

塗れる熱電半導体

九州工業大学 大学院工学研究院
機械知能工学研究系
教授 宮崎 康次

令和2年12月10日

熱電変換

直接発電

太陽電池, 燃料電池 ...

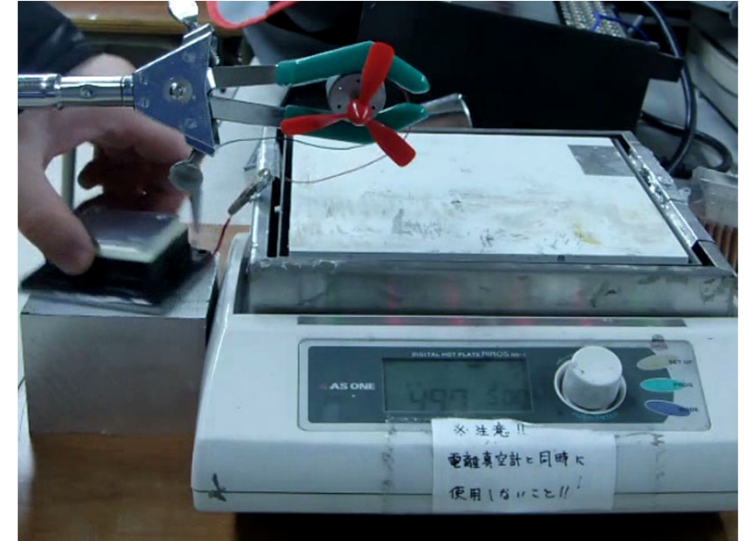
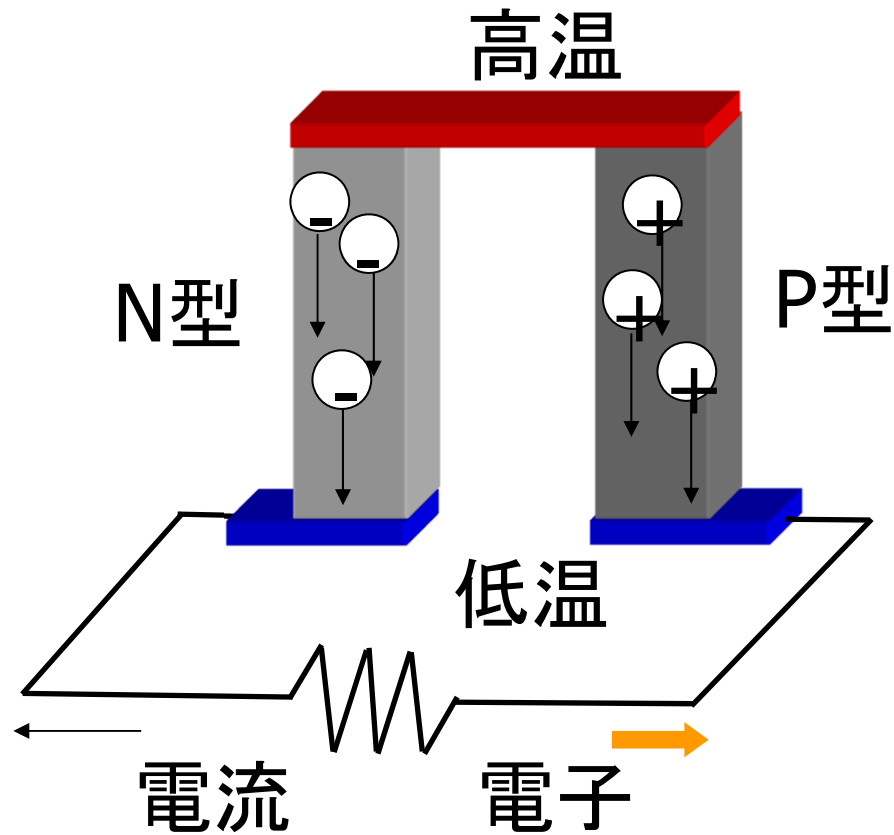
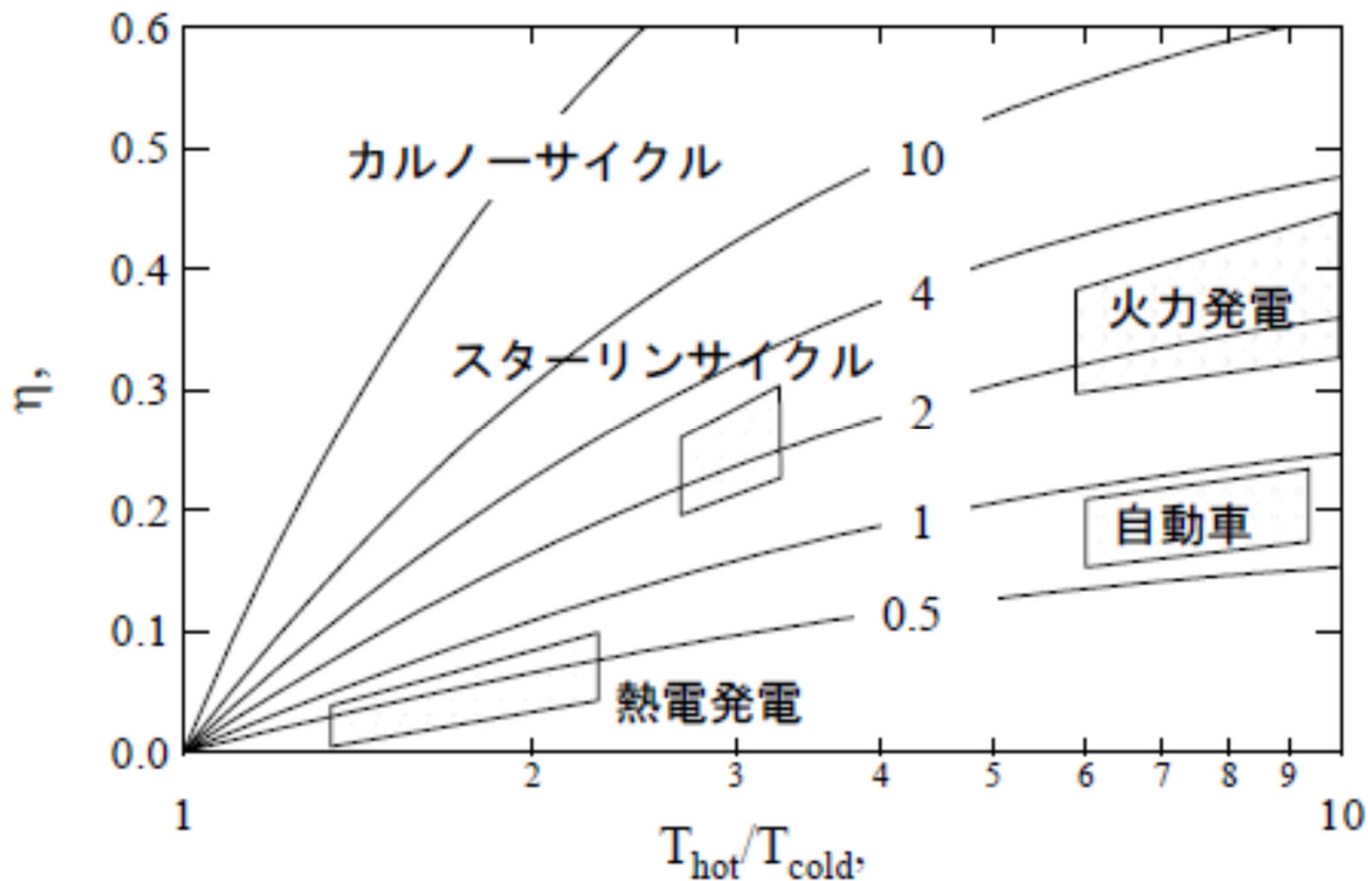


