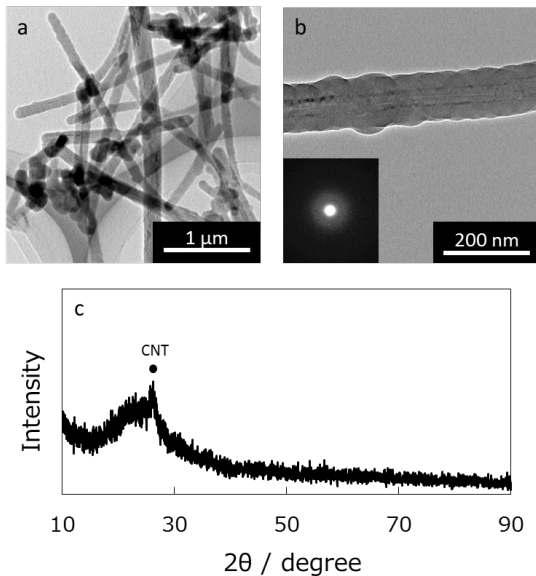


Fig.1  $\text{SiO}_2$ /CNT 複合粉末の TEM 観察結果 (a,b)と XRD 回折パターン(c)

Mg 還元法より還元した CNT/ $\text{SiO}_2$  複合ファイバーの XRD 回折パターンを Fig.2(a)に示す . CNT と Si のピークのみが観察され , CNT/Si 複合ナノファイバーが得られていると考えられる . この CNT/Si 複合ナノファイバーの TEM 観察結果を Fig.2 (b)-(d)に示す . Fig.2(b)から粒径 5nm のナノ粒子が厚さ約 20nm の層を形成していることがわかる . また Fig2. (c)に高分解能 TEM による観察結果を示すが Si ナノ粒子は CNT に密着して存在しており , 界面に不純物はほとんど見られないことがわかった . Fig.2(d)に示すディフラクションパターンより , このナノ粒子はシリコンであると考えられる .

次に Si/CNT 粉末を Mg と反応させた粉末の XRD パターンと TEM 観察結果を Fig.3 に示す . Fig.3(a)に示す XRD の回折パターンよりこの粉末は  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と CNT および  $\text{MgO}$  で構成されており , 未反応の Mg は残存していないことがわかる . Fig3. (b)中の点線で囲んだ領域の電子回折パターンを Fig3. (c)に示すが ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  のスポット状ピークが現れており , コーティング全体が一つの  $\text{Mg}_2\text{Si}$  単結晶になっていると考えられる . また , 円環状で幅の広い  $\text{MgO}$  のピークも観察されたことからコーティング内に  $\text{MgO}$  のナノ結晶が存在していると考えられる .  $\text{MgO}$  の生成原因については以下のよ

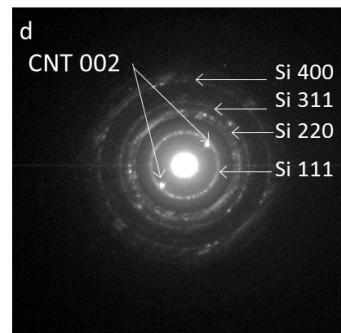
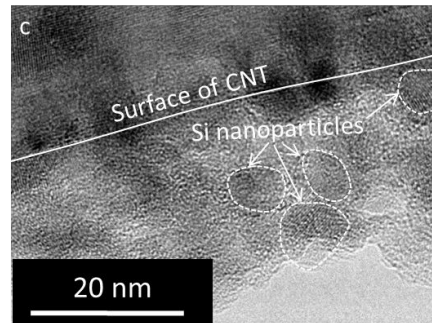
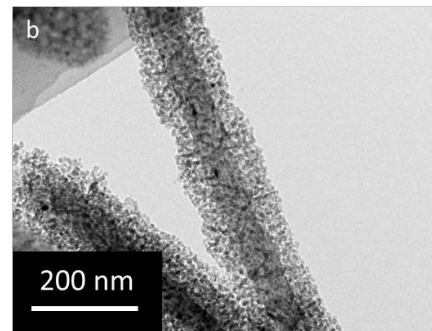
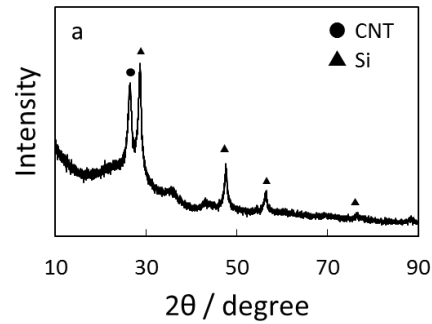


Fig.2 Si/CNT 複合粉末の XRD 回折パターン (a)と TEM 観察結果(b-d)

うに考察される . 本研究では  $\text{Mg}_2\text{Si}$ /CNT ナノファイバー合成時 , Mg の添加量をモル比で  $\text{Mg}:\text{Si}=3:1$  とし , 化学量論比の 1.5 倍の Mg を添加している . しかし過剰な Mg を添加しているにもかかわらず Fig.3(a)に示すように未反応の Mg は検出されなかった . このことから ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  合成反応以外の反応が CNT/Si ナノファイバー上で生じていると考えられる . 予測される反応のひとつとして  $\text{SiO}_2$  の還元反応が挙げられる . CNT/Si 複合ナノファイバー上で , Si ナノ粒子の表面に空気中での酸化等によりアモルファス状の  $\text{SiO}_2$  が存在していると ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  合成と同時に  $\text{SiO}_2$  の還元反応

