

錯体制御による Bi_2Te_3 熱電変換ナノ粒子への Sn ドープ手法開発

Investigation of a Sn doping method on Bi_2Te_3 thermoelectric nanoparticles by controlling complexes conditions

○今 冨登、横山 俊、高橋 英志、田路 和幸 (東北大環境)

○Sakito Kon, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji (Tohoku Univ.)

E-mail: hideyuki@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

1. 背景

化石燃料の枯渇や地球温暖化等の地球環境問題の顕在化に起因して、代替エネルギー及び省エネルギー化の研究が精力的に行われている。特に、我々の身の回りでは大量に熱が排出されており、中でも現状の技術では利用できない低温排熱を高効率に回収する技術開発が急務である。この様な観点から、熱を直接電気エネルギーに変換する熱電変換材料が注目されている。特に、 300°C 以下の低温域で作動する Bi_2Te_3 熱電変換材料は、ナノ構造化によりその効率を飛躍的に増大可能であることから研究開発が精力的に行われている。また、熱電変換材料は半導体であるため、更に発電効率を向上させるには異元素を添加し、p 型及び n 型特性を付与することが不可欠である。

そこで本研究では、異元素として Sn を選択し、水溶液中での錯体構造を厳密に制御することで、 Bi_2Te_3 熱電変換ナノ粒子に Sn をドープすることを試みた。

2. 実験

Sn の前駆体として SnCl_2 、錯化剤として EDTA を用い、Sn-EDTA 溶液を調整した。溶液中の各濃度は、Sn:0.5, 1.0, 5.0mM、EDTA:15, 30, 150mM とし、 $\text{pH}=10$ とした。また Bi の前駆体として $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、錯化剤として EDTA、Te の前駆体として $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用い、 BiTe 混合溶液を調整した。溶液中の各濃度は、Bi:10mM、EDTA:30mM、Te:15mM とし、 $\text{pH}=10$ とした。それぞれの濃度で調整した Sn-EDTA 溶液を BiTe 混合溶液に添加し、窒素雰囲気下において反応温度 50, 70°C 、500rpm の条件下で 2h 攪拌した。その後、生成粒子を吸引ろ過し、真空乾燥を行った。得られたサンプルは SEM-EDX 及び XRD により評価した。

3. 結果・考察

生成粒子の SEM 観察結果(図1)から、反応温度が 50°C 及び 70°C のいずれにおいても、形状の不揃いな直径約 50 nm の粒子が合成されていることが判る。 SnCl_2 濃度が 1.0 及び 5.0 mM の場合も同様の粒子が観察された。また XRD 測定結果(非表示)からは、全てのサンプルにおいてブロードピークが観察された。以上の結果より、全ての生成粒子が微結晶構造を有していることが判明した。ここで、Bi、Sn、Te が同時に溶液中に存在した場合、共沈する例が報告されている[1]ことから、本研

究において SnCl_2 の自己酸化反応によって電子の授受が行われ、 BiSnTe 共沈粒子が生じたと推察される。

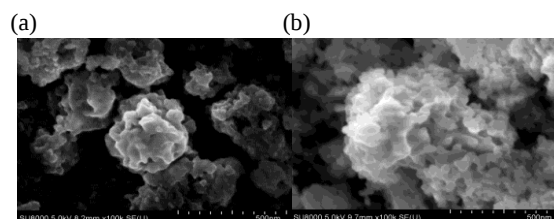


図1 (a) 50°C 、(b) 70°C における生成粒子の SEM 像

図2に各反応温度別に生成粒子の EDX 測定結果をまとめる。図から明らかなように、粒子中には Sn 元素が存在していることが明確に観察された。また、反応温度及び SnCl_2 濃度によって Bi、Te 及び Sn の組成が変化していることが判明した。特に、Te の組成変化が微小である一方で、Bi と Sn の組成変化が対応関係にあることが示唆された。ここで、ナノ構造化により Bi-Sn 系の固溶限界が変化し、著しく増加する可能性があることから[2]、ナノ粒子中において Bi 及び Sn が互いに固溶していることが推察される。

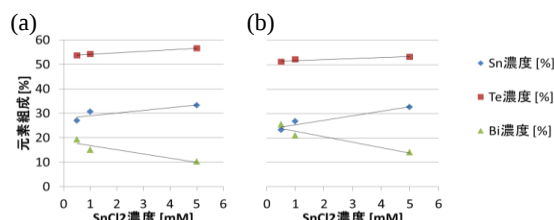


図3 各反応温度 ((a) 50°C (b) 70°C) における生成粒子の元素組成比

4. 結論

生成粒子の SEM-EDX と XRD 測定の結果、 SnCl_2 を Sn 源として用いることで BiSnTe 複合粒子が生成されることが判明した。また、 SnCl_2 の濃度及び反応温度を制御することで粒子内部の組成を制御可能であることが示唆された。本文に記した以外の研究内容に関しては発表当日に報告する。

謝辞

本研究は科学研究費補助金基盤研究(B) (26281054) により行われた。

参考文献

- [1] T. Duan et al. : Spectrochimica Acta Part B 58 (2003)
- [2] G.L. Allen et al. : Journal of Crystal Growth 70 (1984).