

Co 系層状酸化物単結晶の合成と熱電特性

【はじめに】

当所では、高温・空気中でも長時間安定に作動する高性能熱電酸化物素子の開発に取り組んでいる。新規熱電酸化物材料の探索においては、特に電導層と絶縁層が交互に積層した層状構造を有する物質(図 1)に注目して研究を行っており、最近、高温・空気中でも非常に高い p 型の熱電特性を示す酸化物単結晶の合成に「偶然」成功した。この単結晶は $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (Co-349)の組成を有する層状酸化物である。

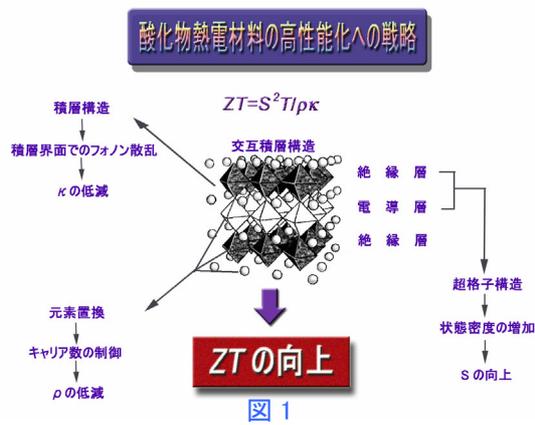


図 1

図 2 に Co-349 の結晶構造を示す。

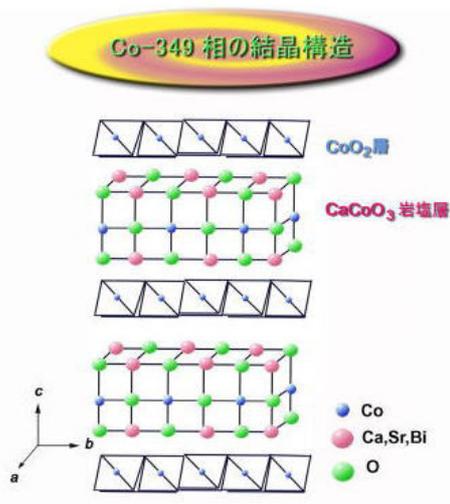


図 2

この酸化物は二つのユニットが交互に積み重なった積層構造を有している。その一方は Co の周りを六個の酸素が配位した八面体が稜共有した CoO_2 層であり、もう一方が岩塩構造を有する Ca_2CoO_3 層である。ここでは Co-349 単結

晶の合成法と熱電特性について報告する。

【合 成】

Co-349 単結晶はガラス・アニール法により合成した(図 3)。

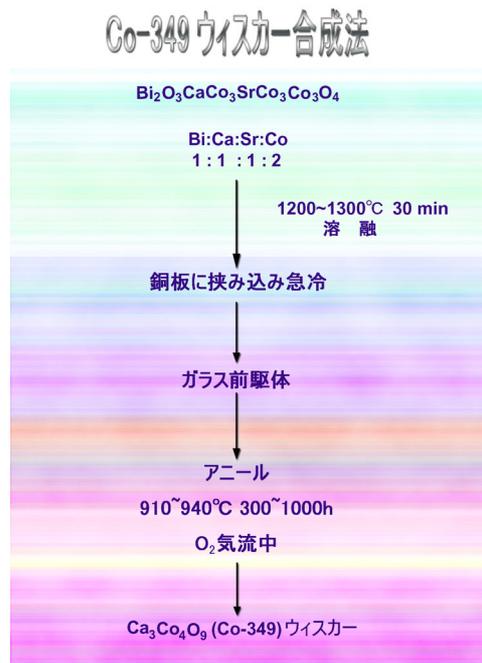


図 3

原料粉末として Bi_2O_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 及び Co_3O_4 を元素比が $\text{Bi}:\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Co}=1:1:1:2$ となるように混合し、 1300°C 、空気中で 30 分間熔融した。原料融液を室温の銅板上に流し出し、もう一枚の銅板で挟み込み急冷することでガラス前駆体を作製した。このガラス前駆体を酸素気流中、 $920\sim 930^\circ\text{C}$ で 60~1000 時間アニールすることで繊維状単結晶ウイスキーを得た。図 4 に Co-349 ウイスキーの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

