

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者

河本 邦仁 (名古屋大学大学院工学研究科 教授)

主たる共同研究者

寺崎 一郎 (早稲田大学理工学部 教授)

梶谷 剛 (東北大学大学院工学研究科 教授)

大瀧 倫卓 (九州大学総合理工学研究院 准教授)

舟橋 良次 ((独)産業技術総合研究所 主任研究員)

3. 研究内容及び成果

固体素子の熱電現象を利用する熱電変換は、膨大な未利用熱エネルギーを利用しやすい電気エネルギーへと直接変換でき、騒音・振動・排出物を一切伴わないゼロエミッション発電技術として、大きな期待が寄せられている。しかし、熱電変換技術の実用化、産業応用が低い水準にとどまっているのは、既存材料の性能が不十分でエネルギー変換効率が低いためである。本研究は、我が国の研究者が発見・開発してきた酸化物熱電変換材料を更に発展させ、ナノ構造を精緻に制御することによって、日本発の新しい高効率熱電変換材料の創製を目指して行われた。

複合金属酸化物結晶は、金属-酸素配位多面体を構造単位としたナノサイズの「機能ブロック」から構成されている。その組み合わせによって、単一の構造要素としては全く矛盾するような物性を発現したり、電子強相関効果などによって巨大なエントロピー輸送が生じる可能性がある。そこで、キャリア伝導ブロックと、格子振動の調和性を切断するフォノン散乱ブロックを組み合わせることにより、従来の熱電物性論の枠から解き放たれた巨大な熱起電力と高い導電率の両立、あるいは電荷輸送と熱輸送の独立制御を可能とする酸化物熱電材料の創製を着想し、新しい「ナノブロックインテグレーション」の概念に基づいて、高度エネルギー利用社会のニーズに資する高効率層状酸化物熱電材料の研究開発に取り組み、下記の研究成果を得た。

### (1) ナノブロックの組成・構造設計及びインテグレーション

層状コバルト酸化物の熱電特性を系統的に調べ、ブロック層が薄いものほど、またブロックの構成元素が重いほど熱伝導率が低いことを実験的に証明した。また、熱起電力もブロック層によって異なり、ブロック層と $\text{CoO}_2$ 層のミスマッチが大きければ大きいほど熱起電力が大きくなり、ブロック層の種類にはよらないことを示し、ナノブロックインテグレーションの物理的基礎を明らかにした。(早大 G)

コバルト酸化物 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の伝導において、稜共有した $\text{CoO}_6$ 八面体から形作られる $\text{CoO}_2$ 層を含む $\text{Co}$ イオンの $t_{2g}$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道の結合を通じた飛び移り積分が籠目格子を形成することを見出した。(東北大 G)

$-\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ にアルカリ土類硝酸塩 $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )を反応させることにより、 $\text{Na}$ がアルカリ土類で置換された $\text{M}_{0.35}\text{CoO}_2$ を合成することに成功し、安定な材料を作製する方法を確立した。(東北大 G)

$\text{Nb}$ を約20%ドーブした $\text{SrTiO}_3$ (STOと略称)で $\text{ZT}=0.37@1000\text{K}$ を実現した。さらに、 $\text{Sr}^{2+}$ 位置に高原子量でしかもイオン半径が等しい $\text{Eu}^{2+}$ を置換固溶することによって熱伝導率のみを低下させることに成功し、 $\text{ZT} = 0.39@1000\text{K}$ まで性能向上を実現した。(名大 G)

層状構造を持つRP-STOの熱伝導率がペロブスカイト型STOよりも低いことを実証するとともに、ペロブスカイト層を構成する $\text{TiO}_6$ 八面体の歪を解消して電子の有効質量を増加させるのに希土類元素のドーピングが有効なことを見出し、同キャリア濃度のペロブスカイト型STOよりも高い $\text{ZT}$ を実現した。(名大 G)

