

廃熱エネルギー回生用環境調和型熱電材料の技術開発

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, 旭 良司, 板原 浩

シャー チャンタイ, 加賀 久

開発期間: 2003 ~ 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熱電性能計算プログラムを開発し、設計が可能であることを実証した。
- (2) n型 Zn 系, p 型 Co 系層状構造酸化物の配向多結晶を作製する技術を開発した。
- (3) Co 系層状構造酸化物に共通の、電子輸送現象と磁性との相関を見出した。

1. 技術開発の目標

現在捨てられている廃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。そこで、廃熱からのエネルギー回収を可能とする、環境負荷元素を含まない高性能酸化物熱電材料を開発し、かつ、作製プロセスを確立することによって、省エネルギーと温室効果ガスの削減を実現し、京都議定書目標達成に資する技術を開発することを最終目標とする。このため、熱電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事業にて実施する。平成15年度は熱電発電用酸化物素子の主材料の設計を目標とし、この目標達成のために、(1) 開発した電子状態計算ツールを既存材料の性能計算とn型物質設計への適用、(2) n型ホモロガス型酸化物とp型層状コバルト酸化物の配向多結晶作製技術開発、(3) μ SR 測定・解析による一連のp型層状コバルト酸化物の磁気相転移と熱電性能の関係明確化、を目標とした。

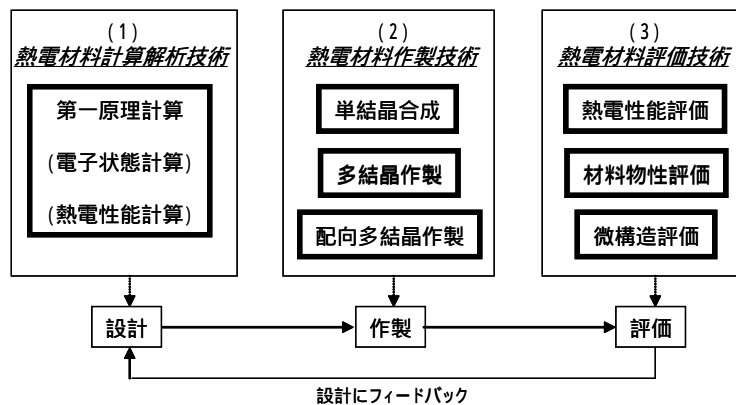


図1. 本研究開発の技術項目とその関係

2. 平成15年度実施内容及び結果

(1) 熱電材料計算解析技術開発

第一原理計算から得られた固体のエネルギー固有値と波動関数を用いて、電気伝導率()と熱電能(S)の計算を行うためのプログラム開発を実施し、代表的な既存熱電材料の実験結果との比較により計算結果の検証を行った。また、高性能n型材料探索を目的として、本計算解析技術をホモロガス層状酸化物に適用し、新規n型熱電酸化物の材料設計を行った。

図2に既存材料 Bi_2Te_3 の熱電能の温度依存性を示す。図中の p , n はホールおよび電子濃度を示す。この結果より計算された熱電能が実験値と良く一致することが明らかになった。図3に温度300Kでの電気抵抗のキャリア濃度依存性を示す。本手法により、電気抵抗のキャリア濃度依存性も実験値と良く一致することが分かった。以上のように Bi_2Te_3 の熱電特性の計算結果と単結晶材料との比較により、本計算手法の妥当性が確認できた。

