

Title	複合カチオンエンジニアリングによる超低熱伝導性酸化物の設計・合成と熱電特性の向上
Sub Title	Design and synthesis of thermoelectric oxides with ultralow thermal conductivity by complex cation engineering
Author	萩原, 学(Hagiwara, Manabu)
Publisher	
Publication year	2021
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2020. )
JaLC DOI	
Abstract	<p>本研究では、チタン酸系ペロブスカイト型酸化物<math>\text{ATiO}_3</math>のAサイトをランタンとカリウムからなる複合カチオンで構成することで、低い熱伝導率をもつn型の熱電材料を創製することを目指した。通常の固相合成プロセスにおいて試料の焼成方法を工夫することで半導性を示すセラミックス試料が得られた。作製した試料は従来材料に比べて大幅に低い熱伝導率を示した。放射光X線を用いて得られた原子対相関関数を逆モンテカルロ法で解析した結果、ナノメートルスケールでのカリウムとランタンの不均一な分布が熱伝導の低減に寄与している可能性が示唆された。また、バリウムの添加によって電気伝導率が向上することも示された。</p> <p>This study aimed to develop n-type thermoelectric oxides with a low thermal conductivity by constructing the A-site of perovskite titanate with a complex cation composed of lanthanum and potassium ions. Semiconductive ceramic samples were obtained by the conventional solid-state synthesis process. It was found that obtained samples have a highly reduced thermal conductivity. A pair distribution function analysis by the reverse Monte Carlo method suggested that a nanometer-scale chemical heterogeneity of lanthanum and potassium ions contributes to the reduced thermal conductivity. It was also showed that doping of barium is effective to increase the electrical conductivity.</p>
Notes	研究種目：若手研究 研究期間：2018～2020 課題番号：18K13996 研究分野：無機材料化学
Genre	Research Paper
URL	<a href="https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_18K13996seika">https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_18K13996seika</a>

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

令和 3 年 5 月 25 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13996

研究課題名（和文）複合カチオンエンジニアリングによる超低熱伝導性酸化物の設計・合成と熱電特性の向上

研究課題名（英文）Design and synthesis of thermoelectric oxides with ultralow thermal conductivity by complex cation engineering

研究代表者

萩原 学（HAGIWARA, Manabu）

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・助教

研究者番号：30706750

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、チタン酸系ペロブスカイト型酸化物 $\text{ATiO}_3$ のAサイトをランタンとカリウムからなる複合カチオンで構成することで、低い熱伝導率をもつn型の熱電材料を創製することを目指した。通常の固相合成プロセスにおいて試料の焼成方法を工夫することで半導性を示すセラミックス試料が得られた。作製した試料は従来材料に比べて大幅に低い熱伝導率を示した。放射光X線を用いて得られた原子対相関関数を逆モンテカルロ法で解析した結果、ナノメートルスケールでのカリウムとランタンの不均一な分布が熱伝導の低減に寄与している可能性が示唆された。また、バリウムの添加によって電気伝導率が向上することも示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属や半導体の熱起電力効果を利用した熱電発電は我が国の消費エネルギーの70%近くを占める排熱の有効利用にむけたキーテクノロジーであるが、熱電変換材料としてはこれまで人体への毒性や高温での不安定性などの問題をもつ重金属系の化合物半導体が使われてきた。本研究によって実証された複合カチオンエンジニアリングによる熱伝導率の低減効果を利用すれば、無害かつ化学的に安定な酸化物を用いた熱電変換材料の開発が可能になると期待される。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to develop n-type thermoelectric oxides with a low thermal conductivity by constructing the A-site of perovskite titanate with a complex cation composed of lanthanum and potassium ions. Semiconductive ceramic samples were obtained by the conventional solid-state synthesis process. It was found that obtained samples have a highly reduced thermal conductivity. A pair distribution function analysis by the reverse Monte Carlo method suggested that a nanometer-scale chemical heterogeneity of lanthanum and potassium ions contributes to the reduced thermal conductivity. It was also showed that doping of barium is effective to increase the electrical conductivity.

