

## 熱電材料として注目されるコバルト酸化物

早稲田大学理工学部 寺崎一郎

### 遷移金属酸化物は機能の宝庫

ある物質が注目される理由は、その物質が面白い性質を持っているか、あるいは役に立つ機能を持っているかのどちらかであろう。ところが、ある種のコバルト酸化物は面白くて役に立つ。

面白くて役に立つ酸化物の代表は、高温超伝導を示す銅酸化物であろう。残念ながら「役に立つ」の部分はまだ十分に活かされていないものの、携帯電話基地局のマイクロ波フィルター、電力ケーブル、教育用の磁気センサーキットなど少しずつ実用化が進んでいる。「面白さ」については本誌にもしばしば取り上げられ、最近では単行本としても読むことができる<sup>1)</sup>。

高温超伝導の発見以前から遷移金属酸化物は機能の宝庫であった。たとえばチタン酸化物はセラミックコンデンサーに不可欠な高誘電率材料であり、鉄酸化物はビデオテープなどの磁気記録材料として広く用いられている。またモバイル技術をささえる高機能電池には、リチウムを含むコバルト酸化物が使われている。こうした多彩な機能は、遷移金属イオン上のd電子の電気伝導性、磁性、混合価数、軌道・格子の結合が原因となって生み出される。本稿ではd軌道に残る過剰なエントロピーが面白くて役に立つ物性を生み出す例を紹介しよう。

### 熱から電気を作る物質

まず「熱電」というあまり耳慣れない言葉について説明したい。金属や半導体に温度差を与えると、温度差に比例する電圧が生じる。これはゼーベック効果と呼ばれる固体の熱電効果の一つであり、温度差に比例する電圧は熱起電力と呼ばれる。熱起電力が大きい物質は、温度差をつけると熱起電力を起電力とする電池のように振る舞う。さらにもし、その物質の抵抗率が十分低ければ、物質の両端に負荷抵抗をつないで電力を取り出すことができる。このように物質の熱電効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに変換する技術を熱電変換、熱電変換に用いる材料を熱電材料という<sup>2)</sup>。

熱電発電は、試料の寿命まで動作するため長寿命であり、機械的稼働部分を持たないためメンテナンスなしで安定に動作する。こうした特性を利用して、我が国では自動車の排気ガス廃熱からの発電を目指した研究開発が進んでおり、環境と共生するエネルギー変換技術として注目されている。自動車の排出している廃熱は1年間で45万8000テラカロリーと見積もられている。熱電発電の効率を5%としても、廃熱から得られる電力は100万世帯の電力を賄える。

これまで実用化された熱電材料は、室温付近で性能の高いビスマス・テルル( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )系、400~600 Kで性能が高い鉛・テルル( $\text{PbTe}$ )系、800 K以上で性能が高いシリコン・ゲルマニウム( $\text{SiGe}$ )系の3種類である。これらの材料を熱電発電に使うためにはいくつか問題がある。まず高温大気中での酸化・分解を防ぐ工夫が必要である。次にビスマス、鉛、テルルとい

った重金属は人体に有害で、環境に与える負荷が大きい。第 3 に、テルルは資源として埋蔵量に乏しく、すべての乗用車に搭載するだけの埋蔵量がないとの試算がある。したがって、高温大気中で安定であり、人体に無害であり、豊富な元素からなる熱電材料が望ましい。このような材料には酸化物が最もふさわしいが、これまで酸化物は熱電特性が低く、熱電材料としては問題外であると思われていた。

#### 新物質層状コバルト酸化物

我々は、数年前に層状コバルト酸化物ナトリウム・コバルト酸化物  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  が、従来の熱電変換材料に優るとも劣らない熱電特性を持っていることを偶然発見し、以来、酸化物による熱電変換を提唱している<sup>3)</sup>。我々の発見は、国内外の研究者に注目され、特に我が国において酸化物による熱電変換の研究が急速に発展し、続々と新しい層状コバルト酸化物が合成・同定された<sup>4)</sup>。

