

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」  
平成14年度採択研究代表者

河本 邦仁

(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

## 「ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製」

### 1. 研究実施の概要

高性能酸化物系材料においては「低次元・異方構造」が高性能発現の重要な場になっており、自然超格子構造から機能発現がなされている。すなわち、各機能ブロック（ナノブロックと呼ぶ）が役割分担することにより、複合物性を独立に制御している。例えばCo層状酸化物では、CoO<sub>2</sub>層が強相関効果による巨大エントロピー輸送と高導電性を担い、Na層はランダム配列・フォノン散乱による低熱伝導性を担う。この事実は、層状構造酸化物、特に対称性の異なる2種類以上の副格子が規則的に周期配列したハイブリッド結晶が、これまでの熱電材料とは全く異なるメカニズムで高性能を発現できることを示唆している。すなわち、電子輸送と熱輸送を異なる構造部位（ナノブロック）で独立に制御することにより、高変換効率を達成することができる。そこで、熱電機能物性を持つナノブロックを複数種組み合わせることで低次元・異方構造を構築（インテグレーション）することにより、高効率熱電変換材料を創製するという観点から研究推進した。

具体的には、Zn-In-O系自然超格子、ミスフィット型コバルト酸化物系などの組成・構造変調による高効率化の実現、ゼロ次元ナノボイド分散によるZnO材料の低熱伝導率化、コンビナトリアル組成探索による新規n型酸化物材料の提案とモジュール化による評価などの成果を挙げた。また、新しいアイデアに基づく予備的な検討の中から、画期的ブレークスルーの芽が出て来ており、今後はナノ界面現象に着目した研究展開の中から革新的材料創製が可能になる見通しが出てきた。

### 2. 研究実施内容

#### 2.1 ナノブロックの自己組織的インテグレーション

ZnOナノブロックを用いて、ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系n型層状酸化物を自己組織的インテグレーションによって結晶軸配向したセラミックスを作製するRTGGプロセスを開発し、無配向セラミックスに比べて無次元性能指数ZTを約2倍向上することに成功。また、Co(OH)<sub>2</sub>ナノブロックからのCa<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>配向セラミックスの自己組織的インテグレーションも同様に有効であることを証明し、性能指数の大幅な向上を可能にした。

また、ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物単結晶をフラックス法により育成することに成功し、この物

質系が持つ熱電性能の限界を見極めることを試みた。その結果、これまでに配向セラミックスで実現してきた性能がほぼ限界に近かったことを明らかにすることができた。結論的には、高温（800℃）で達成可能な性能は $ZT < 0.5$ と見積もられた。

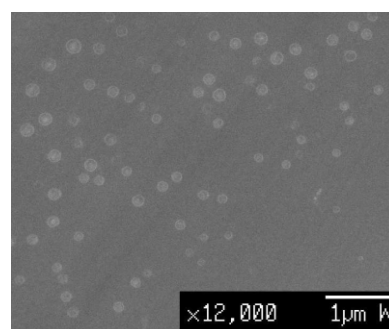
以上より、Zn-In-O系の特徴である広幅バンドに由来する軽キャリア、高移動度とはまったく逆の、重キャリア、低移動度という特徴を持つ氧化物系で縮退半導体になる候補物質を探索し、これによって高性能熱電材料を実現する可能性を検討し、次年度以降への見通しを得た。さらに、ナノ界面現象が高効率化の上で重要であることを見出した。

## 2.2 ミスフィット型層状コバルト酸化物のナノブロック変調による高性能化

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系ミスフィット層状酸化物の熱電物性に対するBiの元素置換効果と結晶構造との関係を詳細に検討し、岩塩層へのBi置換が性能向上に有効なことを明らかにした。また $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ のNaに対するアルカリ土類元素置換の効果も系統的に調査し、Na-Oナノブロックの構造変調とモジュレーションドーピングにより熱電性能の向上が可能であることを示した。これは、ミスフィット型層状コバルト酸化物が自然超格子と見なせることを示唆しており、今後の性能向上に指針を与える結果として評価できる。

