

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月18日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560694

研究課題名（和文） 正孔－電子共存型遷移金属複酸化物の熱電材料としての機能特性評価

研究課題名（英文） Thermoelectric properties of the hole-electron coexisting-type transition-metal multiple oxides

研究代表者

高橋 純一（TAKAHASHI JUNICHI）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：20261472

研究成果の概要（和文）：結晶学的に異なる複数の配位多面体で結晶構造が構成された遷移金属複酸化物の単結晶試料／多結晶試料を作製し、キャリア特性を評価した。ゼーベック係数と電気伝導度の温度依存性および電子状態計算から、2Hペロブスカイト型カルシウムコバルタイトとスピネル型ルテニウムコバルタイトは、複数の混合イオン状態に起因する各サイト間の電子交換反応と不均化反応による、正孔と電子の共存状態にあることが示された。

研究成果の概要（英文）：The single crystal / polycrystal sample of the transition metal oxides in which the crystal structure consisted of several crystallographically different coordination polyhedrons were produced, and the career characteristic was evaluated. Some characteristics such as the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and electronic state calculation showed that the 2H-perovskite type calcium cobaltite and spinel-type ruthenium cobaltite were in the coexistence state of the hole and electron by the electron exchange reaction and disproportionation reaction between each site resulting from two or more mixed ionic states.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：機能性セラミックス

1. 研究開始当初の背景

1997年、Terasakiらによる高効率酸化物熱電材料 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の発見（Terasaki et al., *Phys. Rev. B*, **56**, R12685-R12687, (1997)）以降、エネルギー政策との関連から特に日本国内において酸化物系熱電材料の探索的研究が活発に展開され、その後の約10年間で

$(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_x(\text{CoO}_2)$ 系、 $(\text{ZnO})_m/\text{In}_2\text{O}_3$ 系、 Bi-Sr-Co-O 系など多種の新規熱電エネルギー変換材料が見出された。酸化物熱電材料開発の背景には、従来から高性能熱電材料として知られている Bi_2Te_3 系や PbTe 系のような環境負荷元素を含まず、また、高温・大気中で安定に使用できるメリットを活かした

熱の再利用という新たな省エネルギー材料としての用途が期待されていることも要因にあった。

このように遷移金属複酸化物の利点が再認識される中、研究代表者らはシナジープロジェクト (NEDO 委嘱、1999～2003 年度) などを通じて結晶化学的・物理化学的アプローチを基盤とした新規酸化物熱電材料の探索的研究を行い、 K_2NiF_4 型二次元結晶構造を持つ $(Ce,Sr)_2(Ni,Fe)O_4$ や $(Y,Sr)_2(Ni,Co)O_4$ などの固溶体酸化物、カゴメ格子二次元構造を有する $Ag_{5-x}Pb_2O_{6-d}$ 、ホモロガス相シリーズ $(Sr_3Co_2O_6)_m(Sr_3Co_3O_9)_n$ などを見出した。特に、擬一次元結晶構造を有する $Ca_3Co_2O_6$ については単結晶の伸張軸方向の熱電特性が高性能酸化物熱電材料である $Na_xCo_2O_4$ や $(Ca_2CoO_3)_x(CoO_2)$ 系多結晶などと同様であること (Takahashi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, L331-L333, (2004))、多結晶 $Ca_3Co_2O_6$ に Bi^{3+} などをドーピングすることで特性が向上すること (Iwasaki, Yamane, Takahashi et al., *J. Phys. Chem. Solids.*, **66**, 303-307, (2005)) などの結果を得た。

この $Ca_3Co_2O_6$ に関する研究から、ドーピング元素が結晶学的に異なる 2 つの Co サイトを選択的/ランダムに占めることで熱電特性を大きく変化させること (Takahashi et al., *Phys. Status Solidi A*, **203**, 2836-2840, (2006)) や、ドーピング元素によっては温度、濃度に依存して p 型半導体(正孔が主キャリア)から n 型半導体(電子が主キャリア)に極性を変えること (Takahashi et al., *J. Electroceram.*, **17**, 95-98, (2006)) が見出された。しかしながら、これら 2 つの結果は従来の混合原子価モデルでは十分に説明することができていない。

