

廃熱から電気を作る環境にやさしいセラミックス

「変換と制御」領域 寺崎 一郎

要 旨

本研究の目的は、豊富で無害な元素のみからなる酸化物セラミックスを用いて、熱を電力に変換する素子である熱電変換素子を試作することである。酸化物セラミックスは熱電変換素子には適さないということが、熱電変換研究者のこれまでの常識であった。しかし、本報告者は層状コバルト酸化物が従来の熱電変換材料に匹敵する性能を持つことを発見した。本研究は、この発見をさらに発展させるべく、(1) 層状コバルト酸化物の熱電特性の発現機構の解明 (2) 熱電酸化物を評価するための測定装置の試作 (3) 酸化物だけを用いた熱電素子の試作の3点を追究したものである。

1. はじめに～廃熱から電気を作る [1]

熱を電気に作ると聞いて、まず思いつくのが火力発電や原子力発電であろう。これは、石油や核物質を燃やして水蒸気を作り、その圧力でタービンを回して交流を発生させるものである。この場合、熱を動力（力学的仕事）に変換し、さらに動力を電力に変換している。同様に、自動車のエンジンも、気体の圧縮・膨張を利用して熱を動力に変換している。これらの場合、ガスの温度が高いほど動力への変換効率が良く、逆に低温ガスの熱量は有効に動力に変換できない。自動車の排気ガスは、エンジンから排出直後は400℃程度であり、ガソリンのエネルギーの大半は、排気ガスの熱となって利用できないまま排出される。現代社会は、膨大な電力と自動車による物資の流通に支えられており、このような排熱（廃熱）は増えこそすれ減ることはない。これはエネルギー資源の無駄遣いだけでなく、地球環境の深刻な汚染をもたらす。この排熱を回収する方法はないであろうか。

実は、金属や半導体は、熱を直接電気に変換する

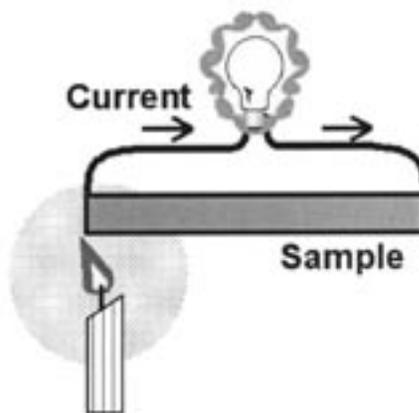


図1 熱電変換の模式図

しくみを持っている。金属や半導体の両端に温度差を与えると、温度差 ΔT に比例した電圧 $V = S \Delta T$ が発生する。この現象をゼーベック効果といい、比例係数 S を熱起電力(ゼーベック係数)という。これまで熱起電力は、主に温度センサー(熱電対)として利用されてきた。しかし熱起電力が大きくかつ抵抗率が小さければ、熱(温度差)から実用的な電力を作り出すことができる。図1に模式的に示すように、温度差がある環境で固体は一種の電池のようにふるまう。この場合、熱起電力は電池の起電力、抵抗率は電池の内部抵抗に相当する。このような物質を熱電変換材料といい、熱電変換材料を用いて熱を電気に変換することを熱電発電という。

熱電発電は、どんな温度差でも発電が可能で、試料の寿命まで発電し続け、しかも CO_2 などの老廃物をださない。したがってこれは、エネルギー問題・環境問題の解決に不可欠な要素技術であるが、残念なことに、熱電変換効率が十分ではない。そこで、新しい熱電変換材料を見出すべく、世界中で新物質開発が行われてきた。

熱電変換は、ゼーベック効果の逆過程であるペルチェ効果を利用して電気を熱に変換することを含む。ペルチェ効果を利用した冷却は、電子冷却とか熱電冷却と呼ばれ、フロンガスなしの冷凍機を作ることができる。その意味では熱電冷却もまた環境問題への重要な要素技術である。酸化物の一つの利点は、大気中高温で安定な点にあるので、本研究では、熱電発電を目指した。

2. 予備知識

熱電変換の研究においては、(電気)抵抗率、熱伝導率、熱起電力の3つの物理量が重要である。まずこれらの量について簡単に触れておこう。

抵抗率は単位断面積・単位長さあたりの抵抗の大きさと、記号 ρ で表される。いま直方体の試料に電流 I を流し、電圧降下 V を観測したとすると、その試料の抵抗 R は $R = V/I$ とかける。電流を流した方向の垂直な断面積 A と電圧降下を測定した試料の長手方向の長さ d を用いて、抵抗率 ρ は $\rho = RA/d$ で与えられる。通常用いられる単位は Ωcm または Ωm である。典型的な金属の室温での抵抗率は数 μ から数十 $\mu\Omega\text{cm}$ であり、半導体の抵抗率は Ωcm 程度である。