図2
パルチザンの鍋

Ioffe (Russia, 1941)

熱電変換効率 ZT



ZT↑ = 変換効率↑

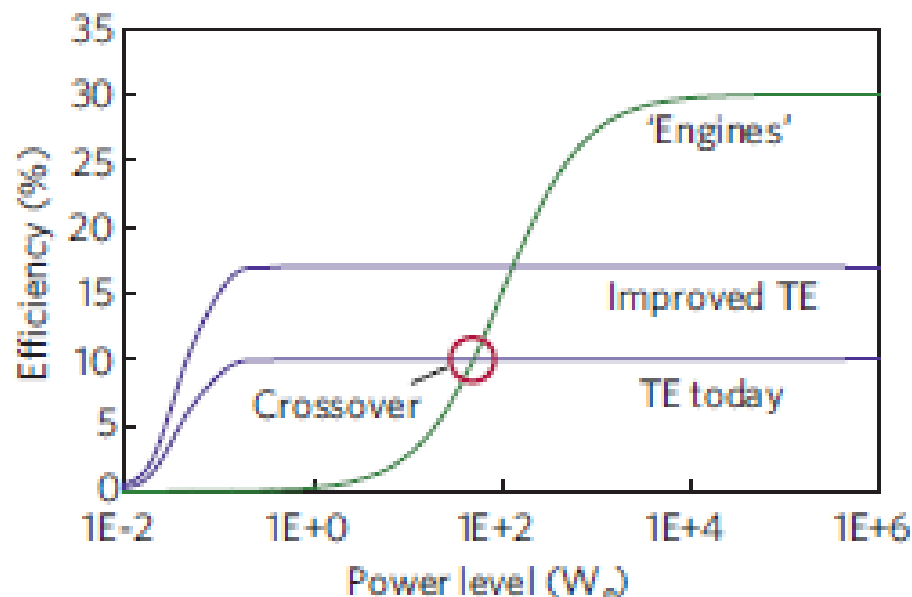
$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda}$$

