

研究課題別評価

1. 研究課題名 廃熱から電気を作る環境にやさしいセラミックス

2. 研究者氏名 寺崎一郎 (早稲田大学理工学部教授)

ポスドク研究員 藤井武則 (研究期間 平成 13 年 4 月 ~ 平成 15 年 6 月)

ポスドク研究員 岡田悟志 (研究期間 平成 15 年 5 月 ~ 平成 15 年 9 月)

3. 研究のねらい :

本研究の目的は、豊富で無害な元素のみからなる酸化物セラミックスを用いて、熱を電力に変換する素子である熱電変換素子を試作することである。酸化物セラミックスは熱電変換素子には適さないということが、熱電変換研究者のこれまでの常識であった。しかし、本報告者は層状コバルト酸化物が従来の熱電変換材料に匹敵する性能を持つことを発見した。本研究は、この発見をさらに発展させるべく、(1)層状コバルト酸化物の熱電特性の発現機構の解明、(2)熱電酸化物を評価するための測定装置の試作、(3)酸化物だけを用いた熱電素子の試作、の3点を追究したものである。

熱から電気を作ると聞いて、まず思いつくのが火力発電や原子力発電であろう。これは、石油の燃焼や核変換から得られる熱で水蒸気を作り、その圧力でタービンを回して交流を発生させるものである。この場合、熱を動力(力学的仕事)に変換し、さらに動力を電力に変換している。同様に、自動車のエンジンも、気体の圧縮・膨張を利用して熱を動力に変換している。これらの場合、ガスの温度が高いほど動力への変換効率が良く、逆に低温ガスの熱量は有効に動力に変換できない。この排熱を回収する方法はないであろうか。

実は、金属や半導体は、熱を直接電気に変換するしくみを持っている。金属や半導体の両端に温度差を与えると、温度差 ΔT に比例した電圧 $V=S\Delta T$ が発生する。この現象をゼーベック効果といい、比例係数 S を熱起電力(ゼーベック係数)という。熱起電力が大きくかつ抵抗率が小さければ、熱(温度差)から実用的な電力を作りだすことができる。図 1 に模式的に示すように、温度差がある環境で固体は一種の電池のようにふるまう。この場合、熱起電力は電池の起電力、抵抗率は電池の内部抵抗に相当する。このような物質を熱電変換材料といい、熱電変換材料を用いて熱を電気に変換することを熱電発電という。

4. 研究結果 :

4-1 層状コバルト酸化物の物理

我々は層状コバルト酸化物のさまざまな物性測定によって以下の知見を得た。電子輸送理論(非平衡熱力学)によれば、温度差のない状態で熱流密度 q と電流密度 j の間には $q/T=Sj$ の関係が成り立つ。左辺はエントロピー流密度であるから、熱起電力 S は電荷一個あたりが運ぶエントロピーと見なせる。すなわち層状コバルト酸化物は、電子一個が運ぶエントロピー(熱)が大きい物質である。

