

(La_{1-z}Y_z)_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ の熱電変換特性

平成 13 年度入学 池部研究室 箱石 真弓

1. はじめに

ペロブスカイト型 LaCoO₃ において、3 価の La を 2 価のアルカリ土類 (AE) イオン (Ca, Sr, Ba) で置換すると、置換量 X に応じて Co⁴⁺ が生成する。それに伴い、強磁性、金属絶縁体転移など興味ある物性が出現する。研究室でのこれまでの熱電材料としての検討から La_{1-x}AE_xCoO₃ において、AE イオンのイオン半径の大きさは Sr²⁺ (イオン半径; 1.18 Å)、Ba²⁺ (イオン半径; 1.35 Å) に比べ、イオン半径の小さな Ca²⁺ (イオン半径; 1.00 Å) を置換した試料の熱電性能指数 Z が高いことが明らかにされた。このようにペロブスカイト構造 ABO₃ の A サイトのイオン半径が物性に影響を及ぼす。そこで本研究では La_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ を用い、La³⁺ (イオン半径; 1.216 Å) サイトにイオン半径の小さな Y³⁺ (イオン半径; 1.075 Å) を置換し、熱起電力の増大による熱電性能の向上を検討した。

2. 試料作製

(La_{1-z}Y_z)_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ を以下の固相反応法により試料を作製した。

(1) 1 atm 焼結

La₂O₃、Y₂O₃、CaCO₃、Co₃O₄ を所定の割合で秤量し、混合する。1000°C で 24 時間空气中で仮焼きを行った。粉碎、混合し、ペレット状で酸素中 1250°C、8 時間本焼きを行い、酸素中で 1100°C、24 時間アニールを行った。

(2) 10atm 焼結

1atm 焼結では Z=0.3 以上で酸素欠損が多く見られたため、Z=0.4 に対して 10atm 焼結で、酸素欠損の低減化を行った。1atm 焼結と同様に仮焼きまでを行い、粉碎、混合しペレット状で 1100°C、24 時間焼結を行った。その後、粉碎、混合し、直径 6 mm、長さ 100 mm 棒状に粉詰めして 1000°C、3 時間焼結した。この焼結棒に穴を開け Pt 線を通して、四楕円鏡型浮遊帯域溶融装置に吊るし本焼きした。焼結温度はおよそ 1250°C になる様に出力調整をした。

3. 測定方法

X 線回析は粉末法、磁化測定は SQUID 測定、組成分析はプラズマ発光分析 (ICP)、酸素量はヨードメトリー、電気抵抗率 ρ は直流四端子法、熱伝導率 κ は定常熱流法で測定し、熱起電力 S は $S = \Delta V / \Delta T$ 、性能指数 Z は $Z = S^2 / \rho \kappa$ 、パワーファクター P は $P = S^2 / \rho$ により計算した。

4. 測定結果

1atm 焼結で (La_{1-z}Y_z)_{0.5}Ca_{0.5}CoO₃ の Z=0.1、0.2、0.3、0.4、0.6 の試料を作製した。X 線回折より Z=0.1、0.2 の試料は単相であり、Z=0.3 以上では不純物が混入し、Z

	La(1-Z)	Y(Z)	Ca(0.5)	Co(1)	O(3+δ)
Z=0.0	0.511	-	0.483	1.005	2.938
Z=0.1	0.894	0.096	0.502	1.003	2.976
Z=0.2	0.766	0.194	0.511	1.009	2.959
Z=0.3	0.678	0.319	0.541	0.961	2.850
Z=0.4	0.628	0.449	0.563	0.898	2.631
Z=0.6	0.376	0.603	0.751	0.880	2.641
Z=0.4・10atm	0.558	0.396	0.533	0.990	2.907

Fig 1 組成分析、酸素量の分析結果

の増加とともに増加することが分かった。

酸素欠損の低減かつ性能の向上のため $Z=4$ の $(La_{0.6}Y_{0.4})_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ において、10atm 焼結で試料を作製した。X 線回折より単相であることが分かった。

Fig 1 に組成と酸素量の分析結果を示す。1atm 焼結の試料は Y の置換量が増えるごとに全組成で化学量論的組成からのずれが大きくなり、酸素欠損が大きかった。10atm の試料は 1atm の試料よりずれが小さく、酸素欠損が少なかった。

Fig 2 に Y の置換量を変化させた試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。1atm 焼結の試料は Y の置換量が多くなるにつれ電気抵抗率が大きくなった。 $Z=0.1$ は電気抵抗率が低く金属的であるが、 $Z=0.2$ 以上、また 10atm 焼結の試料は絶縁体的であった。

