

酸化物熱電材料の創製と高機能化

背景

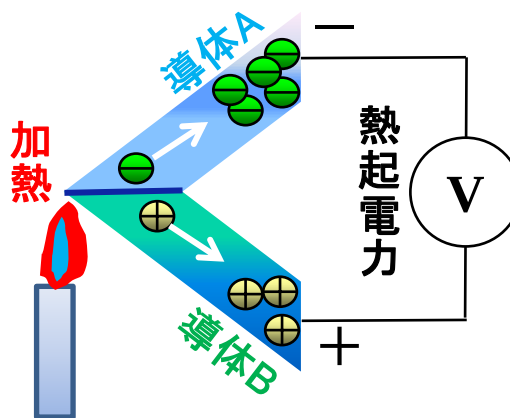
近年、化石エネルギーの枯渇や化石燃料の消費による地球温暖化等の問題から新エネルギーへの関心がますます高まっている。エネルギー源として廃熱、地熱、太陽熱等の再生可能エネルギーを利用した温度差によって発電できる熱電材料・デバイスについての研究開発が注目され、新エネルギー源としてその実用化が期待されている。

熱電材料とは

熱電効果を利用して熱と電気を直接に相互に効率的に変換できる材料である。熱電効果には熱電発電に利用されるゼーベック効果 (Seebeck effect)、熱電冷却に利用されるペルチェ効果 (Peltier effect)、トムソン効果 (Thomson effect) がある。異なる2つの導体や半導体材料を接合し、温度差を与えると、加熱によって生じる各導体内での電子の拡散運動の強さが異なるため、2導体間に電位差が生じることをSeebeck効果といい、この電位が熱起電力 (Thermopower) である。これとは逆に、電位差を付けることで温度差 (Peltier冷却) を生じさせることもできる。高性能熱電材料には高い起電力 (ゼーベック係数) S 、低い抵抗率 ρ と熱伝導率 κ が求められ、特性評価はこれらのパラメータを総合した出力因子 (Power factor) P 、または性能指数 (Figure of merit) Z で行われる。

$$P = \frac{S^2}{\rho}$$

$$Z = \frac{S^2}{\rho \kappa}$$

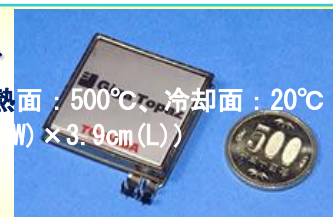


現状と課題

熱電材料には熱電時計、熱電発電デバイス、電子冷蔵庫、ペルチェ冷却デバイス等に多くの応用例があるが、BiやTe等の稀少・有害の元素の使用、高温への応用、高機能化等の課題が残されている。

・熱電発電デバイス

出力例: 15W (DC) 加熱面: 500°C 冷却面: 20°C
寸法: 14.4cm² (3.7 W) × 3.9cm (L)
質量: 40g



・熱電ウォッチ

腕と外気の温度差で発電、半永久的作動



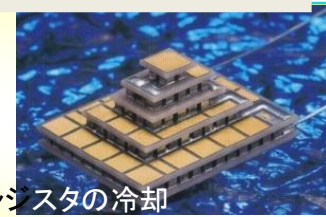
・電子冷蔵庫

冷却圧縮器を使用しないため省スペース。更に電気代節約、フロンガスを使わない冷却システムのため環境性、静音性向上。



・ペルチェ冷却デバイス

・恒温槽・センサー制御
・多段冷凍 (-120 ~ 150°C)
・高温超伝導・単電子トランジスタの冷却



本研究グループでの挑戦

ナノ化、複合化、メカニカルアロイ (MA)、放電プラズマ焼結、還元処理などの手段を駆使して高温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、応用を行っている。

1. 不定比酸化チタン TiO_{2-x} 熱電材料、 $\text{Ti}/\text{TiO}_{2-x}$ 、 $\text{Cu}/\text{TiO}_{2-x}$ 複合熱電材料
2. CuAlO_2 系熱電材料、 Cu/CuAlO_2 複合熱電材料
3. $\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ 系熱電材料

<http://apei.tu.chiba-u.jp/Luyun-HP.html>

E-mail: luyun@faculty.chiba-u.jp

不定比 TiO_{2-x} 熱電材料および $\text{Ti}/\text{TiO}_{2-x}$ 、 $\text{Cu}/\text{TiO}_{2-x}$ 複合熱電材料

