

平成22年 5月24日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007年度～2009年度  
 課題番号：19360133  
 研究課題名（和文） チタン酸ストロンチウム系環境低負荷熱電変換材料の合成と高効率廃熱発電素子開発  
 研究課題名（英文） Fabrication of high performance thermoelectric module and preparation of strontium titanate for thermoelectric material  
 研究代表者  
 渡辺 恒夫 (WATANABE TSUNEO)  
 東京理科大学・基礎工学部・教授  
 研究者番号：70110947

研究成果の概要（和文）：非熱平衡プロセスであるケミカルプロセスおよび放電プラズマ焼結法により熱電変換材料として有望である層状金属酸化物セラミックス材料の低温合成を行った。また、理論計算により熱電性能に不純物添加が与える影響を明らかとし、さらにその計算から求めた高性能材料の作製と物性評価を行った。焼却炉や全固体型燃料電池からの高温廃熱を直接使用可能な熱電変換モジュールを放電プラズマ焼結法の応用で可能とした。

研究成果の概要（英文）：

For the application to the thermoelectric device, layered metal oxide bulk ceramics were prepared by the spark plasma sintering method with fine metal oxide powders prepared using metal-organic compound decomposition method. Theoretical Seebeck coefficients of the Y doped  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  were calculated by the first principles method. The results were compared with the experimental ones. Finally, we presented the fabrication of the high performance thermoelectric module.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2008年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2009年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：超伝導材料、熱電変換材料

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電気機器工学

キーワード：熱電変換材料、

#### 1. 研究開始当初の背景

気候変動、とりわけ地球温暖化の進行によると考えられる大規模な自然災害が増加するなど一方で、BRICs諸国(ブラジル・ロシ

ア・インド・中国)の経済発展は凄まじく、地球規模での温暖化対策が急務である。特に先進工業国においては、よりいっそうの過酷なまでの迅速な温暖化抑制対策が求められ

る。他方、資源小国である本邦においてはエネルギー安定供給の確保が強く望まれる。

我が国の一次エネルギー源に占める化石燃料(石油・石炭・天然ガス)比率は82%(2004年エネルギー白書)にのぼり、温暖化を加速させる化石燃料に強く依存したエネルギーシステムとなっている。

一方で、化石燃料源からのエネルギーはその70%以上が最終的に廃熱として捨てられている。廃熱を利用付加価値の高い電気エネルギーに変換しリユースすることは廃熱再資源化を現実のものとする上で最重要課題条件である。り、化石燃料源からのエネルギー利用効率の劇的向上による温室効果ガス削減が強く望まれる。

## 2. 研究の目的

非熱平衡プロセスであるケミカルプロセス及び超高压法または放電プラズマ焼結法により環境低負荷熱電変換セラミックス材料の低温合成及びと理論計算による不純物添加による材料の熱電特性向上の探索と、さらにその計算から求めた高性能材料の作製を実現し、最終的には焼却炉や全固体型燃料電池からの高温廃熱を直接使用可能な「次世代型熱電変換システム用金属酸化物材料の創成とモジュール開発」を行うものである。

## 3. 研究の方法

### (1) 第一原理計算に基づくバンド計算

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ならびに $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ のゼーベック係数の算出を行った。計算ではSrサイトにYを置換する際に仮想的な元素を用いるバーチャルクリスタル法を用いた。バーチャルクリスタル法とは、Srサイトの原子をYと置換して考えるのではなく、元素番号38のSr<sup>38</sup>と元素番号39のY<sup>39</sup>より仮想原子を作製しバンド計算に用いる方法で、5mol%置換であれば、仮想原子XをX<sup>38.05</sup>としてすべてSrサイトに置換したと仮定し、計算を行った。

### (2) 層状金属酸化物粉体合成

金属酸化物として $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、層状金属酸化物として $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ 、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuYO}_2$ を金属塩を原料としてクエン酸錯体を形成させ、その熱分解により合成した。

### (3) $\text{Mg}_2\text{Si}$ の合成

$\text{Mg}_2\text{Si}$ ならびにSbドープ $\text{Mg}_2\text{Si}$ はダイキャスト法により合成した。合成したバルク体はミリングにより粉砕し、粉体原料とした。

### (4) 放電プラズマ焼結法による緻密なセラミックスの低温作製

合成した各種粉体原料を放電プラズマ焼結法を用いて焼結し、バルク体を得た。得たバルク体は電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度などの測定を行った。

