

## コンビナトリアルケミストリーによる熱電材料開発

### 【はじめに】

無機化合物は周期律表のほとんどの元素が構成元素となり得るため、その数も無限にある。そのような莫大な数の中から、優れた機能を有する物質を探し出すことは非常に困難なことである。現在、機能性無機材料の探索において、合成は原料粉末の調製、混合とそれに続く固相反応により行われている。この方法における一連の合成手法は時間と手間がかかることのみならず、場合によっては、一度の熱処理では反応を完全に進行させることができず、焼成後、試料を粉碎、混合して再び熱処理を繰り返す必要があるのが現状である。また特性評価についても、例えば電気抵抗測定の場合、試料に電極付けをし、計測器に接続した後、測定を始めるのが現状である。このような方法で無数にある無機化合物の中から優れた機能を有する物質を見つけ出すことは途方もない挑戦に思われる。機能性有機材料の探索においては短時間で多数の材料を合成、評価できるコンビナトリアルケミストリー技術が確立されつつあるが、機能性無機材料の探索においてコンビナトリアルケミストリー技術の開発は遅れている。しかし、主に炭素、水素、酸素から成る有機材料に比べ、周期律表のほとんどの元素が構成元素となり得る無機材料の研究開発においてこそ、物質設計、合成及び評価を効率的に行うコンビナトリアルケミストリー技術の確立が重要であることは明らかである。そこで当所では高性能熱電材料の開発を目指し、熱電酸化物の高効率・高速合成及び評価法の開発に取り組んでいる。

### 【コンビナトリアル合成法】

「多種類の金属酸化物群をいかに効率よく合成するか」という命題に対して、従来の粉末原料に代わり

溶液原料を用いるアプローチが有効である。ここでは、基板を金属有機酸塩溶液中にディップコーティングした後、これを適切な温度で熱処理することにより、基板上に酸化物薄膜を形成させる手法を試みた。この方法は、溶液を原料とするため、金属イオンを原子レベルで混合することが可能であると共組成制御が容易であること、粉末原料に比べ反応時間が大幅に短縮されること、高真空装置を必要としないことから、物質探索のために多くの試料を短時間に作製することを目的とするライブラリー調製に適した手法である。複合酸化物の前駆溶液は自動分注装置を用いて調整する。さらに 25 試料を一度に成膜できるディップコーティング装置も開発し、試料合成の高速化を試みた。

以上のシステムを利用した高速合成の例として、ここでは  $(\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Bi}_y)_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ライブラリーの作製を紹介する。Ca の一部が Sr 及び Bi で置換された Ca-Co-O は優れた熱電特性を示す。そこで Ca サイトへの Sr、Bi の固溶限界及び最適組成の決定を目指し、Ca、Sr 及び Bi 量を任意に変化させた一連の試料を合成した。ここでは原料溶液に金属ナフテン酸溶液を用いた。所定の組成比になるよう自動分注した混合溶液を MgO 単結晶基板 (15x5x1mm) にディップコートした後、空气中 400°C、20 分加熱し、溶媒及び有機成分を分解した。焼成後の酸化物薄膜の膜厚はおおよそ 500 オングストロームである。膜厚を厚くするためこの操作を数回繰り返した後、酸素気流中 800°C、2 時間焼成した。図 1 に一回のバッチで合成した試料を示す。以上の操作により、試料合成に要する時間は従来の粉末法に比べ 20 倍以上短縮することが可能となった。

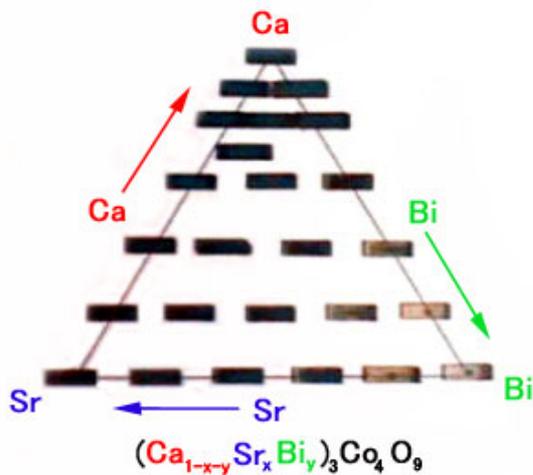


図 1

### 【コンビナトリアル評価法】

#### ●現状の問題

熱電変換材料の特性は性能指数  $Z$  により評価されている。この  $Z$  は以下のように三つの物性値により決まる。

$$Z = S^2 \rho / \kappa \quad (1)$$

ここで  $S$  はゼーベック係数、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導度である。即ち、高い  $Z$  を得るためには、 $S$  が大きく、電気を良く流しながらも熱を伝えにくい材料を合成しなくてはならない。このことから、熱電材料には他の機能性材料には要求されない非常に難しい問題が課され、その新規物質の探索の困難さは容易に想像できる。さらに、試料の  $Z$  を得るためには  $S$ 、 $\rho$ 、さらに  $\kappa$  の測定をそれぞれ行う必要があり、一試料当たり、数日～一週間を要するのが現状である。しかし、このような方法で探索を行ったのでは高性能熱電材料の発見は至難の業である。そこで、多数試料の高効率・高速評価法を確立することが重要となり、それが開発されれば、高性能熱電材料発見の可能性が飛躍的に高まることが期待できる。

