

ミスフィット層状化合物熱電材料の導電性へおよぼす遷移金属酸化物の添加効果

Effect of the amount of transition metal oxide on the electrical conductivity of misfit layer thermoelectric compound.

豊田丈紫^a, 佐々木直哉^a, 中村大輔^b, 奥部真樹^c
Takeshi Toyoda^a, Naoya Sasaki^a, Daisuke Nakamura^b, Maki Okube^c

^a石川県工業試験場, ^bニッコー(株), ^c東京工業大学応用セラミックス研究所

^aIndustrial Research Institute of Ishikawa, ^bNIKKO COMPANY,

^cMaterials & Structures Lab. Tokyo Institute of Technology.

スクリーン印刷法を用いた酸化物系熱電変換素子のデバイス形成において酸化物結着材の添加効果を評価するために X 線吸収微細構造(XAFS)実験を行った。熱電素子は、ミスフィット層状化合物の p 型熱電材料と酸化物結着材(CuO)を混合してスクリーン印刷法によって作成した。CuK 吸収端の XANES スペクトルから電子状態を評価し、EXAFS 解析から Cu 原子の結合状態を評価することで 15%以下の添加量において p 型材料との化学反応が示唆された。

キーワード： 酸化物系熱電変換材料、熱電変換素子、スクリーン印刷法、

背景と研究目的：

京都議定書が発効され、産業分野から発生する廃熱エネルギーの有効利用が急務となっている。熱電発電は二酸化炭素の排出を伴わずクリーンな廃熱回収システムとして期待されており、効率 10%超の酸化物熱電材料が発見され実用化に向けた新たな展開が期待されている。一方、種々の熱源や既存の設備への熱電モジュールの設置を考慮した場合、形状や面積に柔軟に対応可能で低コストの熱電モジュールの開発が必要不可欠となっている。我々は、熱的安定性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率が得られるスクリーン印刷法を用いて高配向な膜素子の作成プロセスを開発し、その中で p 型素子において酸化物結着材である CuO と混合したペーストを用いることで電気抵抗率が大幅に低減することを見出した。今回、熱電素子中の導電性メカニズムや熱電変換素子中の Cu 原子の微視的構造についての知見を得ることを目的として、X 線吸収微細構造(XAFS)の実験を試みた。

実験：

測定試料は、ミスフィット層状化合物の p 型熱電材料 $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ を主成分として結着材となる金属酸化物 CuO を所定量加えた(5,10,15,20,30wt%)合計 5 試料を準備した。測定は、産業利用ビームライン BL14B2 を用いて行った。Cu 吸収端での XANES および EXAFS 領域までの吸収スペクトル測定を行い、吸収端の XANES スペクトルの立ち上がりから Cu の電子状態を求めた。また、EXAFS 振動を抽出し、フーリエ変換の動径分布から Cu 原子の結合状態の変化を求めた。

結果および考察：

p 型に添加量の異なる CuO 結着材を混合した素子の Cu 元素の K 吸収端の吸収スペクトルを CuO の吸収スペクトルとともに示す。吸収端の立ち上がりである XANES 吸収スペクトルに明確な差異が生じていることが判る。この XANES 近傍を拡大したパターンから Cu の価数に依存する吸収端の立ち上がりには大きな変化を示さないが、主吸収端のキックから高エネルギー側 8,992eV で CuO 添加量に依存したシフトが観察された。また、このシフト量は CuO10%添加でもっとも大きくなった。吸収スペクトルの立ち上がりにおけるエネルギーシフトは素子内の Cu 元素の平均的な電子状態を反映したものであり、熱電素子と反応した Cu と未反応の CuO との重ね合わせで説明できる。次に、CuO の吸収スペクトルからエネルギー原点 E_0 を求め、各試料における吸収スペクトルのバックグラウンドを除去後、EXAFS 振動を抽出した。各測定結果におけるフーリエ変換

