

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18760051

研究課題名（和文） 配向積層制御した酸化物熱電変換素子の創製

研究課題名（英文） Fabrication of grain-oriented and multilayered modules in thermoelectric oxides

研究代表者

堀井 滋 (HORII SHIGERU)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号 80323533

研究成果の概要：

本研究課題では高温廃熱を利用した酸化物熱電変換素子の作製技術の確立を目的として、強磁場による配向組織制御と多層化を可能とする電気泳動堆積を併用し、多層膜型熱電素子の開発を行った。p型・n型材料としてそれぞれCa-Co-O系、Ca-Mn-Oを、絶縁材料としてアルミナを用いることで、5層構造からなる多層膜型素子の作製に成功した。500程度の温度差で一对の多層膜素子は約0.1Vの起電力を示したが、n型材料の緻密化が課題となった。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,800,000	0	1,800,000
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	210,000	3,710,000

研究分野：酸化物材料物性、磁気科学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物理学一般

キーワード：熱電変換材料、強磁場、組織制御、電気泳動堆積

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題の解決に向けて、気候変動枠組み条約の締結国であるわが国では、京都議定書の目標である1990年比6%（2002年比で約14%！）の二酸化炭素排出削減を2010年に達成させる義務を負っている。この削減目標のうち2%分を革新的技術の開発によって削減させるのがわが国の方針であり、国内の一次エネルギーの約70%を廃熱として放出している点に着目すると、その未利用エネルギー回収の一翼を担う技術として廃熱を利用した熱電発電が有望である。熱電変換素子は直接変換かつ駆動部なしで動作するため、

小型軽量で長寿命であり、小規模・分散型廃熱を有効利用できる利点もある。これを実現するには、メソスコピックスケールでの配向組織制御技術の構築が必要となる。

2. 研究の目的

本研究課題では、廃熱発電を意識した新規の酸化物熱電変換素子の製造方法を開発することが目的である。

3. 研究の方法

前述の目的を実現するために、最も適切な成膜手法として「磁場中電気泳動堆積法」

を導入する。層状構造を有し単結晶で実用的な性能を示すコバルト系酸化物熱電材料を用いるが、薄膜法では困難な高速成膜を実現し、「強磁場」との併用によって基板面(あるいは温度勾配方向)に対し自由度の高い配向制御を行う。同時に、素子化技術にも目を向け、

成膜用電極の制御によって任意のサイズの成膜を行い高集積化

多層化技術の確立

の確立も第二段階として進める。

本提案によって、焼却炉や自動車などの分散かつ局所的な廃熱源に供する分散型発電設備としてのコンパクトで高性能な熱電変換素子のプロトタイプを示す。

4. 研究成果

(1) 熱電酸化物コロイド溶液の最適化

本研究の対象物質はp型熱電酸化物として $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Ca349)、n型として $(\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{MnO}_3$ (Mn113) を選択した。スラリーの分散状態や電気泳動速度にはゼータ電位や pH が密接に関係する。結果としてこれらの条件によって EPD による堆積量が変化することから、高速成膜の実現にはスラリー成分の最適化が必要である。本研究ではゼータ電位、pH は分散剤であるリン酸エステル (PE) の量によって制御した。具体的には Ca349、Mn113 のスラリーに対して PE を少量ずつ滴下し、pH、電気伝導度、ゼータ電位を測定するとともに、 $20 \times 20 \text{ mm}$ の Ni 極板上で 2.5 kV/m 、1 分の EPD を行った際の堆積量からも最適な PE 滴下量の決定の判断材料とした。

PE の滴下量を増やすにつれて pH の低下と電気伝導度は上昇した。これは PE からのプロトン遊離によるものである。一方、ゼータ電位は PE 添加量のととも上昇した後、飽和する挙動を示した。この結果はスラリー中の Ca349 粒子にプロトンが吸着し、最終的にはプロトンの吸着サイトが飽和するという描像で理解できる。これを踏まえると、PE の滴下量 1.4 wt\% 付近での Ca349 の pH の急激な変化は、Ca349 粒子の吸着サイトが飽和してプロトンが粒子に吸着しなくなったため、投入した PE の量に対する溶媒中に遊離したプロトンの量の割合が多くなった結果と理解できる。

Mn113 の結果についても Ca349 と同様であり、PE の滴下量 1.4 wt\% 付近まで増大し、極大を取った後にやや減少する振る舞いを見せた。滴下量が 1.4 wt\% 以下の領域では PE を滴下するにつれ各粒子のゼータ電位が上昇し、電気泳動速度が上昇するために堆積量が

増大する一方、滴下量が 1.4 wt\% を超えると、飽和したプロトンが溶媒中に大量に遊離すると考えられるため、電場を印加した際にプロトンが電荷担体として働き、スラリー中粒子の電気泳動による電荷の移動は起こりにくくなる。

