

# 高性能酸化物熱電変換材料の開発と実用化

福富洋志\* 多々見純一\*\* 中津川博\*\*\*  
 \*工学研究院 機能の創成部門 グループ代表  
 \*\*環境情報研究院 人工環境と情報部門  
 \*\*\*工学研究院 機能の創成部門

## 目的

廃熱を電気に直接変換する熱電変換材料は、環境と調和し、資源を有効に活用する材料として高性能材料の出現が待たれている。現在金属系の熱電変換材料が実用化されているものの、使用温度域は数百℃が上限で、エネルギーの高い高温の廃熱を利用できる金属系素材は見出されていない。

最近、金属系に変わる材料群として酸化物が注目されている。本グループでは、新規素材の探索から、製造技術、モジュール化まで、熱電変換材料の実用のための科学と技術の開拓を目的としている。

## 成果

### (1) Ca系層状コバルト酸化物の配向制御技術の開拓と熱電特性の向上

高温加工と熱処理による緻密化と結晶の高配向化を実現する技術の開発を進めた。

Fig.1は対象とする酸化物Ca349の結晶構造を示したものである。(001)面に平行に電気伝導層と絶縁層が積層した構造となっている。それゆえ、(001)を高く配向させることができれば、比抵抗の低下による熱電変換特性の大幅な向上が期待できる。このための手法として、高温塑性加工技術の開発をすすめた。

Fig.2は単軸圧縮加工時の応力-ひずみ曲線である。温度、ひずみ速度を変えた4種類の結果が示してある。同一温度ではひずみ速度の高い方が、同一ひずみ速度では温度の低い方が高い変形応力を示している。このことは、塑性変形が生じていることを示唆している。

Fig.3は高温加工後に調べた結晶配向である。(001)正極点図の中心付近に高い極密度の集積が認められる。このことは、圧縮加工により成形された板材の表面に平行に高い頻度で(001)面は移行していることを意味している。極密度の最大値は、本研究の範囲では最大でランダムレベルの33倍に達した。この発達度は、これまで報告されている他の方法に対して有意な値である。今後、熱電特性を評価し、この手法の有効性の検討を進める。

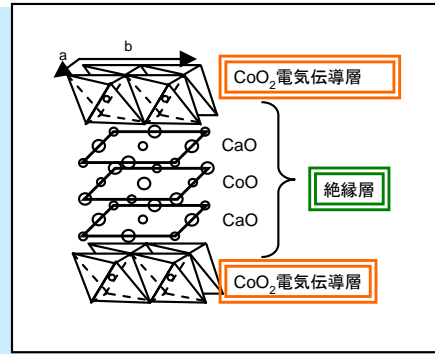


Fig.1 層状コバルト酸化物Ca349の結晶構造

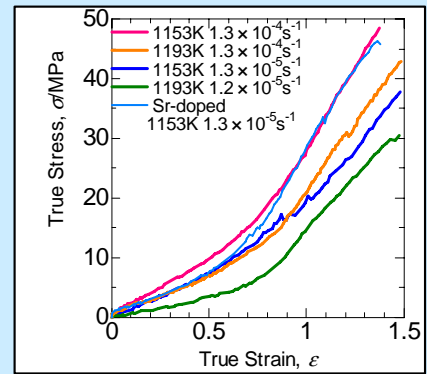


Fig.2 高温単軸圧縮変形により定めた応力-ひずみ曲線

### (2) Ca系の層状コバルト酸化物における酸素欠損の導入による変調構造とコバルト原子価状態の変化

多結晶焼結体の粉末中性子回折測定とSQUIDを用いた磁化測定を行うことにより、酸素欠損導入による変調構造とコバルト原子価状態の変化の解明を進めた。Fig.4に実験方法と比抵抗の測定結果を示す。酸素欠損の増大によって、比抵抗が増大することが分かる。Fig.5およびFig.6の結果から、酸素欠損の導入によってCoO<sub>2</sub>伝導層とCa<sub>2</sub>CoO<sub>3-δ</sub>岩塩層の変調構造が緩和され、岩塩層のコバルト原子価はCo<sup>3+</sup>:Co<sup>4+</sup>がほぼ50%:50%に保たれているのに反し、伝導層のコバルト原子価Co<sup>3+</sup>:Co<sup>4+</sup>は、酸素欠損導入に伴い81%:19%から99%:1%に変化することを確認した。

