

RE(Co_{1-y}M_y)O₃ (RE=Gd, Sm M=Ni, Fe)の熱電特性

平成 20 年度入学 21208059 藤代研究室 渡辺卓真

1. 序論

近年注目を集めている再生可能エネルギーは、化石燃料を必要とせずクリーンで何度も利用可能なことが特徴である。熱電発電はこれのひとつにあたり、発電モジュールに温度差を作ることで発生する熱起電力により発電する。これを利用して発電所や自動車から生じる廃熱を回収・利用するという応用が考えられている。熱電モジュールは、高い熱起電力を持つ半導体を用いており、n型とp型の半導体を組み合わせて作製する。

Co系酸化物熱電材料はNaCo₂O₄の酸化物ながら高い熱電特性の発見から注目され始め、p型熱電材料として数多くの研究が行われている。RECoO₃はペロブスカイト構造と呼ばれる結晶構造をとり、REの種類やCoの平均価数で電気的、熱的性質が変化する。RECoO₃のCoはCo³⁺として導入されていて、CoサイトにCoと同程度のイオン半径の元素M²⁺およびM⁴⁺を置換することで、それぞれCo⁴⁺とCo²⁺が形成し、Coの平均価数が増加することになる。本研究ではRE(Co_{1-y}M_y)O₃を作製して熱電特性を評価することで、ドーピングによる効果を考察し、また熱電材料としての性能を評価する。

2. 実験方法

試料の作製には一般的な固相反応法を用いた。原料粉は酸化物を使用し、自動乳鉢を用いて混合した。混合粉を仮焼きして混合した後、20mmφのペレットに成形し本焼きした。

構造解析は粉末X線回折法で行った。直方体に切り出した試料は、まず高温での電気抵抗率と熱起電力の同時測定を行った。その後、低温での熱伝導率と熱起電力の同時測定と電気抵抗率の測定を行った。性能評価の式として出力因子 $P=S^2/\rho$ 、無次元性能指数 $ZT=S^2T/\rho\kappa$ を用いた。ここでSは熱起電力、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。

3. 実験結果

X線構造解析より試料はすべて斜方晶であった。図1、図2、図4にそれぞれRECo_{0.95}M_{0.05}O₃の電気抵抗率、熱起電力、出力因子を示す。図3にRECo_{1-y}Ni_yO₃の熱伝導率を示す。

i) non substituted

RE=Gdと比べてイオン半径の大きいRE=Smは電気抵抗率が低いが、熱起電力の絶対値は小さい。またRE=Gdと異なり、熱起電力が常温から500Kにかけて負から正へ転移する。低温になるとRE=Gdも負の熱起電力を持つようになる。熱伝導率はRE=Gdの方が小さい。

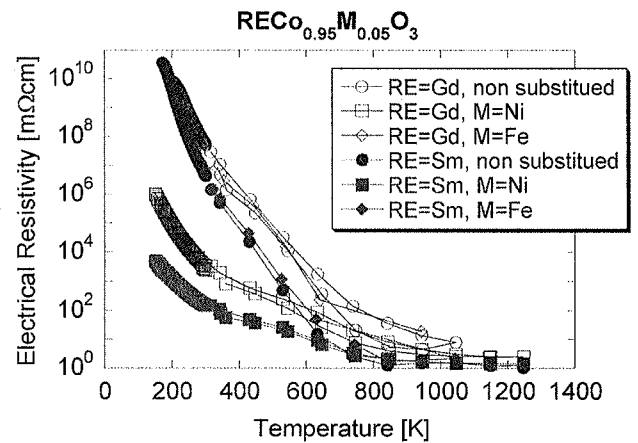


図1 RECo_{0.95}M_{0.05}O₃の電気抵抗率の温度依存性

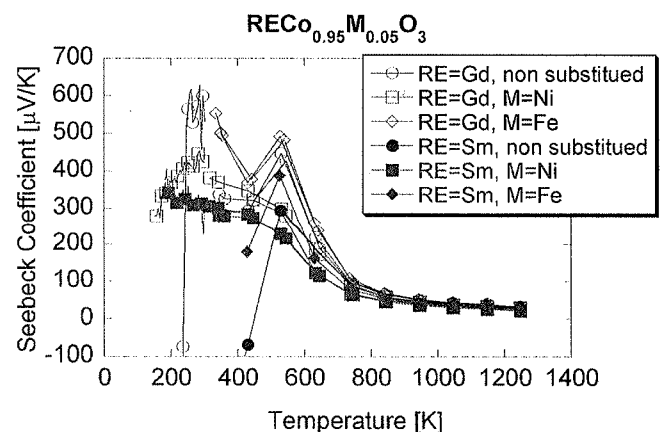


図2 RECo_{0.95}M_{0.05}O₃の熱起電力の温度依存性

ii) M=Ni

電気抵抗率は RE=Gd, Sm とともに $y=0.05$ までは減少の傾向がある。これは、Ni が Ni^{2+} として導入され、ホールドープの効果を生じるためである。しかし、 $y=0.10$ 以上になると増加の傾向に転じる。これは、特に Gd で顕著であるが、 $y=0.10$ 付近から不純物である Gd_2O_3 が生じるためである。ここで生じる不純物に熱電性能を向上させる効果は無い。

