

平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書

◆記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字	NISHIO SHIGEFUMI					
①研究代表者氏名	西尾 茂文		②所属研究機関・部局・職		東京大学 理事・副学長 (生産技術研究所・教授を兼任)	
③研究課題名	和文	熱輸送デバイス／熱電エンジンによる熱回収システム化技術				
	英文	Development of a Heat Recovery System Utilizing Heat Transport and Thermoelectric Devices				
④研究経費 金額単位：千円	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	総合計
	28,500	19,000	26,100	14,300	6,700	94,600
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在						
氏名	所属研究機関・部局・職		現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）		
西尾 茂文	東京大学 生産技術研究所・教授		熱制御工学	研究総括、温度別排熱推計 熱輸送デバイスの開発		
相澤 龍彦 (H15 まで)	東京大学 国際・産学共同研究センター 教授		材料工学	熱電エンジンの開発		
白樫 了 (H16 以降)	東京大学 生産技術研究所・助教授		高温熱工学	熱回収システムの開発		
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）						
<p>環境温度に比較的近い温度の低温熱源に関する技術課題として、エネルギー問題の観点からは低温排熱の有効利用、情報機器等の観点からは高密度発熱の処理を挙げることができる。これに対して、本研究では、熱電エンジンに熱輸送デバイスを融合した熱電発電/吸熱システムを開発することを目的とし、1)利用可能な温度差を熱電素子系に最大限付加する技術と 2)高集積度・高性能指数の熱電発電システム技術の開発を核とする。1)については、排熱担体がガスである場合が多く、従来技術では利用可能な温度差の一部しか熱電素子系に付加することができないことを鑑み、研究代表者が検討してきた細径熱輸送デバイスを高効率フィンとして開発することにより熱電素子系に付加できる温度差の増大を目指す。2)については、分担者が開発した熱電半導体材料プロセスにより、Bi-Te系で500Kまでの温度域でZT=1のシート材を創製し、また成形加工が容易なシート材を用いて積層化することで集積度を飛躍的に向上させることができる熱電素子系を開発する。そして、この2つの技術要素を統合することにより、低温排熱の有効利用あるいは高密度発熱機器からの冷却負荷低減に資する新しいソフトエンジンとしての実用的な熱電エンジンシステムを提案、開発する。これを標準として、さらに民間/法人研究者の協力を得て、排熱形態あるいは熱放出パターンに応じた個々のケーススタディーに適合する熱電エンジンシステムを、標準システムからカスタマイズしたシステムとして設計、開発し、その熱電発電・熱吸収特性を求め、そのデータ蓄積から、本開発システムの特性を記述し、本研究で提示する熱輸送デバイスによる熱電エンジンの知的構造化をはかる。</p>						

⑦研究成果の概要 (研究目的に対する研究成果を必要に応じて図表等を用いながら、簡潔に記入してください。)

(1) **排熱パターンの推計**： わが国では、例えば電力、産業、民生および運輸といった分野におけるエネルギー消費量および損失(排熱)に関する統計が存在している。しかし、本研究で対象としている排熱の有効利用を図るためには、それぞれの分野における排熱温度レベルごとの排熱量に関する系統的統計が不可欠である。そこで、本研究では、各種調査結果を基に温度レベルごとの排熱量を推計した。その結果、未確定分がなお1/4(わが国の総エネルギー消費量に占める割合)ほど残っているが、300°C以上の排ガスが少なくとも7%(主として自動車排ガス)、85~300°Cの排ガスが少なくとも4%(主として産業用排ガス)、常温~40°C程度の温排水(主として発電プラント温排水)が少なくとも20%存在することが分かった。