熱伝導率は単位断面積・単位長さあたりの熱抵抗の逆数で、記号 κ または λ で表される。熱抵抗 R_T は単位時間あたりに加えた熱量 J (熱流) と試料の両端についた温度差 ΔT に対して $R_T = \Delta T/J$ で定義される。抵抗率との類推をすると、電流が熱流に、電圧が温度差に対応している。試料形状による補正をして、 $\kappa = d/R_T A$ と書ける。単位は W/cmK 、または

W/mKである。典型的な金属の熱伝導率は 10 W/cmK程度で、ガラスなどで0.01 W/cmK程度である。熱を伝える媒体は、主にキャリア（結晶中をほぼ自由に運動することによって、系の電気伝導を担う電子または正孔のこと）と格子振動がある。絶縁体では格子振動だけが熱を伝播する。金属中では、キャリアが熱も電気も伝えることができるので、キャリアの熱伝導率と電気伝導率（抵抗率の逆数）は比例関係にある。その関係式をウィーデマン-フランツ則といい、 $\kappa = LT/\rho$ で表される。ここでLはローレンツ数と呼ばれる、物質によらない普遍的な定数、Tは絶対温度である。

すでに述べたように熱起電力Sは、試料の両端につけた温度差 ΔT に比例する電圧Vに対して、 $S = V/\Delta T$ で与えられる。この物理量は抵抗率と異なり試料の形状によらない。単位はV/Kで、典型的な金属では、室温で数 μ V/K程度、半導体では100 μ から1mV/K程度の値を持つ。抵抗率や熱伝導率の符号は常に正であるが、Sは正・負両方の符号を取り得る。もっとも単純な物質（わずかにキャリアが注入された半導体など）においては、キャリアが電子である場合は負符号を、正孔である場合は正符号を示す。

熱電変換材料の性能は、性能指数（figure of merit） $Z = S^2/\rho\kappa$ が大きいほど良いとされる。まず S^2/ρ の部分であるが、これは、物質の取り出せる最大電力に対応していることがわかる。すでに述べたようにSは電池の起電力、 ρ は電池の内部抵抗に相当するので、最大電力 $V^2/R \propto S^2/\rho$ となる。これは物質の伝導電子の寄与だけで決まる量で、電力因子（power factor）と呼ばれる。1/ κ の項は、試料の両端に温度差が付きやすいほど特性が高いことを意味している。

すなわち、良い熱電変換材料とは、大きな熱起電力、低い抵抗率、低い熱伝導率を持つ材料であるが、そのような材料は決して多くはない。なぜならこれらはすべてキャリア濃度の

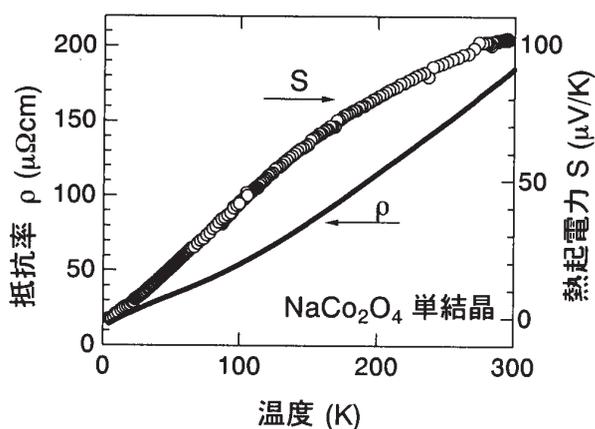


図2 NaCo₂O₄単結晶の熱電特性

関数であり、独立に制御できないからである。キャリア濃度が低いと ρ が高すぎて電気伝導がおきないし、高いとSが小さすぎる。酸化物は一般に抵抗率が高く、熱電変換材料にはならないというのが「常識」であった。

我々は層状酸化物NaCo₂O₄が、室温で100 μ V/Kという大きな熱起電力と200 μ Ω cmという低い抵抗率を示すことを見出した[2]。図2にNaCo₂O₄単結晶の熱電特

性を示す。抵抗率は、温度が低下するとともに減少するという金属的な温度依存性を示し、この系がよい伝導体であることを示している。室温で $200 \mu \Omega \text{cm}$ という値は、伝導性酸化物の中では高温超伝導体に匹敵し、トップクラスの低さを示す。一方、熱起電力は、室温で $100 \mu \text{V/K}$ という大きな値を示し、高温超伝導体の10倍以上の値を示す。実際、この系の電力因子 S^2/ρ は、既存の熱電変換材料である Bi_2Te_3 を上回っており、酸化物としては最高の値を示す。実際、この系の熱電特性は、他の酸化物の熱電特性に比べ群を抜いて高い。しかしより重要な点は、この系が $10^{21}\text{-}10^{22}\text{cm}^{-3}$ という、通常の熱電変換材料より二、三桁も高いキャリア濃度を持ちながら、 $100 \mu \text{V/K}$ という大きな熱起電力を示すことである。これは従来の半導体物理では理解しにくい

