

1. 研究実施計画

課 題 名：酸化物熱電変換セラミックスの材料設計に関する研究

研究機関名：独立行政法人産業技術総合研究所

任期付研究員氏名：申 ウソク

①研究の意義、目的、必要性

(意義)

未利用熱エネルギーの有効活用は、エネルギー・環境分野の重要な研究課題の一つである。現在、全供給エネルギーの約2/3は排熱として捨てられているといわれ、これらの一部でも回収できればエネルギー利用効率は向上するはずである。熱電変換材料は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料であり、同材料を利用した熱電発電は、排熱の有効利用に適した分散型エネルギー変換システムとして期待されている。本研究は、このような熱電発電に用いられる新規酸化物熱電変換材料の開発を目指すものであり、エネルギーのリサイクルあるいは省エネルギーに貢献する。また、本研究はエネルギーの安定供給といった国の果たすべき役割に関連する内容であり、国研が行うのにふさわしい研究課題である。

(目的)

種々の排熱のうち、ゴミ焼却炉、民生用ガス機器等からの排熱を利用する場合は、大気中400℃以上の環境で熱電発電素子が使用されるため、同素子には耐酸化性が要求される。このため、既存の合金系熱電変換材料を使用する場合は、同材料に酸化防止被膜を施す必要がある。これに対して、耐酸化性の要求に応える新たなアプローチとして、高温大気中で安定な酸化物系の中で、既存の高温用熱電変換材料と同等以上の性能を有する新規材料を見出し、同材料を素子化することが考えられる。熱電変換材料の性能指数は、ゼーベック係数と電気伝導率が高く熱伝導率が低いほど高くなる。本研究では、酸化物の中でも熱電変換材料として有望視されている層状化合物に注目し、計算機により上記の物性値を推定する方法を確立することを目的とする。

(必要性)

最近、従来の熱電変換材料の探索指針には捕らわれない新鮮な目で導電性酸化物を見直すことにより、熱電性能指数が比較的高い材料がいくつか見出されてきており、今後の展開に期待が持てる状況になってきている。特に、結晶構造の異なる層が周期的に積み重なった層状化合物では、電気的特性の異方性により、熱電性能が大幅に高くなるのではないかと期待されている。酸化物高温超電導体の発見の時のように、既知物質及び新物質の電

気的特性を熱電性能という視点から改めて評価し直すことが、高性能酸化物熱電変換材料の発見への最も近い道と思われる。その際、数多くの層状化合物において、計算機によりゼーベック係数等の物性値を推定することができれば、実験的手法だけの場合に比べ、効率的に材料探索を行うことができる。さらに、層状化合物の高い熱電性能の原因解明のためにも、計算機による層状化合物の電子構造の計算は必要である。

酸化物熱電変換材料の探索研究は、諸外国に比べ日本が先行している。当所は、酸化物超電導体の関連物質でかつ半金属的性質を示すペロブスカイト化合物 $\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{CuO}_3$ の熱電性能指数が $0.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (673 K)に達することを明らかにした。この値は FeSi_2 と同等のレベルである。また、室温から約500℃の温度範囲では、酸化物としては世界最高の値である。このように、当所は、酸化物熱電変換材料に関して高いポテンシャルを有している。これまでの実験的な研究に、本提案である計算機科学的な手法が加わることにより、酸化物熱電変換材料の探索研究が加速的に推進される。

②研究概要

(1) 計算機による層状酸化物の熱電性能の推定手法の確立

結晶構造が明らかな層状酸化物を対象として、第一原理計算により、電子状態を解析する。その結果から、材料のゼーベック係数、電気伝導率等を見積もる。さらに、化学量論的な完全結晶体の計算だけではなく、欠陥、界面、不純物及び添加物の影響などを考慮した計算を行い、より現実的なデータベースを構築する。

(2) 薄膜試料による計算結果の検証

層状酸化物

上記した材料作製法は通常のセラミックスプロセスで行う予定だが、それに平衡し層状化合物の薄膜作製を試みる。現在最も可能性が高く予想されるこの系について、理論計算の結果である物性を直接分析、確認できるフィードバックとしての研究で、研究全体の相関性を結ぶ本質的な役割をする。さらに着目すべき点は、今後の酸化物熱電変換材料の集積回路化への第一歩として必然的な研究である。