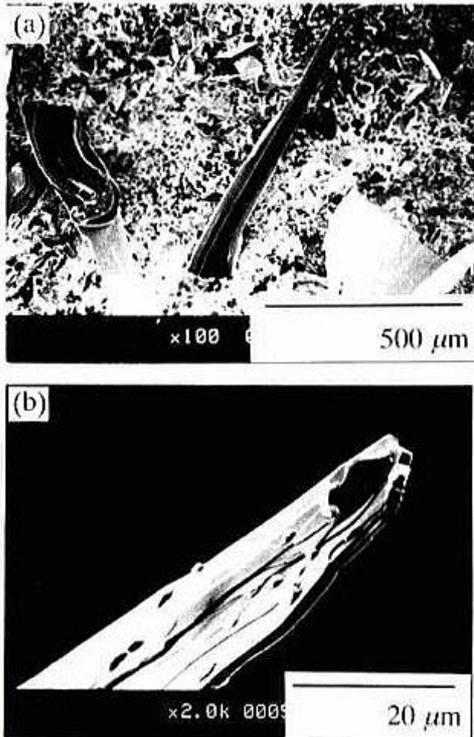


図 4

Co-349 ウィスカーはリボン形状を有し、その大きさは幅 50 ~ 200 μm 、厚さ 1.0 ~ 5.0 μm 、長さ 0.1 ~ 1.2 mm であった。幅広い、良く成長した面が ab 面と一致し、厚さ方向が c 軸に相当する。ウィスカーの平均組成は $\text{Ca}_{1.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_2\text{O}_5$ であり、Ca の一部が Sr 及び Bi で置換されている。また X 線回折パターンから計算した c 軸長は 10.87 Å であった。

【結果】

図 5 に Co-349 ウィスカーの側面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。

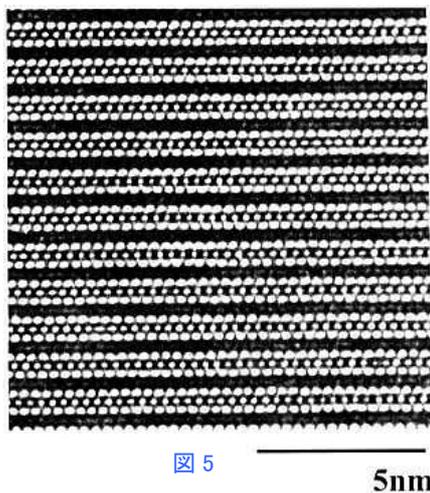


図 5

この写真から Co-349 相は c 軸方向に積層した層状構造を有していることが明らかになった。

図 6 に Co-349 ウィスカーのゼーベック係数 (S) と抵抗率 (ρ) の温度依存性を示す。

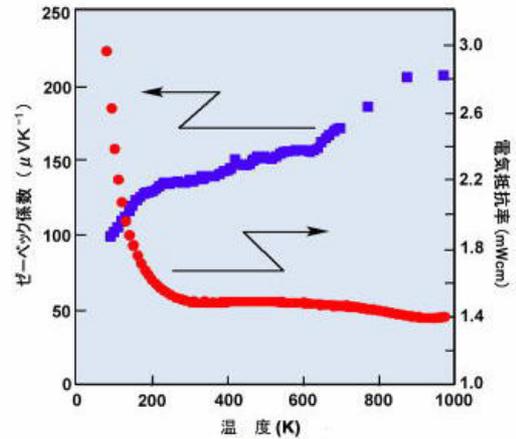


図 6

温度の上昇に従い S は増加し、 ρ は減少した。873 K 以上の温度において S は 200 μVK^{-1} 以上となった。一方、 ρ は 1.4 ~ 1.5 $\text{m}\Omega\text{ cm}$ と低い値であった。Co-349 ウィスカーの熱伝導率 (κ) は試料サイズの問題で測定できていないもののウィスカーと同組成を有する多結晶焼結体の κ は 473 ~ 973 K で 1.0 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度の低い値であった(図 7)。

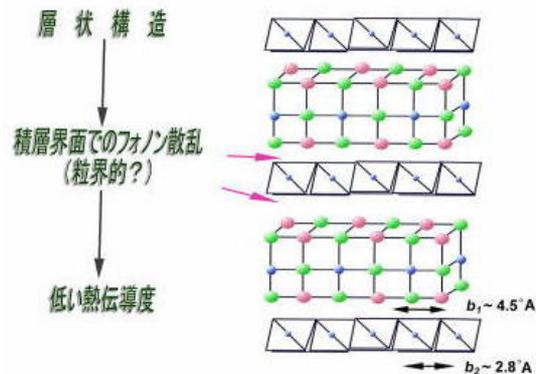
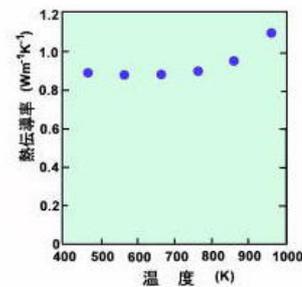


