

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06479

研究課題名(和文) 単一母相或いは同一結晶構造のpn素子から構成された酸化物熱電変換モジュールの開発

研究課題名(英文) Development of oxide thermoelectric conversion module composed of pn element of single matrix phase or same crystal structure

研究代表者

中津川 博 (NAKATSUGAWA, Hiroshi)

横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40303086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：現在、資源的に豊富で毒性の低い元素から構成され、高温・酸化環境下でも比較的安定な環境調和型材料として、酸化物系熱電材料が注目を集めている。しかしながら、酸化物系熱電材料は、同一母相或いは同一結晶構造で高い性能を示す材料が未だ見つかっていない。そこで、本研究は、多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (0.1 x 0.7)、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.3)、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ (0 x 1)、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)、及び、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.9)の熱電特性を明らかにし、熱電変換素子への応用の可能性を検証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、 Fe^{3+} のスピン状態を制御し中間スピン Fe^{3+} が多数を占めるペロブスカイトFe酸化物に着目し、多結晶試料を作製して、そのp型或いはn型熱電特性を明らかにすることが重要であるという知見を得た。この研究によって、p型及びn型の高い性能を示すペロブスカイトFe酸化物が発見されれば、高温・酸化環境下での熱電発電のエネルギー変換効率向上に貢献するだけでなく、喫緊の課題である持続可能社会の促進をもたらす材料の実用化に新しい展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：At present, oxide-based thermoelectric materials are attracting attention as environmentally friendly materials that are composed of elements rich in resources and low toxicity, and are relatively stable even under high temperature and oxidizing environments. However, for oxide-based thermoelectric materials, showing the same matrix phase or the same crystal structure and high performance have not been found yet. Therefore, this research clarified, in particular, the thermoelectric characteristic of polycrystalline samples $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (0.1 x 0.7), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.3), $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ (0 x 1), $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7), and $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.9), and verified the possibility of the application to a thermoelectric conversion element.

研究分野：金属材料物性

キーワード：熱電特性 熱電変換材料 熱電変換モジュール p型素子 n型素子 無次元性能指数 ペロブスカイト酸化物 スピン状態

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 熱電変換技術に基づいた熱電発電は、自動車や火力発電所から排出される廃熱をエネルギー変換効率 10%程度で電気エネルギーに直接変換する廃熱回収技術である。熱電変換材料に要求される条件は、熱化学的に安定で、高温大気中で長時間利用可能であり、地球上に豊富に存在する無毒の元素で構成される化合物であることが挙げられる。従来型の熱電変換材料は、低融点や毒性・高温での酸化・高コストといった問題を抱えており、広く発電材料として普及するまでには至っていない。

(2) 酸化物熱電変換材料は、モジュール製造にセラミックスプロセスが流用でき、酸化防止被膜などを用いる必要が無く、高温大気中や火災中で長時間安定に発電が期待できるなど、その低コストと安定性が非常に魅力的な材料である。しかし、従来型の熱電変換材料と異なり、単一の母相から p 型及び n 型素子を提供できる材料系が見つかっていない為、酸化物モジュール構築には、高温に晒される pn 接合部分の安定性、電極・集電体の選択、熱膨張率の不一致や電極-素子間の相互拡散など解決すべき技術的課題が残されている。

2. 研究の目的

本研究は、強相関電子系であるペロフスカイト構造の遷移金属酸化物に着目し、単一母相或いは同一結晶構造の材料系から、酸化物モジュールの構成要素として使用可能な p 型及び n 型素子の候補を開拓し、その足掛かりを得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (0.1 x 0.7)、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.3)、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ (0 x 1)、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)、及び、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.9)を一般的な固相反応法を用いて作製した。

(2) 試料の同定は、粉末 X 線回折測定を現有設備(横浜国立大学)である強力 X 線回折装置 (RINT2500)を用いて実施し、RIETAN-FP プログラムを用いたリートベルト解析により結晶構造パラメーターを精密化した。

(3) 室温以下での磁化率の温度依存性は、現有設備(横浜国立大学)である SQUID 磁気特性測定システム(MPMS)を用いて測定し、室温以上 700K までの磁化率の温度依存性は、東京大学物性研究所 電磁気測定室の MPMS を共同利用することによって測定した。

(4) 電気抵抗率とゼーベック係数の温度依存性は、室温以下では現有設備(横浜国立大学)であるホール効果・比抵抗測定システム(ResiTest8300)を用いて、室温以上では現有設備(神奈川大学)である熱電特性評価装置(ZEM-3)、及び、自作装置を用いて測定評価した。

