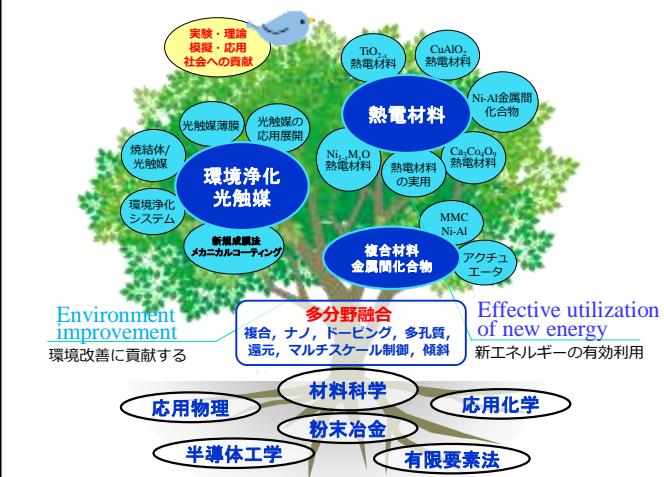


## 平成29年度研究予定

### 環境・熱電材料研究グループ(魯) (H29.4.1)

1

### ■環境浄化光触媒材料と熱電材料の研究開発と応用 ■



2

### ■研究体制(平成29年度メンバー)

#### ■教員・共同研究者

魯 云	博士(工学)	教授	グループ研究全般
Jin Yingrong	博士(工学)	西華大学・教授 (共同研究者)	酸化物熱電材料
吉田 浩之	博士(工学)	千葉県産業支援技術研究所・首席研究員(共同研究者)	高機能光触媒/高性能熱電材料
Hao Liang	博士(工学)	天津科技大学・副教授 (共同研究者)	高機能光触媒/高性能熱電材料
Feng Ningbo	博士(工学)	西華大学・講師 (共同研究者)	酸化物熱電材料
Guan Sujun	博士(工学)	東京理科大学・助教 (共同研究者)	高機能光触媒の開発と解析

3

### ■研究体制(平成29年度メンバー)

#### ■環境浄化機能材料チーム

渡部 太泰	MCTによるTiC/Ti複合薄膜の作製と光触媒の高機能化	M2
小杉 太希	硫酸(シュウ酸)浴を含む複合処理による複合光触媒作製と高機能化	M1
千葉 洋介	混合・複合による光触媒の高機能化とガス(2-ブロパンノール、ホルムアルデヒド)機能評価	M1
仇 唐彬	(C、尿素、アソモニアなど)還元法による高機能TiO <sub>2</sub> 光触媒の作製とその解析	RS
	高機能光触媒ボールの作製と環境浄化(水・空気)機能(UV、可視光、太陽光、繰返し)	B4
	グラフェンを表面に複合したTiO <sub>2</sub> /Ti複合薄膜の作製と光触媒機能	B4
	陽極酸化と還元法によるナノTiO <sub>2</sub> 光触媒の作製	B4

#### ■熱電材料チーム

大平 晋吾	カーボンin-situ還元と他元素添加を用いたTiO <sub>2-x</sub> 熱電材料の作製と高性能化	M2
野田 泰樹	Ni-Al-M系ハーフ・ホイスラー合金の作製とその熱電特性	M2
小関 心悟	熱処理、他元素添加、複合などによるCuAlO <sub>2</sub> 熱電材料の高性能化とその解析	M1
蒋 翱男	ナノ複合TiO <sub>2</sub> -熱電材料の作製と高性能化(a-TiO <sub>2</sub> を含む)	M1
詹 妮	溶融塩反応による巨大板状Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> の作製とその熱電特性	RS
	球殻状薄膜の作製とその電気的特性	B4
	溶融塩法による巨大板状Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> の作製	B4

4

## 環境浄化機能材料

### ■研究方針■

ナノ化、複合化、高温酸化、多孔質、薄膜、多元素添加等の手段によって高機能化や可視光応答化を実現するため酸化チタン複合光触媒の創製、機能評価、またその実用を行っている。

### ■メカニカルコーティング(MCT)■

粉末: Ti, Cu, Ni, Fe, Zn, Sn, TiO<sub>2</sub>, TiC, C  
基板(ボール): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Steel, Stainless steel  
1)新規プロセス開発・成膜  
2)金属薄膜(Ti, Cu, Ni, Fe, Zn, Sn)  
複合薄膜(TiO<sub>2</sub>/Ti, TiO<sub>2</sub>/Metal, TiO<sub>2</sub>/Ti, Ti/TiC, Ti/C, Graphene)  
3)成膜過程とメカニズム

