

LiCoO₂ への 2 価元素置換効果とその熱電特性

Thermoelectric properties of Lithium cobalt oxide substituted by divalent element

岩手大工 °水野 州, 内藤 智之, 藤代 博之

Faculty of Engineering, Iwate Univ., °Shu Mizuno, Tomoyuki Naito, Hiroyuki Fujishiro

E-mail: t2214034@iwate-u.ac.jp

【背景】 酸化物系熱電材料は従来の重金属系熱電材料と比較し、高温空气中で使用可能である利点があるが、変換効率が低いという欠点がある。だが層状コバルト酸化物 Na_xCoO_2 ($x \sim 0.5$) 単結晶は高ゼーベック係数と低電気抵抗率であり、無次元性能指数 $ZT=1.2$ (800 K 以上)を示す[1]。そこで我々は、 Na_xCoO_2 と同じ結晶構造をもつ LiCoO_2 に着目した。 LiCoO_2 は高ゼーベック係数ではあるが、高電気抵抗率で半導体的振舞いを示し、熱電性能は低い[2]。そこで本研究では LiCoO_2 の Co サイトに 2 価元素を置換することで、キャリアドーピングは熱電性能の向上を目指して実験を行った。

【実験方法】 試料は原料粉 Li_2CO_3 , Co_3O_4 , 置換元素粉末の CuO 等を化学量論比に基づき秤量し、混合後に大気中で温度 1173 K、保持時間は 12 h で仮焼きした。その後、粉碎・混合し SPS (Spark Plasma Sintering) 法でペレット(直径 10 mm, 厚さ 9 mm)を作製した。SPS 焼結条件は、真空中、焼結温度 1073-1173 K、圧力 50 MPa、保持時間 11 min であった。構造評価は粉末 X 線回折法で行った。電気抵抗率は直流四端子法、ゼーベック係数は定常熱流法によりそれぞれ測定した。

【実験結果】 図 1 に $\text{LiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。全試料で温度上昇と共に電気抵抗率が減少する半導体的振舞いを示した。 $x=0.05, 0.1$ 試料では約 600 K 以上、 $x=0.2$ 試料は全温度領域で電気抵抗率が減少した。これは、 Cu^{2+} 置換によってキャリアがドーピングされたことを意味する。図 2 にゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数は $x=0.05, 0.1$ 試料の約 600 K 以下を除き、置換量の増加と共に減少した。図 3 に出力因子($P=S^2/\rho$)の温度依存性を示す。Cu 置換による出力因子の向上は同程度の値ではあるが見られた。これは、ゼーベック係数は減少したが、高温側で電気抵抗率が減少したためである。出力因子は $x=0.05$ 試料が 1176 K で最高値 $1.2 \times 10^{-4} \text{ W/K}^2\text{m}$ の値を示した。当日は他の 2 価元素の置換試料の作製、物性評価とリートベルト法やキャリア濃度の測定から置換元素と物性の関係について報告する予定である。

【参考文献】 [1] K. Fujita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 464

[2] T.Motohashi *et al.*, PHYSICAL REVIEW B 83(2011)19 5128

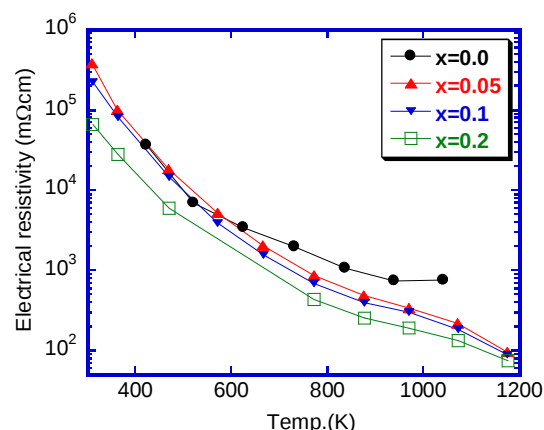


図 1. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ の電気抵抗率の温度依存性

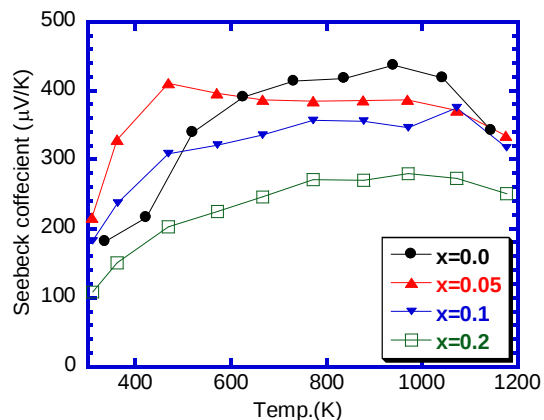


図 2. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ のゼーベック係数の温度依存性

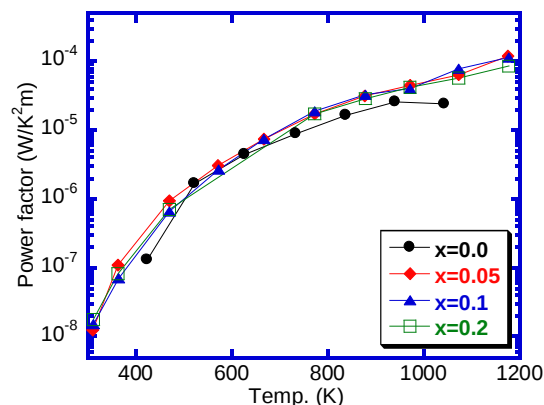


図 3. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ の出力因子の温度依存性