

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 5月 13日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 北陸先端科学技術大学院大学

職 名 講師

氏 名 高橋 麻里



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

高エントロピーペロブスカイト酸窒化物からなる環境調和型熱電材料の創製

(2)本研究の期間

(西暦) 2025年4月 ~ 2026年3月

(3)本研究の目的

現在、発生されたエネルギーのうち約7割が既存の廃熱回収技術では回収できない400°C以下の低温廃熱として捨てられている。熱電デバイスはこのような低温廃熱を電気エネルギーに変換可能なため、将来のエネルギーシステムの不可欠な一部として世界中で注目されているが、実用化に向けては解決しなければならない4つの課題(熱電変換効率向上、環境調和性向上、耐久性・耐熱性向上、コスト低減)がある。

熱電デバイスの熱電変換効率は、用いられる熱電材料の無次元性能指数 ZT と密接に関係があり、実用化の目安としては最低限1以上の ZT を持つ p 型および n 型の熱電材料が必要とされている。300°C以下の低温領域において $ZT \geq 1$ である既存の熱電材料は極めて限定的であり、しかも Pb、Ag、Sb、Se、Te 等の有害あるいは希少な元素を多く含んでいる。従って、熱電デバイスを本格的にエネルギーハーベスティングに利用するためには、低温領域において $ZT \geq 1$ で、かつ環境調和型の熱電材料の創製が喫緊の課題となっている。本研究では、地殻埋蔵量、絶滅リスク、地政学的供給リスク、毒性の4つの観点からサステイナブルである金属元素のみからなり、低温領域において $ZT \geq 1$ を達成する完全環境調和型熱電材料の創製を目的とする。

(4)本研究の概要

熱電素子とは、熱エネルギーを電気エネルギーに変換できる固体素子であり、p型およびn型の半導体が使われている。この半導体を熱電材料と呼ぶ。熱電素子のエネルギー変換効率は熱電材料の熱電変換性能に大きく依存しており、熱電材料の熱電変換性能は無次元性能指数 ZT で表される。 ZT の値が大きければ大きいほど熱電変換性能が高いことになる。 ZT は電気伝導率 σ とゼーベック係数 S の二乗に比例し、熱伝導率 κ に反比例する。厄介なことに σ 、 S 、 κ は独立変数ではなく従属変数で、例えば σ を大きくしようとすれば、 S が小さくなると同時に κ が大きくなってしまふ。従って ZT 値を増大させるのは容易なことではない。

本研究では、毒性元素や希少元素を一切含まず、なおかつ 300°C 以下の温度領域で ZT が1以上となるような環境調和型熱電材料の創製を目的とした。その候補となるのがペロブスカイト酸化物である。本研究では、代表的なペロブスカイト酸化物であるチタン酸ストロンチウムをベース材料とした。酸化物熱電材料は、低毒性、高温で安定、異種元素のドーピングが容易などの利点を持つ一方、低電気伝導率および高熱伝導率であるという致命的な欠点があるため、通常 300°C 以下の低温領域での使用を想定した研究は行われていない。しかし我々は元素戦略的な観点から、あえてこの酸化物熱電材料に焦点を当てた。

ペロブスカイト酸化物熱電材料の致命的欠点の一つである「高い熱伝導率」を克服するため、本研究では二つのことを実施した。まず一つは「高エントロピー化」である。これは、5種類以上の元素からなり、配置エントロピーが $1.5R$ 以上となるペロブスカイト酸化物のナノ粒子を化学合成し、それらを焼結することで格子歪み効果によって格子熱伝導率を低減しようとするものである。もう一つは「ナノ構造化」である。これは、キャリアとフォノンの平均自由行程の中間程度の大きさに制御されたペロブスカイト酸化物ナノ粒子をビルディングブロックとして、これらを焼結することで材料内部にナノスケールの粒界を作り、長波長フォノンの散乱を促進させることで格子熱伝導率を低減するものである。

ペロブスカイト酸化物熱電材料としてのもう一つの致命的欠点に「低い電気伝導率」がある。本研究ではこの課題を克服するため、高エントロピー化する際の元素を選定することで、ドーピング効果によってキャリア密度の向上とバンドギャップの低減を図った。もちろん使用する元素は全て、地殻埋蔵量、絶滅リスク、地政学的供給リスク、毒性の4つの観点からサステイナブルな元素のみを用いる。

(5)本研究の内容及び成果

図1に、本研究でこれまで合成した9種類のペロブスカイト酸化物ナノ粒子を示す。チタン酸ストロンチウムに、Ca、Mn、Ta や N をドーピングしたナノ粒子の合成に成功した。Ca、Mn、Ta の三元素を同時にドーピングした CSMTTO サンプルでは、配置エントロピーが最も高く、 $1.495R$ と、ほぼ高エントロピー材料と言っても過言ではないペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成に成功した。本研究では、これら9種類のペロブスカイト酸化物ナノ粒子を焼結し、焼結体の電気伝導率や熱伝導率を調べることで、それぞれの元素の効果を明らかにした。