### (5) p-n接合 $\pi$ 形モジュールの作製

p形半導体 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ およびn形半導体 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 焼結体と電極としてNiを用い、放電プラズマ焼結法によりパルス通電を行うことで接合し、モジュールを作製した。作製したモジュールは加熱と冷却を熱電材料の両端に施し、温度差を与えることで熱起電力および電力創成の評価を行った。

## 4. 研究成果

(1) 第一原理計算に基づくバンド計算  
計算結果よりYのドープにより $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ ならびに $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ はフェルミレベルの重なり起因する特異点を持つことが明らかとなり、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ では $x=0.04$ (図1)、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ では $x=0.01$ (図2)において大きなゼーベック係数を得ることが可能であることを明らかとした。

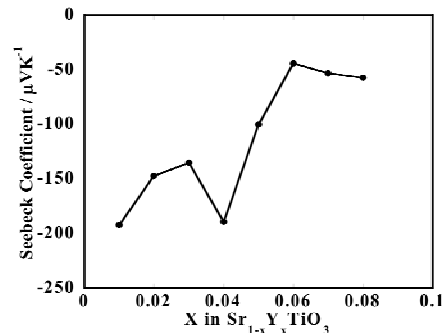


図1 バーチャルクリスタル法による $\text{SrTiO}_3$ のゼーベック係数Yドープ依存性計算結果

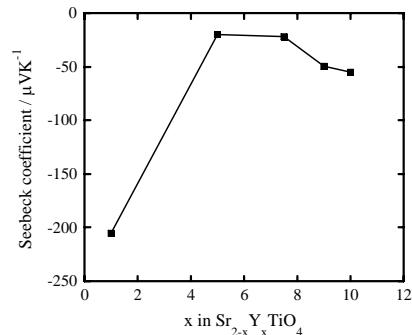


図2 バーチャルクリスタル法による $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ のゼーベック係数Yドープ依存性計算結果

(2) 第一原理に基づく計算結果から最も高い熱電性能を示すと期待できる金属酸化物粉体をクエン酸-金属錯体の熱分解法を用いて合成した。クエン酸-金属錯体を原料としない金属塩の水溶液からの合成法や固相反応法では900°C以上の熱処理を施さないと場合に炭酸塩の生成が優先的に生じるが、クエン酸-金属錯体を出発とすることで

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ は 500°C 程度、 $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ は 800°C 程度で得ることに成功した。合成した金属氧化物粉末の焼結はホットプレス法または放電プラズマ焼結法を用いて作製した。焼結を行った。ホットプレス法では 1400°C、放電プラズマ焼結法では 1000 から 1200°C で高密度セラミックスを得ることに成功した。

$\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ の熱電性能評価を行った結果を図 3 に示す。第一原理計算で求めた性能と実際に合成した試料の物性は異なる結果であり、特異点は見られなかったが、特異点を除く計算値は実測値と類似した傾向を示した。これはパーチャルクリスタル法では仮想的な元素を用いたことからフェルミ面の重なりはじめるYのドーパ試料ではゼーベック係数が最大を示し、熱電性能が最も高く見積もられたが、実際の試料ではドーパにより格子が局所的に大きく歪み、一律に性能を高める電子構造を形成させることが不可能であ

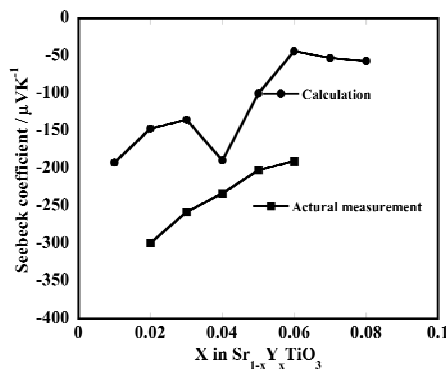


図 3  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ のゼーベック係数計算結果と実測値の比較

ることに起因している。しかし、計算から求められた特異点付近のドーパ量試料では高い熱電性能を示す結果を得たことから、特異点は見られないものの、第一原理計算が材料設計にあたる指針は重要であることを明らかとした。また、 $\text{Sr-Ti-O}$ 系化合物は非常に大きなゼーベック係数を有していることから、熱電変換材料として更なる改良により期待できる材料となりうる可能性を見いだす結果となった。 $\text{Sr}_{2-x}\text{Y}_x\text{TiO}_4$ ではYの固溶限界が $x=0.02$ 以下であった。 $X=0.02$ の試料は 560°C でゼーベック係数が $-211\mu\text{V/K}$ を得、熱電変換材料として期待が持てる結果であったが、電気伝導度は $6 \times 10^3 \text{Sm}^{-1}$ 程度であり、改善の余地を残す結果であった。