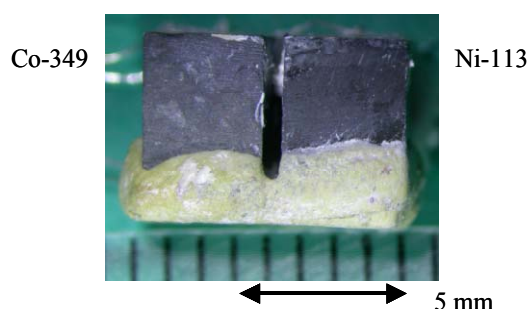
## 2.3 ナノ構造制御によるZnO熱電半導体の高効率化

緻密マトリックス中へのナノボイド構造の導入によるフォノン散乱の選択的増強に成功した。右図はナノボイド構造の高分解能SEM像と熱伝導率の温度依存性で、緻密なZnOマトリックス中に直径70～120nmのナノボイドが多数分散している。熱伝導率は室温で35%低下し、1038Kの高温でも30%の低減が達成された。この結果はナノ構造制御の有効性を示すものとして評価され、今後0、1、2次元ナノ構造の制御による高性能達成に向けた取り組みが期待される。



## 2.4 高速コンビケムによる材料探索とモジュール特性評価

Co-349ホットプレス焼結体と $\text{LaNiO}_3$ ホットプレス焼結体を用いて一対の熱電素子を作製した（右図）。このうち $\text{LaNiO}_3$ 相の組成最適化にはコンビナトリアル技術を用いた。作製した素子の最高出力は高温部が850℃、温度差が500℃の条件下で最大152mWの発電が可能であった。この値は $1.1\text{W}/\text{cm}^3$ 以上の非常に高い出力密度に相当し、リチウム電池や高分子燃料電池などの出力密度を凌駕する値である。ただし、n型材料である $\text{LaNiO}_3$ の性能がまだ十分でなく、今後高性能n型材料が開発された暁にはさらに高出力熱電モジュールが可能になり、ユビキタス社会での応用・利用が実現するであろう。



### 3. 研究実施体制

#### 名大グループ

- ① 研究分担グループ長：河本邦仁（名古屋大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：ナノブロックインテグレーションの指針構築と結晶構造設計

#### 東北大グループ

- ① 研究分担グループ長：梶谷 剛（東北大学大学院工学研究科、教授）
- ② 研究項目：新規酸化物熱電半導体とそれらに関連した化合物熱電半導体の創製

#### 九大グループ

- ① 研究分担グループ長：大瀧倫卓（九州大学大学院総合理工学研究院、助教授）
- ② 研究項目：層状構造を構成するナノブロック層の機能抽出と非化学量論を精密制御した酸化物熱電材料の合成

#### 産総研グループ

- ① 研究分担グループ長：舟橋良次（産業技術総合研究所、主任研究員）
- ② 研究項目：酸化物熱電モジュールの開発

#### 早大グループ

- ① 研究分担グループ長：寺崎一郎（早稲田大学理工学部、教授）
- ② 研究項目：非コバルト酸化物におけるナノブロックインテグレーション

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文発表

- 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”, Japanese Journal of Applied Physics, 43, 194-196 (2004).
- Chul-Hoon Pai and K. Koumoto, “The Effect of Powder Oxidation on the Thermoelectric Properties of Beta- $\text{FeSi}_2$ ”, Journal of the Korean Ceramic Society, 40, 1106-1112 (2003)
- O. Malochkin, W. S. Seo and K. Koumoto, “Single Crystal Growth of Homologous Compounds in the  $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$  System and Thermoelectric Properties”, Proc. 22nd Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, pp.167-170 (2003).
- 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).
- 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).

