

環境調和型熱電発電材料の技術開発

ICETT - 長久手研究室(株)豊田中央研究所)

主任研究者	谷 俊彦
研究員	杉山 純
研究員	旭 良司
研究員	板原 浩
研究員	平野 晋吾
研究員	シャー チャンタイ
研究員	加賀 久

開発期間:2002~2004 年度

要約

高温大気中で使用可能で環境負荷元素を含まない高性能酸化物熱電材料を量産可能なプロセス技術と共に開発するため、その柱となる材料設計・作製・評価技術を開発した。

- (1) 第一原理計算による電子状態評価と熱電性能の定性的予測が可能であることを確認した。
- (2) 種結晶として使用可能な単相粉末合成技術を確立した。また、この種結晶粉末を原料として、層状コバルト酸カルシウムの配向多結晶が作製できることを確認した。
- (3) ミュオンスピン回転・緩和(μ SR)法により、層状コバルト酸カルシウムにおける電子輸送現象と磁性との相関を実証した。

1. 技術開発の目標

現在捨てられている排熱を電気エネルギーとして直接変換する熱電発電は、省エネルギーと二酸化炭素排出量削減を達成する技術の候補として注目されている。しかしながら、現状の高特性熱電発電素子は、Pb-Te系やBi-Te系、およびSb含有非酸化物系物質の様に環境負荷元素を含有しており、かつ、高温大気雰囲気中で不安定という、問題を抱えている。熱電材料が排熱エネルギー回収用途で広範に用いられるためには、1)高い熱電変換効率の他、2)高温大気中で安定に使用できること、および、3)廃棄の際に環境負荷を与えないこと、が必要である。そこで、Pb, Te, Sbなどの環境負荷元素を含まず、しかも、高温大気雰囲気で使用可能な、二重の意味で環境調和型といえる酸化物にて、高い熱電特性の新材料開発が強く望まれている。また、そうした物質を熱電発電素子として工業的に利用するためには、材料開発と平行して量産可能な製造プロセスの開発が必要不可欠である。以上の背景を踏まえた上で、熱電酸化物材料開発の柱となる、(1)計算解析技術の開発、(2)作製技術の開発、(3)評価技術の開発、という三つの要素技術開発を本研究開発の目標とした。平成14年度は、(1)電子状態計算による熱電特性の定性的な予測可能性の検証、(2)層状コバルト酸カルシウムの配向多結晶作製技術開発、(3)熱電性能評価技術の確立と μ SR測定・解析による物性評価を目標とした。

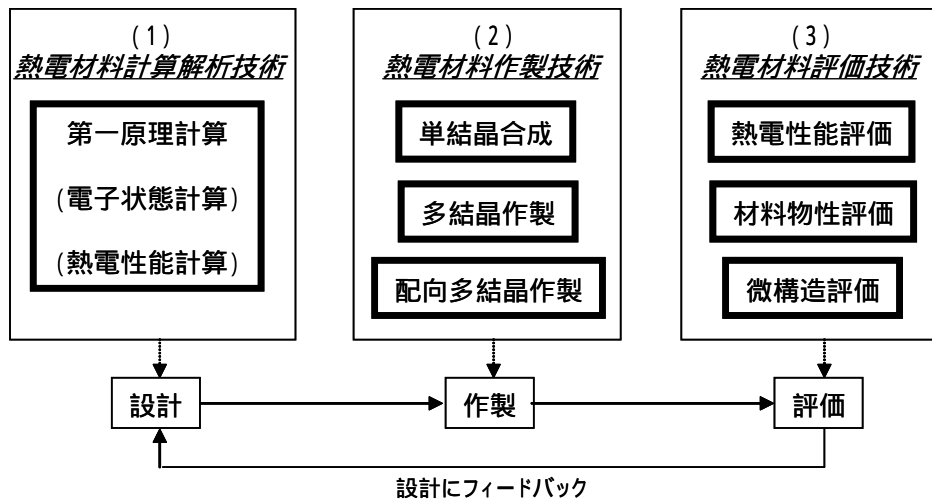


図1. 本研究開発の技術項目とその関係

2. 平成14年度実施内容及び結果

(1) 熱電材料計算解析技術開発

熱電性能が高い代表的な酸化物である層状コバルト酸カルシウム(以下, CCO とする)を対象として, 電子状態の第一原理計算を行った. 計算には, 全電子を扱った密度汎関数法であるため精度の高い full potential linearized augmented plane-wave method (FLAPW 法)と, 精度は落ちるが計算速度が速い projector augmented wave method (PAW 法)を用い, 以下の順序で行った. 本抄録では特に(ハ)の結果について述べる.