研究分野：無機材料化学

キーワード：熱電変換 セラミックス 複合イオン 熱伝導

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属や半導体の熱起電力効果を利用した熱電発電は、我が国の消費エネルギーの 70% 近くを占める排熱の有効利用にむけたキーテクノロジーである。熱電材料としては PbTe や Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> に代表されるような重金属系の化合物半導体が 50 年以上の長きにわたって使われているが、これらの材料は人体への毒性や高温での不安定性などの多くの問題を抱えている。しかしながら現在もなおこれらを代替するような実用材料は見つかっていない。化学的に安定で軽量かつ無害な酸化物でこれらに匹敵する材料を実現することができれば、熱電発電の応用可能性を飛躍的に拡大させることができる。

熱電材料の性能は温度  $T$ 、ゼーベック係数  $S$ 、電気伝導率  $\sigma$  および熱伝導率  $\kappa$  を用いた無次元性能指数  $ZT = (S^2\sigma/\kappa)T$  で表され、 $ZT > 1$  が実用化の必須条件とされる。しかし、多くの n 型酸化物半導体では分母の熱伝導率が高いためにバルク体で  $ZT$  が 1 を超える材料は実現していない。例えば代表的な n 型の酸化物熱電材料として知られるチタン酸ストロンチウム SrTiO<sub>3</sub> (ST) では、適切なドナードーピングや還元雰囲気下での焼成を施すことによって室温で重金属系の化合物半導体に匹敵するパワーファクター ( $= S^2\sigma$ ) が得られるものの、室温での熱伝導率が 8 W/m/K 前後と非常に高いため、大きな  $ZT$  を得ることが困難である。これまでに酸化物熱電材料の熱伝導率を低減する手法として、主には結晶粒子の微細化や第二相との複合化によるフォノン散乱の増強が試みられてきた。しかし、これらの“extrinsic”な効果は微細構造や組成のわずかな変化に強く影響されてしまう。結晶化学に基づく“intrinsic”な効果によって酸化物の熱伝導率を大幅に低減することができれば、酸化物熱電材料の実用化に向けて大きな一歩を踏み出すことができる。

### 2. 研究の目的

本研究では優れた特性を示す n 型の熱電材料として ST と同じチタン酸系ペロブスカイト型酸化物 ATiO<sub>3</sub> に着目し、その A サイトを 3 価と 1 価のカチオンからなる複合カチオンで構成する「複合カチオンエンジニアリング」によりフォノン散乱を増強し、低い熱伝導率と高いパワーファクターとを両立した熱電材料を創製することを目的とした。

### 3. 研究の方法

ペロブスカイト ABO<sub>3</sub> 型酸化物は、A サイトカチオンと B サイトカチオンのサイズによって正方晶、立方晶、菱面体晶、斜方晶など、さまざまな結晶系をとりうる。高い電気伝導率が要求される熱電変換応用では、その中でもとくに結晶格子の歪みが小さい立方晶が望ましい。B サイト Ti<sup>4+</sup> で構成して立方晶を得るためには A サイトカチオンが Sr<sup>2+</sup> (144 pm) と同等のサイズでなければならない。そこで本研究では A サイトの複合カチオンを構成する 3 価と 1 価のカチオンとして、La<sup>3+</sup> (136 pm) と K<sup>+</sup> (164 pm) を選定し、これらのカチオンが 1 : 1 の割合で A サイトをランダムに占めたチタン酸ランタンカリウム (La<sub>1/2</sub>K<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub> (LKT) を目的物質として設計した。LKT では La<sup>3+</sup> と K<sup>+</sup> の大きな質量差によってフォノン散乱が増強され、低い熱伝導率が得られることが期待される。