(3) 超高压合成法を用いて層状チタン化合物 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ へのLaドーパと酸素欠損の導入を目指したところ、 $\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Ti}_2\text{O}_y$ においてLa置換量を $x=0.1$ と固定した場合、酸素量の多い $y=6.7\sim 7.0$ では目的の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相と $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ などの混相であった。しかし、yの

減少に伴って $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相の生成量は相対的に増加する傾向を示し、 $y=6.6$ で $\text{SrTiO}_3$ を僅かに含むもののほぼ単一相試料を得ることが可能となった。最も単一相に近く、電気抵抗率の比較的低い $\text{Sr}_{2.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_{6.5}$ の熱電特性を評価したところ、室温の電気抵抗率 $614.9[\Omega\text{cm}]$ 、熱起電力 $-98.4[\mu\text{V/K}]$ であり、パワーファクターは室温で $\text{PF}=1.57 \times 10^{-5}[\mu\text{W/cmK}^2]$ と低い値にとどまった。

(4)  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ や本課題で検討を行った $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ に代表されるように、層状金属氧化物はその構造から熱電性能を支配するゼーベック係数、熱伝導、電気伝導などの因子を構造的因子より変化させることが可能であることから、層状金属氧化物の熱電変換材料への応用を検討した。 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ はn形半導体であることから、モジュール化を目指すために、p形半導体層状化合物の検討を行った。化合物は $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{CuYO}_2$ 、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ である。これらの層状化合物はクエン酸-金属錯体を原料として合成することで、固相反応法と比較して 100 から 300°C 程度低温で合成を可能とした。また、層状化合物はその格子形状に依存して板状の結晶粉末を得ることが容易となり、加圧成型時の一軸加圧力により高い配向性を得ることが可能となった。

$\text{Sr-Ru-O}$ 系化合物は不定比性が強く、不純物未添加試料はホール伝導を示し、非常に高い電気伝導を示した。しかし、伝導キャリア濃度が高いために熱伝導度が高く、ゼーベック係数は低い値を示した。熱電性能を表す無次元性能指数 $ZT$ は $ZT=S^2/(\kappa \cdot \rho) \cdot T$  ( $\kappa$ :熱伝導度、 $\rho$ :電気抵抗率)により求められ、この問題点を解決するためには高原子価元素のドーパによりドナー準位の形成によりアクセプターと結合させることでキャリア濃度を減少させ、電気的キャリアによる熱伝導を低下させることと、ドーパ元素イオンと置換サイトイオンのイオン半径の差から格子を歪ませ、フォノンによる熱伝導とキャリア移動度低下による熱伝導低下を施す必要があることが分かった。

$\text{CuYO}_2$ は高いゼーベック係数を示し、熱電変換材料として有望である知見を得ることが出来た。しかし、高い焼結密度を実現することが困難であり、焼結条件の検討が更に必要である。

(6) n形不純物であるBiのドーピング条件、育成条件を最適化することによりn形 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 焼結体において無次元性能指数 $ZT=1.08$  (at 861K)を達成し、素材レベルでのエネルギー変換効率 $\sim 10\%$ の目処がついた。また、p形 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 焼結体の作製において、Ge組成の低いp形 $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $x=0.1\sim 0.4$ )の作製が可能となり、また、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ においてn形の伝導に寄与する不純物の量を低減することにより、p

形 $Mg_2Si$ 焼結体が再現性良く作製可能となった。モジュール化に要求される電極の選定とその作製条件の抽出を行った。電極を形成したn形 $Mg_2Si$ において1素子( $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ )当たり起電力 $\sim 90 \text{ mV}$  ( $\Delta T=500\text{K}$ :高温側873, 低温側373 K) が得られた。一体成形Ni電極付き素子のn形 $Mg_2Si$ 素子は高温側973 K低温側373 Kの想定動作環境下で10,000時間以上の安定動作が実現された。安定に作製することができるn形 $Mg_2Si$ のみを用いたUni-leg構造モジュールの開発に成功した。また、素子4本を内包する新開発の"剣山構造"を1-unitとし、その1-unitを4つ直列につなぐ、4-legs x 4seriesモジュールを考案・作製した。この4-legs x 4seriesモジュールは1-leg試料と比べ出力は大きく上回ることが確認された。モジュール構造では873 Kの熱源から $\sim 2.5\text{kW}$ /平方メートルの出力が可能であることが明らかとなった。

