

$\gamma = 2.5$
 $x = 0.75$ 以上で γ ？
 $N = 1.5 \times 2 + 1.5 \times 1.7$?
 (1.7)

Na_xCoO₂ の結晶構造と熱電特性

The crystal structure and the thermoelectric properties of Na_xCoO₂

○ 久保山孝雄, 長澤兼作, 竹尾隆史, 中津川博

横浜国立大学工学部, 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

$250 \overline{) 389} \begin{matrix} 1556 \\ 250 \\ \hline 1390 \\ 1250 \\ \hline 1400 \end{matrix}$
 $210 \overline{) 344} \begin{matrix} 16 \\ 216 \\ \hline 1340 \\ 1260 \\ \hline 800 \end{matrix}$

Abstract
 There appears a growing interest to a hunt for new thermoelectric (TE) materials, reflecting urgent needs for a new energy-conversion system in harmony with environments. The materials we studied are Na_xCoO₂ (x=0.75,0.77,0.79,0.81,0.83). And we studied Na effects on the crystal structure, measured and analyzed the resistivity of Na_xCoO₂. The method used for analyzing the crystal structure was a Rietvelt analysis program RIETAN-2000 and the maximum entropy method (MEM) based on the result of X-ray diffraction.

緒言

優れた熱電特性を示す Na_xCoO₂ は、今まで広く研究されてきた。本研究では試料の作製方法に着目し、Na 蒸発を防ぐために Rapid Heat-up 法を用いて試料を作製した。その後、結晶構造解析・抵抗測定(4端子法)を行った。本研究では、結晶構造・物性の組成依存性について明らかにしていく。

800℃に暖めておいた炉に試料を入れ、仮焼を 880℃で 12 時間行った。仮焼後の試料を粉碎し、再び同様の仮焼を行った。仮焼後の試料を粉碎し、試料粉末を金型に入れ、4MPa でプレスしペレット状に成形した。その後、予め 800℃に暖めておいた炉に試料を入れ、920℃で 12 時間焼結を行った。その後、X 線回折測定・リートベルト解析・MEM による電荷密度解析・抵抗測定(4端子法)を行った。

実験方法

本実験においては試料として Na_xCoO₂(x=0.75,0.77,0.79,0.81,0.83) を用いた。試料は Rapid Heat-up 法を用いた固相反応法により作製した。原料は Na₂CO₃(和光純薬工業株式会社), Co₃O₄(レアメタリック株式会社)を用いた。まず、原料粉末を化学量論比により秤量し、湿式混合した。その後、予め

結果および考察

リートベルト解析の結果より、格子定数 a, c とともに x=0.75~0.79 において x の増加に伴って減少し、x=0.79~0.83 においては x の増加に伴って増加した。このことは、x=0.79 を境に何らかの構造的変化が起きていることを示

$19 \overline{) 329} \begin{matrix} 17 \\ 170 \\ \hline 1590 \\ 1580 \end{matrix}$

$$\begin{aligned}
 S &= \left(2.5(1-z) + 1.5z \right) \times (1-x) \\
 &= \left(2.5 - 1z \right) (1-x) \\
 &= 2.5 - 0.5x + z - zx \\
 &= \frac{1}{2}(1-x) + z(1-x) \\
 z(1-x) &= S - \frac{1}{2}(1-x)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 z &= \frac{S}{1-x} - \frac{1}{2} \\
 \frac{0.389}{0.25} - 0.5 &= 1.056 \\
 \frac{0.344}{0.24} - 0.5 &= 1.14 \\
 \frac{0.329}{0.17} - 0.5 &= 1.40
 \end{aligned}$$