背景と目的

TiO_2 は、資源に問題のない、高い融点(1870℃)で化学的に安定な物質として色素太陽電池や光触媒を含め幅広い分野で注目されているものである。また、不定比 TiO_{2-x} は酸化物半導体として多くの研究・解析が行われてきた。近年、これらを背景に熱電材料として取り上げた有数の研究グループの一つとして放電プラズマ焼結や木炭粉末を用いた還元処理を含め TiO_{2-x} の作製プロセスを確立するとともに不定比(2-x)の調整によって電気抵抗を軽減して優れた熱電特性を発現した。また金属粉末を複合した $\text{Ti}/\text{TiO}_{2-x}$ 、 $\text{Cu}/\text{TiO}_{2-x}$ 複合熱電材料を作製して複合効果によって実用できる熱電材料の高性能に達しつつある。

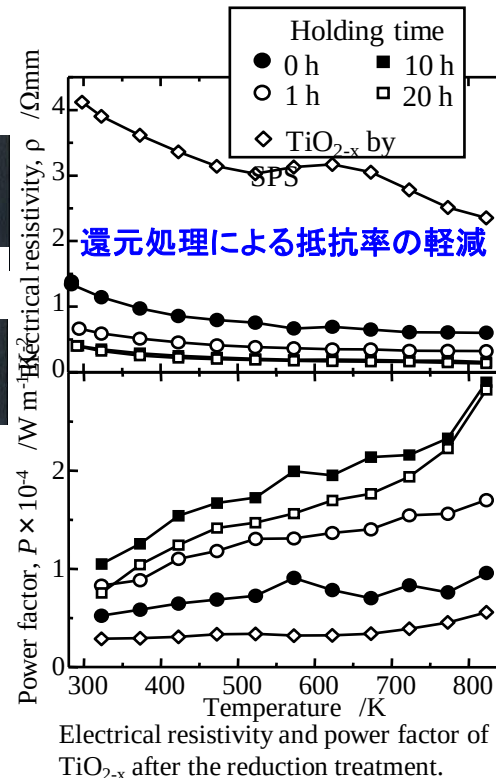
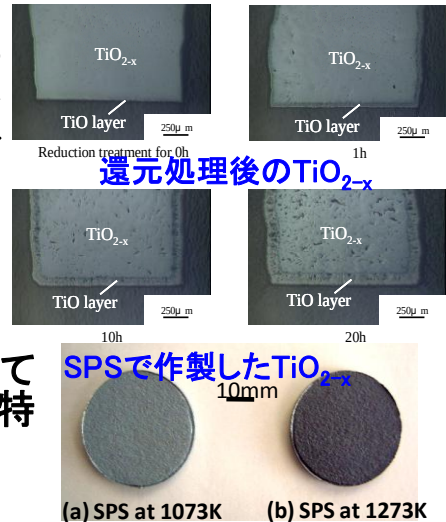
研究の成果

本研究グループでは以下の研究開発を行っている。

1. 高温酸化で作製した TiO_2 を木炭粉末を用いた還元処理で TiO_{2-x} を作製した。不定比や抵抗率等に及ぼす還元プロセスの影響を解明するとともに高い熱電特性を発現した。

2. 放電プラズマ焼結(SPS)で TiO_{2-x} を作製して不定比や抵抗率等に及ぼす焼結プロセスの影響を解明するとともに熱電特性を解析した。さらにSPSで作製した TiO_{2-x} について還元処理により不定比を調整して抵抗率の軽減によって熱電特性を大きく向上させた。

3. 金属粉末を複合した $\text{Ti}/\text{TiO}_{2-x}$ 、 $\text{Cu}/\text{TiO}_{2-x}$ 複合熱電材料を作製して複合効果によって熱電特性を大きく向上させ、出力因子 P は約 $10 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ に達した。