(5) 熱伝導率の温度依存性は、現有設備(横浜国立大学)であるレーザーフラッシュ法熱定数測定装置(TC-7000)を用いて熱拡散率、現有設備(横浜国立大学)である SMK-401 を用いてアルキメデス法によりバルク密度、及び、現有設備(神奈川大学)である示差走査熱量計 (X-DSC7000)を用いて比熱を測定して熱伝導率を算出した。

(6) 最終的に、無次元性能指数 ZT を算出し、各試料の p 型及び n 型熱電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7) 多結晶試料の磁化率

Fig.1 に多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7) をゼロ磁場で冷却し 1 テスラの外部磁場を印加して 5 ~ 700 K の温度範囲で測定した磁化率 $\chi - \chi_0$ の温度依存性を示す。ここで、 χ_0 は温度依存性に寄与しない磁化率である。全ての試料において、特に高温側で、温度の増加に従い磁化率 $\chi - \chi_0$ の減少傾向が確認され、常磁性が示された。Fig.1 の挿入図に示す通り、 χ_0 は磁化率 χ と温度の逆数 T^{-1} の関係から高温極限で外挿した磁化率の値より見積った。更に、Fig.2 に磁化率の逆数 $(\chi - \chi_0)^{-1}$ の温度依存性を示す。ここで、実線は、670 K 以上の高温の常磁性領域での傾きに相当する、傾きキュリー一定数の逆数 C^{-1} の直線関係を示している。一般に、常磁性の磁化率の温度依存性は $\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$ に従って温度 T に反比例するので、磁化率の逆数 $(\chi - \chi_0)^{-1}$ は温度 T に比例する。ここで、 Θ はキュリー温度であり、キュリー一定数 C から B サイトの有効磁気モーメント μ_{eff} は

$$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{s(s+1)}\mu_B = \sqrt{\frac{3k_B C}{N_A}} \quad (1)$$

と定義される。ここで、 s, μ_B, k_B, N_A はそれぞれ B サイトのスピ量子数、ボーア磁子、ボルツマン定数、アボガドロ数である。従って、Fig.2 の実線の傾きから見積られる C より、 $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$ の混合原子価状態を明らかにした。Table 1 に、Fig.1 の挿入図から見積られる χ_0 、Fig.2 から見積られる Θ と C 、(1)式から計算される μ_{eff} と s をそれぞれ纏めた。全ての試料において、スピ量子数は $0.86 \leq s \leq 1.15$ の範囲にあることから、 Fe^{3+} は低スピン (LS) $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^5)$; $s=0.5$ 或いは中間スピン (IS) $\text{Fe}^{3+}(t_{2g}^4 e_g^1)$; $s=1.5$ のスピ状態にあり、 Fe^{4+} は低スピン (LS) $\text{Fe}^{4+}(t_{2g}^4)$; $s=1.0$ のスピ状態にあることが期待される。従って、B サイトの $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$ の混合原子価状態を $(\text{LS Fe}^{3+}_y \text{ IS Fe}^{3+}_{1-y})_{1-x} \text{ LS Fe}^{4+}_x$ (0.1 x 0.7) とすると、スピ量子数は $s = 1.5 - 0.5x - y + xy$ と見積られるので、(1)式より s が見積もられれば、

$$y = 1.5 - \frac{s-x}{1-x} \quad (2)$$

より、 Fe^{3+} の低スピン状態と中間スピン状態の比率 $y:1-y$ が確定する。Table 1 に B サイトの $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$ の混合原子価状態を纏めた。 x が増加するに従い $x=0.1$ よりも $x=0.2$ で IS Fe^{3+} の比率が増加しているが、 $x=0.3$ では y が増加し、LS Fe^{3+} と比較して IS Fe^{3+} が相対的に減少しており、 x の増加に伴い B サイトの e_g 電子が減少傾向にあることを強く示唆している。

