

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360318

研究課題名（和文）金属酸化物の熱電物性における酸素イオン副格子の構造とダイナミクス

研究課題名（英文）Structure and Dynamics of Oxygen Ion Sublattice on Thermoelectric Properties of Metal Oxides

研究代表者

大瀧 倫卓 (OHTAKI MICHITAKA)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：50223847

研究成果の概要：SrCoO₃系ペロブスカイト型酸化物の酸素イオン副格子の秩序-無秩序構造相転移に伴って熱拡散率が完全に可逆的に増減することを見出した。さらに、熱拡散率の増減は主として音速の増減によるもので、予想に反してフォノンの平均自由行程はほぼ一定であることを明らかにした。酸素イオン副格子の構造相転移に伴って、金属-酸素結合の再配列や結合角のばらつきが生じ、結晶格子の非調和性が増大した結果、フォノンの群速度が低下している可能性が示唆された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2007年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,800,000	4,740,000	20,540,000

研究分野：無機材料化学・工業物理化学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：熱電変換、酸化物熱電材料、酸素欠損、格子熱伝導率、酸化亜鉛、フォノン散乱、音速、共ドーパ

1. 研究開始当初の背景

固体材料のゼーベック効果を利用して温度差を電力エネルギーに直接変換する熱電変換材料には、導電率 σ とゼーベック係数 S が大きく、熱伝導率 κ が低いことが要求される。層状コバルト酸化物に代表される酸化物熱電材料は、近年急速に性能が向上しており、特にそのキャリア伝導における電子強相関などの非従来型伝導機構が注目されている。

一方、金属酸化物は酸素欠陥が不可避である点で、他の半導体とは決定的に異なる。酸

素の欠損量は温度や雰囲気強く依存し、しかもキャリア濃度や結晶構造を大きく変化させるにもかかわらず、酸素欠陥と熱電特性、特に熱的物性に関する知見は極めて乏しい。金属酸化物の酸素欠陥に関しては、既に膨大な研究例があるが、そのほとんどすべては酸化物半導体としての電子物性に関するもの、あるいは酸素イオン伝導物性や酸素欠陥が介在する各種触媒特性などに関するものであり、酸素欠陥が熱と電子の輸送過程をどのように散乱するか、については、まったくと

言っていないほど判っていない。

本研究の開始に先立ち、我々は、 SrCoO_3 系ペロブスカイト型酸化物について、室温で測定した熱拡散率 α （ここでは熱伝導率 κ におおよそ比例）がクエンチ温度の上昇に伴って著しく低下し、 800°C でのクエンチ後は初期値の約1/2まで減少すること、さらに、この後 1200°C でアニール後に徐冷すると初期の値が回復することを見出した。この系は酸素欠陥が規則配列した低温相とランダムに分布した高温相の間で可逆的な構造相転移を起こすことが知られており、この結果はクエンチによりランダム状態で凍結された酸素イオン副格子による、格子フォノン散乱の増強を直接観測したことを示唆する初めての結果であった。

2. 研究の目的

本研究では、3年間の研究期間において以下の事項を明らかにすることを目的とした。

- (1) $\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系ペロブスカイト型酸化物における酸素イオン副格子の構造について、特に高温における酸素イオンの欠陥量や構造の対称性とその動的挙動を詳細に調べる。
- (2) 酸素イオン副格子の構造やその変化が、熱拡散率あるいは熱伝導率にどのように影響するかを明らかにする。
- (3) 酸素イオン副格子の構造変化によるフォノン（格子振動）の散乱現象を調べ、フォノンの平均自由行程を求めてフォノン散乱機構を考察する。
- (4) 酸素イオンサイトに対するアニオンドーピングにより、アニオン副格子の構造やダイナミクスのアクティブ制御を検討する。
- (5) 以上の知見に基づき、金属酸化物の熱電物性と酸素イオン副格子の構造やダイナミクスと熱電物性の関係を明らかにし、酸化物特有のアニオン副格子の構造変化による熱電物性の設計指針を構築する。