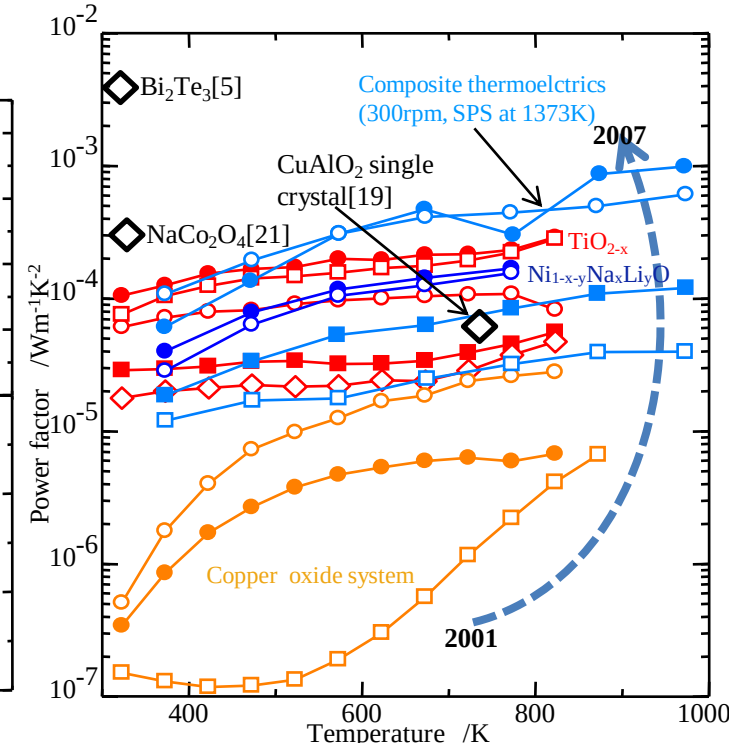


将来の展望

TiO_{2-x} の不定比の調整、また複合効果(金属粉末の添加量、分散、粒径、複合添加等)によってセーベック係数、低効率、熱伝導率をある程度それぞれ調整できる要因を解明してその作製プロセスを確立する。出力因子 $P(=S^2/\rho)$ を $50 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ に達成させる。高温用の熱電発電デバイスを開発する。

参考文献

1. Yun LU, Ziwu JI, Mitsuji HIROHASHI and Hiroyuki YOSHIDA, 4th international forum of young material researcher, October 12-16, 2007, Chongqing, China. P.376.
2. Yun LU, Mitsuji HIROHASHI and Kenkichi SATO, MATERIALS TRANSACTIONS, Vol.47(2006), No.6, P.1449-1452.



CuAlO₂系熱電材料とNi_{1-x}M_xO系熱電材料

背景と目的

CuAlO₂層状酸化物はP型の透明導電性薄膜としてその作製方法や特性評価等について活発に研究開発が行われている。この材料の高い熱起電力から熱電材料としても有望である。これまでCu₂OまたはCuO粉末とAl₂O₃粉末を用いたCuAlO₂の生成における熱挙動、化学反応、反応生成物などを調査して基礎的なデータを報告した。Cu₂O粉末、またはCuO粉末とAl₂O₃粉末を出発原料として放電プラズマ焼結 (SPS) 法、また通常の高圧焼結法で作製したCuAlO₂の熱電特性を測定して比較を行った。CuAlO₂粉末に銅粉末を添加してSPS法によってCuAlO₂-Cu複合焼結体を作製するプロセスを確立した。CuAlO₂-Cu複合焼結体の電気抵抗率に及ぼす銅粉末の添加量、粒径などの影響を調べるとともに熱電特性を評価して複合効果を検討した。また、NiO系は広い温度範囲に熱的に安定なもので、ガスセンサーや燃料電池用材料として注目されている。金属不足p型半導体としてNiOにLi、Na、Fe等の金属元素、またはCuOやAg₂O等の酸化物のドーピングによるバンド構造や電気伝導特性等の変化について解析や実験が行われている。NiOにLi、Na、Feをドーピングしたものとの熱電特性について関心が高く数多くの研究が行われている。

将来の展望

複合効果 (金属粉末の添加量、分散、粒径、複合添加等) によるCuAlO₂の熱電特性の向上、また他元素添加や複合によるNi_{1-x}M_xO (M=Li, Na...)の特性改善が期待できる。特にP型のCuAlO₂とN型のTiO_{2-x}を用いて高温用の熱発電デバイスの開発が期待される。

参考文献

- 魯 云, 広橋光治, 吉田浩之, 銅と銅合金技術研究会誌, Vol.46(2007), No.1, 167-171.
- Yun LU, Mitsuji HIROHASHI and Hiroyuki YOSHIDA, Renewable Energy 2006, Makuhari Messe, Chiba, Japan, October 9 – 13, Paper No. P-N-23, 2006.