x	S	z
0.75	0.389	
0.79	0.344	
0.83	0.329	

$$\frac{v_{101}}{0.25} - 0.5 = 1.056$$

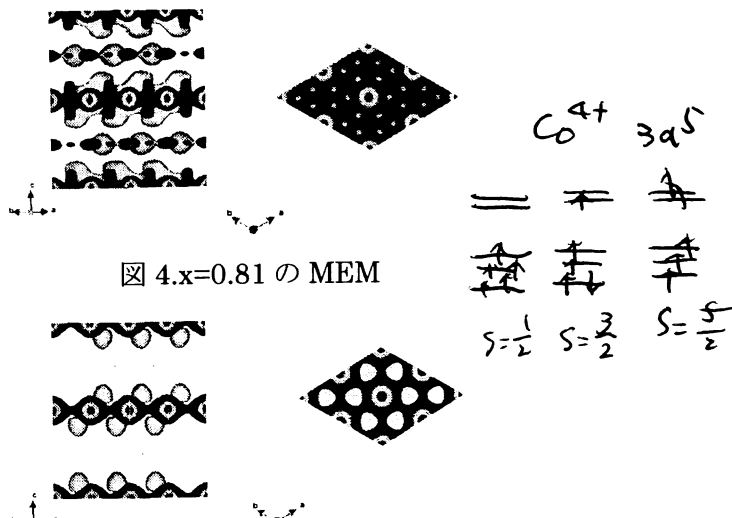
0.389
4
1.556

$$[0.5(1-z) + 1.5z] \times (1-x)$$

$$(1-x)(0.5+z) = a$$

$$z = \frac{a}{1-x} - 0.5$$

唆している。また、MEM による電荷密度解析の結果より、 $x=0.75 \sim 0.79$ において x の増加に伴い Co-O 結合が強くなっていることがわかった。抵抗率測定の結果より、 $x=0.83$ は他のものに比べてやや抵抗率の値が大きくなった。これは、不純物による影響が考えられる。また、 $x=0.79, 0.81, 0.83$ においては約 290K 付近で抵抗率の特異な挙動が見られた。また、抵抗率が高い試料ほど、その特異な挙動は低温側へ移動した。



	x=0.75	x=0.77	x=0.79	x=0.81	x=0.83
a (Å)	2.844	2.839	2.837	2.838	2.867
c (Å)	10.96	10.95	10.92	10.95	11.06
S	1.224	1.222	1.226	1.206	1.119

表 1. リートベルト解析結果

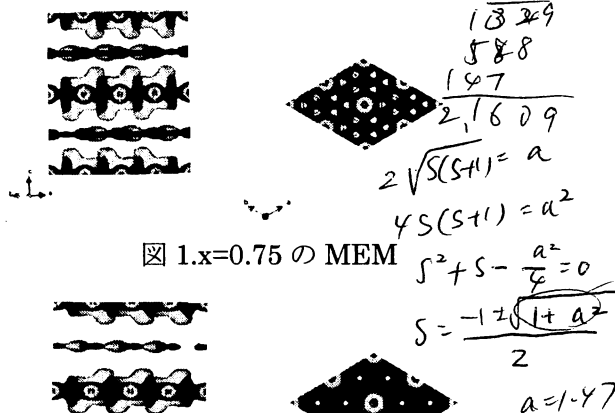


図 1. $x=0.75$ の MEM

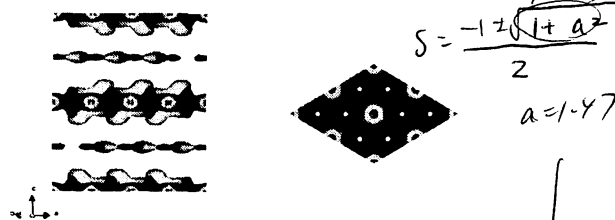


図 2. $x=0.77$ の MEM

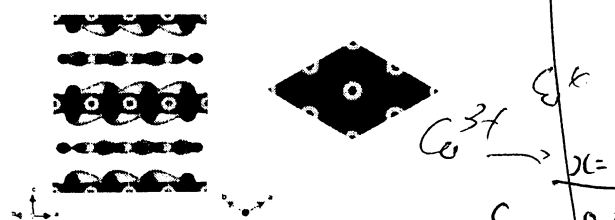


図 3. $x=0.79$ の MEM

結言

リートベルト解析、MEM による電荷密度解析、抵抗率測定から総合的に判断して $x=0.79$ 付近を境に定性的かつ定量的に傾向に変化が見られることが分かった。これらの結果が実用的な熱電変換材料という観点から考えて、どのような意味を持つのか、また抵抗率における特異な挙動が何に起因するのか研究していく予定である。

参考文献

1) T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda, K. Isawa, M. Karppinen, and H. Yamauchi, *Appl. Phys. Lett.* 79, 1480 (2001)

謝辞

機器分析センターにおいて抵抗率測定を行った。この場を借りて感謝します。

	$x=0.75$	$x=0.79$	$x=0.83$
C	0.271	0.232	0.219
μ_{2+}	1.47 μ_B	1.36 μ_B	1.32 μ_B
S	0.389	0.344	0.329
Co	3.25	3.21	3.17
Co ⁴⁺ 1-x	0.25	0.21	0.17
Co ³⁺ x	0.75	0.79	0.83

$1-z$ z
 $S = \frac{1}{2}$ or $S = \frac{3}{2}$
 $S = 0 \rightarrow Co^{3+}x$