3. 研究の方法

熱拡散率 α は、 $\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$ (C_p は比熱、 ρ は密度で、 $C_p \cdot \rho$ は体積当たりの比熱を意味する)によって熱伝導率 κ を導く基本的物理量である。このため、酸化物を種々の温度・雰囲気からクエンチすることで高温構造を室温まで凍結し、レーザーフラッシュ法や示差走査熱分析 (DSC) により熱拡散率、密度、比熱を高精度で測定すると共に、水素滴定法などで酸素量の変化を精密に定量する。同時に、クエンチ試料の XRD 測定と Rietveld 解析により結晶構造を詳細に検討する。

さらに酸素イオン副格子の構造が、フォノンの平均自由行程にどのように影響するかを明らかにするため、種々の温度・雰囲気からのクエンチにより高温構造を室温まで凍結した試料について、シングア라운드式超

音波パルス法により縦波フォノンと横波フォノンの音速とその温度依存性を高精度で測定し、これと熱拡散率の関係からフォノンの平均自由行程の変化を見積もる。

酸素イオン副格子のダイナミクスは、熱を輸送する音波、すなわち縦波フォノンに対する格子としての動的な応答である。レーザーラマン分光法による格子振動スペクトルの測定を行って、格子フォノンの状態を分光学的に解析する。さらに、音速の温度依存性解析を行う。

4. 研究成果

$\text{SrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系ペロブスカイト型酸化物の室温での構造は、Fe置換量 x の増加に伴ってブラウンミラライト型(BM)からペロブスカイト型(P)に転移することが知られており、 $x=0.3$ では室温でPとBMの混相となっている。この試料を所定の温度 T_q で24時間保持した後、液体窒素中に急冷(クエンチ)することで、クエンチ温度 T_q における結晶構造を凍結し、室温で熱拡散率 α を測定したところ、室温での α は $T_q=600^\circ\text{C}$ から減少し始めて $T_q=800^\circ\text{C}$ で極小となり、これ以上のクエンチ温度では急激に増大した。一方、 α 測定後のクエンチ試料を毎回空气中 1200°C で5h保持後徐冷した試料の α は、 T_q によらず完全に同一の値に回復した。従って、クエンチ試料について室温で測定した α の T_q 依存性は気相酸素との平衡に関して完全に可逆的であるといえる。クエンチ試料の酸素量を水素滴定法で測定したところ、酸素量は T_q に対して約3.0から約2.5まで直線的に減少したため、酸素量の変化では α の T_q 依存性は説明できない。クエンチ試料のXRDパターンをRietveld法による多相フィッティングで解析し、正確な相分率を求めたところ、 $T_q=500\sim 600^\circ\text{C}$ まではほぼP単相だが、 $T_q=600^\circ\text{C}$ 以上で低温秩序相であるBM相が再び出現して二相混相状態となり、 $T_q=1200^\circ\text{C}$ ではほぼBM単相となった。高温でのBM相の再出現は既報の相図には記載されておらず、新規な知見である。さらにこれらの相の量的関係に着目すると、 $T_q=800^\circ\text{C}$ 以上での α の急激な増大は秩序相であるBM相への転移によるものだと考えられ、酸素空孔が秩序化したBM相はランダムなP相より構造的に α が高いことが示された。一方、 $T_q=600^\circ\text{C}$ から 800°C にかけて α が約1/2にまで減少するのは、P相中にBM相の微小なドメインが生成し始めるためであると示唆された。

クエンチ試料についてシングア라운드式超音波パルス法により縦波フォノンと横波フォノンの音速を室温で測定し、これからフォノン平均自由行程を算出した。クエンチ後の音速は $T_q=800^\circ\text{C}$ で約1/2まで減少し、その後再び増大した。これは熱拡散率 α の T_q

