

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

P-type thermoelectric properties in Perovskite type oxides $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3 (0 \leq x \leq 1)$

○中津川 博¹, 佐藤 文仁¹, 齋藤 美和², 岡本 庸一³ (1. 横国大理工, 2. 神奈川大工, 3. 防衛大材料)

○H.Nakatsugawa¹, F.Sato¹, M.Saito², Y.Okamoto³

(1.Yokohama Nat. Univ., 2.Kanagawa Univ., 3.Natl. Def. Acad.)

E-mail: naka@ynu.ac.jp

[はじめに] 酸化物熱電変換材料は未利用廃熱回収発電への応用が期待されている。実際、2007 年に Urata ら^[1] によって P 型に $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$, N 型に $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ を用いた熱電変換モジュールが最大エネルギー変換効率 2%の性能を示すことが報告されたが、両者の熱膨張率の相違に起因する素子の破断という問題も指摘されている。従って、単一母相或いは同一結晶構造の PN 素子から構成される酸化物熱電変換モジュールの開発が強く求められている。そこで本研究では、強相関電子系である Mn 或いは Fe ペロフスカイト酸化物に着目し、N 型として高い性能を示す CaMnO_3 に匹敵する P 型熱電材料の探索を目指す。

[実験方法] 最近、我々は CaMnO_3 と同一母相である $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ が 500K で $ZT=0.0035$ の P 型熱電特性を示し、同一結晶構造である $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ が 1000K で $ZT=0.14$ の P 型熱電特性を示すことを確認した^[2]。今回、両者の特性を探索する為、多結晶試料 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3 (0 \leq x \leq 1)$ を一般的な固相反応法を用いて合成した。 $0 \leq x \leq 0.5$ は 1673K, 48h 保持で、 $0.6 \leq x \leq 1$ は 1573K, 48h 保持で焼結した。構造評価は粉末 X 線回折データをリートベルト解析することにより評価した。物性評価は 80K-850K の温度範囲で、電気抵抗率(ρ)は直流四端子法、ゼーベック係数(S)は定常熱流法を用いて測定した。また、磁化率(χ)は 5K-350K の温度範囲で測定した。

[結果と考察] 図 1 に ρ の温度依存性を示す。 x が増加するに従って ρ は増加傾向を示すが、 $x=0.9$ の高温での減少傾向、及び、 $x=1$ での急激な減少傾向を示した。図 2 に S の温度依存性を示す。 $x=0$ では 800K で P 型から N 型へ変化し、 $x=0.8$ までは温度の増加と共に S は減少傾向を示したが、 $x=0.9$ 及び 1 では温度の増加と共に S は高温で増加傾向を示した。図 3 に出力因子の温度依存性を示す。特に、 $x=0$ は 500K 付近で P 型の極大値を示すが、 $x=1$ では 500K 以上で $x=0$ を上回る高い P 型の値を示した。以上の結果は Fe ペロフスカイト酸化物が P 型熱電材料として有望であることを強く示唆している。講演では、 χ の温度依存性についても報告する予定である。

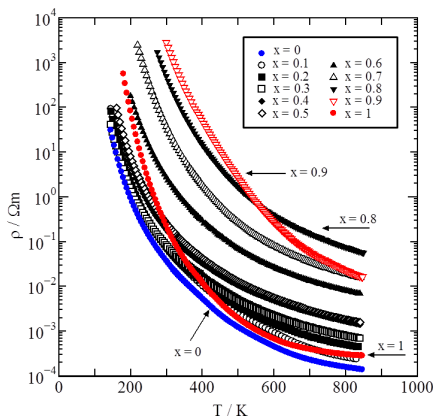


図 1. 電気抵抗率の温度依存性

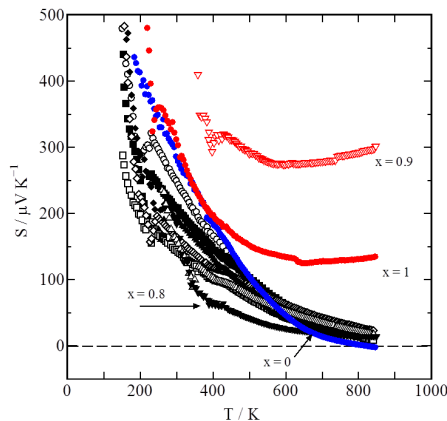


図 2. ゼーベック係数の温度依存性

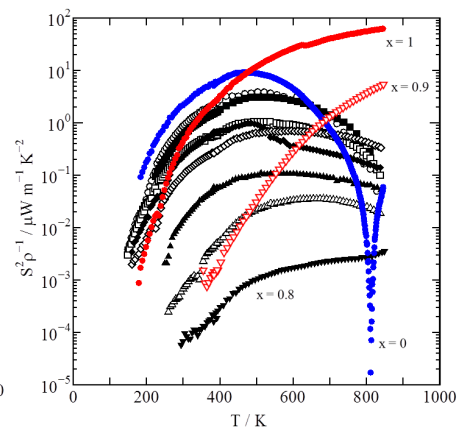


図 3. 出力因子の温度依存性

[1] S.Urata *et al.*, *Int.J.Appl.Ceram.Technol.* **4**, 535 (2007).

[2] 中津川博 他, *日本金属学会誌* **79**, 597 (2015).