(7) 層状金属酸化物はその構造から熱電性能を支配するゼーベック係数、熱伝導、電気伝導などの熱電性能に今後期待できる結果を得たが、実用化レベルに達することは今後の更なる研究開発が必要である。本研究課題で開発を進めた材料の中で、現段階で実用化レベルの指標とされる無次元性能指数 $ZT=1$ に近い値を示す半導体材料は層状化合物であるp形半導体 $NaCo_2O_4$ とn形半導体 $Mg_2Si$ の二つであり、これらの性能はほぼ同一温度域に於いて近い値を示している。また、これらの材料は大気中、高温で化学的安定性が高いことから実用化が期待できる。これらのことから、p形半導体 $NaCo_2O_4$ とn形半導体 $Mg_2Si$ を用い、p-n接合モジュール作製をおこなった。モジュールの作製にはこれらの材料の他に電気伝導性の高い電極材料が必要であるが、モジュールの作動温度域で化学的耐久性を示すNiを候補として挙げ、放電プラズマ焼結法を用いてモジュール作製を試みたところ、簡便かつ $630^\circ\text{C}$ と言う低温、5分と言う短時間でNi電極との接合を可能とし、



図4  $NaCo_2O_4$ と0.5at%Sbドープ $Mg_2Si$ 熱電変換材料を用いて作製した $\pi$ 形モジュールの光学写真

容易にモジュール作製を可能とした。この方法では $\pi$ 形モジュールを複数個同時に作製するのみならず、モジュールの直列および並列の接合もモジュール作製時に同時に行うことが可能となる。この熱電材料の組み合わせ並びに放電プラズマ焼結法を用いたモジュール作製技術は他に例が無く、独自の技術を確認することに成功した。作製した $\pi$ 形モジュールの写真を図4に示す。

図5に作製した単一モジュールの電圧-電流-出力曲線を示す。作製した $\pi$ 形の単一モジュールは温度差約 $470^\circ\text{C}$ で開放電圧約 $80\text{mV}$ 、電流 $200\text{mA}$ 、最大電力 $6\text{mW}$ を得ることに成功した。

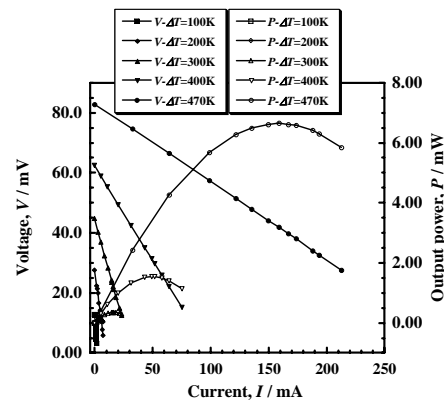


図5  $NaCo_2O_4$ と0.5at%Sbドープ $Mg_2Si$ 熱電変換材料を用いて作製した熱電変換モジュールの電圧-電流-出力曲線

以上の結果より、層状金属酸化物を用いた熱電変換デバイスは焼却炉や工業炉などの高温の廃熱を利用した発電モジュールへの応用が期待できる結果を得、また、 $Mg_2Si$ 系化合物を含めて本研究課題で検討した材料により今後の実用化研究開発へ進む上で、重要な要素技術となる知見が得られた。

## 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7件)

- (1) M. Akasaka, T. Iida, T. Baba, S. Kawakami, K. Nishio and Y. Takanashi, Composition dependent thermoelectric properties of sintered  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  ( $x=0$  to 1) initiated from melt-grown