(イ) PAW 法による単位胞内原子位置の最適化

(ロ) 最適化された構造において, FLAPW 法による詳細な電子状態の計算

(ハ) 計算値と実験値を比較することによる計算値の妥当性を検証

まず, PAW 法で最適化した構造は FLAPW 法においても原子間力がほぼゼロになっており, 本計算手続きの妥当性が確認できた. 次に, 最適化された原子位置と X 線回折より求めた平均的原子位置を比較した結果, 表1に示すように両者は良く一致した.

表1 最適化された原子位置 (Calc)と実験値 (Exp)

subsystem	atom	Calc		Exp	
		a	c	a	c
CoO ₂	Co	0.000	0.000	0.000	0.000
	O1	0.365	0.091	0.363(13)	0.084(5)
	O2	0.633	0.909	0.636(13)	0.896(5)
Ca ₂ CoO ₃	Ca1	0.176	0.276	0.182(11)	0.281(6)
	Ca2	0.314	0.724	0.312(11)	0.727(5)
	Co	0.800	0.500	0.702(11)	0.505(6)
	O1	0.690	0.333	0.718(14)	0.338(7)
	O2	0.200	0.500	0.183(11)	0.497(6)
	O3	0.796	0.668	0.837(13)	0.677(7)

また、基底状態に対する検証は、低温での帯磁率の測定から得られた磁気秩序と平均磁気モーメントを比較することにより行った。最も安定なスピン配列状態では Co イオンの平均磁気モーメント計算値は $1.1 \mu_B$ となり、測定結果 ($1.3 \mu_B$) と良く一致した。また、20 K 付近以下でフェリ磁性を示したことも、計算結果と整合した。

CCO 単結晶の X 線光電子分光 (XPS) の測定結果と計算で得られた状態密度は、図2に示すように良く一致し、計算の妥当性が確認できた。また CCO は金属的であるが、フェルミ面での状態密度は小さいことも分かった。主なピークに寄与する電子状態 (RS が岩塩層、HEX は CoO_2 層からの寄与) が計算との比較により理解できた。

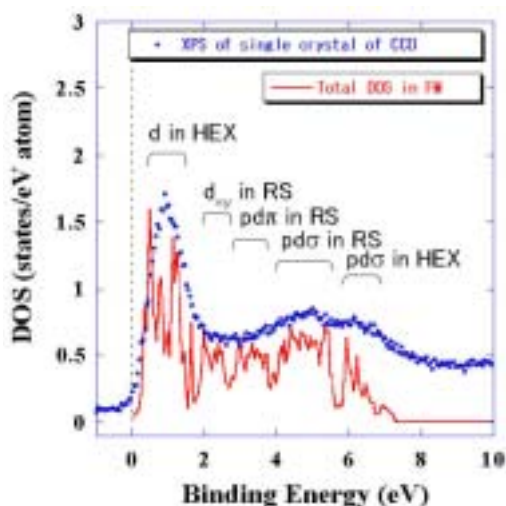


図2. 計算された状態密度と単結晶 CCO に対する XPS 測定結果

(2) 熱電材料作製技術

熱電性能に異方性が大きい層状酸化物を熱電素子に用いるためには、電気伝導率の高い結晶面を平行に揃えたバルク配向セラミックスを作製することが重要である。そこで CCO と結晶構造に整合性のある $-\text{Co}(\text{OH})_2$ を種結晶として用い、“in-situ 反応”によって配向 CCO セラミックスを合成する手法を確立した。