図 1 に代表的な層状コバルト酸化物の結晶構造を示す。一番左側の図が  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  である。コバルト(Co)イオンは上下 6 個の酸素イオンでできた八面体に囲まれている。酸素八面体は辺を共有して 2 次的に広がっており、Co イオンは 2 次的な三角格子を形成している。この  $\text{CoO}_2$  層が電気伝導を担っている。一方、ナトリウム(Na)イオンは、その規則格子の 50%をランダムに占有している。中央に描かれたカルシウム・コバルト酸化物  $\text{Ca-Co-O}$  は、Na の代わりに岩塩構造の四角格子カルシウム・コバルト層を持つ。三角格子と四角格子が交互に積層することによって、互いの格子定数が整合しないミスフィット構造が現れる。右側に描かれたビスマス・ストロンチウム・コバルト酸化物(Bi-Sr-Co-O)も、同様のミスフィット構造を持っている。この物質は 4 層からなる岩塩層を持つ。

図 1 から明らかなように、これらの層状コバルト酸化物は三角格子  $\text{CoO}_2$  層を共通に持ち、それが高い熱電特性の秘密を握っていると考えられる。この状況は、銅酸化物高温超伝導体と非常に良く似ている。高温超伝導体では、銅と酸素からなる四角格子  $\text{CuO}_2$  層を共通のユニットとして持つ。

#### 従来の熱電材料に劣らぬ性能

熱電材料の性能は性能指数  $Z$

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa}$$

によって評価される。ここで、 $S$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$  は材料の熱起電力、抵抗率、熱伝導率である。良い熱電材料とは大きな  $Z$  を持つ材料、すなわち大きな熱起電力、低い抵抗率、低い熱伝導率を持つ材料である。 $Z$  と絶対温度  $T$  の積  $ZT$  は無次元性能指数と呼ばれ、熱電発電の効率  $\eta$  は  $ZT$  の関数で書ける。 $ZT$  は大きければ大きいほど良いが、 $ZT = 1$  が実用化の一つの目安とされている。

図 2 (a)に、様々な層状コバルト酸化物の無次元性能指数  $ZT$  を、実用化されている熱電材料の  $ZT$  とともに示す。3 つの層状コバルト酸化物は、700 K 以上で PbTe 系や SiGe 系をしのぐ高い性能を示すことがわかる。図 2 (b)(c)に、様々な層状遷移金属酸化物の抵抗率、熱起電力を示す。層状コバルト酸化物の抵抗率は高温超伝導体なみに低く、低温まで

金属的伝導を示す。コバルト以外の層状酸化物の熱起電力は室温で  $\pm 10 \mu\text{V/K}$  程度であり、従来の熱電材料の熱起電力 ( $200 \mu\text{V/K}$ ) に比べて圧倒的に小さい。それに対して  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の熱起電力は室温で  $100 \mu\text{V/K}$  に達し、他の酸化物より一桁程度大きい。

層状コバルト酸化物は、単に  $ZT$  の大きいだけの物質ではない。層状コバルト酸化物のキャリア濃度 ( $10^{21} \sim 10^{22} \text{cm}^{-3}$ ) は、従来の熱電材料のキャリア濃度 ( $10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) の 100 倍から 1000 倍も高い。この高いキャリア濃度が、従来の熱電材料より 1 桁以上悪い移動度に打ち勝って、低い抵抗率 (室温で  $0.2 \text{m}\Omega\text{cm}$ ) を実現している。1000 倍もキャリア濃度が大きいと普通は熱起電力が小さくなってしまいが、この系では縮退半導体なみの  $100 \sim 150 \mu\text{V/K}$  という熱起電力が発現している。いわば層状コバルト酸化物は金属なみのキャリア濃度と伝導性を持ちながら、半導体なみの熱起電力を示す材料である。層状コバルト酸化物の発見は、従来の指針とは全く別の方向に優れた材料があることを示した。

### 電子一個が運ぶ熱

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 (ボルツマン方程式) 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。

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$  において、 $\text{Na}$  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  $\text{Co}$  の形式価数は +3.5 価、すなわち  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  が結晶中に 1 : 1 で分布している。図 3 に  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  の電子配置を示す。この物質の  $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  は磁気測定から低スピン状態であることがわかっている。このとき  $\text{Co}^{3+}$  上の 6 個の  $d$  電子は  $t_{2g}$  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  $\text{Co}^{3+}$  あたりのエントロピーは  $k_B \log 1$  でゼロとなる。一方  $\text{Co}^{4+}$  は  $\text{Co}^{3+}$  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  $\text{Co}^{4+}$  あたり  $k_B \log 6$  となる。図に示すように、 $\text{Co}^{3+}$  と  $\text{Co}^{4+}$  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<sup>5)</sup>。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。

