

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360400

研究課題名(和文) 低環境負荷・中高温域カスケードモジュール用フラッシュ合成製ナノ熱電材料の開発

研究課題名(英文) Development of low environmental impact and flash-synthesized nano thermoelectrics for a cascade module in middle temperature to high temperature region.

研究代表者

沖中 憲之 (OKINAKA, Noriyuki)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：20250483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：フラッシュ合成法をナノ粉末金属酸化物の製作に適用し、これらのナノ粒子を原料とした環境負荷の少ない不定比酸化物熱電変換材料、および、その製造プロセスを研究し、中高温域カスケードモジュールとして最適なp型及びn型それぞれの熱電半導体を提案した。また、これら不定比金属酸化物粉末の最適な固化成形方法を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The flash synthesis was applied to synthesis of a nano powder metal oxide. The nonstoichiometric oxide thermoelectric materials which were made using these nanoparticles as raw materials, and their fabricating process were studied. And, we proposed the optimal p- and n-type thermoelectric semiconductor as a cascade module from middle temperature to high temperature region. Moreover, the optimal solidification fabrication method of these metal oxide powder was clarified.

研究分野：エネルギー学

キーワード：環境調和 ナノ材料 熱電材料 廃熱利用 不定比酸化物 格子欠陥 燃焼合成 フラッシュ合成

1. 研究開始当初の背景

色々な分野で発生する熱エネルギーの大部分は、現在、未利用のまま捨てられている。熱電発電は、排熱を回収する小規模なエネルギー変換システムとして期待されている。しかし、従来の熱電変換材料は重金属等の有害化危惧物質を含んだ材料が多く、環境負荷の少ない材料が望まれている。

- (1) 酸化物熱電変換材料は環境負荷が少なく、金属の熱電変換材料では問題になる高温大気中における安定性も高い材料として注目されている。
- (2) 化学量論比からずれた不定比金属酸化物半導体は、酸素の欠乏量、過剰量によりキャリア濃度を制御可能であり、定比組成を厳密に制御できれば、有用な熱電変換材料となる。
- (3) 燃焼合成法的一种であるフラッシュ合成法は、任意の不定比組成を有する不定比金属酸化物をナノサイズ(サブマイクロメートル)の粒子径で合成可能な手段であり、酸化物熱電変換材料を作製するのに非常に有用な方法である。

2. 研究の目的

熱電モジュールでは、p型半導体、及びn型半導体が対として使われる。このうちp型半導体は研究代表者等によりフラッシュ合成法で合成した不定比チタン酸化物によりすでに極めて高い性能が得られているが、n型半導体ではまだ高い性能が得られるものはない。

本研究では、フラッシュ合成法により合成された不定比金属酸化物で、中・高温域で高い性能を持った熱電半導体を実現するため下記の2点を目的として研究を行う。

- (1) n型半導体において、Ti, Zn等の遷移金属酸化物を中心に構成元素の選定と不定比性と熱電特性の関係を明らかにし、最適組成を決定。
- (2) フラッシュ合成製の不定比金属酸化物粉体を固化成形するのに適した焼結手法を開発。

3. 研究の方法

任意の不定比値を有する不定比金属酸化物が合成できるフラッシュ合成法を用いて、

- (1) p型熱電半導体の最適組成の検討
p型熱電半導体材料に関しては、これまでの研究で卓越した熱電性能を持つこと

が明らかな、酸素過剰型チタン酸化物を候補材料とし、チタンと酸素の不定比性(組成比)と熱電特性の関係をさらに詳細に明らかにする。

- (2) n型熱電半導体の選定、最適組成の検討
不定比金属酸化物のうち、酸素欠乏型でn型を示すチタン・亜鉛酸化物を中心に材料を絞り込む。また、金属元素と酸素の不定比性と熱電特性の関係を明らかにしていく。
- (3) 金属酸化物粉体の固化成形方法の検討
フラッシュ合成法により直接合成された不定比酸化物の粉体を固化成形するポイントは、高温で焼結する際に合成された材料の不定比を変えないことである。そのため短時間で焼結することが可能な手法として、パルス通電焼結法・マイクロ波焼結法の基礎検討を行う。
- (4) 研究成果の発表
それぞれの段階で研究内容を適宜まとめ、海外及び国内の会議、研究会において積極的に成果の発表を行い、他の研究者からの助言、批判を受ける。助言や批判の内容はそれぞれの検討課題へフィードバックさせる。

