

## 一次元構造を有するコバルト系酸化物の高温熱特性

東北大・多元研 高橋 純一 東北大・金研 木村 禎一 東北大・金研 後藤 孝

### 1. はじめに

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  は、 $\text{CoO}_6$  八面体と  $\text{CoO}_6$  プリズムが  $c$  軸方向に面共有で交互積層した  $[\text{Co}_2\text{O}_6]_\infty$  鎖とそれらに平行な  $\text{Ca}$  原子列とで構成された擬一次元結晶構造を有する。そのため、例えば  $c$  軸方向における電気抵抗率が  $a$ - $b$  面内方向に比べて  $10^{-3}\sim 10^{-4}$  程度低いように、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の特性は極めて高い異方性を示す。我々はフラックス法により  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  単結晶を作製し、室温から約  $900^\circ\text{C}$  における出力因子 ( $S^2\rho^{-1}$ ,  $S$ :ゼーベック係数,  $\rho$ :電気抵抗率) を評価した。その結果、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  単結晶 ( $c$  軸方向) では、多結晶と比べて電気抵抗率が約一桁低く、高い出力因子値を示すことを明らかにした。

本研究では  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の高温度領域における熱伝導度、相変化・相分解挙動などの高温熱特性を調査し、熱電特性の指標である無次元性能指数  $ZT$  ( $Z$ :性能指数 ( $=S^2\rho^{-1}\kappa^{-1}$ ,  $\kappa$ :熱伝導度),  $T$ :絶対温度), および、相関係数を評価した。

### 2. 研究経過

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  多結晶焼結体試料は、あらかじめ空气中、 $950^\circ\text{C}$ , 24 h 焼成・反応したペレット状  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  多結晶体を必要量粉碎し、プラズマ放電焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 装置を用いて作製した。 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  単結晶試料は以下に示すフラックス法により作製した。モル比 20 : 3.5 : 1 に秤量した無水  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , および、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の混合粉末をアルミナルツボに入れ、空气中、室温から  $920^\circ\text{C}$  まで  $100\text{ Kh}^{-1}$  の速度で昇温し、48 h 保持した。その後、 $577^\circ\text{C}$  まで  $-100\text{ Kh}^{-1}$  の速度で降温し、電気炉の電源を切った。電気炉内で室温まで冷却後、ルツボの内容物を水洗し、結晶を取り出した。

### 3. 研究成果

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  多結晶焼結体の相対密度は 95% 程度であった。TG/DTA 測定から、約  $890^\circ\text{C}$  に重量減少を伴う不可逆な発熱ピークが認められ、試料内に若干量の  $\text{CaO}$  などが存在していることが推察された。室温における熱伝導度は約  $0.9\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $300\text{ K}$ ) であった。電気抵抗率 ( $83900\ \Omega\text{ cm}$  at  $315\text{ K}$ ) とゼーベック係数 ( $243\ \mu\text{VK}^{-1}$  at  $324\text{ K}$ ) の値から、室温における  $ZT$  値は約  $2\times 10^{-8}$  と求められた。 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  単結晶 ( $c$  軸方向) の電気抵抗率は  $2.0$  ( $300\text{ K}$ )  $\sim 0.013\ \Omega\text{ cm}$  ( $1000\text{ K}$ ), ゼーベック係数は  $165$  (at  $300\text{ K}$ )  $\sim 169\ \mu\text{VK}^{-1}$  ( $1000\text{ K}$ ), 熱伝導度は  $8$  ( $300\text{ K}$ )  $\sim 3\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $1000\text{ K}$ ) であり、 $ZT$  値は  $5.1\times 10^{-5} \sim 0.07$  と算出された。

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  多結晶焼結体熱電特性を空气中、および、 $\text{Ar}$  ガス中で繰り返し測定したところ、室温  $\sim 400^\circ\text{C}$  付近の電気抵抗率、ゼーベック係数が大きく変化し、出力因子は  $\text{Ar}$  中よりも空气中で高くなることが認められた。キャリア特性の変化については明らかではないが、粒界部分に  $\text{CaO}$  だけでなく  $\text{CoO}$  ( $\text{CoO}$  系固溶体), ないし、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  などの結晶相が存在すると思われる、雰囲気 (酸素分圧) が  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  結晶相、粒界相ともに影響を及ぼしていると考えられる。TEM などによる粒界部分の調査が必要と考えられる。

### 4. まとめ

$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  単結晶、および、多結晶焼結体の高温熱特性を調査し、室温  $\sim 1000\text{ K}$  の範囲における熱電特性を評価した。雰囲気を変えた熱電測定から、室温  $\sim 400^\circ\text{C}$  の範囲で特性が大きく変化するという特徴的な現象が見出された。相関係数については更なる調査が必要であるものの、この現象は、従来、熱電特性の低かった温度領域の性能向上に繋がるものと考えられる。

### 5. 発表 (投稿) 論文

"Influences of Bi and Cu Substitutions on the Power Factor of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ", Kouta Iwasaki, Hisanori Yamane, Junichi Takahashi, Shunichi Kubota, Takanori Nagasaki, Yuji Arita, Yoshimasa Nishi, Tsuneo Matsui and Masahiko Shimada, J. Phys. Chem. Solids., vol. 66 (2005) pp. 303-307.

