

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02443

研究課題名（和文）高性能な酸化物熱電材料の開発に向けた複合カチオンエンジニアリングの構築

研究課題名（英文）Development of complex-cation engineering for high-performance thermoelectric oxides

研究代表者

萩原 学（Hagiwara, Manabu）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・講師

研究者番号：30706750

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化物熱電材料の熱伝導率の低減を目的とし、ペロブスカイト型酸化物 CaMnO_3 と SrTiO_3 の Ca^{2+} および Sr^{2+} サイトを価数の異なる2種類のカチオンからなる「複合カチオン」で置換する手法を採用した。 CaMnO_3 系については Ca^{2+} の10%を Gd^{3+} と Na^+ からなる複合カチオンで置換することで熱伝導率が大きく低減するとともに高いパワファクターが得られ、無次元性能指数 ZT が大きく向上した。 SrTiO_3 の Sr^{2+} の全てを La^{3+} と Na^+ からなる複合カチオンで置換した化合物については、グレインサイズを増大させることで高い電気伝導率と低い熱伝導率の両立が可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに酸化物熱電材料の熱伝導率を低減する手法として、主にはグレインの微細化や第二相との複合化によるフォノン散乱の増強が試みられてきたが、これらの“extrinsic”な効果は微細構造や組成のわずかな変化に強く影響されてしまうことが問題であった。本研究で実証した複合カチオンの導入による熱伝導率の低減は結晶化学に基づく“intrinsic”な効果であり、グレインサイズ等の微細構造の変化に依存しない。したがって本研究の成果は酸化物系熱電変換素子の実現に向けた材料設計の幅を大きく拡大することを可能とするものである。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we adopted a method of replacing the Ca^{2+} and Sr^{2+} sites of perovskite-type oxides CaMnO_3 and SrTiO_3 with “complex cations” consisting of two cations with different valence, in order to reduce their thermal conductivity. For the CaMnO_3 -based system, replacing 10% of the Ca^{2+} sites with a complex cation consisting of Gd^{3+} and Na^+ significantly reduced the thermal conductivity and gave a high power factor, resulting in a significant improvement in the dimensionless performance index ZT compared to pure CaMnO_3 . For $(\text{La}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$, in which all of the Sr^{2+} in SrTiO_3 is replaced by a complex cation consisting of La^{3+} and Na^+ , it was found that both high electrical conductivity and low thermal conductivity can be achieved by increasing the grain size.

研究分野：無機材料科学

キーワード：熱電変換材料 セラミックス 複合カチオン ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

金属や半導体の熱起電力効果を利用した熱電発電は、我が国の消費エネルギーの70%近くを占める排熱の有効利用にむけたキーテクノロジーである。熱電変換材料としてはPbTeやBi₂Te₃に代表されるような重金属カルコゲナイド系の化合物半導体が50年以上の長きにわたって使われているが、これらの材料は人体への毒性や高温での不安定性などの多くの問題を抱えている。しかしながら現在もなおこれらを代替するような実用材料は見つかっていない。化学的に安定で軽量かつ無害な酸化物でこれらに匹敵する材料を実現することができれば、熱電発電の応用可能性を飛躍的に拡大させることができる。

熱電材料の性能は温度 T 、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ および熱伝導率 κ を用いた無次元性能指数 $ZT = (S^2 \sigma / \kappa) T$ で表され、 $ZT > 1$ が実用化の必須条件とされる。しかし、多くのn型酸化物半導体では分母の熱伝導率が高いためにバルク体で ZT が1を超える材料は実現していない。これまでに酸化物熱電材料の熱伝導率を低減する手法として、主には結晶粒子の微細化や第二相との複合化によるフォノン散乱の増強が試みられてきた。しかし、これらの”extrinsic”な効果は微細構造や組成のわずかな変化に強く影響されてしまう。結晶化学に基づく”intrinsic”な効果によって酸化物の熱伝導率を大幅に低減することができれば、酸化物熱電材料の実用化に向けて大きな一歩を踏み出すことができる。

2. 研究の目的

本研究では、結晶学的に等価なサイトを価数の異なる2種類のカチオンが占めた「複合カチオン」の導入による熱伝導率の低減に着目した。複合カチオンエンジニアリングによる酸化物熱電材料の設計指針を確立するとともに、300 °C 程度の中温から高温にかけての広い温度範囲で優れた特性を示す熱電材料を創製することを目的とした。