(2) **排熱回収用の細径熱輸送デバイスの開発と理解**： 排熱回収用の熱輸送デバイスとして、細径化による外側熱伝達特性の改善が最も期待できるSEMOS-heat-pipe(Self-Exiting-Mode Oscillating-Flow heat-pipe、閉ループ内に封入された気液二相がループ両端の温度差を駆動力として自動的に脈動循環流を形成し熱輸送するヒートパイプ)を選定した。課題は、(a)所用熱伝達特性を得るための外径1mm以下への細径化、(b)高温部の位置と重力方向との相関遮断、(c)300°C程度の作動温度の確保、(d)熱輸送特性の設計指針の構築などであった。研究の結果、まず、R141bを作動流体として、高温部・低温部間の短尺化(20mm程度)と内径0.5mmへの細径化とにより姿勢自由度の高い(重力方向に対して高温部が下にあっても上にあっても熱輸送特性が影響を受けない)SEMOS-heat-pipeを開発した。これを原型として、次に高沸点液体FC5312を用いて作動温度の改善を図り、250°Cまでの温度範囲で作動する細径(0.5mm)・短尺(18mm)・自由姿勢SEMOS-heat-pipeの開発に成功した。さらに、SEMOS-heat-pipeに関する設計指針を得るため、熱輸送限界は液体封入率には大きくは依存しないこと、管断面積にほぼ比例することなどを実験的に示すとともに、蒸気プラグ部と液体スラグ部とを作動流体ユニットとするシミュレーションモデルを構築した。

(3) **熱電デバイスの開発**： まず、中間温度域で従来使用されてきたPb-Te系に代わって利用できる高効率熱デバイス材料の探査と創製実験を行った。p型に関しては、Zn-Sb系において、700K程度まで高効率で、 $ZT=0.91$ の数値を達成できることを確認した。ただし、最適なDopingに関しては、Cdの有効性は確認しているが、環境負荷ならびに熱電特性が認められる β 相生成温度が低下するなどの欠点もある。その後、過飽和Sbのドーピング効果でCdなしでもZTの上昇が得られることがわかった。n型ならびにp型も含め、2元系Mg-X化合物(X=Si, Ge, Sn, Pb)、3元系Mg-X₁-X₂合金、4元系Mg-X₁-X₂-X₃合金を探査し、多元系合金では第3元素濃度制御によりp-n遷移が生じること、遷移領域近傍におけるドーピングでZTが向上することなどを見出した。次に、出発元素粒素材から微細組織制御された熱電合金・熱電化合物シート材までのデバイス化プロセスを開発した。特にBi-Te系においては、溶解-鋳造過程、単結晶創製過程なしに、単結晶と同程度の熱電特性と単結晶材の7倍強の強度を有する熱電シートを創製できた。せん断付加による集合組織制御により、熱電特性が微細多結晶状態で単結晶なみにコントロールできたことは、これからの工業規模での熱電材料開発にとって重要であろう。最後に、種々の熱源特性、なかんずく排熱源の特性を考慮すると、熱電モジュールとしては、比較的大きな温度勾配を負荷として許容できること、鉛など環境負荷を増大する物質を利用しないことなど、市販の熱電モジュールでは考慮していない因子を考慮する必要があることから、p型・n型デバイスと電極とをバッファ材を介して直接拡散接合させることで、半田フリーのプロセスを開発した。拡散層厚さを従前の1/20以下にすることで、モジュール抵抗を最小化できることがわかった。高温源の温度を上昇させ、繰り返し熱負荷を与えてモジュールの耐久性試験を行ったところ、最大180Kまで温度勾配を上昇させても、モジュール部位に全くクラックが生ぜず、健全性を保持できることがわかった。

(4) **熱回収ユニットの開発**： ビスマス・テルル系汎用熱電モジュールの両面にSEMOS heat pipeをそれぞれ1本ずつ加熱用、冷却用として配置したモデルエンジンを試作し、変換効率0.86%が得られることを示した。SEMOS heat pipeの実効熱伝導率は銅の100倍程度に達しているが、接合部における熱抵抗の軽減が課題として残った。

⑧特記事項 (この研究において得られた独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、当該研究分野及び関連研究分野への影響等、特記すべき事項があれば記入してください。)

(1) 排熱資源量: 不明であった温度レベル毎の排熱量を推計し、再電力化が可能と考えられる 85°C 以上の排熱が少なくとも一次エネルギー総量の12%以上存在することを示したことは新規性が高いと判断する。この中で 300°C 以上の排熱は7%存在しており、50%カルノーで発電した場合には現在の我が国の総発電量の8%に相当するので、低温排熱利用に関する技術開発が極めて重要であることを意味している。