- H. C. Shin and K. Koumoto “Thermoelectric Properties of  $\text{LaSr}_3\text{Fe}_2\text{MO}_{10}$  (M=Fe, Co, Ti and Mn)”, Proc. 20th Int. Japan-Korea Seminar on Ceramics, Matsue, pp. 603-606 (2003).
- Yanfeng Gao, Yoshitake Masuda, and Kunihiro Koumoto, “Microstructure-Controlled Deposition of  $\text{SrTiO}_3$  Thin Film on Self-Assembled Monolayers in an Aqueous Solution of  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{BO}_3$ ”, Chemistry of Materials, 15(12), 2399-2410 (2003)
- Yanfeng Gao, Yoshitake Masuda and Kunihiro Koumoto, “Micropatterning of  $\text{TiO}_2$  Thin Film in an Aqueous Peroxotitanate Solution”, Chemistry of Materials, 16, 1062-1067 (2004)
- Yanfeng Gao, Yoshitake Masuda and Kunihiro Koumoto, “Micropatterning of lanthanum-based oxide thin film on self-assembled monolayers” Journal of Colloid and Interface Science 274, 392-397 (2004)
- Yoshitake Masuda, Daisuke Nagahama, Hiroshi Itahara, Toshihiko Tani, WonSeon Seo and Kunihiro 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)
- Yoshitake Masuda, Tsutomu Sugiyama, Won-Seon Seo, and Kunihiro Koumoto, “Deposition Mechanism of Anatase  $\text{TiO}_2$  on Self-Assembled Monolayers from an Aqueous Solution”, Chemistry of Materials, 15(12), 2469-2476 (2003)
- Yoshitake Masuda, Shinichi Wakamatsu, and Kunihiro Koumoto, “Site-selective deposition and micropatterning of tantalum oxide thin films using a monolayer” J. Euro. Ceram. Soc., 24, 301-307 (2004)
- Y. Miyazaki, T. Miura, M. Onoda, M. Uchida, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii and T. Kajitani  
“Modulated structure of misfit-layered cobalt oxide  $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.63}\text{CoO}_2$ ”  
Jpn. J. Appl. Phys., 42(2003) 7467-7473.
- T. Kajitani, Y. Ono, Y. Miyazaki, M. Sluiter, L. Chen, T. Goto and Y. Kawazo  
“Phonon DOS of filled skutterudite,  $\text{Ba}_{0.1}\text{CoSb}_3$  Proceedings of the 22nd International Conference on Thermoelectrics”  
(ICT 2003), (August 17-21, 2003, Herault, France), IEEE, 2004, p. 81-84.
- Y. Miyazaki, Y. Suzuki, T. Miura, Y. Ono and T. Kajitani  
“Effect of 3d-transition metal substitution on the thermoelectric properties of the misfit-layered cobalt oxide  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_2$ ”  
ibid, p. 203-206.

- W. Koshibae and S. Maekawa:  
 “Effect of spin and orbital on thermopower in strongly correlated electron systems”  
 J. Magn. Magn. Matter. 258-259, 216-218 (2003).
- W. Koshibae and S. Maekawa:  
 “ Exact-diagonalization study of thermoelectric response in strongly correlated electron systems”  
 Physica B 329-333, 896-897 (2003).
- W. Koshibae and S. Maekawa:  
 “Electronic State of a CoO<sub>2</sub> Layer with Hexagonal Structure: A Kagome Lattice Structure in a Triangular Lattice”  
 Phys. Rev. Lett. 91, 257003 (2003).
- M. Ohtaki, S. Maehara, and S. Shige, “Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO Sintered with Nanosized Void Forming Agents” , Proc. 22nd Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, pp.171-174 (2003).
- M. Ohtaki and K. Shouji, “Sintering Process and Nonstoichiometry of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Layered Thermoelectric Oxide” , Proc. 22nd Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, pp.227-230 (2003).
- Masahiro Shikano, and Ryoji Funahashi, “Electrical and thermal properties of single-crystalline (Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub>with a Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> structure” , Applied Physics Letters, 82(12), 1851-1853 (2003)
- 舟橋良次、浦田さおり、佐野豊英、北脇正章、 “Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>単結晶複合熱電酸化物の特性”、粉体および粉末冶金、50(6) 別刷、485-489 (2003)
- 浦田さおり、北脇正章、舟橋良次、 “コンビナトリアルケミストリーによる熱電酸化物の探索”、粉体および粉末冶金、50(6) 別刷、490-494 (2003)
- 小原春彦、山本淳、李哲虎、小林慶三、松本章宏、舟橋良次、 “希土類添加SrTiO<sub>3</sub>の熱電特性”、熱電変換シンポジウム (TEC2003)、50 (2003)
- 三上祐史、舟橋良次、 “層状コバルト系酸化物Ca<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の熱電特性”、熱電変換シンポジウム(TEC2003)、68-69 (2003)
- 舟橋良次、浦田さおり、三上祐史、水野克久、幸内巧、鄭剛志、 “酸化物熱電素子の特性とモジュール試作”、熱電変換シンポジウム(TEC2003)、174-175 (2003)
- Ryoji Funahashi, Saori Urata, Toyohide Sano, Masaaki Kitawaki, “Enhancement of thermoelectric figure of merit by incorporation of large single crystals in Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> bulk Materials” , Journal of Materials Research, 18(7), 1646-1651 (2003)
- Masashi Mikami, Shigeki Ohtsuka, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, Takatomo Sasaki, Ryoji Funahashi, and Masahiro Shikano, “Effects of KCI Addition on