Fig 3 に Y の置換量を変化させた試料の熱起電力の温度依存性を示す。すべての試料において高温側が高く、温度が低くなるにつれ、熱起電力もゼロに近づいた。 $Z=0.1, 0.2$ 、及び 10atm 焼結の試料はノンドープ ($Z=0$) の試料より全温度領域で高くなった。

Fig 4 に Y の置換量を変化させた試料の性能指数の温度依存性を示す。 $Z=0.2$ はノンドープ ($Z=0$) の試料より熱伝導率が低く、熱起電力が高いが、電気抵抗が高いため、約 160K 以上でノンドープ ($Z=0$) の試料より性能指数が低くなった。 $Z=0.1, 10atm$ の試料は全温度領域でノンドープ ($Z=0$) の試料より高くなった。10atm 焼結の試料が高いのは熱起電力の影響が大きい。

5. 結論

1atm 焼結では $Z=0.2$ までの単相試料しか作れなかったが、10atm 焼結することで Y の置換量が $Z=0.4$ でも、酸素欠損を低減させ、単相の試料を作製することができた。Y を置換することで $Z=0.1, 0.4$ の 10atm の試料は全温度領域で熱起電力が増大し、熱電性能が向上することが分かった。

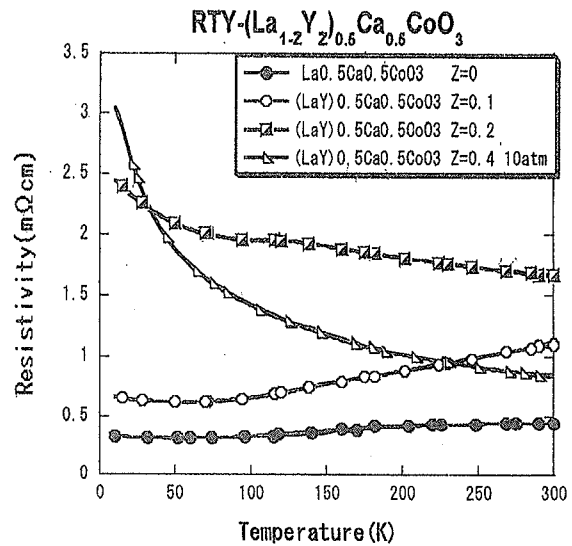


Fig 2 電気抵抗率の温度依存性

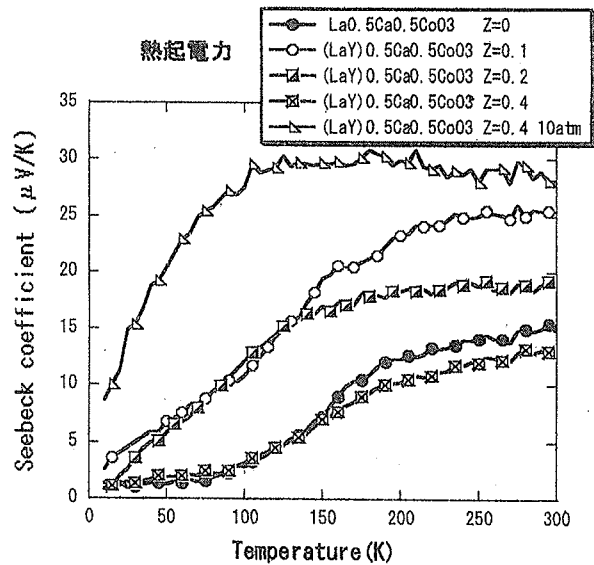


Fig 3 熱起電力の温度依存性

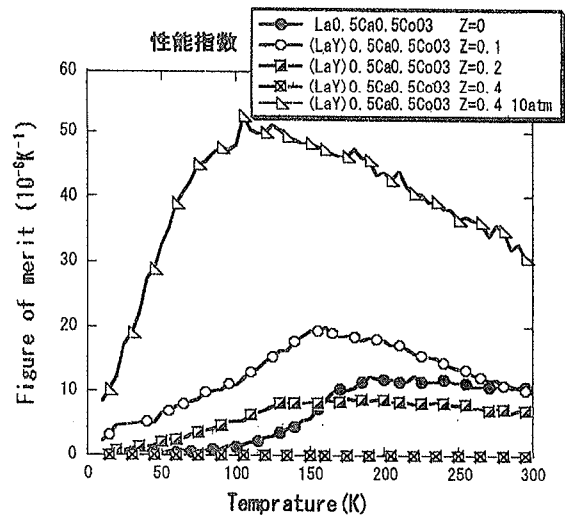


Fig 4 性能指数の温度依存性