以上の結果から、Ca349 および Mn113 の堆積量は PE 滴下量 $= 1.4 \text{ wt\%}$ で最大となり、pH、電気伝導度のデータの一部もこの結果を支持している。これから、Ca349 と Mn113 のスラリーに対する PE の最適滴下量は 1.4 wt\% 、パストゥールピペットを用いて 100 滴と決定した。

(2) 熱電酸化物単層膜の作製

前項で最適化した PE 滴下量の条件を用い、電気泳動堆積法で Ca349 と Mn113 の単層厚膜の作製を試みた。まずは PE 以外には添加剤を加えずに成膜を試みたが、粉末が成膜中に重力方向に流れ落ちていき、平坦な厚膜とはならなかった。また、成膜後に空气中で放置した結果、エタノールが揮発するにつれて膜の一部または全体にクラックが入る様子が観察された。

そこで結合剤の一種である高分子酸 (PA) を加えることで粘性を上げ、これらの問題を解決しようと試みた。PA を添加したスラリーを用いて成膜し、さらに成膜後はプラスチックケース中で徐々に厚膜の乾燥を行った結果、図 1 に示したような平坦でクラックの無い厚膜の作製に成功した。なお、試料の膜厚を計測するために綺麗に厚膜を剥がす必要があるため、極板には炭素をコーティングしたガラス板を用いている。

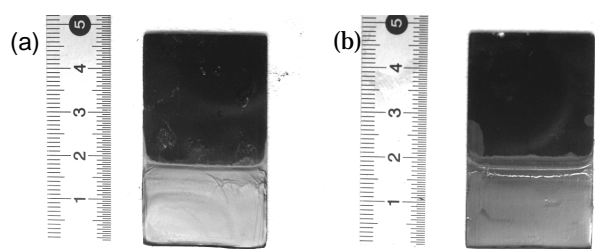


図 1. (a) Ca349 単層膜 (10 kV/m , 10 min)、(b) Mn113 単層膜 (2.5 kV/m , 60 min) の写真

(3) 多層型熱電モジュールの作製及び性能評価

前節の要素技術を踏まえ、アルミナを絶縁層とすることで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Mn113}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ca349}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多層膜の作製を行った。なお、

Ca349 層では、磁場配向法と併用した成膜を行い配向化を促した。成膜条件の最適化を行い、図 2 に示したような多層膜型熱電素子の作製に成功した。なお、図 5 は緻密化熱処理後の写真である。緻密化処理によって上部の α - Al_2O_3 層にややクラックが入り、多層膜の端で欠けた部分も存在したが、全体的には多層膜の構造を破壊することなく加圧焼結することに成功した。また、膜厚は緻密化処理前後で 2.1 mm から 1.9 mm へと収縮し、加圧焼結により(特に熱電層が)緻密化していることが示唆された。なお、緻密化処理後の Ca349、Mn113 各層の厚さはそれぞれ平均 120 μm 、80 μm 程度であった。

ホットフォーミング後の多層膜の破断面二次電子像からも、各層が剥離無く成膜できていることがわかる。各層の微細組織観察を行った結果、まず Ca349 層は配向性が保たれたまま緻密な組織を有していることが分かった。ここから素子の電気抵抗率の低減化が期待される。一方、Mn113 層は結晶粒の形がそのまま残り、全く粒成長していないことが判明した。結晶粒の形状が角ばっていることから、表面の融解も起こっていないことがわかる。このため Mn113 の電気抵抗率が上昇する可能性がある。 α - Al_2O_3 層に関しては一見して緻密な組織を有しているが、結晶粒の形はそのまま残っており、こちらも粒成長は起こっていないことがわかった。

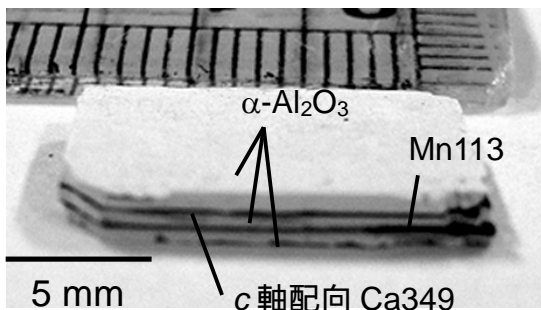


図 2 緻密化熱処理後の多層膜型熱電素子の写真

この多層膜型熱電素子について、5 mm 角程度に切り出し後、電極を接続し一対の素子を作製した。これを用いて高温で温度差をつけたときの開放電圧、素子抵抗および出力を測定した。その結果を図 3 に示す。温度差 450K、高温端 830K のとき、86mV の開放電圧を実現した。しかし、出力からエネルギー密度を算出すると 16mW/cm³ となり、バルクで作製した一対の出力密度に比べて一桁低い値である。この原因として、今回作製した素子の高い素子抵抗が挙げられる。図 3

の素子抵抗値のほとんどが Mn113 層によるものである。Mn113 相の緻密化にはおよそ 1300 の高温状態が必要であり、多層膜の緻密化で用いたホットフォーミングでの熱処理温度は Ca349 の緻密化温度である 880 では緻密化されていない。本報告書では掲載していないが SEM 像からも疎な微細組織が確認できている。課題としては、高い出力密度を実現するには緻密化が必須であり、p 型および n 型材料として緻密化温度の近い物質を選択する必要がある。

