

平成 29 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

調査研究報告書(公開版)

【研究題目】

温度変化で発電するモバイル発電器

【整理番号】

TK17-061

【代表機関】

筑波大学

【調査研究代表者（氏名、連絡先 TEL & Mail）】

守友 浩、029-853-4337 & moritomo.yutaka.gf@u.tsukuba.ac.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

AIST:山本 淳

NIMS：三石和貴

KEK：小野寛太

東大：渡邊 聡

【TIA 外連携機関】なし

【報告書作成者】守友 浩

【報告書作成年月日】2018/3/23

【連携推進（具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等）】

TIA 組織間の連携を深めるために下記のかげはし研究会を主催した。

1. 平成29年度第一回かけはし研究会、平成29年8月29日、筑波大学自然 B 棟 D413 セミナー室、発表者(発表順)、守友浩(筑波大)、藤井孝博(AIST)、山本淳(AIST)、北原功一(東大)、増田秀樹(NIMS)、佐賀山基(KEK)、常幸真司(東大)、渡邊聡(東大)、岡田晋(筑波)、参加者 30 名程度
2. 平成29年度第二回かけはし研究会、平成30年1月22日、筑波大学総合研究棟 B0110 公開講義室、守友 浩(筑波大)、福住勇矢(筑波大)、桂ゆかり(東大)、明石遼介(東大)、南谷英美(東大)、小野寛太(KEK)、村田正行(AIST)、Jood Priyanka(AIST)、参加者 30 名程度
3. TIA かけはし研究会、ミニシンポジウム「量子ビームを用いた熱電変換素子の解析技術」、平成30年2月14日、KEK 研究本館 1 階会議室 1、2018 年 2 月 14 日、小野新平(電中研)、水口将輝(東北大)、上の哲朗(量研)、小野寛太(KEK)、丹羽秀治(筑波大)、堀場弘司(KEK)、参加者 30 名程度

TIA 組織間の連携推進の概要を示す。

1. AIST の山本氏のグループは、半導体熱電変換デバイスの実証フェーズの研究を行っている。他方、筑波大守友グループは『熱発電セル』を提案、平成 29 年度にそのデモに成功した。現在は、『熱発電セル』に最適な材料を探索するフェーズ(探索フェーズ)である。将来の実証フェーズにおいて必要になってくるサイクル試験や熱工学に基づいたデバイス設計に関して、様々な助言を得ている。平成29年度は、山本グループを共同研究者として未来社会創造事業に申請を行ったが、採択には至らなかった。その後、『熱発電セル』の研究開発自体は大きく進展したため、実証フェーズに向けた開発項目を明確にできた。

2. NISM の三石グループは、電子顕微鏡等を利用したナノ構造評価を行っている。『熱発電セル』材料を設計するには、電池現象をマイクロに理解する必要がある。そこで、SEM-EDX を用いて、ナトリウムイオン二次電池材料である層状酸化物の酸化還元反応の空間分布の共同研究を開始した。さらに、安田氏との共同研究で、デバイスに最適な材料の探索を開始した。
3. KEK の小野グループは、X 線分光により物質の電子状態や局所構造の評価を行っている。『熱発電セル』材料を設計するには、電池現象をマイクロに理解する必要がある。そこで、EXAFS 局所構造解析により、二次電池材料中の局所構造を系統的に調べた。この研究成果は原著論文として報告されている。
4. 東大: 東大の渡邊グループは、第一原理計算やデータ科学手法で半導体熱電変換材料の物性予測およびそのための電気特性・フォノン物性の検討を行っている。かけはし研究会等でさまざまな議論を行い、計算科学・データ科学のアプローチを『熱発電セル』材料の探索・設計に取り込むことを検討した。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

実験等を中心に以下のことが明らかになった。

1. 熱発電のデモに成功
平成28年度に『熱発電セル』の基本概念で、特許申請（守友 浩、小林航、特願 2016-211227「熱発電素子」、筑波大学、2016/10/28）を行った。今年度に入って、電極材料としてプルシャンブルー類似体を選択し『熱発電セル』のデモに成功[T. Shibata, et al., Appl. Phys. Express. 11, 018101 (2018).]した。得られた熱効率（＝電力/高温熱源から流れた熱量）は1%であった。これは、カルノー効率の11%に匹敵する。
2. プルシャンブルー類似体の熱起電力係数の決定
上記の熱効率を支配するパラメーターの一つに熱起電力係数（ $=dV/dT$ ）がある。コバルトおよびマンガンプルシャンブルー類似体の熱起電力係数を決定[Y. Fukuzumi, et al., Energy Technology, in press]した。
3. 二次電池材料中の局所構造
『熱発電セル』材料を設計するには、電池現象をマイクロに理解する必要がある。KEK との共同研究で、二次電池材料中の局所構造を系統的に調べた[S. Akama, et al., Sci. Reps. 7, 43791 (2017), H. Niwa, et al., Sci. Reps. 7, 13225 (2017).]。
4. 酸化還元反応の空間分布
『熱発電セル』材料を設計するには、電池現象をマイクロに理解する必要がある。NIMS との共同研究で、層状酸化物では酸化還元反応が電極からマクロに離れていても起こることを確認した。
5. 熱起電力係数の物理的起源
Li および Na 金属の熱起電力係数を精密に決定した。その値を定量的に解析したところ、熱起電力は、物質の熱的性質（比熱）だけで決まるのではなく、電解液の効果を考慮しなければならぬことが明らかになった。