$$\eta_{\max} = \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \frac{m_{opt} - 1}{m_{opt} + \frac{T_{cold}}{T_{hot}}}$$

$$m_{opt} = \sqrt{1 + \frac{1}{2} Z (T_{hot} + T_{cold})}$$

- σ : 電気伝導率 (S/cm)
- S : ゼーベック係数 (V/K)
- λ : 熱伝導率 (W/(m·K))

熱電発電技術の位置づけ



小さいところで有利
数が多いところでインパクト有

エネルギーハーベスティング応用

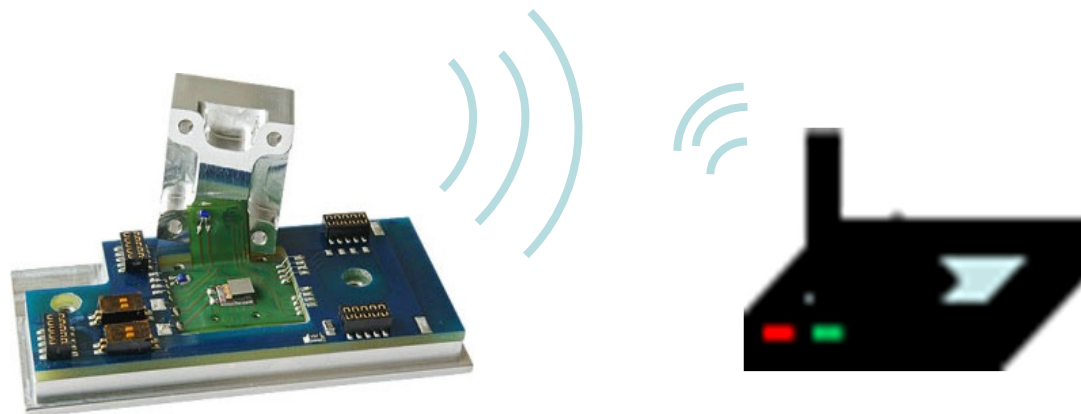
C.B. Vining, NatureMaterials,
Vol. 8, (2010) 83-85

Table 1 | Climate crisis impact of thermoelectric technology.

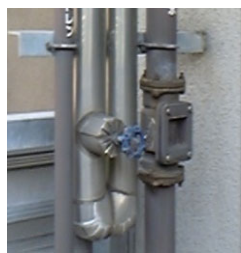
Power scale (kW)	Examples	Required device ZT	Impact on climate crisis
>1,000s	Solar thermal 'engine' replacement	>8-20	Highly unlikely
>10s	Industrial waste heat, geothermal bottoming cycles	>4	Unlikely
0.5-several	Vehicle waste heat, car cooling/heating, home co-generation	>1.5-2	To be determined
<0.5	Remote power, 'personal' micropower, all existing applications	>0.5-1	(almost) None

エネルギーハーベスティング

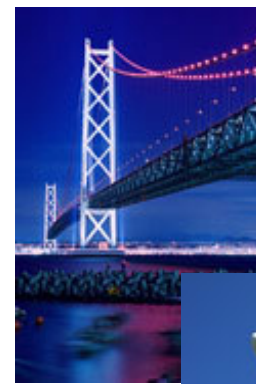
- 光 $10^{-4}\text{W}/\text{cm}^2$
- 電波 $10^{-4}\text{W}/\text{cm}^2$
- 熱 $10^{-5}\text{W}/\text{cm}^2$
- 振動 $10^{-3}\text{W}/\text{cm}^2$