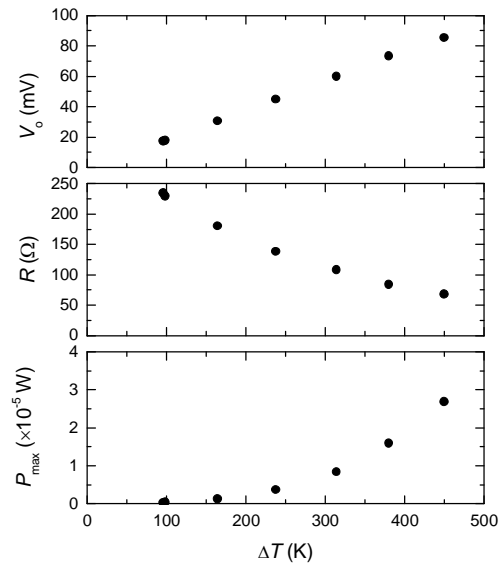


図 3. 多層膜型酸化物熱電素子の開放電圧、素子抵抗及び出力の温度依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

1. "Fabrication of Multi-Layered Thermoelectric Thick Films and Their Thermoelectric Performance",

S.Horri, M. Sakurai, T. Uchikoshi, R. Funahashi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, J. Shimoyama and K. Kishio,

Key Engineering Materials (in press).

2. "Tri-axial grain-orientation of Y2Ba4Cu7Oy achieved by the magneto-science method",

T. Fukushima, S.Horri, H. Ogino, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, A. Ishihara, J. Shimoyama, and K. Kishio,

Applied Physics Express 1 (2008) 111701 (3 pages).

3. "Rare-earth-dependent magnetic anisotropy in REBa₂Cu₃O_y",

A. Ishihara, S. Horii, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, J. Shimoyama, and K. Kishio,

Applied Physics Express 1 (2008) 031701 (3 pages).

4. "Thermoelectric properties and magnetic anisotropies of magnetically grain-oriented Sr- or Bi-doped Ca₃Co₄O₉ thick films",

S. Horii, Y. Yamazaki, M. Sakurai, R. Funahashi, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio,

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1044 (2008) U09-03 (6 pages).

5. "Improvement of thermoelectric performance in magnetically c-axis-oriented bismuth-based cobaltites",

S. Horii, T. Kumagai, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama and K. Kishio,,
Scripta Materialia 57 (2007) 333-336.

6. "Fabrication of Multi-Layered Oxide Thermoelectric Modules by an Electrophoretic Deposition Method Under High Magnetic Fields",

T. Okamoto, S. Horii, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, R. Funahashi, N. Ando, J. Shimoyama and K. Kishio,,

Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 081912. (3 pages)

〔学会発表〕(計 19 件)

1. "Magnetic grain-orientation of functional layered-oxides by static, rotated and modulated oval fields"

S. Horii, T. Fukushima, A. Ishihara, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino J. Shimoyama, and K. Kishio

2008年10月28日、International Symposium on Superconductivity (ISS2008), Tsukuba (BL-2-INV) (招待講演)

2. "ビスマス系層状コバルト酸化物の磁気異方性制御と磁場配向体の熱電特性",

堀井滋、熊谷俊昭、打越哲郎、鈴木達、目義雄、下山淳一、岸尾光二、

2006年8月22日、第三回日本熱電学会学術講演会 (2006) 湘南工科大学

3. "電気泳動堆積法による酸化物熱電変換素子の作製",

堀井滋、岡本太一、打越哲郎、鈴木達、目義雄、舟橋良次、櫻井雅之、下山淳一、岸尾光二、

2006年8月22日、第三回日本熱電学会学術

講演会(2006) 湘南工科大学

4. "Fabrication of Oxide Thermoelectric Module Consisting of Multi-Layered Thick Films"

S. Horii, M. Sakurai, T. Okamoto, J. Shimoyama, K. Kishio, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, R. Funahashi and T. Mihara,

26th International Conference on Thermoelectrics, Austria, Aug. 8, 2006, PA44.

〔図書〕(計 1 件)

1. 「第一部・第七章・「熱電変換材料・パリスト」

堀井滋、岸尾光二、

「希土類の材料技術」(2008, エヌティーエス 監修:足立吟也)(分担執筆)pp. 318-325.

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

1. 「酸化物超伝導焼結体およびその製造方法」

平成20年6月30日出願、特願2008-170178

打越哲郎、堀井滋、鈴木達、目義雄、福島隆之、荻野拓、下山淳一、岸尾光二

取得状況(計 1 件)

1. 「金属酸化物焼結体の製造方法」

特許第4189884号(登録日2008.6.20)

松原一郎、堀井滋、舟橋良次、鹿野昌弘、下山淳一、岸尾光二、

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

堀井 滋 (HORII SHIGERU)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 80323533

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし