

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

P-type thermoelectric properties in perovskite type oxides $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$

○中津川 博¹, 石川 慈樹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, I.Ishikawa¹, 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、熱膨張率の差の小さい 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。最近、我々は $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) で Mn-rich より Fe-rich で高い特性を示し、特に、 $x = 1$ において、850K で $ZT=0.08$ の P 型熱電特性を確認した^[2]。そこで本研究では、A サイト置換された 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 型熱電酸化物材料の探索を目的とする。

[実験方法] 多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) を一般的な固相反応法を用いて、1273K 大気中で仮焼き後、1573K 酸素雰囲気中 48h 保持で焼結し合成した。結晶構造は、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 850K 以下の温度範囲で、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、熱拡散率 (α) はレーザーフラッシュ法を用いて測定した。熱伝導率 (κ) はバルク密度 (d)、比熱 (C)、 α より、 $\kappa = dC\alpha$ 、性能指数 (Z) は $Z = S^2 / \rho \kappa$ より算出した。また、磁化率 (χ) は 350K 以下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。全ての試料で温度が増加するに従って減少する半導体的挙動を示し、 x が増加するに従って ρ は減少傾向を示した。図 2 に S の温度依存性を示す。全ての試料で 400K 付近までは温度の増加に従って急激な減少を示し、400K 以上では一定値を示した。 $x \geq 0.3$ では、高温で温度の増加に伴い増加傾向を示し、高い P 型の熱電特性が期待される。図 3 に ZT の温度依存性を示す。特に、 $x = 0.3$ で 850K において、 $ZT=0.75$ の高い P 型の熱電特性を示した。以上より、 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ が高温で P 型熱電材料の候補の一つとして有望であることが強く示唆される。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。

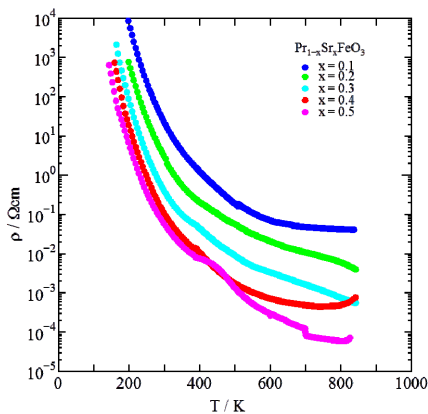


図 1. 電気抵抗率の温度依存性

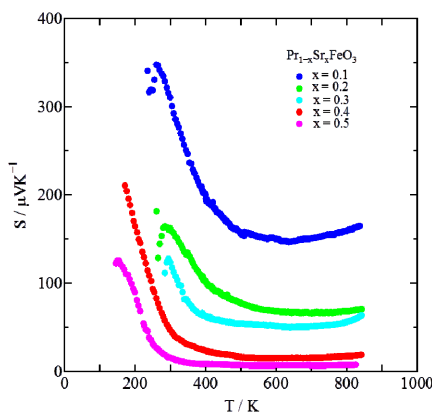


図 2. ゼーベック係数の温度依存性

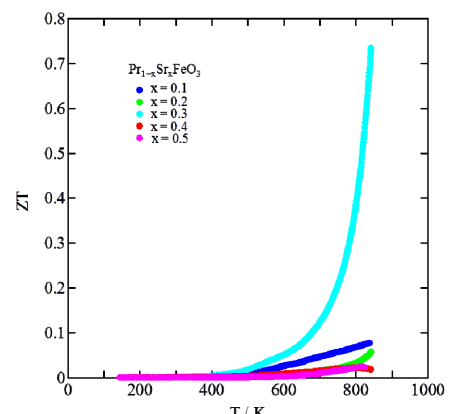


図 3. ZT の温度依存性

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

[2] H.Nakatsugawa *et al.*, ICT/ACT2016, 9C.5 (2016).