

燃焼合成法による BiCuSeO の作製と熱電特性

藤代・内藤研究室 S0416046 本宮大輔

1.序論

熱電変換材料とは熱と電気エネルギーを相互変換できる材料である。熱電変換効率は、無次元性能指数 $ZT = (S^2 \sigma / \kappa) T$ 、出力因子 $PF = S^2 \sigma$ を用いて評価される (S : ゼーベック係数, σ : 電気伝導率, κ : 総熱伝導率, T : 絶対温度)。熱電変換材料の長所として可動部が無い、小型化が可能、 CO_2 を排出しないことが挙げられ、排熱エネルギーの有効活用に期待されている。しかし、変換効率が 10% 以下であることや従来の重金属系材料は希少元素、かつ毒性元素を含む、高温領域において酸化や分解により熱電特性が低下するという問題がある。近年、酸化物材料が重金属系材料の短所を補う熱電変換材料として注目されている。その 1 つである BiCuSeO は $[Bi_2O_2]^{2+}$ 絶縁層と $[Cu_2Se_2]^{2-}$ 伝導層が c 軸に沿って交互に積層する層状構造のため、高い S と低い κ を示す。現在、熱電材料は主に固相反応(SSR)法により作製されているが、作製時間が長くエネルギーを多く消費する。一方、燃焼合成(SHS)法は燃焼反応を利用するため作製時間を大幅に短縮することが出来る。本研究では燃焼合成法による BiCuSeO の作製と熱電特性の向上を検討した。

2.実験方法

BiCuSeO 試料を固相反応(SSR)法と燃焼合成(SHS)法により作製した。原料 Bi, Bi_2O_3 , Cu, Se を化学量論比に基づき秤量し、混合した。固相反応法は、石英管封入で真空状態にして、室温から 700°C までの昇温を 5h、700°C で 12h 保持、700°C から室温までの降温を 5h の条件で行った。燃焼合成法は、大気中で行った。原料 Bi, Bi_2O_3 , Cu, Se を試料 A、原料 Bi, Cu, Se を試料 B とした。ペレットを成型し、試料に炎を直接当てて反応させた(600°C、30s)。その後はどちらも同じく再度粉末にして、放電プラズマ焼結(SPS)した(700°C、10min)。構造評価は X 線回折法(XRD)を行った。また、物性評価は直流四端子法による電気抵抗率 ρ 、定常熱流法による S 、 κ を測定した。

3.結果と考察

図 1 に SSR, SHS (試料 A) により作製した BiCuSeO の XRD パターンを示す。SSR 法により作製した BiCuSeO のピークと同じく SHS 法でも BiCuSeO のピークが確認できた。したがって試料 A は SHS 法による BiCuSeO の作製に成功した。しかし、不純物 Bi_2O_3 が確認された。原料の Bi_2O_3 によるものではないかと考え、試料 B を作製した。試料 B は SHS 法による BiCuSeO の作製は出来なかった。炎を当てた瞬間に試料表面が青色になった。これは Bi が酸化されやすく青みがかった低級酸化物が表

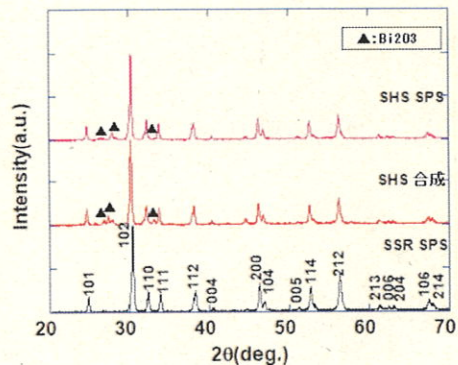


図 1 SSR, SHS (試料 A) により作製した BiCuSeO の XRD パターン

面に生じたと考えられる。よって試料 A の不純物は BiCuSeO 合成後も加熱を続けたことにより分解したものと考えられる。

図 2 に SSR, SHS 試料の ρ の温度依存性を示す。SHS 試料の ρ は SSR 試料よりも高くなった。よって ρ の逆数である σ は低くなった。これは SHS による短時間の合成により粒径が微細化され、結晶粒界によるキャリアの散乱が増加したことに由来する。

