

補助事業番号 2021M-218

補助事業名 2021年度 異常光熱電効果を用いた環境発電技術開発 補助事業

補助事業者名 山梨大学クリーンエネルギー研究センター 入江 寛

1 研究の概要

熱電変換技術は、有効に利用されていない熱エネルギー（産業排熱など（これら約60%の排熱が未利用）もしくは再生可能エネルギーである太陽熱や地熱）を直接電気エネルギーに変換でき、かつ騒音・振動・排出物を伴わないゼロエミッションであるため、持続発展可能な社会に不可欠なエネルギー循環システムの構成要素として、大きな期待が寄せられている。しかしながら、現状では、熱電モジュールの実用化においては毒性が強い、高温領域では化学的不安定なビスマス-テルル系が主流であるため問題がある。また、ビスマス-テルル系を凌駕するような高効率な熱電変換材料は多くは見出されていないのが現状である。それは、高効率な熱電変換特性を示すには高いゼーベック係数、高い電気伝導性を同時に満足する必要があるが（ゼーベック係数は熱起電力の、電気伝導性は電流の流れやすさの指標であり、電力は起電力×電流である）、それらの物性はトレードオフ（電気伝導性の増加に伴うゼーベック係数低下およびその逆も不可避）、同時に満足することは困難であるためである。一方で、光によって熱電物性が制御できることが報告されているが、一般的にはここでも光励起キャリアにより電気伝導性は向上するが、ゼーベック係数は低下してしまう（正常光熱電効果）。その中でシリコンや鉛クロム酸化物など数例に限り光照射により電気伝導性とゼーベック係数が共に増加すること（異常光熱電効果）が報告されている。我々は酸化白金／酸化タングステン積層膜が異常光熱電効果を発現すること、更に酸化白金の膜厚制御によってn型とp型が作り分け可能であることを見出している。これは温度差由来の通常の熱電効果による発電に、光照射による異常光熱電効果の発電が加算されること、更にはn型p型熱電材料一対から熱電素子が構成されるため酸化白金／酸化タングステンの積層だけで熱電素子を作製できるというメリットがある。

2 研究の目的と背景

様々な形態で環境中に存在するエネルギーを電力に変換する環境ハーベスティング技術は、充電・電池交換・燃料補給を必要としない電源として、ユビキタスネット社会やモノのインターネット（Internet of things, IoT）の実現に必須の技術となっている。その中で太陽熱など再生可能エネルギーや身のまわりの未利用熱を電気に直接変換できる熱電変換技術への期待が高まっている。それは、熱電変換は構造が簡単で駆動部分がなく小型軽量であるためである。また、身の回りの熱を回収し電力に変換できるため充電・電池交換・燃料補給不要の自立したデバイスが構築可能となるからである。一方で、熱電変換効率が低いという問題がある。

本補助事業で提案する異常光熱電効果を発現させれば、熱電変換物性を光によって向上させ、身の回りの熱を電力へ変換するだけでなく、光をも利用して電力へ変換できるようになり、獲得できる電力が増大する。

3 研究内容 (<http://www.scgroup.yamanashi.ac.jp/index.html>)

(1) 白金(Pt)担持WO₃のn型異常光熱電効果発現のメカニズム考察

塩化白金酸(H₂PtCl₆)水溶液を光還元(Pt⁴⁺→Pt⁰)することによって白金(Pt⁰、以降Pt)をWO₃表面上に担持(Pt担持/WO₃)する方法を検討した。さらにPt/WO₃を空气中で後焼成を行うことによってPtの酸化を試みPtO_x担持WO₃(おそらくx = 2, 以降PtO₂)とした。Pt担持WO₃, PtO₂担持WO₃をギ酸中でガスクロミック反応を進行させたPt担持H_xWO_{3-y}, PtO₂担持H_xWO_{3-y}の光熱電効果を測定した。Pt担持H_xWO_{3-y}ではn型を示し、かつ光照射によって導電率σ, ゼーベック係数Sが共に増加(σ_{photo} > σ, S_{photo} > S)するn型異常光熱電効果を示した(図1a)。一方、PtO₂担持H_xWO_{3-y}はn型、光照射によってσが増加、Sが低下(σ_{photo} > σ, S_{photo} < S)するn型正常光熱電効果を示した(図1b)。これは非常に示唆に富んでおり、光励起電子がPtに蓄積することがn型異常光熱電効果を呈する我々の主張を裏付けるものである。すなわち、再表面がPtO₂ではエネルギー的に光励起電子がPtO₂に電荷移動できず、Ptを析出していないH_xWO_{3-y}(H_xWO_{3-y}ではn型正常光熱電効果を示す)と同じ結果となったと考えている。