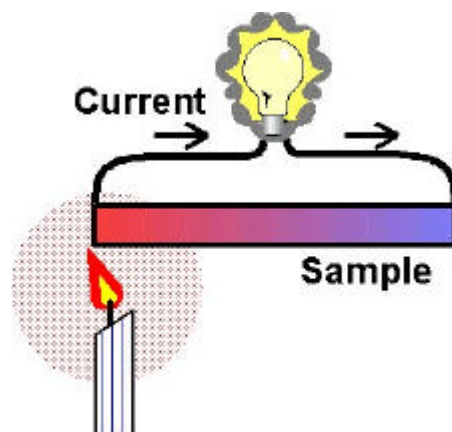


図 1 熱電変換の模式図

NaCo₂O₄において、Na は +1 価、酸素は -2 価のイオンなので、全体が電気的中性になるように決めると Co の形式価数は +3.5 価、すなわち Co³⁺と Co⁴⁺が結晶中に 1:1で分布している。図 3に Co³⁺と Co⁴⁺の電子配置を示す。Co³⁺上の 6 個の d電子は 3 重縮退した t_{2g} 軌道を完全に埋め尽くし、取り得る状態の数は 1通りとなる。したがって Co³⁺あたりのエントロピーは $k_B \log 1 = 0$ となる。一方 Co⁴⁺は Co³⁺から一つ電子を抜き去った状態である。この場合、抜き取る電子はアップ、ダウンというスピンの自由度、t_{2g} 軌道の自由度の合計 6通りの自由度があるので、エントロピーは Co⁴⁺あたり $k_B \log 6$ となる。図に示すように、Co³⁺と Co⁴⁺が入れ替わることで電気伝導が起きると考えると、電荷は 3価と4価の電荷の差 e だけ動くのに対して、エントロピーは $k_B \log 6$ だけ動く。したがって都合 $k_B \log 6 / e$ だけの熱起電力が発生する[4]。この値は約 150 $\mu\text{V/K}$ となって実験データと比較的よく合う。

4-2 層状コバルト酸化物の異方的熱電パラメタの完全決定

熱電変換材料の特性は、抵抗率、熱起電力、熱伝導率によって特徴付けられる。層状コバルト酸化物は非常に強い 2 次元的異方性を持っているので、これらのパラメタも異方性を含めて精密に調べておく必要がある。しかしながら、NaCo₂O₄ の単結晶は薄く小さいため面間の異方性を測定するのは困難であった。そこで我々は、フローティング・ゾーン法で大型単結晶が成長する NaCo₂O₄ の親戚物質[Bi₂Sr₂O₄]_yCoO₂ の結晶成長を試み、その大型単結晶作成に成功した。この大型単結晶を用いて、a, b, c 軸方向のすべての輸送パラメタを決定することに成功した。熱起電力、熱伝導率の異方性に比べて、抵抗率の異方性が大きい。圧倒的に面間方向の抵抗率が高いため、熱電特性は面内方向が桁違いに良い。したがっていかに良い配向を保ったセラミック試料を作るかが、実用化の鍵になると思われる。

4-3 新しい N 型酸化物の発見

素子化への課題は多いものの、NaCo₂O₄ およびその周辺物質の 1000 K での熱電特性は、十分実用化レベルにあると思われる。酸化物熱電変換素子の実現のためには、NaCo₂O₄ に匹敵する N 型材料の開発が急務であるが、理想の新物質はまだ発見されていない。そこで、我々はさまざまな物理的洞察を駆使して、多くの N 型酸化物の設計を行った。その結果、このさきがけ研究によって 3 種類の新物質を見出した。

最初の新物質はブラウンミラライト型酸化物 Ca₂(Co,Al)₂O₅である。この系の Co の形式価数は 3 価で、低スピン配置をとるとき t_{2g} バンドを完全に占有したバンド絶縁体となる。我々は Ca サイトを一部 La で置換した焼結体試料、および Bi₂O₃ フラックスを用いた単結晶を作製した。本報告者が知る限り、N

型の Co 酸化物は本系が初めてであり、ブラウンミラライトとしても伝導性の良い系に属する。しかし残念ながら、熱電変換材料としてはこの系の抵抗率は高すぎるため実用化は難しい。焼結体試

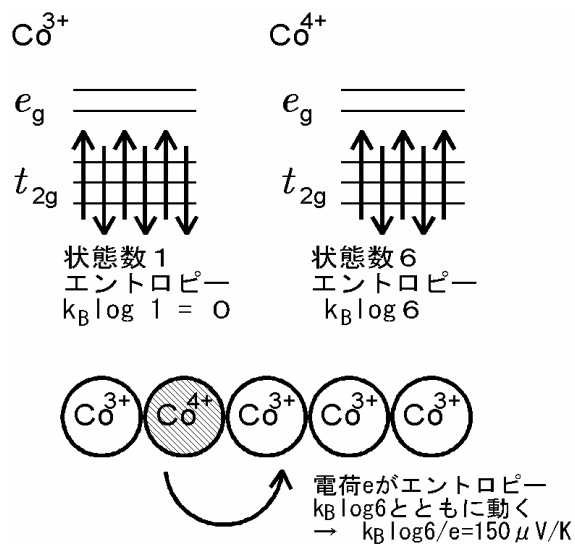


図 2 層状 Co 酸化物の熱電機構

料の測定結果も、やや抵抗率の絶対値が高いこと以外は単結晶と同様であった。Ca サイトは La で置換でき、抵抗率と熱起電力が系統的に減少し、確かに電子がドーピングされていることがわかる。

