

高温廃熱用熱電変換酸化物

A thermoelectric oxide for high temperature application

生活環境系特別研究体
Special Division of Green Life Technology

概要

高温・空気中でこれまでにない高い変換効率を有する熱電材料を発見した。この物質は(Ca, Sr, Bi)₂Co₂O₅(Co-225)の組成を有する酸化物ひげ状単結晶(ウィスカー)である。600 以上の高温・空気中におけるCo-225ウィスカーのゼーベック係数 S と電気抵抗率 ρ はそれぞれ200-210 $\mu\text{V}/\text{K}$ と1.4-1.5 m^{-1}cm であった。Co-225多結晶体の熱伝導度 κ を用い見積もった性能指数 $ZT (= S^2T/\rho\kappa, T; \text{絶対温度})$ は600 以上の温度で最低でも1.2を超えていることが分かった。この酸化物の発見は高温廃熱エネルギーを利用した熱電発電の実現に期待を持たせる。

Abstract

An oxide single crystalline whisker with high thermoelectric properties at high temperature in air has been discovered. The composition of the whisker is (Ca, Sr, Bi)₂Co₂O₅ (abbreviated to Co-225 whisker). Seebeck coefficient S and electrical resistivity ρ of the whisker are 200-210 $\mu\text{V}/\text{K}$ and 1.4-1.5 m^{-1}cm at temperatures higher than 600 , respectively. Using thermal conductivity κ of a Co-225 polycrystalline sample, figure of merit $ZT (= S^2T/\rho\kappa, T; \text{absolute temperature})$ of the Co-225 whisker is estimated over 1.2 at temperatures higher than 600 . The discovery of the oxide with high thermoelectric performance at high temperature in air leads to the expectation that electric power generation using waste heat from automobiles, factories, and similar sources will be realized in the near future.

1 はじめに

我が国、日本は一次エネルギーのほとんどを外国から輸入している。その一年あたりの消費量は石油換算量で数億klにも達する。輸入した石油を用い発電をし、自動車を走らせ、石油化学製品を製造している。しかし、実際に有効利用されているエネルギー量は全体の30%程度で、約70%ものエネルギーを熱エネルギーとして空气中に廃棄している(図1)。エネルギー資源を生産できない日本において21世紀を豊かに暮らすためには、エネルギーの安定供給が不可欠である。石油の枯渇が間近に迫った現在、石油消費量の節約と新たなエネルギーシステムの構築が急務となっている。そこでまず注目すべきは莫大な量の廃熱エネルギーである。即ち、石油エネルギーからの有効エネルギー得率を高めることで石油消費量を削減できる。しかし廃熱エネルギーは多くの場所でそれぞれ少量しか発生しない。即ち、希薄なエネルギーである。そのため一つの熱機関から廃棄される熱量では火力発電のようにタービンを回し発電することは困難である。そこで熱量に関わらず、廃熱エネルギー

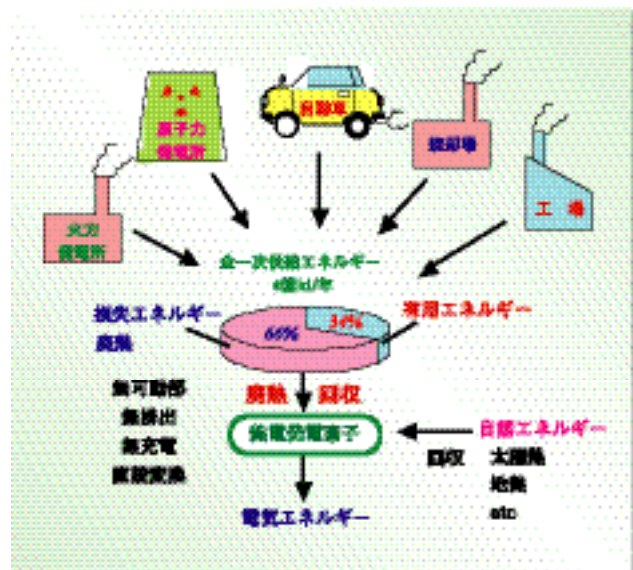


図1 無駄に捨てられるエネルギー

を有効利用するためにはスケール効果のないエネルギー変換システムを考えなければならない。ここで紹介する熱電発電は熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる、スケール効果のないエネルギーシステムである。さらには二酸化炭素や放射性物質等の廃棄物を出さないため環境に優しいクリーンな発電システムであり、太陽熱や地熱等の自然熱も利用可能である。

