

学位論文 博士（工学）

層状コバルト酸化物系セラミックスの微細構造制御と  
熱電特性に関する研究

2019 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

下西 里奈



# 目次

第 1 章 緒論 .....	1
1.1 熱電発電 .....	1
1.1.1 熱電発電の原理 .....	1
1.1.2 熱電変換材料の性能 .....	2
1.1.3 化合物半導体 .....	6
1.1.4 酸化物半導体 .....	8
1.1.5 層状コバルト酸化物 .....	9
1.1.6 熱電性能向上のための微細構造制御 .....	15
1.2 金属水酸化物 .....	16
1.2.1 機能性酸化物への変換 .....	16
1.2.2 複数種類の金属イオンをもつ水酸化物 .....	18
1.2.2.1 共沈法 .....	18
1.2.2.2 複数種類の金属イオンをもつ水酸化物の合成 .....	19
1.3 本研究の目的と概要 .....	21
第 1 章 参考文献 .....	24
第 1 章 図解集 .....	33
第 2 章 試薬および装置に関する情報 .....	42
2.1 試薬 .....	42
2.2 評価および作製に用いた装置 .....	43
2.2.1 X 線回折法 .....	43
2.2.2 電界放出型走査電子顕微鏡 .....	44
2.2.3 電界放射型透過電子顕微鏡 .....	44
2.2.4 蛍光 X 線分析 .....	44
2.2.5 赤外線分光分析 .....	45

2.2.6	pH メーター .....	45
2.2.7	熱重量/示差熱同時分析 .....	45
2.2.8	Hot-forging 法 .....	46
第 2 章	参考文献 .....	47
第 2 章	図解集 .....	48
第 3 章	電気伝導率およびゼーベック係数測定システムの構築 .....	50
3.1	二端子法と四端子法 .....	50
3.2	van der Pauw 法 .....	50
3.3	ゼーベック係数の測定方法 .....	51
3.4	装置系の構成 .....	52
3.4.1	電気伝導率の測定 .....	53
3.4.2	ゼーベック係数の測定 .....	54
3.5	プログラムの作成 .....	55
3.5.1	電気伝導率の測定 .....	55
3.5.2	ゼーベック係数の測定 .....	55
3.5.3	温度を変化させた電気伝導率とゼーベック係数の同時測定 .....	56
3.6	測定システムの信頼性の検証 .....	56
3.6.1	実験方法 .....	57
3.6.2	結果と考察 .....	57
3.7	小括 .....	57
第 3 章	参考文献 .....	59
第 3 章	図解集 .....	60
第 4 章	$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> の固相反応による Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> セラミックスの微細構造制御および熱電特性の評価 .....	75
4.1	研究背景と目的 .....	75

4.2	$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> ナノ粒子と CaCO <sub>3</sub> 粒子の合成 .....	76
4.2.1	実験方法 .....	76
4.2.2	結果と考察 .....	76
4.3	$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> ナノ粒子と CaCO <sub>3</sub> 粒子を分散させる水溶液の pH の選定 .....	77
4.3.1	実験方法 .....	77
4.3.2	結果と考察 .....	77
4.4	$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> ナノ粒子と CaCO <sub>3</sub> 粒子との混合条件の検討 .....	78
4.4.1	実験方法 .....	78
4.4.2	結果と考察 .....	78
4.5	アスペクト比の高い $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> 板状粒子の合成 .....	85
4.5.1	実験方法 .....	86
4.5.2	結果と考察 .....	86
4.6	$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> 懸濁液に加える CaCO <sub>3</sub> の最適な添加量の調査 .....	88
4.6.1	実験方法 .....	88
4.6.2	結果と考察 .....	88
4.7	アスペクト比の高い $\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub> 板状粒子を前駆体とした Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> セラミックスの 作製 .....	89
4.7.1	実験方法 .....	90
4.7.2	結果と考察 .....	90
4.8	Hot-forging 法による Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> 配向セラミックスの密度の制御 .....	92
4.8.1	実験方法 .....	92
4.8.2	結果と考察 .....	93
4.9	Hot-forging 法によって作製した Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub> 配向セラミックスの熱電特性 .....	96
4.9.1	実験方法 .....	96
4.9.2	結果と考察 .....	96
4.10	小括 .....	103
第4章	参考文献 .....	105

第4章 図解集 .....	109
第5章 水酸化物固溶体の熱分解による $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスの作製および熱電特性 の評価 .....	141
5.1 研究背景と目的 .....	141
5.2 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の合成に関する先行研究 .....	142
5.3 NaOH 水溶液の pH による $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の固溶濃度の制御 .....	143
5.3.1 実験方法 .....	143
5.3.2 結果と考察 .....	143
5.4 KOH 水溶液の pH による $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の固溶濃度の制御 .....	145
5.4.1 実験方法 .....	145
5.4.2 結果と考察 .....	145
5.5 反応温度が固溶濃度に及ぼす影響 .....	147
5.5.1 実験方法 .....	147
5.5.2 結果と考察 .....	147
5.6 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の熱分解挙動 .....	149
5.6.1 実験方法 .....	149
5.6.2 結果と考察 .....	149
5.7 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の熱分解挙動に及ぼす昇温速度の影響 .....	152
5.7.1 実験方法 .....	152
5.7.2 結果と考察 .....	152
5.8 前駆体粉体の仮焼条件の調査 .....	153
5.8.1 実験方法 .....	153
5.8.2 結果と考察 .....	153
5.9 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の仮焼と $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスへの変換 .....	154
5.9.1 実験方法 .....	154
5.9.2 結果と考察 .....	155

5.10	$\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスの $y$ 値および相分布の調査.....	157
5.10.1	実験方法.....	157
5.10.2	結果と考察.....	157
5.11	$\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスの熱電特性 .....	158
5.11.1	実験方法.....	158
5.11.2	結果と考察.....	158
5.12	小括 .....	159
第 5 章	参考文献 .....	161
第 5 章	図解集 .....	165
第 6 章	総括 .....	187
	謝辞 .....	189





# 第1章 緒論

2019年は、南米アマゾンの大規模な森林火災や G.E. Thunberg（スウェーデンの環境活動家）の再生可能エネルギーを用いた大西洋横断航海、ニューヨークで開催された国連気候行動サミット、日本で猛威を振るった台風 19 号など、これからの地球環境について考えさせられるニュースが多くみられた。世界各国では 2015 年に採択されたパリ協定に基づき、地球温暖化対策として温室効果ガスの削減を目指している。しかし日本では東日本大震災以降、原子力発電所の稼働停止に伴って石炭火力発電への依存性が高くなっている。2017 年度の CO<sub>2</sub> 排出量を見てみると、8 割以上が石炭火力発電によるものである[1]。このように石炭火力発電から再生可能エネルギーを使った発電への移行は、地球温暖化を止めるためにも重要な解決策である。

再生可能エネルギーを使った発電として、太陽光発電、風力発電、水力発電、地熱発電などが挙げられる。これらは発電する場所や時間に制約があり、例えば太陽光発電では夜以外の時間帯で日照時間の長い場所、風力発電では風速の高い場所などに限られる。一方、熱を電気に直接変換する熱電発電は熱があるところならどこでも電気を生み出すことができる。実際に宇宙探査機に搭載された熱電モジュールは 30 年間メンテナンスフリーで発電している。熱電変換素子の変換効率は太陽電池に劣るが、熱電発電は石炭火力発電所で電気として変換されない熱を直接電気に変換する利点をもつ。排熱箇所は他にも原子力発電所や工場、廃棄物焼却炉、自動車など場所は様々である。あらゆる場所で応用できる熱電発電の省エネルギー効果は大きいと予想されるため、回りまわって地球温暖化を止める働きをする。

本論文では、熱電発電の普及を目指すために、工場や発電所から排出される高温の熱でも化学的に安定な熱電変換材料の研究成果についてまとめる。第 4 章以降で熱電変換材料であるセラミックスの微細構造制御や熱電特性について触れるため、本章ではまず熱電発電の概要から、従来と代替の熱電変換材料、微細構造制御が及ぼす熱電特性への影響について説明する。そして微細構造を制御するために前駆体として用いた金属水酸化物の合成・変換例について詳しく見る。

## 1.1 熱電発電

### 1.1.1 熱電発電の原理

熱電発電とは熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電を指す。駆動部がなく構造が単純であることから熱電素子はメンテナンスを必要としない。熱源があるその場で発電できること、熱源の規模を問わないで対応できる特徴は他のエネルギー変換システムには見られないものである。環境面では、未利用熱源による発電は貴重な化石燃料資源の節約や、化石燃料の燃焼による CO<sub>2</sub> 発生量の削減に貢献する[2]。

熱電発電では、熱エネルギーが直接的に電子とホールの移動を引き起こし、電荷の密度勾配を作り出すことで起電力を生み出す。1821 年に J. Seebeck は、Fig. 1-1 のように 2 種類の

異なる導電体 A、B で閉回路を作り、その 2 つの接合部(L, R)に異なる温度を与えて、端子 1 と 2 の間に電圧が発生することを発見した。この現象はゼーベック効果と呼ばれる。起電力の大きさ  $V$  は物質によってのみ決まる物性値と温度差  $\Delta T$  によって決まる。

$$V = -S\Delta T \quad (1-1)$$

$S$  はゼーベック係数と呼ばれ、その単位は  $VK^{-1}$  である。ここでは  $S$  の符号をキャリアの符号と同じになるように定義した。また 1834 年に J.C. Peltier は、Fig. 1-1 の端子 1、2 から電流を流すと電流の向きに依存して 2 つの接合部(L, R)の一方が加熱、他方が冷却される現象を見出した。この現象はペルチェ効果と呼ばれる。電流  $I$  を通電したときの、単位時間当たりの吸熱・発熱量  $J$  は以下の式によって表される。

$$J = \pi I \quad (1-2)$$

$\pi$  はペルチェ係数である[3,4]。

熱電発電はゼーベック効果を応用して熱を電気エネルギーに変換させる。熱電変換素子の模式図を Fig. 1-2 に示す。 $p$  型および  $n$  型の熱電素子が熱的には並列に、電気的には直列に接続される。高温ほど高エネルギーの電子が増加するため、高温側の電子のエネルギー分布は、低温側と比べて高エネルギー側にシフトする。高エネルギーの電子ほど高速であるため、温度差が駆動力となって高温側から低温側にホールと電子が移動しやすく、正味として電流が生じる[3]。この  $p$  型および  $n$  型の半導体を熱電変換材料と呼ぶ。回路中の抵抗  $R_{Load}$  にかかる電圧  $V_{Load}$  は、開放電圧から熱電変換材料の抵抗  $R_{TE}$  によるオーム抵抗を差し引いた電位差であり、以下の式で与えられる。

$$V_{Load} = S\Delta T - IR_{TE} \quad (1-3)$$

### 1.1.2 熱電変換材料の性能

熱電変換においては電気伝導率  $\sigma$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、ゼーベック係数  $S$  の 3 つのパラメーターが熱電変換材料の性能を決定する。3 つのパラメーターの物理的な意味について模式図(Fig. 1-3)を使って説明する[4]。Fig. 1-3(a)のように、直方体の試料に電流  $I$  を印加し電圧降下  $V_{TE}$  を測定する。オームの法則より抵抗  $R$  は、

$$R = \frac{V_{TE}}{I} \quad (1-4)$$

である。電流を流した方向の垂直な断面積  $A$  と試料の長手方向の長さ  $d$  を用いて、電気抵抗率  $\rho$  および電気伝導率  $\sigma$  は、