図 3 に SSR, SHS 試料の S の温度依存性を示す。SHS 試料の S は SSR 試料よりも低くなった。これは BiCuSeO の格子欠陥によりキャリア濃度 n が増加したためと考えられる。大気中で合成したため、Se が SeO_2 となり気化したことで格子欠陥が起こるだろう。

図 4 に SSR, SHS 試料の熱伝導率を示す。SHS 試料の κ は低温においては SSR 試料よりも低くなった。これは粒径が微細化されたことによるフォノン散乱が増加したことが影響している。

4. 結論

本研究では燃焼合成法による BiCuSeO の作製と、熱電特性の向上を目的とした。SHS 法による BiCuSeO の作製に成功した。作製した試料は不純物が確認された。合成後も加熱を続けたことによる BiCuSeO の分解によるものである。SHS 試料は SSR 試料に比べ粒径が小さいことから、結晶粒界によるキャリアの散乱が増加し、電気抵抗率 ρ が増加する。またフォノン散乱が増加し、熱伝導率 κ が減少する。Se が気化したことによる格子欠陥によってキャリア濃度 n が増加し、ゼーベック係数 S が減少する。

5. 参考文献

1. Guang-Kun Ren, Jin-le Lan, Sajid Butt, Kyle J. Ventura, Yuan-Hua Lin and Ce-Wen Nan, RSC Adv., 2015, 5, 69878-69885
2. 水野州, 「BiCuSeO 系材料の熱電変換特性に及ぼすキャリアドープとポールミル効果」岩手大学 平成 27 年度 修士学位論文

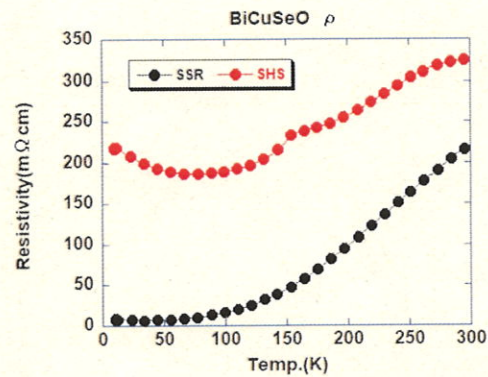


図 2 SSR, SHS 試料 ρ の温度依存性

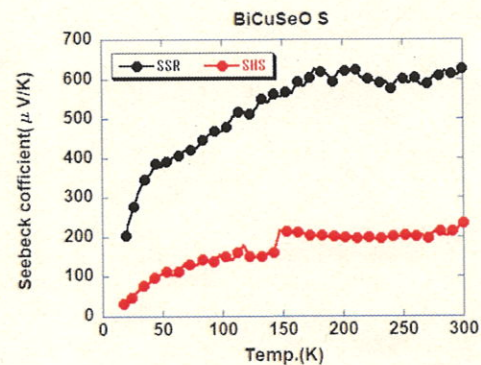


図 3 SSR, SHS 試料 S の温度依存性

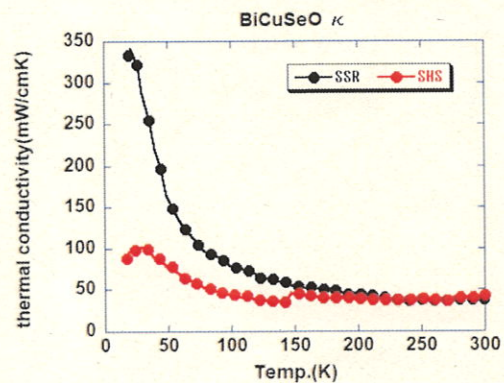


図 4 SSR, SHS 試料 κ の温度依存性