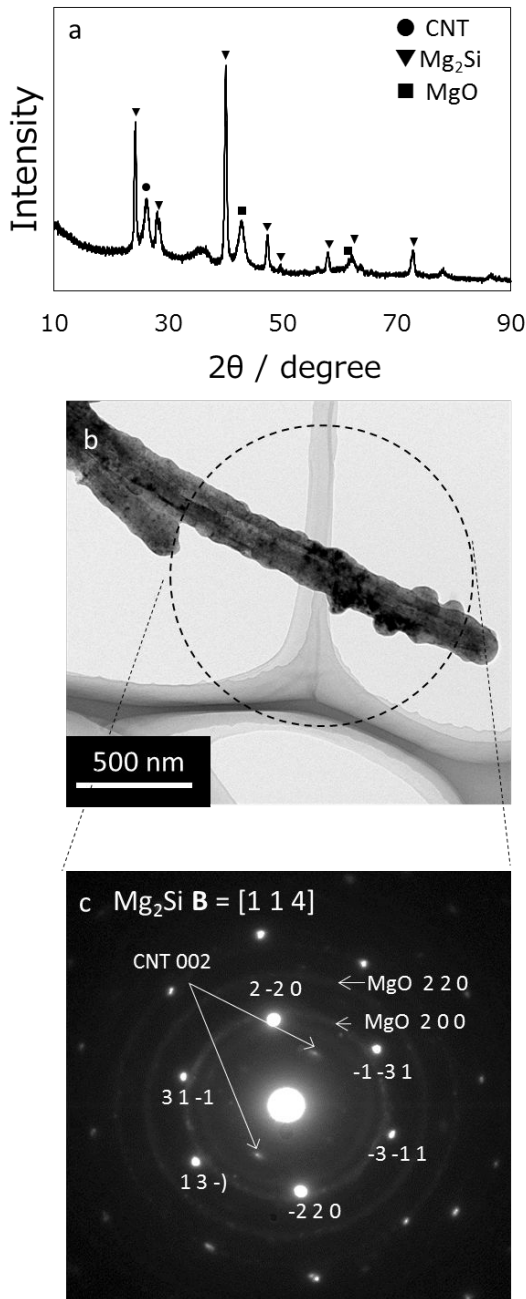


Fig.3 Mg<sub>2</sub>Si/CNT 複合ナノファイバーの XRD 回折パターン(a)と TEM 観察結果 (b,c)

が生じ、副生成物として MgO が生成される。Si/CNT 複合粉末中におけるアモルファス SiO<sub>2</sub> の存在は XRD や TEM では検出が難しく現在は確認されていないが、このアモルファス SiO<sub>2</sub> の還元が MgO の生成原因ではないかと考えられる。

Mg<sub>2</sub>Si/CNT/epoxy 複合材料の導電率は室温にて 0.98 S/m、ゼーベック係数は -30 μV/K であり、パワーファクターを計算したところ 8.94×10<sup>-4</sup> μW/mK<sup>2</sup> となった。特性は高くはないものの Mg<sub>2</sub>Si/CNT 複合ナノファイバーはコーティング材である Mg<sub>2</sub>Si と同様に n 型の熱電変換材料であることが確かめられた。

参考文献

1) C. Yu et al.; Nano Letters 8 (2008) 4428-4432.  
 2) Kim HS et al.; Mater. Sci. Eng. B185 (2014) 45-52.

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 1 件)

Keiko Kikuchi, Kodai Yamamoto, Naoyuki Nomura and Akira Kawasaki, "Synthesis of n-type Mg<sub>2</sub>Si/CNT Thermoelectric Nanofibers", Nanoscale Research Letters (2017) 12, 343, 査読有  
 DOI: 10.1186/s11671-017-2120-y

〔学会発表〕(計 6 件)

菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, 「Mg<sub>2</sub>Si/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(招待講演)2016 年 11 月 9 日~2016 年 11 月 11 日, 東北大学(仙台市)

Keiko Kikuchi, Naoyuki Nomura, Akira Kawasaki, 「Synthesis of n-type Mg<sub>2</sub>Si/CNT thermoelectric nanofibers」, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2016 年 8 月 1 日~2016 年 8 月 5 日, Kyoto International Conference Center (Kyoto, Japan)

菊池圭子, 山本晃大, 野村直之, 川崎亮, 「Mg<sub>2</sub>Si/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 28 年度春季大会, 2016 年 5 月 24 日~2016 年 5 月 26 日, 京都工芸繊維大学(京都市)

山本晃大, 菊池圭子, 野村直之, 川崎亮, 「Mg<sub>2</sub>Si/カーボンナノチューブ複合ナノファイバーの作製と評価」, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度秋季大会, 2015 年 11 月 11 日~2015 年 11 月 12 日, 京都大学(京都市)

菊池圭子, 山本晃大, 野村直之, 川崎亮, 「Mg<sub>2</sub>Si/カーボンナノチューブ複合ナノファイバーの合成」, 第 12 回日本熱電学界学術講演会, 2015 年 9 月 7 日~2015 年 9 月 8 日, 九州大学(福岡県春日市)

菊池圭子, 山本晃大, 野村直之, 川崎亮, 「フレキシブル熱電素子の高効率化に向けた Mg<sub>2</sub>Si 被覆カーボンナノチューブの合成」, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度秋季大会 2014 年 10 月 29 日~2014 年 10 月 31 日, 大阪大学(大阪市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況（計 0 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〕  
特になし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

菊池 圭子 ( KIKUCHI, KEIKO )  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80361137