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{A}{d} \quad (1-5)$$

と書ける。また、 $\sigma$  はキャリア濃度  $n$  を用いて以下の式で与えられる。

$$\sigma = ne\mu \quad (1-6)$$

$e$  は素電荷、 $\mu$  は移動度である。

フーリエの法則より熱抵抗  $R_T$  は、以下の式で定義される(Fig. 1-3(b))。

$$R_T = \frac{\Delta T}{J} \quad (1-7)$$

$J$  は単位時間あたりに加えた熱量つまり熱流であり、 $\Delta T$  は試料の両端での温度差を指す。熱伝導率は(1-5)式と同様に、熱流方向の垂直な断面積  $A$  と試料の長手方向の長さ  $d$  を用いて、

$$\kappa = \frac{d}{R_T A} \quad (1-8)$$

と表され、単位は  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  である。さらに熱伝導率について掘り下げると、熱を伝える媒体にはキャリアと格子振動がある。金属中では、電子が熱も同時に伝えるため、電子熱伝導率  $\kappa_{el}$  と電気伝導率は比例関係にある。この関係式は **Wiedemann-Franz 則** と呼ばれる。

$$\kappa_{el} = L\sigma T \quad (1-9)$$

$L$  はローレンツ数(=  $2.4 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ )、 $T$  は絶対温度である。これに対して格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  には、電気伝導との直接の相関はない。全熱伝導率  $\kappa$  は両者の和となる。

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (1-10)$$

Fig. 1-3(c)のゼーベック係数  $S$  は前述したように、試料の両端につけた温度差  $\Delta T$  と電圧  $V$  の比例係数である。キャリアが電子なら  $S$  は負符号、ホールなら正符号を示す。

熱電変換材料の性能は、パワーファクター  $PF$  と無次元性能指数(Dimensionless figure of merit)  $ZT$  で評価される。

$$PF = \sigma S^2 \quad (1-11)$$

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (1-12)$$

$ZT \geq 1$  が実用化の目安とされる。熱電変換材料の変換効率  $\eta$  はカルノー効率と  $ZT$  によって決定される。

$$\eta = \left( \frac{T_{hot} - T_{cold}}{T_{hot}} \right) \left[ \frac{\sqrt{1 + ZT_{av}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{av}} + (T_{cold}/T_{hot})} \right] \quad (1-13)$$

$T_{hot}$ 、 $T_{cold}$ 、 $T_{av}$  はそれぞれ高温側と低温側の温度、これらの温度の平均値である。(1-12)式より、 $ZT$  を大きくするには高い電気伝導率とゼーベック係数、そして低い熱伝導率が必要となる。

ゼーベック係数を大きくするためには、キャリアのタイプは1種類が良い。これは半導体中で電子とホールが同時に伝導する場合、両方のキャリアが冷却側に移動して熱起電力が相殺されるからである。キャリア濃度が低い絶縁体および半導体は高いゼーベック係数をもつが、(1-6)式で示すように電気伝導率は低い。つまり、電気伝導率とゼーベック係数を独立して制御することは難しい。金属および縮退半導体のゼーベック係数は、自由電子近似のもと以下の式で表される[5,6]。

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} (1 + R) \quad (1-14)$$

$$R = \left( \frac{d \ln \lambda_s}{d \ln E} \right)_{E_f}$$

式中の  $n$  はキャリア濃度、 $m^*$  はキャリアの有効質量、 $k_B$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $\lambda_s$  はキャリアの散乱長である。 $\lambda_s$  が  $n$  に依存しないと仮定するなら  $S \propto n^{-2/3}$  と書ける。つまり、 $n$  が増加すると  $S$  は減少し、(1-6)式から  $\sigma$  は増大する。また、 $\sigma$  が大きくなると Wiedemann-Franz 則によって  $\kappa_{el}$  も大きくなるため、 $\sigma$ 、 $S$ 、 $\kappa$  はキャリア濃度に対して Fig. 1-4 のような挙動を示す[5]。図中の最大値はそれぞれ  $\sigma_{\max} = 5000 \text{ S cm}^{-1}$ 、 $S_{\max} = 500 \text{ } \mu\text{V K}^{-1}$ 、 $\kappa_{\max} = 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  である。 $n$  が  $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の範囲にあるとき、 $ZT$  は最大値をとる。この範囲は高ドープの半導体に相当する。

キャリア濃度の観点から、電気伝導率とゼーベック係数の相反関係を見てきたが、キャリアの有効質量  $m^*$  から解釈できる。キャリアのエネルギーバンドがフラットつまり狭いバンドほど、フェルミ面近傍の状態密度は大きく、有効質量  $m^*$  は重くなる。したがって(1-14)式で示すようにゼーベック係数は増大する。電気伝導率に関しては自由電子理論における移動度の式を用いる[7]。

$$\mu = e\tau/m^* \quad (1-15)$$

$\tau$  は緩和時間である。つまり重いキャリアの移動度は低く、(1-6)式より電気伝導率が低下する。一般的に、電気陰性度が小さい元素からなる共有結合性の強い物質は高い移動度と低い有効質量を有する。一方、イオン結晶のような狭いバンドをもつ物質は高い有効質量と低い移動度を有する。熱電変換材料にとっての最適な有効質量は一概には決まらず、これまでに報告されている優れた熱電変換材料の有効質量および移動度は広範囲に及ぶ[5]。例えば、ポーラロンの形成によって低い移動度と高い有効質量を有する伝導体（酸化物[8]、カルコゲン化物[9]）や高い移動度と低い有効質量を有する半導体(SiGe、GaAs)が挙げられる。

電子熱伝導率についても(1-9)式で示したように、電気伝導率と比例関係にある。しかし格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  は電気伝導率と比例関係ではないため、 $\kappa_{ph}$  を低くすることが重要となる。ドルーデ理論による  $\kappa_{ph}$  は以下の式で与えられる[4]。

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C v l \quad (1-16)$$

ここで  $C$  は格子比熱、 $v$  は音速、 $l$  はフォノンの平均自由行程である。すなわち、 $\kappa_{ph}$  を小さくするには、 $C$ 、 $v$ 、 $l$  を小さくすればよい。 $C$  を小さくするには、単位胞中の原子数を多くすればよい。格子比熱  $C$  はデバイモデルによって以下の式で与えられる[10]。

$$C = \frac{dU}{dT} = 9Nk_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{e^x - 1} dx \quad (1-17)$$

$N$  は調和振動子の数、 $x = \hbar\omega/k_B T$ 、 $x_D = \hbar\omega_D/k_B T = \theta_D/T$  である。 $\theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  をデバイ温度とよぶ。デバイ温度は格子振動に許される最大の角振動数  $\omega_D$  のときの温度  $\theta_D$  である。硬くて軽い原子なら  $\theta_D$  は大きく、軟らかくて重い原子なら  $\theta_D$  は小さい。構成元素が1種類から2種類に増えると、格子定数が2倍になり、第一ブリルアンゾーンは半分に戻される。その

結果、折り返されたゾーンの端にエネルギーギャップが生じる。熱を伝搬するのは音響モードなので、ギャップより高エネルギー側の光学モードは熱伝導に寄与しない。すなわち結晶中の半分の原子の振動が熱伝導に効かなくなり、(1-17)式で示すように調和振動子の数  $N$  が減少し格子比熱  $C$  は低下する[11]。

音速  $v$  を小さくするには、連成振動の固有周波数を小さくすればよい。そのためには、原子の質量を大きくするか、ばね定数にあたる化学結合力を弱くするかである。ばね定数を小さくするにはファンデルワールス力などの分子間力で弱く結合した系か、柔らかい物質を用いればよい。ここでいう柔らかいとは、フォノンの非調和性が大きいという意味である。つまり柔らかい物質は、融点の低い有機物や蒸気圧の低い金属を含む物質である[11]。

平均自由行程  $l$  は音速  $v$  と緩和時間  $\tau$  によって以下のように表される。

$$l = v\tau \quad (1-18)$$

つまり、 $l$  を小さくすることは緩和時間を短くすることと同じである。フォノンの平均自由行程は周波数  $\omega$  に強く依存するため、広がりをもった平均自由行程をもつフォノンが熱の伝導に寄与する[12]。異なる起源の散乱がバルク中に存在する場合、散乱確率（緩和時間の逆数）は互いに独立である。Matthiessen の規則によって、緩和時間は以下の式で与えられる[11]。

$$\tau_{\text{total}}^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1} \quad (1-19)$$

$\tau_{\text{total}}^{-1}$  は全ての散乱確率、 $\tau_i^{-1}$  は種類  $i$  の散乱確率である。通常四種類の散乱を考慮する。

第一は境界散乱であり、フォノンが試料の端で散乱される[11]。

$$\tau_B^{-1} = v/L \quad (1-20)$$

$\tau_B$  は境界散乱の緩和時間、 $L$  は試料のサイズや粒径である。 $L$  が小さいほど散乱されやすくなり、 $l$  の減少に寄与する。

第二の散乱は点欠陥散乱であり、不純物散乱に対応する。緩和時間  $\tau_{PD}$  は  $\omega^{-4}$  に比例する[11]。

$$\tau_{PD}^{-1} = A\omega^4 \quad (1-21)$$

$$A = \frac{v_0}{4\pi v^3} \sum_i \left( \frac{\bar{m} - m_i}{\bar{m}} \right)^2 f_i$$

$v_0$  は原子あたりの体積、 $f_i$  は原子  $i$  の体積分率、 $m_i$  は原子  $i$  の質量、 $\bar{m}$  は平均質量である。したがって、質量差のある不純物原子を部分置換することで  $\bar{m} - m_i$  が大きくなり、 $A$  が増大する。 $A$  の増大は散乱確率を高め、 $l$  は短くなる。

第三は、フォノンとフォノンの正常散乱である。これは格子振動が理想的な調和振動からずれることで生じる[11]。

$$\tau_N^{-1} = B\omega^a T^b \quad (1-22)$$

定数  $a$ ,  $b$  は 1 程度の適当なべき乗であり、後述するウムクラップ散乱の緩和時間と似ていることから、正常散乱の緩和時間はしばしば無視される[12]。

第四は、フォノンとフォノンのウムクラップ散乱である。正常散乱では、散乱前後でフォ

ノンが同一のブリルアンゾーンに留まり、エネルギーと運動量が保存される。一方、ウムクラップ散乱では、終状態のフォノンの運動量が第一ブリルアンゾーンからはみ出す。このときエネルギー保存則が破れて、フォノンのエネルギーは熱となって散逸する。ウムクラップ散乱の緩和時間は以下の式で与えられる[11]。

$$\tau_U^{-1} = \frac{\hbar\gamma_G^2}{m^2\theta_D} \omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) \quad (1-23)$$

$$\gamma_G = \beta_V B_T T / C$$

$m$  は原子の質量、 $\gamma_G$  は格子の非調和性の指標を示すグリユナイゼン定数、 $\beta_V$  は体積膨張率、 $B_T$  は等温体積弾性率である。この過程は指数関数部分からわかるように、高温で全てのフォノンモードが熱励起している状況のとき支配的である。以上述べた 4 種類の散乱確率を上げることで、平均自由行程は短くなり、 $\kappa_{ph}$  の低下に寄与する。

### 1.1.3 化合物半導体

Fig. 1-5 に主要な熱電変換材料の  $ZT$  の温度依存性を示す[3,13]。現在までに実用化されている熱電素子のほとんどは  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  をベースとしたテルル化合物材料であり、室温付近で最も高い  $ZT$  を示す[14,15]。これは六方晶構造を有し、層が  $c$  軸方向に対して  $-\text{Te}(1)\text{-Bi-Te}(2)\text{-Te}(2)\text{-Bi-Te}(1)\text{-Bi}$  の順に積層する。また、 $\text{Bi-Te}$  の結合は共有結合とイオン結合からなるのに対し、二つの  $\text{Te}(2)$  層の間の結合はファンデルワールス結合である[11,16]。加えて、 $\text{Bi}$  と  $\text{Te}$  という重元素から構成されているため音速は低く、熱伝導率は室温で  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  程度と低い[11]。また G.A. Slack によると、多くの二元系半導体において元素の電気陰性度の差が小さいほど移動度は高い。これは系がよりイオン結合性を強めれば、光学フォノンによる散乱が増えるためである[17]。 $\text{Bi}$  と  $\text{Te}$  のポーリングの電気陰性度はそれぞれ 2.02、2.10 であるため[18]、電気陰性度の差から  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の移動度が高いことを裏付ける。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は 0.1~0.2 eV のバンドギャップをもつ間接遷移型半導体であり[11]、複雑な結晶構造に反映して特異的な電子状態をもつ。価電子帯の最大値は  $Z\text{-F}$  方向の途中にあり、伝導体の最小値は  $\Gamma\text{-Z}$  あるいは  $Z\text{-F}$  の途中にある[19]。そのためキャリアドーピングによって、複数のフェルミポケットが生じる多谷構造をもち、多谷の縮退度  $N_v$  は 6 と大きい。多谷による効果は電気伝導率を  $N_v$  倍にする一方、ゼーベック係数に変化はもたらさないため、無次元性能指数が  $N_v$  倍となる[4,11]。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の熱伝導率を下げる試みとして、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と  $\text{Cs}$  が  $c$  軸方向に積層した  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$  が合成されている。層に平行な方向の熱伝導率は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  よりも低いいため、225 K で  $ZT = 0.8$  を示す[20]。