③研究目標

(1) 計算機による層状酸化物の熱電性能の推定手法の確立

結晶構造に異方性がある層状構造酸化物を対象として、電子状態を第一原理計算で解析し、その結果から、熱電性能を推定する手法を確立することを目指す。

(2) 薄膜試料による計算結果の検証

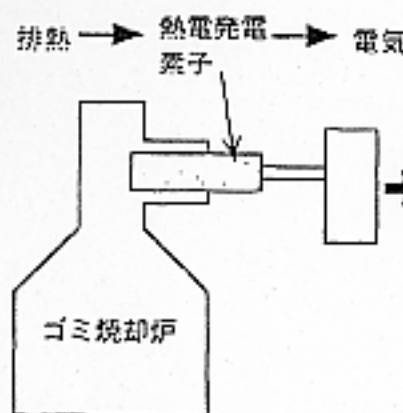
層状構造酸化物の薄膜構成手法及び薄膜試料の熱電性能の正確な評価技術を確立する。得られた実験結果と計算結果を比較することにより(1)で開発する熱電性能の推定手法の信頼性を検証する

1 酸化物熱電変換セラミックスの材料設計に関する研究

名古屋工業技術研究所


研究の目的・新規性


名工研の研究ポテンシャル



高温大気中で
使用可能な
熱電変換材料
が必要

耐酸化性

新たな研究アプローチ
新規酸化物熱電変換材料の開発

酸化防止膜が不要、高信頼性

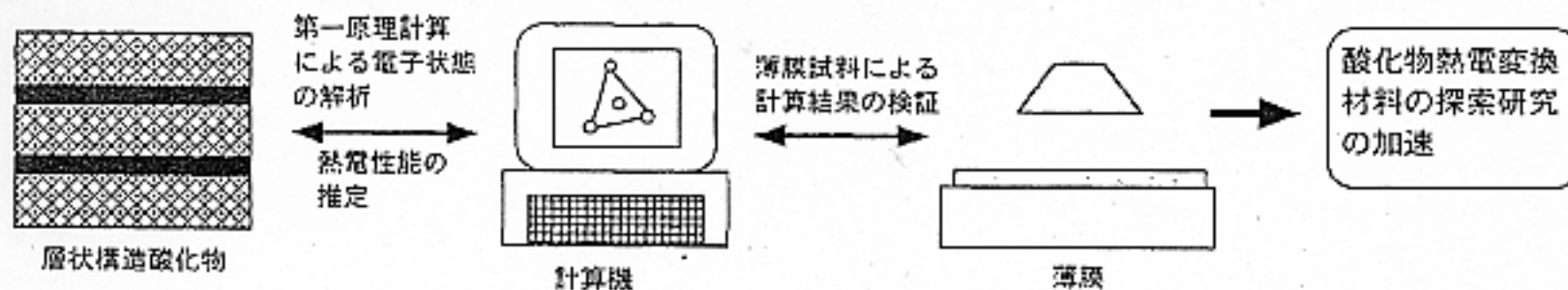
従来の研究アプローチ
既存の合金系熱電変換材料に
酸化防止膜を施す
 低信頼性

鉄ケイ化物と同程度の性能を
有する酸化物熱電変換材料を
発見 (酸化物では最高性能)
 $Ba_{0.4}Sr_{0.6}PbO_3$

ナノ結晶材料化等により、
鉄ケイ化物を越える酸化物
が得られる見通し

研究内容

計算機により層状構造酸化物の熱電性能を推定する手法の確立



2. 研究成果の概要

①研究成果

- ア) 層状構造熱電酸化物である NaCo_2O_6 の第一原理計算については層状構造を持つ大きなクラスタを用いて、スピンを考慮した、Co イオンの軌道間の相互作用について検討を行った。計算結果の大きな特徴は、Co の 3d レベルにフェルミレベルが存在していることと、Na の 3s と 3p 軌道の位置がフェルミレベルの上に位置し、伝導帯を形成することである。この系に関しては、このような電子状態図が得られたのは初めてであり、酸化物熱電変換材料の研究に大きく寄与する結果である。近年この物質について他の研究者からも様々な報告が出始め、その中スピン状態を実験結果と、バンド計算の結果と比較検討することができた。スピン状態に対しては実験結果とほぼ同じく、低スピン状態であることは本研究の計算結果と一致した。バンド計算では、スピン状態について正確な結果が得られてないと報告され、このことから本研究のクラスタ計算が局所状態の解析に有利だと思われる。これらの結果をまとめて誌上発表 (W. Shin, et al., Materials Letters Vol.45, 302-6 (2000)) を行った。
- イ) 新規酸化物熱電変換材料として、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Co}_1\text{O}_7$ 焼結体系において、高温熱電特性を評価し、層状構造の結晶構造による熱電特性異方性を確認した。常圧焼成により作製された Pb 無置換試料は導電性が悪く、十分な出力因子が得られなかったが、Pb 置換と加圧焼結によって、酸化物材料としては大きい出力因子を示し、200 °C から 800 °C の温度範囲で約 $1 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2 \text{ m}$ であった。これらの結晶構造による異方性を生かす為に行った加圧焼結による特性向上及びその温度依存性についての考察をまとめて報告 (W. Shin, et al., J. Mater. Res. Vol.15 No.2 382-6 (2000)) した。
