# **JAIST Repository**

https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	プリンティング熱電デバイスを指向したBi-Te熱電イン クの高性能化
Author(s)	小矢野,幹夫
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-6
Issue Date	2018-05-07
Туре	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/15398
Rights	
	基盤研究(C)(一般),研究期間:2015~2017,課題番
Description	号:15K04720,研究者番号:60195873,研究分野:固 体物理,熱電変換



Japan Advanced Institute of Science and Technology

# 科学研究費助成事業

研究成果報告書



平成 30 年 7 日現在 5月 機関番号: 13302 研究種目: 基盤研究(C)(一般) 研究期間: 2015~2017 課題番号: 15K04720 研究課題名 (和文)プリンティング熱電デバイスを指向したBi-Te熱電インクの高性能化 研究課題名(英文)Improvement of Bi-Te thermoelectric ink directed to printing thermoelectric devices 研究代表者 小矢野 幹夫 (KOYANO, Mikio) 北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授 研究者番号:60195873 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文): 熱電発電は熱電材料を用いて温度差から電力を得る技術であり,無駄に捨てている 廃熱を電力として有効利用する新技術として注目を浴びている.熱電発電の産業応用のためには,低コストで大 面積・高密度の熱電デバイスを作製することが求められており,国内外の多くのグループがプリンティング熱電 デバイスの開発研究を行っている.本研究課題において我々は,プリンティング用Bi-Te系熱電インクを開発 し,(1)熱処理条件とナノバルク中での結晶配向を制御することにより,市販品と同等の性能を実現することに 成功した.また,(2)インプリンティング技術を導入することにより,微小サイズの熱電素子パターンを得るこ とに成功した.

研究成果の概要(英文): Thermoelectric power generation is a technology to obtain electric power from a temperature difference by using thermoelectric materials, and is attracting attention as a new technology to effectively utilize waste heat. For industrial application of the thermoelectric power generation, it is required to manufacture printing-thermoelectric-device with low cost, large area / high density. Thus, many groups in Japan and abroad are developing researches on that printing thermoelectric devices.

In this research project, we developed a Bi-Te thermoelectric ink for the printing, and (1) succeeded in realizing performance equivalent to that of a commercial product by controlling heat treatment conditions and crystal orientation in the nanobulk. Moreover, (2) we succeeded in obtaining a micro-size thermoelectric element pattern by introducing imprinting technology. This achievement is a key-technology for industrial application of thermoelectric technology and will help solve energy problems.

研究分野: 固体物理,熱電変換

キーワード: 熱電変換 熱電インク エネルギーハーベスティング 廃熱利用 環境・エネルギー インプリンティ ング

#### 1.研究開始当初の背景

世界的にエネルギー問題は深刻化の度合いを増しており,持続可能なエネルギー源の 開発やエネルギー効率の向上が精力的に行われている.その中で,産業活動で無駄に捨てられている膨大な量の排熱を回収して,一次エネルギーの需要を抑制する技術改革が求められている.

熱電発電はゼーベック効果を利用して温 度差発電を行うものであり,(1)可動部が無 くメンテナンスが容易,(2)静音性,(3)閾 値を持つスターリングサイクルなどと異な リスケーリングが成り立つ,などの利点を有 しており,この技術革新の有力候補と目され ている.熱電発電には,熱電素子(熱電材料) を組み込んだ熱電モジュールが使用される. 現在実用化されている熱電モジュールは,熱 電素子として高性能熱電材料の Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> や Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(以下 Bi-Te と表記)などの固体熱電 半導体を用いている.

次世代の熱電発電では,広く排熱を回収す るために大面積でかつ安価な熱電モジュー ルを使用する必要がある.そのためプリンテ ィング熱電モジュールの開発が世界各国で 盛んとなっている. 一例として, 2011年に産 総研が試作したプリンティング熱電モジュ ールでは熱電材料としてカーボンナノチュ ーブと高分子ポリマーの混合溶液を用いて おり,これを塗布・乾燥させることでフレキ シブルモジュールを作製している.素子の材 料として熱電性能があまり高くないカーボ ンナノチューブを用いているため,実質性能 としては ZT~0.03 程度に留まっている.こ こで用いられている熱電性能指数 ZT は,熱 電材料の電気伝導率 ,熱電能 S および熱伝 導率 から

#### $ZT = S^2 T/$

で導出され,この値が大きいほど性能が良い 熱電材料とされる.商用化されている Bi-Te バルクインゴットでは,およそ ZT ~1 であ り,この値が実用化への最終目標であると言 える.



