

補助事業番号 2017M-142

補助事業名 平成29年度 異常光熱電効果を用いた発電する多機能スマート材料開発
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

熱電発電とは、排熱や未利用の熱エネルギーを電気に直接変換できる技術である。熱を電気に変換する効果を熱電効果と呼ぶが、一般的に起電力増加と共に電流が減少し、電力(起電力×電流)に対し起電力、電流はトレードオフ関係になる。(実際の測定では、起電力の指標としてゼーベック係数、電流の指標として電気伝導率を評価する。)我々はすでに光を照射すると起電力増加と共に電流が向上する異常光熱電効果を見出している。これは、通常の熱電発電に異常光熱電効果による発電が加算されることを意味しており、発電効率は向上する。さらにこの系では光により着色するフォトクロミック現象も示すことが分かっており、異常光熱電効果とフォトクロミック現象を用いることによって太陽光を遮光しつつ、太陽熱から電力を獲得できる多機能を有するスマート材料を創製する。このように本事業では、熱電変換物性の光による高効率化および発電プラスアルファの機能を有するマルチ機能材料を創製する。このことによって、環境ハーベスティングやIoT社会実現に向けた電池レスIoTデバイス技術の確立の一助となる。

2 研究の目的と背景

熱電変換技術は、有効に利用されていない熱エネルギー(自動車エンジン排熱、産業排熱など(これら約60%の排熱が未利用)、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、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それらの物性は相矛盾し、同時に満足することは困難である。そのため高い熱電変換特性を発現する材料はなかなか見出されていないのが現状である。

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(通常の光熱電効果)。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。我々は酸化タングステンに白金(もしくは酸化白金)を担持した場合にも異常光熱電効果を示すことを見出しており、我々が現在想定している機構では、通常の熱電発電に異常熱電効果による発電が加算される。また、異常光熱電効果を示すのは、通常ほぼ透明の白金(酸化白金)担持酸化タングステンが青紫色に着色したとき(フォトクロミック現象の発現)であることも示している。すなわち、光によるアシストによって発電効率の向上、さらには発電効率向上だけでなくプラスアルファの機能を付与できると想定される。そこで本研究では異常光熱電効果の高効率化(ゼーベック係数および電気伝導性向上)を目指し

検討を行った。

3 研究内容 (http://www.ccn.yamanashi.ac.jp/~scsesgroup/H29,30JKA_HP用.pdf)

(1) 異常光熱電効果の高効率化に関する研究

白金もしくは酸化白金の酸化タングステン中への分散担持よりも酸化タングステン上に白金もしくは酸化白金をコートした方が電子の蓄積効果および光電流増加が大きく光熱電効果への寄与が大きいと想定されたため、白金(酸化白金)コート酸化タングステンを作製し、白金(酸化白金)膜厚を変化させて検討を行った。簡単に結果を記すと、酸化タングステンだけではn型の通常光熱電効果を示した。白金(酸化白金)を50 nmコートした酸化タングステンではn型の異常光熱電効果、白金(酸化白金)を90 nmコートした酸化タングステンではp型の異常光熱電効果を示し、白金だけではp型の通常光熱電効果を示し、白金や酸化タングステンの有無、その膜厚によってあらゆる組み合わせ(n・p型×正常・異常の4種類)の物性を発現できた。

(2) 高効率熱電変換材料に関する研究

電気伝導パスが低次元化するほど熱電物性が向上することが知られている。これは障壁に平行方向においては電子閉じ込め効果を起こすことで有効質量が増加し、有効質量の増加に伴って熱電物性が向上するため、また、垂直方向においてもエネルギーフィルタリング効果および熱キャリア電子の遮断効果のため、熱電物性が向上する。以上から、電気や熱の伝導パスの低次元化による熱電物性向上の検討も行った。

そのモデル物質として2種のバナジウム酸ナトリウム(2次元構造の NaV_3O_8 と1次元構造の $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$)を選択した。還元処理によりそれらに V^{4+} を増加することで、共に電気伝導性が上昇した。一方、ゼーベック係数は1次元構造の NaV_3O_8 では低下、1次元構造の $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ では増加した。以上によりバナジウム酸化物を用いての次元性による挙動の違いを確認した。

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

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文字のご

とく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】国際(欧文)1報

1. Takuya Watanabe, Hiroshi Irie,

Thermoelectric Properties of Misfit Layered Bismuth-Based Rhodium Oxides, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Rh}_2\text{O}_y$
Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 6, 97-103 (2018)

【学会発表】国際学会7件、国内学会3件

国際学会

1. H. Irie

Anomalous Photo-Thermoelectric Effects in Tungsten Trioxide Loaded with Platinum, The 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim 12), Waikoloa, USA (2017.5.21-26)

2. K. Shimoyama, H. Kakemoto, H. Irie, Dependence on Platinum-Loaded Tungsten Trioxide of Photo-Thermoelectric Effect, 13th International Conference on Materials Chemistry, Liverpool, England (2017.7.10-13)

3. H. Irie, K. Suzuki, T. Watanabe, K. Shimoyama, Anomalous Photo-Thermoelectric Effects of Platinum-and-Tungsten Trioxide Composite, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), Kyoto, Japan (2017.8.27-9.1)

4. K. Shimoyama, H. Irie, Platinum Amount Dependence on Photo-Thermoelectric Effects of Platinum-Loaded Tungsten Trioxide, The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2017), Kyoto, Japan (2017.8.27-9.1)

5. K. Shimoyama, H. Kakemoto, H. Irie, Platinum Amount Dependence of Platinum-Tungsten Trioxide Multi-Layer on Photo-Thermoelectric Effect, The 6th International Seminar for Special Doctoral Program "Green Energy Conversion Science and Technology", Nagano, Japan (2017.9.13-15)

6. K. Shimoyama, H. Kakemoto, H. Irie, Dependence of Platinum Amount on Photo-Thermoelectric Effect over Multi-Layer Platinum-Tungsten Trioxide, 23rd China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics. Tokyo, Japan (2017.12.1-3)

7. K. Shimoyama, H. Irie, Photo-Thermoelectric Effect on Layer-Structured Platinum-Tungsten Trioxide, The 7th International Seminar for Special Doctoral Program "Green Energy Conversion Science and Technology", Yamanashi, Japan (2018.8.22-23)

国内学会

8. 入江寛、酸化タングステンにおける異常光熱電効果の発現とその応用、第37回エレクトロセラミックス研究討論会、ユニオンビル、川崎市、神奈川県 (2017.10.12-13)
9. 下山航平, 掛本博文, 入江寛、光熱電効果を発現する酸化タングステンの白金担持量依存性、第6回JACI/GSCシンポジウム、東京国際フォーラム、東京 (2017.7.3-4)
10. 下山航平、入江寛、積層型白金担持酸化タングステンの光熱電効果、第28回日本MRS年次大会、北九州国際会議場、北九州、福岡 (2018.12.18-20)

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

Thermoelectric Properties of Misfit Layered Bismuth-Based Rhodium Oxides, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Rh}_2\text{O}_y$
Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 6, 97-103 (2018)

<https://doi.org/10.4236/msce.2018.67011>

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.ccn.yamanashi.ac.jp/~scesgroup/index.html>