#### ●熱電コンビナトリアル評価法の原理

人間の五感の中で最も発達し、その処理能力が優れているものは視覚である。そのため、材料特性を色に変換することは特性評価法として最も効率的であると思われる。当所では熱電物質の特徴である、ペルチェ効果に注目し、これによるコンビナトリアル評価法の開発に取り組んでいる。ペルチェ効果とは熱電材料に直流電流を流すことにより、材料の両端部に温度差が生じる現象であり、最近ではこの効果を用いた小型温冷庫も販売されている。通電によりペルチェ効果で生じる温度差 ( $\Delta T$ ) と  $Z$  の関係は理想的に、

$$\Delta T = Z T_c^2 / 2 \quad (2)$$

と記述することができる。ここで  $T_c$  は熱電材料の低温側の温度である。式(2)はペルチェ効果により生じた温度差が大きいほど  $Z$  の値も大きくなることを示している。試料の両端に生じた温度差は赤外線サーモグラフィーを用いることで視覚情報に変換することが可能である。ここではサーモグラフィー法(TG法)による熱電特性の高効率・高速評価法について報告する。

#### ●結果

TG法の有効性を実証するため、二本の試料を直列に接続し直流電流(0.23 A)を流して温度差を測定した結果を図2に示す。

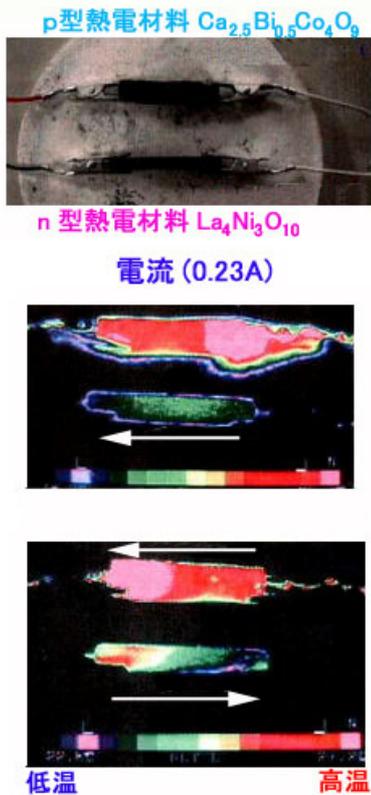


図 2

この試料は上から  $\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$  (p型)と  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (n型)であり、従来法、即ち一試料当たり約一週間かけて測定した  $Z$  の値は室温でそれぞれ  $1.0 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  と  $4.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  であった(表 1)。TG 法では試料に電流を流すための電極接続と温度測定のためのセンサー取り付けに手間と時間を要しては高効率・高速評価は実現できない。そこで、電流端子接続にはワニ口クリップを用い、試料を両端から挟むように固定した。図 2 から電流を流すことにより試料両端で温度差が生じていることが分かる。また流す電流の方向を反転することで、低温部と高温部も反転した。この結果は試料両端に生じた温度差がペルチェ効果によるものであることを示している。サーモグラフィーにより計測した温度差から  $Z$  を算出した結果、従来法で得た  $Z$  の値とほぼ一致した(表 1)。また TG 法では試料の電流端子接続から  $Z$  算出までに要した時間は 3~5 分程度であった。以上のように TG 法は  $Z$  の高効率・高速評価に適した

評価法であることが実証できた。さらに、この評価法では、多数試料の温度差をサーモグラフィーにより一度に測定できるため、試料数が増えても測定に要する時間が増加することはなく、反対に一試料当たり要する時間を試料数を増加させることによって短縮することができる。

表 1 従来法及びサーモグラフィー法により測定した熱電材料の室温における  $Z$ 。

試料	$Z$ (従来法) $\text{K}^{-1}$	$Z$ (TG 法) $\text{K}^{-1}$
$\text{Ca}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ (p型熱電材料)	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (n型熱電材料)	$4.0 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-6}$

#### 【まとめ】

当所では現段階で従来法よりも数十倍程度の高効率化された合成・評価技術を開発している。コンビナトリアルケミストリーによる物質探索技術は優れた特性を有する物質の発見の可能性を高めるだけでなく、材料開発段階での投入エネルギー及び資源消費(廃棄)量の低減を可能にする低コスト・低環境負荷物質探索技術でもあり、次世代物質探索技術として熱電材料のみならず、材料開発の全ての分野での導入が期待される。今後当所でも、合成法においてはさらなる高速化と省エネルギー、省原料化を目的としてインクジェット法等の開発を試みる。また評価法に関しても試料形状や試料と電極との低接触抵抗接合、温度調節等の技術的課題を解決し、より精密な高速評価法の確立に挑戦する。一連のコンビナトリアル合成・評価技術の当面の目標は従来法の千倍のオーダーまで高効率・高速化することである。なお本研究は NEDO 産業技術研究助成事業からの支援を受けて行われている。