

CaCu₃Ru₄O₁₂ 焼結体及び塗膜の電気特性に対する CuO 添加効果

Effect of CuO additive on electrical properties of bulk and thick-film CaCu₃Ru₄O₁₂

産総研¹, 名大理², °鶴田 彰宏¹, 三上 祐史¹, 杵鞭 義明¹, 寺崎 一郎^{1,2},

村山 宣光¹, 申 ウソク¹

AIST¹, Nagoya Univ.², °Akihiro Tsuruta¹, Masashi Mikami¹, Ichiro Terasaki^{1,2}, Yoshiaki Kinemuchi¹,

Norimitsu Murayama¹, Woosuck Shin¹

E-mail: a.tsuruta@aist.go.jp

1. はじめに

秩序型ペロブスカイト構造を有する CaCu₃Ru₄O₁₂ (CCRO) は、室温において 2000 S/cm 程度の優れた導電性を有し^[1]、酸化物であることから高温環境下で化学的に安定であると期待される。我々は当該材料を固体酸化物形燃料電池 (SOFC) における集電材料や、通常白金 (Pt) を用いるガスセンサー等の高温動作型電子デバイスにおける電極材料及びヒーター材料としての応用を期待しているが、単独では 1000°C 以上で分解する難焼結性材料であることが分かっている。

本発表では、CCRO に対する焼結助剤として CuO を提案し、CuO 混合が CCRO の焼結性及び電気特性に与える影響に関して報告する。

2. 実験方法

CaCO₃、CuO 及び RuO₂ を原料として固相反応法で合成した CCRO 粉と CuO 粉を、混合粉における CuO 体積率が 0, 3, 6, 9, 13, 16, 21, 25, 29, 37, 45, 55, 62, 68, 76, 87, 100 vol.% となるように混合し、加圧成型後、大気中 1000°C で 48 時間焼結した。また、応用プロセスの一例として、CuO 粉と CCRO 粉、適当なビヒクルを混合して作製したペーストを、アルミナ基板上にスクリーン印刷し 1000°C で 48 時間焼結した CuO 混合 CCRO 塗膜も作製した。

作製した焼結体及び塗膜は、室温から 650°C の温度範囲で導電率及びゼーベック係数を測定し、電気特性評価を行った。

3. 実験結果及び考察

作製した全ての焼結体及び塗膜は、XRD 測定を用いて焼結後においても異相や不純物を形成せず、CuO 及び CCRO のみが存在することが確認された。

Fig. 1 に CuO 混合 CCRO 焼結体における導電率 (σ) の CuO 体積率 (f) 依存性を示す。 $f=0.3$ 程度までは CuO 無添加の場合と同程度の導電率を示し、 $f=0.6$ 付近から急激に導電率が低下した。この CuO 添加に伴う導電率の挙動は、下記の式で表されるパーコレーション理論^[2]でよくフィッティングされ、

$$\frac{(1-f)(\sigma_{\text{CCRO}}^{1/t} - \sigma^{1/t})}{\sigma_{\text{CCRO}}^{1/t} + \{f_e/(1-f_e)\}\sigma^{1/t}} + \frac{f(\sigma_{\text{CuO}}^{1/t} - \sigma^{1/t})}{\sigma_{\text{CuO}}^{1/t} + \{f_e/(1-f_e)\}\sigma^{1/t}} = 0$$

得られるパーコレーション閾値は $f_e=0.752$ であった。ここで、 σ_{CCRO} 及び σ_{CuO} は CCRO 及び CuO の

それぞれの導電率であり、 t はパーコレーション理論における臨界指数である。

Fig. 2 に 20 vol.% CuO 混合 CCRO 焼結体及び塗膜の電気抵抗率 (σ^{-1}) の温度依存性を示す。また、挿入図に塗膜の破断面 SEM 観察像を示す。塗膜の抵抗率は、焼結体の場合と比較し絶対値が大きくなっているが、同様の温度依存性を示している。SEM 観察から、塗膜と基板が接着性良く焼結できていること及び塗膜が多孔質な構造であることが確認できる。

参考文献

- [1] W. Kobayashi et al.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 2373.
- [2] D. G. Han et al.: *Solid State Ionics* **106** (1998) 71.

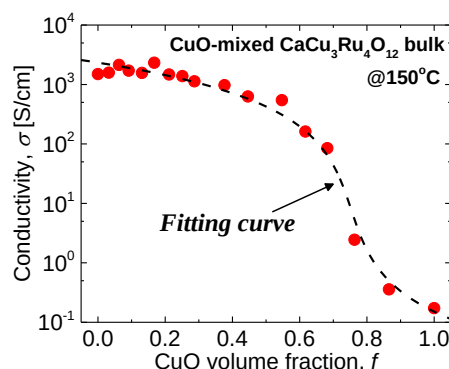


Fig. 1 CuO volume fraction f dependence of conductivity (σ) of the CuO-mixed CaCu₃Ru₄O₁₂ bulks.

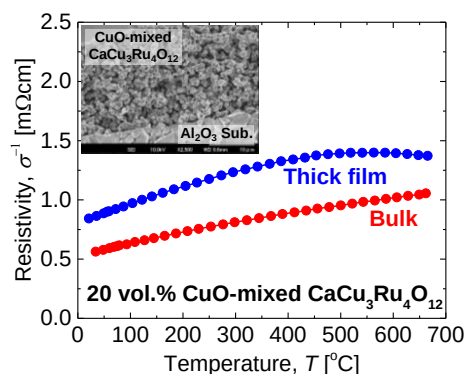


Fig. 2 Temperature dependence of resistivity of the 20 vol.% CuO-mixed CaCu₃Ru₄O₁₂ bulk and thick film. Inserted figure shows fracture surface SEM image of thick film.