- polycrystalline source, THIN SOLID FILMS, 査読有, 515, (2007)8237-8241
- (2) H. Takenouchi, T. Imai, H. Mae, M. Fujimoto, T. Kineri, T. Iida, N. Hamada, T. Watanabe, K. Nishio, Synthesis and thermoelectric properties of Y doped  $\text{SrTiO}_3$  by modified Pechini's method, Thermoelectric Power Generation Mater. Res. Soc. Proc., 査読有, Vol.1044 (2008) U6.11.1-U6.11.6 頁
- (3) M. Akasaka, T. Iida, Y. Mito, T. Omori, Y. Oguni, S. Yokoyama, K. Nishio, and Y. Takanashi, Fabrication of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  from a Reused-silicon Source and its Thermoelectric Characteristics, Thermoelectric Power Generation (Mater. Res. Soc. Proc., 査読有, Vol.1044) (2008) U6.15.1-U6.15.6 頁
- (4) K. Nishio, K. Fukuda, H. Takenouchi, H. Mae, M. Fujimoto, T. Imai, N. Hamada, T. Iida, T. Kineri, T. Watanabe, Preparation and properties of  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  Ruddlesden-popper homologous series by metal-citric acid complex decomposition method, Thermoelectric Power Generation Mater. Res. Soc. Proc., 査読有, Vol.1044 (2008) U6.3.1-U6.3.6 頁
- (5) 西尾圭史, ゴルゲル法と放電プラズマ焼結法を併用した機能性セラミックスの創製, J. the Inorganic Materials, Japan, 査読有, 16 巻(2009) 62-67 頁
- (6) Keishi Nishio, Tomomi Okada, Naoto Kikuchi, Satoshi Mikusu, Tsutomu Iida, Kazuyasu Tokiwa, Tsuneo Watanabe and Tohru Kineri, Preparation of delafossite  $\text{CuYO}_2$  by metal-citric acid complex decomposition method, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 査読有, 116 巻 (2009) 1166-N03-13 頁
- (7) N. Fukushima, T. Iida, M. Akasaka, T. Nemoto, T. Sakamoto, R. Kobayashi, H. Taguchi, K. Nishio and Y. Takanashi, Thermoelectric properties of Sb-doped sintered  $\text{Mg}_2\text{Si}$  fabricated using commercial polycrystalline sources, Materials and Devices for Thermal-to-Electric Energy Conversion, Mater. Res. Soc. Proc., 査読有, 1166 巻 (2009) N03-21.1-N03-21.6 頁
- [学会発表] (計 16 件)
- (1) H. Takenouchi, T. Imai, H. Mae, M. Fujimoto, T. Kineri, T. Iida, N. Hamada, T. Watanabe, K. Nishio, Preparation of Y-doped  $\text{SrTiO}_3$  by modified Pechini's method, 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Shanghai International Convention Center, Shanghai, China, 2007.11.14
- (2) K. Nishio, K. Fukuda, H. Takenouchi, H. Mae, M. Fujimoto, T. Imai, N. Hamada, T. Iida, T. Kineri, T. Watanabe, Preparation and properties of  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  Ruddlesden-popper homologous series by metal-citric acid complex decomposition method, Materials Research Society 2007 Fall Meeting, Boston, MA, U.S.A., 2007.11.26
- (3) M. Akasaka, T. Iida, Y. Mito, T. Omori, Y. Oguni, S. Yokoyama, K. Nishio, and Y. Takanashi, Fabrication of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  from a Reused-silicon Source and its Thermoelectric Characteristics, Materials Research Society 2007 Fall Meeting, Boston, MA, U.S.A., 2007.11.26
- (4) T. Nemoto, J. Sato, T. Iida, M. Akasaka, T. Nakajima, K. Nishio, and Y. Takanashi, Doping characteristics of silver in  $\text{Mg}_2\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$  prepared by plasma activated sintering method, Materials Research Society 2007 Fall Meeting, Boston, MA, U.S.A., 2007.11.26
- (5) H. Takenouchi, T. Imai, H. Mae, M. Fujimoto, T. Kineri, T. Iida, N. Hamada, T. Watanabe, K. Nishio, Synthesis and thermoelectric properties of Y doped  $\text{SrTiO}_3$  by modified Pechini's method, Materials Research Society 2007 Fall Meeting, Boston, MA, U.S.A., 2007.11.26
- (6) Y. Oguni, T. Iida, A. Matumoto, T. Nemoto, J. Onosaka, H. Takaniwa, T. Sakamoto, D. Mori, M. Akasaka, J. Sato, and T. Nakajima, K. Nishio, and Y. Takanashi, Electrical characteristics and thermal stability of Ni electrode for n- $\text{Mg}_2\text{Si}$  prepared by plasma activated sintering method, European Materials Research Society, Strasbourg, France, 2008.5.27
- (7) T. Nemoto, T. Iida, R. Ogawa, M. Akasaka, M. Fukano, Y. Mito, Y. Taguchi, S. Yokoyama, S. Sakuragi, K. Nishio, H. Taguchi, T. Nakajima, Y. Takanashi, Thermoelectric characteristics of n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , fabricated by melt growth and plasma activated sintering methods using a reused-silicon source, European Materials Research Society, Strasbourg, France, 2008.5.27
- (8) 岡田友美, 菊地直人, 竹之内宏文, 飯田努, 渡辺恒夫, 西尾圭史, クエン酸熱分解法による  $\text{CuYO}_2$  の低温合成, 第 24 回 日本セ