光発電



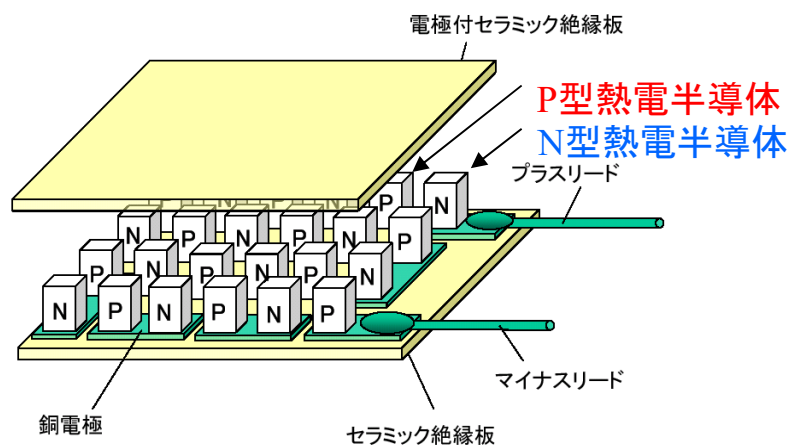
熱電発電



振動発電

従来技術とその問題点

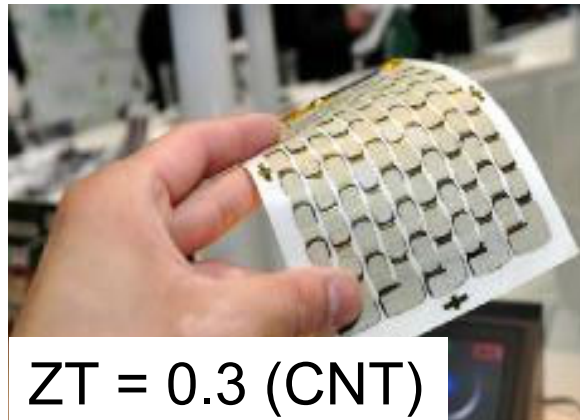
既に実用化されている熱電変換モジュールは、焼結やダイシング、はんだ付けなどプロセスが煩雑であり、コスト高である。



印刷熱電モジュール

Organic material

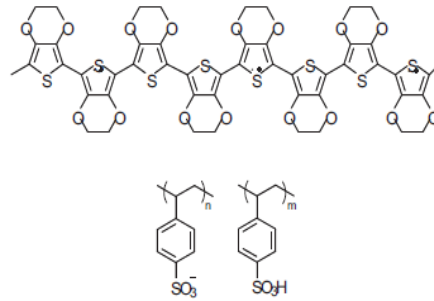
印刷技術による
低コスト化の動き



ZT = 0.3 (CNT)

AIST and Fuji Film, Japan

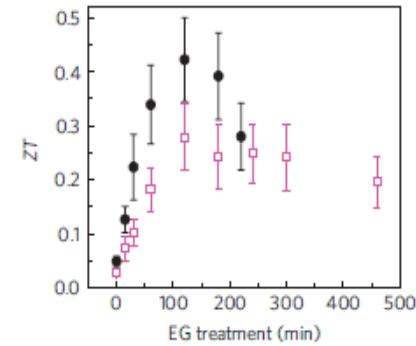
poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)



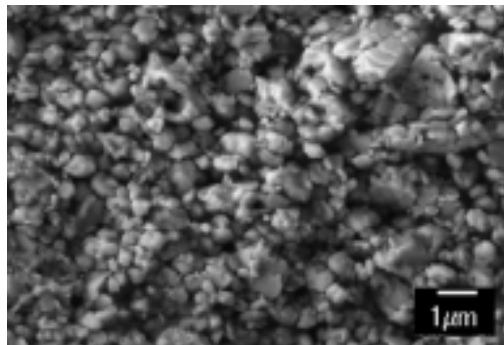
poly(4-styrenesulfonate) (PSS)

ZT = 0.42 (PEDOT:PSS)

Pipe et al. *Nature Materials*. 2013,12, 719.



Organic-Inorganic hybrid printing type thermoelectric material



ZT = 0.41 (Sb_2Te_3), 0.31 (Bi_2Te_3)

- Flexibility
- High heat tolerance material
- Seebeck coefficient is low value

D. Madan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2013), 5, 11872.

新技術の特徴・従来技術との比較

- ハロゲン化ペロブスカイトを利用すれば、塗布でモジュールを作製できる。
- 従来、塗布できるハロゲン化ペロブスカイト化合物は、太陽電池に応用されてきたが、本発明では熱電変換への応用を示した。
- Snを用いたPbフリーな材料。
- 前駆体を事前に混合させて塗布する1step法により、プロセスが簡便。