CaMnO<sub>3</sub> の Ca サイトを Bi、Mn サイトを V で部分置換した Ca<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>Mn<sub>1-y</sub>V<sub>y</sub>O<sub>3</sub> の単相合成に成功し、ZT=0.21@1050K を実現した。さらに、CaMnO<sub>3</sub> と比較して、繰り返し熱履歴による強度が格段に上昇することを見出した。(東北大 G)

SrCoO<sub>3</sub> 系ペロブスカイト型酸化物において、高温からのクエンチにより構造を凍結して室温で熱拡散率を測定することにより、酸素空孔の秩序-無秩序転移に伴うフォノン散乱の顕著な増強を、熱拡散率のクエンチ温度依存性として初めて明確に捉えることに成功した。これに基づいて酸化物ナノブロックインテグレーションにおけるフォノン散乱ブロックの新しい設計指針を提案した。(九大 G)

#### (2) ナノ構造制御による高効率材料化

電子輸送を妨げずに熱輸送を抑制するためにナノボイドの分散法を考案し、Al ドープ ZnO にこれを適用して ZT = 0.65@1000 を達成した。n 型酸化物として 1000 の高温では世界最高値である(1000K では STO の方が勝る)。(九大 G)

Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>(CCO と略称)板状結晶が高度に配向したセラミックスの作製法を考案し、多結晶体ではこれまで達成できなかった ZT=0.4@750 を達成した。(東北大 G)

分子鑄型を用いた量子井戸構造酸化物の自己組織的合成法を開発し、量子熱電変換素子への応用に端緒をつけた。(九大 G)

#### (3) 熱電酸化物薄膜デバイスの開発

STO 単位格子層および STO:Nb 単位格子層をナノブロックとして、パルスレーザー堆積法により人工超格子を作製し、STO:Nb1 単位格子層だけに伝導電子を閉じ込めることにより、バルクの 5 倍の巨大ゼーベック係数が発現することを見出した(性能指数は 25 倍)。厚さ約 0.4 mm の極薄領域の最大 ZT は 2.4@300K と見積もられた。(名大 G)

高品質 Na<sub>0.8</sub>CoO<sub>2</sub> エピタキシャル薄膜の作製に初めて成功し、この Na を Sr でイオン交換して高耐湿性の膜への変換を可能にした。また、CCO エピタキシャル膜への変換も可能にし、バルク単結晶に匹敵する熱電特性の発現に成功した。(名大 G)

ポリイミド基板に CCO 系薄膜を形成することに成功し、フレキシブル熱電デバイスへの道を拓いた。(産総研 G)

#### (4) 熱電発電モジュールの作製と評価

p-CCO/n-LNO、p-CCO/n-CMO 系において、バルク焼結体の配向度制御や最適ドーピング等により性能向上を図るとともに、電極等の最適化を行って熱電発電モジュールの作製に初めて成功した。発電特性の評価を行って、酸化物モジュールが相当な発電能力を有し、民生分野への応用の可能性の高いことを示した。(産総研 G)

熱電材料の探索や最適組成の決定にコンビナトリアル手法が有効なことを提案し、自動化装置を作製した。(産総研 G)

### 4. 事後評価結果

#### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究の成果は原著論文 145 件(英文 136、和文 9)、招待講演 92 件(国際会議 42、国内会議 50)、口頭発表(ポスター含む)350 件を通じて公開され、酸化物熱電変換材料の創製と応用展開に大きく貢献した。特許は国内 10 件、海外 7 件が出願された。ナノブロックインテグレーションという新たな概念に基づく酸化物熱電材料開発を目標に推進された本研究は、世界の熱電材料開発をリードして多くの成果を挙げ新しい局面を切り開いたといえる。

具体的には、ナノブロックインテグレーションによる Ti 酸化物及び Co 酸化物の薄膜熱電変換材料を開発した成果は大きく評価できる。特に、SrTiO<sub>3</sub> 系人工超格子において、2 次元に閉じ込められた電子ガスが巨大熱起