(2) 熱輸送デバイス: 従来の毛管力型ヒートパイプでは内径を1mm以下に細径化すると熱輸送量が極端に低下しマイクロ化が困難であったが、SEMOS-heat-pipeを用いて内径0.5mmの熱輸送デバイスで高い熱輸送量を確保したことは、マイクロ熱輸送デバイスの学術・技術分野に大きな刺激を与えたと自負している。従来、姿勢依存性が強く高温部が上部にある場合には作動し難かったSEMOS-heat-pipeを、細径・短尺化することによって高温部が上部にあっても下部にあっても同様の熱輸送性能を示す姿勢自由度の高いSEMOS-heat-pipeを開発したことは、独創性があると判断している。このことと、SEMOS-heat-pipeが 250°C でも作動することを実証したことは、熱輸送デバイスの利用可能温度範囲を大きく拡大し、その応用分野を飛躍的に拡大する新規性があると判断している。さらに、従来全く不明であったSEMOS-heat-pipeの熱輸送限界と管径、液体封入率、作動液体物性との関係に関する知見を示し、同様に従来殆ど報告例のなかったSEMOS-heat-pipeのシミュレーションモデルを構築したことは、SEMOS-heat-pipeの学術的理解を深めることに貢献したと判断している。

(3) 熱電デバイス: 室温から500Kまでの温度範囲で高ZTを示すBi-Te系熱電半導体、400-800Kの中間温度範囲で高ZTを達成するZn-Sb系および熱電性能とともに初期コスト低下に有効な2元系合金Mg-X(X=Si, Ge, Sn, Pb)、3元系合金Mg-X₁-X₂あるいは4元系合金Mg-X₁-X₂-X₃を固相状態で合成するプロセスを開発できた。従前の溶解-凝固法あるいは熱処理法と比較して、1)状態図の低温サイドからの化合物・合金設計を可能とするため、過飽和状態の化合物、非平衡状態の合金あるいはアモルファス化に加えて、熱電特性制御上重要なドーピングも固相状態で実行できる、2)作製した熱電材料の結晶粒径はサブミクロンであり、熱伝導率低下に通じる格子散乱効果を有している、3)作製した熱電材料内の不均一性が除去されており、全部位を熱電モジュール作製に利用できるなど、今後熱電物質探索も含め、熱電デバイス創製に有効な手法を提案した。また、熱電材料の多くは、単結晶状態では高ZTであっても低強度・脆性であり、多結晶状態では結晶異方性を喪失するなど、高熱電特性と高力学特性を両立することが困難あるいは不可能であった。固相合成された熱電材料を温間にてせん断押し出し成形することで熱電シート材を作製すると同時に、構成結晶粒の方位を押し出し方向に制御することで、単結晶と同程度の熱電特性と単結晶材の7倍以上の強度を同時に実現させることに成功した。さらに、市販熱電モジュールでは半田による電極との接合を行っているため、熱サイクル寿命には、自ずと限界が生じ、特に大きな温度勾配を利用することが難しい。本研究では、熱電モジュールと電極とを直接拡散接合することで、180Kもの温度勾配に対しても稼働する熱電モジュールの試作に成功した。拡散層を従来の1/20以下とすることで、熱電発電効率の低下も防止できることもわかった。

(4) 熱回収ユニット: 本熱回収ユニットは、平板状熱電素子ユニット片面に低温部を有するSEMOS-heat-pipeと他面に高温部を有する他のSEMOS-heat-pipeを配置した構成となっており、こうした配置によりSEMOS-heat-pipeを作動させることができることを示したことは、ソフトエンジンの開発を促進するものと判断している。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

招待講演

- T. Aizawa: Advanced material design of/with/for small-scaled nuclear reactors, Proc. 3rd Asian Specialist Meeting on Future Small-Sized LWR Development, 7-1 – 7-10, (2005).
- T. Aizawa and R. Song: Solid-state synthesis of Mg₂X via mechanically induced reaction, Proc. Processing and Fabrication of Advanced Materials, Processing and Fabrication of Advanced Materials XIII, Stallion Press, pp.12-25, (2005).
- T. Aizawa, R. Song, K. Kondoh, A. Yamamoto and H. Obara: Solid state synthesis of magnesium base thermoelectric semi-conducting materials, Processing and Fabrication of Advanced Materials XII. Proc. ASM International, (Pittsburgh), pp.421-432, (2003).
- S.Nishio: Single-phase laminar-flow heat transfer and two-phase oscillating-flow heat transport in microchannels”, Proc. the First International Conference on Microchannels and Minichannels, (Rochester), pp.129-140, (2003).
- S.Nishio, Proposal of space application of some new thermal devices, Proc. of International Workshop on Advanced Space Mission and Related Thermal Technology, (Tokyo), pp.167-176, (2001).