2. 研究の目的

研究代表者は様々な文献調査や実験結果の再検討を行い、 $Ca_3Co_2O_6$ が示す複雑な熱電特性の温度依存性が正孔と電子の両キャリアを同時に取り扱う電荷不均化モデルによって説明可能であるとの知見を得た。これより、結晶学的・材料組織学的要素に特徴を持つ他の遷移金属複酸化物全般についても熱電特性とキャリアの挙動との関連を精査し、正孔と電子の共存性や電荷不均化モデルの適用可否を明らかにするとともに、熱電特性の向上を図るための諸因子を明らかにするため、結晶学的に異なる複数の配位多面体で結晶構造が構成された遷移金属複酸化物の単結晶試料/多結晶試料を作製し、キャリア特性であるゼーベック係数、電気伝導度などを測定・評価し、熱電特性を向上させるための諸因子を結晶構造・組織とキャリア輸送特性との関係から明らかにするための発展的な研究を行う。

本研究では一次元構造を有する 2H ペロブスカイト $Ca_3Co_2O_6$ 、ダブルペロブスカイト $Ln(Co,Ru)O_3$ (Ln : 希土類)、および、スピネル $Co_{3-x}Ru_xO_4$ を対象とする遷移金属複酸化物とし、ゼーベック係数と電気伝導度、および、電子状態計算から正孔と電子の両キャリアの共存性を評価することを目的とする。

3. 研究の方法

遷移金属複酸化物単結晶試料の作製は K_2CO_3 を融材としたフラックス法で行った。各成分の酸化物、炭酸塩を所定のモル比に秤量・混合し、 Al_2O_3 ルツボに入れ、空气中、所定の温度・保持時間で試料を加熱する。炉冷後、フラックスを水で溶解して除き、単結晶を取り出す。

遷移金属複酸化物多結晶試料の作成は固相反応法で行った。不活性ガスを充填した現有のグローブボックス内で原料粉末のアルカリ土類炭酸塩、および、遷移金属酸化物をメノウ乳鉢中で種々の比率で混合し、圧粉成形する。成形体をボート型のルツボに乗せた Pt 板の上に置き、空气中、所定の温度・保持時間で焼成する。

試料のゼーベック係数と電気伝導度は空气中、室温から $800^\circ C$ の範囲で測定した。

電子状態計算は DV-X α クラスタ分子軌道計算により行った。

4. 研究成果

2H ペロブスカイト型 $Ca_3Co_2O_6$ 、および、スピネル型 $Co_{3-x}Ru_xO_4$ のゼーベック係数と電気伝導度の温度依存性から、両者は、複数の混合イオン状態に起因する各サイト間の電子交換反応と不均化反応による、正孔と電子の共存状態にあることが示された。この結果は、ゼーベック係数や電気伝導度の温度依存性が単調ではない遷移金属複酸化物の輸送特性を説明する一つのモデルを提供する。また、このモデルは電氣的性質だけでなく磁氣的性質の説明にも適用可能であり、今後は適用できる物質群の拡張が望まれる。

(1) 2H ペロブスカイト $Ca_3Co_2O_6$

長さ 5mm 以上の針状 $Ca_3Co_2O_6$ 単結晶は保持温度 $930^\circ C$ 、保持時間 40h、冷却速度 $-10 \sim -100^\circ C/h$ の条件で得られた。このときの組成は、 $Ca_3Co_2O_6/K_2CO_3$ 重量比 = 1/7 に対し Co_3O_4 が約 30% 過剰になっている。保持時間が 30h 以下では長さ 1mm 程度の小型単結晶しか得られなかった。従前の結果 (保持温度 $920^\circ C$ 、保持時間 48h、冷却速度 $-100^\circ C/h$ にて最大長さ 5.5mm) と比較して育成条件の範囲をある程度広げることが可能であることがわかった。