依存性と非常によく一致する。一方、フォノン平均自由行程は予想に反して減少せず、逆に高い T_q でやや増大した。このクエンチ温度域では酸素欠陥が秩序化した BM 相が支配的なため、平均自由行程が伸長したと考えられる。 $T_q = 600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の P 相から BM 相への遷移域で音速が半分以下まで低下するという事実は我々が初めて見出したもので、固体中の弾性波の基本式に基づけばヤング率が $1/\sqrt{2}$ に、つまり元の約 7 割まで低下したことに対応する。これほどのヤング率の低下は通常では考えにくく、酸素イオン副格子の構造相転移に伴って、ランダム構造の P 相中で酸素欠陥が秩序化し始める際に、金属-酸素結合の再配列や結合角のばらつきが生じ、結晶格子の非調和性が増大した結果、フォノンの群速度が低下している可能性がある。 $T_q = 800^\circ\text{C}$ 以上では秩序構造のドメインが急速に発達するため、非調和性は減少してフォノン速度が回復するとともに、酸素空孔が秩序化してフォノン平均自由行程が伸びると考えると、これらの挙動をよく説明できる。金属イオンの配列構造を保持したまま、アニオン副格子の disorder や金属-酸素結合のソフト化によりフォノン伝導を効果的に抑制できる可能性を示唆する結果として興味深い。

一方、優れた n 型酸化物熱電変換材料として我々が報告している ZnO に、ドーパントとして通常用いられる Al に加えて Ga を共ドーピングすることにより、Al の固溶限界の拡大や ZnO 格子のソフト化による熱伝導率の低減を検討した。 $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{O}$ ($x = 0-0.04$, $y = 0-0.05$) の XRD パターンでは、Ga 量 y の増加に伴って Al ドープ ZnO に通常含まれる ZnAl_2O_4 スピネル相のピーク強度が著しく減少し、Ga の共ドーピングにより ZnO への Al の固溶限界が増大している可能性が示唆された。事実、Al のみをドーピングした ZnO では、Al 量 $x=0.03$ 以上で導電率は低下に転じるが、Ga 量 $y = 0.02$ では $x = 0.04$ まで試料の導電率は増大した。一方、Ga を加えると、導電率と熱伝導率が共に減少し、Ga 量 $y = 0.04$ 以上では、焼結密度が急激に低下した。XRD パターンには、Ga 量の増加に伴い、Ga を含む第 2 相に帰属すると考えられる不純物ピークが観察された。Ga 量 $y=0.02$ では Ga 無添加に比べて熱伝導率は半分以下まで低下し、導電率も低下するものの、その低下率は熱伝導率よりも小さいため、フォノン熱伝導率が選択的に低減できたと考えられる。結果的に、 $\text{Zn}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Ga}_{0.02}\text{O}$ ではゼーベック係数も大幅に増加したために、 1000°C で $ZT = 0.65$ という n 型バルク酸化物熱電材料としての世界最高性能が得られた。

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 15 件)