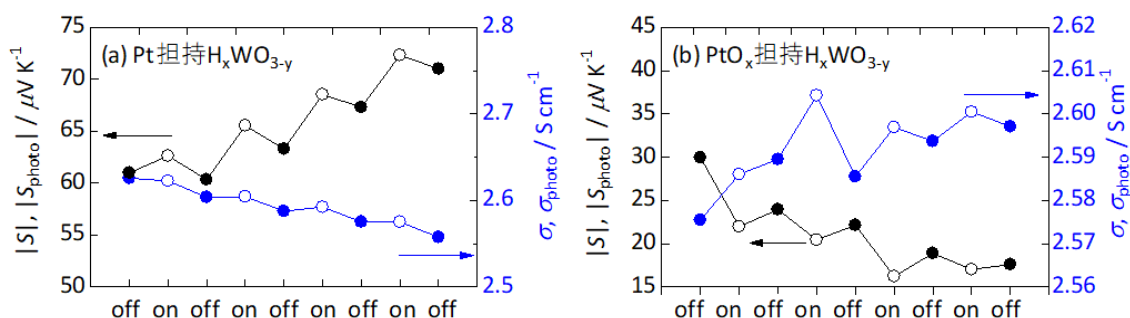


図1 Pt担持H_xWO_{3-y} (a), PtO₂担持H_xWO_{3-y} (b)の光熱電効果

(2) 金(Au)プラズモンによる光電荷移動効率の向上に関する研究

Auナノ粒子分散液にWO₃薄膜を含浸、乾燥、熱処理することによりAuナノ粒子をWO₃薄膜上に担持(Au担持WO₃)した。Au担持WO₃をギ酸中でガスクロミック反応を進行させたAu/H_xWO_{3-y}の光熱電効果をプラズモン吸収波長である波長545 nmの光照射によって検討した。その結果、p型を示し、波長545 nmの光照射によってσ, Sが共に増加(σ_{photo} > σ, S_{photo} > S)するp型異常光熱電効果を示した。これはAuナノ粒子の電気伝導パスが形成され、光照射によるプラズモン励起に伴う正孔増加によるσの向上、そしてp型を示すAuからH_xWO_{3-y}へのマイナーキャリアであるプラズモン励起電子の移動によるものと考えている。

Auから H_xWO_{3-y} へプラズモン励起電子が移動しているか確認するため、Au/ WO_3 および WO_3 に波長545 nmの光照射を行ない、 σ の変化を測定した(図2)。光照射前のAu/ WO_3 および WO_3 の σ はゼロで絶縁体であった。 WO_3 では波長545 nmの光照射したところ σ の増加が認められた。波長545 nmの光照射により少々発熱するため、この σ の増加が熱によるものか判断するため、 WO_3 を70°Cに加熱し測定したところ、 σ はゼロのままであったため、可視光照射による σ の増加は WO_3 の欠陥由来の準位励起と考えられた。一方、Au/ WO_3 では波長545 nmの可視光を用いてプラズモン励起したところ、 WO_3 単体より σ が向上した。この σ の向上はプラズモン励起電子がAuから WO_3 へ注入されたことによるものと考察できた。

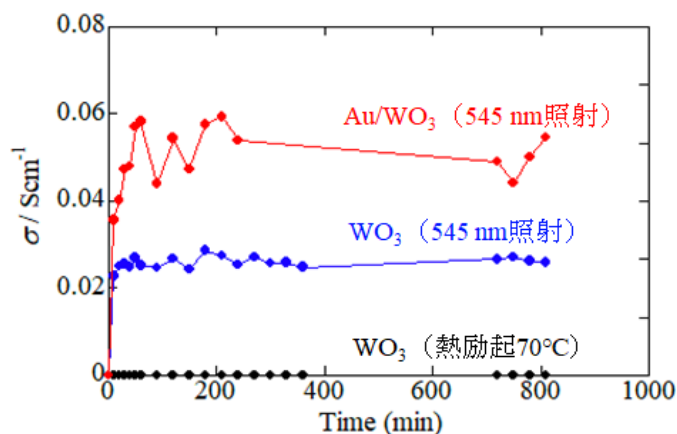


図2 WO_3 およびAu担持 WO_3 の光照射(545 nm)による σ 変化。 WO_3 の熱励起による σ 変化も示す。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究の成果を活かして、熱電モジュール化(p, n型一対の熱電変換素子を用途に応じて十数個直列接続)できれば、環境発電(エナジーハーベスティング)のための一技術、すなわち、身の回りの未利用微小熱エネルギーを用い、その微小熱を電力に変換する技術となり得る。それによって、電池交換が不要で低消費電力の小規模独立システムとしての普及が想定される。熱電発電技術は、「熱のあるところに電気あり」と言われるように、熱さえあれば電力に変換でき、かつ、熱を電力に直接変換するために二酸化炭素排出がなく、駆動部が小さく振動もないため故障もなく信頼性も高い技術である。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は山梨大学クリーンエネルギー研究センターに属し、本学は「地域の中核」として地域の知の拠点としての役割を求められている。またクリーンエネルギー研究センターはその文字のとおりクリーンなエネルギーを獲得する材料やプロセスを研究する機関である。この観点から、本研究は地域の知の拠点として県内の新産業創成に資することを意図し、さらには熱を電力に直接変換するクリーンエネルギー獲得するものであり、まさに研究代表者の研究の主流である。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【発表論文(欧文)】

“Anomalous photo-thermoelectric effects of platinum-photodeposited tungsten trioxide after gaschromic reaction”

Chihiro Hanioka, Kaichi Omura, Hiroshi Irie,
J. Appl. Phys., 131, 185102/1–185102/6 (2022)
<https://doi.org/10.1063/5.0079246>

7 補助事業に係る成果物

(1)補助事業により作成したもの
なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

“Anomalous photo-thermoelectric effects of platinum-photodeposited tungsten trioxide after gaschromic reaction”

Chihiro Hanioka, Kaichi Omura, Hiroshi Irie,
J. Appl. Phys., 131, 185102/1–185102/6 (2022)
<https://doi.org/10.1063/5.0079246>

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 山梨大学クリーンエネルギー研究センター
(ヤマナシダイガククリーンエネルギーケンキュウセンター)

住 所： 〒400-8511
山梨県甲府市武田4-3-11

担 当 者： 教授 入江 寛(イリエ ヒロシ)

担 当 部 署： 太陽エネルギー変換研究部門
(タイヨウエネルギーヘンカンケンキュウブモン)

E - m a i l: hirie@yamanashi.ac.jp

U R L: <http://www.scgroup.yamanashi.ac.jp/>