# 希土類-カルシウム-ゲルマニウム-酸素 4 元系新規化合物の探索と特性評価

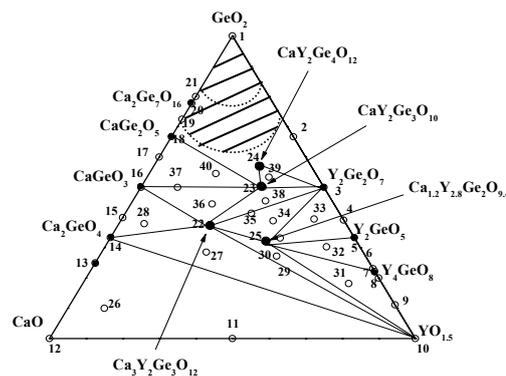
東北大・学際セ 山根久典 東北大・金研 後藤 孝, 増本 博, 木村慎一, 塗 溶

## 1. はじめに

希土類元素を含む多成分系酸化物は、蛍光発光材料や機能性光学材料になる可能性があり、新たな化合物の探索が望まれている。本研究では、Y-Ca-Ge-O系における新規化合物の探索を行った。その結果、 $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ と $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ca}_{1.2}\text{Y}_{2.8}\text{Ge}_2\text{O}_{9.4}$ 新規化合物が見出されたため、単結晶を用いてX線構造解析を行うとともに、この系で生成する結晶相の相関係を明らかにした。また、新規化合物 $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ と $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ の希土類サイトをEu、Tbで置換した化合物の合成を試み、その特性を評価した。

## 2. 研究経過

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ の粉末を出発原料として用いた。これらを様々なモル比に秤量し、瑪瑙乳鉢で湿式混合した。この混合粉末をペレット状に成形し、白金板上で電気炉を用いて空気中で加熱した。 $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ と $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ の単結晶は共にCa:Y:Ge=1:2:8 組成の出発原料を 1573K、20h加熱して得られた試料から取り出された。 $\text{Ca}_{1.2}\text{Y}_{2.8}\text{Ge}_2\text{O}_{9.4}$ の単結晶はCa:Y:Ge=6:16:11 組成の出発原料を 2073K、0.5hの条件下で焼成して得られた試料に含まれていた。これらの単結晶を用いて、単結晶X線回折法とエネルギー分散型X線分析(EDX)により、結晶の構造解析と組成分析を行った。また分光蛍光光度計を用いてYのEuおよびTb置換固溶体の励起・発光スペクトルを測定した。



# 新規熱電変換遷移金属酸化物の合成

(名古屋大、東北大金研\*) 岩崎航太、後藤孝\*、木村禎一\*

Synthesis of Thermoelectric Transition-Metal Oxide

Kouta Iwasaki, Takashi Goto\* and Teiichi Kimura\*

Department of Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering,  
Nagoya University, Nagoya 464-8603

\* Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

**Key Words:** Thermoelectric, Oxide, Single Crystal,  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ , Co-O chain,

**Abstract:** Rod-like single crystals of  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  were grown by the flux method, and the electrical conductivity ( $\sigma$ ), Seebeck coefficient ( $S$ ) and power factor ( $\sigma S^2$ ) were investigated in 300–900 K in air to explore the potential as thermoelectric materials. The electrical conductivity of the  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  single crystal showed semiconducting behavior ( $260\text{--}9600 \text{ Sm}^{-1}$  in 300–900 K). The Seebeck coefficient was positive, and decreased with increasing temperature ( $280\text{--}140 \mu\text{VK}^{-1}$  in 300–900 K). The power factor increased with increasing temperature ( $0.20 \times 10^{-4}\text{--}1.9 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  in 300–900 K), which was larger than that of other compounds in  $(A_3\text{Co}_2\text{O}_6)_m(A'_3\text{Co}_3\text{O}_9)_n$  series.

