

機関番号：56401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550181

研究課題名(和文) 層状ペロブスカイト型錫酸バリウムのカチオン置換、結晶構造、及び熱電特性

研究課題名(英文) Cation substitution, crystal structures, and thermoelectric properties of layered perovskite-type barium stannates

研究代表者

安川 雅啓 (YASUKAWA MASAHIRO)

高知工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号：10332082

研究成果の概要(和文)：

層状ペロブスカイト型スズ酸バリウム $Ba_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$ (n =自然数) を対象として、カチオン置換により電気伝導性を有する固溶体の合成を試み、緻密化したセラミックスの高温熱電特性評価から熱電材料としての可能性を調べた。 Ba_2SnO_4 ($n=1$) 及び $Ba_3Sn_2O_7$ ($n=2$) については、Ba、Sn をそれぞれ La、Sb で一部置換した固溶体を作製したが、いずれも絶縁体であった。 $BaSnO_3$ ($n=\infty$) については、N 型の $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ セラミックスが $x=0.005$ 、1073K で出力因子 $4.3 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 、無次元性能指数 $ZT=0.098$ の比較的高い値を示すことを見出した。素子化に必要とされる P 型の $BaSn_{1-x}Co_xO_3$ セラミックスについても出力因子を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Preparation of cation-substituted solid solutions with electroconductivity was performed for layered perovskite-type barium stannates $Ba_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$ (n =integer), and the possibility as thermoelectric materials was investigated by estimation of thermoelectric properties at high temperatures for the sintered ceramics. The solid solutions with La or Sb for Ba_2SnO_4 ($n=1$) and $Ba_3Sn_2O_7$ ($n=2$) were found to be all insulators. While for $BaSnO_3$ ($n=\infty$), N-type $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ ($x=0.005$) ceramic showed relatively high values of a power factor of $4.3 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ and a dimensionless figure of merit ZT of 0.098 at 1073K. The power factors for P-type $BaSn_{1-x}Co_xO_3$ ceramics, which were needed for device application, were also elucidated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：無機材料科学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：層状ペロブスカイト、スズ酸バリウム、熱電特性

1. 研究開始当初の背景

大気中で排出される高温廃熱を電気エネルギーとして有効利用するため、高性能な酸化物熱電セラミックスの開発が望まれている。層状ペロブスカイト型構造をとる $Ba_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$ (n =自然数) は、 n 段のペロブス

カイト型ブロック ($BaSnO_3$ 層) と 1 段の岩塩型ブロック (BaO 層) が交互に積層した層状酸化物である(図1)。例えば、 $n=1$ は Ba_2SnO_4 であり、ペロブスカイト型ブロック 1 段と岩塩型ブロックが交互に積層した層状構造をとる。 $n=2$ は $Ba_3Sn_2O_7$ であり、ペロブスカイ

ト型ブロック 2 段と岩塩型ブロックが交互に積層した層状構造となる。 $n=\infty$ の BaSnO_3 はペロブスカイト型構造をとる。これらの $\text{Ba}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$ はいずれも電気的絶縁体であるが、 BaSnO_3 については Ba サイトへの La ドーピングまたは Sn サイトへの Sb ドーピングなどにより N 型伝導体になることが知られている。しかし難焼結性のため、高温熱電特性については未解明の点が多い。一方、 $n=1$ や $n=2$ の層状酸化物については、ドーピングによる伝導体化についてさえ明らかにされていない。電気伝導性が見出されれば、自然数 n とともに電気伝導性がどのように変化するかということだけでなく、新規な透明伝導体や超伝導体、あるいは熱電材料などとして興味もたれる。

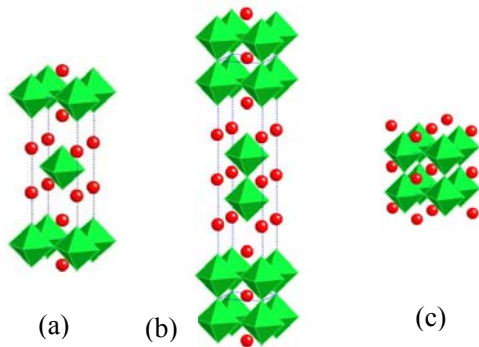


図 1 層状ペロブスカイト型 $\text{Ba}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$ の結晶構造
(a) Ba_2SnO_4 ($n=1$) (b) $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$)
(c) BaSnO_3 ($n=\infty$)

2. 研究の目的

本研究課題では、層状ペロブスカイト型 $\text{Ba}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}$ (n : 自然数) の内、 Ba_2SnO_4 ($n=1$)、 $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$)、 BaSnO_3 ($n=\infty$) を対象として、電気伝導性を有するカチオン置換固溶体を合成し、そのセラミックスの高温熱電特性を評価することにより、熱電材料としての可能性を解明することを主目的としている。そこで、これまで伝導体化が明らかにされていない Ba_2SnO_4 ($n=1$) 及び $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$) と伝導体化が知られている BaSnO_3 ($n=\infty$) の 2 グループに分けて、それぞれ次の (1)、(2) について研究を行った。

