

# イオン交換法により合成された $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ の熱電特性

(Thermoelectric properties of  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  synthesized by the ion exchange method)

○隈部 正智, 小泉 洋平, 中津川 博  
 横浜国立大学大学院 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

## Abstract

$\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  oxides have been synthesized by the low-temperature ion exchange of layered  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  oxides. The method used for analyzing the crystal structure was a Rietveld analysis program RIETAN-2000 based on the result of X-ray diffraction. The X-ray powder patterns for  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  were indexed in the hexagonal system as for precursor  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ . A sample of  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  shows metallic electric resistivity. Furthermore, the spin interaction between  $\text{Co}^{4+}$  ions in  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  is larger than that in  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ .

## 緒言

重原子からなる  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{PdTe}$  等は、熱電変換材料として実用化されているが、その低い耐熱性のため高温で使用することができず、それゆえ、酸化物システムが有望な熱電材料として期待されている。特に、層状コバルト酸化物  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  等は高効率熱電変換物質として知られている。 $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  もまた高効率熱電変換物質として知られているが、Naの制御が困難で作製段階でのNa原子の蒸発、また、経時劣化を伴うなど実用化に際して材料として不安定である。そこで今回、経時劣化の防止、そして構造的安定を求めて我々はイオン交換法<sup>1), 2)</sup>により  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  の Na を Sr で置換して合成された  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  を作製した。本研究では、その結晶構造・物性について  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  との比較より解明することを目的としている。

## 実験方法

原料粉末  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  を用いて仮焼を  $880^\circ\text{C}$ 、12 時間行った。仮焼後の試料を粉碎、湿式混合後金型に入れ 6MPa でプレスした。その後焼結を  $920^\circ\text{C}$ 、12 時間行い、 $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  を作製した。作製した  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  と  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  とを湿式混合し、酸素雰囲気中で焼結<sup>2)</sup> $310^\circ\text{C}$ 、48 時間行った。焼結後純水を用いてろ過を行い、硝酸塩を除去した。その後乾燥し、試料粉末を金型に入れ 6MPa でプレスしペレット状に成形した。成形した試料を酸素雰囲気中で  $400^\circ\text{C}$ 、24 時間焼結を行った。作製した試料  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  を用いて、粉末 X 線回折測定、リートベルト解析、抵抗測定、熱起電力測定、磁気測定、そして最大エントロピ

一法(MEM)を用いて電荷密度解析を行った。

## 結果および考察

イオン交換法より作製した試料  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  も  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  と同様に六方晶で空間群:  $P6_3/mmc$  を取り<sup>1)</sup>、リートベルト解析の結果から得られた結晶構造パラメーターは表 1 に纏めた。 $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  と  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  の結晶構造は図1に示す。ここで、 $\text{Na}^+$  は  $\text{Na}1:2b(0,0,1/4)$  と  $\text{Na}2:2d(2/3,1/3,1/4)$  サイトを占有し、 $\text{Sr}^{2+}$  は主に  $\text{Sr}2:2d(2/3,1/3,1/4)$  サイトを占有する。

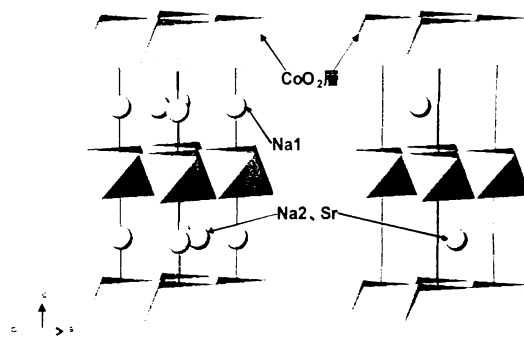


図1.  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ (左)と  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ (右)の結晶構造

表1.  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$ と  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$ の結晶構造パラメーター

	$\gamma$ - $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$	$\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$
a (Å)	2.8327	2.8210
c (Å)	10.910	10.529
$R_{wp}$ (%)	18.93	28.93
S 値	1.17	2.10

MEM によって得られた  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  と  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  の電荷密度分布の結果を図2, 3に示す。電荷密度分布の結果より  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  中の Na 層では、Na1 サイトの方への電荷分布の広がりが確認される。一方、 $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  中の Sr 層では、Sr1 サイトの方への電荷分布の広がりはほとんど見られない。これより  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  の方がより  $\text{Co}^{4+}$ - $\text{Co}^{4+}$ 間のスピン相互作用を弱める可能性が考えられる。このことは磁気測定の結果からも示唆される。