$\text{PbTe}$  は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  よりも融点が高く、400~700 K の中高温領域での熱電性能が高い。僻地や宇宙船での電力源、ペースメーカーのバッテリーとして広く使用されている[21,22]。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と同じく重い元素で構成され、結晶構造は比較的単純な  $\text{NaCl}$  型構造である。しかし、バンド構造は複雑であり、多谷の縮退度  $N_v$  は 4 と比較的大きく、価電子帯の状態密度が急峻に変化する特徴をもつ[23]。フェルミ準位がこの急峻な状態密度に位置するようにキャリアを

ドーピングすれば、状態密度の非対称性によって大きなゼーベック係数が得られる[11]。この現象はゼーベック係数をバンド構造の観点から表した以下の式で説明される[24]。

$$S(T) = \frac{1}{eT} \frac{I^1}{I^0} \quad (1-24)$$

$$F(T) = \int dE \tau(E, T) N(E) v^2(E) (E - E_F)^x \left[ -\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right]$$

$N(E)$ はエネルギー $E$ の状態数、 $f(E)$ はフェルミ分布関数、 $v(E)$ はフェルミ速度である。ゼーベック係数には $(E - E_F)$ の項が分子にのみ存在する。ゆえに、フェルミエネルギーに対して対称的な状態密度のとき、この項は打ち消されてゼーベック係数が減少する。一方、非対称的な状態密度の場合、この項は大きくなりゼーベック係数が増大する。Seを固溶させた $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ については、 $x$ によって価電子帯の形状を変化させることができる。 $x=0.15$ のとき、L点の価電子帯が強い温度変化を示し、温度の上昇とともに低エネルギー側へシフトする。Σ点の価電子帯と縮退することでトータルの $N_v$ は16となり、850 Kで $ZT=1.8$ を示す[25]。PbTeと同じ結晶構造をもつ物質として $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$  (LAST)がある。組成の不均一性によって数ナノメートルサイズの不純物相が析出するため、熱伝導率が低減し、 $m=18$ で $ZT=2.1$  (800 K)を示す[26]。

PbTe系よりも更に高い温度で動作する熱電材料として、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ が挙げられる。高温での化学的安定性から、メンテナンスフリーの深宇宙探査機の熱電変換材料として用いられている[22]。Siは格子熱伝導率が $1.5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [27]と高いため、Geを添加することで不純物散乱を促し、低い熱伝導率を達成している[28]。Pをドーピングした $n$ 型の $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ セラミックスおよびBをドーピングした $p$ 型の $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ セラミックスの $ZT$ は、1200 Kで1.0を超える[29]。

このように半導体をベースにする限り、電子系の物性はキャリア濃度を最適にすると自動的に決まる。G.A. Slackは新しい熱電変換材料の指針として、電子にとって結晶、格子振動(フォノン)にとってガラスのように見える物質(PGEC: phonon-glass-electron-crystal)が高い $ZT$ を与えると理論的に提言した[17]。また、結晶とゆるく結合した原子が結晶の中でランダムに振動すると $\kappa_{\text{ph}}$ が下がると予想した。このような振動は、イオン半径よりも大きな空隙にイオン(ゲスト)が位置し、空隙の中で振動する(ラットリングする)ことで得られる。例えば充填スクッテルダイト化合物( $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 等)が挙げられる。これは、スクッテルダイト化合物( $\text{CoSb}_3$ )の結晶中にある大きな空隙に、ランタノイドやアルカリ土類金属が充填されている構造をもつ。ラットリングによって $\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ の室温の格子熱伝導率は、 $\text{CoSb}_3$ に比べて約1/3程度低下する[4]。この他にも、ラットリングは確認されていないがフォノンガラスな物質として $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ が挙げられる。これは三つの多形( $\alpha$ 相、 $\beta$ 相、 $\gamma$ 相)が存在し、 $\beta$ 相で高い熱電変換特性を示す。 $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ は673 Kで $ZT=1.3$ を超える無次元性能指数を有しており[30]、これは著しく低い熱伝導率に起因している。低熱伝導性は単位胞の中に多くの原子を含んでいることと、Znの一部が格子間に占有し、乱れた配置をとっているからである[31]。

ここまで述べた化合物半導体は高い熱電性能を示すものの、希少元素や有毒な元素を含み、また作製コストが高いという問題点がある。また高温・大気下で不安定なため、不活性雰囲気(Ar, He)中での使用に限られており[22]、代替材料として酸化物が注目されている[32]。

#### 1.1.4 酸化物半導体

酸化物半導体の  $ZT$  は現在使われている熱電変換材料の  $ZT$  より低いものの、熱電発電に応用する上で酸化物固有の利点がある。第一に、酸化物は一般に高い化学的・熱的安定性を有することから、材料自身に大きい温度勾配をかけられる点である。それゆえ高いカルノー効率が得られ、 $ZT$  が低い物質でも(1-13)式によって比較的高い変換効率が得られる。第二に、酸化物は結晶構造と組成を柔軟に変えられる点である。第三に、酸化物の原料のコストが化合物半導体に比べて低い点である[33]。広範囲にわたって熱電発電を行う場合、原料のコストは考慮しなければならない。Fig. 1-6 に示すように、化合物半導体で用いられている元素(紫色)の存在量は 1 ppm と少ないためコストが高いと考えられるが、酸化物半導体の原料(Co, Ca, Zn, Sr, Ti など)は比較的多く存在しており、広範囲での使用に適している[33]。Fig. 1-7 に熱電変換材料の安定な温度領域と熱電発電の使用温度域を比較した図を示す[3,33]。350 K 付近はパソコン、工場用モータ、インバータ、蒸気タービンから排出される熱の温度である。450 K から 750 K 付近まではディーゼルエンジン、マイクロガスタービン、ガスエンジンなどの小型分散電源から排出される熱の温度である。より高温の熱源としては、自動車や給湯器、工場、電気炉などから排出される熱である。図からわかるように、酸化物半導体(緑色)はより高温の熱源を利用した発電に適している。

代表的な酸化物半導体として  $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、層状コバルト酸化物( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  や  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  など)が挙げられる。 $\text{SrTiO}_3$  は、立方晶の各頂点と中心にそれぞれ  $\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{Ti}^{4+}$  が位置し、 $\text{O}^{2-}$  が  $\text{Ti}^{4+}$  に六配位したペロブスカイト構造をとっている。電子のエネルギー準位の価電子帯の上端と伝導帯の下端はそれぞれ O の 2p 軌道と Ti の 3d 軌道から構成されており、この絶縁体に酸素欠陥を導入したり Ti サイトや Sr サイトにより大きな価数の金属イオンを置換したりすることで、 $n$  型の電気伝導性が得られる[34]。注入された電子は結晶場分裂により生じた  $t_{2g}$  軌道に入る。 $t_{2g}$  軌道は 3 つの軌道が縮退しており、幅の狭いバンドを構成しているため有効質量は比較的重い( $\sim 10m_0$  [3]、 $m_0$ : 自由電子の質量)。 $\text{SrTiO}_3$  は幅の狭いバンドによる大きな熱起電力と、ドーピングによる高キャリア濃度によって高い電気伝導率を示し、そのパワーファクターは  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料に匹敵する( $20\sim 30 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  [35,36])。しかし、この物質は単純な結晶構造をもち、軽元素(酸素)を含んでいることから熱伝導率が高い。熱伝導率を低下させるために  $\text{Sr}^{2+}$  の空孔を導入し、局所的な格子ひずみによってフォノンを散乱させる。結果、 $\text{La}^{3+}$  をドーブした  $\text{SrTiO}_3$  の  $ZT=0.41$  (973 K) を達成している[37]。

もう一つの代表的な  $n$  型の酸化物熱電材料として  $\text{ZnO}$  が挙げられる。 $\text{SrTiO}_3$  は重いキャリアを高濃度に注入することで大きい熱起電力と高い電気伝導率を両立しているが、 $\text{ZnO}$  は共有結合性が高く、高い移動度を有する酸化物である。伝導電子の有効質量は  $\text{ZnO}$  におい



て  $0.28\sim 0.38m_0$  であり、非酸化物系の  $n$  型半導体(Si:  $0.2\sim 0.3m_0$ , Ge:  $0.55m_0$ , GaP:  $0.35m_0$ , PbTe:  $0.21m_0$ , Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>:  $0.58m_0$ )と同程度に軽い[3]。ZnO の結晶構造はウルツ鉱型であり、四配位の Zn サイトにドーピングできる元素の種類や固溶範囲は限られている。その中でも Al ドーピングした ZnO の電気伝導率はノンドーピングに比べ室温で 3 桁以上増大している[38]。パワーファクターは広い温度領域で  $8\sim 15\times 10^{-4}\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-2}$  に達し[38,39]、酸化物の中では最も高い値である。一方、ZnO は共有結合性が強いいため、ばね定数が高く音速は速い。よって単結晶 ( $c$  軸方向) の熱伝導率は  $54\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  であり[40]、セラミックスでも  $40\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  と高い[38]。そのため ZnO セラミックスの  $ZT$  は 0.3 にとどまる[38]。Al より重い Ga や In をドーピングすると熱伝導率は低減できるが、電気伝導率も同時に低下してしまうためフォノンのみには有効な散乱中心が必要とされる。

### 1.1.5 層状コバルト酸化物

層状コバルト酸化物である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は  $\text{SrTiO}_3$  と同様、移動度は低いもののキャリア濃度が高いため、高い電気伝導率を示す。1997 年に I. Terasaki らが  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.5$ ) の優れた熱電特性を報告して以来[41]、層状コバルト酸化物が次世代の熱電変換材料として注目されている。これらの酸化物は  $p$  型の半導体であり、 $\text{CoO}_6$  八面体が辺を共有して二次元的に連結した  $\text{CdI}_2$  型  $\text{CoO}_2$  層を形成する。この層間に、「ブロック層」と呼ばれる構造単位が交互に積層する[4]。ブロック層が  $\text{Na}^+$  または  $\text{Ca}^{2+}$  である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  や  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 、ブロック層が  $\text{NaCl}$  型の  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層である  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$  ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ) が存在する[42]。  $\text{CoO}_2$  層中でホールが移動し、ブロック層がフォノンの散乱に寄与する。Fig. 1-8 に層状コバルト酸化物である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の結晶構造を示す。  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  については、 $x$  と  $y$  の変動により結晶系が変化するため、熱起電力が高い組成である  $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$  (Fig. 1-8(a)) とセラミックスの作製が報告されている  $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$  (Fig. 1-8(b)) の結晶構造を示す[43–45]。層間の Na 原子と Ca 原子の色がそれぞれ白と黄色、白と水色に分かれているが、これは占有率を意味しており黄色または水色 1 色のとき占有率は 1 となる。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  単結晶は 800 K において金属的な電気伝導率( $1.9\times 10^3\text{ S cm}^{-1}$ )と高いゼーベック係数( $200\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ )、低い熱伝導率( $5.1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ )を示すため、その無次元性能指数は  $ZT=1.2$  と高い[46]。  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  のキャリア濃度は  $n\sim 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  と通常の半導体熱電変換材料に比べて 2 桁ほど高いため[47]、ゼーベック係数は低いことが予想されるが、実際には異常に大きい値が観測されている。  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  についても巨大なゼーベック係数が報告されており[48,49]、いずれの場合にも  $\text{CoO}_2$  層が熱起電力に関わっている。

