酸化物熱電材料の創製と高機能化

背景

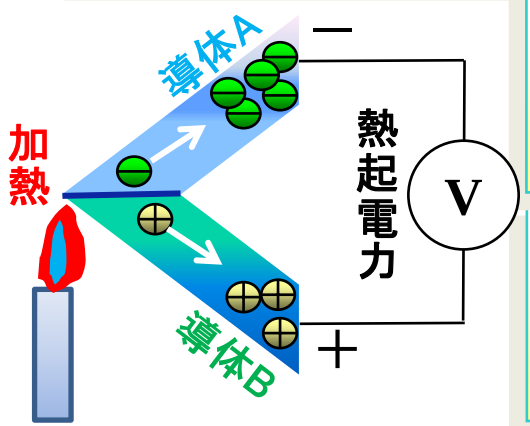
近年、化石エネルギーの枯渇や化石燃料の消費による地球温暖化等の問題から新エネルギーへの関心がますます高まっている。エネルギー源として廃熱、地熱、太陽熱等の再生可能エネルギーを利用した温度差によって発電できる熱電材料・ディバイスについての研究開発が注目され、新エネルギー源としてその実用化が期待されている。

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。

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

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

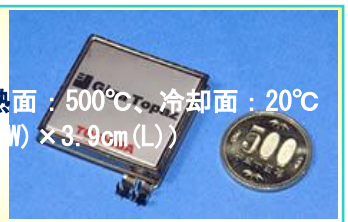


現状と課題

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℃、冷却面：20℃
寸　法：　14.4cm² (3.7W)×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℃）
・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、Ti/TiO_{2-x}、Cu/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．$Ni_{1-x}M_xO$系熱電材料

http://apei.tu.chiba-u.jp/Luyun-HP.html
E-mail: luyun@faculty.chiba-u.jp

環境 新エネルギー
ナノ化 複合化
材料創製 実用
薄膜 多孔質
人工システム科学専攻 魯研究室

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

背景と目的

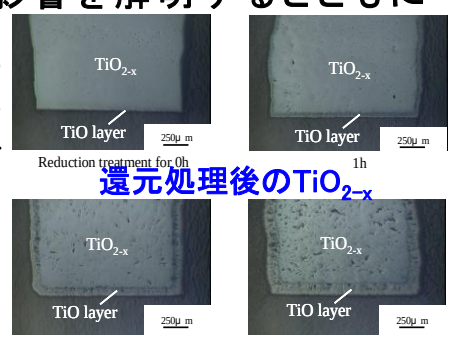
TiO_2は、資源に問題のない、高い融点(1870℃)で化学的に安定な物質として色素太陽電池や光触媒を含め幅広い分野で注目されているものである。また、不定比TiO_{2-x}は酸化物半導体として多くの研究・解析が行われてきた。近年、これらを背景に熱電材料として取り上げた有数の研究グループの一つとして放電プラズマ焼結や木炭粉末を用いた還元処理を含めTiO_{2-x}の作製プロセスを確立するとともに不定比(2−x)の調整によって電気抵抗を軽減して優れた熱電特性を発現した。また金属粉末を複合したTi/TiO_{2-x}、Cu/TiO_{2-x}複合熱電材料を作製して複合効果によって実用できる熱電材料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

研究の成果

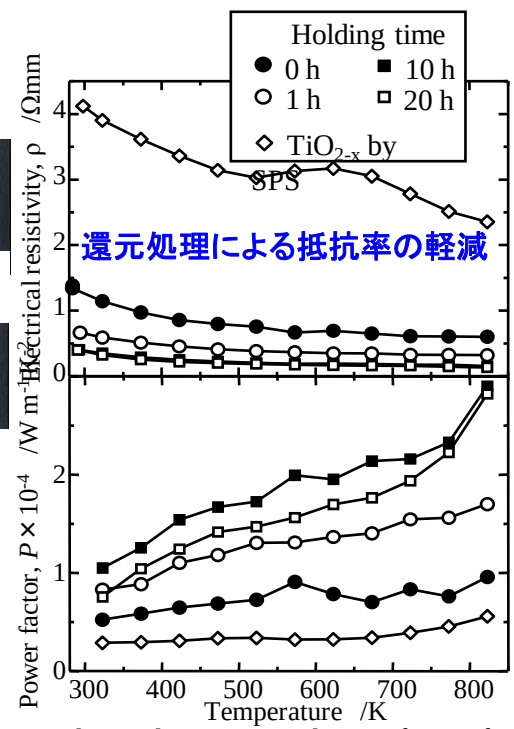
本研究グループでは以下の研究開発を行っている。

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Ti/TiO_{2-x}、Cu/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$10\times10^{-4}Wm^{-1}K^{-2}$に達した。



