17p-PA4-11

多元素同時置換が層状コバルト酸化物の熱電特性に及ぼす影響

Effects of co-substitution on the thermoelectric properties of Co349 layered cobaltite

豊橋技術科学大学　○野島 崇矢，中村 雄一，井上 光輝

Toyohashi Univ.　°Shuya Nojima, Yuichi Nakamura, Mitsuteru Inoue

E-mail: nakamura@ee.tut.ac.jp

緒言

エネルギーの有効利用のため，スケール効果がなく熱から電気への直接変換が可能である熱電発電が効果的である．中高温域で高い熱電特性を有する酸化物熱電材料である $Co_3Co_4O_9$（Co349）は単結晶では性能指数 $ZT \approx 1$ を有するが，多結晶バルクでは性能指数 ZT が 1/3 程度に低下するため，更なる特性向上が求められる．Co349 においても種々の元素置換により特性向上が試みられており，キャリア濃度や移動度の変化が熱電特性に影響を与えていることが報告されているが[1,2]，本研究では Co349 の Ca サイトに価数の異なる種々の希土類元素および Na を同時置換し，置換元素の種類や組み合わせが熱電特性などに及ぼす影響について検討した．

実験方法

各原料粉を Ca : RE (Dy, Lu) : Na : Co = 3.0 - x - y : x : y : 4 (x = 0, 0.1　y = 0, 0.3) の組成となるように混合・仮焼し，仮焼粉を作製した．作製した仮焼粉を成形し，850 °C，35 MPa で 10 h ホットプレスを行い，焼結体試料を作製した．仮焼粉について XRD により不純物などの評価を行い，また作製した試料について導電率とゼーベック係数を 300 - 700 °C の範囲で，またキャリア濃度および移動度を室温でそれぞれ評価した．

結果および考察

まず得られた仮焼粉を XRD 評価した結果，明確な不純物ピークは見られず，今回の組成範囲ではほぼ置換できていると考えられる．Fig. 1 に導電率およびゼーベック係数の温度依存性を示す．無置換の Co349 (Non-dope)に比べ，導電率は RE および Na を置換したすべての試料で低下した．一方，ゼーベック係数は Lu のみ x=0.1 置換した試料において 600 °C 以上で 200 μV/K を超える値が得られたが，Dy および Na を置換した試料では最大 180 μV/K 程度で顕著な変化は見られなかった．また Lu と Na の同時置換試料では無置換試料と同程度のゼーベック係数であり，Lu 単元素置換に比べ小さくなることがわかった．これより置換元素の種類および同時置換する元素の組み合わせによりゼーベック係数への影響が異なることがわかった．この原因を調べるため，キャリア濃度を評価した結果を Table. 1 に示す．今回作製した試料においては 1 価の Na だけでなく，3 価の RE 元素を置換した試料でもキャリア濃度が増加し，また Na と RE 元素を同時に置換した場合には RE 元素単体置換と同程度であった．このことから本系では，従来一般に考えられていたように，必ずしもキャリア濃度が置換元素の価数に応じて変化しないことがわかった．またキャリア濃度と熱電特性との間にも明確な相関も見られず，本材料系では置換元素による電子構造変化が熱電特性に強く影響していると考えられる．

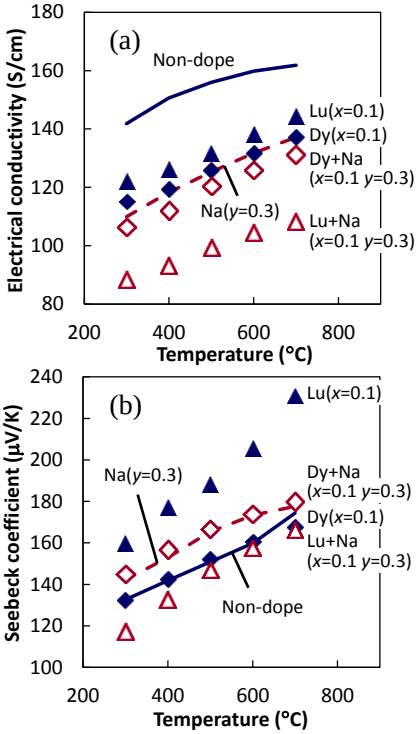


Fig. 1 (a) Electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient of the RE and Na co-substituted samples ($Ca_{3-x-y}RE_xNa_yCo_4O_{9+\delta}$).

Table. 1 The carrier concentration of the co-substituted samples at room temperature.

Substitution content	Carrier concentration [$\times 10^{20}$cm^{-3}]
Non-dope	3.14
Dy (x = 0.1)	3.92
Lu (x = 0.1)	3.77
Na (y = 0.3)	4.26
Dy+Na (x = 0.1, y = 0.3)	3.70
Lu+Na (x = 0.1, y = 0.3)	4.04

参考文献

1)　Gaojie Xu et al., Solid State Commun. 124 (2002) 73.

2)　N.V. Nong et al., J. Alloy Compd, 509 (2011) 977.

© 2014 年　応用物理学会