

# Bi 層状酸化物の単結晶育成の試み

## Attempt to Grow Single Crystal of Bi Layered Oxide

新井 虹輝  
指導教員 桑折 仁

工学院大学 先進工学部 環境化学科 機能材料工学研究室

現在、世界の電力のほとんどは熱エネルギーによって作られているが、与えられた熱の7割は廃熱となり大気中に放出されている。しかし、廃熱から発電可能な熱電モジュールを用いることでエネルギー問題の改善に貢献できると考えられる。そこで発電効率の高い熱電モジュールを製作するために電気伝導率が高いイオン伝導体である Bi 層状酸化物に着目し、さらなる電気伝導率向上を期待し単結晶化を試みる。

キーワード：Bi 層状酸化物、単結晶、イオン伝導体

### 1. 緒言

世界の電力の約 90% は熱エネルギーによって作られているが、一般に変換効率は 30~40% でありエネルギーの大半は放射熱の形で環境中に失われている。この損失分のエネルギーを有効活用できる方法として熱電変換モジュールの利用があげられる。熱電変換モジュールは温度差によって電位差が発生する現象を利用したもので、廃熱などから発電を行うことができる。モジュールの構造は n 型半導体と p 型半導体を電極の基板で挟んだシンプルな構造である。そのため、小型化が可能で可動部が無いことから長寿命であるため火星探査機や車のマフラーなどに設置が可能である。

しかし課題点として発電効率が低いことがあげられる。発電効率の向上は温度差を作るため熱電材料の熱伝導率を下げたまま電気伝導率を向上することで改善が期待できる。

そのために酸素イオン伝導体に着目した。これは酸素イオンがキャリアであり、電子よりも大きい質量のキャリアが移動するためより大きな起電力が期待できる。また、イオン伝導体の材料として Bi 層状酸化物に着目した。これは絶縁部の酸化ビスマスと伝導部のペロブスカイト層が交互に積層された構造であり、長所は熱伝導率が低いため温度差を維持しやすいこと<sup>1)</sup>、高温大気中でも安定していることがあげられる。しかし電気伝導率が

低いことが課題点としてあげられる<sup>2)</sup>。この課題は単結晶を用いることで改善が期待できる。単結晶であれば粒界などによる電気抵抗を低減できるからである。よって本研究では酸素イオン伝導体である Bi 層状酸化物の単結晶化を試みる。

### 2. 実験

$\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  の予備作製を行った。7g の  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  を作製するために  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を 5.8569g,  $\text{V}_2\text{O}_5$  を 1.1431g 秤量した。これを混ぜ合わせ、白金るつぼに入れた。白金るつぼは熱をかけると変形する可能性があるため、アルミナるつぼに入れ、白金るつぼとアルミナるつぼの隙間をアルミナ粉末で埋めた。これをマッフル炉を用いて加熱し、原料を溶融した。電気炉内の構造上発生する温度差を利用して材料に温度匀配を持たせながら徐々に結晶成長させた。温度条件は 85min かけて 850°C にした後 25min かけて 900°C まで上昇させる。これを 1h 保持した。その後 50min かけて 850°C にした後、炉冷した。得られた結晶は塩酸を用いて表面を溶かしながら白金るつぼから取り出した。

得られた結晶の表面およびへき開面は光学顕微鏡で観察した。

### 3. 結果・考察

得られた結晶を図 1 に示す。光沢のある不均一

な結晶表面が確認され、多結晶であることがわかった。また縁の方に赤い酸化バナジウムと思われる部分も見受けられた。この結晶のへき開面を光学顕微鏡で観察した結果を図 2 に示す。この図から結晶方位が様々な向きであることがわかる。図 2 にへき開面の観察結果を示す。結晶内部まで全体的に黄土色になった。これは亀裂や欠損があったために内部まで塩酸が侵入して反応したと考えられる。図 3 にへき開面の高倍率写真を示す。以上より、単結晶を成長させるためには温度勾配の制御が重要であるが今回の実験ではマッフル炉を用い、簡易的に温度勾配を持たせたためにそれが不十分であったと考えられる。

### 3. 今後の展望

良質な単結晶を育成するために Gradient Freezing (GF) 法で温度勾配を制御して一方向凝固を行い単結晶の育成を図る。さらに、これまでに電気伝導率向上のために行なった元素置換の効果をより明確にするために Cr、Mo、W などを置換した試料の単結晶を育成し、熱電特性を評価する。

### 参考文献

- 1) H. Kohri et al J. ELECTRON. MATER. 45, 10, 4928 (2016).
- 2) K. R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, and H.-C. zur Loye, Chem. Mater. 8, 642 (1996).

### 謝辞

本研究は公益財団法人 精密測定技術振興財団, JSPS 科研費 JP18K04732 の助成を受けたものである。



図 1 得られた多結晶



図 2 結晶の断面



図 3 金属光沢