- 1) T. Souma, M. Ohtaki, K. Ohnishi, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimozaki, Power Generation Characteristics of Oxide Thermoelectric Modules Incorporating Nanostructured ZnO Sintered Materials, *Proc. 26th Int. Conf. Thermoelectrics*, IEEE, pp. 38-41 (2008), 査読有り.
- 2) M. Ohtaki, R. Hayashi, K. Araki, Thermoelectric Properties of Sintered ZnO Incorporating Nanovoid Structure: Influence of the Size and Number Density of Nanovoids, *Proc. 26th Int. Conf. Thermoelectrics*, IEEE, pp. 112-116 (2008), 査読有り.
- 3) T. Souma, D. Isobe, M. Ohtaki, Synthesis and Rietveld Analysis of New Thermoelectric Oxides F-doped $\text{Na}_{1.6}\text{Co}_2\text{O}_4$, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **33** (4), 897-901 (2008), 査読有り.
- 4) T. Sugahara, M. Ohtaki, T. Souma, Thermoelectric Properties of Double-perovskite Oxide $\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{FeMoO}_6$ ($M = \text{Ba}, \text{La}$), *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116** (12), 1278-1282 (2008), 査読有り.
- 5) 菅原徹, 大瀧倫卓, 相馬岳, A サイト置換したダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{A}_2\text{B}'\text{MoO}_6$ の熱電特性, 九州大学大学院総合理工学報告, **30** (1), 8-13 (2008), 査読なし.
- 6) T. Souma, M. Ohtaki, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimozaki, Joining Technique and Power Generation Characteristics of p- NaCo_2O_4 /n-ZnO Oxide Thermoelectric Modules, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **32**(3), 701-704 (2007), 査読有り.
- 7) K. Ohnishi, M. Ohtaki, Development of Oxide Thermoelectric Modules with a High Density Packing by Using Ceramic Honeycomb, *Proc. 9th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 63-64 (2007), 査読なし.
- 8) T. Masuda, M. Ohtaki, Suppression of Thermal Conductivity In Metal Oxides Due to Order-Disorder Transition of Oxide Ion Sublattice, *Proc. 9th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 115-116 (2007), 査読なし.
- 9) T. Sugahara, M. Ohtaki, T. Souma, Thermoelectric Properties of Double-Perovskite Oxide $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ with A-Site Substitution, *Proc. 9th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 137-138 (2007), 査読なし.
- 10) N. V. Nong, M. Ohtaki, High-temperature Thermoelectric properties of Late Rare

- Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**(2), 399-402 (2006), 査読有り.
- 11) H. Hirobe, M. Ohtaki, Enhanced Phonon Scattering by Oxygen Defects in Metal Oxides, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **31**(2), 403-406 (2006), 査読有り.
 - 12) N. V. Nong, M. Ohtaki, Power Factors of Late Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Oxides, *Solid State Commun.*, **139**(5), 232-234 (2006), 査読有り.
 - 13) N. V. Nong, M. Ohtaki, Thermoelectric Properties and Local Electronic Structure of Rare Earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, *Proc. 25th Int. Conf. Thermoelectrics*, IEEE, pp.62-65 (2006), 査読有り.
 - 14) M. Ohtaki, R. Hayashi, Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured ZnO: A possibility of Selective Phonon Scattering and Carrier Energy Filtering by Nanovoid Structure, *Proc. 25th Int. Conf. Thermoelectrics*, IEEE, pp.276-279 (2006), 査読有り.
 - 15) T. Souma, M. Ohtaki, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimosaki, Fabrication and Power Generation Characteristics of p- $\text{NaCo}_2\text{O}_4/n\text{-ZnO}$ Oxide Thermoelectric Modules, *Proc. 25th Int. Conf. Thermoelectrics*, IEEE, pp.603-606 (2006), 査読有り.
- [学会発表] (計 54 件)
- 1) M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, Binary Doping of ZnO for High ZT n-type Oxide Thermoelectric Materials, The 33rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, 2009. 1. 18-23.
 - 2) T. Sugahara, M. Ohtaki, T. Souma, Structure and Thermoelectric Properties of Ba- and K-doped $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Double-perovskite Oxides, The 33rd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, 2009. 1. 18-23.
 - 3) 大瀧倫卓, 酸化物熱電変換材料の開発戦略と新展開, 山口東京理科大学 第 9 回液晶研究所・第 5 回先進材料研究所合同シンポジウム, 山口東京理科大学, 2009. 3. 9.
 - 4) 大瀧倫卓, 未利用熱エネルギー回収のための酸化物熱電変換材料の開発, 平成 20 年度日本伝熱学会九州支部講演会, 九州大学工学部, 2009. 3. 13.
 - 5) 菅原徹, 大瀧倫卓, 相馬岳, ダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_6$ の結晶構造と熱電特性, 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. 16-18.
 - 6) 徳留弘優, 大瀧倫卓, 希土類金属とアルミニウムを共ドーブした ZnO の熱電特性, 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. 16-18.
 - 7) 菅原徹, 大瀧倫卓, ペロブスカイト型酸化物における熱伝導率の A, B サイト置換依存性, 2009 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会, 筑波大学, 2009. 3. 30-4. 2.
 - 8) M. Ohtaki, K. Araki, Thermal Conductivity and Thermoelectric Performance of Al-doped ZnO with Nanovoid Structure, The 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-10), Manila, 2008. 1. 7-11.
 - 9) M. Ohtaki, Nano-scale Structure Engineering in Oxide Thermoelectric Materials for Power Generation Applications, The 32nd International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, 2008. 1. 26-2. 1.
 - 10) 菅原徹, 大瀧倫卓, 緻密焼結したダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{FeMoO}_6$ の熱電特性, 日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡技術科学大学, 2008. 3. 20-22.
 - 11) M. Ohtaki, Thermoelectric Properties of ZnO-based Oxide with Nanocomposite Structure, 2nd Workshop on Anisotropic Science and Technology of Materials and Devices (ASTMD-2), Turkey, 2008. 6. 22-25.
 - 12) M. Ohtaki, K. Araki, Transport Properties and Thermoelectric Performance of Oxide Ceramics with Nanovoid Structure, 2nd International Congress on Ceramics (ICC-2), Verona, 2008. 6. 29-7. 4.
 - 13) 菅原徹, 大瀧倫卓, 部分元素置換したダブルペロブスカイト型酸化物の構造と熱電特性, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2008. 7. 5.
 - 14) 山本清司, 大瀧倫卓, SrTiO_3 系酸化物の微細構造と熱電特性, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2008. 7. 5.
 - 15) M. Ohtaki, K. Araki, High Thermoelectric Performance of Dually Doped ZnO Ceramics, The 27th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2008), Corvallis, 2008. 8. 3-7.
 - 16) 山本清司, 荒木和彦, 大瀧倫卓, Ga を共ドーブした ZnO 系酸化物の熱電特性, 第 5 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2008), 早稲田大学大久保キャンパス, 2008. 8. 21-22.
 - 17) 菅原徹, 大瀧倫卓, 相馬岳, 緻密焼結した Mn 系ダブルペロブスカイト酸化物の熱電特性, 第 5 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2008), 早稲田大学大久保キャンパス, 2008. 8. 21-22.
 - 18) 大西恭平, 大瀧倫卓, セラミックハニカム中で焼結した酸化物熱電モジュールの