$Ca_3Co_2O_6$ 多結晶 (見かけ密度約 95%) は空气中で予備焼成したペレット (同約

70%) をプラズマ放電焼結 (SPS) して得た。SPS 多結晶試料は粒界抵抗とランダムな結晶方位配列 (高抵抗な a - a 結晶面と低抵抗な c 軸方向の結晶粒が混在) により、単結晶 (c 軸方向) よりも約 1 桁、電気抵抗率が高い。He 雰囲気中で測定された 800 K における SPS 試料のゼーベック係数は $200 \mu\text{VK}^{-1}$ 、電気抵抗率は約 $0.24 \Omega \cdot \text{cm}$ 、出力因子は約 $1.6 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。この SPS 試料を空气中で測定したところ、特に室温から約 600 K におけるゼーベック係数、電気抵抗率がいずれも大きく減少した。 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 多結晶の電気的性質はわずかな酸素不定比量で増減する正孔-電子両キャリアの影響を大きく受ける。

(2) ダブルペロブスカイト $\text{Ln}(\text{Co,Ru})\text{O}_3$

辺長 1mm 以上の $\text{Ln}(\text{Co,Ru})\text{O}_3$ 単結晶は炭酸カリウムフラックスの常用温度範囲 (概ね $900 \sim 1000^\circ\text{C}$) では得られなかった。

$\text{Ln}(\text{Co,Ru})\text{O}_3$ 多結晶は大気中、1673 K で固相反応法により合成され、 $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ に加え、新たに $\text{Ln} = \text{Y, Sm, Eu, Gd, Ho}$ が存在することを明らかにした。電気伝導率は温度とともに上昇し、 $298 \sim 1073 \text{ K}$ の間で熱活性型の半導体的挙動を示した。1073 K における電気伝導率値は $3.6 \sim 8.2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の範囲であった。ゼーベック係数は $298 \sim 1073 \text{ K}$ の測定温度領域で正の値をとり、正孔が優勢キャリアであった。ゼーベック係数値は温度上昇とともに減少し、1073 K において $+72 \sim +79 \mu\text{VK}^{-1}$ となった。出力因子は温度とともに増加し、1073 K において $\text{Ln} = \text{Eu}$ の試料で最大値 $4.3 \times 10^{-6} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。

(3) スピネル $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$

大気中加熱による固相反応法で $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ スピネル単一相が生成する条件は、焼成温度 $900^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、Ru 量 $0.50 \leq x \leq 0.70$ の温度・組成が限られた領域であった。 $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ の電気伝導度はアレニウス型の温度依存性を示し、室温 $\sim 900^\circ\text{C}$ の温度領域で熱活性化したキャリアが支配的な半導体的電気伝導を示した。 $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ の室温 $\sim 900^\circ\text{C}$ におけるゼーベック係数は正の値をとり、ホールが主な伝導キャリアの p 型半導体であった。しかし、ゼーベック係数の温度による変化は単調ではなく、約 120°C と約 500°C に極大を持つ bimodal であった (Figure 1)。これらの複雑な変化は従来の $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{2+}\text{Ru}^{4+}]\text{O}_4$ や $(\text{Co}^{2+})[\text{Co}^{3+}\text{Ru}^{3+}]\text{O}_4$ 構造では説明できず、結晶中に 2 価 ~ 4 価の Co イオン、および、Ru イオンが正孔、および、電子として共存し、電気伝導に寄与していると考えられる。

$[\text{Co}_{24}\text{RuO}_{38}]^9$ クラスタモデルで計算された $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ の電子状態計算の結果

(Figure 2) は Ru-O 結合、Co-O 結合のいずれも共有結合性が高いことを示した。Ru および Co が供与する電子数は $1.3 \sim 1.5$ 個程度であり、結晶内において Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{4+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{4+} が共存する複雑な混合原子価状態である可能性が示唆された。ゼーベック係数の bimodal な温度依存性はこれらの混合状態に起因する各サイト間の電子交換反応と不均化反応によるといえる。

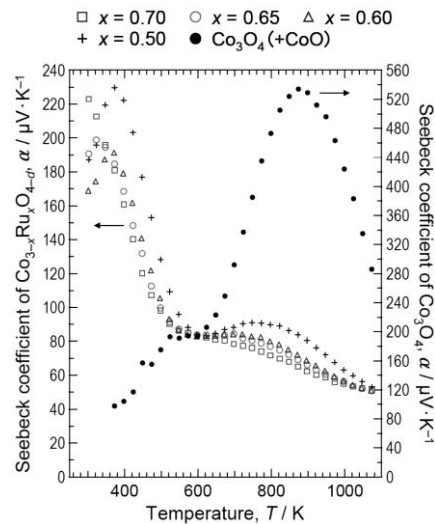


Figure 1. Temperature dependence of the Seebeck coefficient for $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$ ($x = 0.50, 0.60, 0.65, 0.70$) and Co_3O_4 - CoO mixture.

