

24aPS-41 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、 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 Seebeck 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 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($0 < x < 0.03$) 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。原料粉末 CaCO_3 (99.9%)、 Co_3O_4 (99.9%)、 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 で仮焼き、酸素雰囲気中 920 で焼結、700 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。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。全試料について、80 K ~ 380 K における抵抗率(Fig.1)、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(Fig.2)と性能指数の向上について考察した。

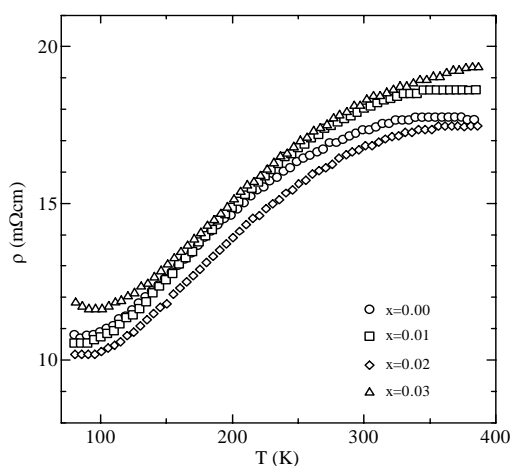


Fig.1 抵抗率の温度依存性

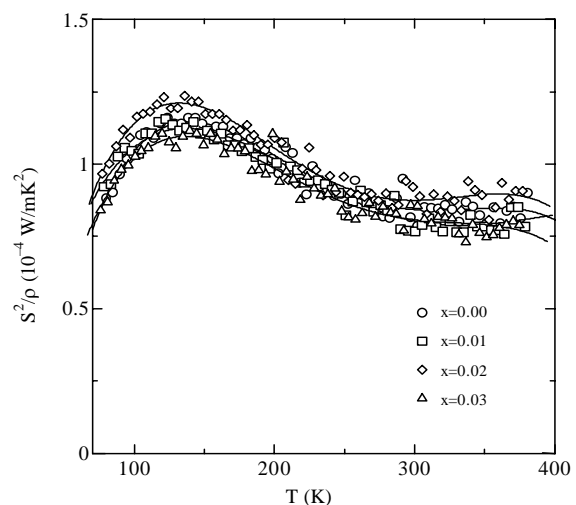


Fig.2 出力因子の温度依存性