まず、金属酸化物および炭酸塩を原料とする通常の固相反応法によって LKT 仮焼粉を合成し、還元雰囲気 (5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス) 下において種々の条件で焼成することで LKT セラミックスの作製を試みた。作製した LKT セラミックスについて、走査型電子顕微鏡 (SEM) によって微細構造を観察し、X 線回折 (XRD) 法による平均構造としての結晶構造を評価した。また、セラミックスの熱伝導率、電気伝導率、ゼーベック係数の温度依存性をそれぞれ測定した。さらに、A サイトのカチオン分布を議論するため、大型放射光施設 SPring-8 (ビームライン BL44B2、11.5 eV) にて X 線全散乱測定を行い、得られた原子対相関関数  $G(r)$  を逆モンテカルロ法により解析した。解析には米国と英国の国際研究グループが開発した逆モンテカルロ法解析ソフトである RMC Profile を使い、12×12×12 の超格子モデル内での A サイトカチオン (K<sup>+</sup> および La<sup>3+</sup>) の入れ替えを許容した条件で実験結果をよく再現するカチオン分布を調べた。続いて LKT セラミックスの電気伝導率の向上を目指し、K<sup>+</sup> の一部を Ba<sup>2+</sup> で置換した試料を作製し、その微細構造、格子定数ならびに電気伝導率の温度依存性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) LKT セラミックスの作製と熱電特性の評価

通常の固相反応法によって合成した LKT の仮焼粉を成形し、そのまま還元雰囲気下で焼成した場合には焼成中のカリウムの揮発によって副相が生成した。そこで成形体を十分な量の仮焼粉で埋めた状態で焼成したところ、カリウムの揮発が抑制できることがわかった。焼結温度および時間を最適化した結果、1350 °C、8 h の焼成によって、相対密度 96% まで緻密化した単相の LKT セラミックスが得られた。グレインサイズは 1 μm 程度であった。XRD 測定の結果、当初の設計のとおり LKT の結晶系は立方晶であり、また K<sup>+</sup> と La<sup>3+</sup> が A サイトをランダムに占めていることが確認された。また、LKT の格子定数は ST よりもわずかに大きいこともわかった。

続いて作製した LKT セラミックスの熱伝導率、電気伝導率およびゼーベック係数の温度依存性を測定した(図1)。熱伝導率は室温から 700 °C まで 3 W/m/K でほぼ一定であった。A サイトが Sr<sup>2+</sup>のみで占められた ST と比較すると、LKT の熱伝導率は大幅に低いことがわかる。これは A サイトを質量と価数の大きく異なる K<sup>+</sup>と La<sup>3+</sup>がランダムに占めた結果として、フォノンが高頻度で散乱されたためである。したがって複合カチオンの導入による熱伝導率の低減効果が確かめられた。一方で LKT セラミックスの電気伝導率は室温で 10 S/cm、最大でも 50 S/cm と低いこともわかった。これはドナードーピングした ST と比べて一桁程度低い値であり、その主な原因としては低いキャリア密度が挙げられる。以上の結果より、LKT は従来材料の ST と比較して低い熱伝導率を有するものの、熱電変換材料への応用にはドナードーピングによるキャリア密度の増加が必須であることが明らかとなった。

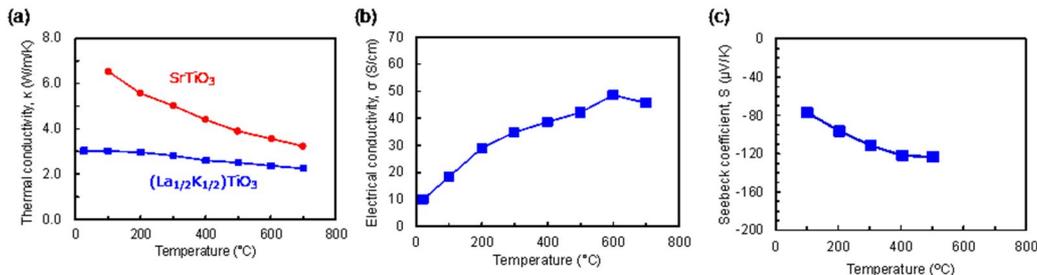


図1 . LKT セラミックスの(a)熱伝導率、(b)電気伝導率、および(c)ゼーベック係数の温度依存性。(a)には比較として単純ペロブスカイト型酸化物である ST セラミックスのデータも示した。

