

平成 16 年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

ふりがな		こうもとくにひと		所属研究機関・部局・職		名古屋大学・大学院工学研究科・教授	
研究代表者氏名		河本 邦仁					
研究課題名	和文	層状酸化物熱電材料の自己組織化配向制御による高効率化					
	英文	Creation of Highly Efficient Thermoelectric Oxide Materials with Layer Structures through Self-assembly Texturing					
研究経費	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計	
16年度以降は内約額 金額単位：千円	27,000	31,400	14,400	6,000	6,200	85,000	
研究組織（研究代表者及び研究分担者）							
氏名	所属研究機関・部局・職		現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
河本 邦仁	名古屋大学・大学院工学研究科・教授		無機材料科学	研究全般の統括			
増田 佳丈	名古屋大学・大学院工学研究科・助手		無機材料化学	合成プロセスと配向化制御・電子構造制御			
当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>一次供給エネルギーの3分の2以上を熱として損失しているという事実は、エネルギーの大半を輸入に頼っている我が国にとって大変大きな問題である。エネルギー効率を上げる努力をする一方で、逃がしている熱を回収するための技術開発も早急に行わなければならない課題の一つである。このような情勢の中で、小規模分散型エネルギー源の確保・充実のため、熱を電気に直接変換する熱電変換技術に大きな期待がかかっている。高効率熱電変換システムを構築するためには、高効率材料の開発が急務であり、世界的に開発競争が激化している。本研究は、層状構造酸化物セラミックスの自己組織化配向制御による高効率熱電材料の開発を目指す。</p>							

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

当初計画にしたがって、順に研究経過・進捗状況を報告します。

1. プリカーサ板状粉末合成法の開発

すでに、n 型酸化物系の代表として我々が開発してきた ZnO-In₂O₃ 系材料の配向化には、プリカーサ粉末として塩基性硫酸亜鉛を用いることにより RTGG 配向化に成功した。右図に、配向化による ZT の向上に対する有効性を示す。ランダム配向では 100% 緻密セラミックスでも 1,073K において 0.07 という低い値であるが、層面を揃えることにより 0.13 に増加し、更に緻密化や Y の元素置換によって 0.33 まで向上することができた。

これに対して、p 型材料として高性能を誇る層状コバルト酸化物系の配向化に必要なプリカーサ板状粉末として、ベータ水酸化コバルトの水溶液合成法の開発を行って、Ca-Co-O 系層状酸化物の配向化を実現した。

2. 自己組織化配向セラミックス作製と熱電特性評価

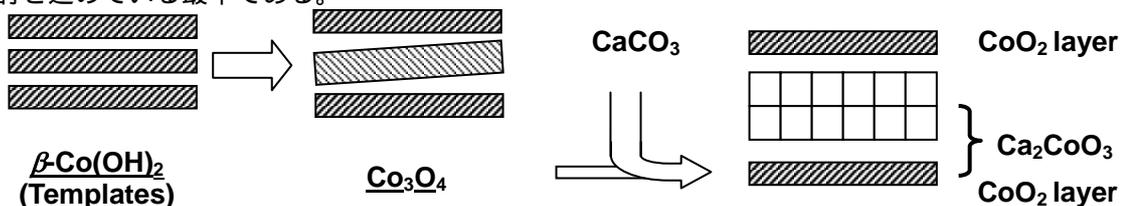
ZnInO 系についても以前から引き続き検討を行い、右図に示すような Lotgering 配向度 80% 以上の配向セラミックスの作製方法をほぼ確立できた。Ca-Co-O 系層状酸化物については、バインダーと分散剤の選定、スラリー化試験、テープ成形、焼結条件の詳細な検討を改めて行い、配向度 99% 以上のセラミックス作製に成功した。これにより、in-plane 及び out-of-plane の熱電特性を分けて測定・比較することが可能になり、ゼーベック係数は両者ほぼ差がないのに対して、導電率と熱伝導率は大きな異方性を示すことが判明した。熱伝導よりも電子伝導の方がより異方性が大きいために、性能指数 Z は in-plane が高い値を与えた。結果的には 1,060K で ZT=0.26 を示すことができたが、単結晶の報告値（1 以上）を達成するには粒界等の微細構造に工夫を加える必要があると考えられる。

