

### P1-31 Pb 添加された $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の結晶構造と熱電特性

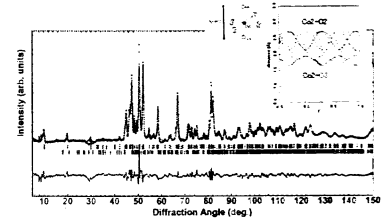
横国大工、中津川博、鄭鉉默、金洛熙、五味奈津子

#### Crystal structure and thermoelectric properties in Pb doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Yokoham National University, H. Nakatsugawa, H. M. Jeong, R. H. Kim, N. Gomi

$p$  型熱電変換材料として期待されている

$[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ) は、 $\text{CdI}_2$  型  $[\text{CoO}_2]$  伝導層と岩塩型  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$  絶縁層からなり、両者は  $b$  軸方向に異なる周期を持つ複合結晶である。そのため、両層には大きな変調構造が観測される。これは、良い熱電材料の条件である大きなゼーベック係数、小さな抵抗率、小さな熱伝導率の要因である。しかしながら、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  が実用化されるには熱電特性の更なる向上が必要である。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に Bi イオンを部分置換することで、熱電特性が向上することという報告もあるが、本研究では、多結晶試料  $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x < 0.03$ ) を合成しその熱電特性を研究した。更に、変調構造を考慮した結晶構造解析、Hall 測定、磁化率測定を行った。試料は、原料粉末  $\text{CaCO}_3$  (99.9%)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (99.9%)、 $\text{PbO}$  (99.9%) を化学量論比で秤量し、一般的な固相反応法を用いて単相多結晶試料を合成した。焼成条件は、酸素雰囲気中  $920^\circ\text{C}$  で仮焼き、酸素雰囲気中  $920^\circ\text{C}$  で焼結、 $700^\circ\text{C}$  でアニール後急冷である。室温における X 線回折測定及び中性子回折測定により、超空間群  $C2/m(1p0)s0$  を用いて、PREMOS91 による結晶構造解析を行った(図)。また、PRJMS を用いて原子間距離計算を行い、MODPLT で変調構造の変調波を作図した(図)。全試料について、80 K~380 K における抵抗率、熱起電力、Hall 測定、2 K~350 K における磁化率測定を行い、出力因子と性能指数の向上について考察した。講演では結晶構造と磁性および熱電特性の相関について発表する予定である。



### P1-32 放射光高エネルギー X 線および中性子線を用いた重水素化ならびに軽水素化ポリオキシメチレンの全回転回折図形の測定と結晶構造解析

豊田工大<sup>A</sup>、名大院工<sup>B</sup>、東工大理工<sup>C</sup>、原研機構量子ビーム<sup>D</sup>、茨城大工<sup>E</sup>、田代孝二、塙坂 真<sup>A</sup>、二宗 隆、北野利明<sup>B</sup>、尾関智二<sup>C</sup>、大原高志、栗原和男、黒木良太、玉田太郎、藤原 悟<sup>D</sup>、田中伊知朗、新村信雄<sup>E</sup>

#### Crystal Structure Analysis of Hydrogenous and Deuterated Polyoxymethylene Samples Using 2D Diffraction

Patterns Taken with Synchrotron High-energy X-ray and Neutron Beams  
Toyota Technological Institute<sup>A</sup>, Nagoya U.<sup>B</sup>, Tokyo Technological Institute<sup>C</sup>, JAEA<sup>D</sup>, Ibaraki U.<sup>E</sup>, K. Tashiro, M. Hanesaka<sup>A</sup>, T. Nishu, T. Kitano<sup>B</sup>, T. Ozeki<sup>C</sup>, T. Ohhara, K. Kurihara, R. Kuroki, T. Tamada, S. Fujiwara<sup>D</sup>, I. Tanaka, N. Niimura<sup>E</sup>

$\gamma$  線固相重合によって得られた重水素化及び軽水素化ポリオキシメチレン  $[\text{POM}, -(\text{CD}_2\text{O})_n-, -(\text{CH}_2\text{O})_n-]$  試料を用い、高エネルギー X 線および中性子線を用いた 2 次元全回転回折図形の測定に世界で初めて成功した。そして結晶構造解析、特に水素原子の位置抽出を目的とした精密解析を行った。(1) 放射光源からの高エネルギー短波長 X 線を利用した繊維図形測定ならびに構造解析実験は SPring-8 の BL04B2 で行った。波長は  $0.3282 \text{ \AA}$  である。従来の  $\text{Cu-K}\alpha$  線 (0-8 層線、30 個の反射) や  $\text{Mo-K}\alpha$  線 (0-15 層線、70 反射) と異なり、赤道線から 33 層線まで 180 個の反射を確保できた。精密解析の結果、現時点で R 因子 9.8% の構造が得られた。(2) 重水素化および軽水素化ポリオキシメチレンの中性子回折図形測定および構造解析重水素化物は重水素化トリオキサン単結晶への  $\gamma$  線照射によって得た。軽水素化試料はテトラオキサン単結晶からのものである。日本原子力研究開発機構の中性子イメージングプレートシステム BIX-3 を用い、2 次元全回転写真を撮影した。(1) で求めた炭素及び酸素原子位置座標を用いて構造解析を進めたところ、水素原子位置の決定を行うことが出来た。現在、その精密化を行っているところである。本研究は文部科学省社会連携研究推進事業 (2005-2009) の支援により実施した。

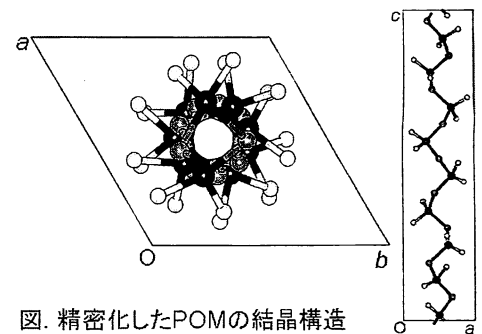


図. 精密化した POM の結晶構造