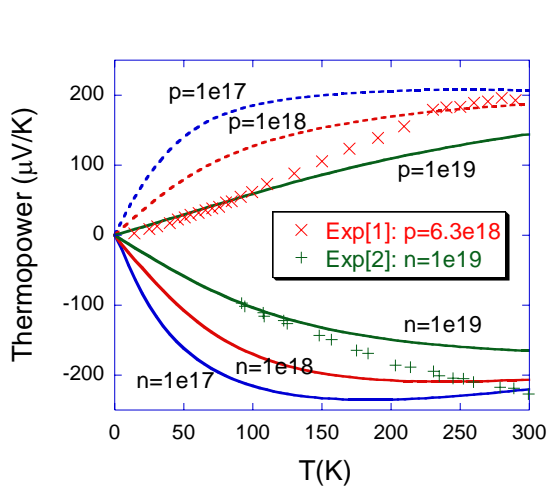


図2. 計算された Bi_2Te_3 の熱電能の温度依存性と単結晶の測定値

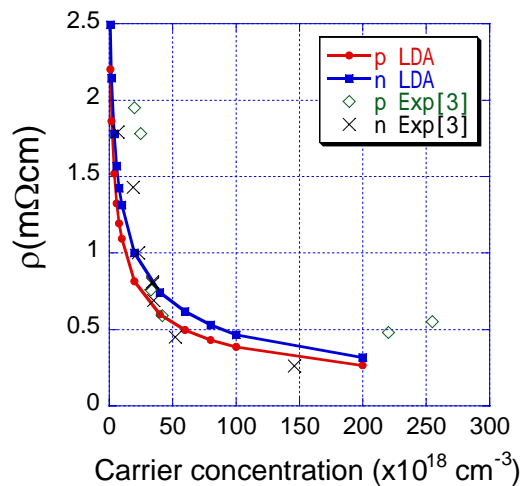


図3. 計算された Bi_2Te_3 の電気抵抗キャリア濃度依存性と単結晶の測定値

n型熱電材料の候補物質として選定したホモロガス構造 InGaO_3ZnO (IGZOとする) について構造最適化を行った結果、図4のように、In, Ga, Zn はそれぞれ6配位, 5配位, 4配位を取ることが分かった。バンド構造から状態密度を計算すると(図5)、伝導体は主に In 5s と Ga 4s からなっていることが分かった。ここから移動度を低下させないでキャリアドーピングをするためには、Zn サイトヘドーピングすることが望ましいことが分かった。そこで、図6に示すような不純物ドーピングによる形成エネルギーを計算したところ、移動度を低下させずに電子キャリアをドーピングするためには、Al を Zn サイトヘドーピングすることが有効であることが分かった。In-Al-Zn 系ホモロガスの存在からの経験的推測 (Al は In サイトに入り易い) とは異なっており、本計算手法の可能性を示唆する好例であると言える。また、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ について、 m の増加によって熱電能が大きくなる一方、電気伝導率は、 m の増加に伴い有効伝導パスの領域が小さくなるため低下することが予測された。また、 $m = 1$ から $m = 3$ により熱伝導率が低減することが分かっている。これらの結果から総合的に判断すると、IGZO の性能指数 Z ($=S^2 / \rho$) は $m = 1$ から $m = 3$ により向上することが期待できる。本設計指針に従って、

IGZO の組成最適化実験を行ったところ、計算予測通り Al を 1% ドープした $m=3$ において、 $PF=390 \times 10^{-6} \text{W/K}^2 \text{m}$ 、 $ZT=0.16@1000\text{K}$ を得た。この値は、無ドープの $m=1$ の $ZT=0.03@1000\text{K}$ 、もしくは、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ 無配向多結晶の $ZT \sim 0.06@1000\text{K}$ を大きく上回り、 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ の配向多結晶の $ZT=0.18@1073\text{K}$ に匹敵し、熱電材料計算ツールによる材料設計の有用性を確認できた。