2 番目の系は $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ である。この系は、A サイトに Mn が 3/4 入り Ca と規則的にならんだ立方ペロブスカイト酸化物である。3 価の Mn を 2 価の Cu で置換することでホールをドーピングできる。この系はホールドーピング系でありながら負の熱起電力を示す系であることを発見した。そのメカニズムを簡単に説明しよう。 Mn^{3+} は $(3d)^4$ の電子配置を持ち、スピン 2 で電荷ゼロの粒子として振舞い、 Mn^{4+} は $(3d)^3$ の電子配置を持ち、スピン 3/2 で電荷 e の粒子として振舞う。 Mn^{3+} には e_g 軌道の二重縮退を合わせて縮退度は 10 となる。一方、 Mn^{4+} には軌道の自由度はないので縮退度は 4 となる。したがって、この 2 つのイオンが入れ替わりながら運動すると、高温極限で差し引き $k_B \log(10/4)$ のエントロピー流が電荷の流れに逆流する。したがって、 Mn^{4+} の運ぶ電流の逆向きに熱流が生じるため、正の電荷であるホールが伝導している系でありながら、この系は負の熱起電力を示す。

3 番目の新物質は、 CaPd_3O_4 である。この系の Pd は 2 価で電子配置 $(4d)^8$ をとり d_{z^2} を埋めた非磁性イオンとなっている。この系はバンド計算によればゼロギャップの半導体 (半金属) である。実際 Ca を 1 価の Li に置換しても、3 価数の Bi に置換しても伝導体を作ることができる。Li をドーピングした場合にできる P 型材料は、 NaCo_2O_4 の焼結体試料に匹敵する熱電特性を示す。Bi をドーピングした試料は室温では $-30 \mu\text{V/K}$ 程度であるが、500K 付近では $-60 \mu\text{V/K}$ を超える熱起電力を示す。

4 - 4 走査型 ZT メータの試作

熱電特性の評価には、同一試料で抵抗率、熱起電力、熱伝導率を同時に測定する測定する必要があるが、電極付けの問題などがあり非常に時間と手間がかかる。本研究のように新物質の開発を行う際には、簡便な評価装置が必要となる。また、最近のコンビナトリアル合成法を用いると、一度にたくさんの試料を合成できる。しかしその熱電特性を一気に評価することは簡単でない。

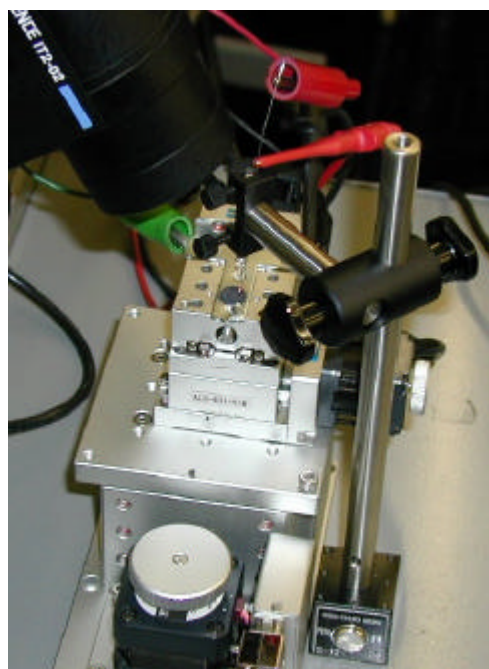
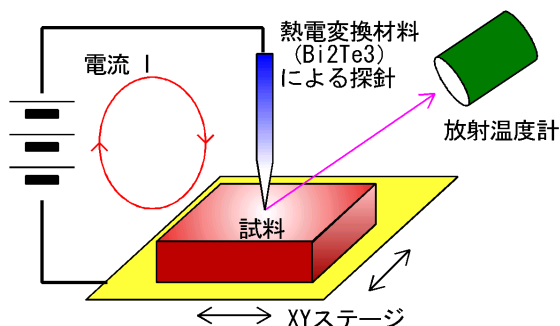