3. さきがけ研究の目的

本研究の目的は、無毒で豊富な元素でできた酸化物セラミックスだけを用いて、熱を電気に変換する素子（熱電発電素子）を試作することである。具体的には

- (1) 層状コバルト酸化物の物理の解明
 - (2) 層状コバルト酸化物の熱電パラメタの完全決定と最適化
 - (3) N型酸化物の設計と合成
 - (4) 新測定法「走査型ZTメータ」の開発
 - (5) 酸化物による熱電発電素子の試作
- を目的とした。

4. さきがけ研究の成果

(1) 層状コバルト酸化物の物理

我々は層状コバルト酸化物のさまざまな物性測定によって以下の知見を得た[3, 4]。層状コバルト酸化物の異常な熱起電力について簡単に説明しよう。電子輸送理論（非平衡熱力学）によれば、温度差のない状態で熱流密度 q と電流密度 j の間には

$$q/T = Sj$$

の関係が成り立つ。左辺はエントロピー流密度であるから、熱起電力 S は電荷一個あたりが運ぶエントロピーと見なせる。すなわち層状コバルト酸化物は、電子一個が運ぶエントロピー（熱）が大きい物質である。

NaCo_2O_4 において、Naは+1価、酸素は-2価のイオンなので、全体が電気的中性になるように決めるとCoの形式価数は+3.5価、すなわち Co^{3+} と Co^{4+} が結晶中に1:1で分布

している。図3に Co^{3+} と Co^{4+} の電子配置を示す。 Co^{3+} 上の6個のd電子は3重縮退した t_{2g} 軌道を完全に埋め尽くし、取り得る状態の数は1通りとなる。したがって Co^{3+} あたりのエントロピーは $k_B \log 1 = 0$ となる。一方 Co^{4+} は Co^{3+} から一つ電子を抜き去った状態である。この場合、抜き取る電子はアップ、ダウンというスピンの自由度、 t_{2g} 軌道の自由度の合計6通りの自由度があるので、エントロピーは Co^{4+} あたり $k_B \log 6$ となる。図に示すように、 Co^{3+} と

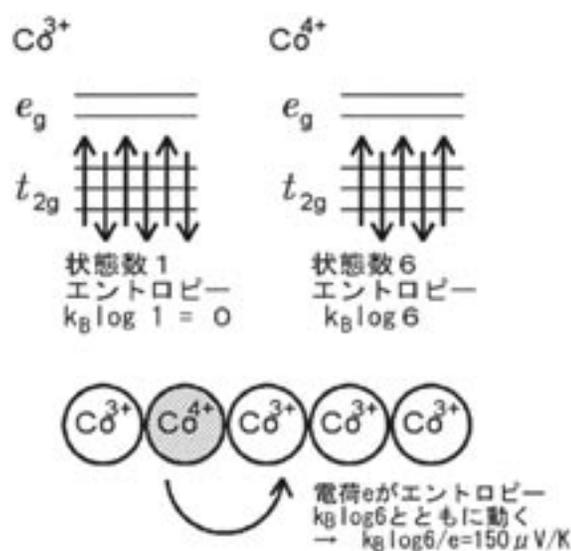


図3 層状Co酸化物の熱電機構

Co^{4+} が入れ替わることで電気伝導が起きると考えると、電荷は3価と4価の電荷の差 e だけ動くのに対して、エントロピーは $k_B \log 6$ だけ動く。したがって都合 $k_B \log 6 / e$ だけの熱起電力が発生する[4]。この値は約 $150 \mu\text{V/K}$ となって実験データと比較的よく合う。

しかし問題はそう簡単ではない。 Co^{4+} が $k_B \log 6$ のエントロピーを持つのは、熱揺らぎが十分大きい高温(10^4K 程度)の状態であって、低温(1000Kといえどもこの場合は低温である)までエントロピーが電荷と結合しているのは異常である。 $100 \mu\text{V/K}$ という室温の熱起電力は、 $k_B \log 6$ のエントロピーが高温極限から3割程度しか減少していない。