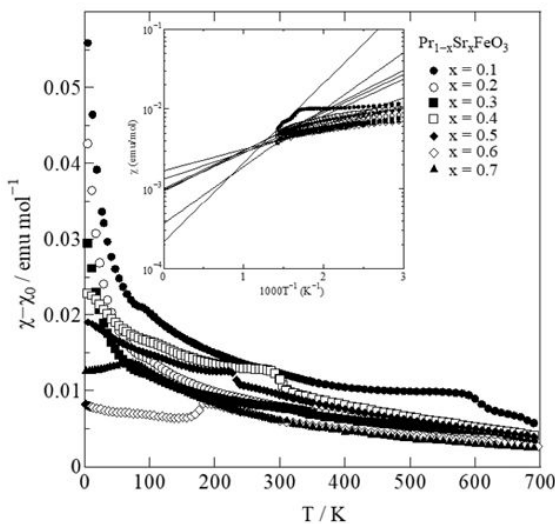


Fig.1 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7) の磁化率

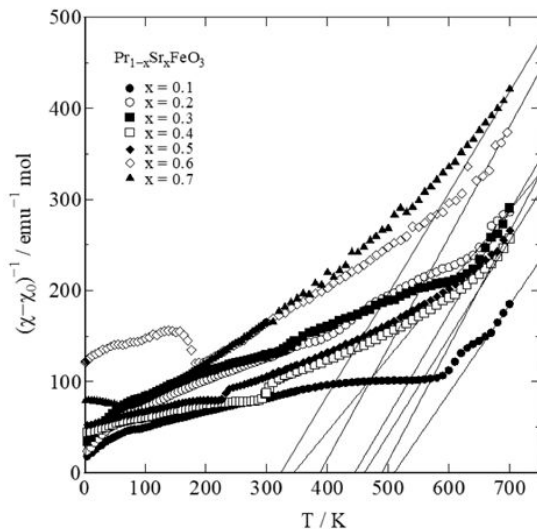


Fig.2 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7) の磁化率の逆数

Table 1 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)の温度に依存しない磁化率、キュリー温度、キュリー一定数、有効磁気モーメント、スピン量子数、及び、B サイトのイオン比率

samples	$\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$						
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
composition, x							
χ_0 (emu mol ⁻¹)	0.0002	0.0010	0.0004	0.0009	0.0010	0.0013	0.0017
Θ (K)	509.9(7)	344(5)	445(3)	461(2)	489.8(3)	387(4)	322(1)
C (emu K mol ⁻¹)	1.032	1.235	0.888	0.938	0.794	0.821	0.901
μ_{eff} (μ_B)	2.872	3.142	2.664	2.739	2.521	2.563	2.684
spin quantum number, s	1.02	1.15	0.92	0.96	0.86	0.88	0.93
LS Fe ³⁺ ($s=0.5$) (%)	42.9	25.1	42.7	34.2	39.4	32.5	21.8
IS Fe ³⁺ ($s=1.5$) (%)	47.1	54.9	27.3	25.8	10.6	7.5	8.2
LS Fe ⁴⁺ ($s=1.0$) (%)	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0

(2) $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)多結晶試料の電気抵抗率とゼーベック係数

Fig.3 に多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)の電気抵抗率 ρ の室温 ~ 850K の温度範囲での温度依存性を示す。全ての試料は全温度範囲で半導体的挙動を示し、 x が増加するに従って、電気抵抗率の減少が確認された。Table 1 に示す通り、 $x=0.1$ の B サイトの混合原子価状態が LS Fe³⁺_{0.43} IS Fe³⁺_{0.47} LS Fe⁴⁺_{0.1} であるので、LS Fe³⁺ (t_{2g}^5)- LS Fe⁴⁺ (t_{2g}^4)間で移動する t_{2g} 正孔と IS Fe³⁺ ($t_{2g}^4 e_g^1$) - LS Fe⁴⁺ (t_{2g}^4)間で移動する e_g 正孔による p 型電気伝導が期待される。一方、 $x=0.7$ の B サイトの混合原子価状態は LS Fe³⁺_{0.22} IS Fe³⁺_{0.08} LS Fe⁴⁺_{0.7} であるので、主に LS Fe³⁺ (t_{2g}^5) - LS Fe⁴⁺ (t_{2g}^4)間で移動する t_{2g} 電子による n 型電気伝導が期待される。

Fig.4 に多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)のゼーベック係数 S の 850K 以下での温度依存性を示す。 x が増加するに従い、p 型のゼーベック係数の絶対値 $|S|$ は減少傾向を示し、 $x=0.6$ では n 型への変化が確認され最小の $|S|$ が示された。一方、 $x=0.7$ では n 型の $|S|$ が若干の増加傾向が示された。