- 試作, 第 5 回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2008), 早稲田大学大久保キャンパス, 2008. 8. 21-22.
- 19) 大瀧倫卓, 荒木和彦, 山本清司, 共ドープした ZnO 系セラミックスの熱電特性, 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. 17-19.
 - 20) 菅原徹, 大瀧倫卓, 相馬岳, 部分元素置換したダブルペロブスカイト型酸化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ の熱電特性, 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. 17-19.
 - 21) 大瀧倫卓, バルクナノコンポジット構造を有する酸化物熱電材料の合成と熱電性能, 粉体粉末冶金協会平成 20 年度秋季大会 (第 102 回講演大会), 九州大学医学部, 2008. 11. 5-7.
 - 22) M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, Transport Properties and Thermoelectric Performance of Binary-doped ZnO Ceramics, IUMRS-International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008), 名古屋国際会議場, 2008. 12. 9-13.
 - 23) M. Ohtaki, K. Araki, Thermal and Thermoelectric Properties Al-doped ZnO Ceramics with Highly Dispersed Nanovoid Structures, IUMRS-International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008), 名古屋国際会議場, 2008. 12. 9-13.
 - 24) M. Ohtaki, K. Araki, R. Hayashi, Thermoelectric Performance of ZnO-based Oxide Enhanced by Nanovoid Structure, The 8th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD 2007), 北九州, 2007. 1. 11-14.
 - 25) M. Ohtaki, R. Hayashi, K. Araki, High Thermoelectric Performance of Al-doped ZnO Induced by Nanovoid Structure, The 31st International Cocoa Beach Conference on Advanced Ceramics and Composites, Florida, 2007. 1. 21-26.
 - 26) 荒木和彦, 大瀧倫卓, 高分散ナノボイド構造を有する ZnO 系酸化物の構造と熱電特性, 日本セラミックス協会 2007 年年会, 武蔵工業大学, 2007. 3. 21-23.
 - 27) 益田智博, 大瀧倫卓, ペロブスカイト型酸化物における酸素イオン副格子の構造相転移とフォノン散乱, 日本セラミックス協会 2007 年年会, 武蔵工業大学, 2007. 3. 21-23.
 - 28) N. V. Nong, M. Ohtaki, High-temperature Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ with Late Rare-Earth Metals Substitutions, 日本セラミックス協会 2007 年年会, 武蔵工業大学, 2007. 3. 21-23.
 - 29) T. Souma, M. Ohtaki, K. Ohnishi, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimozaki, Power Generation Characteristics of Oxide Thermoelectric Modules Incorporating Nanostructured ZnO Sintered Materials, The 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2007), Jeju, 2007. 6. 3-7.
 - 30) M. Ohtaki, R. Hayashi, K. Araki, Thermoelectric Properties of Sintered ZnO Incorporating Nanovoid Structure: Influence of the Size and Number Density of Nanovoids, The 26th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2007), Jeju, 2007. 6. 3-7.
 - 31) 菅原徹, 大瀧倫卓, A サイト置換したダブルペロブスカイト型酸化物の熱電特性, 第 44 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007. 7. 7.
 - 32) 荒木和彦, 大瀧倫卓, 高分散ナノボイド構造を有する ZnO 型酸化物のフォノン散乱と熱電特性, 第 44 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007. 7. 7.
 - 33) 上中達也, 大瀧倫卓, RFe_2O_4 系 n 型層状酸化物の熱電性能, 第 44 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007. 7. 7.
 - 34) 益田智博, 大瀧倫卓, ペロブスカイト型酸化物における酸素イオン副格子の秩序-無秩序転移とフォノン散乱, 第 44 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007. 7. 7.
 - 35) 大西恭平, 大瀧倫卓, セラミックハニカムを利用した酸化物熱電モジュールの高密度実装プロセスの開発, 第 44 回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2007. 7. 7.
 - 36) N. V. Nong, M. Ohtaki, Effect of Rare-earth Substitution for Ca on High-temperature Thermoelectric Properties and Microstructure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, 日本セラミックス協会第 20 回秋季シンポジウム, 名古屋工業大学, 2007. 9. 12-14.
 - 37) M. Ohtaki, K. Araki, Thermoelectric Performance of Oxide Ceramics with Nanovoid Structure, 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PacRim7), Shanghai, 2007. 11. 11-14.
 - 38) K. Ohnishi, M. Ohtaki, Development of Oxide Thermoelectric Modules with a High Density Packing by Using Ceramic Honeycomb, The 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (CSS9), POSTECH, 2007. 11. 21-22.
 - 39) T. Masuda, M. Ohtaki, Suppression of Thermal Conductivity In Metal Oxides Due to Order-Disorder Transition of Oxide Ion Sublattice, The 9th Cross Straits Symposium

