

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 P and N-type thermoelectric properties in perovskite type oxides $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)

横国大理工¹, 神奈川大工², 防衛大材料³ ◦中津川 博¹, 張 楽銘¹, 齋藤 美和², 岡本 庸一³

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

◦Hiroshi Nakatsugawa¹, Zhang LeMing¹, Miwa Saito², Yoichi Okamoto³

E-mail: nakatsugawa-hiroshi-dx@ynu.ac.jp

[はじめに] 酸化物熱電変換材料は未利用廃熱回収熱電発電への応用が期待され、P 型： $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ / N 型： $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 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 $\eta_{\max}=2\%$ の性能を示すことが報告されている^[1]。しかしながら、熱膨張率の差の小さい PN 素子から構成される高温用熱電変換モジュールの開発が強く求められている。最近、我々はペロフスカイト Fe 酸化物に着目して、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{FeO}_3$ で $ZT=0.024@850\text{K}$ の P 型熱電特性と $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_3$ で $ZT=0.002@850\text{K}$ の N 型熱電特性を確認した^[2]。Heikes の式に基づいて高温極限のゼーベック係数を見積もると、同程度の P 型と N 型の熱電特性が期待される。そこで、本研究では、全組成範囲で結晶構造(空間群： $Pbnm$)が安定した $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) に着目し、ペロフスカイト Fe 酸化物を同一母相とする PN 素子から構成される熱電変換モジュール開発の可能性を検討することを目的とする。

[実験方法] 多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) は、一般的な固相反応法を用いて合成し、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結晶構造を同定した。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)、及び α の積より算出し、性能指数(Z)は $Z=S^2/\rho\kappa$ より算出した。また、磁化率(χ)は 700K 以下の温度範囲で測定し、磁化率の逆数(χ^{-1})の温度依存性より Fe のスピン状態を解析した。

[結果と考察] 図 1 に ρ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 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 ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 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すが、400~500K 以上ではほぼ一定値を示し、 $x \leq 0.2$ では、高い P 型熱電特性が期待される。図 3 に出力因子 ($0.1 \leq x \leq 0.4$) の温度依存性を示す。講演では、 $x \geq 0.5$ の各物性を報告すると共に、 χ^{-1} の温度依存性から解析した Fe のスピン状態についても報告する予定である。

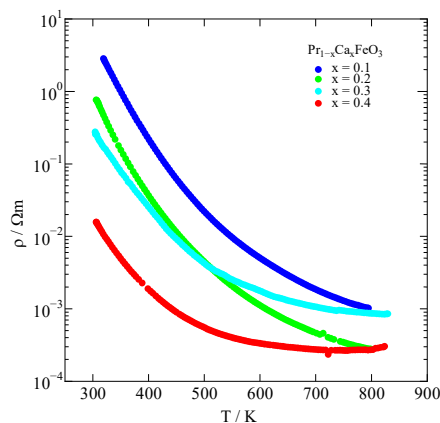


図 1. 電気抵抗率の温度依存性

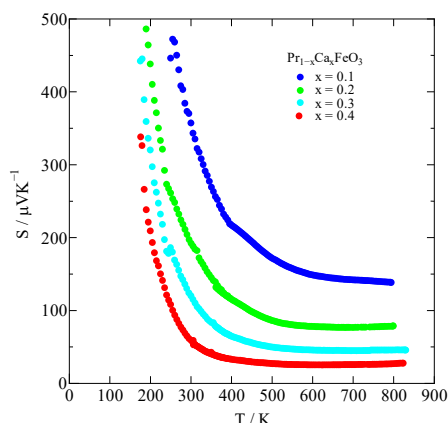


図 2. ゼーベック係数の温度依存性

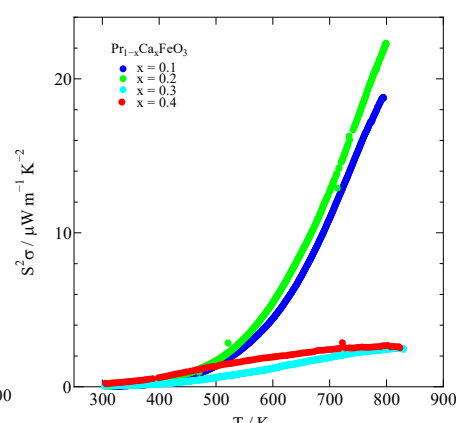


図 3. 出力因子の温度依存性

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

[2] H.Nakatsugawa *et al.*, 日本熱電学会誌, **15**, in press (2018).