3. 研究の方法

代表的な複合酸化物であるペロブスカイト ABO_3 型化合物では、多くの場合に電気伝導性を B サイトが担うのに対し、フォノンによる熱伝導性は A および B サイトの両方の影響を強く受ける。したがって複合カチオンを A サイトに導入することで高い電気伝導性を保ちつつ、フォノン散乱の機構によって熱伝導率を低減できると着想した。そこで本研究では、熱電変換材料としてこれまでに広く研究がなされているペロブスカイト型酸化物である $CaMnO_3$ (CM) と $SrTiO_3$ (ST) について、これらの A サイトの一部あるいは全てを複合カチオンで置換したセラミックスを作製し、それらの結晶構造および熱電変換特性を調べた。

CM の Ca^{2+} を $(R_{1/2}Na_{1/2})^{2+}$ ($R = La, Gd, Dy; x = 0.1-0.3$) で部分置換した $Ca_{1-x}(R_{1/2}Na_{1/2})_xMnO_3$ (CRNM- x) および、ST の Sr^{2+} を $(La_{1/2}K_{1/2})^{2+}$ で全置換した $(La_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ (LKT) のバルクセラミックスを金属酸化物および炭酸塩を原料とする通常の固相反応法によって作製した。得られた試料について、通常のキャラクタリゼーションに加えて、大型放射光施設 SPring-8 (ビームライン BL04B2) にて X 線全散乱測定を行い、得られた原子対相関関数 $G(r)$ を解析した。また、LKT についてはドナーとして Ti^{4+} サイトに 10% の Nb^{5+} をドーピングした試料も作製し同様の評価を行った。

4. 研究成果

(1) CRNM- x セラミックス

CM の Ca^{2+} を、3 種類の異なる希土類イオン (La, Gd, Dy) と Na^+ からなる複合カチオンで部分置換した CRNM- x を作製したところ、希土類イオンの種類によらず $x = 0.3$ までの組成で単相のペロブスカイト型酸化物が得られた。これらの試料の電気伝導率およびゼーベック係数の温度依存性を測定した結果、全ての希土類イオンについて、 $x = 0.1$ において熱電変換素子の出力を決定するパワーファクター ($PF = \sigma S^2$) が最も大きいことがわかった。図1に $x = 0.1$ の各試料についてのパワーファクターの温度依存性を示す。最もイオン半径が大きい La^{3+} を用いた試料に比べて、より小さな Gd^{3+} と Dy^{3+} を用いた試料のほうが大きなパワーファクターを示した。SPring-8 を用いた詳細な結晶構造解析の結果、希土類のイオン半径の低下 (すなわち原子番号の増加) に伴って、 $Mn-O$ 結合距離が短くなることが確認されたことから、希土類イオンの種類によって $Mn-O$

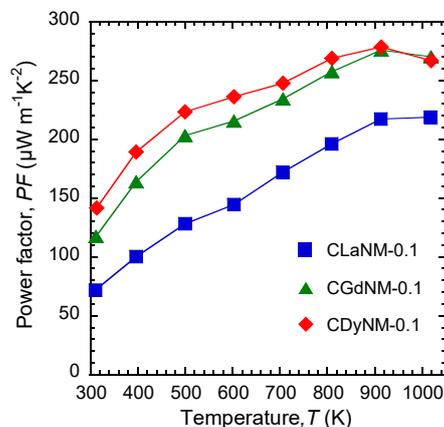


図1. CRNM-0.1 セラミックス ($R = La, Gd, Dy$) のパワーファクターの温度依存性。

O 結合距離が変化し、これがパワーファクターの差に寄与していることが明らかとなった。

図 2 は大きなパワーファクターが得られた CGdNM-0.1 および CDyNM-0.1 についての熱伝導率および無次元性能指数 (ZT) の温度依存性である。いずれの試料の熱伝導率も、とくに低温域において、CM よりも著しく低くなっており、複合カチオンの導入による熱伝導率の低減効果が確かめられた。また、熱伝導率の低減およびパワーファクターの向上の両方の結果としてこれらの試料の ZT も全温度範囲で CM よりも大きな値を示し、とくに Gd を用いた CGdNM-0.1 において最大の $ZT = 0.11$ (@1000 K) が得られた。

(2) LKT 系セラミックス

ペロブスカイト型化合物では A サイトと B サイトカチオンのサイズによって結晶系が変化し、格子ひずみの最も小さい立方晶において優れた電気伝導性が得られる。ST はそのような条件を満たしているため熱電変換材料として広く研究されている。そこで平均のイオン半径が Sr^{2+} と同程度である複合カチオンとして $(\text{La}_{1/2}\text{K}_{1/2})^{2+}$ を採用し、 Sr^{2+} サイトを全置換した LKT セラミックスを作製してその詳細な結晶構造解析を実施した。