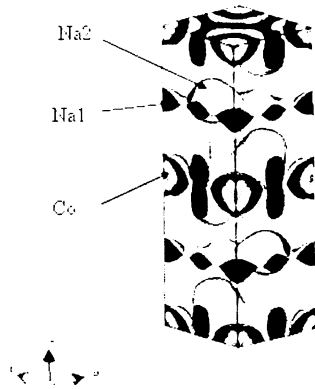


図2.  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  の電荷密度分布

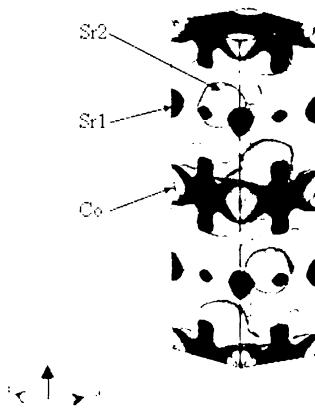


図3.  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  の電荷密度分布

図4, 5に示す通り、 $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  と  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  の試料を 2K から 40K まで外部磁場 1000e で磁気測定を行った。特に、 $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  では ZFC と FC とで挙動の違いが  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  より顕著に表れた。 $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  ではそれぞれ Na1 サイトに 0.23、Na2 サイトに 0.47 占有しているため、 $\text{Co}^{4+}$ - $\text{Co}^{4+}$ 間のスピン相互作用を弱めるよう作用するが、 $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  では Sr1 サイトに 0.02、Sr2 サイトに 0.33 占有しているため、 $\text{Co}^{4+}$ - $\text{Co}^{4+}$ 間のスピン相互作用が増加するよう作用し、低温でフェリ磁性転移すると考えられる。

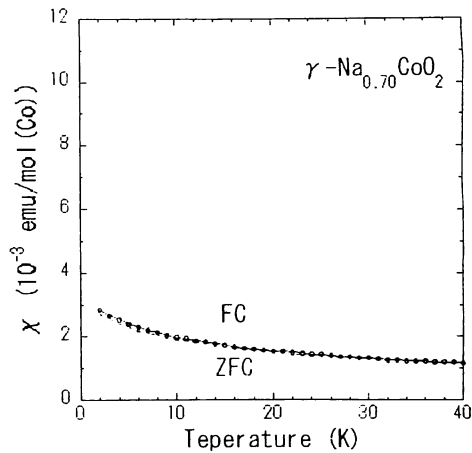


図4.  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  の磁化率の温度依存性 ( $H=1000\text{e}$ )

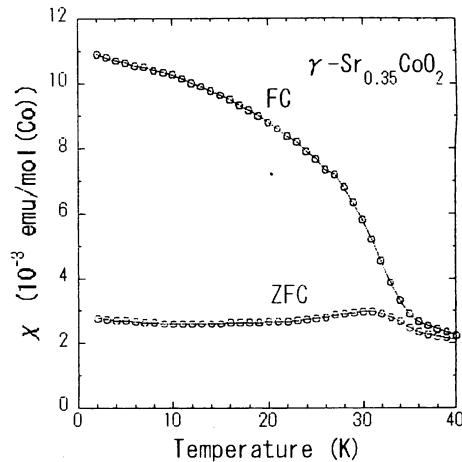


図5.  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  の磁化率の温度依存性 ( $H=1000\text{e}$ )

## 結言

イオン交換法より作製した  $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  は結晶構造は変わらず、また  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  に比べて格子定数  $a$  はわずかに減少、 $c$  は増加を示した。これは、Sr 量が Na 量より少なくなるのと、Sr1 サイトに 0.02、Sr2 サイトに 0.33 占有しているため、 $\text{Co}^{4+}$ - $\text{Co}^{4+}$ 間のスピン相互作用が増加するよう作用し低温でフェリ磁性転移するため、 $c$  軸方向に膨張したものと考えられる。また、 $\gamma$ - $\text{Sr}_{0.35}\text{CoO}_2$  は、 $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  と同等の抵抗率、熱起電力を有し、 $\gamma$ - $\text{Na}_{0.70}\text{CoO}_2$  と同様、有力な熱電変換材料の候補の一つであることが期待される。

講演では詳細報告に加えて、抵抗率及び熱起電力の結果を併せて報告し、熱電変換材料の可能性を具体的に報告する予定である。

## 参考文献

- 1) B. L. Cushing *et al.*, *J. Solid State Chem.* **141** (1998) pp.385-391.
- 2) R. Ishikawa *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** (2002) pp.337-3390.