図 3 試作した走査型 ZT メータ

そこで本研究では、簡便に熱電特性を測定できる評価装置の開発も試みた。

測定装置「走査型 ZT メータ」の原理を図 3 に示す。試料に探針をたて、そこに電流を流すことによって生じるペルチェ吸熱・発熱を赤外温度計で測定する。これは、ハーマン法と呼ばれる熱伝導率の計測法を応用したものである。走査 ZT メータを作成する途上で単結晶のハーマン法による熱伝導率の測定を行い、その異方性の測定に成功した。最大吸熱温度は無次元性能指数 ZT と $T_{\max} = ZT^2/2$ の関係にあるので、探針と試料の接点の温度が最も下がる場所が最も熱電特性の高い場所ということになる。ただし、実際にはジュール熱による温度の上昇分があるので、針の先端の温度差のうち、電流反転によって符合の変わる成分と変わらない成分を取り出すことによって、試料のペルチェ効果とジュール熱の効果を分離し、試料の場所ごとの熱電特性と抵抗値を評価できる。試料に特別な前処理が必要なく、特性分布が高速に求められるのが利点である。実際のセットアップは図 3 の写真を参照していただきたい。

4 - 5 酸化物発電素子の試作

以前に調べた NaCo_2O_4 と SrPbO_3 による発電素子の性能は、1000 K で安定に発電し 1 週間の発電試験のあとも基本的な劣化は見られなかった。本研究では、層状コバルト酸化物と新しく開発した N 型酸化物で熱電発電素子を試作することを目指したが、新しい N 型材料の合成は困難を極め、満足の行く発電素子の合成にはいたらなかった。それでも試作として、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ca}_2(\text{Co,Al})_2\text{O}_5$ や $(\text{Ca,Li})\text{Pd}_3\text{O}_4/(\text{Ca,Bi})\text{Pd}_3\text{O}_4$ の試作を試みた。結果はまだ満足の行くものではないが今後地道な努力を続けながら発展させてゆきたい。

5. 自己評価：

さきがけ研究で目指したものは、豊富で無害な元素のみからなる酸化物セラミックスを用いて熱電発電素子を試作することであった。研究前には、楽観していた N 型酸化物の開発は非常な困難を極めた。考えてみれば、半世紀に及ぶ熱電変換の中で酸化物が注目されたのは現在がはじめてといってよい。簡単に N 型酸化物が見つかるほうがおかしいのかもしれない。新しい 13 種類の N 型酸化物を設計・合成し、その発現機構を解明できたのは幸運であった。今後は、ここで得られた成果を基にして、さらに優れた性能の N 型熱電酸化物を見つけたいと思っている。

N 型材料の開発に研究の主力を集中させたため、素子作成については中途半端な結果しか残せなかったのが心残りである。実際に行ってみてわかったことは、素子を作るには大量の原料試薬と、現有設備よりはるかに大型の成形装置・電気炉が必要であるということである。その意味で、研究スペースが狭隘な都市型大学単独で行うよりも、企業や研究所と共同研究する方が効率的であることを実感した。

これまで遷移金属酸化物の熱電性能はほとんど調べられておらず、まだまだ未知の高機能酸化物が眠っているかも知れない。いつの日か、酸化物による熱電変換という分野が、次世代の環境・エネルギー問題に貢献できることを期待して研究を続けてゆきたい。