### (3) ナノ複合粒子を利用したAl-ZnOセラミックスの開発

ZnOセラミックスの特性向上のためには、微量添加物の均一混合がキープロセスである。本研究では、機械的手法により調整したγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnOナノ複合粒子(Fig.7(a))を用いて、Al-ZnOセラミックスの作製を試みた。その結果、Fig.7(b)に示すように均一かつ微細なZnOセラミックスを実現することができ、その導電率は一般的な湿式ボールミルプロセスと比較して高い値を示した。SNDM観察の結果、機械的処理により作製されたセラミックスにおけるZnO粒子中のキャリアは均一かつ高濃度で分布していることが確認された。

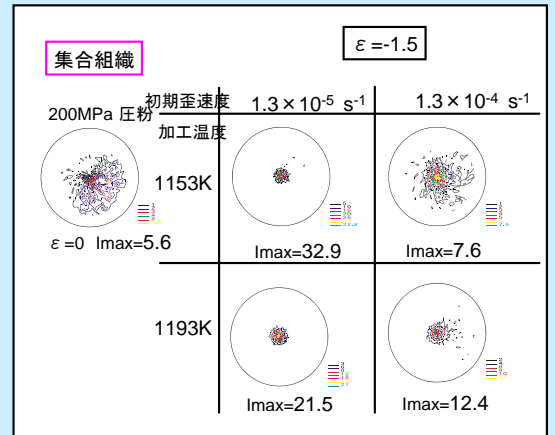


Fig.3 高温単軸圧縮加工後の結晶配向 圧縮面を投影面とし、平均極密度を1として描いた(001)正極点図。中心部に高い極密度の集積が認められる。

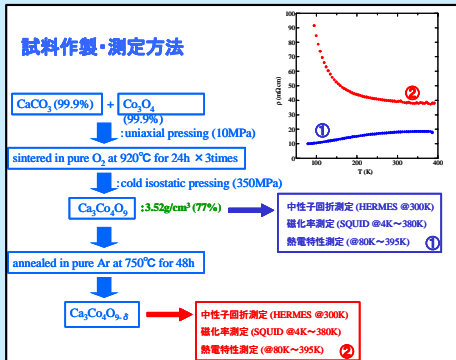


Fig.4 酸素欠損が比抵抗に及ぼす影響

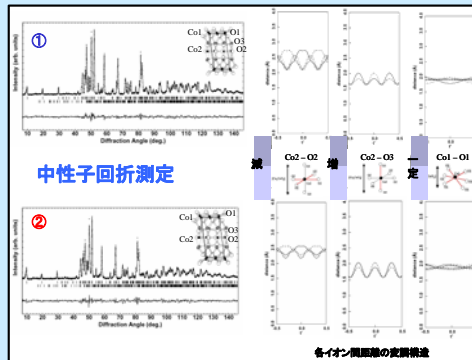


Fig.5 酸素欠損が変調構造に及ぼす影響

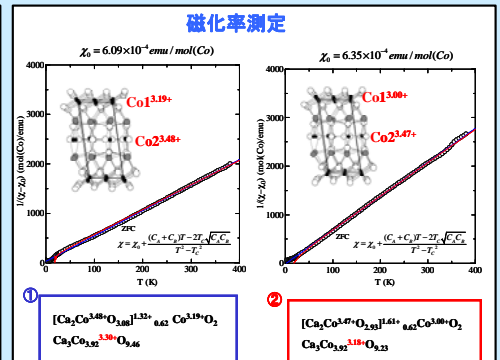


Fig.6 酸素欠損が磁化率に及ぼす影響

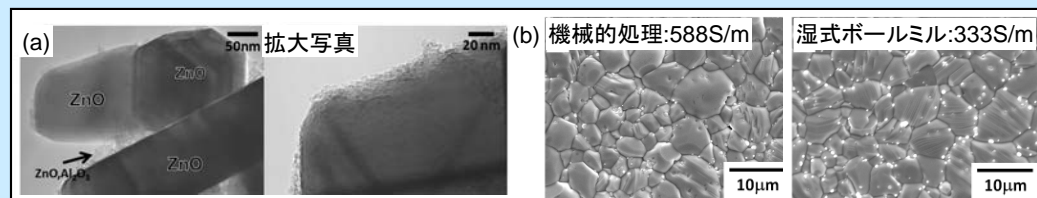


Fig.7 機械的処理により調整されたg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnOナノ複合粒子(a)、およびこれを用いて作製されたAl-ZnOセラミックスの微構造のSEM写真(b)