熱起電力は RE=Gd, Sm とともに $y=0.01$ で $y=0.00$ に比べて大きな増加が起こる。しかし、 $y=0.05$ に増やすと熱起電力は減少する。さらに $y=0.10, 0.15$ と増やしても熱起電力は大きな変化を見せない。これは不純物がほとんど熱起電力に寄与しない為と考えられる。

熱伝導率は RE=Gd では $y=0.05$ まで、RE=Sm では $y=0.10$ まで、ドーピング量の増加に伴って減少した。また、50K 付近に見られるピークも緩やかになる

iii) M=Fe

電気抵抗率には y の増加による大きな変化は見られなかった。これは、Fe が Co と同じ三価のイオンとして導入されているため、キャリアドープの効果がないと考えられる。

熱起電力はドーピングの増加に伴って、少し増加した。これは、Co よりもやや大きい Fe が置換されたことで格子が歪んだことにより、増加したと考えられる。また例外的に、 $SmCo_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ は振る舞いが変わり、常温近くでの増加を見せた。

4. 結論

Ni の添加により、RE=Gd, Sm 両方で電気抵抗率の減少が見られた。しかし、減少は $y=0.05$ の試料で止まり、常温において RE=Gd では $10^3 m\Omega cm$ 程度、RE=Sm では $10^2 m\Omega cm$ 程度の電気抵抗率で、十分に小さい値とは言えない。

M=Ni, $y=0.01$ において、高い熱起電力が生じた。このことを利用し、さらなる他元素の添加で欠点である電気抵抗率を低減させることで、より高性能な熱電材料が作られるのではないかと考えられる。

本研究で作製した試料の中でもっとも大きい出力因子を得られたのは、544K で $SmCo_{0.95}Ni_{0.05}O_3$ の $P=2.43 \times 10^{-4} W/K^2 m$ だった。続いて、642K で $SmCo_{0.90}Ni_{0.10}O_3$ の $P=2.31 \times 10^{-4} W/K^2 m$ だった。有能な酸化物の例として、n 型の $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ は広い温度領域で $P=1.0 \sim 1.8 \times 10^{-3} W/K^2 m$ 、同じく、n 型の $Sr_{0.9}Y_{0.1}TiO_3$ は 630K で $P=1.04 \times 10^{-3} W/K^2 m$ が報告されている。また、実用可能材料の指標と言われているのは $P \geq 10^{-3} W/K^2 m$ なので、作製した試料の性能はまだ不十分である。

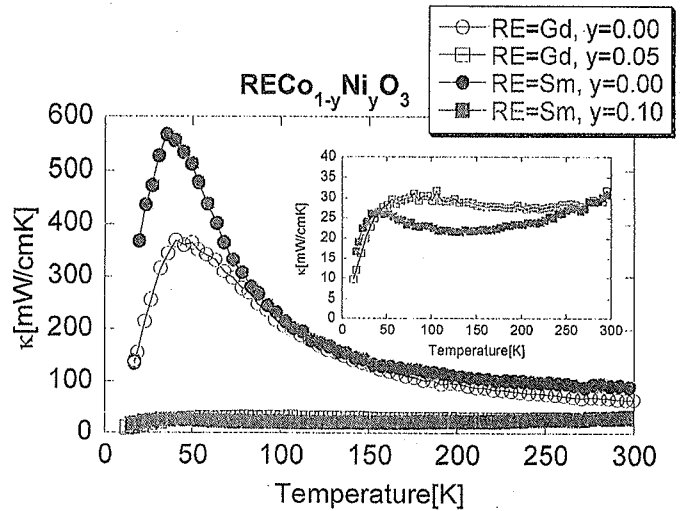


図3 RECo_{1-y}Ni_yO₃ の熱伝導率の温度依存性

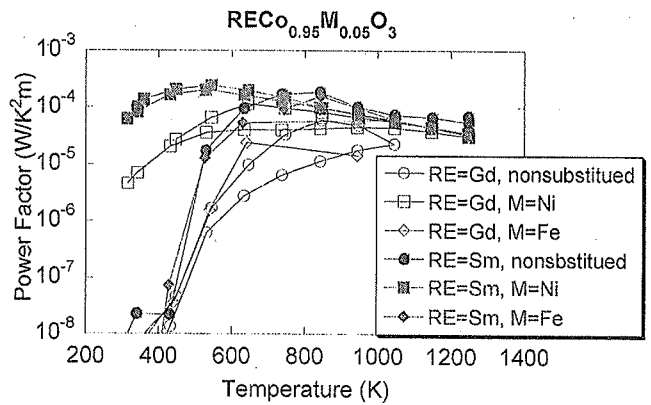


図4 RECo_{0.95}M_{0.05}O₃ の出力因子の温度依存性