原著論文

- T. Aizawa, R. Song and A. Yamamoto: Solid state synthesis of ternary thermoelectric magnesium alloy, Mg₂Si_{1-x}Sn_x, Materials Transactions, (2006) (accepted; in press).
- T. Aizawa and R. Song: Mechanically induced reaction for solid-state synthesis of Mg₂Si and Mg₂Sn, J. Intermetallics, 14(4), pp. 382-391, (2006).
- S.S. Kim, T. Aizawa: Texture control of bulk mechanical alloyed Bi-Te thermoelectric materials via shear extrusion, J. Metastable and Nanocrystalline Materials, 24-25, pp. 197-200, (2005).
- R.B. Song, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Obara: Solid-state synthesis of Mg₂Si_{1-x}Y_x (Y = Ge and Si) thermoelectric materials via bulk mechanical alloying, J. Metastable and Nanocrystalline Materials, 24-25, pp.347-350, (2005).
- T. Aizawa, R. Song and A. Yamamoto: Solid-state synthesis of Mg-Si-Ge ternary thermoelectric materials, Materials Transactions, 46(7), pp.1490-1496, (2005).
- 西尾茂文: “電子・通信機器の統合熱管理システム”、ヒートパイプ技術、28(1), pp.10-26, (2005).
- S.S. Kim, S. Yamamoto, T. Aizawa and A. Yamamoto: Experimental and theoretical evaluation on thermoelectricity for SPS-joined p-n module in Bi-Te system. Materials Transactions. 46 [7] (2005) 1506-1513.
- S.S. Kim, S. Yamamoto and T. Aizawa: Thermoelectric properties of anisotropy-controlled p-type Bi-Te-Sb system via bulk mechanical alloying and shear extrusion, J. Alloys and Compounds, 375[1-2], pp.107-113, (2004).
- S. Nagata, S. Wang, J. Xu and S. Nishio: Critical Heat Transport Rate of Micro SEMOS Heat Pipe, Thermal Science and Engineering, 12(4), pp.65-66, (2004).

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

- S.S. Kim and T. Aizawa: Crystallographic anisotropy control of n-type Bi-Te-Se thermoelectric material via bulk mechanical alloying and shear extrusion, *Materials Transaction*, 45[3], pp.918-924, (2004).
- S.S. Kim, S. Yamamoto and T. Aizawa: Thermoelectric properties of Bi-Te based materials prepared by bulk mechanical alloying, *Trans. MRS-Japan*, 29(6), pp. 2789-2792, (2004).
- S.Nishio, S.Nagata, S. Numata, R.Shirakashi; Study of thermal characteristics of bubble-driven heat-transport device, *Heat Transfer-Asian Research*, 32(2), pp.167-177, (2003).
- T. Aizawa and H. Hasehira: Solid state synthesis of non-equilibrium Mg₂Co via bulk mechanical alloying. *Materials Science Forum*. 419-422, pp.989-994, (2003).
- T. Aizawa, K-I. Hasehira and C. Nishimura: Solid state synthesis of non-equilibrium phase in Mg-Co and Mg-Fe systems via bulk mechanical alloying, *Mater. Trans*, 44(4), pp.601-610, (2003).
- S.Nishio, Micro thermal systems, *Thermal Science and Engineering*, 11(3), pp.1-7, (2003).
- A. Mitsuo and T. Aizawa: Cold coating of magnesium base alloy films by ion beam sputtering. *Materials Science Forum*, 419-422, pp. 927-930, (2003).
- 西尾茂文, マイクロ熱システムの内包, *日本機械学会論文集（B編）*, 69(679), pp.535-540, (2003).
- 西尾茂文・永田真一・馬場史朗, SEMOS Heat Pipeに関する研究, *日本機械学会論文集（B編）*, 68(671), pp.2086-2092, (2002).
- T. Aizawa and K. Kondoh, Nano-structured materials via bulk mechanical alloying, *Scripta materia*. 44, pp. 1751-1755, (2001).
- J. Y. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto and T. Ohta, Effect of processing parameters on thermoelectric properties of p-type (Bi₂Te₃)_{0.25} (Sb₂Te₃)_{0.75} prepared via BMA-HP method, *Materials Chemistry and Physics*, 70, pp. 90-94, (2001).

