

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

p-type thermoelectric properties in Perovskite type oxides $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

○中津川 博¹, 窪田 正照¹, 佐藤 文仁¹, 齋藤 美和² (1. 横国大理工, 2. 神奈川大工)

○H.Nakatsugawa¹, M.Kubota¹, F.Sato¹, M.Saito² (1.Yokohama Nat. Univ., 2.Kanagawa Univ.)

E-mail: naka@ynu.ac.jp

【諸言】 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、広く普及するまでには至っていない。一方、酸化物熱電変換材料は、金属材料と比較して靱性が 1~2 桁小さく脆いが、モジュール製造に酸化防止被膜などを用いる必要が無く、高温大気中や火炎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。本研究では、強相関電子系であるペロフスカイト構造の Mn あるいは Fe 酸化物に着目し、単一母相或いは同一結晶構造の p 型と n 型素子から構成される酸化物熱電変換モジュールの可能性を検討することを目的とする。

【実験方法】 n 型で高い性能 ($ZT=0.16@1000\text{K}$) を示す多結晶試料 $\text{Ca}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{MnO}_3$ に匹敵する p 型のペロフスカイト酸化物を探索するため、一般的な固相反応法を用い、窒素雰囲気中 1400°C で焼成した多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) と酸素雰囲気中 1250°C で焼成した多結晶試料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) を作製し、粉末 X 線回折よりリートベルト解析を行った、また、磁化率、電気抵抗率、ゼーベック係数、および、熱伝導率の測定をそれぞれの系に対し行った。更に、酸素雰囲気中 $1250 \sim 1400^\circ\text{C}$ で焼成した多結晶試料 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0.1 \leq y \leq 1.0$) も作製し、同様の測定を行った。

【結果と考察】 酸化物熱電変換材料の性能は、Co 酸化物ウィスカー(針状単結晶)が p 型で

$ZT=1$ を達成し、 SrTiO_3 の超格子薄膜が n 型で $ZT=2$ を超える報告があるが、実際に実用化に供される多結晶では $ZT < 1$ に留まっている。実際、単一の母相或いは同一の結晶構造から構成される同一熱膨張率の pn 素子材料は未だ見つかっていない。我々は、p 型の多結晶酸化物として、 $\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ で $ZT=0.0035@500\text{K}$ (図 1), 及び、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_3$ で $ZT=0.14@1000\text{K}$ (図 2)を確認した^{1,2)}。講演では、同一熱膨張率の pn 素子で構成される酸化物熱電変換モジュールの可能性について議論する予定である。

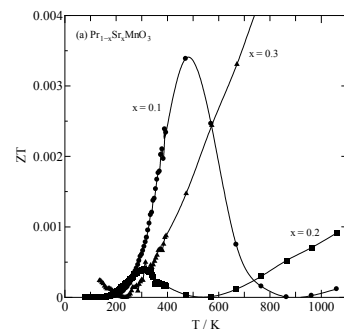


図 1. $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) の ZT

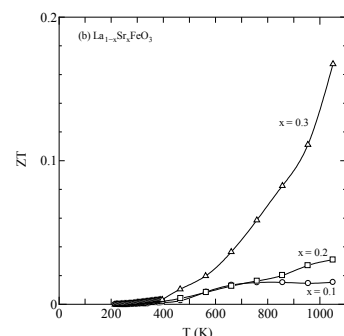


図 2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.3$) の ZT

参考文献

- 1) H.Nakatsugawa *et al.*, Mater.Trans. **56**, 864 (2015).
- 2) 中津川博 他, 日本金属学会誌 **79**, 印刷中 (2015).