

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ~ 2009
 課題番号： 20760465
 研究課題名 (和文) コバルト-酸素 1 次元鎖をオリジンとする高性能熱電材料の創出
 研究課題名 (英文) Development of high performance thermoelectric materials having one-dimensional Co-O chains

研究代表者

岩崎 航太 (Kouta IWASAKI)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 90359753

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電材料の開発を目指した。その中で、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ が $1 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 程 (300 K) の高い出力因子 (発電時の出力に関連する物性値) を示すことを見出した。 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の結晶構造においてはコバルトと酸素が一次的に配列しており、Co-O 一次元鎖の存在が高性能熱電材料の開発において大きなポイントとなることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Thermoelectric materials, which directly convert heat into electricity, were developed. In this study, it was found that $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ showed a high power factor of about $1 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (300 K). $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ has Co-O one-dimensional chains in its crystal structure, and the Co-O chains are key unit for developing high performance thermoelectric materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：熱電、酸化物、コバルト、単結晶、結晶育成、異方性

1. 研究開始当初の背景

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電発電はエネルギーの有効利用 (未利用の廃熱エネルギーの回収)、地球温暖化防止、分散エネルギー源の開発などの点から大きな注目を集めている。熱電材料の性能は、

性能指数 (Z) を用いて表され、 $Z = \sigma S^2 \kappa^{-1}$ (σ : 電気伝導率、 S : ゼーベック係数、 κ : 熱伝導率) として定義される。また、 σS^2 は熱電発電において電氣的出力に関連する物性値であり、「出力因子」と呼ばれる。

2. 研究の目的

酸化物熱電材料に関しては、 Na_xCoO_2 における $5 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 程の非常に高い出力因子の報告以来、Co 系酸化物が非常に注目されている。 Na_xCoO_2 は構造中に CoO_6 八面体が層共有で 2 次元的に配列するユニット (三角格子) を有する化合物である。 Na_xCoO_2 における高い熱伝導率、及び高いゼーベック係数の発現は三角格子における $\text{Co}3d\text{-O}2p$ の結合に起因することから、他の Co 系酸化物においても Co-O 多面体ネットワークと熱電特性の関連は非常に興味深いと考えられる。

Co 系酸化物においては、 CoO_6 八面体と CoO_6 三角プリズムが面共有で配列した CoO_6 多面体 1 次元鎖を有する化合物群が存在する。これらの化合物は互いに類似の結晶構造を有するものの、 CoO_6 八面体と CoO_6 三角プリズムの含有比率が異なっていること、また化合物ごとに Co イオンの原子価が異なっていることなどから、構造と物性の関連を系統的に理解できると期待される。しかしながら、これまでに $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (図 1)、 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15-\delta}$ に関して単結晶を用いた物性報告 (熱電特性の報告を含む) があるのみで、擬 1 次元構造を有するその他の化合物に関する物性は明らかになっていない。

以上の背景から、本研究では擬 1 次元構造を有する $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_x$ (図 1) を対象として、単結晶の育成、及び熱電特性の評価を行った。

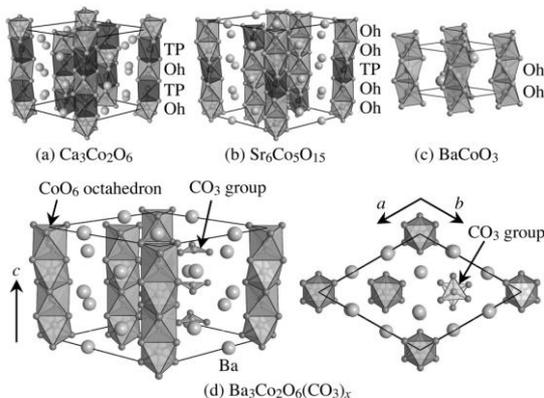


図 1. 擬 1 次元構造を有する Co 系酸化物の結晶構造。(Oh : CoO_6 八面体、TP : CoO_6 三角プリズム)

3. 研究の方法

単結晶の育成はフラックス法により行った。 K_2CO_3 と BaCl_2 の混合物をフラックスとして用い、原料には Co_3O_4 と BaCO_3 を使用した (K_2CO_3 : 12 g, BaCl_2 : 8 g, Co_3O_4 : 0.27 g, BaCO_3 : 0.73 g)。フラックスと原料をアルミナるつぼに充填し、大気中において 1273 K で 2 時間加熱後、873 K まで 4 K/h で徐冷し

た。フラックスを蒸留水で洗い流し、棒状の単結晶を得た。

4. 研究成果

フラックス法により、黒色、棒状の $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ 単結晶を得た (図 2)。XRD パターンより、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ 単結晶は c 軸方向に成長していることが示された。なお、Ba/Co 比の分析には EDS を、酸素量の分析には He 搬送融解-赤外吸収法を、 CO_3 量はヨードメトリー法による Co イオン原子価の分析値を用いて算出した。