熱電発電には温度差によって電位差を生じる熱電材料が必要である。この電位差はゼーベック効果により生じる。ゼーベック効果は物質の両端に温度差を与えることで、高温側の方がエネルギーの高い電子(あるいは正孔)数が多くなり、拡散によって低温側へ電子(あるいは正孔)が移動し、その結果物質の両端に電位差(電圧)が生じる現象である(図2)。熱電材料の特性はゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導度 κ と作動温度(絶対温度) T を用い算出される性能指数 $ZT (= S^2T/\rho\kappa)$ により評価されている。良い熱電材料には高い S を有し、電気を良く流しながらも熱は流しにくいことが要求される。しかしこれらの三つの物性値はそれぞれ相反する、つまり「彼方を立てれば、此方が立たず」の関係にある。そのため優れた熱電材料を見出すことは非常に困難であることが想像できる。

廃熱からの熱電発電のためには高温・空気中での応用が可能で有るだけでなく、毒性・希少元素を含まない熱電材料が必要である。我々はそのような熱電

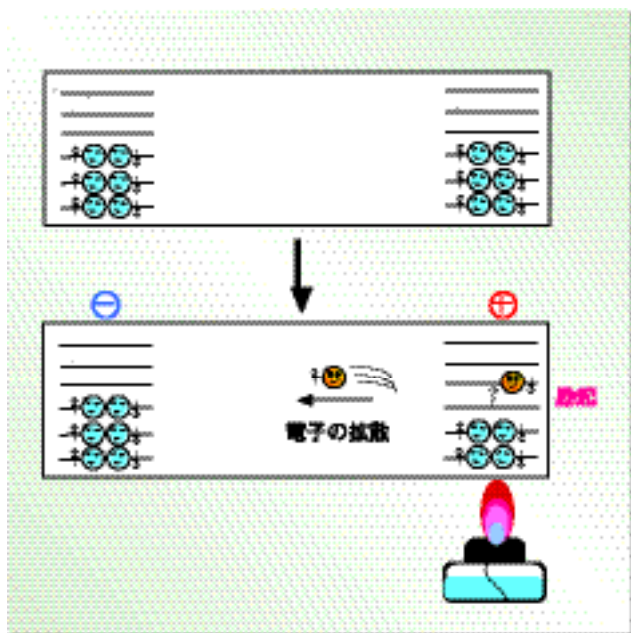


図2 熱電発電(ゼーベック効果)のメカニズム

材料として酸化物に注目し、研究を行っている。その結果、高温・空気中で従来の材料にはない優れた熱電特性を有する酸化物を見出したので報告する。

この酸化物は $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (Co-225)の組成を有し、図3に示すような二つのユニットが交互に積み重なった積層構造から構成されている。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(NaCl)構造を有する Ca_2CoO_3 層である。本研究ではCo-225相のひげ状単結晶(ウイスキー)を合成し、その熱電特性を評価した。