普通の遷移金属酸化物の場合、d軌道のエントロピーは様々な相転移によって解放される。ところが、ナトリウム・コバルト酸化物では、低温まで何の相転移も起きない。自然は、 Co^{4+} の大きなエントロピー $k_B \log 6$ を早く手放したいと思っているはずだが、現実には相転移による解放が起きない。 NaCo_2O_4 は相転移を起こしたいのに起こせない物質であるといえる。すべての相転移がブロックされたため、エントロピーはやむなく電荷に貼り付いて、大きな熱起電力を出しているものと思われる。実際、この系の比熱は、通常の金属の数十倍に増大している。また、不純物置換などで系を乱してやると(おそらくは相転移のブロック機構が壊れて)相転移が現れる。この系に出現する相転移は非常に多彩で、スピン密度波、遍歴強磁性、最近では超伝導も観測された。我々はCu置換によって、この系に22Kでスピン密度波が生じること[5]、Pd置換によって有効質量が一桁近く変化すること[6]を発見した。これらの結果は、 NaCo_2O_4 が単純な物質ではなく、バンド計算だけで物性を理解することが難しいことを示している。

(2) 層状コバルト酸化物の異方的熱電パラメタ
の完全決定

熱電変換材料の特性は、抵抗率、熱起電力、熱伝導率によって特徴付けられる。層状コバルト酸化物は非常に強い2次元の異方性を持っているので、これらのパラメタも異方性を含めて精密に調べておく必要がある。しかしながら、 NaCo_2O_4 の単結晶は薄く小さいため面間の異方性を測定するのは困難であった。そこで我々は、フローティング・ゾーン法で大型単結晶が成長する NaCo_2O_4 の親戚物質 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ の結晶成長を試み、その大型単結晶作成に成功した。この大型単結晶を用いて、a, b, c軸方向のすべての輸送パラメタを決定することに成功した[7, 8]。

図4に $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ のa, b, c軸方向の熱電パラメタを示す。 CoO_2 面は六方晶構造であり、面内異方性はないはずであるが、 CoO_2 面の上下に位置する $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]$ 層が正方格子であるため、その界面で異方的圧力（またはずり応力）を受け、異方性が発生している。とくに電気抵抗率は、a軸方向が金属的であるにもかかわらず、b軸方向は50K付近でアップターンを示している。このアップターンはスピン密度波のゆらぎに起因していると思われる。面間方向の物性は、熱起電力、熱伝導率の異方性に比べて圧倒的に面間方向の抵抗率が高いため、熱電特性は面内方向が桁違いに良い。したがっていかに良い配向を保ったセラミック試料を作るかが、実用化の鍵になると思われる。

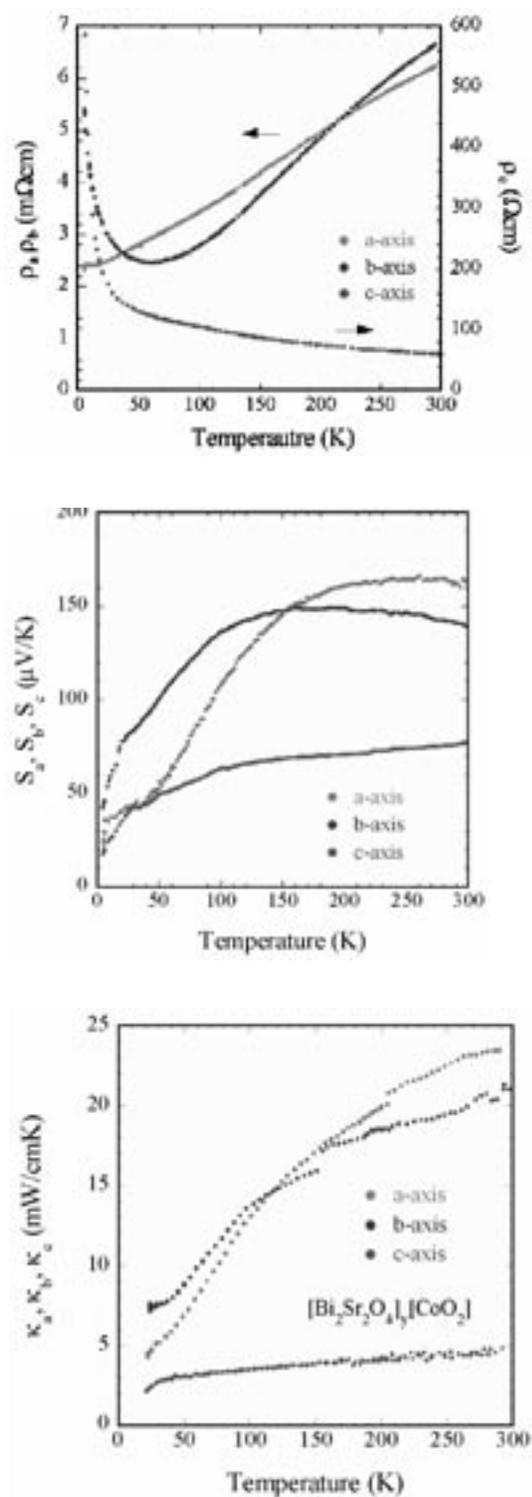


図4 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_y\text{CoO}_2$ 単結晶の異方的熱電特性

