

CaTiO₃系熱電変換材料の作製と物性評価

H19年入学 藤代研究室 関口哉太

1. 序論

熱電変換材料は、廃エネルギーの再資源化において注目されている材料である。しかし、現在多く利用されている材料は、重金属である Bi, Sb, Pb などを含み、地球上における埋蔵量が少なく、人体に有害で、また耐熱性が低いことから本格的な実用化は妨げられている。遷移金属酸化物は、Ti, Mn, Co, などの酸化物であり、応用上のみならず物性物理学上も興味のある物質でこれまでも多くの研究がなされてきた。遷移金属酸化物は、毒性が少なく、耐熱性が高く、安価で資源が豊富であり、様々な結晶構造を持つ。その一つであるペロブスカイト構造は、同一の構造でありながら絶縁体から

超伝導体までの状態をとる。ペロブスカイト型 Ti 系酸化物(ATiO₃)は、熱起電力が大きいことで知られ、熱電変換材料として研究がされている。しかし、電気抵抗率と熱伝導率が大きいため熱電性能指数が低く、実用化には至っていない。図 1 に代表的な Ti 系酸化物である CaTiO₃の結晶構造 (GdFeO₃型)を示す。この物質は常温において斜方晶を示し、1270°C付近で立方晶への構造相転移を起こす。CaTiO₃は絶縁体であるが、Ca²⁺サイトに Nd³⁺などを置換することにより、Ti の価数を部分的に+4 から+3 に変化させることでキャリアが発生し金属化をする。本研究では、Ca_{1-x}Nd_xTiO₃ (0 ≤ x ≤ 0.20) の試料作製と物性評価を行い、また研究室で研究している Ba_{1-x}La_xTiO₃との比較を行った。

2. 試料作製方法

本実験で用いる試料 (Ca_{1-x}Nd_xTiO₃) は、固相反応法により作製した。目的の組成になるように原料粉を秤量をして、自動乳鉢で 30 分間混合し、空气中 1100 °C 24 時間仮焼きした。仮焼き粉を砕き、20mm φ のダイスに入れ、一軸プレス機でペレット状に加工・成形した後、種々の条件で本焼きを行い、試料を作製した。

3. 実験方法

試料の構造評価には、粉末 X 線回折法を用いた。熱伝導率と熱起電力は定常熱流法で同時に測定し、熱拡散率は任意加熱法で測定した。高温領域の測定は熱電特性測定装置 (特型) を用いて室温~1000 °C の範囲で電気抵抗率と熱起電力を同時に測定した。