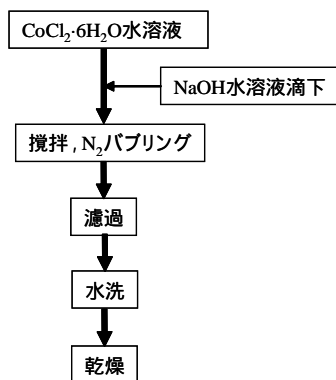


図3. 種結晶の合成方法

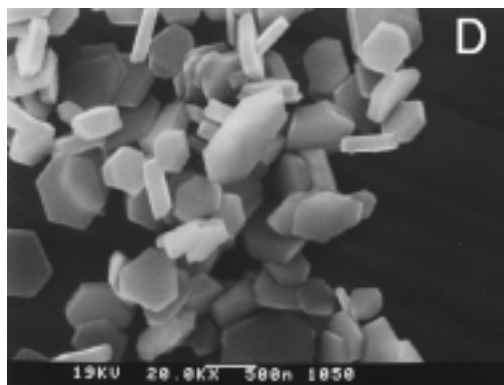


図4. 合成した板状 $-\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末

まず図3に示した沈殿法にて、 -Co(OH)_2 粉末を、100 g / バッチ以上のスケールで合成した。合成条件の最適化により、図4に示すような結晶性の高い -Co(OH)_2 板状粉末を得た。

続いてこの -Co(OH)_2 板状粉末に炭酸カルシウムを混合後、テープ成形して板状粉末を配向させ、ホットプレスした。このいわゆる「反応性テンプレート粒成長 (RTGG) 法」で作製した焼結体は、図5に示す断面 SEM 像と図6に示すX線回折パターンから明らかなように、板状 CCO 粒子の *ab* 面がテープ成形面と平行になるよう配向した特異な多結晶組織となる。

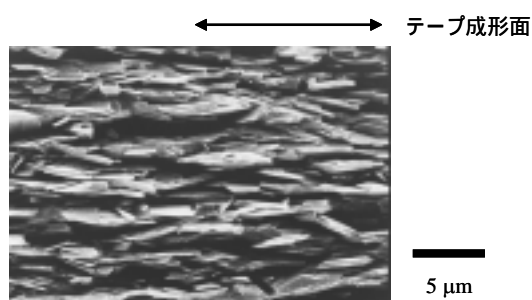
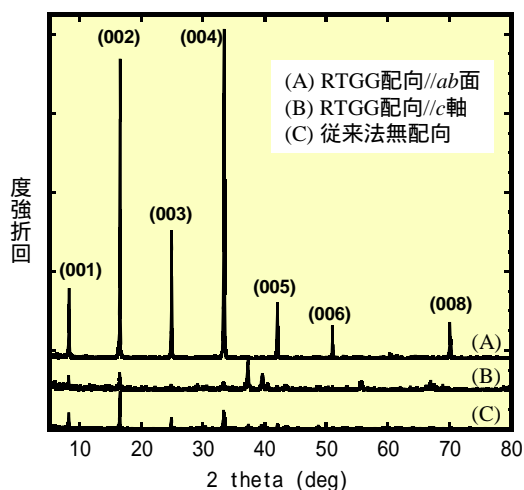


図5. 焼結体のX線回折パターン

図6. RTGG 法による焼結体の断面 SEM 像

このようにして作製した配向焼結体の電気伝導度は、テープ成形面に平行な方向 (*ab* 面に平行; in-plane) が垂直な方向 (*c* 軸に平行; out-of-plane) の 12 倍 (280) ~ 5.5 倍 (780) で、単結晶なみの大きな異方性を示した (図7)。また、熱電能も in-plane 方向が最も大きい値を示した。