(3) 新しいN型酸化物の発見

素子化への課題は多いものの、 NaCo_2O_4 およびその周辺物質の1000 Kでの熱電特性は、十分実用化レベルにあると思われる。酸化物熱電変換素子の実現のためには、 NaCo_2O_4 に匹敵するN型材料の開発が急務であるが、理想の新物質はまだ発見されていない。そこで、我々はさまざまな物理的洞察を駆使して、多くのN型酸化物の設計を行った。その結果、このさきかけ研究によって3種類の新しい物質を見出した。

最初の新しい物質はブラウンミラライト型酸化物 $\text{Ca}_2(\text{Co,Al})_2\text{O}_5$ である[9]。この系のCoの形式価数は3価で、低スピン配置をとるとき t_{2g} バンドを完全に占有したバンド絶縁体となる。我々はCaサイトを一部Laで置換した焼結体試料、および Bi_2O_3 フラックスを用いた単結晶を作製し、その熱電特性を調べた。図5に単結晶・多結晶試料の熱電特性を示す。層状構造を反映して、面内抵抗率 ρ_{ab} および面間抵抗率 ρ_c は異方的で、その異方性は100倍程度である。温度依存性は熱活性化型で記述でき、活性化エネルギーの大きさは面内・面間ともに0.2 eV程度である。一方、熱起電力Sは、設計どおり負の符号を持ち、熱活性化型の温度依存性を示す。熱起電力から見積もられる活性化エネルギーは0.04 eVである。設計どおりこの系はN型の酸化物となった。本報告者が知る限り、N型のCo酸化物は本系が初めてであり、ブラウンミラライトとしても伝導性の良い系に属する。しかし残念ながら、熱電変換材料としてはこの系の抵抗率は高すぎるため実用化は難しい。焼結体試料の測定結果も、やや抵抗率の絶対値が高いこと以外は単結晶と同様であった。CaサイトはLaで置換でき、抵抗率と熱起電力が系統的に減少し、確かに電子がドーピングされていることがわかる。

2番目の系は $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ である[10]。この系は、AサイトにMnが3/4入りCaと規則的にならんだ立方ペロブスカイト酸化物である。3価のMnを2価のCuで置換することでホールをドーピングできる。図6に $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の熱起電力を示す。Cuの置換と共に熱起電力の

