

30p-L-11

Bi系 Co,Rh 酸化物の熱電特性

Thermoelectric properties of Bi-based cobalt rhodium oxide

松下電器産業(株) 先端技術研究所 岡田悟志, 酒井章裕, 菅野勉, 四橋聡史, 足立秀明
Advanced Technology Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
Satoshi Okada, Akihiro Sakai, Tsutomu Kanno, Satoshi Yotsushashi, Hideaki Adachi
okada.st@jp.panasonic.com

熱電変換材料としてコバルト酸化物が注目を集め精力的な研究が行われている。熱電変換材料としてよく知られる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ と同じ結晶構造で、 CoO_2 層を RhO_2 に置き換えた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Rh}_2\text{O}_y$ について以前に報告した [1]。この物質は CoO_2 層の場合と同じく高い熱電性能をもつことがわかり、 RhO_2 層も CoO_2 層と同じく高い熱電性能を引き出す機能を持っていると考えられる。今回我々は、Co と Rh が共存した $(\text{Co,Rh})\text{O}_2$ 層を持つ $\text{Bi}_{1.7}\text{Ba}_2(\text{Co,Rh})_2\text{O}_y$ の合成に成功したのでその熱電特性について報告する。

$\text{Bi}_{1.7}\text{Ba}_2(\text{Co,Rh})_2\text{O}_y$ の多結晶焼結体について、定常法による熱起電力測定、4 端子法による電気抵抗率測定をおこなった。

熱起電力は他の Bi 系酸化物熱電物質とよく似た温度依存性を示すが、電気抵抗率は Bi-Ba-Co-O[2]、Bi-Ba-Rh-O[1] の場合は金属的な挙動を示すのに、本物質では半導体的な挙動を示す。室温付近ではそれぞれ $100\mu\text{V/K}$ 、 $62\text{m}\Omega\text{cm}$ である。

[1] S. Okada and I. Terasaki: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) 1834.

[2] M. Hervieu *et al.*: Phys. Rev. B 67 (2003) 045112.

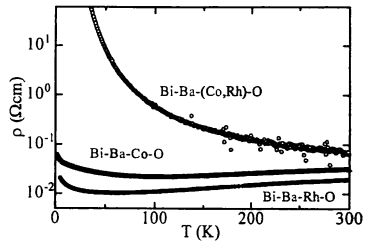


図 1: Resistivity of Bi-Ba-(Co,Rh)-O

30p-L-12 Pb 添加した $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の熱電特性

Thermoelectric properties of Pb doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

横浜大工 〇鄭 鉉默, 五味 奈津子, 金 洛熙, 中津川 博
Yokohama National Univ. 〇Hyeonmook Jeong, Natsuko Gomi, Rakhee Kim, Hiroshi Nakatsugawa
E-mail: naka@ynu.ac.jp

はじめに: p 型熱電変換材料として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 層間に異なる *b* 軸の周期を持つ絶縁層 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ 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。今回、我々は Ca^{2+} ($r=1.12\text{Å}$) とイオン半径が近く、同じイオン価数を持つ Pb^{2+} ($r=1.29\text{Å}$) を用いて $[(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.05$) の多結晶試料を作製し、その抵抗率 (ρ)、ゼーベック係数 (*S*)、磁化率 (χ)、Hall 係数 (R_H) を測定して熱電特性を評価した。

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酸素雰囲気中 24 時間、 920°C で焼結した後、酸素雰囲気中 700°C でアニーリング後、クエンチすることによって目的試料を得た。キャリア濃度は $6.85 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ($x=0.00$) から $3.00 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ($x=0.05$) まで下がったが、移動度が $0.21\text{cm}^2/\text{Vs}$ ($x=0.00$) から $0.55\text{cm}^2/\text{Vs}$ ($x=0.05$) まで相対的に大きく上がったため、図 1 で示すように抵抗率が、室温で *x* 増加に伴い、 $48\text{m}\Omega\text{cm}$ ($x=0.00$) から $26\text{m}\Omega\text{cm}$ ($x=0.05$) まで減少した結果を得られた。Seebeck 係数は $121.7\mu\text{V/K}$ ($x=0.00$) から $125.0\mu\text{V/K}$ ($x=0.05$) まで変化した。従って、出力因子は $2.96 \times 10^{-5}\text{W/mK}^2$ ($x=0.00$) から $5.99 \times 10^{-5}\text{W/mK}^2$ ($x=0.05$) まで向上した結果を得られた。講演では、構造解析と磁化率測定の結果も合わせて報告する予定である。

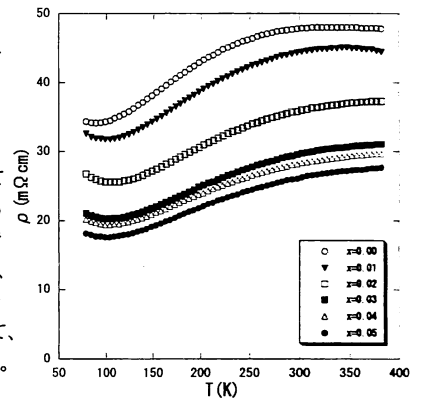


図1. $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CoO}_3$ の抵抗率の温度依存性

30p-L-13 $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ の高温熱電特性

The high temperature thermoelectric properties of $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$

CREST JST¹、東北大院工² 東北大金研³ 〇黄 向陽¹、宮崎 譲^{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 The thermoelectric properties of $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ depend not only on the spin states of cobalt ions but also on the Na contents. In this paper, we report the high temperature thermoelectric properties of $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ prepared by two different procedures.

EXPERIMENTAL AND RESULTS $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ was synthesized by solid state reaction from NaOH and Co_3O_4 (sample NOH) or Na_2CO_3 and Co_3O_4 (sample NCO), according to the nominal composition of $\text{Na}_{0.83}\text{CoO}_2$. Synthesis temperatures were 823K for sample NOH and 1123K for sample NCO. Obtained polycrystalline powders were consolidated by the Spark Plasma Sintering process (SPS). In the case of sample NOH, intermediate phase $\alpha'\text{-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ was first synthesized and then transformed into $\gamma\text{-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$, TG/DTA measurement has shown that the phase transition take place at about 873K without significant weight loss. Fig. 1 shows the comparison of high temperature electrical conductivity and Seebeck coefficient between these two samples. The magnitude of both conductivity and Seebeck coefficient of sample NOH are much higher than that of sample NCO, this is due to relatively high Na content in the former. The results suggest that the preparation of precursor $\alpha'\text{-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ is an effective way to prepared Na-rich sample.

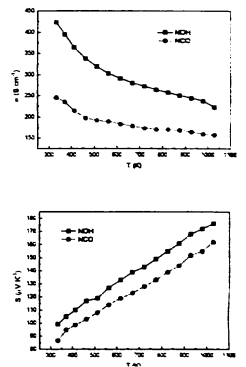


Fig. 1