

熱電変換材料 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ セラミックスにおける Ti の価数評価Evaluation of Ti Valence on Thermoelectric Material;
 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ Ceramics寺西 貴志^a, 石川裕介^a, 林 秀考^a, 岸本 昭^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^bTakashi Teranishi^a, Yusuke Ishikawa^a, Hidetaka Hayashi^a, Akira Kishimoto^a, Misaki Katayama^b,
Yasuhiro Inada^b^a岡山大学大学院自然科学研究科, ^b立命館大学生命科学部^a Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University,^b College of Life Sciences, Ritsumeikan University

種々の還元条件で作製した $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ セラミックス (LSNT) について、熱電特性評価を行った。グラファイトシートで成形体を囲み、Ar ガス中で焼成した試料において、導電率が顕著に増大した。Ti K 吸収端スペクトル測定の結果より、 Ti^{4+} の還元状態である Ti^{3+} が生成していることが確認でき、この導電率の増大は Ti^{3+} における $3d$ 軌道を介した電子伝導の寄与によるものと推察した。熱電性能を示す無次元性能指数 ZT は La および Nb を 5mol% ずつ添加した試料 5/5-LSNT において、473K という比較的低温において 0.221 を達成した。

Ceramics of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ (LSNT) were synthesized under various reducing atmospheres. Covering the specimens with graphite carbon felt under an Ar-gas flow during sintering drastically enhanced the electrical conductivity, σ . Ti K-edge absorption spectra indicated the presence of Ti^{3+} for heavily reduced specimens. The increase in conductivity was attributed to the $3d$ band of Ti^{3+} . The maximum value for the figure of merit, ZT , was obtained for strontium titanate ceramics modified with both 5 mol% La and 5 mol% Nb, namely 5/5-LSNT, exhibiting a ZT value of ~ 0.221 at 473 K.

Keywords: thermoelectric property, reduced SrTiO_3 , Ti K-XANES

背景と研究目的: 近年、酸化物材料はその元素の供給安定性・化学的安定性・コスト面でのメリットなどの観点から、既存の半導体合金系の熱電変換材料に対する代替材料として期待が高まっている。中でも、ドナー添加により n 型半導体化したチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3 , ST) は、その高い出力因子から酸化物熱電材料の代表的なベンチマークとして挙げられる。熱電変換効率は主として無次元性能指数 ZT 値 ($=S^2\sigma T/\kappa$) で与えられ、例えば A サイトに対して 10mol% La 置換した $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ は 660 K において $ZT \sim 0.16$ が達成されている [1]。また Nb などの B サイトに対するドナーも有効であることが知られており、20mol% Nb 添加した ST において 1000K で $ZT \sim 0.35$ といった値も報告されている [2]。本研究では ST に La および Nb を共添加した $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$ セラミックス (LSNT) を作製

するとともに、還元焼成条件を検討することで熱電性能のさらなる改善を図ることを目的とした。また、熱電特性における重要な性能項目である導電率は、Ti の価数状態と関連があると考えられるため、LSNT セラミックスの Ti の価数状態についても評価を行った。

実験: LSNT セラミックスは汎用の固相法により合成した。秤量した混合粉末を Ar 中 1360°C 6h 保持で仮焼し CIP 成形を行った。焼成は 1) Ar flow 中 (1L/min), 2) Ar 雰囲気 + 熱間静水圧加圧 (HIP) 処理中, 3) Ar flow (1L/min) + グラファイトカーボンフェルト (Nippon carbon) で試料を覆う、の 3 つの還元条件を検討した。焼成温度は 1550~1600°C 4h 保持とした。導電率 σ 、ゼーベック係数 S は Ar 雰囲気中で測定した。熱伝導率 κ はレーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定することで算出した。得られたパラメータより最終的に ZT を決定した。また、異なる還元焼成条件

におけるTiの価数状態を調べるため、X線吸収微細構造解析(XAFS)をK吸収端近傍で行った。XAFS測定は立命館大学SRセンターBL-3を用いて行われた。

結果および考察： Fig. 1 に各種還元条件で合成した 10mol%Laのみ添加したST (10/0-LSNT = $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$)の導電率温度依存性を示した。還元条件 1)~3)のうち、カーボンフェルトを使用した条件3)において高い導電率が得られ、室温付近で $\sigma > 10^5 \text{ S/m}$ を示した。この値は同系で過去報告されているものを上回るものであり、単体金属の導電率に肉薄するものであった。Fig. 2 に 4.965~4.983 keVにおけるTi K吸収端スペクトルを示した。また、エネルギー範囲 4.979~4.980 keVに拡大したものを同図に記載した。結果、還元条件を高めるに伴い、吸収端の低エネルギーへのシフトが確認された。この結果から、ドナー添加したSTにおいて還元度を高めることで Ti^{3+} の生成量が増大され、 Ti^{3+} における3d-t2g軌道を介した電子ホッピング伝導の寄与によって、導電率が大幅に向上したと推察した。