4. 結果と考察

本研究では、Ti の原料粉に TiO₂ と Ti₂O₃ を用いた。同じ条件で本焼きを行ったところ、原料粉に TiO₂ を用いた場合の方が充填率

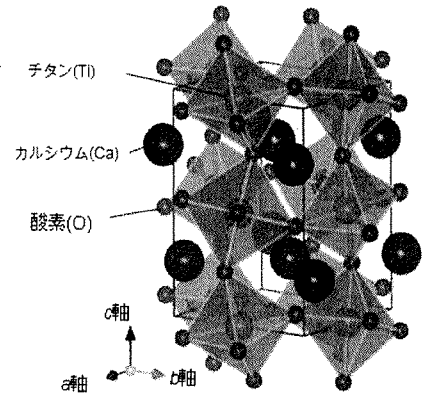


図 1 CaTiO₃の結晶構造

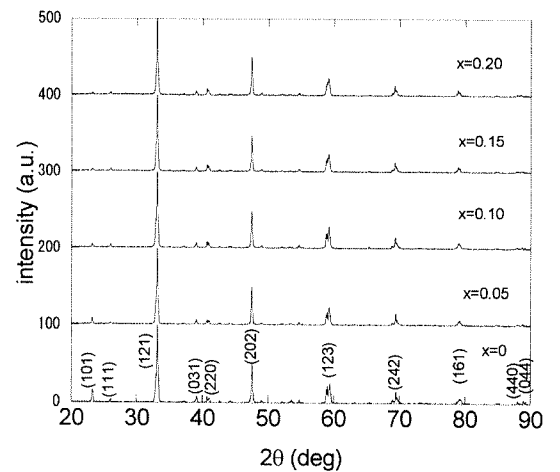


図 2 Ca_{1-x}Nd_xTiO₃の XRD パターン

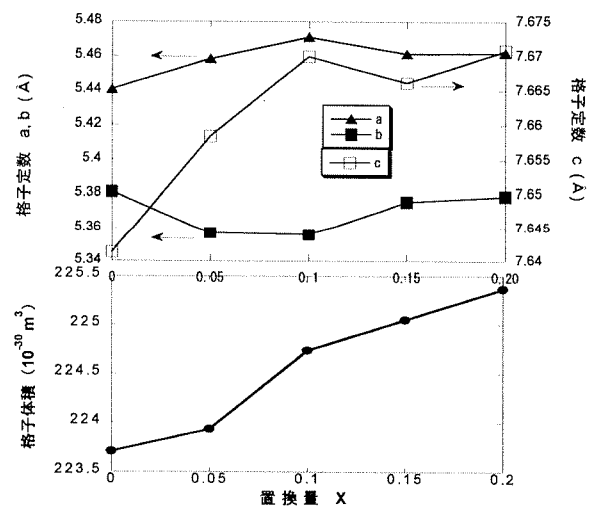


図 3 Ca_{1-x}Nd_xTiO₃ の置換量 X と格子定数、体積の関係

が高い試料を作ることができた。しかし、TiO₂を用いて1度本焼きしたものを、砕いてから再度焼結すると充填率が下がった。

図2にCa_{1-x}Nd_xTiO₃ (X=0~0.20)のX線回折パターンを示す。仮焼きの段階では、不純物ピークが見られたが、本焼き後(1550°C)では充填率に関係なく全ての試料で単相の試料が得られた。X線回折の結果から格子定数を計算したところ a=5.4405, b=5.3812, c=7.6413 Å (X=0の場合)であった。図3にNdの置換量と格子定数及び格子体積の関係を示す。Nd³⁺とCa²⁺のイオン半径はそれぞれ、1.27, 1.34 Åである。置換量が増えていくと、格子定数の全てが大きくなるわけではないが、格子体積が増大することから、CaサイトにNdがドーピングされていると判断できる。

図3にCa_{1-x}Nd_xTiO₃とBa_{1-x}La_xTiO₃の電気抵抗率(ρ)の温度依存性を示す。どちらの系も温度が高くなるにつれて電気抵抗率が低くなり半導体的な振る舞いを示す。Ca_{1-x}Nd_xTiO₃は置換量が多くなると抵抗率が減少したが、Ba_{1-x}La_xTiO₃はCa系よりも絶対値は小さいが置換量による規則的な変化は見られなかった。

図4にCa_{1-x}Nd_xTiO₃とBa_{1-x}La_xTiO₃の熱起電力(S)の温度依存性を示す。全て負の値をとっているため電子が発生してn型材料であることが分かる。温度上昇に伴って絶対値は減少していた。どちらも置換量による規則的な変化は見られなかった。

図5にCa_{1-x}Nd_xTiO₃とBa_{1-x}La_xTiO₃の出力因子の温度依存性を示す。出力因子(P)は、 $P=S^2/\rho$ (W/K²m)から求めることができる。どちらも温度上昇に伴って出力因子の値は増加した。Ca_{1-x}Nd_xTiO₃の場合は置換量が増加すると出力因子の値が増加した。Ba_{1-x}La_xTiO₃の場合はドーピング量による規則的な変化は見られなかった。実用化には、 1×10^{-3} W/K²m以上が必要とされるが、Ca系とBa系どちらも実用化レベルから2桁以上低かった。