図1 Bi-Te 熱電インク

これらの研究と独立に,申請者のグループは JST 重点地域研究開発推進プログラム(育

成研究)において,p型およびn型の『Bi-Te 熱電インク(図1)』を開発し,インクジェッ トプリンティングのみで世界初の Bi-Te 熱電 モジュールを作製することに 2012 年に成功 した.この熱電インクは,種々の方法で作製 した Bi-Te ナノ粒子を保護剤とともに有機溶 媒に分散させたものである.このときに試作 したインクジェットプリンティング熱電モ ジュールの起電力は,温度差に対して理想的 な線形性を示し,モジュール自体の実質性能 指数 ZT は約 0.1 まで向上した.しかしなが ら,プリンティングモジュール素子の内部抵 抗が高いため発電時の電流が小さく,実用に 十分な電力を得るためには,インクの高性能 化と最適化が必要であることが明確になっ *t*- .

#### 2.研究の目的

以上のような新規熱電モジュール作製プロセスの開発の現状を見据え,本研究課題ではプリンティング熱電素子の実現を目指し, 我々が開発した Bi-Te 熱電インクの高性能化を目指した.この問題を解決するためには, 単にモジュール作製プロセスを見直すだけでなく,異方性を持つ極性ナノ粒子が溶液中 でどのように分散しているのか,それが熱処 理の際にどのように凝集・再構成していくの かという科学的知見が必要不可欠である.

具体的には,バルクの表面接触角測定から Bi-Te 材料結晶の表面エネルギーの情報を得 た後,結晶のc面に結合しやすい官能基また は a 面に結合しやすい官能基を有する保護剤 を Bi-Te ナノ粒子分散系に添加した.それぞ れにおける微粒子の分散状態を調査した後, 以下の2つのプロジェクトを段階的に行う事 により,最終的に p型, n型とも商用バルク 製品と遜色ない性能を持つプリンティング 熱電素子を作製することに成功した.

(1) ホットプレスを用いて Bi-Te 熱電イン クからバルク体インゴットを作製し,このバ ルク体中の結晶子の配向性と熱電特性の関 係を明らかにするとともに,(2) インゴット に塑性変形を加えることにより固体中での 微粒子配向を制御して Bi-Te 熱電インクの高 性能化を実行する.(3) さらに,インゴット や厚膜の熱処理過程へ,レオロジー・プリン ティング法を導入し,素子内部のナノ組織構 造を制御するとともに微小サイズのプリン ティング熱電素子の作製も行う.

## 3.研究の方法

(1) ホットプレスを用いたナノバルクイン ゴットの作製と評価

市販のn型およびp型Bi-Te粉末を,ビーズミル装置(アシザワファインテック社 ラボスターミニ)を用いて180分間湿式粉砕し,

熱電インクを作製した.一度乾燥させた熱電 インクを,ホットプレス装置のダイスに充填 し,アルゴンガス雰囲気中で 400 ,40 MPa の条件で 15 分間加圧成形を行い,ナノバル クインゴットを得た.

結晶性と配向度はプレス方向に水平および垂直に切り出した面の表面 XRD から算出した Lotgering factor により評価した.

熱電物性は、ナノバルクからプレス方向に 対して水平および垂直に切り出した直方体 試料の電気伝導率、熱電能Sおよび熱伝導 率を測定し、その値から性能指数ZTを算 出することにより評価した、熱電物性の測定 には Quantum Design 社製 PPMS-TTO を使用し た.

(2) 塑性変形を用いた結晶子の配向制御と 熱電物性

ホットプレスで作製したナノバルクイン ゴットに, $T_{PD}=350 \sim 500$ の条件下で一軸 応力を与えることによりインゴットを塑性 変形させ(図2)ナノバルク中の結晶子の配 向制御を行った.配向性および熱電物性の測 定は,上記(1)と同様に行った.なお熱電物 性の異方性は,加圧面に平行方向を(//),垂 直方向を()として表記する.