- ウ) アルカリをドーブした酸化ニッケルを熱電材料として開発した。酸化ニッケル系は単純な結晶構造をもち、焼結が簡単な p 型熱電材料であり、従来の鉛等の重い元素を含まず、安価な原料を用いて単純なプロセスで再現性良く作れることから、実用化に最も近い材料候補として注目を集めた (W. Shin, et al., Materials Letters Vol.45, 302-6 (2000))。また、ペロブスカイト構造の SrPbO_3 n 型熱電酸化物について高温熱電特性を調べると共に原子置換による性能向上がドーピングによるものより効果的であることを確認した (W. Shin, et al., Materials Letters. in press (2001))。しかし、バンド計算の利点は周期的な計算のため、物性の定量的な算出であり、現在は n 型酸化物等を対象としたモデルの検討中であり、その計算にとりかかっている。

②波及効果、発展方向、改善点等

- ア) ペロブスカイト構造の SrPbO_3 n型熱電酸化物については、現在バンド計算を引続き行い、最近の結果を学会で発表した(第14回 DV-X α 研究会、和光市、平成13年8月)。この研究は年内にまとめ、誌上報告する予定である。
- イ) 酸化物熱電発電素子開発(関連テーマによる成果);本研究で開発されたp型LiドーブNiOとn型 $(\text{Ba,Sr})\text{PbO}_3$ を採用し、世界初のp-n接合型 π 型酸化物熱電素子を作製した。また、作製した一对の素子の発電特性を実測することに成功し(関連発表; W. Shin, et al., Jpn. J. Appl. Phys. Vol.39 No.3A pp.1254-1255 (2000), W. Shin, et al., Key Eng. Mater. in press (2001))、従来材料の鉄・シリサイト系材料を用いた素子と同程度の性能を実証した。
- ウ) 本研究テーマで培った熱電酸化物に関する理解及び研究ポテンシャルをベースにして新たな展開を図ろうとした。熱電酸化物材料の応用として、高温廃熱を利用する熱電発電以外に、可燃性ガス等を認識するセンサ素子を提案し、NEDO 産業技術研究助成事業「熱電酸化物を用いた新型水素ガスセンサの開発」(H12.11 - H15.3)として採択された。これは熱電酸化物の熱電機能と、白金触媒の触媒発熱反応との、二つの現象を利用した新しい水素ガスセンサ素子である。これまでにリチウムをドーブした酸化ニッケルの厚膜を作製し、その一部の上に白金の触媒膜を形成した新型素子の作製に成功し、その基本動作の確認を行った。
- エ) 熱電酸化物を含む導電性酸化物に関して、平成11年2月から私的研究会として「電子導電性セラミックス研究会」を提案し、1年間以上多数の企業及び大学の方と一緒に勉強してきた。この研究会から日本セラミックス協会の「電子導電性セラミックス研究会」及び愛知県科学交流財団の「新概念熱電材料開発研究会」が提案されることになった