

Bi または Nb をドーピングした不定比酸化カルシウムマンガンの熱電特性

Thermoelectric Properties of Nonstoichiometric Manganese Calcium Oxide

Doped with Bi or Nb

兵庫県立大院工 ○赤枝 美里, 森 英喜, 吉田 晴彦

Univ of Hyogo ○Misato Akaeda, Hidenobu Mori, and Haruhiko Yoshida

E-mail: er20q001@steng.u-hyogo.ac.jp, mori@eng.u-hyogo.ac.jp, yoshida@eng.u-hyogo.ac.jp

[はじめに]n 型酸化物熱電材料である CaMnO_3 はゼーベック係数 S が高く、熱伝導率 κ が低い、導電率 σ が低いため、性能指数 $Z(=S^2\sigma/\kappa)$ の向上のためには、導電率 σ の向上が重要である。これまで我々は、 CaMnO_3 の Ca と Mn のモル比を変化させた不定比酸化カルシウムマンガンの熱電特性を評価し、性能指数 Z が改善されることが分かった。本研究では熱電特性のさらなる向上を目的に、Ca と Mn のイオン半径にそれぞれ近く、価数の大きい Bi^{3+} 、 Nb^{5+} を用い熱電特性に対する不純物ドーピング効果について検討した。

[実験方法]原料粉末として CaCO_3 及び MnO_2 を用い、Ca と Mn のモル比が 0.80~1.05 になるように秤量し、 Bi_2O_3 及び Nb_2O_5 が 5mol% となるように秤量し混合した。混合粉末を大気雰囲気、焼結温度 800°C 、保持時間 12 時間の条件で仮焼結し、仮焼結した粉末を粉砕してプレス成型し、大気雰囲気、焼結温度 1200°C 、保持時間 5 時間の条件で本焼結した。作製した試料の σ 、 S 及び κ を室温で測定して Z を算出し、不純物ドーピング効果について調べた。

[実験結果]Fig.1 に Bi または Nb をドーピングした不定比酸化カルシウムマンガンの σ の Ca/Mn モル比依存性を示す。比較のためノンドープの試料の結果についても合わせて示す。

Bi または Nb をドーピングした試料はノンドープの試料に比べ σ が向上した。価数の大きい Bi^{3+} 、 Nb^{5+} が置換したことによりキャリアである電子が増加したためであると考えられる。また、ここには示していないが、Bi または Nb のドーピングによって S が減少し、 κ も減少した。Fig.2 に Bi または Nb をドーピングした不定比酸化カルシウムマンガンの Z の Ca/Mn モル比依存性を示す。Fig.2 に示すように、Ca/Mn=0.85 の Bi5mol% ドーピング試料において最大値を取ることがわかった。Ca の欠陥部分にイオン半径の近い Bi^{3+} が置換されたことにより、導電性の寄与、熱伝導性の低減に効果的に働いたためであると考えられる。詳細については当日報告する。

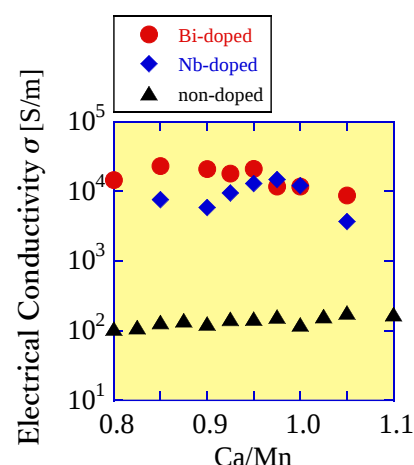


Fig.1. Ca/Mn mole ratio-dependence of electrical conductivity for impurities doped nonstoichiometric manganese calcium oxide

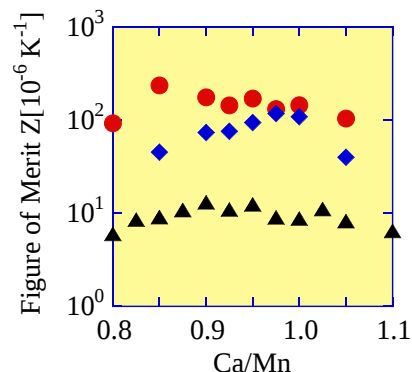


Fig.2. Ca/Mn mole ratio-dependence of figure of merit for impurities doped nonstoichiometric manganese calcium oxide