### 新しい凝縮系物理学を目指しつつ

しかし問題はそう簡単ではない。 $\text{Co}^{4+}$  が  $k_B \log 6$  のエントロピーを持っているのは高温極限の状態であって、低温 (1000 K といえどもこの場合は低温である) まで、過剰なエントロピーが電荷と結合しているのは異常である。実際、室温において  $100 \mu\text{V/K}$  という高い熱起電力が観測されており、 $k_B \log 6$  のエントロピーは 3 割くらいしか減少していない。

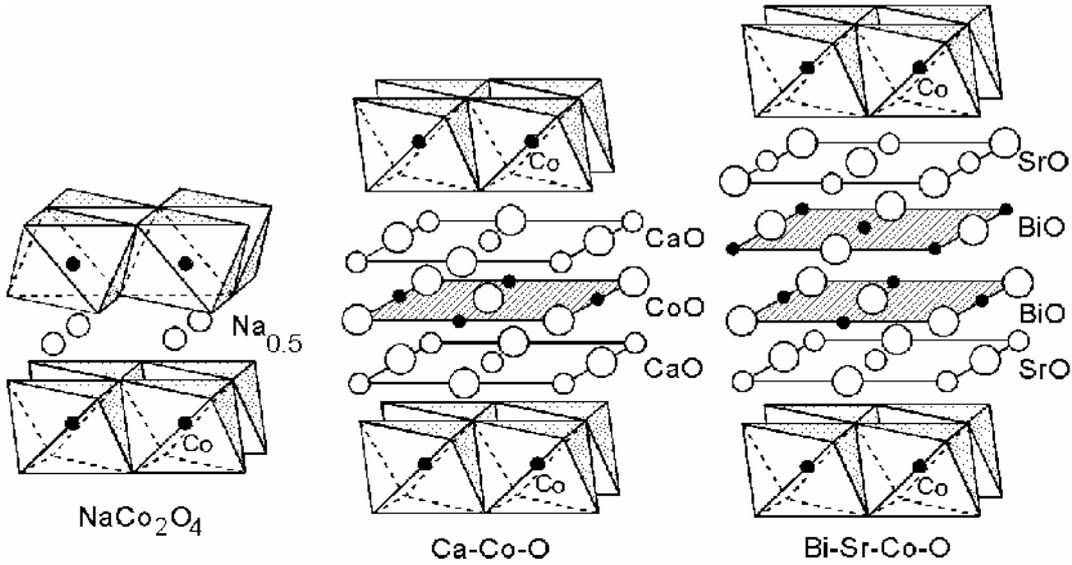
普通の遷移金属酸化物の場合、 $d$  軌道の過剰なエントロピーは様々な相転移 (構造相転移、磁気転移、電荷秩序、軌道秩序など) によって解放される。ところが、ナトリウム・コバルト酸化物では、低温まで何の相転移も起きない。自然は、 $\text{Co}^{4+}$  の大きなエントロピ

$-k_B \log 6$  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。 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  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。相転移をブロックしているものの正体はまだわからないが、 $\text{CoO}_2$  層の持つ構造の特殊性（たとえば Co の三角格子や辺共有の酸素八面体）が重要な役割を演じているのは確実であろう。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、この系の比熱や磁化率は、重い電子系のように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<sup>6)</sup>。

相転移の研究は物質の物理学の中で中心的な問題であった。いつの間にか我々は相転移が起きる物質ばかりに注目してきた。何の相転移も起こさないという意味で、物理学者の目には層状コバルト酸化物はつまらない物質にうつたであろう。この物質の熱起電力が我々より 10 年も前に報告されていたにもかかわらず<sup>7)</sup>、関心を惹かなかったのはそのためではないかと思われる。しかし、起きるはずの相転移が何かによってブロックされていたとしたら？あるいは複数の相転移が競合して秩序ができないのだとしたら？そのような物質の中では、電子は相転移のかけらを引きずって、我々の知らない機能を発揮するのではないか。「相転移が起きそうで起きない物質を探す」という視点の先に新しい凝縮系の物理学が広がっているのではないかと期待してまとめにかえたい。

