

# コンビナトリアルケミストリーによる n 型熱電酸化物の開発 ～モジュールに不可欠～

廃熱を利用した熱電発電を実現するためには 400～800℃の温度領域で、酸化や溶融さらには毒性等の問題がない熱電材料の開発が必要であり、これらの問題を解決する材料として酸化物に注目が集まっている。p 型材料として Co 系層状酸化物が優れた熱電特性を有することが知られているが、これらと同等あるいはそれ以上の特性を有する n 型の熱電酸化物は開発されていない。そこでコンビナトリアルケミストリーにより新規 n 型酸化物の開発を試みた。ここでは Ni を含む酸化物のスクリーニング結果とそこから見出された n

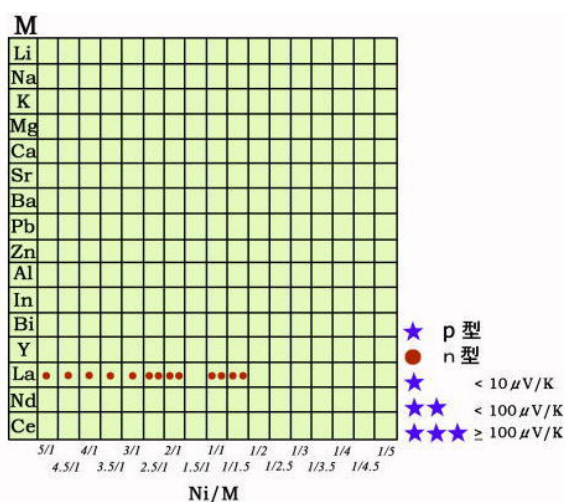


図 1

型酸化物焼結体の熱電特性について報告する。

図 1 に Ni を含む二元系酸化物ライブラリーのスクリーニング結果を示す。これらのライブラリーでゼーベックテスターにより n 型の応答が確認されたのは La-Ni-O 系のみであった。X 線回折測定によりこれらの酸化物がペロブスカイト ( $\text{ABO}_3$ ) 構造を有していることが分かった。しかしこれらの酸化物のゼーベック係数は、室温で高々  $-5 \mu\text{V/K}$  程度であった。そこで、La あるいは Ni の一部を他元素で置換することで特性向上を試みた。このスクリーニングもコンビナトリアルケミストリーにより行った。図 2 には La-Bi-Ni-O 系と La-Ni-Cu-O 系のゼーベック係数を示す。

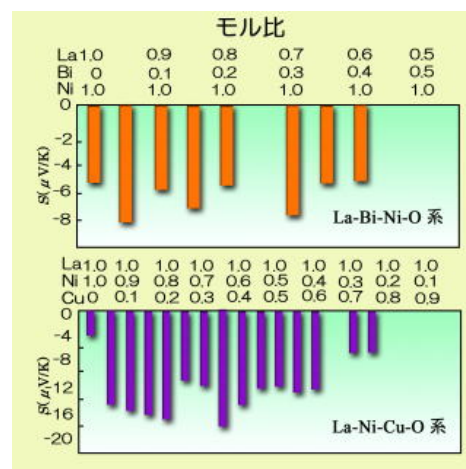


図 2

その結果、La の一部を Bi で、あるいは Ni の一部を Cu で置換することでゼーベック係数が増加することが分かった。その他にも La を Na、K、Ca、Sr 及び Nd で、Ni を Cr、Mn、Fe、Co で置換することでもゼーベック係数が増加した。

次に、コンビナトリアルケミストリーでゼーベック係数の増加が確認された  $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$  のホットプレス焼結体の熱電特性を図 3 に示す。

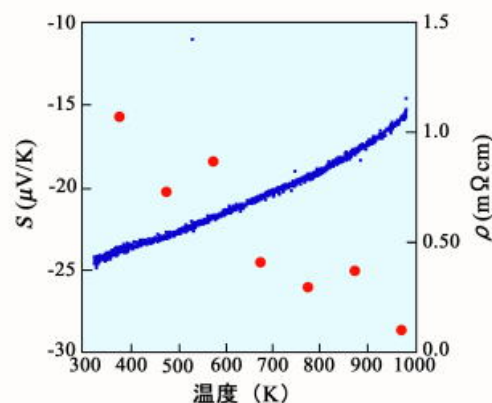


図 3

ホットプレスは空気中において 900℃、10MPa で 3 時間行った。この酸化物のゼーベック係数 ( $S$ ) は 100～700℃において最高で  $-15 \sim -30 \mu\text{V/K}$  であったが、電気抵抗率 ( $\rho$ ) は  $1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  以下と、酸化物としては非常に低い値となった。

コンビナトリアルケミストリーを用い、Ni 系 n 型酸化物を開発した。この酸化物の熱電特性はまだまだ応用には十分ではないものの、電気抵抗率が低いことは、それが高い Co 系 p 型層状酸化物の欠点を補う点でメリットがある。