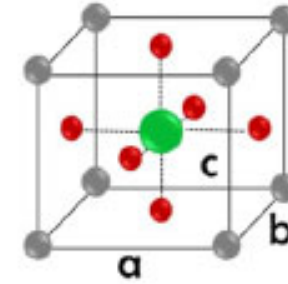
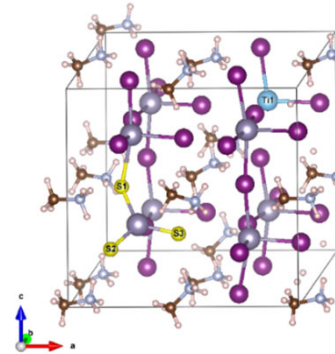
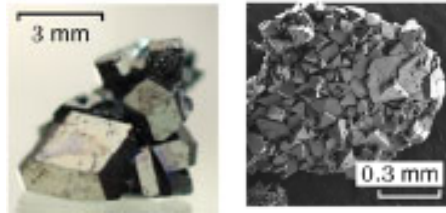
想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、シート状の熱電モジュール製造に適用して、エネルギーハーベスティング利用などを想定している。

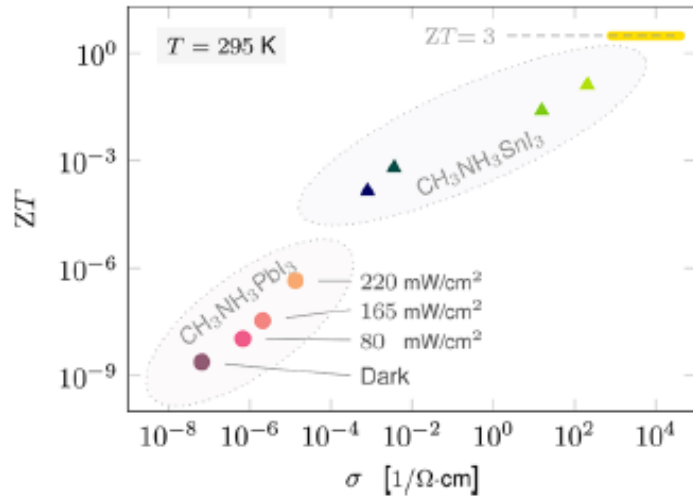


数値シミュレーション予測

ペロブスカイト熱電応用の兆し



Green Pb or Sn
Red I
Gray CH_3NH_3^+

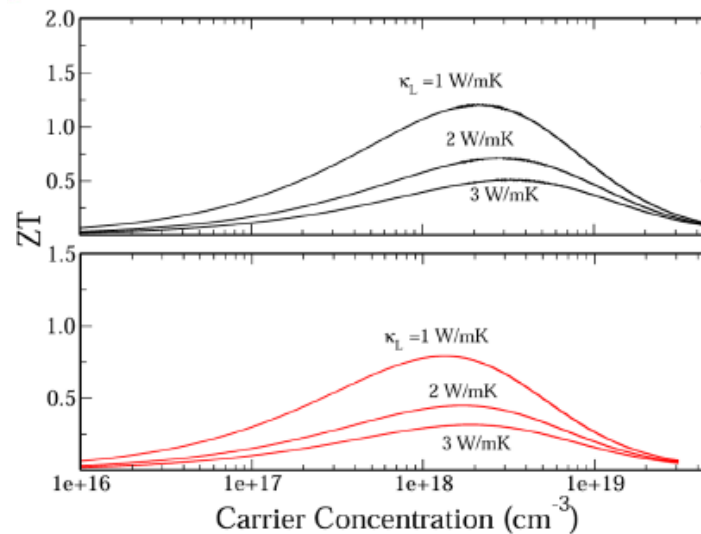


Low thermal conductivity at 300K

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 0.5W/(m·K)

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 0.09W/(m·K)

ZT=0.13 (Carrier density)