図2 塑性変形プロセスの模式図

(3) レオロジー・プリンティング法を用いた 微小サイズのプリンティング熱電素子の作 製

図3に示すように,表面処理を施したシリ コン基板上に熱電インクを塗布し厚膜を形 成した.ローラーを用いて厚膜の平坦化処理 を行った後,離型剤を滴下し,80,20 MPa でステンレス製モールドを押しつけること によりパターンの転写を行った.モールドの パターンは,幅100 µm~30 µm,長さ2 mm のラインパターンおよび同サイズのスクウ ェアドットパターンである.パターンの深さ はどちらも8 µmである.



4.研究成果

全てのホットプレス試料および塑性変形 試料は,バルクBi-Teと同じXRDパターンを 示しており,実験過程において変性や酸化お よび大きな組成ずれが無いことが確かめら れた.またSEM観察では明確な結晶が組織内 に見られないことから,作製したナノバルク インゴットの結晶子の大きさはSEMの解像度 より小さい100 nm以下であることが明らか となった.



# 図 4 n 型ナノバルクの性能指数 ZT の 温度依存性

図4にn型ナノバルクの性能指数ZTの温度依存性を示す.ZTは温度とともに上昇し,  $T_{PD}$ =350 ,//の試料では340KでZT=1に到達している.この値は,現時点においてインク状の熱電材料から作製した熱電素子の中で最も高い性能を示したものである.n型の場合は一軸応力の向きに対する異方性が大きく,平行方向(//)の方が垂直方向()よりも高い性能を示している.これは,一軸応力により100nm以下の大きさの結晶子が配向したことを強く示唆している.一方で,プロセス温度 $T_{PD}$ を変化させても,熱電性能は顕著な変化を示さない.



図 5 p 型ナノバルクの性能指数 *ZT* の 温度依存性

図 5 に p 型ナノバルクの性能指数 ZT の温

度依存性を示す.n型と同じく ZT は温度と ともに上昇し, 7m=500 , // の試料におい て 340 K で ZT=0.9 に到達している.n 型の場 合と異なり異方性はそれほど顕著ではない. その一方でプロセス温度 7 には敏感で, 7 の を上昇させると熱電性能も上昇することが 認められる.

このように, n型と p型両方の熱電インク から作製したナノバルク体の結晶配向性を 制御することにより,我々は27~1の熱電素 子を作製することに世界で初めて成功した. その上で,n型材料とp型材料でナノ結晶子 の配向メカニズムが異なることを発見した.

図 6 にその模式図を示す.p 型ナノバルク の場合(図6(a))は,一軸応力を加える際の プロセス温度 7 の上昇により個々の結晶子 が成長し、その再結晶化過程において結晶配 向性が変化する.これはよく知られた,塑性 変形による再結晶・配向成長過程と同様であ る.これに対して,n型ナノバルクの場合(図 6(b))は,結晶子のサイズは成長せず,一軸 応力による塑性変形のみによって配向性が 成長する.これらの違いは, p型とn型で結 晶欠陥生成エネルギーが異なることに起因 していると解釈される.



図 6 (a) p 型ナノバルクおよび (b) n 型ナノ

図7幅30 µm 長さ2 mm のラインパターン

以上のように高性能化を達成した熱電イ ンクに,レオロジー・プリンティング法を適 用して微小サイズのプリンティング熱電素 子の作製を行った.図7に,n型熱電インク

より作製した幅 30 µm 長さ2 mm のラインパ ターンを示す.基板上に非常に綺麗な印刷形 状が形成されていることがわかる,接触段差



図8 ラインパターンの厚さプロファイル

計を用いて測定したこのパターンの厚さプ ロファイルを,図8に示す.素子の高さが約 7 µm の非常に急峻なパターンが形成できて いることが実証された.これはエネルギーハ ーベスティングを行う際に必要な温度差を 得るのに十分な素子厚さである.さらに図 9 に示すような 30 µm 角のスクウェアドット パターンの作製にも成功しており,本課題研 究を通じて,エネルギーハーベスティングを 指向した微小熱電モジュールの開発のため のプリンティング要素技術を確立すること ができた.



図9 30 µm角の微小スクウェアドット パターン

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2件)

1. M. Koyano, S. Mizutani, Y. Hayashi, S. Nishino, M. Miyata, T. Tanaka, and K. Fukuda, High-oriented thermoelectric nanobulk fabricated from thermoelectric ink", Journal of Electronic Materials, 査読有り, Vol. 46(5), 2873-2879 (2017).