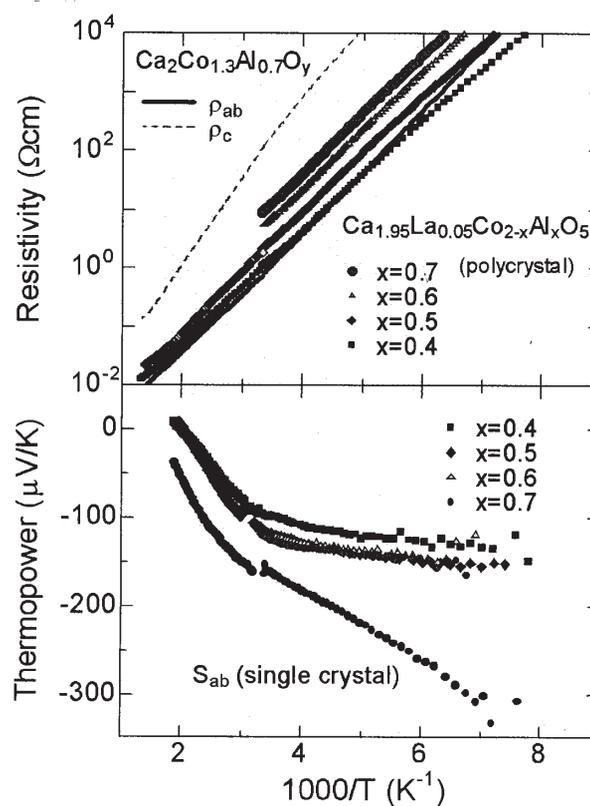


図5 $\text{Ca}_2(\text{Co, Al})_2\text{O}_5$ の熱電特性

絶対値は低下し、系にキャリアが注入されていることがわかる。その高温極限の熱起電力は $-80 \mu\text{V/K}$ に漸近している。したがってこの系はホールドープ系でありながら負の熱起電力を示す系である。そのメカニズムを簡単に説明しよう。 Mn^{3+} は $(3d)^4$ の電子配置を持ち、スピン2で電荷ゼロの粒子として振る舞い、 Mn^{4+} は $(3d)^3$ の電子配置を持ち、スピン $3/2$ で電荷 e の粒子として振舞う。 Mn^{3+} には e_g 軌道の二重縮退を合わせて縮退度は10となる。一方、 Mn^{4+} には軌道の自由度はないので縮退度は4となる。したがって、この2つのイオンが入れ替わりながら運動すると、高温極限で差し引き $k_B \log(10/4)$ のエントロピー流が電荷の流れに逆流する。したがって、 Mn^{4+} の運ぶ電流の逆向きに熱流が生じるため、正の電荷であるホールが伝導している系でありながら、この系は負の熱起電力を示す。

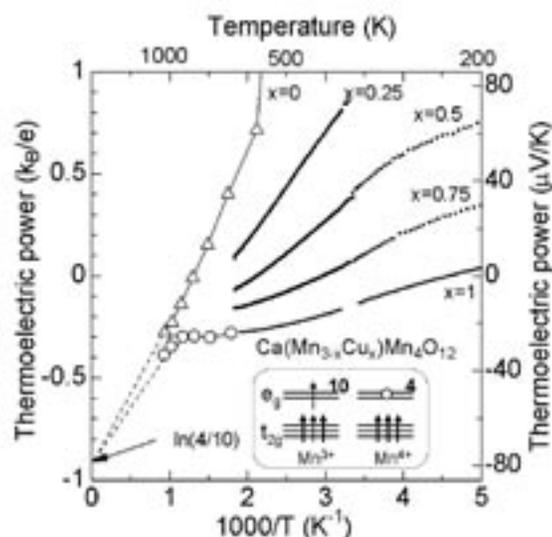


図6 $\text{CaMn}_{3-x}\text{Cu}_x\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ の熱起電力

3番目の新物質は、 CaPd_3O_4 である [11]。この系のPdは2価で電子配置 $(4d)^8$ をとり、 d_{z^2} を埋めた非磁性イオンとなっている。この系はバンド計算によればゼロギャップの半導体(半金属)である。実際Caを1価のLiに置換しても、3価数のBiに置換しても伝導体を作ることができる。Liをドーピングした場合にできるP型材料は、 NaCoO の焼結体試料に匹敵する熱電特性を示す。Biをドーピングした試料は室温では $-30 \mu\text{V/K}$ 程度であるが、500K付近では $-60 \mu\text{V/K}$ を超える熱起電力を示す。