$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$

Y. He, G. Galli, Chem. Mater., Vol. 26, 5394 (2014)

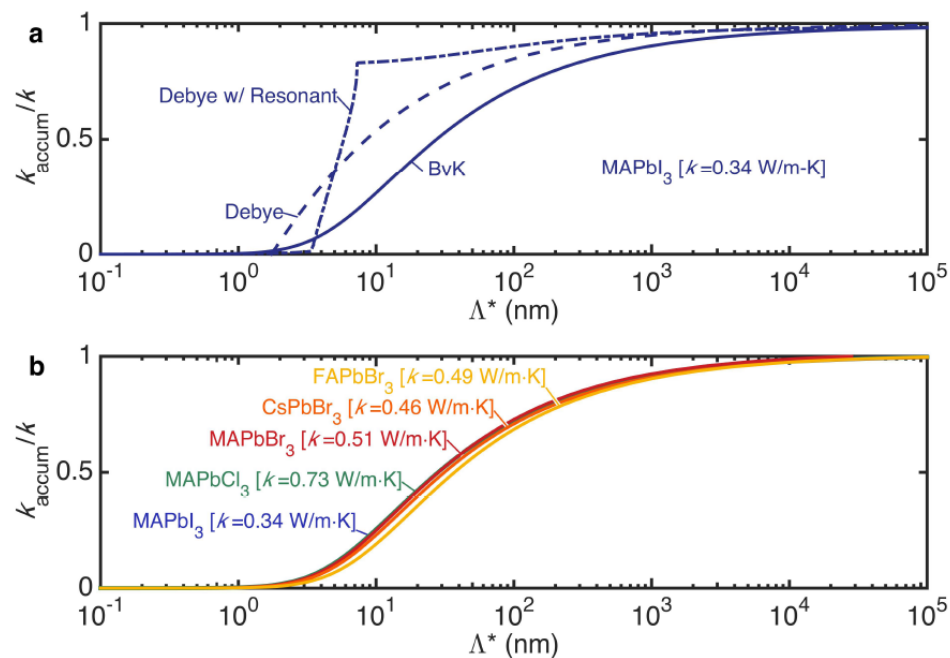
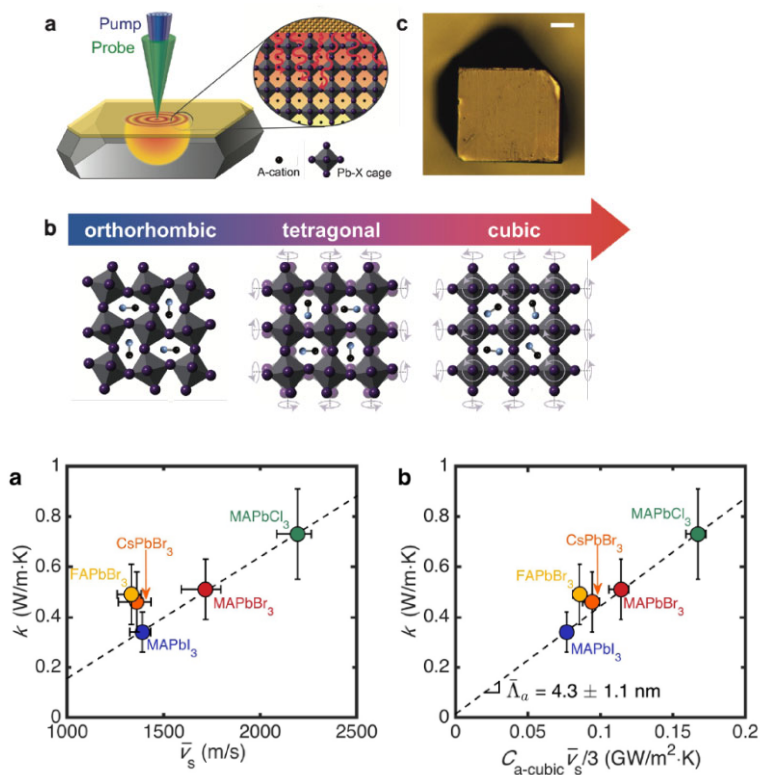
Y. Takahashi et al., Dalton Trans. Vol.40, 5563(2011)

Exp. $n \sim 10^{22} \text{cm}^{-3}$

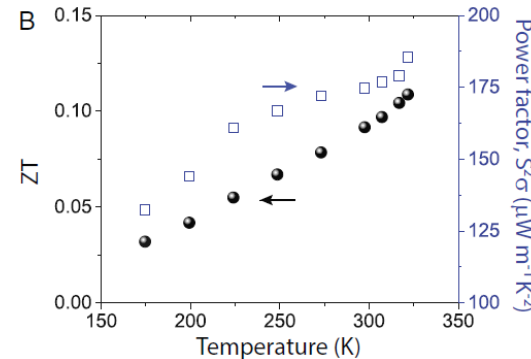
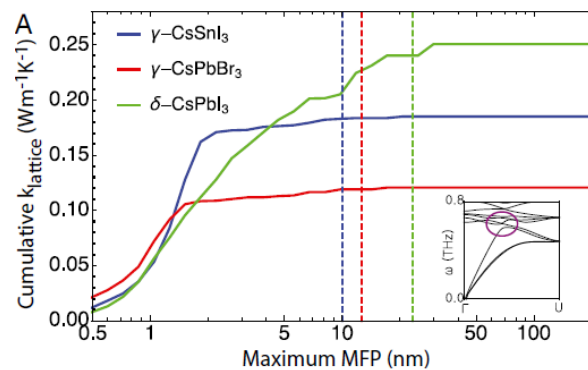
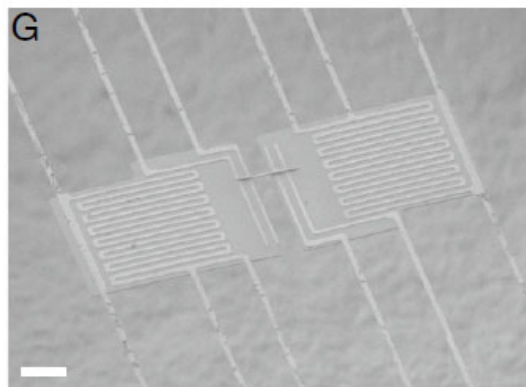
X. Mettan et al., J. Phys. Chem. C, Vol.119, 11506 (2015).