研究の成果

1. CuAlO₂熱電材料について

1) 反応挙動の解明:

CuO粉末 + Al₂O₃粉末、Cu₂O粉末 + Al₂O₃粉末 → CuAlO₂

2) 焼結によるCuAlO₂の作製とその熱電特性

3) SPSによるCuAlO₂の作製とその熱電特性

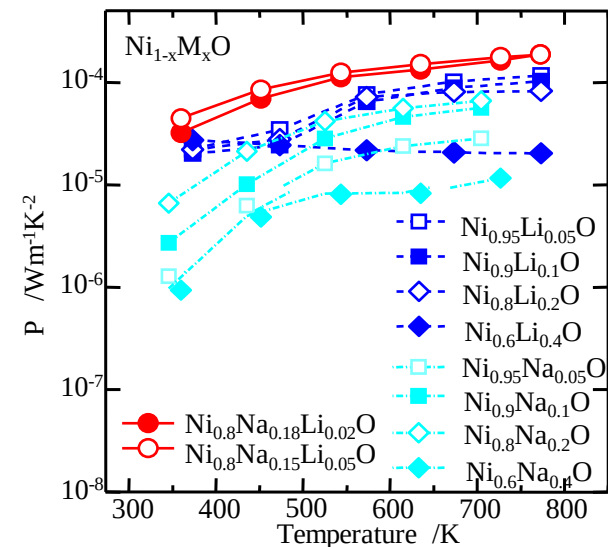
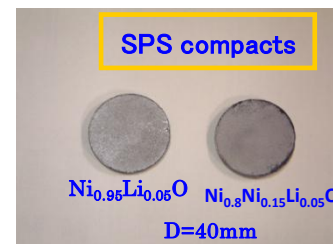
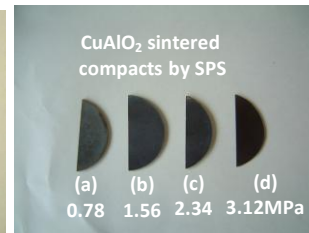
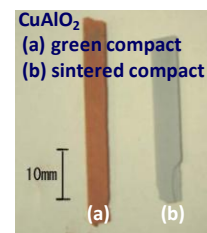
4) 他元素(MgO)や導電性粉末(Cu)の添加による特性改善

2. Ni_{1-x}M_xO (M=Li, Na...)熱電材料について

1) 反応挙動の解明: Li₂CO₃粉末 + NiO粉末 → Ni_{1-x}Li_xO

2) 焼結によるNi_{1-x}M_xO (M=Li, Na...)の作製とその熱電特性

3) SPSによるNi_{1-x}M_xO (M=Li, Na...)作製とその熱電特性



環境浄化機能材料の創製と高機能化

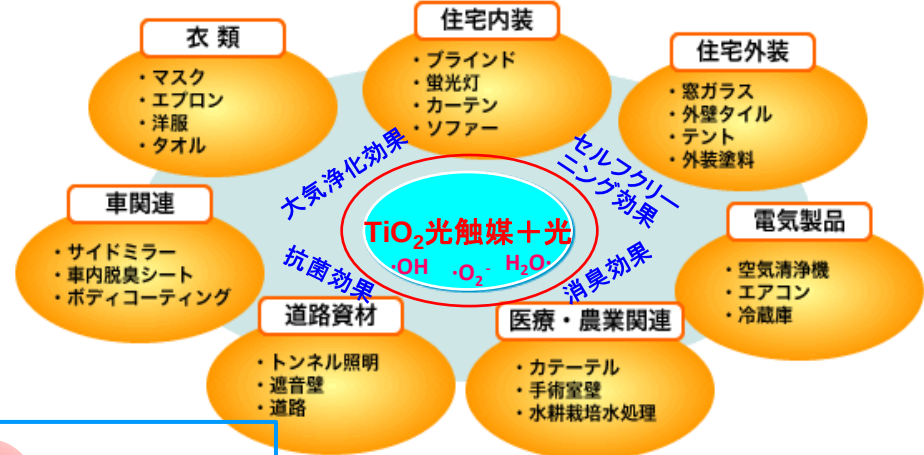
— TiO_2 光触媒について —

背景

近年、温暖化、オゾン層変動、酸性雨等の地球環境問題、またシックハウス症、臭味、ごみ等の生活環境問題について関心が高まり、多くの研究開発が行われている。その中、酸化チタン光触媒は、汚れの分解、消臭・脱臭、抗菌・殺菌、有害物質の除去、ガラス・鏡の曇り防止、防汚等の環境浄化機能材料として、学術研究から環境浄化製品の開発および実用まで幅広く活発に行われ、日本が世界をリードする分野の一つとして期されている。