以降、カーボンフェルトを使用した還元焼成条件でLa, Nbの添加量の異なるLSNTセラミックスを作製し熱電特性を評価した。LSNTにおけるZT値の温度依存性をFig. 3に示す。結果、LaおよびNbを5mol%共添加した試料 $\text{La}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ (5/5-LSNT)において、473Kで最大値 $ZT \sim 0.221$ を示した。この値は酸化材料のベンチマークである10mol%La添加ST(10/0-LSNT)に対して等温比較で1.5倍程度改善したものである。

参考文献：

- [1] H. Muta, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **350**, 292-295 (2003).
- [2] S. Ohta, H. Ohta, and K. Koumoto, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **114**, 102-105 (2006).

発表論文：

- [1] T. Teranishi, Y. Ishikawa, H. Hayashi, A. Kishimoto, M. Katayama, Y. Inada, Thermoelectric Efficiency of Reduced SrTiO_3 Ceramics Modified with La and Nb, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.

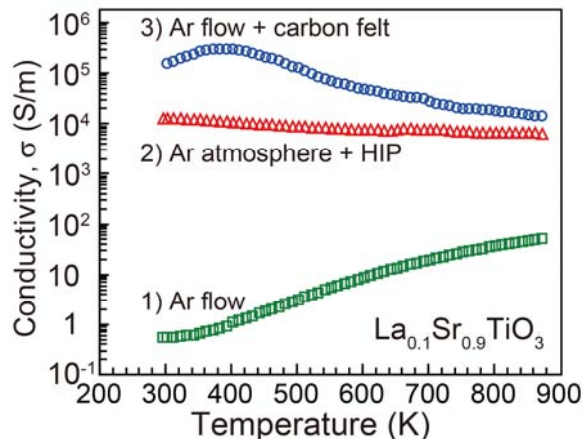


Fig.1 Temperature dependences of the conductivities, σ , for the 10 mol% La-doped ST ceramics sintered (a) under an Ar-gas flow, (b) in an Ar atmosphere with HIP treatment, and (c) under an Ar-gas flow with graphite carbon felt.

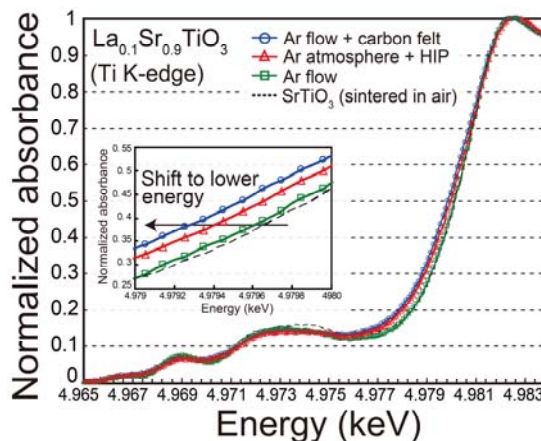


Fig.2 Ti K-edge absorption spectra of the 10/0-LSNT ceramics prepared under three different reducing conditions, and air-sintered SrTiO_3 (4.965–4.984 keV).

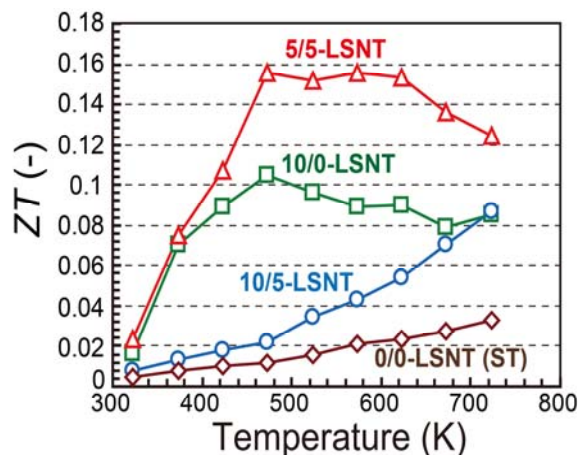


Fig.3 ZT value as a function of temperature for the LSNT ceramics.