## 1. はじめに

$\text{CoO}_6$ 八面体が稜共有で配列したCo-O三角格子を有する $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ や $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ などの酸化物は高い熱電特性を示すことが知られている。これらの化合物における高い導電率とゼーベック係数の発現はCo-O三角格子に起因しており、Co-O間の結合が熱電特性に及ぼす影響に注目が集まっている。

$(A_3\text{Co}_2\text{O}_6)_m(A'_3\text{Co}_3\text{O}_9)_n$  [ $A, A': \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ]は $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 構造と $2\text{H-BaCoO}_3$ 構造とから構成されるホモログス化合物であり、 $\text{CoO}_6$ 八面体と $\text{CoO}_6$ 三角プリズムが面共有で配列したCo-O一次元鎖を有する。このシリーズにおいては、 $m/n$ 比により $\text{CoO}_6$ 八面体と $\text{CoO}_6$ 三角プリズムの配列様式やCoイオンの平均原子価を制御することが可能である。本研究では、 $(A_3\text{Co}_2\text{O}_6)_m(A'_3\text{Co}_3\text{O}_9)_n$ シリーズの一つである $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  ( $m=1, n=1$ , 空間群  $R32$  [1]) (Fig. 1)の単結晶、及び多結晶試料を合成し、その導電率( $\sigma$ )、ゼーベック係数( $S$ )、出力因子( $\sigma S^2$ )を評価した。

## 2. 実験方法

単結晶の育成はフラックス法により行った。 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{SrCl}_2$ をフラックスとして用い、これに $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{SrCO}_3$ を加え、アルミナ坩堝を反応容器とした。大気中において1243 Kで1時間加熱後、0.3 K/hの速度で1153 Kまで冷却し、単結晶を得た。多結晶試料は固相反応法により合成を行った。 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ を原料に用い、 $\text{Sr} : \text{Co} = 6 : 5$ の組成で混合した試料を、1123 Kで210時間大気中で焼成を行うことで $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ の単一相を得た。導電率の測定(直流四端子法)、及びゼーベック係数の測定は大気中300–900 Kの範囲で行った。

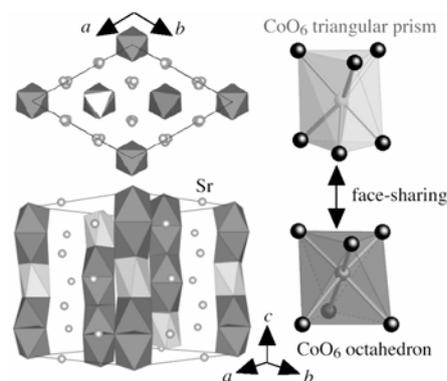


Fig. 1. Crystal structure of  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ .

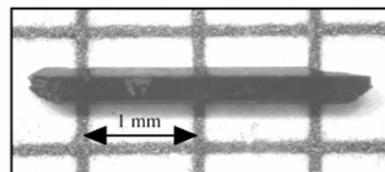


Fig. 2. Optical micrograph of  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  single crystal.

### 3. 実験方法

得られた単結晶は黒色、柱状で、最大  $3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$  程のサイズであった (Fig. 2)。この単結晶は  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  構造を有しており、また、単結晶が Co-O 鎖 ( $c$  軸) 方向に成長していることが試料の X 線回折パターンから明らかとなった。また、試料の格子定数と酸素量の関係から、試料組成は  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  と見積もられた [2]。

Fig. 3 に得られた  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  単結晶の Co-O 鎖 ( $c$  軸) 方向の導電率を示す。 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  の導電率は半導体的な挙動を示した。また、400 K 以上では  $\log \sigma$  は  $1/T$  に比例する傾向を示し、 $\log \sigma = A \cdot \exp(E_a/kT)$  ( $E_a$ : 活性化エネルギー、 $k$ : ボルツマン定数、 $A$ : 定数) の関係から求めた活性化エネルギーは  $E_a = 0.11 \text{ eV}$  であった。一方、 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  多結晶試料も半導体的な温度依存性を示したが、その値は単結晶試料と比較し一桁程度低い値であった。

$\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  単結晶のゼーベック係数は正の値であり、温度に反比例する傾向を示した (Fig. 4)。導電率とゼーベック係数の温度依存性の結果から熱活性によるキャリア濃度の増加が示唆される。 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  多結晶試料のゼーベック係数も正の値であったが、 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  単結晶と比較して特に低温域で小さな値を示した。