- ラミックス協会 関東支部研究発表会、神奈川県足柄下郡箱根町・ホテル花月園、2008. 7. 24
- (9) 岡田友美・菊池直人・飯田努・三楠聡・常盤和靖・渡辺恒夫・木練透・安盛敦雄・西尾圭史、クエン酸金属錯体の熱分解法による $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ の合成、日本セラミックス協会 第21回秋季シンポジウム、北九州国際会議場、2008. 9. 17
- (10) 林良和・渡部一訓・姫野修平・三楠聡・常盤和靖・渡辺恒夫、 $\text{SrTiO}_3$ 基板表面の平坦化の検討、日本セラミックス協会2009年年会、東京理科大学野田キャンパス、2009. 3. 17
- (11) Tomomi Okada, Naoto Kikuchi, Satoshi Mikusu, Tsutomu Iida, Kazuyasu Tokiwa, Tsuneo Watanabe, Tohru Kineri, Keishi Nishio, Preparation of delafossite  $\text{CuYO}_2$  by metal-citric acid complex decomposition method, MATERIALS RESEARCH SOCIETY 2009 Spring Meeting, San Francisco, USA, 2009. 4. 14
- (12) N. Fukushima, T. Iida, M. Akasaka, T. Nemoto, T. Sakamoto, R. Kobayashi, H. Taguchi, K. Nishio and Y. Takanashi, Thermoelectric properties of Sb-doped sintered  $\text{Mg}_2\text{Si}$  fabricated using commercial polycrystalline sources, MATERIALS RESEARCH SOCIETY 2009 Spring Meeting, San Francisco, USA, 2009. 4. 14
- (13) D. Mori, T. Iida, T. Nemoto, M. Ogi, M. Akasaka, K. Nishio, H. Taguchi, and Y. Takanashi, Raman scattering characterization for crystalline quality of doped n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  prepared by melt growth and plasma activated sintering techniques, MATERIALS RESEARCH SOCIETY 2009 Spring Meeting, San Francisco, USA, 2009. 4. 14
- (14) T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, Y. Oguni, A. Matsumoto, T. Miyata, T. Sakamoto, T. Nakajima, H. Taguchi, K. Nishio, and Y. Takanashi, Characteristics of a pin-fin structure thermal-to-electric uni-leg device using a commercial n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  source, The 28th International Conference on Thermoelectrics and the 7th European Conference on Thermoelectrics, Freiburg, Germany, 2009. 7. 28
- (15) Yasuhiko Honda, Tsutomu Iida, Tatsuya Sakamoto, Shiro Sakuragi, Yutaka Taguchi, Yohiko Mito, Takashi Nemoto, Tadao Nakajima, Hirohisa Taguchi, Keishi Nishio and Yoshifumi Takanashi, Direct thermal-to-electric energy conversion material of

- environmentally-benign  $\text{Mg}_2\text{Si}$  synthesized using wasted Si sludge and recycled Mg alloy, Materials Research Society Fall Meeting 2009, Boston, MA, USA, 2009. 12. 1
- (16) Keishi Nishio, Takuro Haraguchi, Tomomi Okada, Junichiro Takahashi, Tsutomu Iida, Kazuyasu Tokiwa, Tohru Kineri and Tsuneo Watanabe, Preparation of Sr-Ru-O system ceramics by Spark Plasma Sintering method with fine powder from metal-citric acid complex solution, Materials Research Society Fall Meeting 2009, Boston, MA, USA, 2009. 12. 1

[図書] (計0件)

[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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡辺 恒夫 (WATANABE TSUNEO)  
東京理科大学・基礎工学部・教授  
研究者番号：70110947

### (2) 研究分担者

西尾 圭史 (NISHIO KEISHI)  
東京理科大学・基礎工学部・准教授  
研究者番号：90307710

### (3) 連携研究者

浜田 典昭 (HAMADA NORIAKI)  
研究者番号：00126145  
飯田 努 (IIDA TSUTOMU)  
研究者番号：20297625  
常盤 和靖 (TOKIWA KAZUYASU)  
研究者番号：60307709