本研究は、PD (ポストドク) 参加型として行ったものであるが、学振 PD 制度と異なり、個人研究者が PD を選び、自らの研究予算の範囲内で年棒を自由に決められるという制度は素晴らしい。PD も研究プロジェクトによって雇用されているという意識がはっきりするし、成果によっては解雇・昇給もあるというのはアメリカの NSF や NIH の研究予算に通じる自由度がある。私の場合は、私学ということもあり助手がいなかったので PD を一人雇用できたのは本当に大きな効果があった。出

版した論文の総ページ数はPD 着任まえの約 2 倍になり量的には倍増した。

6. 研究総括の見解：

本テーマは永遠の課題の一つである熱電変換素子に関するもので、特に酸化物系に注目している点で、困難さはあるとしても有用な特色あるものとして採択した。

予想されたように十分な性能の素子の実現には至らなかったが、新しいタイプのN型材料を発見するなど重要な成果を得ている。同時に限定された条件下で材料の試作評価を行うための装置(ZTメータ)も試作し、有効に活用している。当面の本課題期間中の直接的成果は限定されたものであったが、本研究者のこの分野での評価は極めて高く、サーマルティンウッド賞を受賞するなど総合して良い成果を得たと言って良い。

7. 主な論文等：

解説

1. I. Terasaki, 'Physical Properties of the thermoelectric oxide NaCo_2O_4 ', in "Oxide thermoelectrics" eds. K. Koumoto, N. Murayama and I. Terasaki, (Research Signpost, 2002) pp.1-20.
2. T. Fujii and I. Terasaki, 'Block-layer concept for the layered cobalt oxide: a design for thermoelectric oxides', in 'Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials: Beyond Bismuth Telluride' eds M. G. Kanatzidis, M. G. Mahanti and T. P. Hogan (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003) pp.71-87.
3. 寺崎一郎, '強相関電子系と熱電変換材料', 応用磁気学会誌 27 (2003) 172-179.
4. 寺崎一郎, 'コバルト酸化物の超伝導', 日本物理学会誌 58 (2003) p.579.
5. 寺崎一郎, 'おもしろくて役に立つコバルト酸化物', パリティ2003 年 10 月号 p. 64

査読つき論文

1. W. Kobayashi, A. Satake and I. Terasaki, 'Thermoelectric properties of the Brownmillerite $\text{Ca}_{1-y}\text{La}_y\text{Co}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ ', Jpn.J.Appl.Phys.41 (2002) 3025-3028
2. I. Terasaki, I. Tsukada and Y. Iguchi, 'Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ', Phys. Rev. B 65 (2002) 195106.
3. T. Fujii, I. Terasaki, T. Watanabe and A. Matsuda, 'In-plane Anisotropy on Resistivity and Thermopower in The Misfit Layered Oxide $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ ', Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) L783-L786.
4. T. Fujii, I. Terasaki, T. Watanabe and A. Matsuda, 'Doping Dependence of Anisotropic Resistivities in Trilayered Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (Bi-2223)', Phys. Rev. B66 (2002) 024507.
5. W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, S. Sago and I. Terasaki, 'Thermoelectric device of $\text{Na}(\text{Co,Cu})_2\text{O}_4$ and $(\text{Ba,Sr})\text{PbO}_3$ ', J. Cer. Soc. Jpn. 110 (2002) 727-730.
6. R. Kitawaki and I. Terasaki, 'Anomalous substitution effect in $\text{NaCo}_{2-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ ', J. Phys. Condens. Mat 14 (2002) 12495-1250.
7. T. Motohashi, R. Ueda, E. Naujalis, T. Tojo, I. Terasaki, T. Atake, M. Karppinen, and H. Yamauchi,

"Unconventional magnetic transition and transport behavior in $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ ", Phys. Rev. B 67 (2003) 064406

8. Ichikawa and I. Terasaki, "Metal-insulator transition in $\text{Ca}_{1-x}\text{Li}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ ", Phys. Rev. B 68 (2003) 233101.