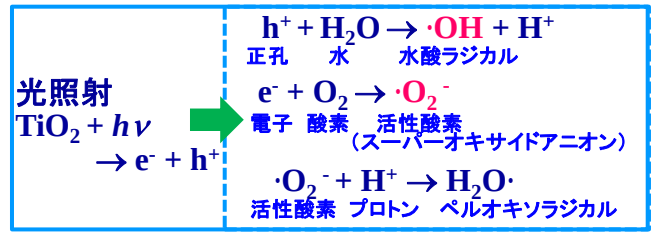
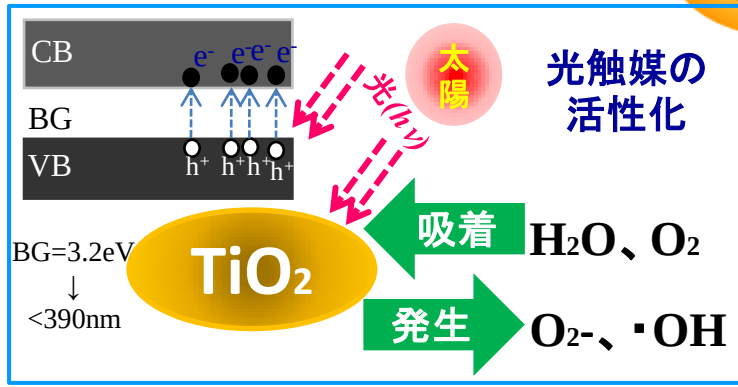
現状と課題

酸化チタン光触媒には大気浄化、セルフクリーニング、消臭、抗菌等の効果を利用して広範な実用はあるが、高機能化、可視光化、標準化等の課題が残されている。



●光触媒とは

光を照射することにより触媒作用を示す物質で、酸化チタン(TiO_2)が代表的な光触媒 (photocatalyst) として知られている。酸化チタン光触媒が光を吸収すると原子状態の酸素 (O)、スーパーオキシドアニオン ($\cdot\text{O}_2^-$)、ヒドロキシ (水酸) ラジカル ($\cdot\text{OH}$)、ペルヒドロキシラジカル ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) 等の活性酸素による強い酸化作用と超親水作用の2つ機能を発現する。汚れの分解、消臭・脱臭、抗菌・殺菌、有害物質の除去等は主に光酸化力により、ガラス・鏡の曇り防止や防汚は光による超親水性現象によるものである。



●本研究グループでの挑戦

ナノ化、複合化、高温酸化、多孔質、他元素添加等の手段によって高機能化や可視光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。

1. メカニカルコーティング法による酸化チタン複合光触媒薄膜の創製と機能評価
2. 酸化チタンと金属との光触媒複合焼結体の創製と機能評価



多孔質および薄膜のTiO₂複合光触媒の作製とその高機能化

●背景と目的

材料分野の手段、また実用の観点からナノ化、複合化、高温酸化、多孔質、他元素添加等によって高機能化や可視光化を実現するため多孔質および薄膜のTiO₂複合光触媒を創製して機能評価を行うとともに、その実用を展開していくことを目的とする。