- (1) Ba_2SnO_4 ($n=1$) 及び $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$) の固溶体の合成と伝導体化の検討
- (2) BaSnO_3 ($n=\infty$) の N 型及び P 型セラミックスの作製と熱電特性評価

3. 研究の方法

- (1) Ba_2SnO_4 ($n=1$) 及び $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$) の固溶体の合成と伝導体化の検討
 - ① $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{SnO}_4$ ($n=1$, $x=0.00-0.20$)
 - ② $\text{Ba}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ ($n=1$, $x=0.00-0.15$)
 - ③ $\text{Ba}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($n=1$, $x=0.00-0.15$)

④ $\text{Ba}_{3-x}\text{La}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$, $x=0.00-0.10$)

目的の物質系を上記の 4 種類として合成を行った。 BaCO_3 (99.9%)、 SnO_2 (99.9%)、 La_2O_3 (99.99%)、 Sb_2O_3 (99.9%)、 Co_3O_4 (99.7%) を化学量論比で秤量し、エタノール中で湿式混合した後、成形し空気気流中 1000°C で 6 時間仮焼した。粉碎後、冷間静水圧 200 MPa で成形し、仮焼粉の中に埋めて空気気流中 1300°C で 3 時間焼成した。②の系については、さらに Ar 気流中 1200°C で 10 時間、または $9.0 \times 10^{-2} \sim 1.1 \times 10^{-1}$ torr の減圧下 900°C で 120 時間の還元処理を行った。

生成物について、色の観察、拡散反射スペクトル測定、抵抗測定による導電性評価、粉末 X 線回折 (XRD) による生成相同定を行った。

(2) BaSnO_3 ($n=\infty$) の N 型及び P 型セラミックスの作製と熱電特性評価

① $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_3$ ($x=0.00-0.07$): N 型

② $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.995}\text{La}_{0.005}\text{SnO}_3$ ($x=0.0-0.6$): N 型

③ $\text{BaSn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x=0.00-0.15$): P 型

目的の物質系を上記 3 種類として合成を行った。①、②については、 BaNO_3 (99%)、 SrNO_3 (98%)、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (97%)、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (97%) の各試薬を化学量論比で秤量し、エチレングリコール溶液とし、クエン酸錯体重合法により、最終的に空气中 1200°C で 10 時間焼成して固溶体の粉末試料を合成した。次いで、放電プラズマ焼結 (SPS) により相対密度 93~97% の緻密なセラミックスを作製した。XRD により生成相の同定を行い、各セラミックスについて、373~1073K の温度範囲で電気伝導率 σ とゼーベック係数 S を測定し、出力因子を評価した。また、出力因子の高いセラミックスについては、レーザーフラッシュ法による熱伝導率測定を行った。

③については BaCO_3 (99.9%)、 SnO_2 (99.9%)、 Co_3O_4 (99.7%) を化学量論比で秤量し、エタノール中で湿式混合した後、成形し空気気流中 1000°C で 6 時間仮焼した。粉碎後、冷間静水圧 200 MPa で成形し、仮焼粉の中に埋めて空気気流中 1300°C で 3 時間焼成してセラミックスを作製した。同様に、XRD により生成相の同定を行い、各セラミックスについて、373~1073K の温度範囲で電気伝導率 σ とゼーベック係数 S を測定し、出力因子を評価した。

4. 研究成果

(1) Ba_2SnO_4 ($n=1$) 及び $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$) の固溶体の合成と伝導体化の検討

1300°C で焼成した 4 種類の物質系について、それぞれ表 1 に示す範囲で単相が得られたが、これらの範囲を超えると不純物相が生成した。拡散反射スペクトルから評価した光学バンドギャップは、 Ba_2SnO_4 ($n=1$) に対して約 3.5 eV、 $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($n=2$) に対して約 3.0 eV

であった。抵抗測定ではいずれの固溶体も室温で電気伝導性を示さず絶縁体であった。①、④の La 置換系及び②の Sb 置換系では、ペロブスカイト型ブロック層間の構造的自由度を利用して、過剰電子が Sn あるいは Sb に局在化している可能性がある。③の Co 置換系でも、ドーパされた Co イオン上に電子（正孔）が局在している可能性がある。

表 1 1300°C焼成後の単相生成範囲

系	化学式	自然数	単相生成範囲
①	$Ba_{2-x}La_xSnO_4$	$n = 1$	$x = 0.00 - 0.10$
②	$Ba_2Sn_{1-x}Sb_xO_4$	$n = 1$	$x = 0.00 - 0.05$
③	$Ba_2Sn_{1-x}Co_xO_4$	$n = 1$	$x = 0.00 - 0.05$
④	$Ba_{3-x}La_xSn_2O_7$	$n = 2$	$x = 0.00 - 0.10$