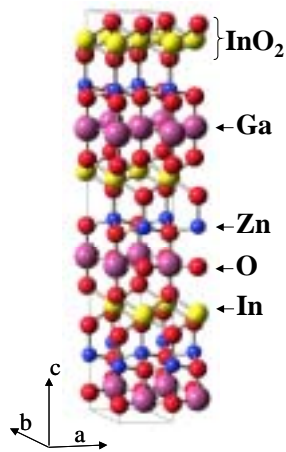


図4. $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ の結晶構造

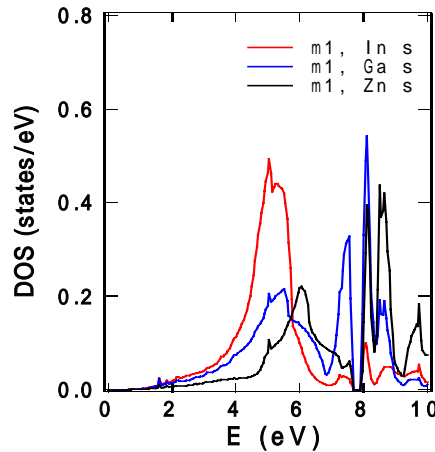


図5. $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})$ の伝導帯状態

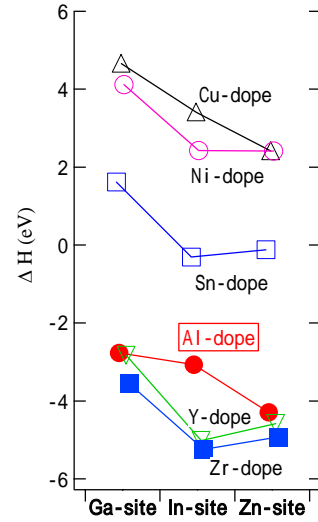


図6. 各種置換ドーピングの形成エネルギー

以上、一連の熱電材料計算解析技術の開発によって、第一原理計算による熱電材料の物質設計が可能になった。本計算解析技術はまた、物性の起源をミクロスコピックな電子状態レベルから理解するものであり、的確に使用すれば、経験のみに頼る従来型の材料探索に比して材料開発の効率を格段に高める可能性を有すると思われる。

(2) 熱電材料作製技術開発

バルク多結晶にて高性能熱電材料を実現するため、n型材料 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ およびp型材料4重岩塩系層状コバルト酸化物 $[(\text{MO})_4]_p(\text{CoO}_2)$ の配向多結晶の作製技術開発を行った。通常のセラミック粉末プロセスを用いて高い配向度の多結晶を量産することが可能な、板状粉末をテンプレートとして用いる方法を採用した。

n型材料 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ はこれと同じ組成の六角板状形状を有する微粒子 (図7) をフラックス法で合成し、原料として用いた。これに Al が Zn サイトに 1% ドープされるよう Al_2O_3 を加えてテープ成形・積層し、 $1550^\circ\text{C} \times 24\text{h}$ の常圧焼結を行ったところ、図8のようなX線回折パターンの高い $\{001\}$ 配向度を持ち密度は97%以上の $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 焼結体が作製できた。Al ドープ $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 配向焼結体の熱電特性を無配向焼結体と同様に評価結果、図9に示すように、 300°C から 600°C の温度範囲で出力因子 (PF) が向上した。配向による特性向上は主に熱電能が大きくなったためであり、電気伝導率は予想に反して小さくなった。これは配向プロセスによってキャリア濃度を決めている酸素欠損量が減少したことを示唆する。

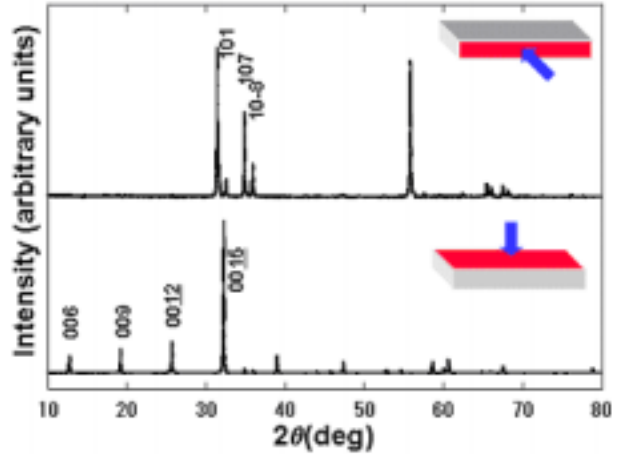
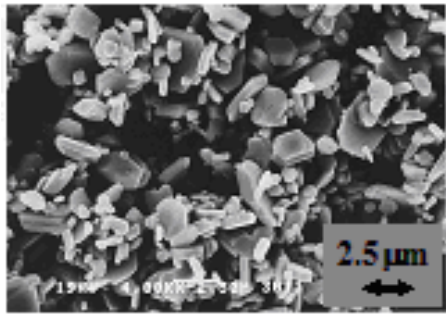