#### 参考文献

- 1) パリティ編集委員会編：「いままた高温超伝導」(丸善，2002)
- 2) 熱電変換は、熱から電気への変換に加えてペルチェ効果による電気から熱への変換を含む。本稿では紙面の都合上、熱電発電に焦点を絞った。熱電変換については、G. D. Mahan: *Solid State Physics* 51, 81 (1998)に詳しい。本誌でも 1997 年 12 月号 p.12 に解説記事が掲載された。
- 3) I. Terasaki et al: *Phys. Rev. B* 56, R12685 (1997); 寺崎一郎: *固体物理* 33, 217 (1998).
- 4) 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)。
- 5) W. Koshibae et al: *Phys. Rev. B* 62, 6869 (2000).
- 6) I. Tsukada et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 70, 834 (2000); I. Terasaki et al.: *Phys. Rev. B* 65, 195106 (2002); J. Sugiyama et al.: *Phys. Rev. B* 66, 134413 (2002); T. Motohashi et al.: *Phys. Rev. B* 67, 064406 (2003); K. Takada et al.: *Nature* 422, 53 (2003).
- 7) J. Molenda et al: *Solid State Ionics* 9&10, 431 (1983). 我々がこの論文の存在を知ったのは文献 3 の出版のずっと後であった。この雑誌は電池材料などのイオン工学の雑誌で、電子物性研究者はあまり読まない。Citation Index によれば、彼ら自身が引用している場合を除いて、この系の熱起電力の引用は我々の報告以前にはない。



☒ 1

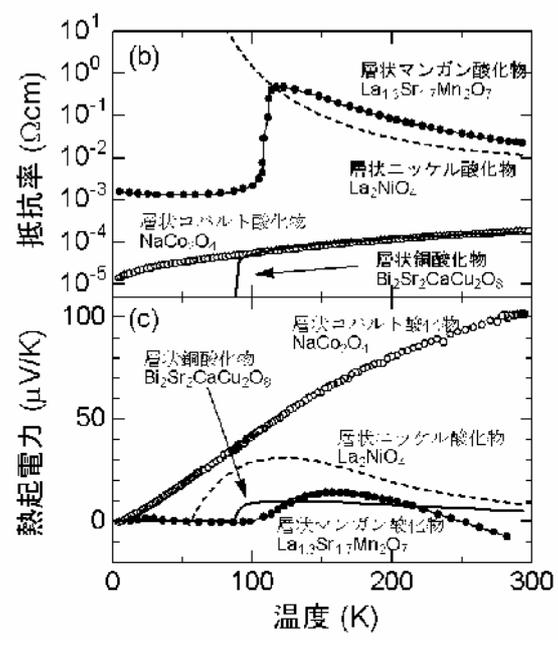
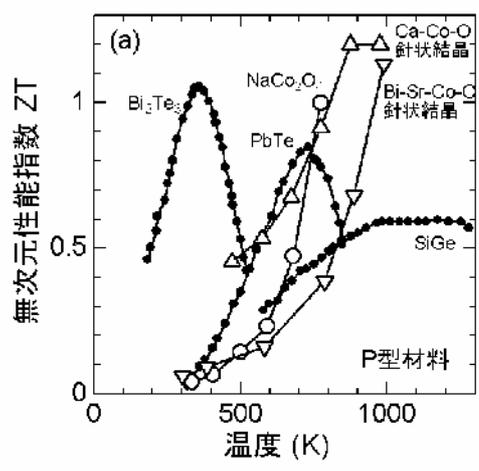


図 2

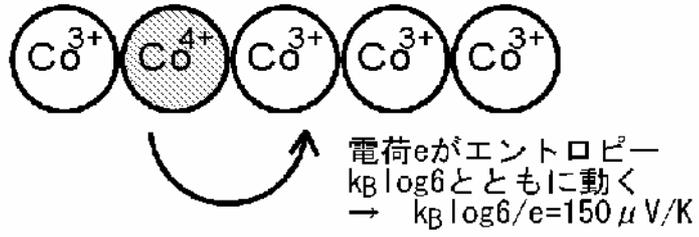
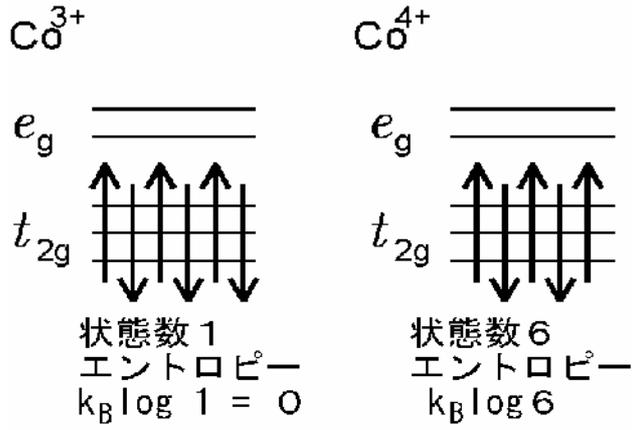


図 3