CsSnI₃の熱電特性

ペロブスカイトの熱電特性報告(ナノワイヤー)

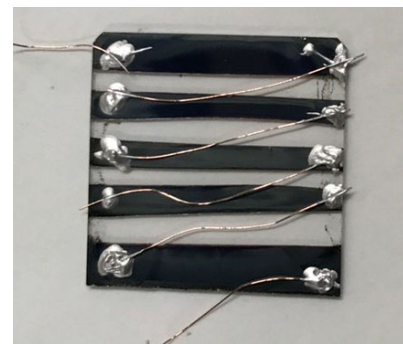
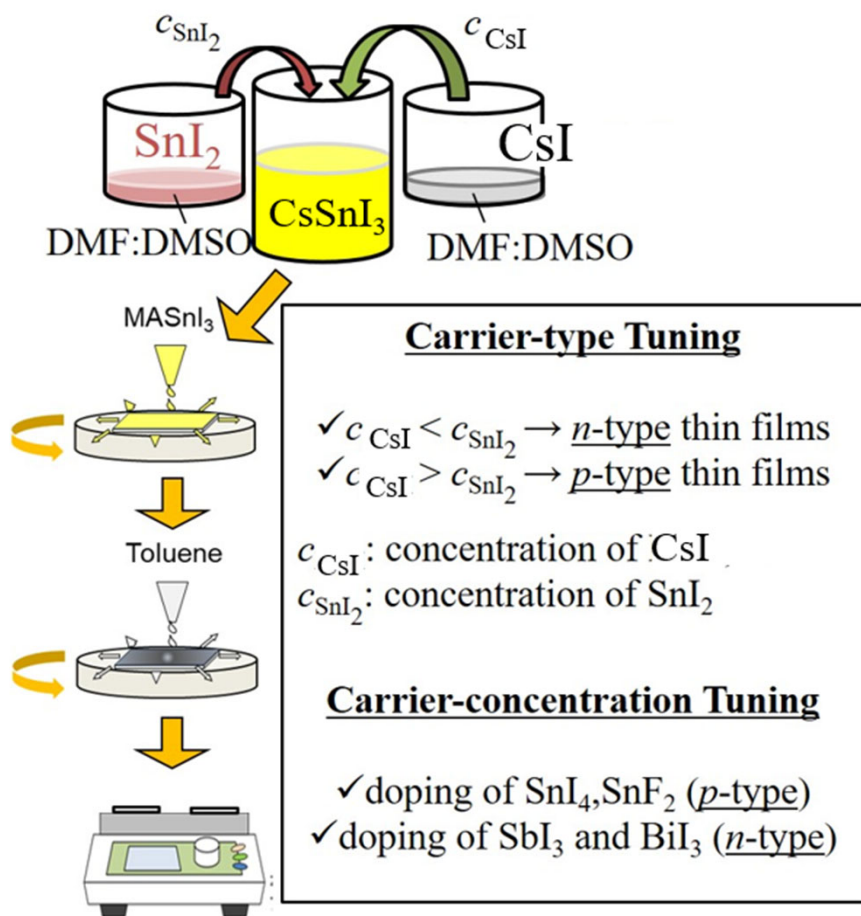


G.A. Elbaz et al., Nano lett.,
DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b02696,(2017).