3. 状態図（相関係）の確立

Zn-In-O 系では信頼性の高い状態図が知られているが、層状コバルト酸化物系については正確なものがない。重要な問題であるが、当初 2 年間は十分検討ができていない。ただし、他の研究者によるこの方面の研究も若干進められているので、これに関する本研究の取り扱いについては再考が必要であろう。

4. 配向組織化メカニズムの解明

RTGG (Reactive Templated Grain Growth) 法は、プリカーサ板状粒子と異種粉末粒子とが固体反応によって目的物質へ変化する過程で、プレカーサ粒子の結晶配向を引継ぎながら粒成長が起こって目的物質の結晶配向化を自己組織的に行わせる方法である。しかし、この過程での物質移動に伴う結晶配向化のメカニズムは必ずしも明確ではない。本研究では、XRD、高分解能 TEM 等を武器に、反応過程の追跡を行ってメカニズム解明に努め、Ca-Co-O 系の配向化については現在のところ図のようなモデルを提案している。さらに詳細について鋭意検討を進めている最中である。



5. 構造変調による電子構造変化と熱電特性の解明

本研究では、n 型酸化物として興味深い層状ペロブスカイト型酸化物 $\text{Ca}_{m+1}\text{Mn}_m\text{O}_{3m+1}$ を自然超格子に見たてて、m による層周期の変化、La, Y 等の変調ドーピングによるキャリア濃度制御と熱伝導率低下等を試み、m=3 に対するドーピングによりノンドープに比べて Z を約 2 倍向上させることができた。しかし、Zn-In-O 系などに比べて依然低効率に留まることから、今後はコンセプトを変えて探索して行く。

6. 緻密化による粒界結合の適正化

既述のとおり、Ca-Co-O 系では緻密配向セラミックスでさえ単結晶に比べて低い Z に留まっていることから、微細構造を如何に制御すべきかが明白な課題である。いずれこの問題に取り組むが、この 2 年間は Zn-In-O 系にも当てはまる問題かどうかを明確にするため、これまで報告がなかった単結晶育成に挑戦し、単結晶と多結晶の性能比較を試みた。結果的には、この n 型酸化物系では両者の性能に大差ないことが判明した。

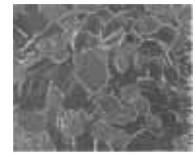
7. モジュール化と発電実験

これについてはまだ行っていない。

1. Random-oriented

100 % r.d.

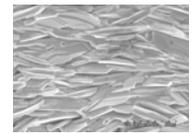
ZT=0.07(1073K)



2. RTGG-textured

90 % r.d.

ZT=0.13



3. RTGG-textured + HIP

100 % r.d.

ZT=0.32



4. Y-substituted

RTGG-textured

90 % r.d.

ZT=0.33



特記事項（これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。）

1. 自己組織的配向法の開発とその有効性の証明

N 型 ZnO-In₂O₃ 系ホモロガス相及び P 型層状カルシウムコバルト酸化物([Ca₂CoO₃]_{0.62}[CoO₂])セラミックスにおいて、プレカーサ板状粒子の合成法の開発に成功し、それを用いた RTGG 法による自己組織的配向化が熱電変換効率向上に極めて有効であることを示した。その結果、N 型 ZnO-In₂O₃ 系では 1,073K において ZT=0.33 を、また [Ca₂CoO₃]_{0.62}[CoO₂] 系では 1,060K において ZT=0.26 を達成した。