作製した試料の平均構造としての結晶系は立方晶であり、格子定数も ST に非常に近い値であった。より局所的な結晶構造を評価するため、ST と LKT について SPring-8 での X 線全散乱測定によって得られた $G(r)$ を、 $12 \times 12 \times 12$ の超格子を用いた逆モンテカルロ法によって解析し、測定結果をよく再現する構造モデルを構築した。図 3 に $G(r)$ のフィッティング結果およびそれによって得られた超格子モデルを示す。 $G(r)$ の概形は LKT と ST で非常に似通っており、いずれも超格子モデルによって良く再現された。LKT に関する結果から、 La^{3+} と K^+ はランダムに分布しているものの、局所的には交互に配列し易い傾向があることがわかった。また、フィッティングの結果から Ti-O 結合の寄与を抽出して LKT と ST で比較したところ、 Ti^{4+} まわりの配位環境も両者で非常に似通っていることがわかった。この結果から LKT の結晶構造は局所的にも平均的にも ST と近く、そのため LKT が ST に匹敵する高い電気伝導性を示しうるということが示唆された。さらに、LKT の Ti^{4+} サイトの 10% をドナー元素である Nb^{5+} で置換しても大きな結晶構造の変化が無いこ

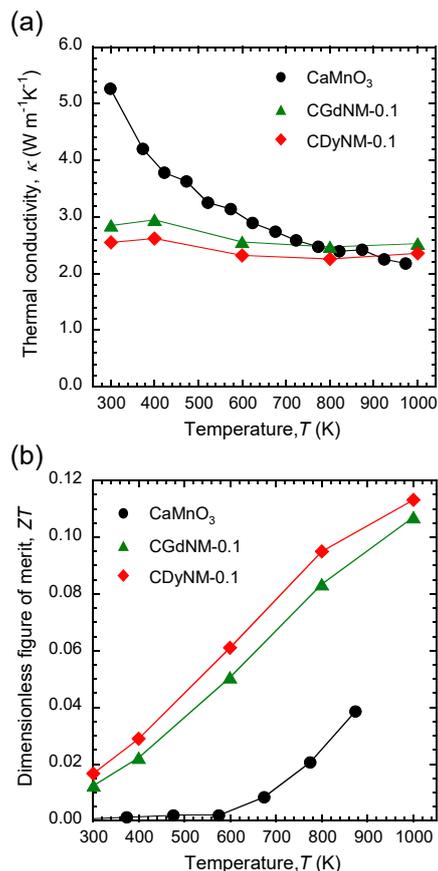


図 2. CRNM-0.1 セラミックス ($R = \text{Gd}, \text{Dy}$) の (a) 熱伝導率および (b) ZT の温度依存性。純粋な CM のデータも比較のために示した。