- on Materials, Energy and Environmental Sciences (CSS9), POSTECH, 2007. 11. 21-22.
- 40) T. Sugahara, M. Ohtaki, T. Souma, Thermoelectric Properties of Double-Perovskite Oxide $A_2B'B''O_6$ with A-Site Substitution, The 9th Cross Straits Symposium on Materials, Energy and Environmental Sciences (CSS9), POSTECH, 2007. 11. 21-22.
- 41) T. Souma, T. Isobe, M. Ohtaki, Synthesis and Rietveld Analysis for F-doped $NaCo_2O_4$ Thermoelectric Materials, 第18回日本MRS学術シンポジウム, 日本大学, 2007. 12. 7-9.
- 42) M. Ohtaki, H. Hirobe, R. Hayashi, Thermoelectric Performance and Transport Properties of Oxide Materials with Nanosized Defect Structures, 11th International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2006), Sicily, 2006.6.4-9.
- 43) 上中達也, 大瀧倫卓, セラミックハニカムを利用した高密度実装酸化物熱電モジュールの開発, 第43回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2006.7.8.
- 44) 松尾優作, 大瀧倫卓, $NaCo_2O_4$ 層状酸化物熱電材料の粒界制御と熱電特性, 第43回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2006.7.8.
- 45) 菅原 徹, 大瀧倫卓, ダブルペロブスカイト型酸化物 $Sr_2(Fe,Mn)MoO_6$ の熱電特性, 第43回化学関連支部合同九州大会, 北九州国際会議場, 2006.7.8.
- 46) M. Ohtaki, R. Hayashi, Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured ZnO: A possibility of selective phonon scattering and carrier energy filtering by nanovoid structure, The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006.8.6-10.
- 47) N. V. Nong, M. Ohtaki, Thermoelectric properties and local electronic structure of rare earth-doped $Ca_3Co_2O_6$, The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006.8.6-10.
- 48) T. Souma, M. Ohtaki, M. Shigeno, Y. Ohba, N. Nakamura, T. Shimosaki, Fabrication and power generation characteristics of p- $NaCo_2O_4/n$ -ZnO oxide thermoelectric modules, The 25th International Conference on Thermoelectrics (ICT-2006), Vienna, 2006.8.6-10.
- 49) 大瀧倫卓, 林亮介, 高分散ナノボイド構造を導入した Al ドープ ZnO の熱電特性, 第3回日本熱電学会学術講演会, 湘南工科大学, 2006.8.22-23.
- 50) M. Ohtaki, R. Hayashi, Nanostructured ZnO-based Oxide: A Promising Thermoelectric Material For High-Temperature Waste Heat Recovery, The 9th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAsC2S-9), Antalya, 2006.9.9-13.
- 51) 大瀧倫卓, 林亮介, ナノ粒子分散プロセスによりナノボイド構造を導入した Al ドープ ZnO 系酸化物の熱電性能, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 山梨大学, 2006.9.19-21.
- 52) N. V. Nong, M. Ohtaki, Thermoelectric Properties of Rare Earth-doped Ca-Co-O Oxides, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 山梨大学, 2006.9.19-21.
- 53) 大瀧倫卓, 林亮介, ナノボイド構造 ZnO における格子欠陥生成と熱電性能, 2006年日本化学会西日本大会, 琉球大学, 2006.11.18-19.
- 54) 相馬岳, 大瀧倫卓, 重野雅之, 大庭康弘, 中村憲和, 下崎敏唯, Jointing Technique and Power Generation Characteristics of p- $NaCo_2O_4/n$ -ZnO Oxide Thermoelectric Modules, 第17回日本MRS学術シンポジウム, 日本大学, 2006.12.8-10.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計2件)

名称: アルミニウム含有酸化亜鉛系 n 型熱電変換材料

発明者: 大瀧倫卓、荒木和彦

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: 特願 2008-160994

出願年月日: 平成 20 年 6 月 19 日

国内外の別: 国内

名称: アルミニウム含有酸化亜鉛系 n 型熱電変換材料

発明者: 大瀧倫卓、荒木和彦

権利者: 独立行政法人科学技術振興機構

種類: 特許

番号: PCT/JP/2009/52684

出願年月日: 平成 21 年 2 月 17 日

国内外の別: 外国

6. 研究組織

(1)研究代表者

大瀧 倫卓 (OHTAKI MICHITAKA)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号: 50223847