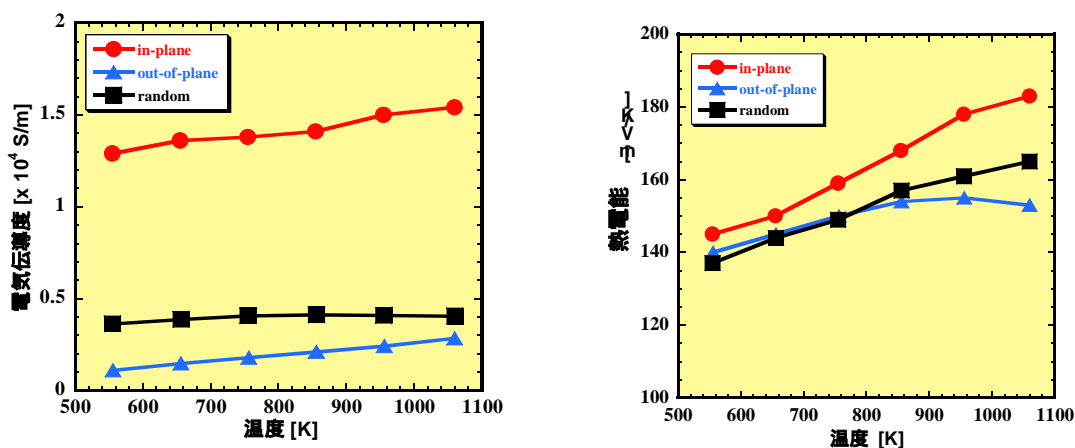


図7. RTGG 法で作製した配向焼結体と従来法で作製した無配向焼結体の電気伝導度 (左) と熱電能 (右)。配向焼結体はテープ面に平行および垂直な方向の特性を測定した。

(3) 熱電材料評価技術

熱電酸化物の磁性と電子輸送現象(電気伝導度,熱伝導度,熱電能,比熱等)の相関を調べることは,伝導電子への磁氣的相互作用や磁気秩序の効果をj知るために重要である.そこで,従来の直流磁化率等の測定に加え,局所内部磁場の検出に有効な μ SR(ミュオンスピン回j転・緩和)法により,CCOを始めとする層状コバルト酸化物の磁性を測定した.そして,得られた結果を輸送現象のデータと比較して両者の相関を調べた.

カナダのTRIUMF研究所で行った μ SR実験の構成図を図8に示す.まず弱い横磁場 μ SR(wTF- μ SR,磁場100 Oe)法で磁気転移の有無を確かめ,次いでゼロ磁場 μ SR(ZF- μ SR)法で磁気構造の詳細を調べた.また各試料の直流磁化の温度依存性(5-800 K)を超伝導量子干渉素子SQUID磁束計で測定した.

