

25p-G-4 組織制御された $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の高温熱電特性

The high temperature thermoelectric properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ textured ceramics

CREST JST¹, 東北大院工² 東北大金研³ ○黄 向陽¹, 宮崎 讓^{1,2}, 湯蓋 邦夫^{1,3}, 梶谷 剛^{1,2}

CREST JST¹, Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.², IMR, Tohoku Univ.³ X. Y. Huang¹, Y. Miyazaki^{1,2}, K. Yubuta^{1,3} and T. Kajitani^{1,2}
xyhuang@crystal.apph.tohoku.ac.jp

INTRODUCTION $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ compound exhibits strong anisotropy in its TE properties because of the layered crystal structure. In this paper, we report the preparation procedure and thermoelectric properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ textured ceramics with the single crystals of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ being the starting materials.

EXPERIMENTAL AND RESULTS Using CaCl_2 and CaCO_3 composite flux, large and high-quality single crystals of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ were grown from Co_3O_4 and CaCO_3 mixed powders. Typical size of the single crystals is about $5 \times 5 \times 0.06 \text{ mm}^3$. Obtained single crystals were carefully placed into graphite die layer by layer and consolidated by the spark plasma sintering technique, i.e. SPS, at 973K for 3h. Grain alignment was checked by the XRD and also was confirmed by the SEM observations on the fractured surface (Fig.1). Electrical conductivity at 1000K is about 250 Scm^{-1} , which is twice as high as that of the powder sample sintered by SPS. Electrical conductivity of the textured ceramics depends on both the degree of the orientation and the sintering time. Present result indicates that SPS procedure is an effective way to enhance the ZT value for textured oxide thermoelectric semiconductors.

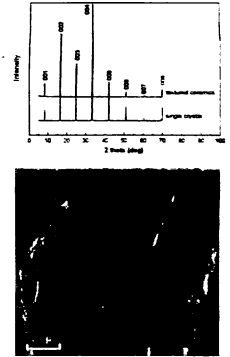


Fig.1 XRD pattern and SEM image of the textured ceramics

14:06

25p-G-5 A_xCoO_2 の熱電特性 II

Thermoelectric properties of A_xCoO_2 II

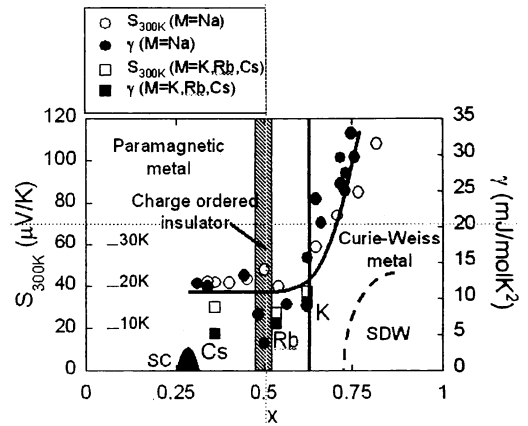
東大低温センター¹, 科技団 ERATO² ○藤井 武則¹, 朝光 敦^{1,2}

Cryogenic Center University of Tokyo¹, ERATO JST² ○Takenori Fujii¹, Atsushi Asamitsu^{1,2}

e-mail: fujii@crc.u-tokyo.ac.jp

近年、 Na_xCoO_2 の A サイトを様々なアルカリ金属・アルカリ土類金属で置換した試料の熱電特性が報告されている。我々は、 $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ の単結晶をつくり、 $\text{A}=\text{Na}$ の物性と比較してきた。

図に、 Na_xCoO_2 の x を様々なに変化させた試料の室温での熱起電力 $S_{300\text{K}}$ を、電子比熱係数 γ と共に示す。 x の量を減らすと $S_{300\text{K}}$ 、 γ は減少し、 $x=0.6$ 以下では一定の値となる。また、磁化率においても、 $x=0.6$ 以上で Curie-Weiss 的な振る舞いを示し、それ以下では、Pauli 常磁性的な振る舞いを示す。このことより、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ における大きな熱起電力は強い電子相関によるものだと考えられる。一方、EDX による組成分析では $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ の x はそれぞれ、0.6, 0.55, 0.35 となり、 Na と同様に $S_{300\text{K}}$ 、 γ をプロットすると、図のように $\text{A}=\text{Na}$ のものと重なり、電子相関はアルカリ金属の種類によらないと考えられる。このことより、もし、 $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ において、 $x > 0.6$ の試料ができれば、抵抗率、熱起電力はそのまま熱伝導度を下げられると考えられ、熱電特性の向上につながると思われる。



25p-G-6 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($\text{A}=\text{Pb}, \text{Sr}$) の熱電特性

Thermoelectric properties in $[(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($\text{A}=\text{Pb}, \text{Sr}$)

横浜国大 ○中津川博, 五味奈津子

Yokohama National Univ. ○Hiroshi Nakatsugawa, Natsuko Gomi

E-mail: naka@ynu.ac.jp

はじめに：高い熱電特性を示す $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ は、伝導層 CoO_2 層間に b 軸方向に異なる周期を持つ絶縁層 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 層が挿入されたミスフィット構造の層状複合結晶である。 CdI_2 型の伝導層は $C2/m$ の対称性を有し岩塩型の絶縁層は $C2/m$ の対称性であるので、両層中のイオン配置は変調構造に従う。今回、我々は $[(\text{Ca}_{1-x}\text{A}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($\text{A}=\text{Pb}, \text{Sr}$) を作製し、その結晶構造を解析、熱電特性を測定した。

実験と結果：原料粉末 CaCO_3 (99.9%)、 Co_3O_4 (99.9%)、 PbO (99.9%) より、一般的な固相反応法を用いて、単相の多結晶試料を作製した。焼成条件は、空气中 920°C で焼成を繰返し、酸素雰囲気中 700°C でアニール後クエンチすることによって目的試料を得た。作製した全ての試料について、室温での粉末 X 線回折測定をすることにより相の同定を行った。また、全ての試料について、 400K 以下で熱電特性と磁化率の測定を行った。右図は、 $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($0.03 \leq x \leq 0.06$) と $[(\text{Ca}_{0.94}\text{Pb}_{0.03}\text{Sr}_{0.03})_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の熱電特性である。室温において、 $[(\text{Ca}_{0.97}\text{Pb}_{0.03})_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の出力因子は $6.8 \times 10^{-4} \text{ mW/cmK}^2$ であり、 $[(\text{Ca}_{0.94}\text{Pb}_{0.03}\text{Sr}_{0.03})_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ の出力因子は $7.7 \times 10^{-4} \text{ mW/cmK}^2$ であった。講演では、 Co 形式価数と結晶構造解析も報告する予定である。