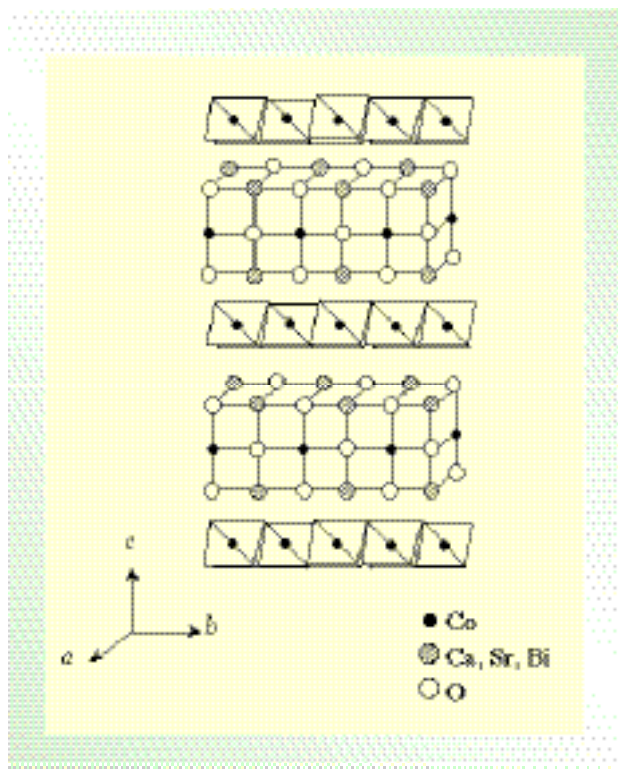


図3 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ (Co-225)の結晶構造

2. 合成

Co-225ウイスキーはガラス・アニール法により合成した。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℃、空気中で30分間溶融した。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、920~930℃で60~1000時間アニールすることでCo-225ウイスキーを得た。図4にCo-225ウイスキーの走査型電子顕微鏡(SEM)

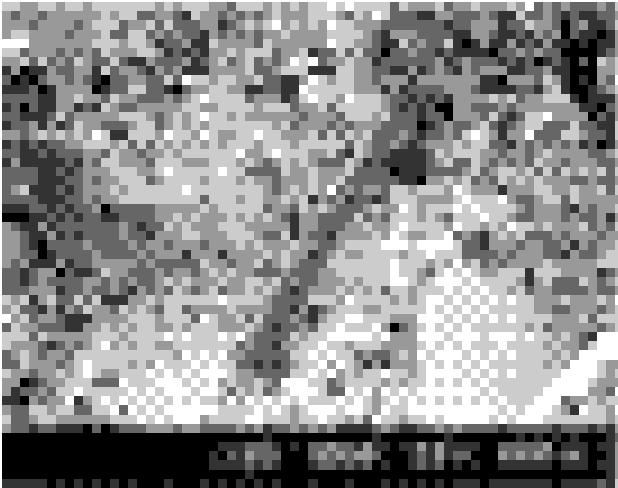


図4 Co-225ウィスカーの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

写真を示す。Co-225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Ca_{1.3}Sr_{0.3}Bi_{0.3}Co₂O₅であり、Caの一部がSr及びBiで置換されている。

3. 結果

図5にCo-225ウィスカーのゼーベック係数Sと電気抵抗率ρの温度依存性を示す。温度の上昇に従いSは増加し、ρは減少した。600 (873 K)以上の温度においてSは200 μV/K以上の値となった。一方、ρは1.4～1.5 m⁻¹cmと低い値であった。Co-225ウィスカーの熱伝導度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200～700 (473～973 K)で1.0 W/mK程度の低い値であった。これはCo-225の層状構造に起因する。Co-225にはCoO₂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。また、Caの一部がBiとSrでランダムに置換されていることもκが低くなった原因として考えられる。多結晶焼結体のκを用い計算したCo-225ウィスカーのZTは600 以上の温度において2.0を超えた(図6)。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。そこで理論式(ヴィデマン-フランツの式)から計算した電気伝導による熱伝導度 κ_{elec}と多結晶焼結体のκから見積もった結晶格子による熱伝導度 κ_{latt}によりCo-225ウィスカーのκ (= κ_{elec} + κ_{latt})を計算し、ZTを算出した(図6)。実際のウィスカーのZTは図中の斜線内