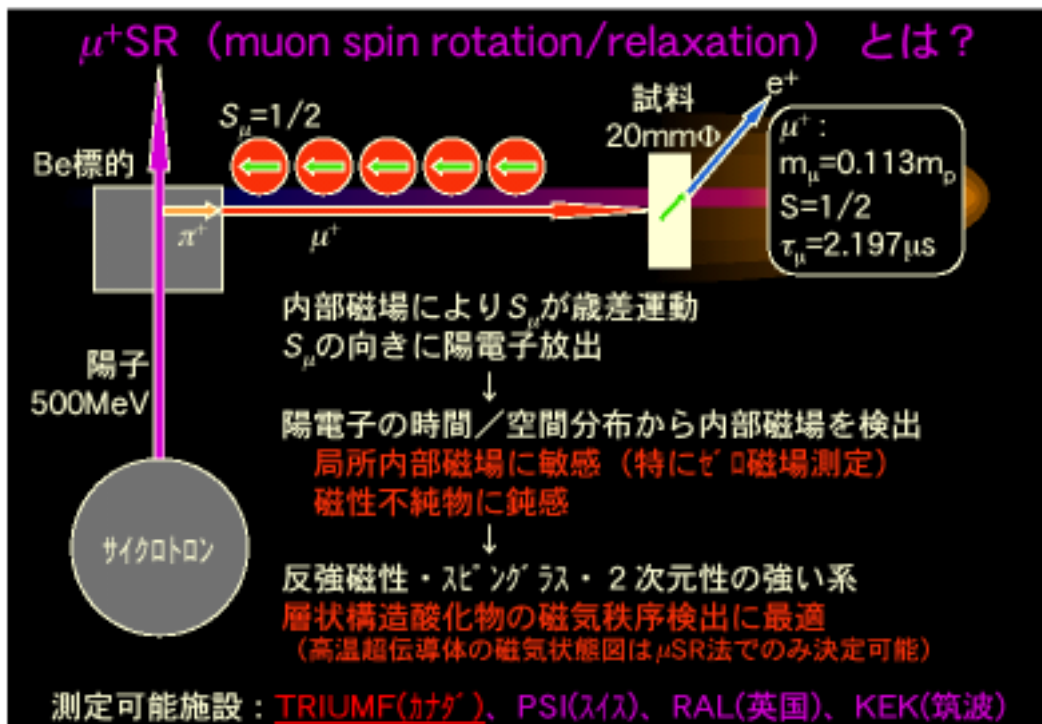


図8. μ SR 実験の構成と特徴

図9に μ SRで低温から750Kの範囲で測定したCCO試料のwTF- μ SRスペクトルから見積もった緩和率 λ と非対称性 A_0 および帯磁率の逆数 χ^{-1} の温度依存性を示す. χ^{-1} には20K近傍のフェリ磁性転移と400K近傍での転移(スピン配置の変化に伴うと言われている)による異常が観測される.また μ SRで異常の観測された100K近傍で, χ^{-1} は何ら変化を示さない.室温以上に温度を上昇させると,400-600Kの範囲で λ の減少が観測された.これは χ^{-1} の400K近傍の小さな異常に関連していると考えられる.また抵抗率-温度曲線は400-600Kの範囲で幅の広い極大を示すことも報告されており, μ SRの緩和率の変化に対応している.すなわち,層状の熱電酸化物では,層状の超伝導酸化物と同様に, χ^{-1} では検出できないような内部磁場の発生(つまり弱い磁気秩序の形成)が,弱い輸送現象と密接な相関を示すことが明らかになった.

熱電特性(電気伝導度, 熱電能, 熱伝導度), 熱電関連物性(移動度, キャリア濃度, 比熱, 弾性率)の評価に加え, このように弱い磁気秩序を検出する解析測定を行った結果, 輸送特性を理解する評価技術を獲得できた.

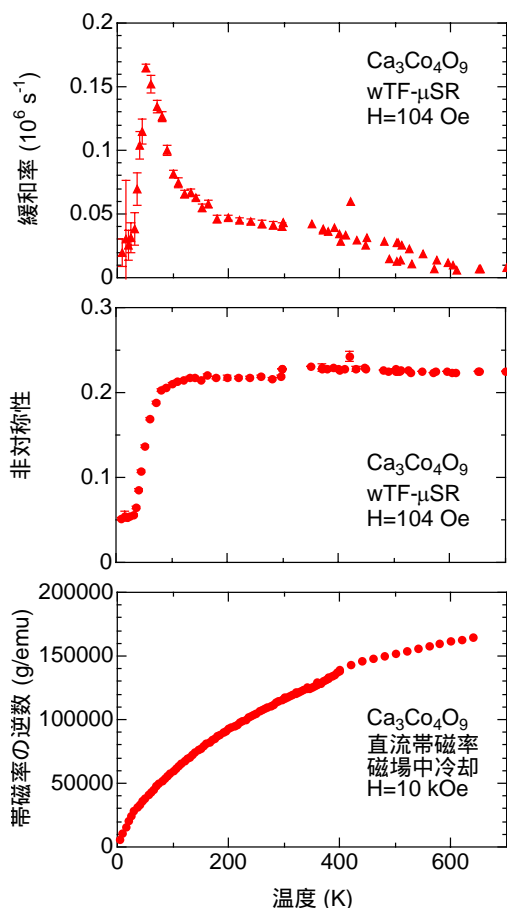


図9. CCOのwTF- μ SRスペクトルから見積もった緩和率 λ_s と非対称性 A_s および SQUID で測定した帯磁率の逆数 χ_{DC}^{-1} の温度依存性
ただし, wTF- μ SR データの室温近傍の不連続は, 低温用クライオスタットから高温用オープンへ試料を交換したことによる.

3. 今後の予定

本研究開発は, 「地球環境保全関係産業技術開発促進事業」としては平成14年度で終了し, 来年度は「京都議定書目標達成産業技術開発促進事業」の中で継続することになる. 来年度の重点実施内容を各技術開発別に以下に記す.

(1) 熱電材料計算解析技術開発

熱電能の定量的な予測を行うプログラム開発を進める.

(2) 熱電材料作製技術開発

熱電性能向上のため, より高い配向度を安定に得るプロセス技術を確立する.

(3) 熱電材料評価技術開発

層状コバルト酸化物において電子輸送現象と磁性との一般的な相関を実証する.