

# A<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (A=Li,Na,K)系の熱電変換材料に関する研究

平成 22 年度入学 藤代・内藤研究室 20210056 水野 州

## 1. Introduction

熱電変換材料は温度差から電位差(起電力)が生じるゼーベック効果を利用したエネルギー変換材料で、自動車、火力発電から生じる廃熱を回収して発電するなどの応用に使われている。熱電変換材料を研究する上で、熱電変換材料の性能を示す量として無次元性能指数  $ZT (=S^2T/\rho\kappa)$  があり、高い変換効率のためには大きいゼーベック係数  $S$ 、低い電気抵抗率  $\rho$ 、低い熱伝導率  $\kappa$ 、さらに空気中高温下で熱的、化学的安定性が求められる。 $ZT > 1$  が実用可能な材料の目安となる。従来の熱電変換材料といえば  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  などの重金属系が多くを占めるが、1997 年に高い性能を有する層状 Co 酸化物  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  が発見され、現在も Co のスピンと軌道の効果(電子相関)が深く関係している物性をもつ Co 酸化物について多く研究されている。本研究では  $\text{A}_x\text{CoO}_2$  (A=Li,Na,K)の A サイトの違いによる熱電性能を比較するため、置換量  $x$  が等しい A サイトの試料作製条件を模索し作製を試み、作製した試料の熱電性能の評価を目的とする。

## 2. Experimental

$\text{A}_x\text{CoO}_2$  は固相反応法を用いて作製した。原料粉は高純度の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  を化学量論比に基づいて秤量し、混合した。熱分析により A サイトの Li, Na, K は昇温中に蒸発することが分かったため、これを考慮して作製した。混合後は、A=Li は粉末で空気中 900 °C、12 時間仮焼きし、A=Na は 12 MPa の圧力でペレット状にし、空気中 850 °C、6 時間、A=K も同条件でペレット状にし、空気中 930 °C、6 時間の条件でそれぞれ仮焼きし前駆体を得た。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の  $0.5 \leq x < 1.0$  はさらに化学反応法を用い、以上の方法により仮焼きし得た前駆体  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  と蒸留水を混合し攪拌を 48 時間行い化学反応させ、ろ過し、ホットプレートを用いて 100 °C で蒸発させ前駆体を得た。それぞれの前駆体を再び混合し、SPS 法により真空中 900 °C で焼結した。

試料の構造評価は X 線回折(XRD)法、焼結温度の決定は熱分析(熱重量分析、示差熱分析)、物性測定は  $\rho$  は四端子法、 $S$ 、 $\kappa$  は定常熱流法によりそれぞれ測定した。

## 3. Results and discussion

得られた XRD パターンから  $\text{A}_x\text{CoO}_2$  は単斜晶の結晶構造であり、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  は文献から立方晶の結晶構造であることが分かった。更に、 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は結晶構造と同程度の格子定数をもつため、同じピーク位置であることも分かった。それぞれの組成で行った熱分析から、特定の温度で重量の減少と吸熱反応が見られたので、原料粉が反応していることが分かり、それぞれの焼結温度を決定した。

### 3.1 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ の結果

熱分析から焼結温度は 900 °C と決定した。 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の XRD の結果を Fig.1 に示す。まず固相反応法により  $x=1.0$  は単相が得られた。なお  $x=0.5, 0.9$  は焼結温度、焼結回数、保持時間、雰囲気(air、 $\text{O}_2$ 、Ar)を変えたが、 $\text{LiCoO}_2$  の生成と原料粉の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が残留してしまい、目標の組成を有する単相試料は得られなかった。次に  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を用いた化学反応法により  $x=0.5, 0.6, 0.8$  の作製を行い、XRD ピーク位置の変化から Li の脱離が確認できた。しかし使用した  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  の

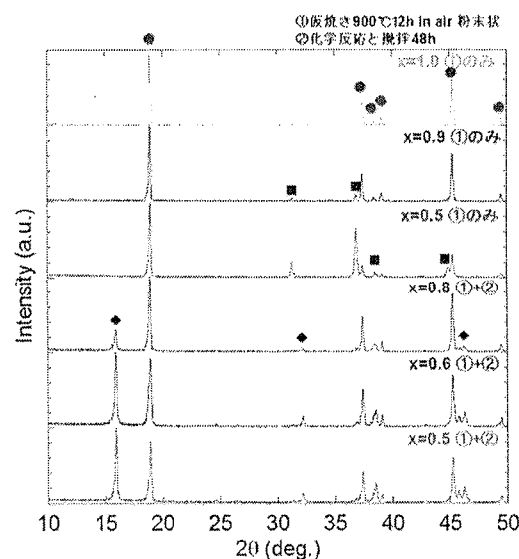


Fig.1  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  の XRD パターン

●  $\text{LiCoO}_2$ , ◆  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$   
■  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$

影響により、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 相も生成したため目標の組成の単相試料は得られなかった。

$x=1.0$ の単相試料について  $200\text{ K} < T < 1200\text{ K}$ の温度範囲で物性評価を行った。Fig. 2に  $x=1.0$ の  $\rho$ 、 $S$ 、熱電性能を示す値の一つである出力因子  $P(=S^2/\rho)$ の温度依存性を示す。 $\rho$ は温度上昇と共に減少し、半導体的振舞いを示した。 $S$ は温度上昇と共に増加し941 Kで最大値436 ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )、正の値を示したことから、正孔がキャリアとして電荷を運ぶp型熱電材料であることを示した。 $P$ は温度上昇と共に増加、941 Kで最大値  $2.57 \times 10^{-5}$  ( $\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ )を示した。