### ■光触媒薄膜の創製と解析■

1)MCT薄膜、金属板(Ti)、セラミックス板  
複合薄膜(TiO<sub>2</sub>/Ti, TiO<sub>2</sub>/Metal, TiO<sub>2</sub>/Ti, Ti/TiC, Ti/C)  
ナノ粉末複合材(基板(金属、半導体)  
2)プロセス開発  
●高温酸化(雰囲気、プロセス)  
●カーボン粉末中の熱処理  
●溶融塩中の熱処理(硝酸塩、炭酸塩)  
●酸浴中の処理(硫酸液、シウ酸液)  
●陽極酸化 ●SPSによる光触媒焼結体の作製  
3)高機能化と可視光応答化  
4)メカニズムの解析

### ■光触媒薄膜の機能評価■

- 1)メチレンブルー溶液を用いた湿式評価
- 2)プロパンノールを用いたガス評価法
- 3)ホルムアルデヒドを用いたガス評価法
- 4)水分解による機能評価
- 5)吸着機能

### ■光触媒薄膜の実用■

- 1)アオニ増殖抑制
- 2)殺菌・抗菌(大腸菌)
- 3)水浄化
- 4)工場廃水処理
- 5)空気浄化

### ■解析手法■

SEM, XRD, リートベルト解析, TEM, XPS, ラマン分光、赤外分光、分子動力学解析、第一原理計算

## 熱電高性能化のアプローチ

高性能熱電材料 ⇄ ゼーベック係数↑、電気抵抗率↓、熱伝導率↓

⇒ 多重スケール制御の提案

原子スケール ナノスケール メソ ミクロスケール

### 結晶構造制御

### ナノ構造制御

### ミクロ構造制御

#### ■層状構造:

デラフオサイト構造(CuAlO<sub>2</sub>)

#### ■かご状構造

#### ■ペロブスカイト型

#### ■格子欠陥の導入/酸素過剰・欠損(TiO<sub>2-x</sub>, CuAlO<sub>2+x</sub>)

#### ■低次元ナノ構造:

0~2次元

#### ■自己組織化

#### ■ナノ複合 → 界面効果、散乱

#### ■ナノドット分散

#### ■組織制御:結晶粒、粒界、固溶効果、結晶性、混合相、組織配向

#### ■複合熱電材料:直列、並列、非対角、ランダム(M/TiO<sub>2-x</sub>)

#### ■傾斜複合

#### ■多孔質

#### ■アモルファス

熱・電気輸送微視的理論、状態密度、強相間作用、バンド構造、散乱機構(ラッピング、欠陥)、分子動力学解析、第一原理計算

#### 多重スケール制御

## 熱電材料への多重スケール制御のコンセプト

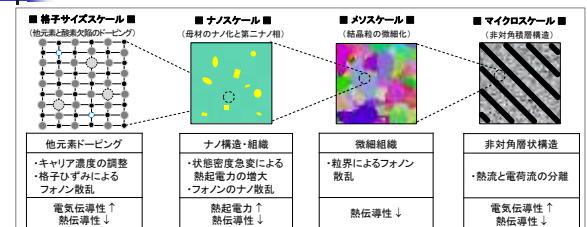


図1 多重スケール制御のコンセプト

表1 多重スケール制御における材料手法、導入要因、および熱電パラメーター

スケール	格子サイズ	ナノ	メソ	マイクロ
材料手法	他元素ドーピング	ナノ構造・組織	微細組織	非対角構造
導入要因	・キャリア温度の調整 ・格子ひずみによる フォノン散乱	・状態密度・温度による 熱起電力の増大 ・オノンのナノ散乱	・粒界によるフォ ノン散乱	・熱流と電荷流の分離
熱電パラメーター	電気伝導性↑ 熱伝導性↓	熱起電力↑ 熱伝導性↓	熱伝導性↓	電気伝導性↑ 熱伝導性↓

7

## 熱電材料-1

### ■研究方針■

ナノ化、複合化、メカニカルアロン(MA)、放電プラズマ焼結、還元処理等の手段を駆使して高温度使用可能な高機能熱電材料・デバイスを目指して酸化物熱電材料の創製、機能評価、複合効果の解明、およびその応用を行っている。