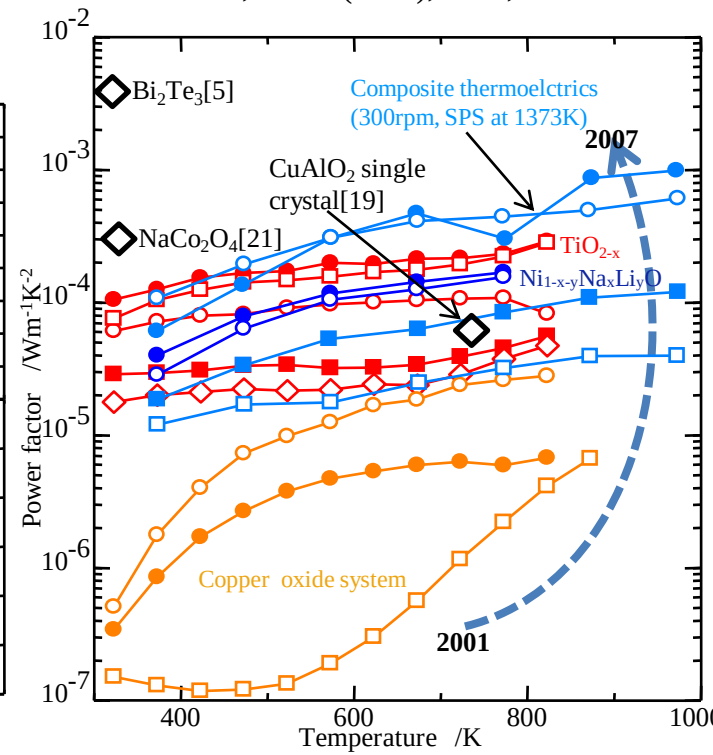
Electrical resistivity and power factor of TiO_{2-x} after the reduction treatment.

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$50\times10^{-4}Wm^{-1}K^{-2}$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.



http://apei.tu.chiba-u.jp/Luyun-HP.html
E-mail: luyun@faculty.chiba-u.jp

環境 新エネルギー
ナノ化 複合化
材料創製 実用
薄膜 多孔質
人工システム科学専攻 魯研究室

$CuAlO_2$系熱電材料と$Ni_{1-x}M_xO$系熱電材料

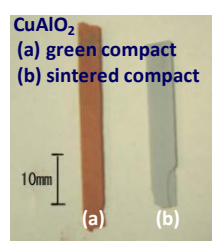
背景と目的

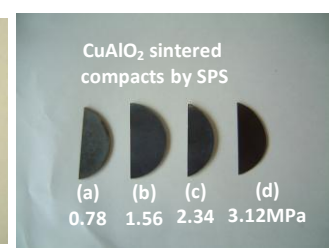
$CuAlO_2$層状酸化物はP型の透明導電性薄膜としてその作製方法や特性評価等について活発に研究開発が行われている。この材料の高い熱起電力から熱電材料としても有望である。これまでCu_2OまたはCuO粉末とAl_2O_3粉末を用いた$CuAlO_2$の生成における熱挙動、化学反応、反応生成物などを調査して基礎的なデータを報告した。Cu_2O粉末、またはCuO粉末とAl_2O_3粉末を出発原料として放電プラズマ焼結（SPS）法、また通常の高温焼結法で作製した$CuAlO_2$の熱電特性を測定して比較を行った。$CuAlO_2$粉末に銅粉末を添加してSPS法によって$CuAlO_2$-Cu複合焼結体を作製するプロセスを確立した。$CuAlO_2$-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Ag_2O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。

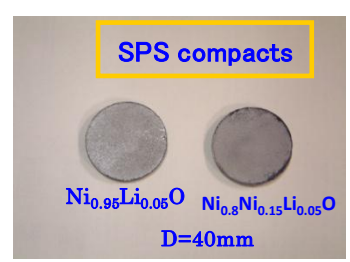
研究の成果

1．$CuAlO_2$熱電材料について
- 1）反応挙動の解明：
  CuO粉末＋Al_2O_3粉末、CuO_2粉末＋Al_2O_3粉末→$CuAlO_2$
- 2）焼結による$CuAlO_2$の作製とその熱電特性
- 3）SPSによる$CuAlO_2$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：　Li_2CO_3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





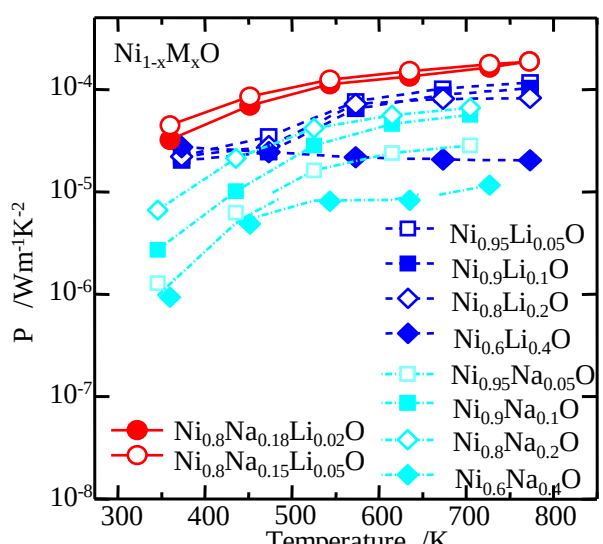


将来の展望

複合効果（金属粉末の添加量、分散、粒径、複合添加等）による$CuAlO_2$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$CuAlO_2$とN型のTiO_{2-x}を用いて高温用の熱電発電デバイスの開発が期待される。

参考文献

1．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.
2．Yun LU, Mitsuji HIROHASHI and Hiroyuki YOSHIDA, Renewable Energy 2006, Makuhari Messe, Chiba, Japan, October 9 – 13, Paper No. P-N-23, 2006.



http://apei.tu.chiba-u.jp/Luyun-HP.html
E-mail: luyun@faculty.chiba-u.jp