

## 学 位 論 文 題 名

Combustion Synthesis and Spark Plasma  
Sintering of Oxides for High-Temperature  
Thermoelectric Generators

(高温熱電発電用酸化物の燃焼合成と放電プラズマ焼結)

## 学位論文内容の要旨

近年深刻さが増すエネルギー・環境問題を解決する方法として、熱から直接発電が可能な熱電発電 (Thermoelectric Generator, TEG) に注目が集まっている。特に高温工業廃熱の有効回収法として、高寿命、メンテナンスフリー、高信頼性などの観点から省エネルギー機器として魅力的である。最近発見された酸化物熱電材料 (Thermoelectrics; TE) は耐熱、耐酸化特性および低毒性の観点から高温用 TE として有望な候補であろう。しかしながら、酸化物 TE を製造する通常の固相反応法 (Solid-State Reaction, SSR) は繰り返し加熱を必要とし、時間およびエネルギー多消費法である。また高温用 TEG は単体では発電効率が小さいことが問題となっている。そこで本研究では、酸化物 TE の製造法に着目し、その製造時間およびエネルギー削減を主目的とし、固相自己伝播型燃焼合成法 (Solid Phase Self-Propagating High Temperature Synthesis; SHS) や液相燃焼合成法 (Solution Combustion Synthesis; SCS) と放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering, SPS) の組合せを提案し検討した。加えて上記方法で合成した酸化物 TE を主な対象として工業廃熱回収用 TEG 実用化のために、多段カスケード酸化物 TEG 構造を提案し、その発電効率の最適化を熱力学的に検討した。

本論文は以下の 7 章から構成される。

第 1 章では本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では今までに報告されている最先端の高温用酸化物 TE ( $\text{TiO}_{1.1}$ ,  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , Al ドープ型  $\text{ZnO}$ , La ドープ型  $\text{SrTiO}_3$ ) と低温用  $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$  と  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  を用いる多段カスケード TEG を設計した。そこでは各温度域における無次元性能指数 ZT 最高値のデータを採用した。報告されている各々の物性値を用いて最大発電効率を計算した。その結果、設計された TEG は 1223K で 13.4% の最大発電効率を有し、理論的にカスケード型酸化物 TEG の実用可能性を明示した。

第 3 章では SHS 法を典型的なペロブスカイト型酸化物であるレアアースドープの  $\text{SrTiO}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{TiO}_3, \text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, 0 < x \leq 0.1; \text{SRTO})$  合成に適用した。その結果いずれの合成にも成功し、中でも La ドープの  $\text{SrTiO}_3(\text{SLTO})$  が実験温度範囲 (298-870K) において最大の無次元性能指数 ZT を有することを明らかにした。添加量の効果について精査した結果、 $x=0.08$  の時 800K で  $\text{ZT}=0.22$  に達し、これまで報告されている多結晶体として最大値を得ることに成功した。加えて、適用した SHS-SPS 法と既存の単結晶製造法 (Floating Zone 法) および多結晶製造

法 (SSR 法) を製造時間、エネルギー投入量および CO<sub>2</sub> 排出量の 3 つの観点から定量的に評価した結果、製造時間 3.3%、投入エネルギー 35.1% および CO<sub>2</sub> 排出量 55.6% に削減し、環境エネルギーの両面において優れていることが明らかとなった。従って、SHS と SPS の組合せは高温用ペロブスカイト型酸化物 TE 合成に有効な方法であると結論した。

第 4 章では TE の熱伝導率低下を主目的に、Al ドープ型 ZnO( $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ ,  $x=0.005, 0.01, 0.02$ ; ZnAlO) を SHS と SCS で合成し SPS で焼結した。ZnAlO は高い Power Factor を有する一方、室温下で熱伝導率が  $22\text{--}27\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と高いために結果として ZT 値が小さいことが知られている。そのため本章では SHS 或いは SCS による合成後、高エネルギーボールミル (Planetary Ball Milling; PBM) 利用と組み合わせることによりその結晶子径を小さくし、熱伝導率の低減を試みた。その結果、SHS および SCS いずれの方法でも ZnAlO の合成は可能であり、特に PBM 使用の SCS 製品の ZT 値は未使用の ZT 値に比べ大きな値を示した。この時全ての製品の熱伝導率は室温下  $8.3\text{--}19.7\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  で、予測通り報告値よりかなり小さな値とすることに成功した。この事実は燃焼合成法は TEG 用 ZnAlO の熱伝導率低下に有効であることを示唆した。現時点でこの方法で得られている ZT の最高値 0.05(863K) はそれほど高い値ではないため、今後、現有装置の制約上困難な高温域での測定や焼結条件最適化により ZT 値のさらなる改善が期待できる。