図 7

これは Co-349 の層状構造に起因する。Co-349 には CoO_2 層と岩塩層の界面に格子のズレ (misfit) が存在し、これによ

りフォノンが散乱され、格子による熱伝導が妨げられている。多結晶焼結体の κ を用い計算した Co-349 ウィスカーの ZT は 973 K において 2.7 となった(図 8 ●)。

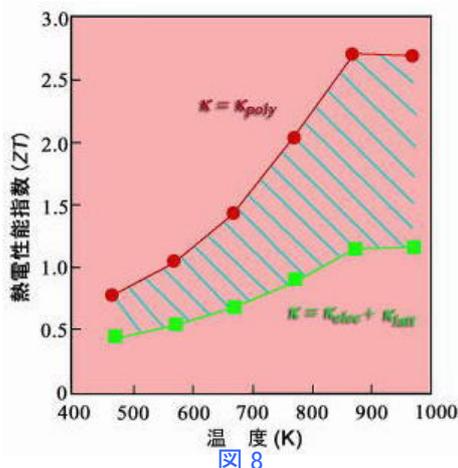


図 8

しかし一般に、単結晶の κ は多結晶焼結体よりも高くなる。そこでヴィデマン-フランツの式から計算した電導キャリアによる熱伝導度 (κ_{elec}) と多結晶焼結体の κ から見積もった格子による熱伝導度 (κ_{latt}) により Co-349 ウィスカーの κ ($= \kappa_{elec} + \kappa_{latt}$) を計算し、ZT を算出した(図 8 ■)。実際のウィスカーの ZT は図中の斜線内にある。この結果、Co-349 ウィスカーの ZT は 873 K 以上の温度で 1.2 を超えており、この酸化物が高温・空気中で非常に高い熱電特性を有していることが分かった。では、Co-349 相がなぜ高い熱電特性を有するのか？これについては現在解明中であるが、類似構造を有する Na_{10}O_4 との比較から、岩塩層中の存在がゼーベック係数を増大しているものと考えている。さらに、熱伝導度は積層界面で低減されている。つまり、Co-349 結晶中では異なる部位(格子及び積層界面)が異なる機能(熱起電力、ゼーベック係数増大及び熱伝導障害)を有し、それらが見事に調和することで高い熱電特性が発現していることが分かった。即ち、Co-349 ラティスコンポジットのモデルとも言える物質である。

今回開発された Co-349 は稀少元素あるいは毒性元素を含まず、高温・空気中でも化学的に安定である。即ち、高温廃熱からの熱電発電には非常に適した物質である。今後、Co-349 を発電素子化するためには、大型単結晶も

しくは単結晶と同等の熱電特性を有する多結晶焼結体を開発する必要がある。一般的な固相焼結法により作製した Co-349 多結晶焼結体の ZT はウィスカーよりも一桁低い。これは ρ の二次元性に起因する。Co-349 ウィスカーの ab 面内の ρ (ρ_{ab}) は図 6 に示したように低いが、 c 軸方向の ρ (ρ_c) は ρ_{ab} の 500~1000 倍高い値である(図 9)。

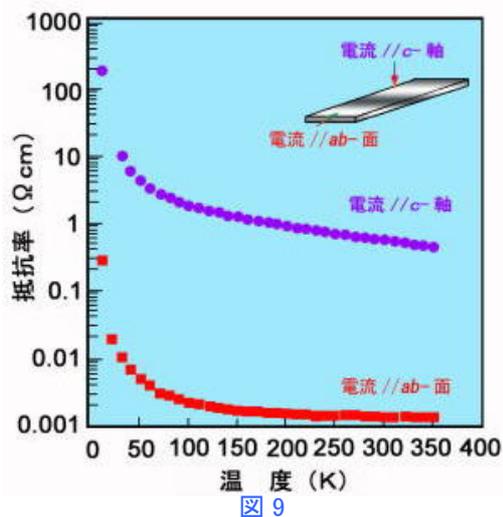


図 9

この二次元性の結果、多結晶焼結体では ρ がウィスカーの ρ_{ab} の約 10 倍高くなり、ZT が一桁低くなる。多結晶焼結体でウィスカーと同程度の ρ を得るためには、結晶粒の ab 面を配向化させる必要がある。そのためには、ホットプレスなどの加圧焼結法や熔融・凝固法などが有効な作製法であると考えられる。

Co-349 の発見によりこれまで「夢」のエネルギーとして思い込まれていた高温廃熱を利用した熱電発電の実用化が現実的なものとなった。今後は Co-349 と同程度、あるいはそれ以上の特性を有する n 型熱電酸化物材料を開発し、電極等素子化への要素技術課題を解決することで高温廃熱利用熱電発電の実現を目指す。

参考文献

R. Funahashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **39** (2000) L1127.