図 7. 原料: $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 板状粒子 図 8. 配向 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 焼結体の X 線回折パターン

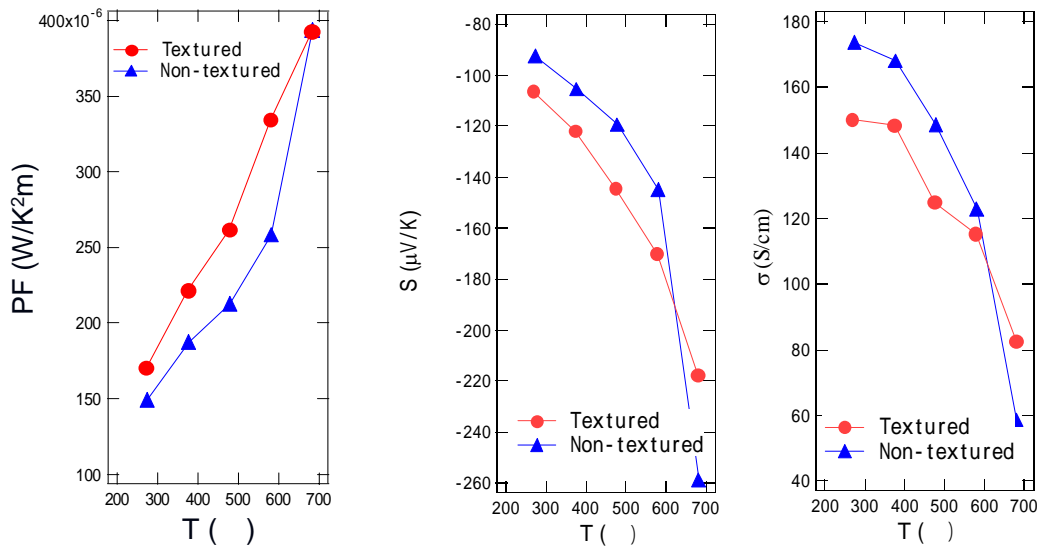


図 9. 配向 (●) 及び無配向 (▲) $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_3$ 焼結体の出力因子 (PF), 熱電能 (S) 及び電気伝導率 (σ)

p 型材料 4 重岩塩系層状コバルト酸化物 $[(\text{MO})_4]_p(\text{CoO}_2)$ の配向焼結体は, 平成 14 年度に開発したコバルト酸カルシウム (CCO) の作製法と同じく, $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 板状粉末を反応性テンプレートとして用いた RTGG 法で行った. 表 1 に示した 4 種類の組成について原料粉末を混合し, テープ成形・積層後に熱処理を行い, 目的物質の in-situ 合成と配向焼結を行った. 焼結体はいずれも (001) 配向を示し, 配向面内の熱電性能は無配向焼結体よりも高い値を示した.

表 1. 配向焼結体の原料組成と作製条件

試料名	原料の混合比 (mol 比)	焼結条件		
		温度 [°C]	ホットプレス 圧力 [kg/cm²]	時間 [h]
CCCO	$\text{Co}(\text{OH})_2 : \text{CaCO}_3 : \text{CuO} = 4.35 : 3.00 : 1.05$	920	200	20
BSCO	$\text{Co}(\text{OH})_2 : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SrCO}_3 = 2.00 : 1.00 : 2.00$	850	100	2
BSCCO	$\text{Co}(\text{OH})_2 : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SrCO}_3 : \text{CaCO}_3 = 2.00 : 1.00 : 1.00 : 1.00$	880	100	2
BCCO	$\text{Co}(\text{OH})_2 : \text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{CaCO}_3 = 2.00 : 1.00 : 2.00$	900	20	2