電力を発現することを発見・実証し、室温における無次元性能指数  $ZT = 2.4$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  超格子と並ぶ世界タイ記録)を実現することに成功した点は特筆に値する。また、応用に関する研究も並行して進め、成果を挙げている。

酸化物熱電モジュールの作製と評価並びに酸化物薄膜熱電デバイスの開発に着目して前向きに取り組み、実用化を目指して将来展望を示したことは、戦略目標に叶ったものと評価できる。酸化物エレクトロニクスの分野を広げる意味でも科学的価値が高い。

層状コバルト酸化物の熱電特性を系統的に調査して、 $\text{CoO}_2$  ナノブロック導電層に挟まれるミスフィット層の組成・構造と熱伝導率の相関関係や層間ミスマッチと熱起電力の相関関係を見出し、ナノブロックインテグレーションの物理的基礎を明らかにしたことは、層状構造酸化物を熱電変換に応用する上で性能向上のための重要な指針を与えており、高く評価できる。

$\text{SrTiO}_3$ 系において、熱電性能向上法としてイオン半径は同じで原子量が大い元素を部分置換する方法を提案・実証したことは、他の材料の性能向上にも適用できる点で価値ある成果である。また、 $\text{SrTiO}_3$ 系層状ペロブスカイトを合成して、これをナノブロックが積層した自然超格子と見なし、熱伝導率の低減を図るとともに、層状構造形成に伴う構造歪による性能劣化を適切なドーピングによって構造修復することにより解消し、高い性能を実現した。この成果は結晶化学的な面からも高く評価できる。

$\text{ZnO}$  マトリックスへのナノボイド分散や層状コバルト酸化物の結晶軸配向化によりナノ・マイクロ構造を制御して、高性能・高効率化を実現した成果は材料工学的に高く評価できる。バルクデバイス・モジュール化に向けた重要な成果である。

以上、本研究はナノブロックインテグレーションという新しい設計概念を提案し、導電率とゼーベック係数がトレードオフの関係にある電子輸送系とフォノン輸送系を複合結晶の別々の部位(ナノブロック)でそれぞれ独立に制御することによって高効率熱電材料を創製することを目指して行われ、これまでにない新たな知見を数多く見出して将来の材料・デバイス開発の方向性を示した。

#### 4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

高温大気中では使用できない従来の非酸化物系熱電変換材料に替わる新しい酸化物熱電変換材料の開発が期待されている状況の下で、これまで日本を中心に細々と進めていた研究開発を本研究で集中的に推進し、多くの見べき成果を挙げた点は高く評価できる。太陽電池の光電変換材料の発展と同様に、熱電変換材料の開発は多種の熱源から電気を得ることができ、地球環境・省エネルギーに多くの貢献をする分野として本研究成果は大きな展開の端緒となると思われる。今後、有害・有毒元素を含まない材料・デバイスの開発がさらに強く要求される状況を鑑みると、熱電変換材料分野でも有害元素が主成分の従来材料( $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ 等のテルル化物、セレン化物等)に替わる高効率材料の開発が不可避であり、その意味で本研究で開発した金属酸化物材料は将来の代替材料として実用化が大いに期待されるものである。

#### 4 - 3 . その他の特記事項(受賞歴など)

研究費は基本装置の充実、ポスドク研究員等の雇用に重点的に投資し、年2回のチームミーティング、毎年の国際会議オーガナイズ・合同参加、論文共同執筆などを通してグループ間の情報交換・相互啓発を密に行うことによって、先駆的な研究成果を数多くあげた。本研究成果は、文部科学省、経済産業省の研究支援制度で発展的に受け継がれ、日本が発信する熱電変換材料・デバイスの開発と環境・エネルギー分野への貢献に向けた研究の一層の強化に繋がることが期待される。

受賞については、河本邦仁の米国セラミックス学会フェロー「Notable contributions to the ceramic arts and sciences」(2005年4月12日)、粉生熱技術振興賞「材料科学の進歩発展に尽力し、特に熱電変換材料の開発と実用化に関する成果と、熱技術推進へ貢献した」(2006年11月15日)が挙げられる。