### ■SPSによるTiO<sub>2-x</sub>, Ti<sub>x</sub>O<sub>2n-1</sub>系熱電材料■

- 1)Ti板の高温酸化 → TiO<sub>2</sub> → カーボン粉末中の還元 → TiO<sub>2-x</sub> → セラミックス被覆保護
- 2)TiO<sub>2-x</sub> → 作製プロセス(T, t) → x → 热電特性
- 3)TiO<sub>2-x</sub> カーボン粉末中の還元 → TiO<sub>2-x</sub>, Ti<sub>x</sub>O<sub>2n-1</sub> → x, n → 热電特性
- 4)M(Ni, Cu, Cr, V)/TiO<sub>2-x</sub>, M/Ti<sub>x</sub>O<sub>2n-1</sub> → 热電特性
- 5)Ti/TiO<sub>2-x</sub> → Ti/TiO<sub>2-x</sub> カーボン粉末中の還元 → TiO<sub>2-x</sub>, Ti<sub>x</sub>O<sub>2n-1</sub> → x, n → 热電特性
- 6)ナノTiO<sub>2</sub> → 吸着・脱離 → 相変態・粒成長 → SPSによるナノTiO<sub>2-x</sub>作製プロセス
- 7)in-situ還元(C, 原素) → TiO<sub>2-x</sub>, Ti<sub>x</sub>O<sub>2n-1</sub> → ナノTiO<sub>2-x</sub>, ナノTi<sub>x</sub>O<sub>2n-1</sub> → 热電特性・高性能化
- 8)ナノ-a-TiO<sub>2-x</sub> → 構合ナノ-a-TiO<sub>2-x</sub> → 热電特性・高性能化

### ■CuAlO<sub>2</sub>系熱電材料■

- 1)CuO-Cu<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末 → 反応・熟拳動 → 粉末焼結 → CuAlO<sub>2</sub>
- 2)CuO-Cu<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 → CuAlO<sub>2</sub> 焼結体 → 热電特性
- 3)SPSによるCuO-Cu<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混合粉末の焼結CuAlO<sub>2</sub> 焼結体 → 热電特性
- 4)SPSによるCu/CuAlO<sub>2</sub> 構合焼結体 → 热電特性
- 5)CuAlO<sub>2</sub> 焼結体 → 热処理・酸素過剰(CuAlO<sub>2</sub> → CuAlO<sub>2-x</sub> → CuAlO<sub>2-x</sub>, CuO+Cu<sub>2</sub>OAl<sub>4</sub>) → 热電特性
- 6)CuO-Cu<sub>2</sub>O-ブレート状Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 → 配向CuAlO<sub>2</sub> 焼結体 → 热電特性
- 7)高密度+配向+他元素(Ca, Sr) → CuAlO<sub>2</sub>、高性能化
- 8)高密度+配向+他元素(Ca, Sr)+酸素過剰・複合化+ナノ → CuAlO<sub>2</sub>、高性能化

## 熱電材料-2

### ■ Ni-Al-M(Cr, V, Ti, Cu)系熱電材料 ■

- 1) Ni超合金の熱電特性
- 2) Ni-Al金属間化合物 ( $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ )  $\rightarrow$   $\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$   $\rightarrow$  热電特性
- 3) Ni-Al-M(Cr, V, Ti, Cu)系  $\rightarrow$  SPS/他の焼結  $\rightarrow$  热處理  $\rightarrow$  热電特性
- 4) ナノ+塑性加工+他元素+複合+热処理+析出  $\rightarrow$  高性能化

### ■ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 热電材料 ■

- 1)  $\text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{CoO} \rightarrow$  溶融塩反応  $\rightarrow$  プロセス・供試組成・供試材の形態  $\rightarrow$  巨大板状  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
- 2) 巨大板状  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の热電特性  $\rightarrow$  配向  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  烧結体の热電特性  $\rightarrow$  高性能化

### ■ $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Li, Na}$ ) 热電材料 ■

- 1)  $\text{NiO} + \text{M}_2\text{CO}_3$  ( $\text{M} = \text{Li, Na}$ )  $\rightarrow$  反応拳動  $\rightarrow$   $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na}$ ) 烧結体  $\rightarrow$  热電特性

### ■ 酸化金属热電材料 ■

- 1) Cu板  $\rightarrow$  高温酸化拳動  $\rightarrow$  酸化銅組織  $\rightarrow$  热電特性
- 2) Ni板  $\rightarrow$  高温酸化拳動  $\rightarrow$  酸化Ni組織  $\rightarrow$  热電特性

### ■ 複合热電材料 ■

- 1) 積層複合  $\rightarrow$  直列/並列/非対角  $\rightarrow$  热電特性的複合則
- 2) 分散複合  $\rightarrow$  FEMモンテカルロ・シミュレーション  $\rightarrow$  热電特性

### ■ 解析手法 ■

SEM, XRD, リートベルト解析, TEM, XPS, ラマン分光, 赤外分光, 热電特性(電気抵抗率, ゼーベック係数, 热伝導率), ホール効果, 分子動力学, 第一原理計算