層状コバルト酸化物における大きな熱起電力の起源について、二つの異なる観点から理論的に解釈される。第一のアプローチはフェルミ準位近傍のバンド構造から巨大なゼーベック係数を導き出す手法である[50–52]。 Fig. 1-9(a) に示すように、  $\text{CoO}_2$  層では O 原子が Co 原子の周りに八面体を構成するように配置している。そのため Co 3d 軌道は 3 重縮退した  $t_{2g}$  軌道と 2 重縮退した  $e_g$  軌道に分裂する。実際には八面体は  $c$  軸方向につぶれた形をして

いるため、 $t_{2g}$  軌道は  $\text{CoO}_2$  面に垂直な方向の  $a_{1g}$  軌道と面内方向の 2 重縮退した  $e_g'$  軌道に分裂する[50] (Fig. 1-9(b))。スピンは低スピン状態であり  $e_g$  バンドに電子は入らない。 $x = 1$  において 6 個の電子が  $t_{2g}$  軌道を全て占有し、 $x = 0.5$  では 5 個の電子が占有する。また第一原理バンド計算の結果からも、フェルミ面近傍に  $a_{1g}$  軌道と  $e_g'$  軌道に由来するバンドが位置しているのがわかる(Fig. 1-10) [53]。太線は  $e_g'$  軌道に由来するバンドである。 $\Gamma$  点に大きなフェルミ面を形成している  $a_{1g}$  バンドとフェルミ準位の上にわずかに飛び出ている  $e_g'$  バンドが見られる。後に角度分解型光電子分光の実験によって、 $e_g'$  バンドはフェルミ準位より 100 meV 程度下に位置していることが実験的に観測された[54,55]。このように  $E_F$  付近の  $d$  軌道が、ゼーベック係数に大きく影響すると示唆される。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  などの遷移金属酸化物では、局在性の強い 3d 軌道の電子が伝導するため、電子同士のクーロン反発によって電子は独立に運動できない。この物質は強相関電子系と呼ばれ、自由電子近似の(1-14)式でゼーベック係数を表すことはできず、ボルツマンの輸送理論を用いて以下のように示される[50,51]。この式は(1-24)式をエネルギーの関数ではなく波数の関数にしたものである。

$$\mathbf{K}_n = \sum_k \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \left( -\frac{\partial f}{\partial E} \right)_k (E(\mathbf{k}) - E_F)^n \quad (1-25)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) / \hbar \quad (1-26)$$

$$S = \frac{1}{eT} \mathbf{K}_0^{-1} \mathbf{K}_1 \quad (1-27)$$

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (1-28)$$

ここで  $k$  は波数であり、和は全ブリルアンゾーン内についてとる。 $\partial f / \partial E$  の存在により波数の和は実質、 $E(\mathbf{k})$  がフェルミ準位  $E_F$  の付近である  $\pm k_B T$  の数倍程度の範囲に限定される。D.J. Singh はこれらの式を用いて  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  の 300 K におけるゼーベック係数を  $110 \mu\text{V K}^{-1}$  と算出し、狭い  $t_{2g}$  バンド幅が大きな熱起電力の起源であるとした[4,50]。しかし、D.J. Singh の論文では高い電気伝導率との両立についての十分な説明がなされていないため、K. Kuroki らはこの問題について取り組んだ[51]。Fig. 1-11(a), (b)のバンドは、それぞれ金属と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の  $a_{1g}$  バンドの模式図である。 $E_F$  より  $k_B T$  程度下までのエネルギー領域を A、 $E_F$  より  $k_B T$  程度上のエネルギー領域を B とし、それぞれの領域での群速度を  $v_A$ 、 $v_B$  とするとボルツマン輸送係数は近似的に、

$$K_0 \sim \sum (v_A^2 + v_B^2) \quad (1-29)$$

$$K_1 \sim k_B T \sum (v_B^2 - v_A^2) \quad (1-30)$$

と表すことができる。ここで和はフェルミ準位近傍  $\pm k_B T$  である。(1-29)式と(1-30)式をもとに Fig. 1-11 のような二つのバンドを考える場合、 $T = 100 \text{ K}$  のとき  $k_B \times 100 \text{ K} \ll e_g'$  バンドのフェルミ準位からのエネルギー ( $\sim 100 \text{ meV}$ ) であることを考慮すると、 $a_{1g}$  バンドが大きな熱起電力への重要な役割を果たしていると推測される。金属では  $E_F$  の上側と下側で大きな群速度をもつので  $K_0$  が大きくなり、(1-28)式より電気伝導率が高くなる。しかし同時に群速

度  $v_A$ 、 $v_B$  はほとんど同じであるため  $K_1$  は小さく、(1-27)式よりゼーベック係数は小さい。一方、Fig. 1-11(b)のようなプリン型バンドの場合、 $E_F$ の上下で群速度が大きく異なるため  $K_1$  は大きく、ゼーベック係数は高くなる。また金属のバンドほどではないがフェルミ面は比較的大きく（キャリア濃度が高く）、かつ  $v_A$  は高いので電気伝導率も大きくなる[4,51]。つまり  $a_{1g}$  バンドがフェルミ準位近傍でプリン型を形成することによって、高い電気伝導率とゼーベック係数を両立する。

第二のアプローチでは、 $\text{Co}^{3+/4+}$ のスピンの軌道縮退度の観点からホールの輸送現象を解釈している。 $\text{CoO}_2$ 層中のホールは  $\text{Co}^{3+/4+}$ 間をホッピング伝導する。W. Koshibae らは、高温極限における層状コバルト酸化物のゼーベック係数を一般化した Heikes の式から導出した[56]。

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x}\right) \quad (1-31)$$

ここで  $x$ 、 $g_3$ 、 $g_4$  は  $\text{Co}^{4+}$ の濃度、 $\text{Co}^{3+}$ および  $\text{Co}^{4+}$ のスピンの軌道縮退度を表す。 $\text{Co}^{3+}$ と  $\text{Co}^{4+}$ がどちらも低スピンの場合  $g_3 = 1$ 、 $g_4 = 6$ となるので、 $x = 0.5$  のとき  $S = 154 \mu\text{V K}^{-1}$ と計算される[56]。よってゼーベック係数は  $\text{Co}^{4+}$ の濃度  $x$  だけでなく、 $\text{Co}^{3+}$ および  $\text{Co}^{4+}$ のスピンの軌道縮退度、つまりホールを運ぶときに生じるエントロピーも大きなゼーベック係数の起源であることがわかる。このように層状コバルト酸化物は特異的なバンドをもつ強相関電子系であるため、優れた熱電変換材料として広く研究されている。以降は、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の熱電特性や作製方法について詳しく述べる。

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 1$ )は、 $x$  の値によって最密充填時の層の積層順序が変化するため、 $\alpha$ - $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 1$ )、 $\alpha'$ - $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、 $\beta$ - $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.55 \leq x \leq 0.60$ )、 $\gamma$ - $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $x < 1, y \leq 1, 0.55 \leq x/y \leq 0.74$ )の多形をもつ[57]。また、 $x$ の増大に伴い  $\text{Co}^{4+}$ の濃度が低下し、キャリア濃度は減少するため、電気伝導率とゼーベック係数は  $x$  に依存する。単結晶である  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  と  $\alpha$ - $\text{Na}_{0.9}\text{CoO}_2$  を比較した場合、 $\gamma$ - $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  の方が一桁ほど室温の電気伝導率が高く、キャリア濃度の少ない  $\alpha$ - $\text{Na}_{0.9}\text{CoO}_2$  の方が室温のゼーベック係数は約 1.5 倍大きい。ゆえに、パワーファクターは  $\gamma$ - $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$  の方がはるかに大きい[58]。しかし湿気のある環境下では、容易に水分子がインターカレートするため、電気伝導率も非水和状態から水和状態で約 1/3 ほど減少する報告もあり、熱的・化学的に不安定な材料といえる[59]。

$\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $0.26 \leq y \leq 0.50$ )は  $\text{CdI}_2$  型の  $\text{CoO}_2$  層をもつ層状コバルト酸化物であり、古くから合成が報告されている[60]。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  は  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  と同様に  $\text{CoO}_2$  層をもつことから高い熱電特性が期待され、また  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  から  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  にトポタクティック反応（＝結晶構造中の一部の骨格を維持しながら変換する反応）の中間生成物として知られる[61,62]。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  については低温(300K 以下)での熱電特性が調査されており、 $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$  単結晶は 300 K で  $\sigma = 1.36 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ 、 $S = 81.2 \mu\text{V K}^{-1}$ 、パワーファクターは  $9.0 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  である。また  $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$  単結晶の熱伝導率は  $\kappa = 11 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と報告されており[63]、 $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  単結晶の  $\kappa = 19.0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [46]よりも小さい値である。しかし、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の分解温度が約 923 K と低

いため[64]に合成に時間がかかり、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ の（特に高温における）熱電特性はほとんど報告されていない。Table 1-1 に今まで報告された  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の合成例を 3 つ示す。第一のイオン交換法では、前駆体である  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  に Ca 塩を加えて約 600 K で 2~3 日反応させて、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の単結晶または粉体に変換させる[63,65]。第二は Pechini 法で Ca と Co を含む前駆体ゲルを合成し、873 K で 3 週間焼成して  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  に変換させる[64]。第三は固相法で、CaO と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の混合粉体を 923 K で 300 h 以上焼成してセラミックスを作製する[44]。このように  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の合成には分解温度以下での長時間の反応を要する。

Table 1-1 Examples of the synthesis of  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  single crystal, powder, and ceramic.

Method	Experimental condition	Form	Ref.
Ion-exchange technique	At 593 K for 3 days	Single crystal	[63]
	At 583 K for 2 days	Powder	[65]
Pechini method	At 873 K for 3 weeks	Powder	[64]
Solid state reaction	At 923 K for more than 300 h	Ceramic (Relative density: 69%)	[44]

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は 1960 年代からその存在が知られていたが、構造や物性は未知であった。1999 年から低温および室温以上の熱電特性が次第にわかり[42,66,67]、さらに R. Funahashi らが  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  単結晶の  $ZT$  が 873 K 以上で 1 を超えることを発見した[68]。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  が  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  とは異なり化学的に安定なことも相まって、従来の熱電変換材料に代わる材料として急速に注目された。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層と  $\text{CoO}_2$  層が交互に積層した構造をもち、いずれも単斜晶である。両者の格子定数は  $a = 4.84 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.8 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 98.1^\circ$  と同一だが、 $b$  軸方向には格子ミスフィットが存在する。 $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層と  $\text{CoO}_2$  層の  $b$  はそれぞれ  $b_1 = 4.56 \text{ \AA}$ 、 $b_2 = 2.82 \text{ \AA}$  である[42]。ゆえに化学式は  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_q\text{CoO}_2$  ( $q = b_2/b_1 = 0.62$ ) であり[42,67]、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は略称で、Ca と Co 比が 3 : 4 ではないことに注意したい。さて、この  $b$  軸方向の周期の差は各原子位置に著しい変位変調を生じさせ、特に  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層の原子配列をアモルファス並に乱す[3,45]。この乱れた原子配列がフォノンの伝播を著しく低減させ、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  や  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  に比べて低い格子熱伝導率を実現している。

Table 1-2、1-3 に層状コバルト酸化物( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ )の 300 K と高温 (800 K または 900 K) における熱電特性をまとめる。サンプル名の下にある記号 s、p、r、t は、それぞれ単結晶、多結晶体、無配向、配向を意味する。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  については単結晶の場合、高温で  $ZT = 1$  を超えるまたは近い値を示しているものの、セラミックスでは  $ZT$  が著しく低下していることがわかる。また  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  については、層状コバルト酸化物に属しているものの、高温における熱電特性がほとんど報告されていないのが確認できる。

Table 1-2 In-plane thermoelectric properties for layered cobalt oxides at 300 K.