2. 単結晶育成と極限性能の推測

N 型 ZnO-In₂O₃ 系ホモロガス相については、配向セラミックスが高い性能を示し得ることを示したが、微細構造（粒界）による性能低下の可能性については不明であった。そこで、フラックス法により比較的大きな単結晶を世界ではじめて育成し、これの熱電物性を精密に測定することにより微細構造効果を明らかにし、この物質の限界熱電性能を推定することとした。その結果、(ZnO)₅In₂O₃ 単結晶の in-plane 導電率は out-of-plane 導電率に比べて約 100 倍高く、大きな構造異方性を持つことを見出した。また、配向セラミックスに比べて in-plane ゼーベック係数は小さいが、出力因子（Power factor）は高温で上昇することが判明した。この事実は粒界等の微細構造因子が性能を低下させているかに見える。しかし、さらにイットリウム(Y)を In に部分置換した系（これがセラミックスでは最大性能を示す）の単結晶を育成し詳細な検討を行ったところ、単結晶および配向セラミックスの in-plane 物性に大きな差がないことが判明し、この系では微細構造効果は無視しうることを提案した。極限性能として ZT ~ 0.5 程度までは達成可能との見通しを得た。

3. 重キャリア縮退半導体酸化物の可能性の提案

これまで n 型酸化物材料として重点的に研究開発を進めてきた ZnO-In₂O₃ 系ホモロガス相は、s,p バンド内の軽いキャリア、比較的高いキャリア移動度による高導電性、キャリア濃度を押さえて熱起電力発生、層界面フォノン散乱に基づく低熱伝導性、などの特徴を持つ材料であるが、これまでの検討結果からビスマステルル、鉛テルル等の従来材料を凌駕する性能を引き出すには限界があることが分かってきた。むしろ今までとは逆に、d バンド内の重いキャリア、移動度は低いが高ドーピング縮退化による高導電性、大有効質量による大熱起電力発生、ドーピング及び自然超格子化による低熱伝導化、という観点からの材料探索が重要になるとの確信を持つに至った。実際、論文等の公表という形の外部発表は平成 16 年度からになるが、チタン含有酸化物においてこの考え方が間違っていないことを実証しつつある。

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(発表予定のものを記入することも可能。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

1. 学術誌論文

- 1) J. W. Moon, W. S. Seo and K. Koumoto, "Effects of Doping on Thermoelectric Properties of Rare-Earth Cobalt Oxides", *Key Eng. Mater.*, 214-215, 87-92 (2002).
- 2) S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda, W. S. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric Performance of Yttrium-substituted $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Improved through Ceramic Texturing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 731-732 (2002).
- 3) D. Nagahama, Y. Masuda, T. Yonezawa and K. Koumoto, "Thermoelectric Properties of Textured Ceramics of Co-Containing Layer-Structured Oxide", *Key Eng. Mater.*, 228-229, 155-160 (2002).
- 4) S. Isobe, Y. Masuda, S. Hirano, T. Tani and K. Koumoto, "Thermoelectric Properties of Highly Textured Zn-In-O Ceramics", *Key Eng. Mater.*, 228-229, 161-166 (2002).
- 5) S. Hirano, S. Isobe, T. Tani, N. Kitamura, I. Matsubara and K. Koumoto, "Electrical and Thermal Transport in Layer-Structured $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ ($m=5$ and 9) Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41, 6430-6435 (2002).
- 6) Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani and K. Koumoto, "Thermoelectric Performance of Bi- and Na-Substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Improved through Ceramic Texturing", *J. Mater. Chem.*, 13, 1094-1099 (2003).
- 7) C. H. Pai and K. Koumoto, "The Effect of Powder Oxidation on the Thermoelectric Properties of Beta- FeSi_2 ", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40(11), 1106-1112 (2003).
- 8) O. Malochkin, W. S. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric Properties of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Single Crystal Grown by a Flux Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43(2A), L194-L196 (2004).
- 9) O. Malochkin, W. S. Seo, Y. Ono, T. Kajitani and K. Koumoto, "Anisotropy in Electrical Conductivity of $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Single Crystal Grown by a Flux Method", *J. Ceram. Soc. Japan*, in press.
- 10) W. S. Seo, Y. J. Lee, Y. H. Lee, D. Nagahama, Y. Masuda and K. Koumoto, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Silicon Clathrate Compound $\text{Ba}_8\text{Ni}_6\text{Si}_{40}$ ", *J. Mater. Res.*, submitted.
- 11) W. S. Seo, Y. J. Lee, H. Itahara, T. Tani, K. Koumoto, "High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of the Reactive Templated Grain Growth Process for $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *J. Mater. Res.*, submitted.