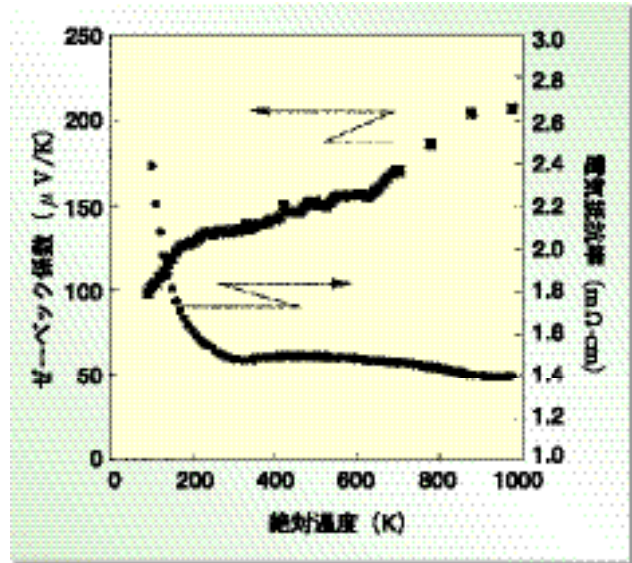


図5 Co-225ウィスカーのゼーベック係数 () と電気抵抗率() の温度依存性

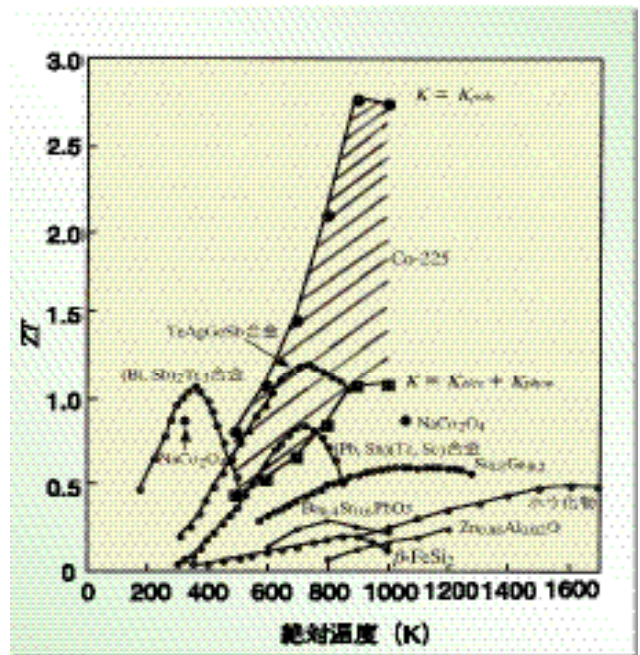


図6 Co-225ウィスカーと代表的な熱電材料のZTの温度依存性

にあものと考えられる。この結果、Co-225ウィスカーのZTは600 以上の温度で1.2を超えており、この酸化物が高温・空气中で非常に高い熱電特性を有していることが分かった。TeAgGeSb合金も高温で高いZTを示すが(図6)、この物質は高温・空气中で安定ではない。では、Co-225がなぜ高い熱電特性を有するのか? この問題は今後の宿題であるが、これまでに分かっていることは、CoO₂層が電気伝導及びゼーベッ

ク効果を担い、層界面Ca₂CoO₃層が熱伝導を阻害し、さらにはCa₂CoO₃層がゼーベック係数増大に何らかの形で寄与していることである。つまり、Co-225はそれぞれの部位(二つのユニット層及びその積層界面)が異なる機能(電気伝導、ゼーベック効果発現とその増大及び熱伝導阻害)を有し、それらがナノレベルで複合化することで機能が見事に調和し(ハーモニーを奏で)、その結果高い熱電特性が発現している非常に面白い物質であることが分かった。

4.まとめ

今回開発されたCo-225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、高温廃熱を用いた熱電発電には非常に適した物質である。今後、Co-225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-225多結晶焼結体のZTはウイスキーよりも一桁低い。これはρの二次元性に起因する。Co-225ウイスキーのab面内のρ(ρ_{ab})は図5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。この二次元性の結果、多結晶焼結体ではρがウイスキーのρ_{ab}の約10倍高くなり、ZTが一桁低くなる。多結晶焼結体でウイスキーと同程度の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溶融・凝固法などが有効な作製法であると考えられる。

Co-225の発見によりこれまで「夢」のエネルギーとして思わ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-225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、熱電発電機が工場に一台、自動車に一台という時代の実現を目指す。

【謝辞】

本研究はNEDO産業技術研究助成事業(ID 00B60032c)からの支援を受けて行われている。

【参考文献】

R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka, Jpn. J. (Appl. Phys. 39 (2000) L1127.)
大工研ニュース, Vol. 44, No. 12 (2000)