Sample	Relative density	$\sigma/S \text{ cm}^{-1}$	$S/\mu\text{V K}^{-1}$	$Pf/10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$	$\kappa/\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$ZT$
$\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ (s)[41]	100%	$5.0 \times 10^3$	100	50		
$\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ (s)[46]	100%	$3.4 \times 10^3$	83	23.8	19.0	0.03
$\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ (p,r)[46]		$5.0 \times 10^2$	100	5.0	2.0	0.08
$\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$ (s)[63]	100%	$1.36 \times 10^3$	81.2	9.0	11	0.025
$\text{Ca}_{0.38}\text{CoO}_2$ (s)[69]	100%	$1.3 \times 10^2$				
$\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$ (p,r)[44]	69%	14.7	145	0.3		
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (s)[70]	100%	$5.0 \times 10^2$	125	7.8	3.5	0.062
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (s)[42]	100%	25~100	125	0.4~1.6		
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (s)[71]	100%	176	115	2.35	26	$2.7 \times 10^{-3}$
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (s)[68]	100%	680	136	12.6		
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p,t)[72]	91~93%	64.5	122	0.952	2.87	$9.96 \times 10^{-3}$
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p,t)[73]	99%	108	133	1.9		

s: single crystal, p: polycrystal, r: random orientation, t: textured orientation

Table 1-3 In-plane thermoelectric properties for  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  at 800 K, and  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  at 900 K.

Sample	Relative density	$\sigma/S \text{ cm}^{-1}$	$S/\mu\text{V K}^{-1}$	$PF/10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$	$\kappa/\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$ZT$
$\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ (s)[46]	100%	$1.9 \times 10^3$	200	76.9	5.1	1.2
$\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ (p,r)[46]		$2.8 \times 10^2$	170	8.1	2.1	0.31
$\text{Na}_{0.614}\text{CoO}_{2-\delta}$ (p,t)[74]	99%	36	147	1		
$\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ (p,t)[48]		0.56	165	$1.5 \times 10^{-2}$	1.6	$7.8 \times 10^{-4}$
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (s)[70]	100%	$4.4 \times 10^2$	231	24	2.9	0.72
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (s)[68]	100%	719	204	29.9		
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p,t)[72]	91~93%	76.3	191	2.78	2.27	0.110
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p,t)[73]	99%	118	170	3.41		
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p,t)[75]	94.8%	145	174	4.39	3.71	0.107
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p,t)[76]		128	163	3.40	1.58	0.194

s: single crystal, p: polycrystal, r: random orientation, t: textured orientation

層状コバルト酸化物は  $\text{CoO}_2$  層とブロック層が積層した異方的な結晶構造をもつため、 $\text{CoO}_2$  層内をホールが移動し、層の面内方向に対して電気伝導率が高い。セラミックスを作製する場合、各粒子が面内方向を揃えて配向しなければ、セラミックスの電気伝導率は低くなり、単結晶的な熱電特性は失われる。よって熱電特性を向上させるために、セラミックス中の粒子の配向制御が様々な手法で行われてきた。以下では  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの配向制御法について触れる。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの配向制御法として、放電プラズマ焼結法 (SPS 法) [73,76,77]、ホットプレス法 (HP 法) [78-80]、テンプレート粒成長法 (TGG 法) [78]、反応性テンプレート粒成長法 (RTGG 法) [61,75,81]、磁場配向法 (MA 法) [82]、冷間高圧プレス法 (CPP 法) [72,83] など数多く報告されており、いずれも緻密で配向したセラミックスが得られる。

SPS 法では成形体にパルス電流を流しながら加圧することで、温度が素早く上昇し、緻密で粒子の配向したセラミックスに変換される。この配向したセラミックスは 973 K において  $ZT=0.16$  であり、従来の無配向性セラミックス( $ZT=0.052$ )に比べて 3 倍以上高い[73]。TGG 法では、層状コバルト酸化物の板状粒子が分散したスラリーをドクターブレード法によってシート状に成形し、シートを堆積させて HP 法により緻密な配向セラミックスが作製される[78]。

一方、RTGG 法では TGG 法とは異なり、シート中に配向したテンプレート粒子が熱処理中に補助剤と反応することで最終的な目的物へと変換される。RTGG 法の利点は原料の組成に制限がないことである。TGG 法では初めから目的物の粒子をシート状に成形させるため、組成の制限を受けるが、RTGG 法ではテンプレート粒子と補助剤が反応するため、組成に制限を受けない[61]。しかし RTGG 法では、配向したテンプレート粒子が熱処理後に異なる物質へと変化するため、以下の条件を満たさなければならない。それは原料と目的物質の間で格子整合があり、目的物質への変換は一部の結晶構造を保ったトポタクティック反応によって行われることである。これを満たさないと、テンプレート粒子の配向性を引き継いだセラミックスへと変換されない。例えば、反応性テンプレート粒子として  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (直径: 約  $0.5\ \mu\text{m}$ 、厚さ: 約  $0.1\ \mu\text{m}$ )、補助剤として  $\text{CaCO}_3$  (粒子サイズ: 約  $0.2\ \mu\text{m}$ ) を用いた場合、(001)面に配向した  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子は、 $\text{CoO}_2$  層を受け継いだトポタクティック反応により、(001)面に配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  粒子へと変換される[61]。配向度の上昇に伴い電気伝導率は増大し、無配向性セラミックスに比べて電気伝導率は 1.7 倍増加する。また、ゼーベック係数は大きく配向性に依存しないことから、パワーファクターは 1.4 倍向上している[75]。それでも高配向性  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの  $ZT$  は 1 より小さい。熱電発電への応用には未だ大きな壁がある。

### 1.1.6 熱電性能向上のための微細構造制御

材料の低次元化またはナノサイズ化によって熱電特性が向上することが理論的・実験的に明らかとなっている。前者では、量子閉じ込め効果によって電子の状態密度が Fig. 1-12 のように変化する[84]。これを利用してゼーベック係数と電気伝導率を準独立的に制御することが可能となり、パワーファクターを増大させることができる。後者では、バルク内に適切なバリア (=粒界、界面) を設けて、バリアのエネルギーよりも大きいエネルギーをもつキャリアのみ界面を通過させることで、ゼーベック係数を増大させる。これはエネルギーフィルタリング効果と呼ばれ、 $\sigma$  の低下よりも  $S^2$  の増加分が上回ってパワーファクターが増大する[85–87]。さらに、熱伝導率に関して、フォノンの平均自由行程よりも小さいナノ構造を導入することで、フォノンがキャリアよりも選択的に散乱される。これにより電気伝導率の減少よりも熱伝導率の減少分を大きくすることが可能となる[84,88]。メカニカルアロイング法によって作製した  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  セラミックスは、約 20 nm の一次粒子から構成されており、従来法で作製した  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  セラミックスと同等の電気伝導率およびゼーベック係数を示す

ものの、熱伝導率を約 60%までに低減し、 $ZT$  は約 2 倍向上している[89]。これは粒子がナノサイズ化したことで、キャリアよりもフォノンが顕著に散乱したからである。

さらにフォノンの散乱は粒界以外にも物質/気孔の間で起こりうる。Fig. 1-13 にフォノンのボルツマン方程式によって求めた、多孔質 Si の有効熱伝導率の計算結果を示す。条件として、半径  $r_0$  の円柱状の気孔が Si に導入されている(Fig. 1-13(a))。同じ気孔率でも、気孔の半径が小さいほど有効熱伝導率は低下している(Fig. 1-13(b)) [90]。実際に多孔質な Si 膜 (気孔率~35%) を作製したところ、ネックの長さ (気孔の間の最近接距離) が 152 nm から 23 nm まで短くなるにつれて熱伝導率は  $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  から  $1.7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  まで減少した[91]。フォノンの平均自由行程よりもネックの長さが小さい場合、フォノンが前方の穴の界面で後方散乱しやすいため[92]、熱伝導率が低下する。多孔質な Si の  $ZT$  はパワーファクターの低下をなるべく抑えながら、熱伝導率を大きく低減したことで  $ZT=0.4$  (300 K) を記録した[91]。Si は豊富に存在し、研究開発が多くなされているものの、高い熱伝導率 (Si 単結晶:  $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [93]) のために熱電変換材料としては着目されていなかった。しかし、この  $ZT$  の向上によりいかに多孔質化が大きなツールであるかがわかる。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  についても多孔質化した報告がある。M. Bittner らは相対密度 68%の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスを作製し、ノンドープの  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの中で最も大きい  $ZT = 0.4$  を記録した[94]。多孔質化による熱伝導率の大きな低減によって熱電特性が向上したが、セラミックスの配向制御は行っていないため、 $c$  軸配向してかつ多孔質なセラミックスを作製すれば、より熱電特性が向上し実用化に一步近づくといえる。

## 1.2 金属水酸化物

層状金属水酸化物は熱分解することで機能性酸化物に変換するため、熱電変換材料や蛍光体、触媒、磁性材料、色素増感太陽電池の電極などの幅広い研究分野で前駆体として用いられている[61,95–100]。本節では、層状金属水酸化物から機能性酸化物への変換例や層状金属水酸化物の特徴について紹介する。

### 1.2.1 機能性酸化物への変換

金属水酸化物は微細構造や金属イオンの組成比を柔軟に制御できるため、熱処理によって得られる (複合) 酸化物の微細構造を間接的に制御できる。Table 1-4 にこれまで報告された金属水酸化物から機能性酸化物への変換例を示す。分野は多岐にわたっており、この表は主に熱電変換材料について記載した。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の合成方法としては  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{CaCO}_3$  の固相反応が一般的であるが、表中では水酸化物である  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  や  $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$  層状複水酸化物 (LDH: Layered Double Hydroxide) を原料としている。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  を前駆体とした場合、 $\text{CoO}_2$  層のトポタクティック反応によって  $c$  軸に配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスが得られ、固相法で作製したセラミックスに比べて電気伝導率が増大している[61,75]。 $\text{Co}^{2+}\text{-Co}^{3+}$  LDH を前駆体とした場合は、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの粒径が小さく抑えられる。これにより粒界で



フォノンが散乱されて、固相法で作製したセラミックスよりも熱伝導率が低下している[101]。

ZnO については、反応性の高い水酸化亜鉛と水酸化アルミニウムを固相反応させることで、酸化物を原料とした場合に比べて高い Al の固溶濃度が得られる。これにより副相の生成が抑えられ、電気伝導率が増大する[102]。(ZnO)<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は InO<sub>3/2</sub> 層と InZnO<sub>5/2</sub> 層、ZnO 層が c 軸方向に積層した構造を有し、異方的な熱電特性を示す。前駆体として ZnSO<sub>4</sub>·3Zn(OH)<sub>2</sub> 板状粒子を用いることで、RTGG 法によって c 軸配向した(ZnO)<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セラミックスに変換できる[103]。CuYO<sub>2</sub> については、固相法で合成する際 Cu<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の還元焼成を経由する必要がある。しかし、Y<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (LYH)を原料とした場合は、Cu<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を経由することなく一回の焼成で CuYO<sub>2</sub> に直接変換できる[104]。

触媒の分野では、表中で示すように LDH が主な原料である。LDH の化学式は [M(II)<sub>1-x</sub>M(III)<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>(A<sup>n-</sup>)<sub>x/n</sub>·mH<sub>2</sub>O であり、M(II)、M(III)は二価、三価の金属イオン、A<sup>n-</sup>はアニオンである。OH<sup>-</sup>が金属イオンに対して隣を共有した八面体を形成し、[M(II)<sub>1-x</sub>M(III)<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup> (ブルサイト層) となって正に帯電する。この層には M(I)や M(IV)が位置する場合もある。電荷補償するために、A<sup>n-</sup>が H<sub>2</sub>O と共にブルサイト層間にインターカレートする[105]。Fig.1-14 に層間へ CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>と H<sub>2</sub>O が挿入された LDH の結晶構造を示す[106]。LDH は複数種類の金属イオンを固溶することができるため、異なる金属イオンが原子レベルで均一に分布している。ゆえに、固相法よりも低温かつ短時間の焼成によって酸化物に変換できる。得られる酸化物は粒径が小さく表面積が大きいため、触媒の活性サイトが多く露出しており、触媒としての性能が優れている[97,107]。Ni<sup>2+</sup>-Ti<sup>4+</sup> LDH ナノシートを前駆体として熱分解する場合、トポタクティック反応によって{110}を多く露出した NiO と TiO<sub>2</sub> のナノコンポジットが得られる。NiO の{110}は他の面に比べて触媒活性が高いため、水の電気分解における優れた触媒活性を示す[108]。

蛍光体や磁性体についても複数種類の金属イオンが固溶した水酸化物を熱分解することで、配向制御や不純物相の生成抑制が行われている[95,96,109]。また色素増感太陽電池の電極に使われている ZnO については、不均一核生成によってユニークな微細構造をもつ層状の水酸化亜鉛を合成し、熱処理後もこの形状を維持した ZnO 膜に変換している[100,110,111]。このように前駆体である金属水酸化物は、固相反応や熱分解によって機能性酸化物の微細構造や組成を制御することができる。

Table 1-4 Applications of hydroxides converted into functional oxides.