一例として、RTGG 法で作製した $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.624}[\text{CoO}_2]$ (CCCO と呼ぶ) 焼結体の、テープキャスト面に垂直な断面 (破面) の SEM 像を図 1 0 に、平行な研磨面の X 線回折パターンを図 1 1 に示す。焼結体は板状粒子がテープ成形面に平行に配列しており、ロットゲージリング法による配向度は、0.95 に達した。

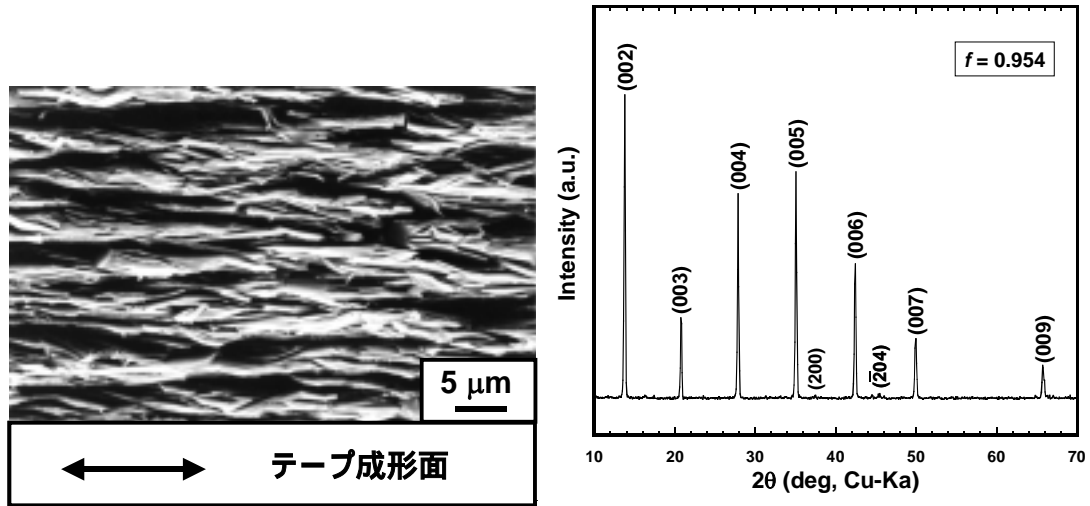


図 1 0. RTGG 法で作製した CCCO 焼結体の断面 (破面) SEM 像

図 1 1. RTGG 法で作製した CCCO 焼結体の XRD パターン

また、熱電性能評価結果の一例として、 $[\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_4]_p[\text{CoO}_2]$ (BCCO と呼ぶ) 配向焼結体と無配向焼結体の電気伝導率および熱電能の比較を図 1 2 に示す。熱電能は両者で同等であるのに対し、配向焼結体の電気伝導率は無配向焼結体の 2 倍以上であった。以上のように広範な材料系に適用可能である RTGG 法による配向焼結体作製技術が開発できた。