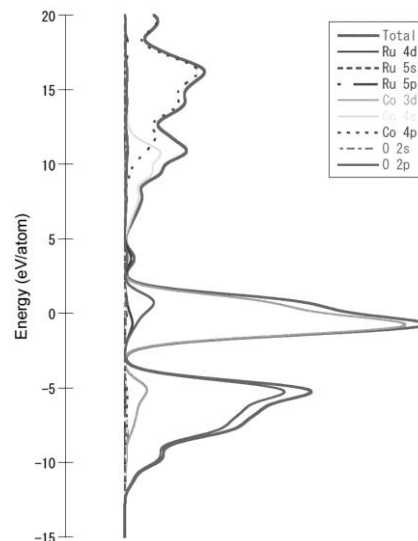


Figure 2. The total and partial density of states for the octahedral site model cluster in $\text{Co}_{3-x}\text{Ru}_x\text{O}_4$.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

1. 山田高広、荻谷英里、森戸春彦、高橋純一、山根久典、Na-Si 融液と Fe 圧粉成型体の反応による β -FeSi₂ 多結晶バルク体の低温合成、査読有り、粉体および粉末冶金, 58, 110-115 (2011).
2. 高橋純一、山根久典、スピナー電荷不均化反応によるコバルト系導電性酸化物の熱電特性制御、査読無し、Annual Report of the Murata Science Foundation, 24, 169-177 (2010).
3. Junichi Takahashi, Simulation of the estimation of the maximum inclusion size from 2-dimensional observation data on the basis of the extreme value of statistics, 査読有り, ISIJ International, 49, 1030-1035 (2009).
4. Junichi Takahashi, Takayuki Suehiro, Oxidation of Rare Earth Silicon Oxynitride J-Phases, Key Engineering Materials, 査読有り, 403, 57-59 (2009).
5. Tetsuya Kawano, Junichi Takahashi, Takeshi Okutani, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane, Synthesis, crystal structures and high-temperature thermoelectric properties of spinel-type cobalt ruthenium oxides, 査読有り, Journal of Alloys and Compounds, 468, 447-451 (2009).

[学会発表] (計5件)

1. Junichi Takahashi, Hisanori Yamane, High-temperature thermoelectric properties of Ca₃(Cu,Rh)₂O₆ single crystals with pseudo one-dimensional structure, International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2011年6月27日
2. Takahiro Yamada, Eri Kariya, Haruhiko Morito, Yuzuru Miyazaki, Junichi Takahashi, Hisanori Yamane, Preparation of β -FeSi₂ and MnSi_{1.7+ δ} Bulks from Metal Compact Bodies Using a Na-Si Melt and Their Thermoelectric Properties, 3rd International Congress on Ceramics, 日本, 大阪, 2010年11月17日
3. Junichi Takahashi, Maximum Size of the Dispersed Particles Estimated from 2-Dimensional Observation Data on the Basis of the Extreme Value of Statistics, The 2nd International Symposium on

Cutting Edge of Computer Simulation of Solidification and Casting, 日本, 北海道, 2010年2月3日

4. 高橋純一、極値統計法を用いた2次元断面粒径分布からの3次元最大粒径分布の推定、第9回東北大学多元物質科学研究所研究発表会、日本、宮城、2009年12月10日
5. Junichi Takahashi, Tetsuya Kawano, Takahiro Yamada, Takeshi Okutani, Hisanori Yamane, Synthesis, Crystal Structures and High-Temperature Thermoelectric Properties of Multicomponent Cobalt-Ruthenium Oxides, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2009 & International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia 2009, Singapore (Suntec Singapore), 2009年7月2日

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 純一 (TAKAHASHI JUNICHI)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：20261472

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

山根 久典 (YAMANE HISANORI)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：20191364