

補助事業番号 2023M-400

補助事業名 2023年度 熱電材料の複合化および

異常光熱電効果を利用した環境発電への展開 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、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。

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、一般的には光励起キャリアにより導電率( $\sigma$ )は向上するが、ゼーベック係数(S)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導電率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。我々は白金(Pt)と酸化タングステン(WO<sub>3</sub>)を複合化(Pt/WO<sub>3</sub>)することによって、光照射によりゼーベック係数(S)と導電率( $\sigma$ )が共に増加するn型異常光熱電効果を示すことを見出している。このn型異常光熱電効果発現のメカニズムは想定に留まっているため、まずは異常光熱電効果発現それを明確にし、そのメカニズムに基づいた、もしくはそのメカニズムから想定される新たなメカニズム基いた熱電物性の更なる向上を目指して検討を行った。ここでは、Pt/WO<sub>3</sub>のn型異常光熱電効果発現のメカニズム解明について行った研究について紹介する。

## 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。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。一方で、熱電変換効率の低さが実用化を阻んでいる。

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

#### (1) Pt/WO<sub>3</sub>のn型異常光熱電効果発現のメカニズム解明

(<http://www.scgroup.yamanashi.ac.jp/news/40.html>)

アルゴン雰囲気中でPtをスパッタすることによりPtをWO<sub>3</sub>表面上に積層(Pt/WO<sub>3</sub>)した。さらにPt/WO<sub>3</sub>を空气中500°Cで後焼成を行うことによりPtの酸化を試みPtO<sub>x</sub>担持WO<sub>3</sub>(おそらくx = 2, 以降PtO<sub>2</sub>)とした。Pt/WO<sub>3</sub>, PtO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>をギ酸中でガスクロミック反応を進行させたPt/H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>, PtO<sub>2</sub>/H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>の光熱電効果を測定した。Pt/H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>ではn型を示し、かつ光照射によって導電率 $\sigma$ 、ゼーベック係数Sが共に増加( $\sigma_{photo} > \sigma_{dark}$ ,  $S_{photo} > S_{dark}$ )するn型異常光熱電効果を示した(図1a, b)。一方、PtO<sub>2</sub>/H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>はn型、光照射によって $\sigma$ が増加( $\sigma_{photo} > \sigma_{dark}$ )、Sが低下( $S_{photo} < S_{dark}$ )するn型正常光熱電効果を示した(図1c)。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、光励起電子の生成および光励起電子の一部がPt内に蓄積したため $\sigma_{photo}$ が増加したと考えている。また、光照射によってW<sup>5+</sup>から電子が引き抜かれW<sup>6+</sup>になり(H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>→WO<sub>3</sub>への変化)、Sのより大きなWO<sub>3</sub>が生成する方向に変化したことがS<sub>photo</sub>増加の原因である。一方、PtO<sub>2</sub>ではエネルギー的に光励起電子がPtO<sub>2</sub>に電荷移動できず、Ptを析出していないH<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>(H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>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。

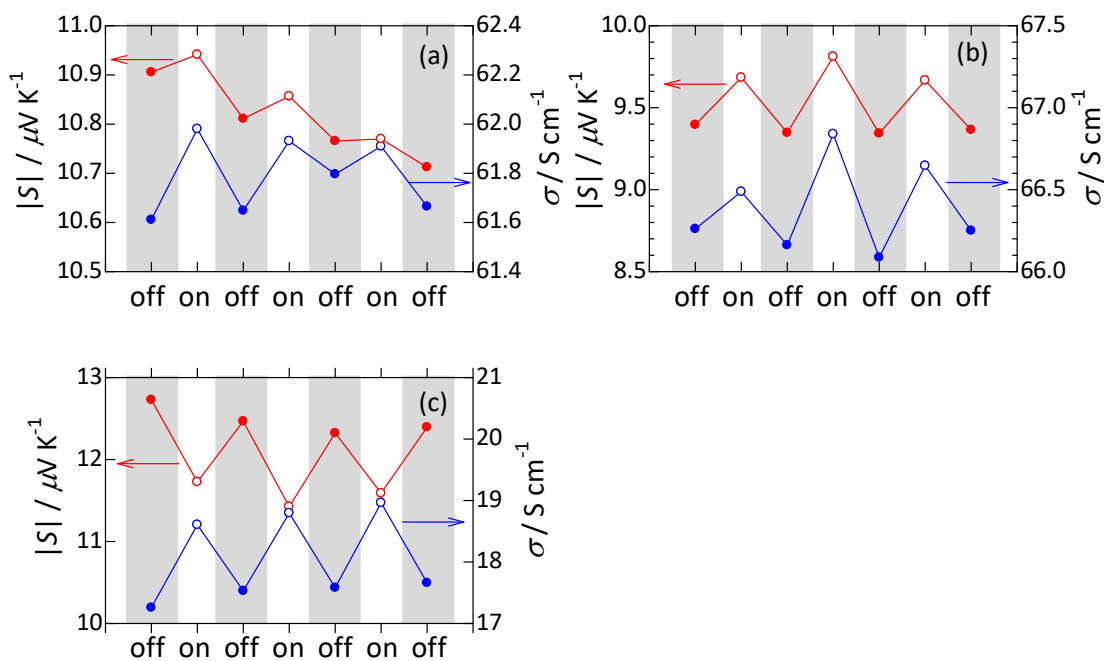


図1 Pt/H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>の(a)可視光照射下および(b)紫外光照射下、(c) PtO<sub>x</sub>/H<sub>x</sub>WO<sub>3-y</sub>の紫外光照射下での光熱電効果

#### 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。

本研究の成果は、通常の熱電効果に、例えば室内環境において蛍光灯の光、もしくは太陽光が差し込むと、通常の熱電効果による発電に異常光熱電効果による発電も加算され、発電量が向上する。さらに、異常光熱電効果を観測できるのは、上述のように通常ほぼ透明の白金担持酸化タングステンが青紫色に着色したフォトクロミック反応後である。このことを利用すれば、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、例えばスマートウィンドウの創製が可能ではないかと考えている。

#### 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。本研究は地域の知の拠点として県内の新産業創出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るため、研究代表者が本学、本センターから求められている研究である。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

【発表論文(英文、査読付き)】

Anomalous Photo-Thermoelectric Effects of Platinum and Tungsten Trioxide Bilayers

Takeru Ito, Chihiro Hanioka, Hiroshi Irie

J. Appl. Phys., 136, 085001-1-085001-11 (2024)

<https://doi.org/10.1063/5.0220952>

#### 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

該当なし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

Anomalous Photo-Thermoelectric Effects of Platinum and Tungsten Trioxide Bilayers

Takeru Ito, Chihiro Hanioka, Hiroshi Irie

J. Appl. Phys., 136, 085001-1-085001-11 (2024)

<https://doi.org/10.1063/5.0220952>

## 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](mailto:hirie@yamanashi.ac.jp)

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