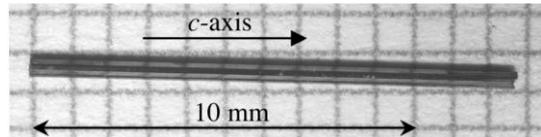


図 2. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ 単結晶の光学顕微鏡写真。

$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の c 軸方向のゼーベック係数は正の値で $100 \mu\text{V K}^{-1}$ の値を示した (図 3)。これは $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15-\delta}$ と共通する傾向である。

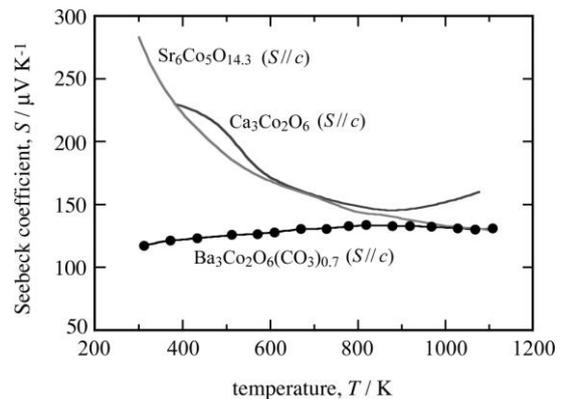


図 3. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ のゼーベック係数。

その一方で、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の c 軸方向の電気伝導率は金属的な温度依存性を示し (図 4)、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15-\delta}$ の半導体的挙動とは異なる傾向を示した。

対照的に、 ab 軸方向では $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の電気伝導率は半導体的な温度依存性を示した。この挙動は Co-O 1 次元鎖間のキャリアの移動が Ba-O の絶縁相によって阻害されることに起因すると考えられる。

$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の出力因子は 300 K において $0.9 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と酸化物としては高い値を示した (図 5)。電気伝導率の金属的な温度依存性や正の大きなゼーベック係数は Na_xCoO_2 と共通する挙動であり、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ のフェルミレベル近傍の電子構造は Co-O 1 次元鎖における $\text{Co}3d\text{-O}2p$

の結合に大きく影響を受けているものと考えられる。

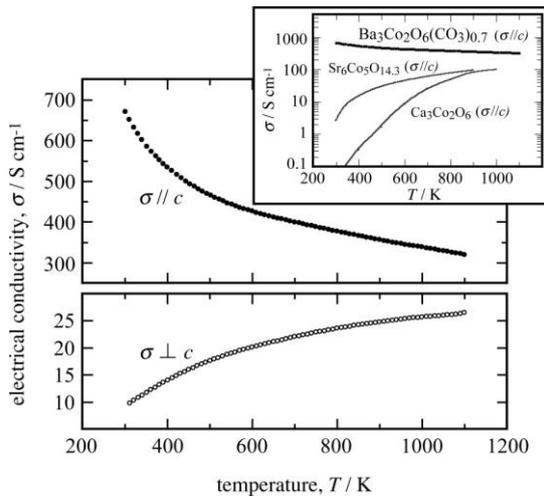


図 4. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CoO}_3)_{0.7}$ の電気伝導率.

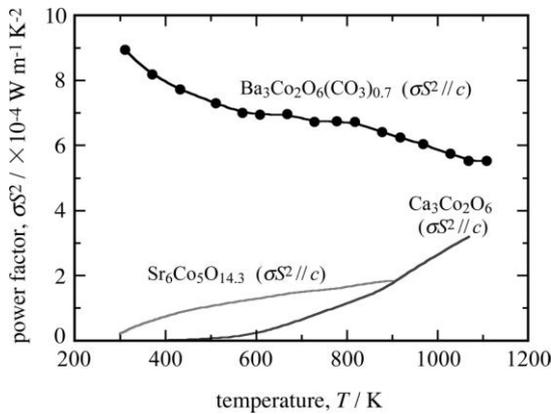


図 5. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CoO}_3)_{0.7}$ の出力因子.