第 5 章では、尿素とクエン酸を燃料とする SCS と SPS により典型的な層状 Co 酸化物  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , および Bi ドープ型  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の製造を試みた。得られた  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  は高い異方性を示し、 $x=1.6$  の時最大 ZT 値が得られた。得られた  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  および Bi ドープ型  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の TE 特性は異なる方向から測定された。その結果、測定方向により TE 物性値の値が異なることから製品の層状構造の影響は無視できないものの、ZT の最大値 0.11 は 850K において SCS 製の Bi ドープ型  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  により得られた。従って、提案する SCS-SPS は高い異方性を有し ZT 値に大きく影響を及ぼす層状 Co 酸化物の合成に有効であると結論づけた。

第 6 章では、上記 3~5 章において実施した実験データを用いて、2 章で設計した多段カスケード TEG の発電効率を検討した。結果として、2 段目として  $\text{TiO}_{1.1}$ -SLTO から構成される 2 段カスケード型 TEG は 852K で発電効率 8.8%、Bi ドープ型  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -SLTO(2 段目) と  $\text{TiO}_{1.1}$ -ZnAlO(3 段目) から構成される 3 段カスケード型 TEG は 1223K で発電効率 12.2% の最大値を示した。加えて、鉄鋼廃熱回収のための TEG システムをプロセスシステム図で表現し、システムのエクセルギー損失を熱力学コンパスで解析した。その結果、提案する方法で合成した TE から構成される多段カスケード型 TEG はエネルギーおよびエクセルギー回収に適していることが明らかとなった。

第 7 章では、本論文の研究成果を総括した。

以上、本研究は SHS および SCS の燃焼合成と SPS を結び付け、はじめて酸化物 TE の製造を試みており、結果としてそれら合成法と燃焼法の組み合わせは TE 製造に極めて有効であり、従来法に比べ時間、エネルギー節約、および CO<sub>2</sub> 排出削減に優れた方法であることを明らかにした。加えて、得られた TE を多段カスケード型構造にすることにより高い発電特性を得ることができることを理論解析的、実験的に明らかにした。以上の内容は材料工学的に酸化物 TE の製造において新たな知見を提供し、熱電発電技術の実用化に貢献することが期待できる。

# 学位論文審査の要旨

|     |     |         |
|-----|-----|---------|
| 主 査 | 教 授 | 秋 山 友 宏 |
| 副 査 | 教 授 | 丹 田 聡   |
| 副 査 | 教 授 | 松 浦 清 隆 |
| 副 査 | 准教授 | 三 浦 誠 司 |

学 位 論 文 題 名

## Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering of Oxides for High-Temperature Thermoelectric Generators

(高温熱電発電用酸化物の燃焼合成と放電プラズマ焼結)

近年深刻さが増すエネルギー・環境問題を解決する方法として、熱から直接発電が可能な熱電発電 (Thermoelectric Generator, TEG) に注目が集まっている。特に高温工業廃熱の有効回収法として、高寿命、メンテナンスフリー、充電不要などの観点から省エネルギー機器として魅力的である。最近発見された酸化物熱電材料 (Thermoelectrics; TE) は耐熱、耐酸化特性および低毒性の観点から高温用 TE として有望な候補であろう。しかしながら、酸化物 TE を製造する通常の固相反応法 (Solid-State Reaction, SSR) は繰り返し加熱を必要とし、時間およびエネルギー多消費法である。また高温用 TEG は単体では発電効率が小さいことが問題となっている。そこで本研究では、酸化物 TE の製造法に着目し、その製造時間およびエネルギー削減を主目的とし、固相自己伝播型燃焼合成法 (Solid-Phase Self-Propagating High-Temperature Synthesis; SHS) や液相燃焼合成法 (Solution Combustion Synthesis; SCS) と放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering, SPS) の組合せを提案し検討した。加えて上記方法で合成した TE を主な対象として工業廃熱回収用 TEG 実用化のために、多段カスケード酸化物 TEG 構造を提案し、その発電効率の最適化を熱力学的に検討した。

本論文は以下の 7 章から構成される。

第 1 章では本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章では今までに報告されている最先端の高温用酸化物 TE ( $\text{TiO}_{1.1}$ ,  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ , Al ドープ型  $\text{ZnO}$ , La ドープ型  $\text{SrTiO}_3$ ) と低温用  $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$  と  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  を用いる多段カスケード TEG を設計した。そこでは各温度域における ZT 最高値のデータを採用した。報告されている各々の物性値を用いて最大発電効率を計算した。その結果、設計された TEG は 1223K で 13.4% の最大発電効率を有し、理論的にカスケード型酸化物 TEG の実用可能性を明示した。

第 3 章では SHS 法を典型的なペロブスカイト型レアアースドープの  $\text{SrTiO}_3(\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{TiO}_3, \text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, 0 < x \leq 0.1; \text{SRTO})$  合成に適用した。その結果いずれの合成にも成功し、中でも La ドープの  $\text{SrTiO}_3(\text{SLTO})$  が実験温度範囲 (298~870K) において最大の無次元性能指数 ZT を有

することを明らかにした。添加量の効果について精査した結果、 $x=0.08$  の時 800K で  $ZT=0.22$  に達し、これまで報告されている多結晶体として最大値を得ることに成功した。加えて、適用した SHS-SPS 法と既存の単結晶製造法 (Floating Zone 法) および多結晶製造法 (SSR 法) を製造時間、エネルギー投入量および  $CO_2$  排出量の 3 つの観点から定量的に評価した結果、製造時間 3.3%、投入エネルギー 35.1% および  $CO_2$  排出量 55.6% に削減し、環境エネルギーの両面において優れていることが明らかとなった。従って、SHS と SPS の組合せは高温用ペロブスカイト型酸化物 TE 合成に有効な方法であると結論した。

第 4 章では TE の熱伝導率低下を主目的に、Al ドープ型  $ZnO(Zn_{1-x}Al_xO, x=0.005, 0.01, 0.02; ZnAlO)$  を SHS と SCS で合成し SPS で焼結した。Al ドープ型  $ZnO$  は高い Power Factor を有する一方、室温下で熱伝導率  $22-27Wm^{-1}K^{-1}$  と高いために結果として  $ZT$  値が小さいことが知られている。そのため本章では SHS 或いは SCS による合成後、高エネルギーボールミル (Planetary Ball Milling; PBM) 利用と組み合わせることにより、その粒子径を小さくし熱伝導率低下を試みた。その結果、SHS および SCS いずれの方法でも  $ZnAlO$  の合成は可能であり、特に PBM 使用の SCS 製品の  $ZT$  値は未使用の  $ZT$  値に比べ大きな値を示した。この時全ての製品の熱伝導率は室温下  $8.3-19.7Wm^{-1}K^{-1}$  で、予測通り報告値よりかなり小さな値とすることに成功した。この事実は燃焼合成法は TEG 用  $ZnAlO$  の熱伝導率低下に有効であることを示唆した。現時点でこの方法で得られている  $ZT$  の最高値 0.05(863K) はそれほど高い値ではないため、今後、現有装置の制約上困難な高温域での測定や焼結条件最適化により  $ZT$  値のさらなる改善が期待できる。

第 5 章では、尿素とクエン酸を燃料とする SCS と SPS により典型的な層状 Co 酸化物  $Na_xCo_2O_4, Ca_3Co_4O_9$ , および Bi ドープ型  $Ca_3Co_4O_9$  の製造を試みた。得られた  $Na_xCo_2O_4$  は高い異方性を示し、 $x=1.6$  の時最大  $ZT$  値が得られた。得られた  $Ca_3Co_4O_9$  および Bi ドープ型  $Ca_3Co_4O_9$  の TE 特性は異なる方向から測定された。その結果、測定方向により TE 物性値の値が異なることから製品の層状構造の影響は無視できないものの、 $ZT$  の最大値 0.11 は 850K において SCS 製の Bi ドープ型  $Ca_3Co_4O_9$  により得られた。従って、提案する SCS-SPS は高い異方性を有し  $ZT$  値に大きく影響を及ぼす層状 Co 酸化物の合成に有効であると結論づけた。

第 6 章では、上記 3~5 章において示した実験データを用いて、2 章で設計した多段カスケード TEG の発電効率を検討した。結果として、2 段目として  $TiO_{1.1}$ -SLTO から構成される 2 段カスケード型 TEG は 852K で発電効率 8.8%、Bi ドープ型  $Ca_3Co_4O_9$ -SLTO(2 段目) と  $TiO_{1.1}$ - $ZnAlO$ (3 段目) から構成される 3 段カスケード型 TEG は 1223K で発電効率 12.2% の最大値を示した。加えて、鉄鋼廃熱回収のための TEG システムをプロセスシステム図で表現し、システムのエクセルギー損失を熱力学コンパスで解析した。その結果、提案する方法で合成した TE から構成される多段カスケード型 TEG はエネルギーおよびエクセルギー回収に適していることが明らかとなった。

第 7 章では、本論文の研究成果を総括した。

以上、本研究は SHS および SCS の燃焼合成と SPS を結び付け、はじめて酸化物 TE の製造を試みており、結果として TE 製造には極めて有効であり、従来法に比べ時間、エネルギー節約、および  $CO_2$  排出削減に優れた方法であることを明らかにした。加えて、得られた TE を多段カスケード型構造にすることにより高い発電特性を得ることができる。これらの結果は材料工学的に酸化物 TE の製造において新たな知見を提供し熱電発電技術の実用化に貢献することが期待でき、材料工学およびエネルギー工学に対して貢献するところ大である。よって著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。