Fig. 5 に  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  単結晶の出力因子を示す。 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  の出力因子は温度の上昇に伴い増加し、900 K における値は  $1.9 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  であった。 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  の電気的性質においてはバンド伝導が支配的であると仮定すると、そのゼーベック係数は 900 K の測定データを用いて、 $S = (-198 \times 10^{-6}) \log \sigma + 928.5 \times 10^{-6} \text{ [VK}^{-1}\text{]}$  と表される [3]。この式から  $\sigma S^2$  の最大値を見積もると  $2.0 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  (900 K) ( $\log \sigma = 3.82$ 、 $S = 172 \times 10^{-6} \text{ VK}^{-1}$ ) となり、 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  のキャリア濃度を制御しても出力因子の増加はわずかであることが示唆された。 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  多結晶試料の出力因子も温度の上昇に伴い増加する傾向を示したが、900 K においても  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  単結晶と比較して一桁程小さい値であった。

### 4. まとめ

Co-O 一次元鎖を有する  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  はこれまでに報告されている  $(\text{A}_3\text{Co}_2\text{O}_6)_m (\text{A}'_3\text{Co}_3\text{O}_9)_n$  化合物の中で、300–900 K の温度域で最も大きな出力因子を示した。しかしながら、その出力因子は Co-O 三角格子を有する  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  と比較しまだ一桁程度小さな値であった。

### 引用文献

- [1] W. T. A. Harrison *et al*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 1953–1954.
- [2] K Iwasaki *et al*, *Mat. Res. Bull.* **41**, (2006) 732–739.
- [3] G. H. Jonker, *Philips Res. Repts.* **23** (1968) 131–138.

### 利用機器名

電界放射走査電子顕微鏡

電子線励起固体表面イメージング分析システム

フーリエ変換赤外線分光光度計

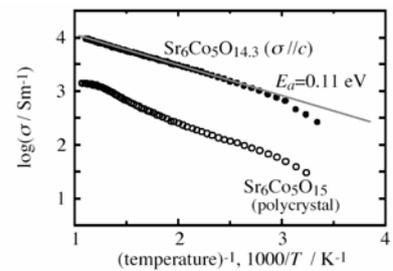


Fig. 3. Electrical conductivity for  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  single crystal along the Co-O chains ( $c$ -axis) (black circle) and polycrystalline  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  (white circle).

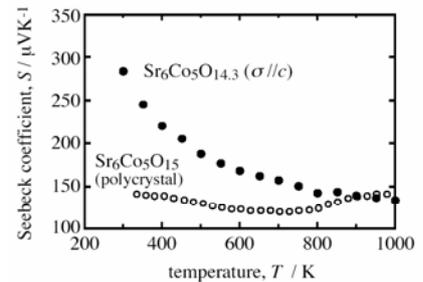


Fig. 4. Seebeck coefficient for  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  single crystal along the Co-O chains ( $c$ -axis) (black circle) and polycrystalline  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  (white circle).

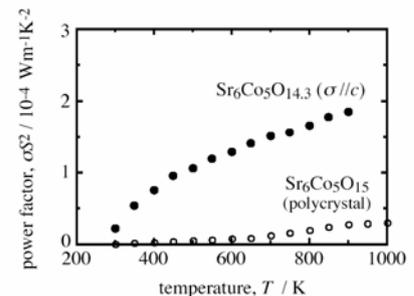


Fig. 5. Power factor for  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$  single crystal along the Co-O chains ( $c$ -axis) (black circle) and polycrystalline  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  (white circle).

●学会発表リスト

Kouta Iwasaki, Tsuyoshi Ito, Masahito Yoshino, Tsuneo Matsui, Takanori Nagasaki, Yuji Arita (Nagoya U)  
“Power Factor of Sr doped  $\text{LaCoO}_3$ ”  
2005 MRS Fall Meeting, December 1, 2005, Boston, USA

Tamotsu Murase, Kouta Iwasaki, Tsuneo Matsui, Takanori Nagasaki and Yuji Arita (Nagoya U.)  
“Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient of Sr-Co-O Single Crystal”  
International Symposium on EcoTopia Science 2005, ISET 2005, August 8, 2005, Nagoya, Japan

村瀬有、岩崎航太、松井恒雄、長崎正雅、有田裕二（名古屋大）  
「Sr-Ba-Co-O 系単結晶の育成と出力因子」  
日本セラミックス協会 2006 年年会（東京大学）、2006.3.14

岩崎航太、松井恒雄、長崎正雅、有田裕二（名古屋大）  
「(La,Sr)CoO<sub>3</sub>の合成と出力因子」  
日本セラミックス協会第 18 回秋期シンポジウム（大阪）、2005. 9. 27

岩崎航太、村瀬有、松井恒雄、長崎正雅、有田裕二（名古屋大）  
「Co-O 一次元鎖を有する Sr-Co-O 系単結晶の育成と出力因子」  
第 2 回日本熱電学会学術講演会（神奈川）、2005. 8. 22