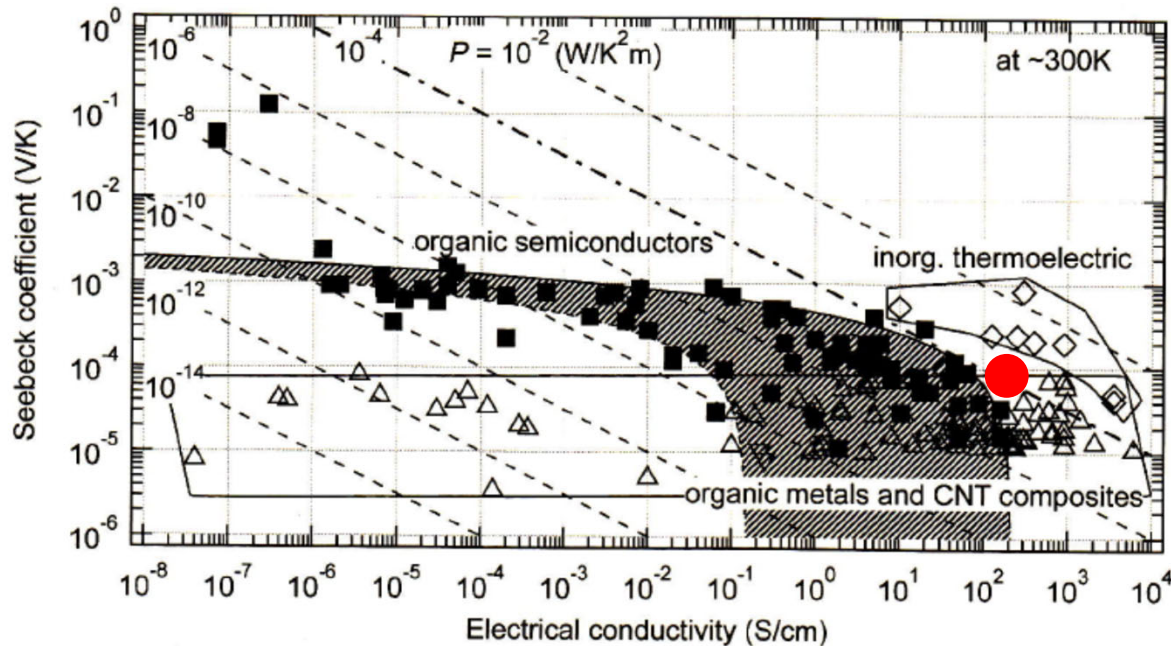


W. Lee et al., PNAS, Vol. 114, 8693 (2017).

ハロゲン化ペロブスカイト



熱電特性



5. Halide Perovskites Based Thermoelectrics

Compared to thermal transport studies, investigations into the thermoelectric performance of halide perovskites are still in its infancy. While halide perovskites exhibit ultralow κ and high Seebeck coefficient, the power factor and ZT are quite low in general due to their electrically resistive nature. The present thermoelectric performance of halide perovskites is significantly lower than the state-of-the-art inorganic thermoelectric materials such as Bi_2Te_3 , Cu_2S , SnSe , lead chalcogenides where the ZT value is generally higher than 1.^[120-123] In the case of organics and hybrids, their best ZT values lie between 0.4–0.6.^[124-126] The current highest ZT for halide perovskites is in the range ≈ 0.1 .^[88,90,127]

Since halide perovskite thermoelectrics is an emerging field, it will take extensive efforts to improve their performance

[90] S. Saini, A. K. Baranwal, T. Yabuki, S. Hayase, K. Miyazaki, *MRS Adv.* 2019, 4, 1719.

[91] A. K. Baranwal, S. Saini, Z. Wang, D. Hirotsu, T. Yabuki, S. Iikubo, K. Miyazaki, S. Hayase, *Org. Electron.* 2020, 76, 105488.

Adv. Sci. 2020, 7, 1903389

中村雅一監修, フレキシブル熱電変換材料
の開発と応用, CMC出版 (2017), p.27

現状, 九州工大グループのハロゲン化ペロブスカイト
の熱電特性は世界的に見てもトップレベル

実用化に向けた課題

- 現在、p型については一定の用途がたった。しかし、n型の安定性について未解決である。
- 今後、安定構造について数値シミュレーションと併用して実験データを取得し、n型の安定性について考察する。
- 実用化に向けて、コンポジットでの利用など、さらなる熱電特性を向上は変わらない目標である。

企業への期待

- 未解決のn型熱電半導体については、導入元素の変更により克服できると考えている。
- エネルギーハーベスティング技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、バッテリーレス分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : ペロブスカイト化合物、並びにこれを含む熱電変換材料及び熱電変換素子
- 出願番号 : 特願2018-094832
- 出願人 : 九州工業大学
- 発明者 : 早瀬修二、宮崎康次

産学連携の経歴

- 2010年 NEDO-BEANS 主任研究員
- 2012年 JST－ASTEPシーズ探索事業に採択
- 2017年 JST－ASTEPシーズ顕在化事業に採択
- 2017年 JST-CREST事業に採択
- 2017年 NEDO-TherMAT(小規模研究開発)分担者
- 2019年 JST未来社会創造事業(大規模型)分担者

お問い合わせ先

九州工業大学

オープンイノベーション推進機構

産学官連携本部 小柳 嗣雄

TEL 093-884-3498

FAX 093-884-3531

e-mail koyanagi-t@ccr.kyutech.ac.jp