## (2) 原子対相関関数の解析による LKT の局所構造評価

LKT における熱伝導抑制メカニズムをより詳細に議論するため、X 線全散乱測定により得られた原子対相関関数  $G(r)$  を逆モンテカルロ法により解析した。LKT の原子対相関関数は La<sup>3+</sup>と K<sup>+</sup>の入れ替えを許容した 12 × 12 × 12 超格子モデルでよく再現された(図2(a))。解析によって得られたカチオンの分布から、比較的 La<sup>3+</sup>が多く集まった箇所と K<sup>+</sup>が多く集まった箇所に分かれていることがわかった(図2(b))。このような数 nm オーダーの化学的不均一構造は例えば B サイト複合ペロブスカイト型化合物の Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> などでも報告されている。また、個々のイオンのサイト中心からの変位を詳細に調べた結果、La<sup>3+</sup>に比べて質量の小さい K<sup>+</sup>がサイト中心から広く分布していることも明らかとなった(図2(c))。さらに、K<sup>+</sup>だけでなく、ペロブスカイト型構造の中心にある Ti<sup>4+</sup>の分布もサイト中心からかなり広がって分布していることもわかった。このようなカチオンの不均一な配置とサイト中心からの広がりによってフォノンが有効に散乱され、熱伝導率の大きな低減効果をもたらしたことが示唆された。

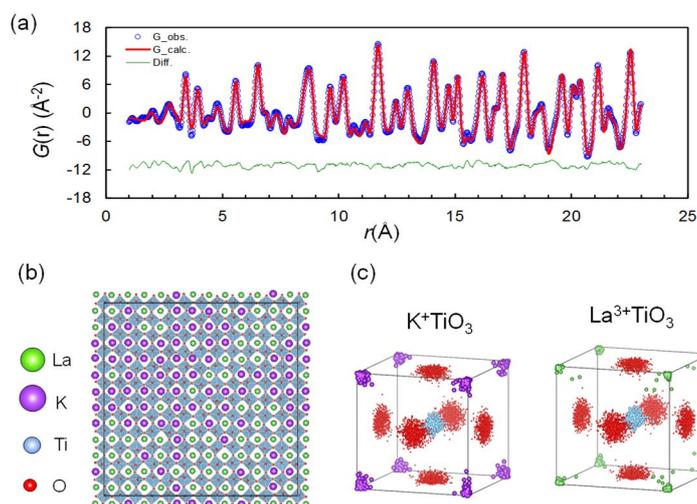


図2 . (a)LKT の原子対相関関数  $G(r)$  のフィッティング結果と、それによって得られた (b)12×12×12 超格子内のカチオン分布、および(c)ペロブスカイト単位格子内で可視化したカチオン分布。

## (3) ドナードーピングによる電気伝導率の向上

LKT セラミックスの電気伝導率向上のため、A サイトへのドナードーピングを検討した。A サ

イトにドナーをドーピングする方法としては、 $\text{La}^{3+}/\text{K}^{+}$ 比を1よりも大きくする方法、 $(\text{La}_{1/2}\text{K}_{1/2})^{2+}$ をLa以外の3価のカチオンで置き換える方法、 $\text{K}^{+}$ を2価のカチオンで置き換える方法の3通りが考えられる。本研究ではLKTの立方晶を維持するために、 $\text{K}^{+}$ をイオン半径の大きい $\text{Ba}^{2+}$ で置換する方法を検討した。LKTの $\text{K}^{+}$ を最大で15%までBa置換した $(\text{La}_{1/2}\text{K}_{1/2-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  ( $x = 0-0.15$ )セラミックスをLKTと同様の固相反応法で作製した。図3(a)に示すようにBa置換濃度の増加に伴って格子定数が線形に増大したことから $\text{Ba}^{2+}$ がAサイトに置換固溶したことが確かめられた。電気伝導率を測定したところ、室温での電気伝導率が非ドーピングの10 S/cmから約30 S/cm程度まで上昇していることがわかった。このことからLKTへのドナードーピングによってキャリア密度の増大が可能であることが示された。一方で、Baドーピングした試料の電気伝導率は高温では金属的な温度依存性を示し、600 °C以上の温度域では非ドーピングよりも低くなることがわかった。その原因として格子定数の増大が挙げられる。すなわち格子定数が増大することによってTi—Tiの結合距離が広がってTi 3d軌道の重なりが小さくなった結果、電子移動度の低下を招いた可能性がある。この改善策として、よりイオン半径の小さな $\text{Sr}^{2+}$ で $\text{K}^{+}$ を置換する方法や、 $\text{Ti}^{4+}$ を5価のカチオン( $\text{Nb}^{5+}$ など)で置換する方法が考えられる。