口頭発表

- 許建偉・西尾茂文・汪双鳳・永田真一；SEMOSヒートパイプの熱輸送限界に関する研究」、第42回日本伝熱シンポジウム講演論文集、2、pp.207-208、(2005).
- 汪双鳳・西尾茂文；二相自励振動型熱輸送管に関する数値シミュレーション、第42回日本伝熱シンポジウム講演論文集、1、pp.67-68、(2005).
- S.F.Wang and S. Nishio; Heat transport characteristic in closed loop oscillating heat pipes, *Proc. ASME Heat Transfer Conference*, (2005).
- S.F.Wang and S. Nishio; Study on Closed Loop Oscillating Heat Pipe, *International Conference On Micro Energy Systems*, (2005).
- S. Renbo, S. Muraishi and T. Aizawa: Solid State Synthesis of Nano-Structured Magnesium Base Thermoelectric Materials. *Proc. Powder Metallurgy World Congress (2004, November, Wien)* 383-388.

⑨研究成果の発表状況（続き）（この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文（掲載が確定しているものを含む。）の全著者名、論文名、学協会誌名、巻（号）、最初と最後のページ、発表年（西暦）、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。）

- 西尾茂文；熱輸送デバイスの機能と振動流型熱輸送デバイスの現状、日本機械学会熱工学コンファレンス2004講演論文集、pp.95-98、(2004).
- S.S. Kim, T. Aizawa and S. Yamamoto: Fabrication of Anisotropically Structured P-Type and N-Type Bi-Te Thermoelectric Materials via New P/M Route, Proc. Powder Metallurgy World Congress, (Wien), pp.451-456, (2004).
- S. Renbo, S. Muraishi and T. Aizawa: Solid State Synthesis of Nano-Structured Magnesium Base Thermoelectric Materials, Proc. Powder Metallurgy World Congress, (Wien) 383-388(2004, November,).
- S.S. Kim, T. Aizawa and S. Yamamoto: Fabrication of Anisotropically Structured P-Type and N-Type Bi-Te Thermoelectric Materials via New P/M Route, Proc. Powder Metallurgy World Congress, (Wien), pp.451-456, (2004)
- 永田真一・汪双鳳・許建偉・西尾茂文：マイクロSEMOS Heat Pipeの動作限界、第41回日本伝熱シンポジウム講演論文集、1、pp.333-334、(2004).
- S.S. Kim, S. Yamamoto and T. Aizawa; Thermoelectric properties of Bi-Te based materials prepared by bulk mechanical alloying and shear extrusion, Proc. IUMRS-ICAM, (Yokohama) pp.423-428, (2003).
- S.Nishio, S.Nagata, S.Baba and R.Shirakashi; Thermal performance of SEMOS heat pipes, Proc. 12th International Heat Transfer Conference, (Grenoble), pp.477-482, (2002).
- 永田真一・西尾茂文・白樫了；「マイクロSEMOSヒートパイプの熱特性」、第40回日本伝熱シンポジウム講演論文集、I、pp.318-320、(2003).
- S.S. Kim, S. Yamamoto and T. Aizawa, Thermoelectric properties of Bi-Te based materials prepared by bulk mechanical alloying and shear extrusion, Proc. IUMRS-ICAM, (Yokohama), pp.423-428, (2003).
- S.Nishio, S.Nagata, S.Baba and R.Shirakashi, Thermal performance of SEMOS heat pipes, Proc. 12th International Heat Transfer Conference, (Grenoble), pp.477-482, (2002).
- 西尾茂文・永田真一・窪田輝幸；SEMOS Heat Pipeの熱特性に関する研究、第39回日本伝熱シンポジウム講演論文集CD-ROM、D122、(2002).