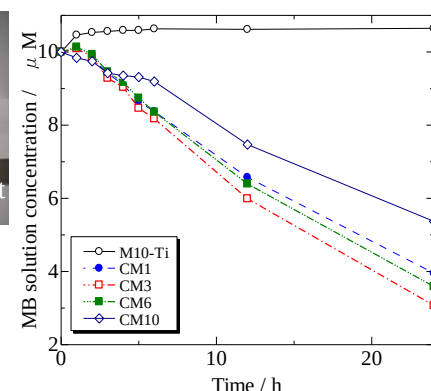
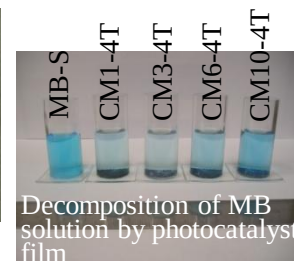
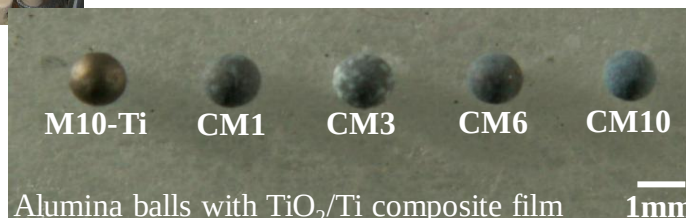
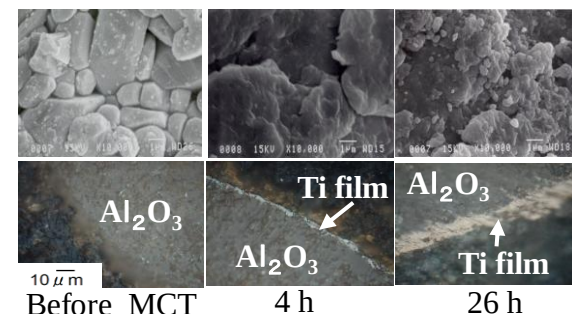
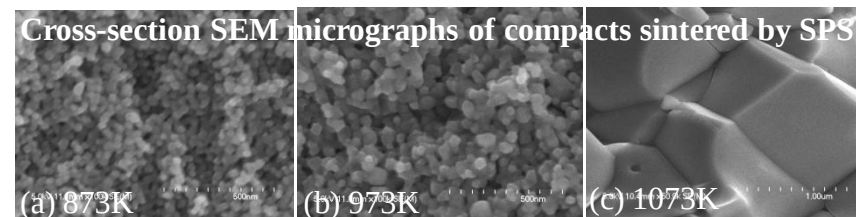
●発想と提案

- 1) メカニカルコーティング法による光触媒複合薄膜の創製
- 2) ナノポアを有する光触媒複合体の作製

●スペーサ材を用いたSPS法によるTiO₂多孔質焼結体の作製

●研究の成果

- 1) 高機能を有するTiO₂/Ti複合光触媒薄膜を作製するメカニカルコーティング法の確立
- 2) ナノポアを有する光触媒複合体の作製プロセスの確立



Characteristics of TiO₂/Ti composite photocatalyst film

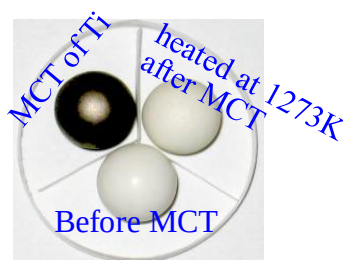
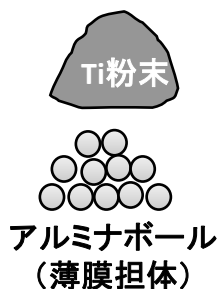
●将来の展望

- 1) より高機能、実用できる多孔質や薄膜のTiO₂複合光触媒の開発および機構の解明、2) 開発したTiO₂複合光触媒を用いた実用の展開

●参考文献

1. 中山博之, 吉田浩之, 佐野秀樹, 魯云, 廣橋光治, 日本金属学会2008年春季大会, 東京.
2. 佐野秀樹, 吉田浩之, 中山博之, 魯云, 廣橋光治, 日本金属学会2008年春季大会, 東京.
3. Hiroyuki YOSHIDA, Yun LU and Mitsuji HIROHASHI, 5th International Forum on Advanced Material Science and Technology (IFAMST 5), Zhangjiajie, Hunan, China, June 11 to 17, 2006, P.30.

メカニカルコーティング法



一般的な成膜法:

ゾル-ゲル法
PVD法
CVD法

問題点:

煩雑なプロセス
大型装置の使用
平板の担体の限定

提案した成膜法:

メカニカルコーティング法

(Mechanical Coating Technique, MCT)

粉末冶金における粉末混合の逆発想
機械摩擦摩耗の利用

●特徴: 簡便な金属薄膜作製法, 複雑な表面への応用, 凹凸のある比表面積の大きな薄膜