

戦略的国際科学技術協力推進事業（日本－英国研究交流）

1. 研究課題名：「高性能室温熱電酸化物材料の探索」
2. 研究期間：平成 23年 5月～平成 26年3月
3. 支援額： 総額 14,590,000円
4. 主な参加研究者名：

日本側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	舟橋良次	産業技術総合研究所	上級主任研究員
研究者	竹内友成	産業技術総合研究所	主任研究員
研究者	田中秀明	産業技術総合研究所	主任研究員
研究者	小菅厚子	大阪府立大学21世紀科学研究機構	特別講師
研究者	Emmanuel Combe	産業技術総合研究所	JSPS特別研究員
研究者	Tristan Barbier	産業技術総合研究所	JSPS特別研究員
参加研究者 のべ 8 名			

相手側（研究代表者を含め6名までを記載）

	氏名	所属	役職
研究代表者	Robert Freer	University of Manchester	教授
研究者	Colin Leach	University of Manchester	博士研究員
研究者	Robert Cernik	University of Manchester	教授
研究者	Feridoon Azough	University of Manchester	博士研究員
研究者	James Griffiths	University of Manchester	大学院生
研究者	Samuel Jackson	University of Manchester	大学院生
参加研究者 のべ 6 名			

5. 研究・交流の目的

人類は日々莫大なエネルギーを消費している。そのうち有効に利用されているのは約35%で、残りの65%は排熱エネルギーとして空気中に廃棄されている。そして、その殆どは100℃以下の温水として存在する。この熱エネルギーを利用し電気に変換することができれば、人類が直面している、エネルギー、環境問題の解決に大きく貢献できる。しかし、このような低温では、タービンを用いた発電は不可能であり、唯一ゼーベック係数を用いた熱電変換のみが有効な発電技術である。現在、室温～200℃で高い性能を有する熱電材料はBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のみであり、毒性、希少性元素から構成されている。そこで、本研究交流では希少及び毒性金属を含まない酸化物熱電材料の開発を目指す。最終目標は室温～200℃において無次元性能指数 ZTが2以上とする。さらに、熱電発電モジュールの製造に必要な電極での強接合力と低接合電気抵抗技術、モジュール化技術を開発する。これにより現在実用化されているBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を置き換えることを目指す。

上記の研究を遂行するためには、斬新な熱電材料創製のアイデア、ナノ構造の解析、特殊な合成技術などが必要であり、日英両国の研究者が技術、設備を補完し合うことが不可欠である。また、目標達成には長い時間を要するため、若手研究者の育成、研究ネットワークの拡大も同時に行いながら本研究を進める。

## 6. 研究・交流の成果

### 6-1 研究の成果

産総研が長年研究してきた  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$  (BC-222) は分解熔融系で、熔融により、Co 組成比の高い固相と Bi 組成比の高い液相に分解して熔解する。熔融後、徐冷により液相と固相の包晶反応で BC-222 相が結晶化するが、熱処理条件により BC-222 結晶粒内には徐冷後も Co 組成比の高い結晶粒が残留することがマンチェスター大学での透過型電子顕微鏡観察により明らかになった。熔融時に生じる固相の粒径は熔融温度が高く、熔融時間が長いほど大きくなり、BC-222 の再結晶後も、熔融時の固相の粒径が大きいほど、残留結晶の粒径も大きくなった。

約 700nm 以下の残留結晶が存在している試料では、熱伝導度が残留結晶のない試料よりも約 1.8 倍低くなった。これは残留結晶と BC-222 結晶の界面がフォノン散乱に寄与していることを示している。

また融液を介した試料作製では BC-222 結晶も大きく粒成長するため、電気抵抗率が低くなった。この結果、ナノサイズの残留結晶を含む BC-222 焼結体の ZT は、含まない焼結体よりも約 3 倍高くなり、100℃では産総研が報告した単結晶とほぼ同等の値となった。

