18a-A7-2

# $Ca_3Co_4O_9$の熱電特性に及ぼす 3d 遷移金属元素の添加効果

## Effect of doping of 3d transition metal element on thermoelectric properties of $Ca_3Co_4O_9$

山形大院理工[1]，山形大理[2]

○立入　聖悟[1]，大西 彰正[2]，佐々木　実[2]，北浦　守[2]

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.[1], Faculty of Science, Yamagata Univ.[2]

○Masanori Tachiiri[1], Akimasa Ohnishi[2], Minoru Sasaki[2], Mamoru Kitaura[2]

E-mail: maid.r.grey@gmail.com

1　背景

エネルギー資源の枯渇が問題視されている昨今、熱電変換技術に注目が集まっている。我々は最適動作温度が 700℃以上にある $Ca_3Co_4O_9$ を研究対象とした。

$Ca_3Co_4O_9$ は $CaI_2$ 型の六方晶 $CoO_2$ 層と三重岩塩構造 $Ca_2CoO_3$ 層の格子定数の異なる二層が交互に積み重なった、いわゆるミスフィット構造と呼ばれる構造をしている。この構造は、層間でフォノンが散乱することによって、小さい熱伝導率が観測さることから、熱電特性を向上させることが示唆されている[1]。しかし、熱電変換効率を表す無次元性能指数（$ZT$）は約 600℃で 0.23 程度であり、実用できる $ZT>1$ という値には届いていない。

$ZT$ は、$S^2\sigma T/\kappa$（$S$：ゼーベック係数；$\sigma$：電気伝導率；$\kappa$：熱伝導率；$T$：温度）で表されるので、$S$ と $\sigma$ が大きく $\kappa$ が小さければ $ZT$ は大きくなる。

我々は、ゼーベック係数と電気伝導率を共に大きくするための熱電材料設計思想を次のように考えた。（1）先鋭な状態密度を持つバンドを形成する、（2）フェルミエネルギーをそのバンドにピン止めさせる、というものである。そのため、母体である $Ca_3Co_4O_9$ に 3d 遷移金属元素をドープして、先鋭な状態密度を持つバンドの形成を目指した。

2　実験

$Ca_3Co_4O_9$ は $CaCO_3$ 粉末と $Co_3O_4$ 粉末を原料として合成する。両粉末を粉砕混合した後、まず 750℃で反応させた。得られた混合物に圧力を加えてペレットを作成し、1000℃、850℃という順番で焼結させた。この焼結体は、粉末 XRD 測定から $Ca_3Co_4O_9$ と同定した。

3d 遷移金属元素を添加した試料（$M_xCa_3Co_4O_9$ とする）の作製は、$x$ の値が 0.1 となるように金属元素の添加量を調節して混合した。これらの試料の室温における電気抵抗率とゼーベック係数を測定した。得られた値から、$ZT$ 値を導いた。

3　結果と考察

3d 遷移金属元素の添加によって室温における、電気抵抗率は母体に比べて低下した。一方、ゼーベック係数は電気抵抗率が低下しているにも関わらず、母体もしくはそれ以上の値を示した。熱伝導率は合成条件を統一していることから試料依存性はないものとして考えた［1］。図 1 に各試料の ZT 値を母体の値（$ZT_{host}$）で規格化した結果を示した。横軸の 1 から 5 は磁性金属元素を添加した試料であり、6 と 7 は非磁性金属元素を添加した試料である。非磁性元素では母体に比べて $ZT$ の値が約 3 倍性能が向上したと言える。しかし、各 3d 遷移金属元素について、$ZT/ZT_{host}$ が最大値を示す最適添加量はまだ明らかになっていない。

もし最適ドープ量で $ZT/ZT_{host}$ が 1 より大幅に大きくなれば、間接的ではあるが、物質設計思想（1）である先鋭な状態密度を持つバンドが形成されたと考えられる。そこで、今後、各元素について $ZT/ZT_{host}$ が最大となる最適ドープ量を決める必要がある。次に、物質設計思想（2）であるフェルミエネルギーをそのバンドにピン止めさせるため、電子濃度や正孔濃度を変化させてフェルミエネルギーの制御、ピン止めを行いたい。

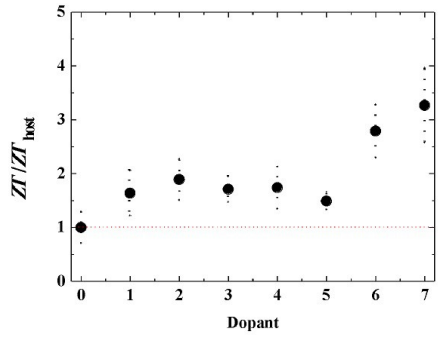



図 1:コバルト酸化物系の ZT に及ぼす添加物の効果

[1]Electronic Materials Letters, Vol. 8, No. 3 (2012), pp. 305-308



© 2014 年　応用物理学会