Hydroxides	Oxides	Characteristic for oxides	Ref.
Thermoelectric material			
$\beta$ -Co(OH) <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Control of orientation	[61,75]
Co <sup>2+</sup> -Co <sup>3+</sup> LDH	Ca <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	Small grain size	[101]
Zn(OH) <sub>2</sub> , Al(OH) <sub>3</sub>	Zn <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> O	Enhancement of solubility limit	[102]
ZnSO <sub>4</sub> ·3Zn(OH) <sub>2</sub>	(ZnO) <sub>5</sub> In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Control of orientation	[103]
Y <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ·nH <sub>2</sub> O	CuYO <sub>2</sub>	Easy manufacturing process	[104]
Catalyst			
Zn <sup>2+</sup> -Al <sup>3+</sup> LDH	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	High surface area	[97]
Mg <sup>2+</sup> -Cu <sup>2+</sup> -Al <sup>3+</sup> LDH	MgO, Amorphous	High surface area	[107]
Mg <sup>2+</sup> -Co <sup>2+</sup> -Al <sup>3+</sup> LDH	Amorphous	High surface area	[107]
Ni <sup>2+</sup> -Ti <sup>4+</sup> LDH	NiO, TiO <sub>2</sub>	Nanosheet with controlled facet	[108]
Phosphor			
Zn <sup>2+</sup> -Ga <sup>3+</sup> LDH	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Change in coordination environment	[95]
Gd <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.05</sub> (OH) <sub>2.4</sub> Cl <sub>0.5</sub> ·0.9H <sub>2</sub> O	Gd <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	Control of orientation	[109]
Magnetic material			
M <sup>2+</sup> -Fe <sup>2+</sup> -Fe <sup>3+</sup> LDH	MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Mg, Co, Ni)	Single and stoichiometric phase	[96]
Dye-sensitized solar cell			
Zn <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ZnO	Control of microstructure	[100,110]
Zn(OH) <sub>x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>y</sub> ·nH <sub>2</sub> O	ZnO	Control of microstructure and orientation	[111]

## 1.2.2 複数種類の金属イオンをもつ水酸化物

複数種類の金属イオンを含む水酸化物は低温・短時間の焼成により機能性酸化物に熱分解することから、前駆体として広く研究されている。ここではこの水酸化物の合成方法や合成例について紹介する。

### 1.2.2.1 共沈法

2種類ないしそれ以上の金属イオン成分が共存する溶液中からの沈殿反応は、これら金属イオンの同時析出を伴うことが多く、共沈殿反応と呼ばれる。共沈殿反応は析出物の形態に

よって異なり、ゲル状析出と結晶質析出物で反応様式は異なる。共沈殿反応による生成物がゲル状析出物である場合、2種類の金属イオンの難溶性化合物の析出条件（水溶液内反応では pH 範囲）が同じであるか、または異なるかによっても共沈殿反応様式は異なる。この析出条件が同じ、または部分的に重なる場合には反応様式的に単一成分の金属イオンの難溶性化合物の沈殿反応とみなすことができる（狭義の共沈殿反応）。例えば  $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$  など、多数の組み合わせがこの範疇に入る。これに対して析出条件が異なる、またはほとんど重ならない場合、反応様式的には析出条件を満たしている金属イオンの難溶性化合物に満たしていない金属イオンが随伴し、難溶性の共沈殿物を形成する（随伴共沈殿反応）。見方を変えれば単独では析出しにくい金属イオン成分の沈殿反応が、共存する別の金属イオン成分の析出反応に誘導されて進行すると言える（誘導共沈殿反応）。ゲル状の共沈殿物は特定の化合物組成や結晶構造をもたないため、この共沈殿物中の2種類の金属イオン成分の分布は無秩序的であり、一様な組成の共沈殿物が析出する。この共沈殿反応系では Fig. 1-15 に示すように、まず析出し易い金属イオン( $\text{M}_{\text{pri}}^{m+}$ )化合物のゲルが核の状態でき析出し、この核と溶液との界面に析出し難い金属イオン( $\text{M}_{\text{sec}}^{m+}$ )化合物の析出条件を満たす領域が形成され、この領域での配位子による架橋結合、または溶媒分子を介した架橋性水素結合の形成により重縮合反応が進行し、難溶性の重合体ゲルが析出する[112]。

共沈殿反応による生成物が結晶質固体の場合には、結晶格子の構築による構造的制約が加わる。つまり固溶していない端成分の結晶構造が互いに類似していることである。また、イオン半径、価数などの性質が類似した金属イオンに限られる。但し、LDH は例外で、層間に電荷補償のためのアニオンがインターカレートするため、金属イオンの価数は異なる。

#### 1.2.2.2 複数種類の金属イオンをもつ水酸化物の合成

ここでは共沈法によって合成される LDH やその他の水酸化物固溶体の合成例について触れる。LDH は前述したように M(II)と M(III)の金属イオンが主に固溶し、ブルサイト層中の M(II)/M(III)の存在比は2~3 の値をとる[113,114]。この比が2より小さいとブルサイト層中の M(III)が OH を介して隣合わせになり、エネルギー的に不安定な状態となる。この場合は LDH ではなく、オキシ水酸化物などの他の化合物をとる[115]。また、M(II)と M(III)のイオン半径が大きく異なると、ブルサイト層を形成するのが困難になり両者が固溶した LDH は生成されない。例えば M(II)に  $\text{Cd}^{2+}$ 、M(III)に  $\text{Al}^{3+}$  を選択した場合、それぞれのイオン半径は 109 pm、68 pm であり[116]、二価と三価のイオン半径が互いに大きく異なるため、ブルサイト層が形成されない[117]。

Table 1-5 に示すように、合成が報告されている LDH の M(II)/M(III)比は概ね2~3 の値をとる。四価の金属イオンが固溶している  $\text{Ni}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$  LDH については、電荷補償するために  $\text{Ni}^{2+}$  の割合が多い。またイオン半径の差を比較するために、両者のイオン半径の差の絶対値  $|\Delta r_{\text{M}(\text{Oh})}|$  を示す(Table 1-5)。また、計算に用いた六配位のイオン半径を Table 1-6 に示す。LDH においては、いずれも  $|\Delta r_{\text{M}(\text{Oh})}| = 8\sim 20 \text{ pm}$  の差である。つまりこの範囲内であれば

M(II)/M(III)比=2~3 の組成比で両者は固溶する。次に溶解度積について着目する。水酸化物は主に金属イオンと OH<sup>-</sup>で構成されており、水酸化物は水溶液中の OH<sup>-</sup>の濃度に影響する。例として 1 M の金属イオン(M(n) : n = 2~4)水溶液から金属水酸化物 M(OH)<sub>n</sub> (n = 2~4)が析出する pH を計算した。計算には Table 1-6 の溶解度積  $K_{sp}$  を用いた。これらの計算値および端成分の水酸化物が沈殿する pH の差の絶対値をそれぞれ Table 1-6 と 1-5 に示す。Table 1-5 より、端成分が水酸化物として析出する pH の差は 0.1~7.7 の値をとる。pH は 10<sup>-x</sup> で寄与するためおおよその比較ではあるものの、pH の差の範囲は広いことがわかる。

LDH の他に、ブルサイト型の水酸化物の固溶体についても着目した。共沈法によって合成した Ca<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> については、両者のイオン半径の差が 35 pm であり、他の水酸化物固溶体に比べても高い。ゆえに  $x < 0.12$ ,  $x > 0.93$  の範囲でしか固溶体は形成しない[118]。また、端成分である Ca(OH)<sub>2</sub> と β-Co(OH)<sub>2</sub> が析出する pH の差は 5.1 であり、LDH において析出する pH の差の範囲内である。全率固溶体である Mg<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> と Mg<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> [119,120] においては、それぞれのイオン半径の差は 7 pm、3 pm であり、Ca<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>(OH)<sub>2</sub> と LDH の場合に比べても小さい。また析出する pH の差は LDH の場合と変わらない。よって LDH および他の水酸化物固溶体が生成する条件はイオン半径の制限が大きく寄与し、さらにブルサイト型は LDH よりもその制限が厳しいといえる。溶解度積については、両者の金属イオン半径が近い場合、端成分の水酸化物が析出する pH を近くする必要性はなく、随伴共沈殿反応によって固溶体が生成するといえる。

Table 1-5 Chemical formulas, difference of the ionic radii, and pH at which precipitation occurs for the complex hydroxides.

Chemical formula	$ \Delta r_M(\text{Oh}) /\text{pm}$	$ \Delta \text{pH} $	Ref.
LDH			
Co <sup>2+</sup> -Fe <sup>3+</sup> LDH (Co/Fe = 2)	10	5.1	[114,121]
Mg <sup>2+</sup> -Al <sup>3+</sup> LDH (Mg/Al = 2.9, 3)	18	5.8	[105,122]
Mg <sup>2+</sup> -Ga <sup>3+</sup> LDH (Mg/Ga = 3)	10	7.7	[123]
Mg <sup>2+</sup> -In <sup>3+</sup> LDH (Mg/In = 3)	8	7.7	[123]
Mn <sup>2+</sup> -Al <sup>3+</sup> LDH (Mn/Al = 2.33)	13	4.0	[124]
Zn <sup>2+</sup> -Al <sup>3+</sup> LDH (Zn/Al = 2)	20	2.1	[125]
Zn <sup>2+</sup> -Cr <sup>3+</sup> LDH (Zn/Cr = 2)	12	1.7	[125]
Zn <sup>2+</sup> -Ga <sup>3+</sup> LDH (Zn/Ga = 3.3)	12	4.0	[95]
Ni <sup>2+</sup> -Ti <sup>4+</sup> LDH (Ni/Ti = 4)	8	0.1	[108]
Other			
Ca <sup>2+</sup> <sub>x</sub> Co <sup>2+</sup> <sub>1-x</sub> (OH) <sub>2</sub> ( $x < 0.12, x > 0.93$ )	35	5.1	[118]
Mg <sup>2+</sup> <sub>x</sub> Co <sup>2+</sup> <sub>1-x</sub> (OH) <sub>2</sub> ( $0 < x < 1$ )	7	3.2	[119]
Mg <sup>2+</sup> <sub>x</sub> Ni <sup>2+</sup> <sub>1-x</sub> (OH) <sub>2</sub> ( $0 < x < 1$ )	3	2.7	[120]

Table 1-6 Ionic radii of metal cations, solubility products  $K_{sp}$ , and pH at which precipitation occurs for the hydroxides.