2. S. Nishino, <u>M. Koyano</u>, and K. Ohdaira, Thermal Conductivity Measurements of Aggregated (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanoparticles Using 3 Method, Journal of Electronic Materials, 査読有り, Vol. 44(6), 2034-2038 (2015).

[学会発表](計11件)

- 大滝 健悟,宮田 全展,田中 哲史,福田 克史,<u>小矢野 幹夫</u>, p型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>ナノバルクへの Te 添加による 物性変化,第 65 回応用物理学会春期学術 講演会,2018年3月18日,早稲田大学西 早稲田キャンパス(東京都新宿区)[9.4 応 用物性・熱電変換,18p-P3-8].
- 大滝健悟,宮田全展,田中哲史,福田克史,<u>小矢野幹夫</u>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>ナノバルクに対する過剰Teの添加効果,第78回応用物理学会秋期学術講演会,2017年9月6日,福岡国際会議場(福岡県福岡市).
- 3. <u>M. Koyano</u> <招待講演>, Development of Printing Thermoelectric Module and Quest of New Thermoelectric Materials for Energy and Environmental, JSAP-KPS K-J Joint Symposium, 2017 年 10月26日,慶州市コンベンションセンタ -(慶州市韓国).
- 小矢野幹夫 < 招待講演 > 熱電変換技術を活用した未利用熱の高効率回収 ~ プリンティング熱電モジュールの作製と熱電鉱物の開発 ~ ,共同シンポジウム(金沢大学・北陸先端科学技術大学院大学)「エネルギー創製デバイスの将来展望」,(2016年12月14日,しいのき迎賓館(石川県金沢市).
- 小矢野 幹夫,宮田 全展,Pham Xuan Thi <招待講演> マクロに見た熱電材 ミクロに見る熱電 変換,第77回応用物理学会秋季学術講演 会,2016年9月16日,新潟コンベンショ ンセンター朱鷺メッセ(新潟県新潟市).
- 6. <u>M. Koyano</u>, S. Mizutani, Y. Hayashi, S. Nishino, M. Miyata, T. Tanaka, and K. Fukuda High-oriented thermoelectric nano-bulk fabricated from thermoelectric ink ,The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2016), 29 May - 2 June, 2016, Wuhan, China.

- 林祐司,水谷慎吾,西野俊佑,宮田全展,小<u>小矢野幹夫</u>,田中哲史,福田克史, 基板表面に担持した Bi-Te 熱電微粒子の AFM 観察,第63回応用物理学会春期学術 講演会,2016年3月19-22日,東京工業 大学大岡山キャンパス(東京都目黒区).
- 水谷 慎吾,林 祐司,西野 俊佑,宮田 全 展,小矢野 幹夫,田中 哲史,福田 克史, 熱電インクを用いた Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 配向ナノバル クの低温作製,第63回応用物理学会春期 学術講演会,2016年3月19-22日,東京 工業大学大岡山キャンパス(東京都目黒 区).

## 9. <u>M. Koyano</u> < 招待講演 >

Thermoelectric technology for energy and environmental , The 1st International Symposium of Energy and Environment in JAIST (I SEE JAIST 2016), 26 Feb 2016, Japan Advanced Institute of Science and Technology (Nomi, Ishikawa, Japan).

10. M. Koyano

Development of new fabrication process for thermoelectric modules using Ink-jet technique, JAIST Symposium on Advanced Science and Technology (JAIST-SAST2015), 15 Nob 2016, Japan Advanced Institute of Science and Technology (Nomi, Ishikawa, Japan).

11. 小矢野幹夫

熱電インクを用いたプリンティング熱電 デバイスの作製,第7回マイクロ・ナノ工 学シンポジウム,2015年10月28日,新 潟コンベンションセンター朱鷺メッセ(新 潟県新潟市).

- 〔図書〕(計1件)
- 小矢野幹夫, CMC 出版,フレキシブル熱電変換材料の 開発と応用(中村雅一監修),【第 編 モジュール開発】第2章 インクジェットを活用した Bi-Te 系フレキシブル熱電 モジュールの開発,発行日:2017年7月 31日,8ページ.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕 ホームページ等 http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/kotai/ko yano/index.html

# 6.研究組織

(1)研究代表者
小矢野幹夫(Koyano Mikio)
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技
術研究科・教授
研究者番号: 60195873