②の系に対する Ar ガス中での焼成後も、導電性はみられなかった。真空中焼成の場合には、 $x=0.00-0.15$ のいずれの試料についても、表面は青黒くなり導電性がみられたが、試料内部は白色のままであり導電性はみられなかった。また、青黒化した部分と白色の部分とで明確な境界が存在した。表面と内部の XRD パターンから、青黒化した表面では層状ペロブスカイト型構造が分解し導電性を有する $BaSnO_3$ 型酸化物が生成していたが、内部の白色部分では層状ペロブスカイト (Ba_2SnO_4) 型構造が維持されていた。以上の結果より、酸素分圧を下げた焼成すると、ペロブスカイト型ブロックと岩塩型ブロックの共有酸素サイトの酸素が脱離し、脱離量がある値を超えると層状ペロブスカイト型構造が分解すると考えられる。分解の生じていない内部の層状ペロブスカイト型構造部分でも酸素欠損が生じていると考えられるが、酸素欠損により生じる過剰電子が Sn または Sb に局在化している可能性がある。これらについては、詳細な結晶構造解析や分光学的手法により明らかにする必要がある。

(2) $BaSnO_3$ ($n=\infty$) の N 型及び P 型セラミックスの作製と熱電特性評価

① Γ $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ ($x=0.00-0.07$) : N 型

クエン酸錯体重合法と放電プラズマ焼結法により、N 型セラミックスの $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ ($x=0.000, 0.002, 0.005, 0.010, 0.030, 0.050, 0.070$) を作製した。クエン酸錯体重合法は、ドーパントである微量な La 元素を原子レベルで均一に分散固定化するのに有効な方法である。また、放電プラズマ焼結法は、常圧焼結法では焼結が困難な粉末でも比較的低温かつ短時間で焼結体を得るのに有効な方法である。作製したセラミックスについて XRD から生成相と格子定数を評価したところ、およそ $x=0.030$ まで La が固溶することがわかった。電気伝導率とゼーベック係数の測定を空气中 373~1073K の温度範囲で行ったところ、La

をドーパしたセラミックスはいずれも N 型の縮退半導体的温度依存性を示した。ゼーベック係数の La 濃度依存性から、電子キャリアは La の固溶限界である $x=0.030$ まで連続的にドーパされていることがわかった。出力因子は $Ba_{0.995}La_{0.005}SnO_3$ ($x=0.005$) に対して最高となり、1073K で $4.3 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を示した (図 2)。この $x=0.005$ のセラミックに対し熱伝導率を測定したところ、室温で $9.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示し、温度とともに減少し 1073K で $4.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を示した。これより無次元性能指数は 1073K で $ZT=0.098$ と評価された。熱伝導率が比較的高いため、性能を向上させるためには、Sr など他の元素を固溶させることにより熱伝導率を低減することが必要であると考えられる。

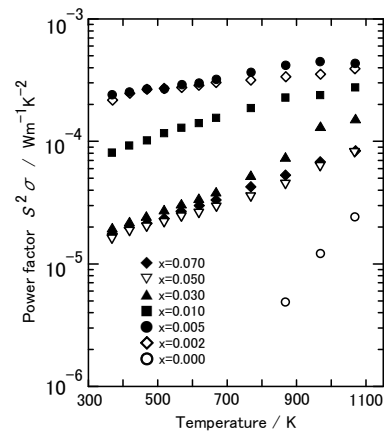


図 2 $Ba_{1-x}La_xSnO_3$ セラミックスの出力因子の温度依存性

② ($Ba_{1-x}Sr_x$) $_{0.995}La_{0.005}SnO_3$ ($x=0.0-0.6$) : N 型
熱電特性に対する Sr 固溶効果を調べるため、($Ba_{1-x}Sr_x$) $_{0.995}La_{0.005}SnO_3$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$)セラミックスを作製し、高温での出力因子を調べた。Sr 固溶は、電気伝導特性を縮退半導体的挙動から熱活性化型挙動に系統的に変化させた。これは Sr 固溶とともに SnO_6 八面体の傾斜角が系統的に増加し電子移動度が低下することによるものと考えられる。結果として出力因子は、Sr 固溶とともに系統的に減少した。Sr 固溶により熱伝導率の低減が期待できる一方で、この出力因子の減少は性能指数を向上させる上で不利である。

