

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 18 日現在

機関番号：10101  
 研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21360476  
 研究課題名（和文）フラッシュ合成されたナノ金属酸化物を利用した低環境負荷・高温熱電素子の開発  
 研究課題名（英文）Development of low environmental impact and high temperature thermoelectrics using flash-synthesized nano metal oxides  
 研究代表者  
 沖中 憲之 (OKINAKA Noriyuki)  
 北海道大学・大学院工学研究院・准教授  
 研究者番号：20250483

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、p型とn型熱電半導体の最適組成を決定した。また、これら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 the optimal compositions of p- and n-type thermoelectric semiconductors were determined. Moreover, the optimal solidification fabrication method of these metal oxide powder was clarified.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2012年度	0	0	0
2013年度	0	0	0
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・エネルギー学

キーワード：環境調和，ナノ材料，熱電変換，格子欠陥，廃熱利用，不定比酸化物，燃焼合成

## 1. 研究開始当初の背景

熱電発電は、廃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) 燃焼合成法の一つ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

熱電変換素子では、p型半導体、及びn型半導体が対として使われる。しかし、高温動作可能で高い熱電変換性能が得られる熱電材料(熱電半導体)は見いだされていない。

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、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) 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、最適組成を決定する。
- (2) フラッシュ合成法により作製された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する。

## 3. 研究の方法

高温動作可能な高性能・低環境負荷熱電変換材料をフラッシュ合成法を用いて開発するため、以下の手法を用いた。

### (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、研究代表者等の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明らかにしていく。

- (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、p型半導体と同様に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する。

### (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、パルス通電焼結法のほかにミリ波焼結法の基礎検討を行う。

### (4) 研究成果の発表

それぞれの段階での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で、高い熱電性能を持つ熱電材料(熱電半導体)の実現に向けて、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、

### (1) p型熱電材料(熱電半導体)

フラッシュ合成製不定比チタン酸化物( $TiO_{1.1}$ )により、世界最高水準の性能指数をもつ高温動作可能な熱電材料を見出した。

### (2) n型熱電材料(熱電半導体)

同様に、フラッシュ合成製チタン酸ストロンチウムにより、従来得られていなかった、n型酸化物熱電材料としては世界最高水準の性能指数をもつ高温動作可能な熱電材料を見出した。

### (3) 金属酸化物粉体の固化成形方法

フラッシュ合成粉末金属酸化物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 24 件)

① Novel Combustion Route for SrTiO<sub>3</sub> Powders:  
A. Kikuchi, S. Lin, N. Okinaka, T. Akiyama,  
Applied Physics Express, 5 (2012) 4, 041201\_1-3.

査読有

② Exergy analysis of self-ignition combustion synthesis for producing rare-earth-based hydrogen storage alloy:

N. Yasuda, T. Tsuchiya, N. Okinaka, T. Akiyama,  
International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012), pp. 9706-9715.

査読有

③ 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

④ 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

⑤ Preparation and thermoelectric properties of highly oriented  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  by solution combustion synthesis method:

L. Zhang, N. Okinaka, T. Toshio, T. Akiyama,  
Applied Mechanics and Materials, 71-78 (2011)  
pp. 1213-1216.  
査読有

⑥ Self-propagating high-temperature synthesis of  $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  with planetary ball-mill treatment for solid oxide fuel cell electrolytes:

A. Nobuta, F. Hsieh, T. Shin, S. Hosokai, S. Yamamoto, N. Okinaka, T. Ishihara, T. Akiyama,  
Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011),  
pp. 8387-8391.  
査読有

⑦ Thermoelectric Properties of Nonstoichiometric Titanium Oxides for Waste heat Recovery in Steelworks: N. Okinaka, T. Akiyama,  
ISIJ International, 50 (2010) 9, pp. 1296-1299.  
査読有

⑧ Thermoelectric Properties of Rare Earth-doped  $\text{SrTiO}_3$  Using Combination of Combustion Synthesis (CS) and Spark Plasma Sintering (SPS):

N. Okinaka, L. Zhang, T. Akiyama,  
ISIJ International, 50 (2010) 9, pp. 1300-1304.  
査読有

⑨ A large thermoelectric figure of merit of La-doped  $\text{SrTiO}_3$  prepared by combustion synthesis with post-spark plasma sintering:

A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama,  
Scripta Materialia, 63 (2010), pp.407-410.  
査読有

[学会発表] (計 26 件)

① 燃焼合成と放電プラズマ焼結による La ドープ型  $\text{SrTiO}_3$  熱電材料製造のための SPS 通電プロファイルの影響

菊地麻美, 沖中憲之, 秋山友宏  
日本金属学会 第 149 回秋期講演大会  
沖縄コンベンションセンター, 宜野湾, 沖縄

(2011.11.07-09)

②  $\text{Ce}(\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_2$  の燃焼合成:

信田晃良, 沖中憲之, 石原達巳, 秋山友宏  
日本金属学会 第 149 回秋期講演大会  
沖縄コンベンションセンター, 宜野湾, 沖縄  
(2011.11.07-09)

③ Self-propagating High-temperature Synthesis of Nonstoichiometric Manganese Oxide:

M. Hiramoto, N. Okinaka, T. Akiyama,  
XI International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS 2011),  
EDEN Beach Resort Hotel, Anavyssos, Attica, Greece, (2011.9.5-9)

④ Optimization of Spark-Plasma-Sintering Conditions for Maximizing Figure of Merit of La-Doped  $\text{SrTiO}_3$ :

A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama,  
35th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2011),  
Ocean Center Daytona Beach, Florida, USA, (2011.01.23-28)

⑤ ナノサイズマンガン酸化物のフラッシュ合成:

平本真紀, 沖中憲之, 秋山友宏,  
日本金属学会 第 147 回秋期講演大会,  
北海道大学 (2010.9.25)

⑥ Optimization of Holding Time for Maximizing Figure of Merit of La-Doped  $\text{SrTiO}_3$  Prepared by Combustion Synthesis and post Spark Plasma Sintering:

A. Kikuchi, N. Okinaka, T. Akiyama,  
8th European Conference on Thermoelectrics ECT 2010,  
Societa del Casino, Como, Italy(2010. 9. 22-24)

⑦ 異なる焼結保持時間で製造した La ドープ型  $\text{SrTiO}_3$  の熱電特性:

菊地麻美, 沖中憲之, 秋山友宏,  
日本金属学会 第 146 回春期講演大会,  
筑波大学 (2010.3.28-30)

⑧ 不定比  $\text{Mn}_{1-\delta}\text{O}$  の燃焼合成:

平本真紀, 沖中憲之, 秋山友宏,  
日本金属学会 第 146 回春期講演大会,  
筑波大学 (2010.3.28-30)

⑨ Optimization of Sintering Temperature for Producing Thermoelectric Device of La-Doped  $\text{SrTiO}_3$ :

A. Kikuchi, L. Zhang, N. Okinaka, T. Toshio, T. Akiyama, CHEMECA 2009,

Burswood Entertainment Complex, Perth,  
Australia (2009. 9. 27-30)

〔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・大学院工学研究院・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・大学院工学研究院・教授  
研究者番号：50175808

### (3) 連携研究者

無し