

## 複合結晶 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_{2+\delta}$ の合成とその構造解析

Composition and structural analysis of compound crystal  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_{2+\delta}$

横浜国大工 ○難波 匡玄, 中津川 博

Yokohama National University M. Namba, H. Nakatsugawa

[naka@ynu.ac.jp](mailto:naka@ynu.ac.jp)

はじめに：熱電材料として注目されている  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の結晶構造は、電気伝導を担う  $\text{CoO}_2$  層とそれに挟まれた  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層によって、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_{2+\delta}$  ( $\text{Ca}_{2p}\text{Co}_{1+p}\text{O}_{2+3p+\delta}$ ) と表される事が知られている。本研究では、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_{2+\delta}$  ( $\text{Ca}_{2p}\text{Co}_{1+p}\text{O}_{2+3p+\delta}$ ) の  $p$  の値が仕込みで 0.60 となる複合結晶を合成し、その化学分析をする事で Misfit 構造を示す正確な  $p$  と  $\delta$  の値を求め、構造解析を行い、最大エントロピー法(MEM)を用いて $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_p\text{CoO}_{2+\delta}$  の電荷分布を求めた。

**実験**： $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の原料粉末を用いて、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.60}\text{CoO}_{2+\delta}$  の試料を合成した。原料粉末は秤量及び湿式混合後、空气中で  $900^\circ\text{C}$  24 時間仮焼し、ペレット状にプレスした後、 $920^\circ\text{C}$  24 時間焼結させた。試料は ICP 分析及びヨウ素滴定を行った後、 $\text{CuK}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折測定をし、SQUID を用いて磁化率を測定した。

**結果**：ICP 分析及びヨウ素滴定の結果、合成試料は $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.614}\text{CoO}_{1.96}$  と表される事がわかった。そこで、室温における粉末 X 線回折データに対し、空間群  $\text{C2/m}(\text{No.12})$  に従い、 $p = b_1/b_2 \doteq 0.61905$  の組成のモデルをユニットセルの形で構築し、Rietvelt 解析を行ったところ、格子定数は  $a=4.8544(3)\text{\AA}$ 、 $b_1=2.8171(0)\text{\AA}$ 、 $b_2=4.5507(0)\text{\AA}$ 、 $c=10.8294(0)\text{\AA}$ 、 $\beta=98.148(2)^\circ$  の単斜晶と確認できた。この結果から MEM を用い $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.614}\text{CoO}_{1.96}$  の電荷分布を求めたところ、Fig 1 に示す電荷分布を描く事ができた。詳細は講演で述べる。

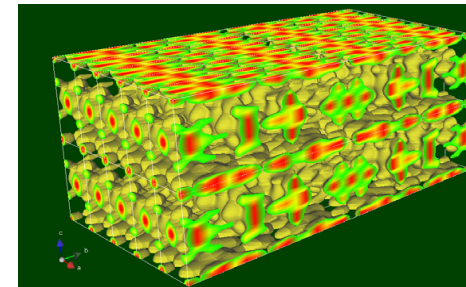


Fig1.  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.614}\text{CoO}_{1.96}$  の電荷分布