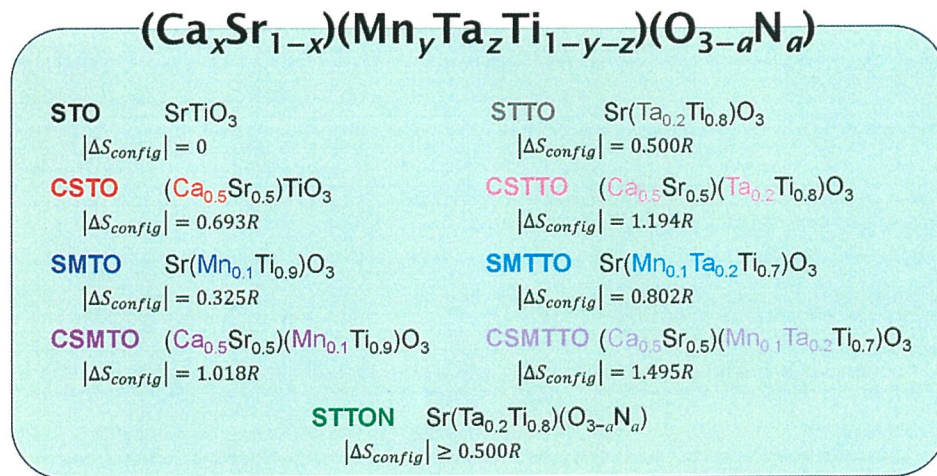


図1 本研究で合成した9種類のペロブスカイト酸化物ナノ粒子

図2に合成したペロブスカイト酸化物ナノ粒子の電子顕微鏡写真を示す。どのサンプルも、50~100 nm程度の大きさのキューブ状のナノ粒子ができていることがわかる。XRD 解析の結果、これらは全て立方晶のチタン酸ストロンチウムと同じ結晶構造を持つことがわかり、ドーピングによるピーク位置のシフトも観察された。ドーピング元素が結晶構造内に均一に分布しているかどうかを走査透過型電子顕微鏡によって確かめた結果、CaはAサイトに、MnとTaはBサイトにそれぞれきちんと入っており、設計通りの高エントロピーペロブスカイト酸化物ナノ粒子が合成できていることが確認された。

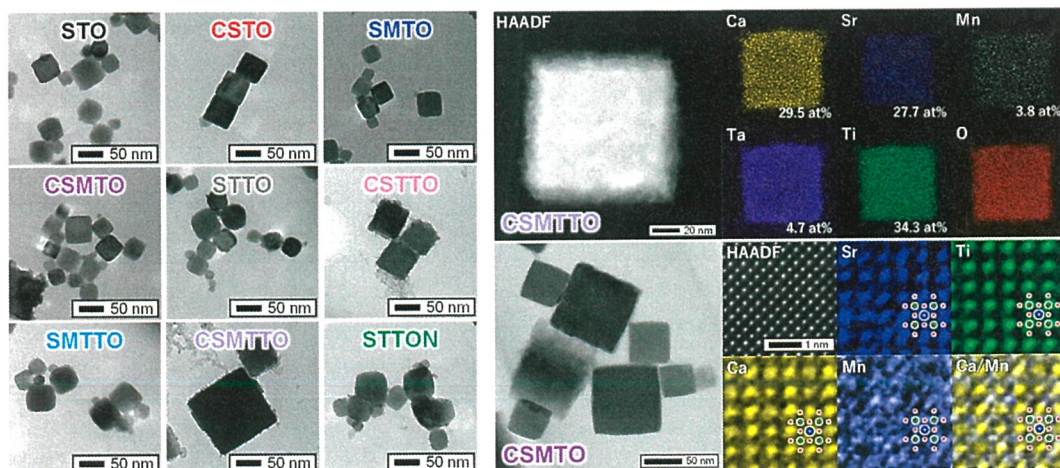


図2 (左)9種類のペロブスカイト酸化物ナノ粒子の電子顕微鏡写真、(右)CSMTTO および CSMTO ナノ粒子の走査透過型電子顕微鏡写真とEDS元素マップ

(6)本研究の考察

それぞれのペロブスカイト酸化物ナノ粒子を焼結し、その焼結体の熱伝導率と電気伝導率の温度依存性を測定した結果を図 3 に示す。ここで、N をドーピングしたナノ粒子は、焼結中に N が抜けてしまいペレットを作製することが出来なかった。まず熱伝導率から見ていくと、バルクのチタン酸ストロンチウムに比べて全てのサンプルの熱伝導率は大幅に低減された。また、熱伝導率の温度依存性が消失しており、配置エントロピー (ΔS_{config}) が大きくなるにつれて熱伝導率がさらに低下していることから、この熱伝導率の低減は「ナノ構造化」と「高エントロピー化」の二つの効果によるものであることがわかった。次に電気伝導率を見ると、ドーピング効果によってキャリア密度は大幅に増大し、その結果として電気伝導率も最大で 8 桁ほど上昇した。結果として、Ca は電気伝導率を増加させ、Mn は光学バンドギャップを低減するとともに電気伝導率を増加させ、Ta は電気伝導の活性化エネルギーを低減するとともに電気伝導率を増加させる効果があることがわかった。但し、Mn と Ta が共ドーピングされている場合には、Mn の効果が支配的であることもわかった。しかし、電気伝導率が低いためゼーベック係数の測定が困難で、 ZT の算出には至らなかった。現在、電気伝導率を上げるために別の元素のドーピングを試みており、 ZT の算出は今後の課題である。

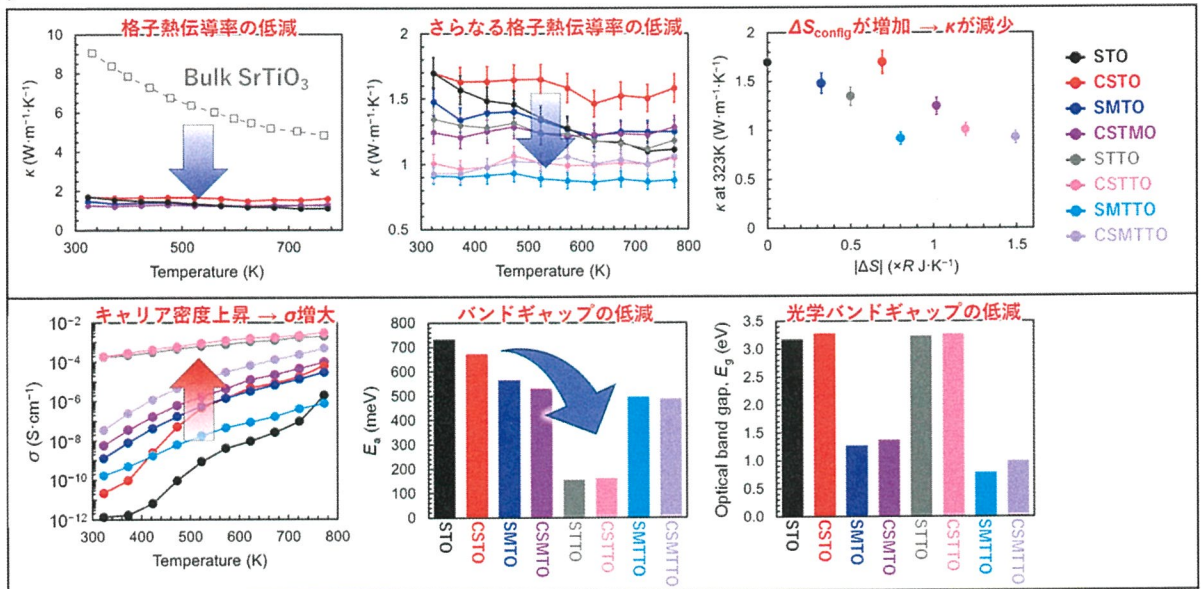


図 3 (上)ペロブスカイト酸化物ナノ粒子焼結体の熱伝導率の温度依存性と配置エントロピー依存性、(下)ペロブスカイト酸化物ナノ粒子焼結体の電気伝導率の温度依存性および活性化エネルギーと光学バンドギャップ

(7)共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

Simon Moore (北陸先端科学技術大学院大学、博士後期課程学生)
箕輪樹(北陸先端科学技術大学院大学、博士前期課程学生)
太田道広(産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター、熱電変換・熱制御研究チーム長)
大久保忠勝(物質・材料研究機構 磁性・スピントロニクス材料研究センター、副センター長)

(8)本研究の成果の公表先

- (1) S. Moore, M. Takahashi, and S. Maenosono, "Sustainable High Entropy Thermoelectric Materials Using Multi-alloyed Perovskite Oxynitride Nanoparticles as Building Blocks", MRM2025, 8-13 December 2025, Pacifico Yokohama, Kanagawa, Japan
- (2) S. Moore, M. Takahashi, J. Uzuhashi, T. Ohkubo, K. Higashimine, and S. Maenosono, "Sustainable Thermoelectric Materials using Multi-alloyed Perovskite Nanoparticles as Building Blocks", **第22回日本熱電学会学術講演会**, 24-26 September 2025, 團十郎芸術劇場うらら, 小松, 石川
- (3) S. Moore, M. Takahashi, and S. Maenosono, "Synthesis of Multi-alloyed Perovskite Oxynitride Nanoparticles Towards Sustainable High Entropy Thermoelectric Materials", ICT/ACT 2025, 15-19 June 2025, Sendai International Center, Sendai, Japan
- (4) S. Moore, M. Takahashi, and S. Maenosono, "Synthesis of Multi-alloyed Perovskite Oxynitride Nanoparticles Towards Sustainable High Entropy Thermoelectric Materials", E-MRS 2025 Spring Meeting, 26-30 May 2025, Strasbourg, France

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。