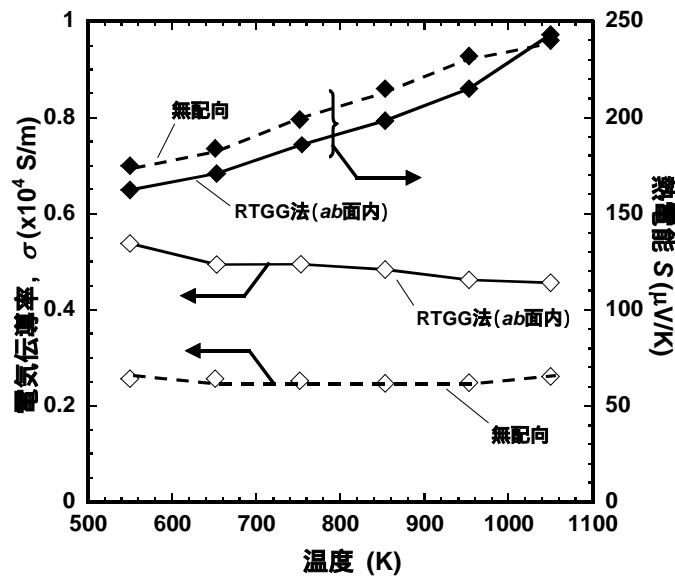
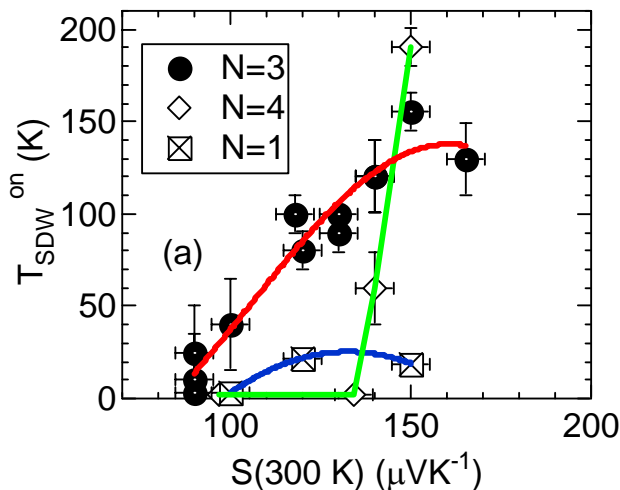


図 1 2. BCCO の配向焼結体と無配向焼結体の電気伝導率および熱電能の比較

(3) 熱電材料評価技術

平成15年度は、昨年度の μ SR測定・解析により明らかになった層状コバルト酸化物 CCO の磁性と熱電性能の関係が、他の類縁化合物でも一般的に成立するかどうかの検証を行うと共に、層状コバルト酸化物に共通する伝導経路、すなわち CoO_2 面のキャリア濃度・スピン濃度と磁性との関係を整理して、熱電性能を支配する要因を明らかにした。

組成と構造の異なる20種類の層状コバルト酸化物について μ SR測定・解析を行い、スピン密度波相への転移温度 ($T_{\text{SDW}}^{\text{on}}$) を測定した。 CoO_2 面間の層数 (N) が異なるコバルト酸化物毎に、 $T_{\text{SDW}}^{\text{on}}$ と 300K の熱電能 ($S(300\text{K})$; CoO_2 面の Co 価数の指標) の間に明瞭なドーム型の関係が見出された (図13)。 N が 1 (Na_xCoO_2) から 3 (3重岩塩層系), 4 (4重岩塩層系) と増加すると、 $T_{\text{SDW}}^{\text{on}}$ -vs.- $S(300\text{K})$ 曲線は高温側にシフトした。これは CoO_2 面間隔が増加して、面間相互作用が弱まり2次元性が增大したためと考えられる。また $N=3, 4$ の系での大きな転移温度幅 (50-130K) も、2次元性の増大により生じるスピン揺動の結果



で矛盾無く説明できる。さらに T_{SDW} の最大値を与える Co 価数は、SDW 転移を誘起する最適キャリア濃度と (スピン間の反強磁性的相互作用による) キャリアの有効質量の増大を与える。つまりこのドームの頂点は、電気伝導率の大幅な上昇を招かずに熱電能を上昇させる極限を示しており、最適キャリア濃度組成の設計指針を得ることができた。

図13. 層状コバルト酸化物の $T_{\text{SDW}}^{\text{on}}$ と $S(300\text{K})$ の関係.

●は3重岩塩層系, ◇は4重岩塩層系, □は Na_xCoO_2 を示す.

3. 今後の予定

本研究開発の最終年度となる、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

熱伝導率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

(イ) 高熱電性能を有する高配向pn材料を安定に得るプロセス技術を確立する。

(ロ) 発電モジュールを試作し、発電性能を評価する。

(3) 熱電材料評価技術開発

(イ) μ SR法を他の化合物系へ適用し、熱電材料評価手法として確立する。

(ロ) 高い配向度の評価法を確立する。

(ハ) 熱電性能に関する輸送物性(キャリア濃度, 移動度, 熱伝導率)の解析手法を確立する。