こうしたN型材料作成の経験をもとに、酸化物熱電材料の設計指針をある程度系統的にまとめ、招待講演で発表した [12]。

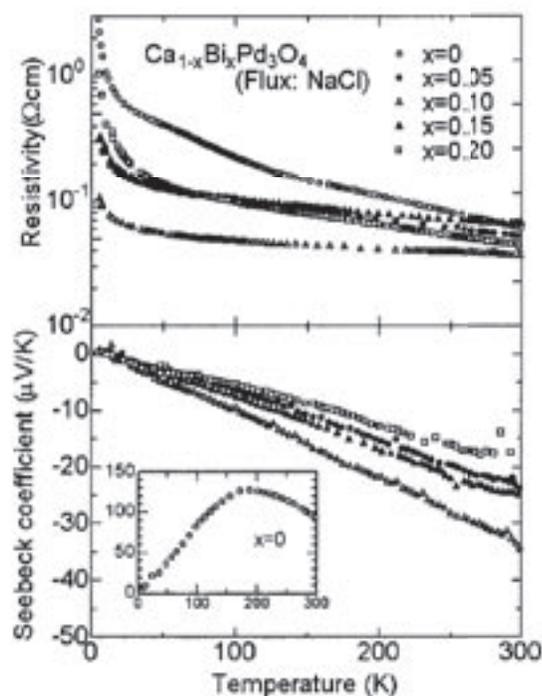


図7 $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$ の熱電特性

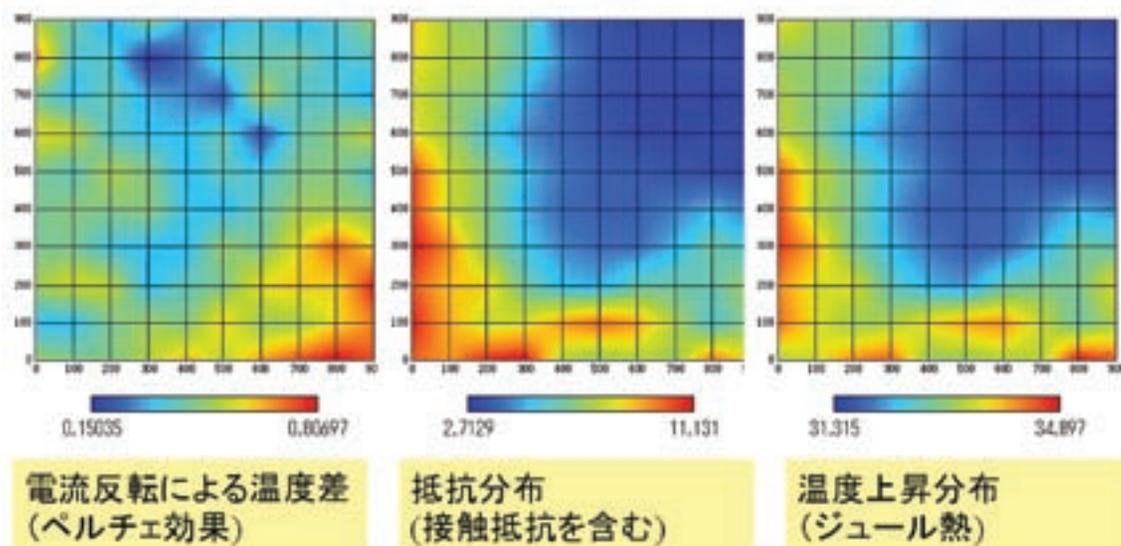
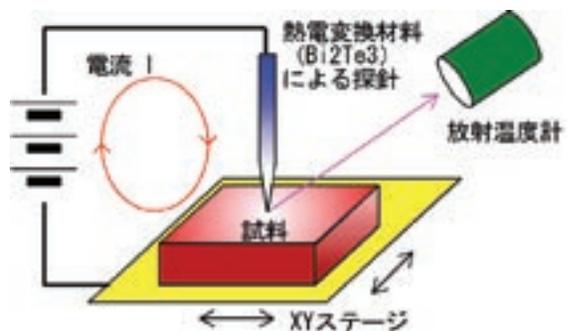


図8 試作した走査型ZTメータとその測定結果

(4) 走査型ZTメータの試作

熱電特性の評価には、同一試料で抵抗率、熱起電力、熱伝導率を同時に測定する必要があるが、電極付けの問題などがあり非常に時間と手間がかかる。本研究のように新物質の開発を行う際には、簡便な評価装置が必要となる。また、最近のコンビナトリアル合成法を用いると、一度にたくさんの試料を合成できる。しかしその熱電特性を一気に評価することは簡単でない。そこで本研究では、簡便に熱電特性を測定できる評価装置の開発も試みた。

測定装置「走査型ZTメータ」の原理を図8左上図に示す。試料に探針をたて、そこに電流を流すことによって生じるペルチェ吸熱・発熱を赤外温度計で測定する。これは、ハーマン法と呼ばれる熱伝導率の計測法を応用したものである。走査ZTメータを作成する途上で単結晶のハーマン法による熱伝導率の測定を行い、その異方性の測定に成功した(図4下図がハーマン法による測定結果の一部である)。

最大吸熱温度は無次元性能指数ZTと、

$$\Delta T_{\max} = ZT^2 / 2$$

の関係にあるので、探針と試料の接点の温度が最も下がる場所が最も熱電特性の高い場所ということになる。ただし、実際にはジュール熱による温度の上昇分があるので、針の先端の温度差のうち、電流反転によって符号の変わる成分と変わらない成分を取り出すことによって、試料のペルチェ効果とジュール熱の効果を分離し、試料の場所ごとの熱電特性と抵抗値を評価できる。試料に特別な前処理が必要なく、特性分布が高速に求められるのが利点である。実際のセットアップは図8左上の写真を参照していただきたい。

図8下図に測定結果を示す。試料の面内で特性がばらついていることを示す。同種の評価装置として走査トンネル顕微鏡(STM)チップの先端に熱電対を実装した熱電STMがあるが、これはもっと微小な領域の熱電特性を評価できる反面、マッピングの測定に時間がかかり、また試料の表面処理に敏感である。

(5) 酸化物発電素子の試作

以前に調べた NaCo_2O_4 と SrPbO_3 による発電素子の性能は、1000Kで安定に発電し1週間の発電試験のあとも基本的な劣化は見られなかった[13]。本研究では、層状コバルト酸化物と新しく開発したN型酸化物で熱電発電素子を試作することを目指したが、新しいN型材料の合成は困難を極め、満足の行く発電素子の合成にはいたらなかった。それでも試作として、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ca}_2(\text{Co,Al})_2\text{O}_5$ や $(\text{Ca, Li})\text{Pd}_3\text{O}_4/(\text{Ca, Bi})\text{Pd}_3\text{O}_4$ の試作を試みた。結果