招待講演

1. 寺崎一郎, "熱電変換材料としての層状 Co 酸化物と Ce 化合物" セラミックス協会年会サテライトプログラム (2001 年 3 月 21 日)
2. 寺崎一郎, "擬ギャップ系強相関物質の電子物性", 日本金属学会 2001 年春期大会シンポジウム (2001 年 3 月 29 日)
3. I. Terasaki, "Thermoelectric materials with strong electron correlations", 2nd International Work Shop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides, Sendai, 23-25 August 2001
4. I. Terasaki, "The layered cobalt oxides and heavy fermion compounds: strongly correlated thermoelectric materials", Workshop on HTSC-ChemVII, Nagatsuta, 22 September 2001
5. 寺崎一郎, "NaCo₂O₄ 系熱電材料", 早稲田大学各務記念材料研究所 第 12 回材研フォーラム 2001 年 7 月 17 日
6. 寺崎一郎, "酸化物熱電変換材料", 学術会議 物質創製工学研究連絡委員会材料デバイス専門委員会 2001 年 11 月 20 日
7. 寺崎一郎, "酸化物熱電子素子の新展開 NaCo₂O₄ 系材料", 電気化学会 シンポジウム, 東北大学川内北キャンパス, 2002 年 4 月 1 日
8. I. Terasaki, "Physics of NaCo₂O₄", COE Workshop on "Perspectives in physics of strong electron correlation", The University of Tokyo, 26 July 2002
9. 寺崎一郎, "N 型遷移金属酸化物による熱電変換材料の設計と合成", 熱電変換シンポジウム (TEC2002) 2002 年 7 月 31 日
10. I. Terasaki, "Physical properties of the thermoelectric oxide NaCo₂O₄ and related compounds", The 2nd Hiroshima Workshop: Transport and Thermal Properties of Advanced Materials, Hiroshima University, August 2002
11. I. Terasaki, "Physics of the thermoelectric oxide NaCo₂O₄: a guide to new thermoelectric oxides", The 21st International Conference on Thermoelectrics (ICT2002), Long Beach, 29 Aug 2002
12. 寺崎一郎, "廃熱から電気を作る酸化物セラミックス", シンポジウム "環境研究の最前線" 科技団第 7 回基礎研究報告会 2002 年 9 月 6 日
13. 寺崎一郎, "酸化物熱電変換材料の設計戦略", 応用物理学会 分科内総合講演 2002 年 9 月 24 日
14. I. Terasaki, "An origin for large thermopower in NaCo₂O₄: Excess entropy and invisible transition", HTSC-Chem-VIII, Nagatsuta, 8-9 Nov 2002
15. 寺崎一郎, "層状 Co 酸化物 NaCo₂O₄ の熱電特性", 粉体粉末冶金協会学会シンポジウム 2002 年 11 月 14 日
16. 寺崎一郎, "Large thermopower in NaCo₂O₄", 化合物新磁性材料専門研究会 2003 年 3 月

14 日

17. 寺崎一郎, ‘磁性体の熱電現象 新しい応用を目指して’, 日本応用磁気学会シンポジウム (2003 年 9 月 18 日)
18. I. Terasaki, ‘The physics of the CoO_2 block in NaCo_2O_4 ’, The 8th International Conference on Advanced Materials (ICAM2003), 8-13 Oct 2003, Yokohama
19. I. Terasaki, ‘Nano-block integration approach to the layered cobalt oxides’, CREST Meeting (ICAM2003 satellite), 11 Oct 2003, Yokohama

学会発表

国際 12 件

国内 38 件

受賞

1. 第4回サー・マーティン・ウッド賞(2002 年 10 月) 受賞理由 ‘遷移金属酸化物における新物性・新機能の開発’
2. 第 22 回熱電国際会議(ICT2003)Best Scientific Paper Award 受賞(2003 年 8 月)

特許

1. パラジウム酸化物からなる熱電変換材料とその製造方法、特願 2002-79817、2002.3.20