以上に示した本研究の結果により、チタン酸系ペロブスカイト型酸化物のAサイトを複合イオンで構成し、さらに適切なドナードーピングを施すことによって、STを凌ぐ優れた熱電変換用の酸化物半導体が創製できる可能性が示された。

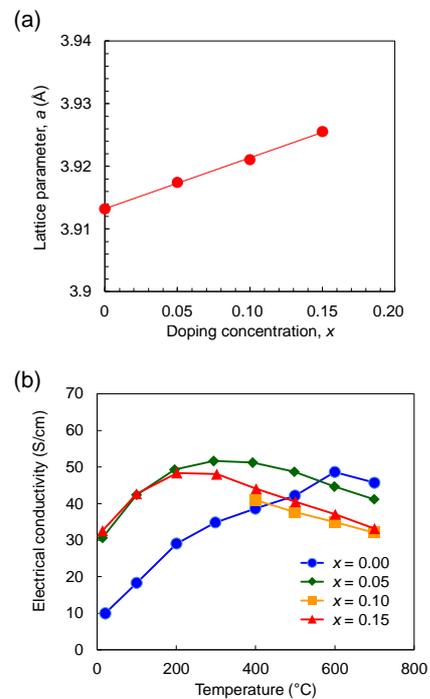


図3  $(\text{La}_{1/2}\text{K}_{1/2-x}\text{Ba}_x)\text{TiO}_3$  セラミックスの(a)格子定数の組成依存性と(b)電気伝導率の温度依存性。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shimonishi Rina, Hagiwara Manabu, Fujihara Shinobu	4. 巻 40
2. 論文標題 Fabrication of Highly Textured Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Ceramics with Controlled Density and High Thermoelectric Power Factors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1338 ~ 1343
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tato Masahiko, Shimonishi Rina, Hagiwara Manabu, Fujihara Shinobu	4. 巻 3
2. 論文標題 Reactive Templated Grain Growth and Thermoelectric Power Factor Enhancement of Textured CuFe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Ceramics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 1979 ~ 1987
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.9b02407	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimonishi Rina, Hagiwara Manabu, Fujihara Shinobu	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis of Ca-Co hydroxides and their use in facile fabrication of textured Ca <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> thermoelectric ceramics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 3600 ~ 3607
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ceramint.2018.11.020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 萩原学、Sverre M. Selbach、藤原忍
2. 発表標題 A サイト複合ペロブスカイト型構造に基づく酸化物熱電材料の設計と合成
3. 学会等名 第39回電子材料研究討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Rina Shimoishi, Manabu Hagiwara, Shinobu Fujihara
2. 発表標題 Controlled Fabrication of Textured and Porous Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Ceramics and Their Thermoelectric Property
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田藤正彦、下西里奈、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 Fe系水酸化物を用いた反応性テンプレート粒成長法によるCuFeO <sub>2</sub> 配向セラミックスの作製と熱電特性の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下西里奈、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 配向性と気孔率を制御したCa <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> の作製および熱電特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田藤正彦、下西里奈、萩原学、藤原忍
2. 発表標題 CuFeO <sub>2</sub> セラミックスの粒子配向制御による熱電変換出力因子の向上
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://www.applc.keio.ac.jp/~shinobu/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------