かけはし研究内容の情報発信（口頭発表、抜粋）

1. Y. Moritomo, "Prussian blue analogues as battery material for energy science", EuroChem2017, Barcelona, Spain, 2017/5/11-13 (invited)
2. 守友 浩「排熱をエネルギー変換する熱発電セル」, 第一回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」, 筑波大学自然 D413 セミナー室、2017/12/11
3. 丹羽秀治「エネルギー材料の X 線分光」, 第一回プレ戦略研究会「次世代物質・デバイス戦略開発拠点」, 筑波大学自然 D413 セミナー室、2017/12/11
4. 守友 浩「新しい熱発電デバイス」, エネルギー物質科学センタースタートアップシンポジウム、筑波大学総合研究棟 B0110、2017/11/25
5. 柴田 恭幸、福住 勇矢、小林 航、守友 浩、「プルシャンブルー類似体を用いた二次電池構造型熱発電セルの作製とその評価」, 第65回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学、2018/3/17

6. 福住勇矢, 天羽薫, 小林航, 丹羽秀治, 守友浩, "プルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数", 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大西早稲田キャンパス, 2018/3/17
7. 柴田恭幸, 福住勇矢, 小林航, 守友浩, "プルシャンブルー類似体を用いた二次電池型熱セルにおける熱発電", 日本物理学会第 73 回年次大会, 東京理科大学(野田キャンパス), 2018/3/23
8. 小林航, 福住勇矢, 丹羽秀治, 守友浩, "プルシャンブルー類似体の電気化学熱電係数", 日本物理学会第 37 回年次大会(2018 年), 東京理科大野田キャンパス, 2018/3/23
9. 丹羽秀治「ナトリウム電池正極用プルシャンブルーの局所構造解析」, 平成 29 年度 CORE ラボ研究成果報告会, 東北大学片平キャンパス, 2018/3/14
10. Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, "Size Dependent Ion Diffusion in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ", 8th Lithium Battery Discussions (LiBD2017), le Palais des Congrès d'Arcachon, France, 2017/6/11-16
11. W. Kobayashi, R. L. Magnússon, Y. Okazaki, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, "Electrochemical thermoelectric effects in several intercalation compounds", Lithium Battery Discussions - Electrode Materials (LiBD2017), le Palais des Congrès d'Arcachon, France, 2017/6/11-16
12. H. Niwa, M. Takachi, J. Okamoto, W.-B. Wu, D.-J. Huang, Y. Moritomo, "Local electronic states of Co-Fe Prussian blue analogues for Na-ion battery cathodes investigated by Co L-edge RIXS", 10th International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2017), DESY, Hamburg, Germany, 2017/8/30
13. 李哲虎, 「排熱利用を可能とする高性能熱電材料の新しい設計指針の確立」, 第 1 回 TIA かけはし成果報告会, 筑波大学東京キャンパス文京校舎, 2017/07/04
14. 山本淳, 木方邦宏, 李哲虎, 「元素拡散試料を使用したコンビナトリアル材料開発手法」, 第38回熱物性シンポジウム, 2017/11/8
15. 長瀬和夫, 高澤弘幸, 山本淳, 「熱電モジュール用熱流センサ」, 第38回熱物性シンポジウム, 2017/11/7
16. Y. Katsura, T. Kodani, K. Kitahara, M. Kumagai, Y. Imai, S. Gunji, H. Ouchi, K. Tobita, N. Sato, K. Kimura "Data-Driven Evaluation of Effective Relaxation Times for Real Thermoelectric Material", 36th International Conference of Thermoelectrics (ICT2017), California USA, 2017/7/30-8/3
17. 桂ゆかり, 小谷拓史, 熊谷将也, 郡司咲子, 今井 庸二, 木村 薫, "熱電特性グラフデータの収集による実験値マテリアルズ インフォマティクス", 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 九州大学, 2017/9/5-8(招待講演)
18. 桂ゆかり, 小谷拓史, 熊谷将也, 郡司咲子, 今井庸二, 大内秀恭, 木村薫, "熱電材料の大規模文献データと第一原理計算に基づく電子緩和時間の推定", 第 14 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017), 大阪大学, 2017/9/11-13
19. 北原功一, "6 次元準結晶モデルのバンド数と半導体準結晶の可能性", 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018/3/22-25(シンポジウム講演)

かけはし研究内容の情報発信 (原著論文、抜粋)