$r_M(\text{Oh})/\text{pm}$ [116]	$\log K_{sp}$ [126–128]	pH
Al <sup>3+</sup> : 68	-31.2	3.6
Ca <sup>2+</sup> : 114	-5.4	11.3
Co <sup>2+</sup> : 79	-15.7	6.2
Cr <sup>3+</sup> : 76	-30	4.0
Fe <sup>3+</sup> : 69	-38.7	1.1
Ga <sup>3+</sup> : 76	-37	1.7
In <sup>3+</sup> : 94	-36.9	1.7
Mg <sup>2+</sup> : 86	-9.2	9.4
Mn <sup>2+</sup> : 81	-12.8	7.6
Ni <sup>2+</sup> : 83	-14.7	6.7
Ti <sup>4+</sup> : 75	-29	6.8
Zn <sup>2+</sup> : 88	-16.7	5.7

### 1.3 本研究の目的と概要

従来の熱電変換材料である化合物半導体は高温・大気中で不安定であり、かつ埋蔵量の少ない元素から構成されているため、工場や自動車の廃熱からの広範囲な発電には向かない。代替材料として酸化物半導体が挙げられ、その中でも層状コバルト酸化物は優れた熱電特性を示す。これは、CoO<sub>2</sub>層に由来する強相関電子系によって高い電気伝導率とゼーベック係数を示す。また積層構造体であるため、層状コバルト酸化物は面内方向に優れた熱電特性を示す。単結晶よりも取り扱いが簡便なセラミックスを作製する場合、構成している粒子の配向性を制御する必要があるが、なおも単結晶に比べると電気伝導率が大きく低下してしまうため、実用レベルに達していない。

一般的に、熱電変換材料の熱電特性を向上させる手法として、材料のナノサイズ化が行われる。セラミックス中の構成粒子をナノサイズ化することで、界面でフォノンや低エネルギーのキャリアが散乱され、熱伝導率の低減とゼーベック係数の増大が起きる。また気孔を導入することで、熱伝導率が電気伝導率よりも大幅に減少して熱電特性が向上する。このように、セラミックスの微細構造は熱電特性に密接に関係している。

熱電変換材料に限らず、触媒や蛍光体、色素増感太陽電池の電極などの機能性酸化物においても微細構造は特性に大きく影響する。水酸化物（固溶体）を前駆体として、この微細構造や組成を制御することで、熱処理後も微細構造を維持した機能性（複合）酸化物に変換することができる。得られる機能性（複合）酸化物はセラミックスの配向性が高かったり、比表面積が大きかったりすることから、固相法で作製した試料に比べて優れた特性を示す。

本研究では、層状コバルト酸化物の微細構造を制御することで、これまでに報告されてき

たセラミックスの熱電特性を向上させ、実用化レベルに近づけることを目的とした。手法としては水酸化物を前駆体として、この微細構造を制御し熱処理によって層状コバルト酸化物セラミックスに変換させた。

第2章では、層状コバルト酸化物セラミックスを作製・解析する上で用いた、試薬と測定装置について明示することを目的とした。

第3章では、熱電特性の中で電気伝導率とゼーベック係数を自動的かつ同時に測定するためのシステムの構築を目的とした。

第4章では、層状コバルト酸化物の中でも多く研究が行われている  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に着目した。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  単結晶の  $ZT$  は1に近い値であるが、セラミックスの  $ZT$  は1を大きく下回っている。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  を前駆体として、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの微細構造を制御することで、セラミックスの熱電特性を向上させることを目的とした。

第5章では、層状コバルト酸化物の中でも研究があまり行われていない  $\text{Ca}_7\text{CoO}_2$  に着目した。 $\text{Ca}_7\text{CoO}_2$  単結晶は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  単結晶よりも高いパワーファクターを示す。しかし  $\text{Ca}_7\text{CoO}_2$  の分解温度が低いことから、固相法では長時間の焼成が必要となるため、セラミックスの作製例がほとんど報告されていない。本研究では前駆体として  $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_2(\text{OH})_2$  を合成し、これを短時間の焼成によって  $\text{Ca}_7\text{CoO}_2$  セラミックスに熱分解させることを目的とした。また  $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_2(\text{OH})_2$  を用いることでセラミックスの微細構造を制御し、従来よりも熱電特性を向上させることを目的とした。

第6章では、各章で得られた内容および成果を要約することを目的とした。

以下に本論文の骨格となる第3章から第5章の概要をまとめる。

### 第3章 電気伝導率およびゼーベック係数測定システムの構築

熱電特性を評価するために、電気伝導率とゼーベック係数の温度依存性を測定する装置を製作した。また装置の自動プログラムを作成し、測定システムを構築した。電極とサンプルの間での接触抵抗の寄与をなくすために、四端子法の一つである van der Pauw 法によって電気伝導率を測定した。装置の精度を評価するために標準試料として Nb ドープ  $\text{SrTiO}_3$  単結晶を用い、自作の装置によって求めた測定値と文献値の比較を行った。電気伝導率とゼーベック係数の室温における相対誤差はそれぞれ 8% と 11% であった。

### 第4章 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ の固相反応による $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ セラミックスの微細構造制御および熱電特性の評価

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は異方的な結晶構造を有するため、優れた熱電特性を得るためにはセラミックス中の粒子の配向を揃える必要がある。それでもなお、セラミックスの熱電特性は実用化レベルに達していない。本研究では  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子とマイクロ粒子を前駆体として合成した。これらに  $\text{CaCO}_3$  を加えて RTGG 法により、配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスへと変換させた。また、これまでに報告された  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスよりも優れた熱電特性をもたせ

るために、配向セラミックスに気孔を導入した。しかし従来は、セラミックスに気孔を導入すると配向性が失われる問題点があった。そこでアスペクト比の大きい  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子を一軸加圧成形することで、 $c$  軸に配向した  $\beta\text{-Co(OH)}_2\text{-CaCO}_3$  成形体を作製し、ホットフォーミング法によって多孔質（相対密度：41.0~83.8%）かつ高配向性  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスを作製した。

得られたセラミックスの電気伝導率は相対密度と共に上昇し、ゼーベック係数は密度に依存しなかった。それゆえパワーファクターは相対密度と共に増大した。また、先行研究で報告された同程度の相対密度をもつ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスとパワーファクターを比較したところ、本研究のセラミックスは最も高い値を示した。さらに、先行研究のデータをもとに本研究のセラミックスの熱伝導率を予想し  $ZT$  を計算したところ、 $ZT$  の平均値は約 0.3 となった。緻密で配向したセラミックスの  $ZT$  は 0.2 を下回るため、本手法で作製した多孔質かつ高配向性の微細構造は熱電特性の向上に有効だといえる。また、 $ZT$  の相対密度に対する関係性から、高い  $ZT$  を示す最適な相対密度は 60~85%であることが本研究で明らかとなった。

## 第 5 章 水酸化物固溶体の熱分解による $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスの作製および熱電特性の評価

分解温度の低い  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  セラミックスを作製するために、前駆体として  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を用いた。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $0.26 \leq y \leq 0.50$ ) に熱分解させるためには、 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の  $z$  は  $0.21 \leq z \leq 0.33$  の範囲にしなければならない。だが  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  のイオン半径は大きく異なることから共沈法によって得られる  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の固溶濃度  $z$  は低い。本研究ではアルカリ水溶液に  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  を含む原料溶液を滴下する手法（逆共沈法）によって、固溶濃度の増加を図った。またアルカリ水溶液の pH 調整の精度は固溶濃度の再現性に大きく影響するため、アルカリ誤差の低い KOH 水溶液を用いることで、 $z = 0.22$  の  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を再現よく合成することができた。

$\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) はサブミクロンサイズの板状粒子であり、この板状粒子を一軸加圧成形することで  $c$  軸に配向した成形体を作製した。そして 923 K、5 h の短時間の熱処理によって  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $y = 0.46$ ) と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  からなるセラミックスに変換させた。前駆体である  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  はどちらも  $\text{CoO}_2$  層を有するため、トポタクティックな熱分解反応によって  $c$  軸に配向した  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  に変換した。副相として相対量 17 mol% の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が生成したが、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  粒子がネッキングを形成したため、電気伝導率は半導体的な挙動を示した。また、セラミックスを構成する粒子は  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のナノコンポジットであるため、粒界密度が高くエネルギーフィルタリング効果によって従来よりも高いゼーベック係数を示した。

## 第1章 参考文献

- [1] 経済産業省 資源エネルギー庁, “2019—日本が抱えているエネルギー問題 (前編),” 2019/08/13更新.  
<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/energyissue2019.html> (最終閲覧日: 2019/11/21)
- [2] 梶川武信, 河本邦仁 監修, “熱電変換の基礎と材料プロセス技術～熱電学シリーズ2～熱電材料と製造プロセス技術,” サイエンス&テクノロジー (2012).
- [3] (社)日本セラミックス協会, 日本熱電学会 編, “環境調和型新材料シリーズ 熱電変換材料,” 日刊工業新聞社 (2011).
- [4] 梶川武信 監修, “熱電変換技術ハンドブック,” エヌ・ティー・エス (2008).
- [5] G.J. Snyder and E.S. Toberer, “Complex Thermoelectric Materials,” *Nat. Mater.* **7** (2008) 105–114.
- [6] M. Cutler, J.F. Leavy and R.L. Fitzpatrick, “Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide,” *Phys. Rev.* **133** (1964) A1143–A1152.
- [7] P.A. Cox 著, 魚崎浩平 訳, “固体の電子構造と化学,” 技報堂出版株式会社 (2014).
- [8] K. Koumoto, I. Terasaki and R. Funahashi, “Complex Oxide Materials for Potential Thermoelectric Applications,” *MRS Bull.* **31** (2006) 206–210.
- [9] G.J. Snyder, T. Caillat and J.-P. Fleurial, “Thermoelectric, Transport, and Magnetic Properties of the Polaron Semiconductor  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{3-x}\text{Se}_4$ ,” *Phys. Rev. B* **62** (2000) 10185–10193.
- [10] 作道恒太郎, “固体物理 格子振動・誘電体,” 裳華房 (2009).
- [11] 寺崎一郎 著, “熱電材料の物質科学 熱力学・物性物理学・ナノ科学,” 内田老鶴帆 (2017).
- [12] F. Yang and C. Dames, “Mean Free Path Spectra as a Tool to Understand Thermal Conductivity in Bulk and Nanostructures,” *Phys. Rev. B* **87** (2013) 035437.
- [13] T.M. Tritt and M.A. Subramanian, “Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird’s Eye View,” *MRS Bull.* **31** (2006) 188–198.
- [14] T.M. Tritt, “Holey and Unholey Semiconductors,” *Science* **283** (1999) 804–805.
- [15] F.J. DiSalvo, “Thermoelectric Cooling and Power Generation,” *Science* **285** (1999) 703–706.
- [16] S.K. Mishra, S. Satpathy and O. Jepsen, “Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride and Bismuth Selenide,” *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 461–470.
- [17] G.A. Slack, “Handbook of Thermoelectrics,” *CRC Press* (1995).
- [18] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong 著, 田中勝久, 平尾一之, 北川進 訳 “シュライバー・アトキンス無機化学 (上),” 東京化学同人 (2008).
- [19] M. Michiardi, I. Aguilera, M. Bianchi, V.E. de Carvalho, L.O. Ladeira, N.G. Teixeira, E.A. Soares, C. Friedrich, S. Blügel and P. Hofmann, “Bulk Band Structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,” *Phys. Rev. B* **90** (2014) 075105.



- [20] D.-Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis, M. Rocci-Lane, C. Kannewurf, M. Bastea, C. Uher and M.G. Kanatzidis, “CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>: A High-Performance Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications,” *Science* **287** (2000) 1024–1027.
- [21] Z.H. Dughaish, “Lead Telluride as a Thermoelectric Material for Thermoelectric Power Generation,” *Physica B* **322** (2002) 205–223.
- [22] J. Yang and T. Caillat, “Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation,” *MRS Bull.* **31** (2006) 224–229.
- [23] D.J. Singh, “Doping-Dependent Thermopower of PbTe from Boltzmann Transport Calculations,” *Phys. Rev. B* **81** (2010) 195217.
- [24] D.M. Rowe ed., “Thermoelectrics Handbook Macro to Nano,” *CRC Press* (2006).
- [25] Y. Pei, X. Shi, A. Lalonde, H. Wang, L. Chen and G.J. Snyder, “Convergence of Electronic Bands for High Performance Bulk Thermoelectrics,” *Nature* **473** (2011) 66–69.
- [26] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis and M.G. Kanatzidis, “Cubic AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit,” *Science* **303** (2004) 818–821.
- [27] D.A. Broido, M. Malorny, G. Birner, N. Mingo and D.A. Stewart, “Intrinsic Lattice Thermal Conductivity of Semiconductors from First Principles,” *Appl. Phys. Lett.* **91** (2007) 231922.
- [28] J.P. Dismukes, L. Ekstrom, E.F. Steigmeier, I. Kudman and D.S. Beers, “Thermal and Electrical Properties of Heavily Doped Ge-Si Alloys up to 1300°K,” *J. Appl. Phys.* **35** (1964) 2899–2907.
- [29] C.B. Vining, W. Laskow, J.O. Hanson, R.R. Van der Beck and P.D. Gorsuch, “Thermoelectric Properties of Pressure-Sintered Si<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub> Thermoelectric Alloys,” *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 4333–4340.
- [30] T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky, “Preparation and Thermoelectric Properties of Semiconducting Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>,” *J. Phys. Chem. Solids* **58** (1997) 1119–1125.
- [31] G.J. Snyder, M. Christensen, E. Nishibori, T. Caillat and B.B. Iversen, “Disordered Zinc in Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> with Phonon-Glass and Electron-Crystal Thermoelectric Properties,” *Nat. Mater.* **3** (2004) 458–463.
- [32] J.W. Fergus, “Oxide Materials for High Temperature Thermoelectric Energy Conversion,” *J. Eur. Ceram. Soc.* **32** (2012) 525–540.
- [33] J. He, Y. Liu and R. Funahashi, “Oxide Thermoelectrics: The Challenges, Progress, and Outlook,” *J. Mater. Res.* **26** (2011) 1762–1772.
- [34] L.F. Mattheiss, “Energy Bands for KNiF<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, KMoO<sub>3</sub>, and KTaO<sub>3</sub>,” *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4718–4740.
- [35] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta and K. Koumoto, “High-Temperature Carrier Transport and Thermoelectric Properties of Heavily La- or Nb-Doped SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals,” *J. Appl. Phys.*