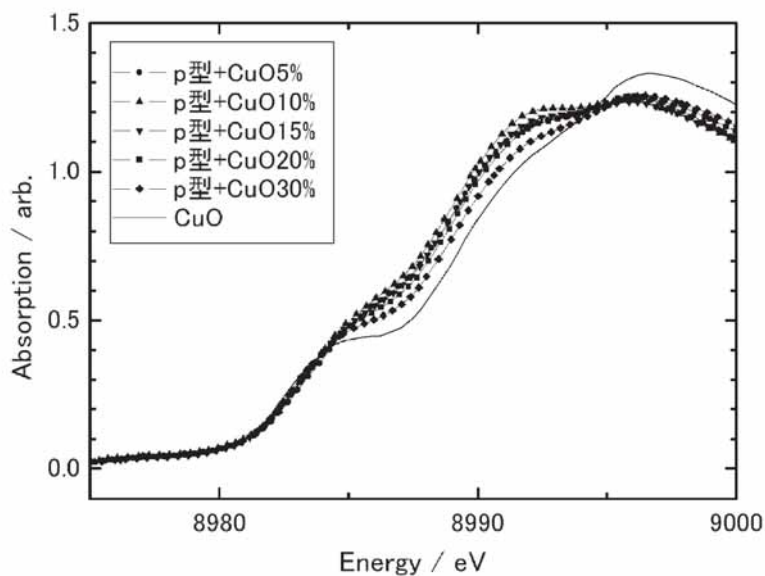


図1. 熱電変換素子の Cu K 吸収端付近の XANES スペクトル

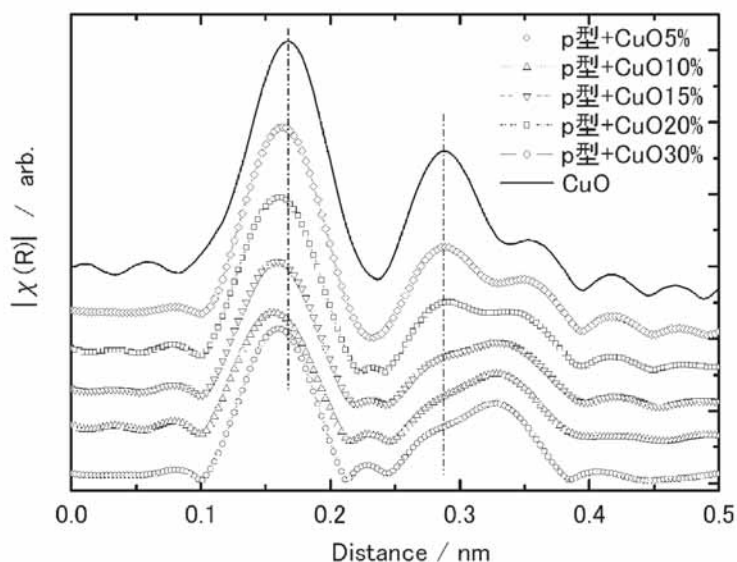


図2. χ 動径分布関数の CuO 添加量依存性

の結果を CuO の結果とともに図2に示す。第一近接原子の原子間距離は CuO 添加量依存等の有意義な変化は得られなかった。一方で、第2近接原子間距離では5%添加で約0.33nm付近に存在するピークは、CuO添加量が増えるとともに減少してCuOの第2近接原ピーク(約0.29nm)が増加する濃度依存性の動径分布パターンが明瞭に得られた。

今後の課題：

層状 Co 酸化物は、二次元的な CoO_2 層がゼーベック係数と電気伝導性を担うと考えられている。今回、Cu 原子との化学的結合が示唆される結果が得られたことから、材料設計ばかりでなく、デバイスプロセスへの酸化物材料の応用が期待される。しかしながら本来電荷注入の役割を果たすブロック層にも Cu イオンの置換効果が得られた場合、熱伝導性等への影響も懸念されることから、今後は他の熱電パラメータへの影響評価を行っていく。