③ $BaSn_{1-x}Co_xO_3$ ($x=0.00-0.15$) : P 型

Co を含む試料はいずれも常圧焼結法により緻密化した。 $x=0.15$ までの組成でペロブスカイト型単相となり、いずれも P 型の半導体的温度依存性を示した。Co を固溶させたセラミックスの P 型伝導は、それらの電気伝導率がいずれも $T^{-1/4}$ に比例したことから、Variable range hopping (VRH) によるものと推定された。結晶中で Co が Co^{3+} と Co^{2+} のような混合原子価をとり、そのイオン間での正孔ホッピング

ングが P 型伝導の起源である可能性がある。出力因子は顕著な Co 濃度依存性を示さず、373~1073K の温度範囲で $2 \times 10^{-11} \sim 3 \times 10^{-7} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ の値を示した (図 3)。これらの低い値は、電気伝導率すなわち移動度が低いことに起因する。

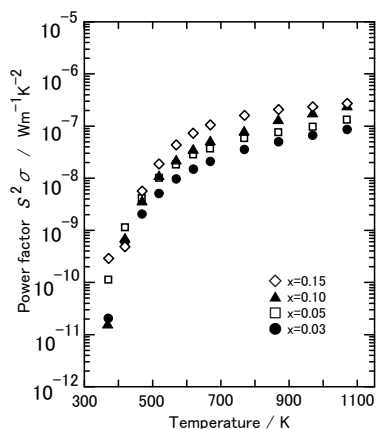


図 3 BaSn_{1-x}Co_xO₃ セラミックスの出力因子の温度依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Yasukawa, Y. Hamada, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, S. W. Kim, H. Hosono, Thermoelectric properties of P-type BaSnO₃ ceramics doped with cobalt, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 査読有, Vol. 58, No. 3, 2011, pp. 149-154.
- ② M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, H. Hosono, High-temperature thermoelectric properties of La-doped BaSnO₃ ceramics, Materials Science and Engineering B, 査読有, Vol. 173, 2010, pp. 29-32.
- ③ M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, H. Hosono, High-temperature thermoelectric properties of La-doped Ba_{1-x}Sr_xSnO₃ ceramics, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 査読有, Vol. 56, No. 9, 2009, pp. 555-560.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 安川雅啓、河野敏夫、植田和茂、柳博、金聖雄、細野秀雄、元素置換により作製した N 型及び P 型スズ酸バリウム熱電特性、日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 18 日、静岡大学
- ② 濱田幸宏、安川雅啓、ペロブスカイト型スズ酸バリウムの焼結体作製と熱電特性、第 16 回高専シンポジウム、2011 年 1 月 22 日、米子コンベンションセンター
- ③ 濱田幸宏、安川雅啓、層状ペロブスカイ

ト型スズ酸バリウムのカチオン置換と伝導体化の検討、第 16 回高専シンポジウム、2011 年 1 月 22 日、米子コンベンションセンター

- ④ M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, S. W. Kim, H. Hosono, Thermoelectric properties and figure of merit of La-doped (Ba, Sr)SnO₃ solid solutions, Third International Congress on Ceramics, 2010 年 11 月 17 日、大阪国際会議場
- ⑤ M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, S. W. Kim, H. Hosono, Thermoelectric properties and figure of merit of La-doped BaSnO₃ and SrSnO₃ ceramics, Fourth International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics, 2010 年 6 月 23 日、メルパルク横浜
- ⑥ 安川雅啓、河野敏夫、植田和茂、柳博、金聖雄、細野秀雄、La を微量ドーブした BaSnO₃ セラミックスの熱電特性、日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 23 日、東京農工大学
- ⑦ 安川雅啓、千頭洋平、河野敏夫、植田和茂、柳博、金聖雄、細野秀雄、Ba_{1-x}La_xSnO₃ セラミックスの熱電特性に関する Sr 固溶効果、日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 23 日、東京農工大学
- ⑧ 安川雅啓、濱田幸宏、河野敏夫、植田和茂、柳博、金聖雄、細野秀雄、Co をドーブした BaSnO₃ セラミックスの熱電特性、日本セラミックス協会 2010 年年会、2010 年 3 月 23 日、東京農工大学
- ⑨ M. Yasukawa, T. Kono, K. Ueda, H. Yanagi, H. Hosono, High-temperature thermoelectric properties of La-doped BaSnO₃ ceramics, Third International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics, 2009 年 6 月 16 日、メルパルク横浜
- ⑩ 安川雅啓、河野敏夫、植田和茂、柳博、細野秀雄、放電プラズマ焼結により作製した La ドープ BaSnO₃ セラミックスの高温熱電特性、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 17 日、東京理科大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安川 雅啓 (YASUKAWA MASAHIRO)
高知高専・物質工学科・准教授
研究者番号：10332082

(2) 連携研究者

植田 和茂 (UEDA KAZUSHIGE)
九州工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70302982

柳 博 (YANAGI HIROSHI)
山梨大学・大学院医学工学総合研究部・准
教授
研究者番号：30361794