1. R. L. Maggnussson, W. Kobayashi, M. Takachi, and Y. Moritomo, Temperature effect on redox voltage in $\text{Li}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$, AIP Adv. 7, 045002 (2017).
2. T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Thermal power generation during heat cycle near room temperature, Appl. Phys. Express. 11, 018101 (2018).
3. Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa, and Y. Moritomo, Prussian blue analogues as promising thermal power generation materials, Energy Technology, in press.
4. S. Akama, W. Kobayashi, H. Niwa, T. Uchiyama, and Y. Moritomo, Local distortion around the guest ion in perovskite oxides, Appl. Phys. Express 10, 051101 (2017).
5. S. Akama, W. Kobayashi, K. Amaha, H. Niwa, H. Nitani, and Y. Moritomo, Local structures around the substituted elements in mixed layered oxides, Sci. Reps. 7, 43791 (2017).
6. H. Niwa, W. Kobayashi, T. Shibata, H. Nitani, and Y. Moritomo, Invariant nature of substituted element in metal-hexacyanoferrate, Sci. Reps. 7, 13225 (2017).

7. H. Niwa, M. Takachi, J. Okamoto, W.-B. Wu, Y.-Y. Chu, A. Singh, D.-J. Huang, and Y. Moritomo, Strong localization of oxidized Co^{3+} state in cobalt-hexacyanoferrate, *Sci. Reps.* 7, 16579 (2017).
8. W. Kobayashi, A. Yanagita, T. Akaba, T. Shimono, D. Tanabe, and Y. Moritomo, Thermal Expansion in Layered Na_xMO_2 , *Sci. Reps.*, in press.
9. H. Niwa, K. Higashiyama, K. Amaha, W. Kobayashi, Y. Moritomo, Electronic states in oxidized Na_xCoO_2 as revealed by X-ray absorption spectroscopy coupled with ab initio calculation *J. Power Source*, in press.
10. H. Kunioka, A. Yamamoto, T. Iida, and H. Obara, Electrical current dependence of the ionic conduction in Zn_4Sb_3 , *Appl. Phys. Express.* 10, 095801 (2017).
11. Y. Imai, H. Sugawara, Y. Mori, S. Nakamura, A. Yamamoto, K. Takarabe, Energetic consideration of compounds at Mg_2Si -Ni electrode interlayer produced by spark-plasma sintering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 56, 05DC03 (2017).
12. K. Kitahara, K. Kimura, Local cluster networks and the number of valence states in aluminium-transition metal face-centred icosahedral quasicrystals, *Zeitschrift fuer Kristallographie* 232, 507 (2017).
13. Y. Katsura, H. Takagi, K. Kimura, Roles of carrier doping, band gap, and electron relaxation time in the Boltzmann transport calculations of a semiconductor's thermoelectric properties, *Mater. Trans.* (2018) in press.
14. T. Tadano and S. Tsuneyuki, First-Principles Lattice Dynamics Method for Strongly Anharmonic Crystals, *J. Phys. Soc. Japan* 87, 041015 (2018).
15. T. Tadano and S. Tsuneyuki, Quartic Anharmonicity of Rattlers and Its Effect on Lattice Thermal Conductivity of Clathrates from First Principles, *Phys. Rev. Lett.*, 120, 105901-1-6 (2018).
16. N. H. Shimada, E. Minamitani, S. Watanabe, Theoretical prediction of phonon-mediated superconductivity with $T_c \approx 25$ K in Li-intercalated hexagonal boron nitride bilayer, *Appl. Phys. Express* 10, 093101 (2017).
17. E. Minamitani, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Suzuki, S. M. F. Shahed, T. Kobayashi, N. Endo, H. Fukidome, S. Watanabe, T. Komeda, Atomic-scale characterization of the interfacial phonon in graphene/SiC, *Phys. Rev. B* 96, 155431 (2017).

【今後の活動予定】

平成29年度は、『熱発電セル』のデモに成功し、1%の熱効率を得る、といった大きな進展があった。これにより、当面の研究課題は“熱起電力係数(=dV/dT)の大きな材料を探索・設計する”ことになった。そこで、材料探索を加速するためにNIMSの安田氏と共同研究を開始した。他方、材料設計を行うためには計算科学・データ科学の導入が不可欠である。特に、半導体熱電変換材料で蓄積されたノウハウ(東大)を取り込んでゆく。一方、ナノ構造解析(NIMS)やX線分光(KEK)を活用することにより、電池現象をミクロに理解する手掛かりが得られた。そこで、NIMSやKEKとの共同研究として、この方向の研究をさらに推進したい。また、『熱発電セル』を実証フェーズに持ってゆくためには、ASITとの共同研究が不可欠であり、次年度には具体的な共同研究を開始したい。こうしたTIA連携を推進するために、平成30年度のかけはしの申請を行う。さらに、『熱発電セル』の研究テーマでCREST等の大型外部資金の獲得を目指す。

以上