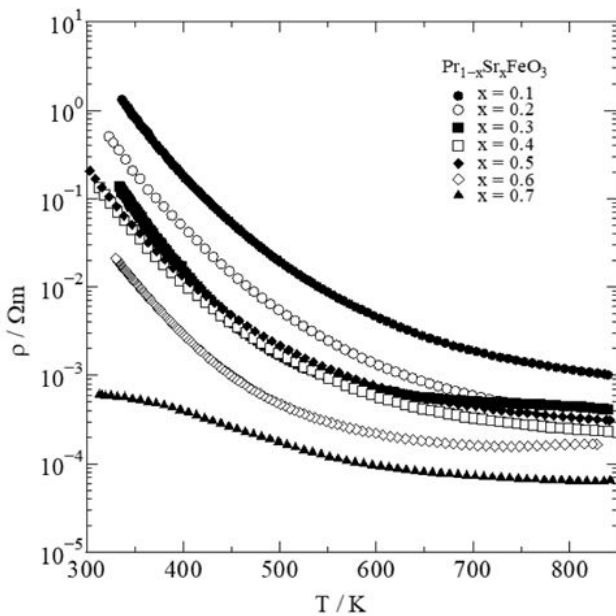


Fig.3 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)の電気抵抗率

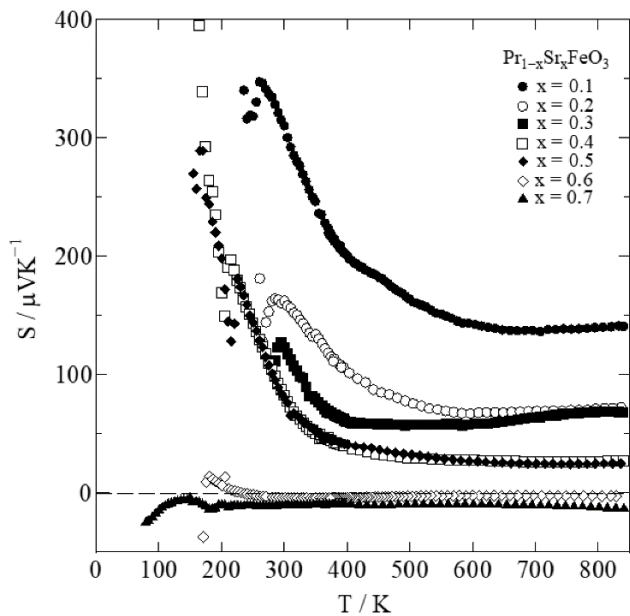


Fig.4 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (0.1 x 0.7)のゼーベック係数

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

中津川 博, 齋藤 美和, 岡本 庸一、High-temperature thermoelectric properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.7$)、日本熱電学会誌、査読有、Vol. 15、No.1、2018、pp. 3-13.

H. Nakatsugawa, M.Saito, and Y. Okamoto、High-Temperature Thermoelectric Properties of Perovskite-Type $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、Journal of Electronic Materials、査読有、Vol.46、No.5、2017、pp. 3262-3272.

中津川 博, 窪田 正照, 齋藤 美和、P-Type Thermoelectric Properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$)、日本金属学会誌、査読有、Vol.79、No.11、2015、pp. 597-606.

H. Nakatsugawa, M. Kubota, and M. Saito、Thermoelectric and Magnetic Properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.7$)、Materials Transactions、査読有、Vol.56、No.6、2015、pp. 864-871.

〔学会発表〕(計 8 件)

中津川 博, 張 榮銘, 齋藤 美和, 岡本 庸一、ペロフスカイト酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) の P 型及び N 型熱電特性、応用物理学会 2018 年秋季(第 79 回)講演会、2018.

中津川 博, 石川 慈樹, 齋藤 美和、岡本 庸一、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) の p 及び n 型熱電特性と磁性、日本熱電学会 第 14 回学術講演会、2017.

H. Nakatsugawa, I. Ishikawa, M. Saito, and Y. Okamoto、High Temperature p-type and n-type Thermoelectric Properties of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)、The 36th International Conference on Thermoelectrics (ICT2017)、2017.

中津川 博, 石川 慈樹, 齋藤 美和, 岡本 庸一、ペロフスカイト酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の p 型熱電特性、応用物理学会 2016 年秋季(第 77 回)講演会、2016.

中津川 博, 石川 慈樹, 齋藤 美和、岡本 庸一、ペロフスカイト Fe 酸化物の A サイト置換効果との p 型熱電特性、日本熱電学会 第 13 回学術講演会、2016.

H. Nakatsugawa, M. Saito, and Y. Okamoto、High-temperature thermoelectric properties of perovskite-type $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、The 35th International Conference on Thermoelectrics & the 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2016)、2016.

中津川 博, 佐藤 文仁, 齋藤 美和, 岡本 庸一、ペロフスカイト酸化物 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の p 型熱電特性、応用物理学会 2016 年春季(第 63 回)講演会、2016.

中津川 博, 窪田 正照, 佐藤 文仁, 齋藤 美和、ペロフスカイト酸化物 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ の p 型熱電特性、応用物理学会 2015 年秋季(第 76 回)講演会、2015.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年:

国内外の別:

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

https://er-web.ynu.ac.jp/html/NAKATSUGAWA_Hiroshi/en.html

<https://orcid.org/0000-0003-3971-939X>

<https://publons.com/researcher/2478710/hiroshi-nakatsugawa/publications/>

<https://researchmap.jp/read0055905/?lang=english>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：齋藤 美和

ローマ字氏名：SAITO, Miwa

所属研究機関名：神奈川大学

部局名：工学部

職名：助教

研究者番号（8桁）：60594215

(2)共同研究者

共同研究者氏名：岡本 庸一

ローマ字氏名：OKAMOTO, Yoichi

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。