$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の熱伝導率は c 軸方向で $17.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (300 K) であり、 ab 軸方向 ($1.20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) に比べ 1 桁以上高い値を示した (表 1)。この挙動から、フォノンは主に Co-O 1 次元鎖を伝導し、 Co-O 1 次元鎖間においては Ba-O 相や CO_3 基に散乱されることが明らかとなった。

$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の性能指数は c 軸方向で $5.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (300 K) であった。

表 1. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CoO}_3)_{0.7}$ の性能指数

	$\kappa / \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\sigma S^2 / \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$	Z / K^{-1}
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7} (\parallel c)$	17.7	9.0×10^{-4}	5.1×10^{-5}
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7} (\perp c)$	1.20	8.8×10^{-7}	7.3×10^{-7}
$\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta} (\perp c)$	19.0	23.8×10^{-4}	12.5×10^{-5}

本研究では、 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ だけでなく、 CoO_6 多面体一次元鎖を有する $\text{Ba}_{12}\text{Co}_{11}\text{O}_{33-\delta}$ 単

結晶を育成し、その電気的性質についても評価を行った。 $\text{Ba}_{12}\text{Co}_{11}\text{O}_{33-\delta}$ の Co-O 鎖方向の電気伝導率は 300-1100 K の温度域で半導体的な挙動を示した ($0.3\text{--}280 \text{ S cm}^{-1}$)。これは $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ の金属的な電気伝導と対照的な結果である。 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ における一次元鎖は CoO_6 八面体のみから構成されるのに対し、 $\text{Ba}_{12}\text{Co}_{11}\text{O}_{33-\delta}$ の一次元鎖は CoO_6 三角プリズムを有する。 CoO_6 三角プリズムにおける比較的長い Co-O 間距離によってキャリアの伝導経路である $\text{Co}3d\text{-O}2p$ バンドの幅が狭くなったことが半導体的挙動の一因と考えられる。同様に、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$ における半導体的挙動も、 CoO_6 三角プリズムに大きく影響を受けているものと推察される。

本研究の結果から、高い電気伝導性発現のためには CoO_6 八面体柱の存在が大きなポイントとなることが明らかとなり、この指針はさらなる高性能材料探索に繋がるものと期待される。

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 2 件)

1. Kouta Iwasaki (他 12 名)

“Thermoelectric Properties of $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ Containing One-dimensional CoO_6 Octahedral Columns”

J. Appl. Phys., 106 (2009) 034905.

(査読有)

2. Kouta Iwasaki (他 6 名)

“Crystal Structure of an Oxygen Deficient Strontium Cobaltate, $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{14.3}$ ”

J. Ceram. Soc. Jpn., 117 (2009) 89-93.

(査読有)

[学会発表] (計 9 件)

1. Daisuke Kitagawa, Kouta Iwasaki (他 4 名)

“Crystal Growth and Electrical Properties of a Ba-Co-O system compound”

R⁷ 09 Twin World Congress, September-14, 2009, Nagoya University (Japan)

2. Yoshiyuki Fujiharu, Kouta Iwasaki (他 4 名)

“Preparation and Electrical Properties of Dense $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_x$ Ceramics”

R⁷ 09 Twin World Congress, September-14, 2009, Nagoya University (Japan)

3. 岩崎航太、(他 5 名)
「ペロブスカイト型 $(La, Sr)CoO_3$ 、及び $(La, Sr)_2CoO_4$ の電気的性質」
日本セラミックス協会 2009 年年会 (東京理科大学、千葉県野田市)、2009. 3. 17
4. 柚井崇宏、岩崎航太、(他 3 名)
「層状ペロブスカイト型 $La_{2-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$ の合成と熱電特性」
第 47 回セラミックス基礎科学討論会 (大阪国際会議場、大阪)、2009. 1. 8
5. Kouta Iwasaki (他 6 名)
“Crystal Growth and Thermoelectric Property of $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_x$ ”
The IUMRS International Conference in Asia 2008 (IUMRS-ICA2008), December 11, 2008, 名古屋国際会議場、Nagoya (Japan)
6. 藤春善行、岩崎航太、(他 3 名)
「 $Ba_3Co_2O_6(CO_3)_x$ の高密度化と電気的性質」
平成 20 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (名古屋工業大学、名古屋市)、2008. 12. 6
7. 柚井崇宏、岩崎航太、(他 3 名)
「層状ペロブスカイト型 $La_{2-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$ の合成と電気的性質」
第 5 回日本熱電学会学術講演会 (早稲田大学、東京)、2008. 8. 22
8. Tsuneo Matsui, Kouta Iwasaki
“Thermoelectric Properties of Cobalt Oxides Having Pseudo-One-Dimensional Structures”
International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2008 (IUMRS-ICEM 2008), July 29, 2008, Sydney (Australia) (招待講演)
9. Kouta Iwasaki (他 6 名)

“Anisotropic Electrical and Thermal Conductivity of Barium Cobalt Oxycarbonate Containing Co-O One-Dimensional Chains”

The 2nd Anisotropic Science and Technology of Materials and Devices (ASTMD-2 2008), June 24, 2008, Gebze (Turkey) (招待講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩崎 航太 (Kouta IWASAKI)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：90359753