### 3.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の結果

熱分析から焼結温度は  $850\text{ }^\circ\text{C}$ と決定した。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ のXRDの結果をFig. 3に示す。目標  $x=1.0$ では仕込みを  $\text{Na}:\text{Co}=1.0 \sim 1.5:1.0$ 、目標  $x=0.5$ では仕込みを  $\text{Na}:\text{Co}=0.5 \sim 0.75:1.0$ としたが、原料粉である  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ が残留した。また文献より参考にしたピークからずれていたため、目標の組成を有する単相試料を得られなかった。 $\text{Na}$ は  $x$ の値の変化は可能だが、焼結中の  $\text{Na}$ の蒸発量の制御が容易ではないため、目標の組成を得るのは難しいことが分かった。

### 3.3 $\text{K}_x\text{CoO}_2$ の結果

熱分析から焼結温度は  $930\text{ }^\circ\text{C}$ と決定した。 $\text{K}_x\text{CoO}_2$ のXRDの結果をFig. 4に示す。目標  $x=1.0$ では仕込み  $\text{K}:\text{Co}=1.0:1.0$ 、目標  $x=0.5$ では仕込み  $\text{K}:\text{Co}=0.5 \sim 0.75:1.0$ としたが、目標の組成を有する単相試料はどちらも得られなかった。今回のAサイトの中で焼結中に最も蒸発量が多く、組成の制御は難しいことが分かった。また単相ではないが  $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ は作製できることが分かった。

## 4. Conclusion

試料作製に関して、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ は固相反応法で  $x=1.0$ が作製可能で、 $x=0.5, 0.9$ は原料粉が残留した。化学反応法による  $x=0.5, 0.6, 0.8$ の試料作製は、 $\text{Li}$ の脱離は見られたが単相の作製には至らなかった。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{K}_x\text{CoO}_2$ については、 $x=0.5, 1.0$ の作製を試みたが、どちらも焼結中のAサイトの蒸発があり仕込み量を変えたが、組成の制御が困難で単相の作製には至らなかった。

$\text{LiCoO}_2$ の物性評価に関して、941 Kで  $P$ は最大値  $2.57 \times 10^{-5}$  ( $\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ )、 $ZT(=S^2T/\rho\kappa)$ は最大値  $4.16 \times 10^{-3}$ を示した。

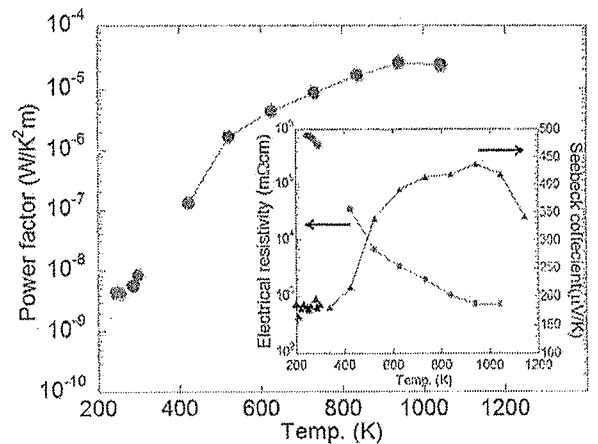


Fig. 2  $\text{LiCoO}_2$ における出力因子  $P$ の温度依存性

右下：●電気抵抗率  $\rho$ 、▲ゼーベック係数  $S$ の温度依存性

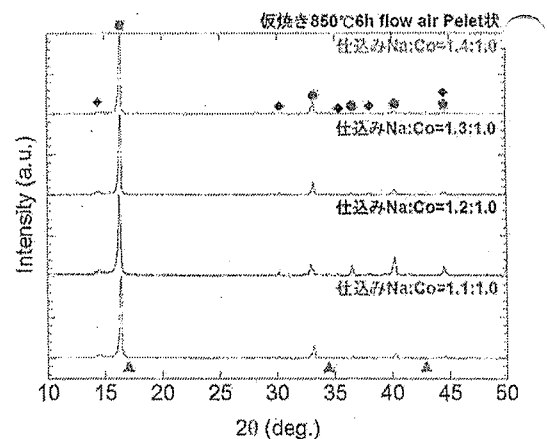


Fig. 3  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ のXRDパターン

●  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、◆  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
▲  $\text{NaCoO}_2$ の文献値ピーク

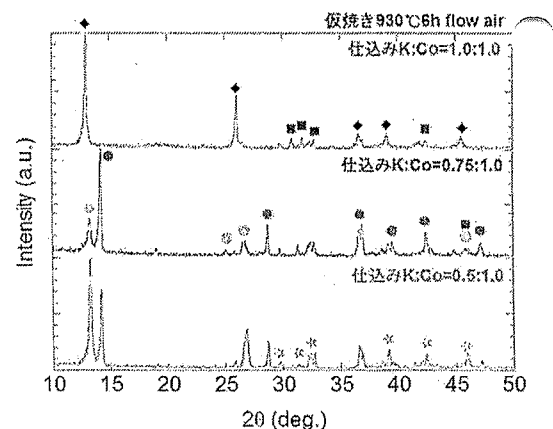


Fig. 4  $\text{K}_x\text{CoO}_2$ のXRDパターン

●  $\text{K}_{0.5}\text{CoO}_2$ 、◆  $\text{K}_{0.3}\text{CoO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.4}$   
◎ graphite, ■  $\text{K}_3\text{CoO}_2$ , ☆  $\text{K}_2\text{CO}_3$