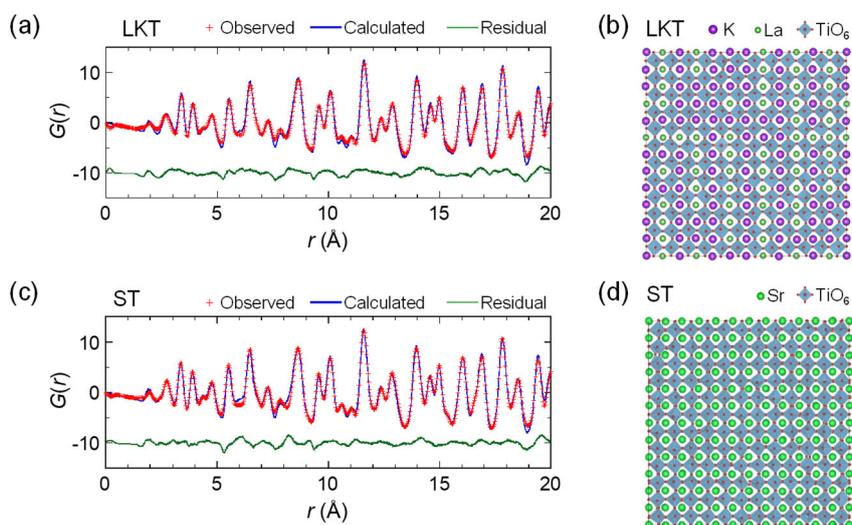


図 3. 逆モンテカルロ法による LKT および ST の (a, c) $G(r)$ のフィッティング結果および (b, d) 精密化された超格子モデル。

とも確かめられた。

作製した Nb ドープ LKT セラミックスについて電気伝導率の温度依存性を測定したところ、室温で 0.28 S cm^{-1} と非常に低いことがわかった。微細構造の観察結果からこの試料のグレインサイズが 154 nm と非常に微細であり、粒界の抵抗によって電気伝導が阻害されているものと予想された。そこで原料の粒子径および混合・粉砕プロセスの改良によって粒子径の増大を試みた結果、グレインサイズ 238 nm の Nb ドープ LKT セラミックスが得られた。図 4 にグレインサイズの異なる上記 2 試料の電気伝導性、ゼーベック係数、およびパワーファクターの温度依存性を示す。グレインサイズを増大させることにより、ゼーベック係数は大きくは変化しない一方、電気伝導率が 10 倍以上も飛躍的に向上し、その結果としてパワーファクターの大幅な増大につながった。また、グレインサイズの大きな試料においても熱伝導率が ST に比べて大きく低減されていることも確認された。したがって、LKT における熱伝導率の低減はグレインサイズに依存しない *intrinsic* な効果であり、一方で電気伝導率はグレインサイズの影響を大きく受けていることが明らかとなった。今後さらにグレインサイズを増大させることで既存材料である ST を凌駕する優れた熱電変換材料の創製につながるものが強く示唆された。

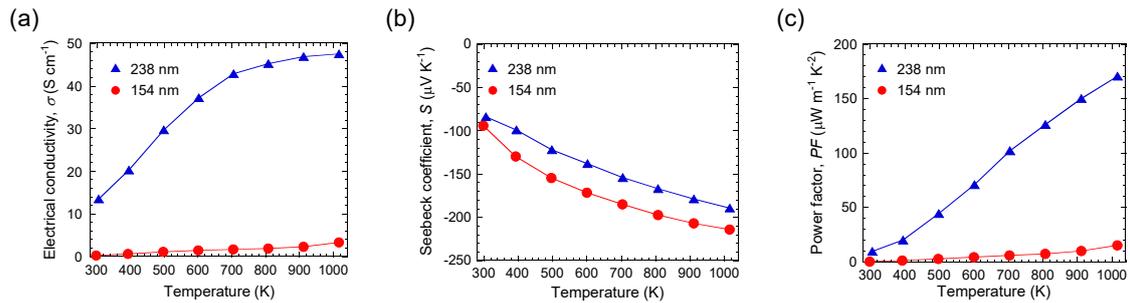


図 4. 異なるグレインサイズ (154 nm, 238 nm) を有する Nb ドープ LKT セラミックスの (a) 電気伝導率、(b) ゼーベック係数、(c) パワーファクターの温度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sakuraba Shugo, Fujihara Shinobu, Hagiwara Manabu	4. 巻 131
2. 論文標題 Influence of local crystal structure and grain size on electronic transport properties of (La _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ -based thermoelectric ceramics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 216 ~ 222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.22166	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogawa Ryusei, Fujihara Shinobu, Hagiwara Manabu	4. 巻 130
2. 論文標題 Effect of dual doping by rare-earth and sodium ions on thermoelectric properties of CaMnO ₃ ceramics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 403 ~ 409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.21191	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hagiwara Manabu, Tato Masahiko, Shiojiri Daishi, Iida Tsutomu, Fujihara Shinobu	4. 巻 905
2. 論文標題 Ni-doping effect on thermoelectric properties of c-axis-oriented CuFeO ₂ ceramics	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 164192 ~ 164192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2022.164192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 櫻庭 秀悟、藤原 忍、萩原 学
2. 発表標題 Nbドーピング(La _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ セラミックスにおける局所構造の解析と粒界抵抗の制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第36回秋季シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 櫻庭 秀悟、藤原 忍、萩原 学
2. 発表標題 熱電変換応用を指向した(La _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ 系セラミックスの結晶構造解析とプロセスの設計
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 櫻庭 秀悟、藤原 忍、萩原 学
2. 発表標題 熱電変換応用に向けた(La _{1/2} K _{1/2})TiO ₃ 系セラミックスの作製と結晶構造解析
3. 学会等名 第42回電子材料研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小川竜生、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 希土類およびナトリウムイオンをデュアルドーブした熱電変換用CaMnO ₃ セラミックスの作製
3. 学会等名 第41回電子材料研究討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Manabu Hagiwara、Masahiko Tato、Rina Shimonishi、Shinobu Fujihara
2. 発表標題 Fabrication of grain-oriented thermoelectric ceramics using hydroxide templates
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川竜生、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 Caサイトを複合カチオンで部分置換した熱電変換用CaMnO3セラミックスの作製
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------