

Ca_{0.9}Bi_{0.1}MnO₃ の粒径微細化が熱電特性に及ぼす影響

Influence of Grain Refinement on the Properties of Ca_{0.9}Bi_{0.1}MnO₃

白井 小雪、[○]中村 雄一、井上 光輝(豊橋技科大)

Koyuki Shirai, [○]Yuichi Nakamura, Mitsuteru Inoue (Toyohashi Tech.)

E-mail: nakamura@ee.tut.ac.jp

背景: 近年、CO₂ 等による地球温暖化や化石燃料枯渇が問題視されている一方で、熱エネルギーの多くが未利用のまま放散されている。熱電発電は小さな熱源からも発電可能であり、エネルギーハーベストの観点から期待される。酸化物系材料は中高温域において実用化が期待されるが、p 型に比べ、n 型材料の更なる特性の向上が求められる。そこで本研究では n 型材料の Ca_{0.9}Bi_{0.1}MnO₃ について、焼結体試料の粒径の微細化が熱電特性に及ぼす影響について調査した。

実験方法: 粒径微細化にはボールミリングの時間を変え、種々の粒径をもつ Ca_{0.9}Bi_{0.1}MnO₃ の仮焼粉を用意し、放電プラズマ焼結法により 850~1100 °C で 5 分焼結することで、種々の粒径の試料を作製した。また比較のため通常の焼結法により 1300 °C で 15 時間焼結した試料も準備した。作製した試料について、室温~700 °C で導電率及びゼーベック係数、室温において熱伝導率を評価し、微細化の効果について調査した。

実験結果及び考察: X 線回折結果から、作製した試料全てで CaMnO₃ 相が主相であることが確認されたが、平均粒径 0.2 μm の試料では CaMn₂O₄ 相の存在も認められた。Fig.1 に焼結体の粒径と 700 °C における導電率、ゼーベック係数の関係を示す。これよりゼーベック係数は粒径にかかわらず約 -100 μV/K でほぼ一定であったが、導電率は 0.75 μm まではほとんど変化が無く、0.2 μm に微細化した試料で 100 S/cm 以下に低下した。その要因を調べるため、導電率の温度依存性よりホッピング伝導を想定した活性化エネルギーの粒径依存性を評価した結果、Fig.2 に示すように微細化により活性化エネルギーが増大する傾向があることが分かった。これより CaMn₂O₄ 相の存在に加え、微細化により粒界の数が増した結果、平均の活性化エネルギーが増大し、導電率が低下したと考えられる。Fig.3 に粒径と室温の熱伝導率の関係を示す。導電率同様、粒径を 0.2 μm まで微細化することにより熱伝導率は低下した。そのほとんどが格子熱伝導率の寄与であることから、粒径微細化がフォノンの散乱に有効であり、また導電率、格子熱伝導率とも、粒径約 0.2 μm まで微細化したところで低下する傾向がみられたことから、キャリアとフォノンの平均自由行程には大きな差異が無いことが示唆される。

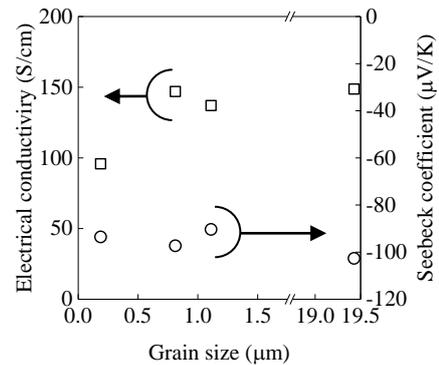


Fig. 1 Relation between grain size and thermoelectrical properties at 700 °C.

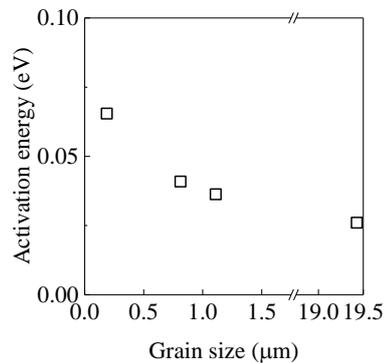


Fig. 2 Relation between grain size and activation energy.

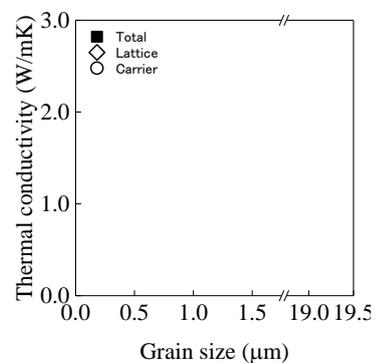


Fig. 3 Relation between grain size and thermal conductivity at room temperature.