2. 国際会議論文

- 1) K. Koumoto, S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda and W. S. Seo, "Thermoelectric Performance of Zinc Indium Oxide Improved through Ceramic Texturing", Proc. 2nd Int. Conf. Mass and Charge Transport in Inorg. Mater. (Adv. in Sci. Technol., 37), Edited by P. Vincenzini and V. Buscaglia, Florence, Italy, pp. 315-324 (2002).
- 2) D. Nagahama, T. Tani, Y. Masuda, H. Itahara, T. Yonezawa and K. Koumoto, "Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based Ceramics Textured by Templated Grain Growth Method", Proc. 21st Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, 2002.
- 3) O. Malochkin, W. S. Seo and K. Koumoto, "Single Crystal Growth of Homologous Compounds in the ZnO-In₂O₃ System and Thermoelectric Properties", Proc. 22nd Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, pp.167-170 (2003).
- 4) H. Itahara, C. Xia, Y. Seno, J. Sugiyama, T. Tani and K. Koumoto, "Synthesis of Textured Thermoelectric Layered Cobaltites by Reactive Templated Grain Growth", Proc. 22nd Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, pp.188-191 (2003).
- 5) P. Zhu, Y. Masuda and K. Koumoto, "Investigation on the Assessment of Nano-block Integration Process for Novel Thermoelectric Materials", Proc. 22nd Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, pp.368-371 (2003).
- 6) H. C. Shin and K. Koumoto, "Thermoelectric Properties of $\text{LaSr}_3\text{Fe}_2\text{MO}_{10}$ ($M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ti}$ and Mn)", Proc. 20th Int. Japan-Korea Seminar on Ceramics, Matsue, pp.603-606 (2003).

3. 総説・解説

- 1) Toshihiko Tani and Kunihito Koumoto, "Texture Engineering of Oxide Thermoelectrics by Reactive Templated Grain Growth Method", pp.147-157 in *Oxide Thermoelectrics* edited by K. Koumoto, I. Terasaki and N. Murayama, Research Signpost, India, 2002.
- 2) 平野晋吾、磯部真也、谷 俊彦、増田佳丈、河本邦仁、"高温熱電変換材料の新展開 - 層状構造 $(\text{ZnO})_m\text{In}_2\text{O}_3$ セラミックの熱電物性 -", セラミックデータブック 2002, pp.80-82 (2002).
- 3) 河本邦仁、"酸化物熱電変換材料の将来", 未来材料, 3(5), 30-37 (2003).

4. 招待講演等

- 1) K. Koumoto and T. Tani, "Thermoelectric Oxide Ceramics with Layered Structures", 10th Int. Ceramic Congress and 3rd Forum on New Materials, Florence, Italy, 2002. (招待講演)
- 2) 河本邦仁、"酸化物熱電変換材料の合成と物性", 粉体粉末冶金協会秋季大会、京都、2002. (研究功績賞受賞講演)
- 3) 河本邦仁、"酸化物熱電変換材料の創製", 応用物理学学会春季大会、神奈川大学、2003. (招待講演)
- 4) 河本邦仁、"ナノブロック積層・自己組織化配向による酸化物熱電変換材料の創製", 北陸先端大材料科学研究科セミナー、石川県、2004. (招待講演)
- 5) 河本邦仁、"酸化物熱電変換材料創製の新たに挑戦", 日本セラミックス協会年会、湘南工科大学、2004. (招待講演)

5. 特許

- 1) 特願 2002-313973 「熱電変換材料及びその製造方法」
- 2) 特開 2002-84006 「酸化物熱電変換材料」
- 3) 特願 2003-207603 「インジウム亜鉛酸化物単結晶及びその製造方法」