

プロジェクト名：酸化物系熱電材料の探索

代表者：神島謙二（理工学研究科・准教授）

1 背景

金属や半導体に温度差を与えると温度差に比例する電圧が生じる。これは「ゼーベック効果」と呼ばれる現象であり、温度差に比例する電圧を「熱起電力」という。熱起電力が大きい物質は、温度差を与えると熱起電力を電圧とする電池のように振る舞う。この物質の熱電効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに変換する技術を「熱電変換」といい、熱電変換に用いる材料を「熱電材料」という。

これまで実用化された熱電材料は、 Bi_2Te_3 系、 PbTe 系などである。これらの材料は高温大気中で酸化・分解を起こすという問題がある。

したがって、高温で安定で、豊富な元素からなる熱電材料が求められている。このような材料には、酸化物が最もふさわしい。酸化物は高温でも安定性があり、長期間性能が劣化しにくいためである。

本研究では、特に地球上の地表付近に多く存在する Fe（クラーク数 4.70）、O（49.5）などの元素を多く含む酸化物を中心に物質探索を行い、熱電性能指数を向上させることを目標とする。

まず、我々はダブルペロブスカイト型鉄酸化物 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ に注目した。多くの研究者が、この物質の構造的・磁氣的・電氣的特性について報告している。オーダーしたダブルペロブスカイト型酸化物では、 $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ （A はアルカリ土類もしくは希土類イオン、B は遷移金属イオン）の B サイトが交互に B' と B'' が占めるような格好になっている。 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ のストロンチウムイオンは A サイトを占める。鉄とモリブデンは交互に B' サイトと B'' サイトを占めることになる。鉄イオンとモリブデンイオンの電子状態は、 $\text{Fe}^{3+}(3d^5)\text{-Mo}^{5+}(4d^1)$ と $\text{Fe}^{2+}(3d^6)\text{-Mo}^{6+}(4d^0)$ の混合状態になっているものと考えられる。更に、このダブルペロブスカイト型酸化物はハーフメタルと考えられており、スピン分極した片方のバンドが金属的で、もう片方のバンドが半導体的である。それにともない、本酸化物では、粒子間トンネル現象に基づく磁気抵抗効果が室温で観測されている。このような特異な電子状態を示す系において、本研究では、熱電特性を調査する。

2 置換型ダブルペロブスカイト型鉄酸化物の熱電特性

熱電材料の特性は、無次元パラメーターである $(S^2\sigma T/\kappa)$ で表すことができる。ここで S はゼーベック定数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、T は絶対温度である。高い電気伝導率と、高いゼーベック係数が実現すれば、高性能熱電材料となる。本研究では、高温域において、そのようになることを目指して研究を行った。母物質である $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ は高い電気伝導率をもつものの、比較的低いバルク密度と低いゼーベック係数をもつ。

最初に、バルク密度を増大させるため、モリブデンイオンの代わりにバナジウムイオンで置換した $\text{Sr}_2\text{FeMo}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_6$ ($0 < x < 1.0$) という試料を作製した。これは、五酸化バナジウムがセラミック作製に於ける焼結促進剤として使われているからである。これにより $x=0.2$ が高密度化に際して条件であることを見いだした。

次に、バナジウム置換量は $x=0.2$ に固定し、電気伝導率を増大させるため、ストロンチウムイオンの代わりにバリウムイオンで置換した $\text{Sr}_{2-y}\text{Ba}_y\text{FeMo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_6$ ($0 < y < 1.0$) という試料を作製した。ここでいう。バリウムの二価イオンのイオン半径はストロンチウムの二価イオンよりもイオン半径が大きい。そのため、ペロブスカイト構造内にある FeO_6 、 MoO_6 、 VO_6 が歪んだ八面体になっているのが、より対称

的に、電気伝導率が向上する。バリウム置換により電気伝導率を向上させ、 $y=0.6$ が最適条件であることを見いだした。

最後に、バナジウム置換量とバリウム置換量は固定し、電気伝導率をさらに増大させるため、鉄イオンの代わりにマンガンイオンで置換した $\text{Sr}_{1.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_6$ ($0 < z < 0.8$) という試料を作製した。マンガンイオンの価数が簡単になると一般に考えられているため、ホッピング伝導が増大することを見込んでこの試料を作製したものの、電気伝導率は置換とともに減少した。マンガンイオンは二価で比較的安定に存在していることを、XPS 測定により見いだした。これが伝導率の低減に寄与したのかも知れない。その代わり、ゼーベック係数がマンガン置換により急激に増大し、 700°C において母物質の倍近い値を示すことが判明した。これは半古典論的な議論によるゼーベック係数と電気伝導率の関係と矛盾しない。

熱電材料の特性の指標として、無次元パラメーター $(S^2\sigma T / \kappa)$ の分子部分にある $(S^2\sigma T)$ も用いられる。これをパワーファクターという。電気伝導率はマンガン置換により減少したものの、ゼーベック係数が増大したため、母物質以上のパワーファクターである $83.2 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ の値を 700°C で得た。

これらの結果は、研究成果[1]にて論文発表した。

研究成果

[1] A. Oba, K. Kamishima, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Substitution effect on thermoelectric properties of double Perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 37[2], pp.267-270 (2012).