4. 研究成果

フラッシュ合成製金属酸化物を用いた、中・高温域で高い熱電性能を持つ熱電材料の実現に向けて、遷移金属酸化物を中心に構成金属の選定および不定比性と熱電特性の関係を調査し、

- (1) p型熱電材料
フラッシュ合成製不定比チタン酸化物により、世界最高水準の性能指数をもつ中・高温域で動作可能な熱電材料の最適組成を見出した。
- (2) 中温用n型熱電材料
同様に、フラッシュ合成製チタン酸ストロンチウムが、多結晶製品n型酸化物熱電材料としては従来の報告値を上回る、世界最高水準の性能指数をもつ中温動作可能な熱電材料であることを見出した。
- (3) 高温用n型熱電材料
フラッシュ合成製不定比酸化亜鉛が、ノンドープで高温動作可能なn型熱電材料として有望であることを明らかにした。
- (4) 金属酸化物粉体の固化成形方法
上記熱電材料を固化成形するのに適した焼結手法がパルス通電焼結法であることを明らかにした。

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 18 件)

Single thermite-type combustion synthesis of Fe_2VAI for thermoelectric applications from Fe, V_2O_5 , and Al powders

K. Abe, A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama
Journal of Alloys and Compounds, 611(2014)
pp. 319-323
査読有

Thermodynamic analysis of thermite synthesis for thermoelectric Fe_2VAI

A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama
Journal of Applied Thermal Engineering, 70(2014) pp. 876-883
査読有

Novel Combustion Route for SrTiO_3 Powders:

A. Kikuchi, S. Lin, N. Okinaka, T. Akiyama,
Applied Physics Express, 5 (2012) 4, 041201_1-3
査読有

Preparation and thermoelectric properties of highly oriented calcium cobalt oxides by solution combustion synthesis with post-spark plasma sintering

L. Zhang, N. Okinaka, T. Tosho, T. Akiyama
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 14(2012) pp. 67-71
査読有

Control of nonstoichiometric defects in manganese oxides by self-propagating high-temperature synthesis:

M. Hiramoto, N. Okinaka, T. Akiyama,
Materials Chemistry and Physics, 134 (2012)
pp. 98-102
査読有

Self-propagating High-temperature Synthesis of Nonstoichiometric Wustite:

M. Hiramoto, N. Okinaka, T. Akiyama,
Journal of Alloys and Compounds, 520 (2012), pp. 59-64
査読有

〔学会発表〕(計 20 件)

燃焼合成-放電プラズマ焼結によるホイスラー合金 Fe_2VAI の合成

阿部圭佑, 菊地麻美, 沖中憲之, 秋山友宏
第 11 回日本熱電学会学術講演会
物質・材料研究機構 (つくば)
(2014.9.29-30)

燃焼合成-放電プラズマ焼結製 Fe_2VAI の熱伝導率に及ぼすボールミル粉碎時間の影響

阿部圭佑, 菊地麻美, 沖中憲之, 秋山友宏
平成 26 年度日本金属学会日本鉄鋼協会両支部合同サマーセッション
北海道大(札幌) (2014.7.28)

Fe_2VAI のシングルテルミット型燃焼合成

阿部圭佑, 沖中憲之, 秋山友宏
資源素材学会 2013
北海道大学(札幌) (2013.9.5)

Life Cycle Materials and Energy Balance of Thermoelectric Generation System Using Exhausted Industrial Heat

A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Kajihara, H. Hachiuma, T. Akiyama
The 32nd International Conference on Thermoelectrics,
Kobe International Conference Center, Kobe
(2013.6.30-7.4.)

工業排熱利用型熱電発電システムの物質およびエネルギー収支

菊地麻美, 沖中憲之, 秋山友宏
第 8 回日本 LCA 学会研究発表会,
立命館大学びわこ・くさつキャンパス
(滋賀) (2013.3.6-8)

Densification Behavior of Thermoelectric Strontium Titanate during Spark Plasma Sintering

A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama
Powder Metallurgy World Congress & Exhibition.
Pacifco Yokohama, Yokohama
(2012.10.14-18)

Thermite Synthesis of Fe_2VAI

A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama
The 31st International & 10th European Conference on Thermoelectrics,
Aalborg, Denmark (2012.7.9-12)

〔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
無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

沖中 憲之 (OKINAKA Noriyuki)
北海道大学・工学研究院・准教授
研究者番号：20250483

(2) 研究分担者

秋山 友宏 (AKIYAMA Tomohiro)
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号：50175808

張 麗華 (ZHANG Lihua)
北海道大学・工学研究院・特任助教
研究者番号：60719714

(3) 連携研究者

無し