はまだ満足の行くものではないが今後地道な努力を続けながら発展させてゆきたい。

(6) 受賞

本研究およびこれまでの熱電変換の研究が評価され、本研究者は、2002年10月に、第4回サー・マーティン・ウッド賞を受賞した。これは、凝縮系分野の40歳以下の若手研究者に対して与えられる賞で、受賞理由は「遷移金属酸化物における新物性・新機能の開発」である。さらに2003年8月にフランス・モンペリエで行われた第25回熱電国際会議（ICT2003）において、科学部門最優秀論文賞（Best Scientific Paper Award）を受賞した。

5. まとめと反省

さきがけ研究で目指したものは、豊富で無害な元素のみからなる酸化物セラミックスを用いて熱電発電素子を試作することであった。研究前には、楽観していたN型酸化物の開発は非常に困難を極めた。考えてみれば、半世紀に及ぶ熱電変換の中で酸化物が注目されたのは現在がはじめてとあってよい。簡単にN型酸化物が見つかるほうがおかしいのかもしれない。新しい3種類のN型酸化物を設計・合成し、その発現機構を解明できたのは幸運であった。今後は、ここで得られた成果を基にして、さらに優れた性能のN型熱電酸化物を見つけないかと思っている。N型材料の開発に研究の主力を集中させたため、素子作成については中途半端な結果しか残せなかったのが心残りである。実際に行ってみてわかったことは、素子を作るには大量の原料試薬と、現有設備よりはるかに大型の成形装置・電気炉が必要であるということである。その意味で、研究スペースが狭隘な都市型大学単独で行うよりも、企業や研究所と共同研究の方が効率的であることを実感した。

これまで遷移金属酸化物の熱電性能はほとんど調べられておらず、まだまだ未知の高機能酸化物が眠っているかも知れない。いつの日か、酸化物による熱電変換という分野が、次世代の環境・エネルギー問題に貢献できることを期待して、まとめにかえたい。

参考文献

主に我々の業績を引用する。他のグループの論文は下記論文の引用文献を参照されたい。

- (1) 国内の酸化物熱電研究を集めたものに、河本・寺崎・村山編著：“Oxide Thermoelectrics” (Research Signpost, 2002)がある。酸化物以外も含めた熱電研究の現状は、マテリアル・インテグレーション 第13巻第7号(2000)。
- (2) I. Terasaki et al: Phys. Rev. B56, R12685 (1997); 寺崎一郎: 固体物理 33, 217 (1998)。

- (3) 寺崎一郎: 応用磁気学会誌 27 (2003) 172; パリティ 2003年10月号 p.64.
- (4) W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, Phys. Rev. B62 (2000) 6869.
- (5) I. Terasaki, I. Tsukada and Y. Iguchi: Phys. Rev. B65 (2002) 195106.
- (6) R. Kitawaki and I. Terasaki: J. Phys. Condens. Mat 14 (2002) 12495.
- (7) T. Fujii, I. Terasaki, T. Watanabe and A. Matsuda: Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) L 783.
- (8) T. Fujii and I. Terasaki: Proceedings of New Thermoelectric Materials Workshop: Beyond Bismuth Telluride, Traverse City, 17-21 August 2002 (招待講演).
- (9) W. Kobayashi, A. Satake and I. Terasaki: Jpn.J.Appl.Phys.41 (2002) 3025.
- (10) W. Kobayashi, I. Terasaki, M. Mikami, and R. Funahashi: submitted to Nature Materials; 小林 航, 寺崎一郎: 熱電変換シンポジウム2002 論文集 p.96; 小林 航, 寺崎一郎, 三上祐史, 舟橋良次: 熱電変換シンポジウム2003 論文集 p 78.
- (11) S. Ichikawa and I. Terasaki: submitted to Phys. Rev. B; 市川 茂, 寺崎一郎: 熱電変換シンポジウム2002 論文集 p.98; 熱電変換シンポジウム2003 論文集 p.76.
- (12) 寺崎一郎: 熱電変換シンポジウム2002 論文集 p.141 (招待講演); Proc. 21st International Conference on Thermoelectrics (ICT2002), pp. 185-191 (IEEE, Piscataway, 2002) (招待講演).
- (13) W. Shin, N. Murayama, K. Ikeda, S. Sago and I. Terasaki: J. Cer. Soc. Jpn. 110 (2002) 727

(出願特許)

特願2002-079817, 寺崎一郎, 市川 茂, パラジウム酸化物からなる熱電変換材料とその製造方法,
2002年3月20日