- 97 (2005) 034106.
- [36] T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka and Y. Tokura, “Large Thermoelectric Response of Metallic Perovskites:  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ ),” *Phys. Rev. B* **63** (2001) 113104.
- [37] Z. Lu, H. Zhang, W. Lei, D.C. Sinclair and I.M. Reaney, “High-Figure-of-Merit Thermoelectric La-Doped A-Site-Deficient  $\text{SrTiO}_3$  Ceramics,” *Chem. Mater.* **28** (2016) 925–935.
- [38] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi and H. Arai, “Thermoelectric Properties of Al-Doped ZnO as a Promising Oxide Material for High-Temperature Thermoelectric Conversion,” *J. Mater. Chem.* **7** (1997) 85–90.
- [39] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi and H. Arai, “High-Temperature Thermoelectric Properties of  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ ,” *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 1816–1818.
- [40] G.A. Slack, “Thermal Conductivity of II-VI Compounds and Phonon Scattering by  $\text{Fe}^{2+}$  Impurities,” *Phys. Rev. B* **6** (1972) 3791–3800.
- [41] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, “Large Thermoelectric Power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  Single Crystals,” *Phys. Rev. B* **56** (1997) R12685–R12687.
- [42] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau and J. Hejtmanek, “Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,” *Phys. Rev. B* **62** (2000) 166–175.
- [43] R.J. Balsys and R.L. Davis, “Refinement of the Structure of  $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$  Using Neutron Powder Diffraction,” *Solid State Ion.* **93** (1996) 279–282.
- [44] Y. Miyazaki, X. Huang, T. Kajiwara, H. Yamane and T. Kajitani, “Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of Layered Cobalt Oxide  $\text{Ca}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.47$ ),” *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** (2009) 42–46.
- [45] Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii and T. Kajitani, “Modulated Structure of the Thermoelectric Compound  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 491–497.
- [46] K. Fujita, T. Mochida and K. Nakamura, “High-Temperature Thermoelectric Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  Single Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 4644–4647.
- [47] Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata and I. Terasaki, “Specific-Heat Evidence for Strong Electron Correlations in the Thermoelectric Material  $(\text{Na,Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$ ,” *Phys. Rev. B* **60** (1999) 10580–10583.
- [48] M. Shikano, R. Funahashi and M. Kitawaki, “Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  Aligned Crystals,” *J. Mater. Res.* **20** (2005) 3082–3087.
- [49] M. Shikano and R. Funahashi, “Electrical and Thermal Properties of Single-Crystalline  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$  with a  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Structure,” *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1851–1853.
- [50] D.J. Singh, “Electronic Structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,” *Phys. Rev. B* **61** (2000) 13397–13402.

- [51] K. Kuroki and R. Arita, ““Pudding Mold” Band Drives Large Thermopower in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 083707.
- [52] N. Hamada, T. Imai and H. Funashima, “Thermoelectric Power Calculation by the Boltzmann Equation:  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ,” *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 365221.
- [53] K. Kuroki, Y. Tanaka and R. Arita, “Possible Spin-Triplet  $f$ -Wave Pairing Due to Disconnected Fermi Surfaces in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,” *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 077001.
- [54] H.-B. Yang, Z.-H. Pan, A.K.P. Sekharan, T. Sato, S. Souma, T. Takahashi, R. Jin, B.C. Sales, D. Mandrus, A.V. Fedorov, Z. Wang and H. Ding, “Fermi Surface Evolution and Luttinger Theorem in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ : A Systematic Photoemission Study,” *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 146401.
- [55] T. Shimojima, K. Ishizaka, S. Tsuda, T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, P. Badica, K. Yamada and K. Togano, “Angle-Resolved Photoemission Study of the Cobalt Oxide Superconductor  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ : Observation of the Fermi Surface,” *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 267003.
- [56] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, “Thermopower in Cobalt Oxides,” *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6869–6872.
- [57] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau and P. Hagenmuller, “Sur de Nouveaux Bronzes Oxygénés de Formule  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \leq 1$ ). Le Système Cobalt-Oxygène-Sodium,” *J. Solid State Chem.* **6** (1973) 532–537.
- [58] M. Mikami, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, R. Funahashi and M. Shikano, “Thermoelectric Properties of Two  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  Crystallographic Phases Temperature,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 7383–7386.
- [59] M.L. Foo, R.E. Schaak, V.L. Miller, T. Klimczuk, N.S. Rogado, Y. Wang, G.C. Lau, C. Craley, H.W. Zandbergen, N.P. Ong and R.J. Cava, “Chemical Instability of the Cobalt Oxyhydrate Superconductor under Ambient Conditions,” *Solid State Commun.* **127** (2003) 33–37.
- [60] K. Vidyasagar, J. Gopalakrishnan and C.N.R. Rao, “A Convenient Route for the Synthesis of Complex Metal Oxides Employing Solid-Solution Precursors,” *Inorg. Chem.* **23** (1984) 1206–1210.
- [61] H. Itahara, W.-S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani and K. Koumoto, “The Formation Mechanism of a Textured Ceramic of Thermoelectric  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  on  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  Templates through in Situ Topotactic Conversion,” *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6367–6373.
- [62] T. Sun, H.H. Hng, Q. Yan and J. Ma, “Effects of Pulsed Laser Deposition Conditions on the Microstructure of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Thin Films,” *J. Electron. Mater.* **39** (2010) 1611–1615.
- [63] J. Liu, X. Huang, F. Li, R. Liu and L. Chen, “Low-Temperature Magnetic and Thermoelectric Properties of Layered  $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$  Crystals,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 074802.
- [64] H. Tran, T. Mehta, M. Zeller and R.H. Jarman, “Synthesis and Characterization of Mixed Phases in the Ca–Co–O System Using the Pechini Method,” *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 2450–

2456.

- [65] B.L. Cushing and J.B. Wiley, "Topotactic Routes to Layered Calcium Cobalt Oxides," *J. Solid State Chem.* **141** (1998) 385–391.
- [66] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno and H. Yamada, "High Temperature Thermoelectric Properties of Oxide  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ ," *J. Mater. Chem.* **9** (1999) 1659–1660.
- [67] Y. Miyazaki, K. Kudo, M. Akoshima, Y. Ono, Y. Koike and T. Kajitani, "Low-Temperature Thermoelectric Properties of the Composite Crystal  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.34}]_{0.614}[\text{CoO}_2]$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L531–L533.
- [68] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka, "An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air," *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L1127–L1129.
- [69] Y.Q. Guo, J.L. Luo, D. Wu, Z. Li, N.L. Wang, D. Jin, H.Y. Zhang and Y.G. Zhao, "Low-Temperature Magnetic and Transport Properties of Layered  $(\text{Sr,Ca})_x\text{CoO}_2$  Single Crystals," *Phys. Rev. B* **75** (2007) 214432.
- [70] M. Shikano and R. Funahashi, "Electrical and Thermal Properties of Single-Crystalline  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$  with a  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Structure," *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1851–1853.
- [71] B.C. Zhao, Y.P. Sun, W.J. Lu, X.B. Zhu and W.H. Song, "Enhanced Spin Fluctuations in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  Single Crystals," *Phys. Rev. B* **74** (2006) 144417.
- [72] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su and X. Liu, "Enhanced High Temperature Thermoelectric Characteristics of Transition Metals Doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  by Cold High-Pressure Fabrication," *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 033708.
- [73] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.-W. Nan and Z. Shen, "Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1337–1340.
- [74] H. Itahara, K. Fujita, J. Sugiyama, K. Nakamura and T. Tani, "Highly Textured  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  Ceramics Fabricated by Both Templated Grain Growth and Reactive Templated Grain Growth Methods Using Single-Crystalline Particles as Templates," *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111** (2003) 227–231.
- [75] H. Itahara, J. Sugiyama and T. Tani, "Enhancement of Electrical Conductivity in Thermoelectric  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  Ceramics by Texture Improvement," *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 5134–5139.
- [76] Y. Zhang and J. Zhang, "Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics by Spark Plasma Sintering," *J. Mater. Process. Technol.* **208** (2008) 70–74.
- [77] D. Wang, L. Chen, Q. Yao and J. Li, "High-Temperature Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  with Eu Substitution," *Solid State Commun.* **129** (2004) 615–618.
- [78] Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W.S. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric

- Performance of Bi- and Na-Substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Improved through Ceramic Texturing,” *J. Mater. Chem.* **13** (2003) 1094–1099.
- [79] D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina and J.G. Noudem, “Texture, Mechanical and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics,” *J. Alloy. Compd.* **490** (2010) 472–479.
- [80] P.-H. Xiang, Y. Kinemuchi, H. Kaga and K. Watari, “Fabrication and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  Composites,” *J. Alloy. Compd.* **454** (2008) 364–369.
- [81] H. Itahara, C. Xia, J. Sugiyama and T. Tani, “Fabrication of Textured Thermoelectric Layered Cobaltites with Various Rock Salt-Type Layers by Using  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  Platelets as Reactive Templates,” *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 61–66.
- [82] Y. Zhou, I. Matsubara, S. Horii, T. Takeuchi, R. Funahashi, M. Shikano, J. Shimoyama, K. Kishio, W. Shin, N. Izu and N. Murayama, “Thermoelectric Properties of Highly Grain-Aligned and Densified Co-Based Oxide Ceramics,” *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 2653–2658.
- [83] M. Presečnik, J. de Boor and S. Bernik, “Synthesis of Single-Phase  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics and their Processing for a Microstructure-Enhanced Thermoelectric Performance,” *Ceram. Int.* **42** (2016) 7315–7327.
- [84] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial and P. Gogna, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials,” *Adv. Mater.* **19** (2007) 1043–1053.
- [85] T.E. Humphrey, M.F. O’Dwyer and H. Linke, “Power Optimization in Thermionic Devices,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) 2051–2054.
- [86] J.-H. Bahk, Z. Bian and A. Shakouri, “Electron Energy Filtering by a Nonplanar Potential to Enhance the Thermoelectric Power Factor in Bulk Materials,” *Phys. Rev. B* **87** (2013) 075204.
- [87] D. Narducci, E. Selezneva, G. Cerofolini, S. Frabboni and G. Ottaviani, “Impact of Energy Filtering and Carrier Localization on the Thermoelectric Properties of Granular Semiconductors,” *J. Solid State Chem.* **193** (2012) 19–25.
- [88] G. Chen, “Thermal Conductivity and Ballistic-Phonon Transport in the Cross-Plane Direction of Superlattices,” *Phys. Rev. B* **57** (1998) 14958–14973.
- [89] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R.W. Gould, D.C. Cuff, M.Y. Tang, M.S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, “Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured *p*-Type Silicon Germanium Bulk Alloys,” *Nano Lett.* **8** (2008) 4670–4674.
- [90] R. Yang, G. Chen and M.S. Dresselhaus, “Thermal Conductivity of Simple and Tubular Nanowire Composites in the Longitudinal Direction,” *Phys. