

Thermoelectric Properties and Morphologies of Sodium Tungsten Bronze Prepared via Reduction Reaction

マニーヨム, サシカン

<https://hdl.handle.net/2324/7393671>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	MANEYOM Sasikan			
論 文 名	Thermoelectric Properties and Morphologies of Sodium Tungsten Bronze Prepared via Reduction Reaction (還元反応を経由して合成したナトリウムタングステンブロンズの形態と熱電特性)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教 授	大瀧 倫卓
	副 査	九州大学	准教授	末國 晃一郎
	副 査	九州大学	准教授	渡邊 賢

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

現代社会に供給される全エネルギーの約 60%は、有効利用されないまま廃熱として環境に捨てられている。この膨大な未利用廃熱エネルギーを電力に再生する技術の一つに、固体材料を用いた熱電変換がある。固体中の温度差から熱起電力が発生するゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電発電は、その出力が温度差の二乗に比例する。このため、一般に高温まで安定に使用でき、構成元素が潤沢で、低毒性・低環境負荷である金属酸化物材料は、熱電発電におけるキーマテリアルの一つである。

本論文は、高温で優れた熱電性能を示す新規な酸化物熱電変換材料の開発を目的として、高導電性金属酸化物として知られ、Na 量に応じて広い範囲で導電率が変化するナトリウムタングステンブロンズ (Na_xWO_3 , STB) に着目し、STB の液相還元合成に有機界面活性剤分子を用いた分子集合体鑄型法を組み合わせることにより、ナノオーダーの低次元形態を有する STB を自己組織的に合成して、熱伝導率の低減と熱電性能の向上を検討している。本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

- 1) まず、 Na_2WO_4 と WO_3 と金属 W を出発原料とした通常の固相反応法 (SSR) と、水に溶解した Na_2WO_4 を NaBH_4 で還元する液相還元法 (RR) による Na_xWO_3 合成法を比較し、後者で得られた粉末を放電プラズマ焼結 (SPS) により短時間焼結した RR-SPS 試料は、部分的に連結したナノキューブ粒子が多孔質構造を形成することを見出している。このような形態は、電気的および熱的特性に影響を与え、完全に緻密な試料と比較して、熱伝導率を約 70%低下させ、かつ高い導電率を維持することを明らかにしている。RR-SPS 法は、SSR 法に比べて時間とエネルギーの消費が少なく、バルク STB の作製に最も適している方法であると結論している。結果的に、本研究における 800 °C での最高の無次元性能指数 ZT は、RR-SPS 試料によって得られた 0.019 であった。
- 2) 次に、疎水基として C_n ($n = 10, 12, 16$) の直鎖脂肪族炭化水素鎖を、親水基として 4 級トリメチルアンモニウム基を持つ臭化アルキルトリメチルアンモニウム C_nTAB ($n = 10, 12, 16$) を用いた分子集合体鑄型の共存下で RR 法により STB を合成し、生成物が炭素鎖長に応じた層間距離 2.0~3.3 nm の長周期層状構造を有することを粉末 X 線回折と走査透過型電子顕微鏡観察から明らかにするとともに、紫外可視拡

散反射スペクトルから、これらの試料の光学バンドギャップはすべてバルクの STB より大きく、さらに層間距離の増大に伴って増加することを見出している。

- 3) 赤外吸収分光法や X 線光電子分光法の結果から、有機分子鑄型層として二分子膜ミセルを形成している界面活性剤 CnTAB の親水基が無機層の酸化タングステン骨格と相互作用していること、二分子膜中で界面活性剤分子の炭化水素鎖が相互貫入していることを分光学的に明らかにしている。
- 4) 800 °C 焼結試料では有機分子鑄型層が除去されるため長周期構造は失われるのに対し、350 °C の熱処理では焼結密度が低く、導電率はまだ不十分であるものの、ナノ層状形態が残存しており、これによってゼーベック係数の絶対値が増大していることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、低次元ナノ形態を有する酸化物熱電変換材料とその合成方法として、有機分子集合体鑄型法と液相還元法を組み合わせたナトリウムタングステンブロンズ系高導電性酸化物の新規合成法を開発し、低次元ナノ構造形態と熱電特性について検討しており、酸化物熱電変換材料の高性能化に向けた有用な材料設計指針を示したもので、材料化学と熱電工学の発展に寄与するところが多い。よって、本論文は博士（工学）の学位に値するものと認める。