5, まとめ

本研究では、Ca_{1-x}Nd_xTiO₃の試料作製と物性評価を行った。試料作製において、原料粉はTiO₂を使った方が本焼き後の充填率が高くなる傾向があった。焼結した後の試料の色が違う部分が見られたが、その原因を現時点では特定するに至っていない。電気抵抗率は、試料の抵抗が高いため400°C以下での測定ができなかった。Ca_{1-x}Nd_xTiO₃はNdの置換量の増加によって電気抵抗率の減少が見られた。Ca_{1-x}Nd_xTiO₃とBa_{1-x}La_xTiO₃はどちらも熱起電力が負の値を示し、NdとLa置換により電子が発生していることが発生していることが分かった。

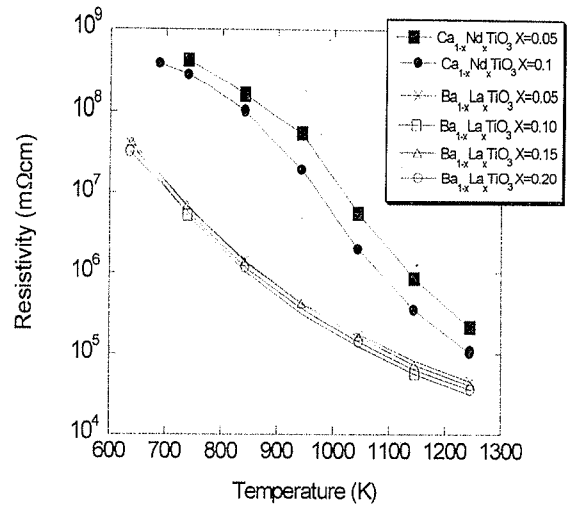


図4 Ca_{1-x}Nd_xTiO₃とBa_{1-x}La_xTiO₃の電気抵抗率の温度依存性

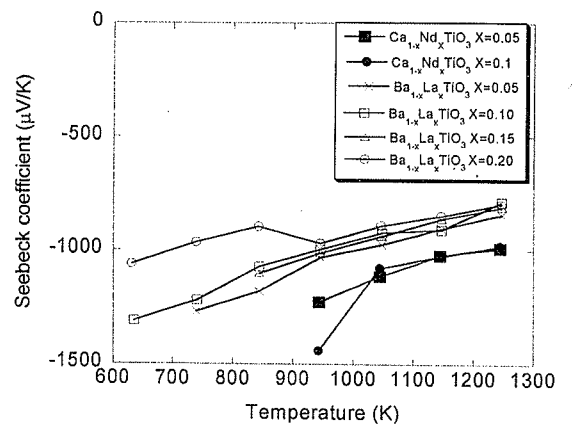


図5 Ca_{1-x}Nd_xTiO₃とBa_{1-x}La_xTiO₃の熱起電力の温度依存性

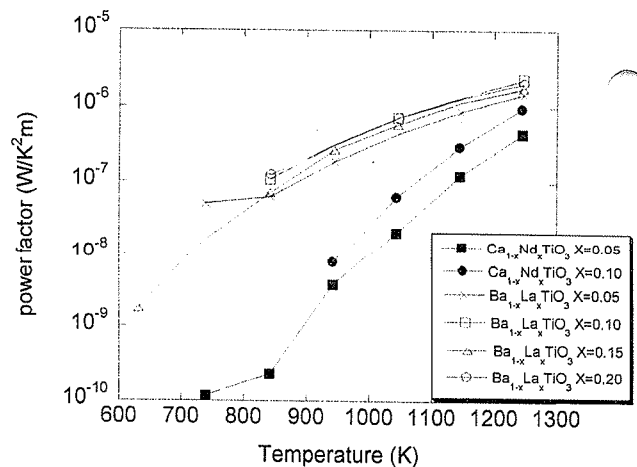


図6 Ca_{1-x}Nd_xTiO₃とBa_{1-x}La_xTiO₃の出力因子の温度依存性