the  $K_2CO_3$  Flux Growth of  $Ca_3Co_4O_9$  Crystals for a Thermoelectric Device”, Japan Journal of Applied Physics, Vol. 42, Pt. 1 No. 6A, pp. 3549–3551(2003)

- Ichiro Matsubara, Yuqin Zhou, Tomonari Takeuchi, Ryoji Funahashi, Masahiro Shikano, Norimitsu Murayama, Wusok Shin and Nnoriya Izu, “Thermoelectric Properties of Spark-Plasma-Sintered  $Na_{1+x}Co_2O_4$  Ceramics”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 111(4), 238–241 (2003)
- Masashi Mikami, Ryoji. Funahashi, Masashi Yoshimura, Yusuke Mori, and Takatomo Sasaki, “High-temperature thermoelectric properties of single-crystal  $Ca_3Co_2O_6$ ”, Journal of Applied Physics, 94(10), 6579–6582 (2003)
- Masashi Mikami, Masashi Yoshimur, Yusuke Mori, Takatomo Sasaki, Ryoji Funahashi and Masahiro Shikano, “Thermoelectric Properties of Two  $Na_xCoO_2$  Crystallographic Phases”, Japanese Journal of Applied Physics, 42 Pt. 1 (12), 7383–7386 (2003)
- Ryoji Funahashi, Saori Urata, Takumi Kouuchi, and Masashi Mikami, “Thermoelectric properties of Ln-Ni-O (Ln:lanthanoid) systems, Proceedings ICT '03, 184–187 (2004)
- Masashi Mikami and Ryoji Funahashi, “High-Temperature Thermoelectric Properties of Single-Crystal  $Ca_3Co_2O_6$ ”, Proceedings ICT '03, 200–202 (2004)
- Ryoji Funahashi, Saori Urata, Masaaki Kitawaki, “Exploration of n-type oxides by high throughput screening”, Applied Surface Science, 223, 44–48 (2004)
- Tshunehiro Takauchi, Takeshi Kondo, Tsuyoshi Takami, Hirofumi Takahashi, Hiroshi Ikuta, Uichiro Mizutani, Ryoji Funahashi, Masahiro Shikano, Masashi Mikami, Syunsuke Tsuda, Takayoshi Yokoya, and Shik Shin, “Contribution of electronic structure to the large thermoelectric power in layered cobalt oxides”, Physical Review B, 69(12), 125410 (2004)
- Masashi Mikami, Kanji Chong, and Ryoji Funahashi, “Thermoelectric Properties of Bi-substituted  $Ca_3Co_4O_9$  Single Crystal”, Material Research Society Symposium Proceedings, 793 , 75–80 (2004)
- Ryoji Funahashi, Masashi Mikami, Saori Urata, Takumi Kouuchi, Katsuhiko Mizuno, and Kanji Chong, “Thermoelectric properties of Ni-based Oxides”, Material Research Society Symposium Proceedings , 793 , 81–91 (2004)
- T. Fujii and I. Terasaki, “Transport properties of  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCaCu_2O_{8+d}$  single crystals grown by TSFZ method”, Physica C 392–396 (2003) 238–242
- S. Ichikawa and I. Terasaki, “Metal-insulator transition in  $Ca_{1-x}Li_xPd_3O_4$ ”, Phys. Rev. B68 (2003) 233101.

○ W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami and R. Funahashi, “Negative thermoelectric power induced by positive carriers in  $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ”, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) pp. 523-525.

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：2件（CREST研究期間累積件数：2件）