スピネル構造を有する  $\text{Co}_3\text{Mn}_3\text{O}_8$  では熱処理後の冷却時に、スピノーダル分解により、Co 組成比の高い相のマトリックス中に Mn 組成比の高い相が析出することが分かっている。本研究ではこの分離構造の微細組織を制御し、熱電特性の向上に成功した。焼成後の冷却速度を遅くする程、Mn 組成比の高い相の結晶粒径が大きくなることがマンチェスター大学の透過型電子顕微鏡観察で分かった。また、Mn 組成比の高い相の結晶粒径が小さくなるほど、熱伝導度が低くなり、ゼーベック係数は高くなることも分かった。Mn 組成比の高い相の結晶粒径が数十 nm 程度以下になると、数百  $\mu\text{m}$  の析出物を有する試料よりも熱伝導度、ゼーベック係数共に 100℃で約 2.5 倍改善できた。一方、電気抵抗率が析出物の粒径が小さくなるほど高くなるため、析出物の微細化による ZT の増加は約 2 倍程度となった。

・  $\text{In}_2\text{O}_3$  の In を Ge で一部置換することで熱伝導度の低減が観測された。これは置換による合金効果ではなく、Ge の固溶限界量以上の添加で生じる  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  と  $\text{In}_2\text{O}_3$  の界面でのフォノン散乱が原因であった。そこで、 $\text{In}_2\text{O}_3$  系においても  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  のナノ粒子化が重要であると考えられ、今後本研究で固相反応やソフト化学を用いた合成によりフォノン散乱点の導入を試みる。

上記のように産総研は酸化物材料において、ナノサイズの異相析出物を分散させることが熱電特性の改善に有効であることを示した。このような実用化可能なバルク酸化物でナノ構造と熱電特性の明確な関係が示された研究はこれまでに無かったと思われる。また本研究の析出物導入法はスピノーダル分解や包晶反応で、自発的にナノ析出物が形成する方法であり、高温でも析出物は安定して存在するため、実用的な作製技術である。

### 6-2 人的交流の成果

日本側からは外国人含め 4 名の若手研究者及び学生が本プロジェクトでの実験に参加することができ、日英両側の技術、熱電材料研究について多くの知見を身につけることができた。学会等による議論や試料送付だけでなく、実際にマンチェスター大学の研究室を訪問し、現地で共同で実験を行うこともできた。

また、日英双方で開催した 3 回のワークショップに本プロジェクト以外の研究機関からも参加をしてもらった。その中には日英以外の国（中、仏、伊、タイなど）の学生も多数含まれ、熱電変換について多くのことを学んだと同時に、研究への興味も高めることができたと思っている。

日英双方の研究グループが、技術、装置、マンパワーの面で補完し合える関係であるため、本プロジェクト以外の材料に関する研究でも試料の微細構造解析、性能評価などを共同で行っている。さらに、本プロジェクトをきっかけとした熱電モジュールの実用化研究についてもグラスゴー大学と研究交流を開始した。

本プロジェクトの開始と時を同じくして英国側で熱電変換の研究が活発になり始めた。そのため、マンチェスター大学の研究代表者は英国内全体の熱電研究のコンソーシアムを立ち上げ、とりまとめ役的立場にもなった。またそのコンソーシアム内には企業も含まれ、日本側との研究交流、共同研究を希望する機関もある。

3回のワークショップはいずれも、日英以外の国（米、仏、独、オーストリア、スイス、デンマーク、中、タイ）からの研究者を迎え行っており、日英二か国の枠を超え、熱電材料研究の世界的ネットワーク形成に貢献したと考えている。

今後も英国との関係を継続し、マンチェスター大学からは博士課程学生が、来年度ポスドクとして産総研研究室で研究を行うことを希望している。

#### 7. 主な論文発表・特許等（5件以内）

相手側との共著論文については、その旨を備考欄にご記載ください。

論文 or 特許	・論文の場合： 著者名、タイトル、掲載誌名、巻、号、ページ、発行年 ・特許の場合： 知的財産権の種類、発明等の名称、出願国、出願日、出願番号、出願人、発明者等	備考
論文	R. Funahashi, Waste Heat Recovery Using Thermoelectric Oxide Materials, <i>Sci. Adv. Mater.</i> , 3, 682-686 (2011).	
論文	J. He, Y. Liu, and R. Funahashi, Oxide Thermoelectrics: the Challenges, Progress and Outlook, <i>J. Mater. Res.</i> , 26, 1762-1772 (2011).	
論文	K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, Y. Miyazaki, A. Weidenkaff, Y. Wangl, C. Wan, Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting, <i>J. Ame. Ceram. Soc.</i> , 96, 1, 1-23 (2013).	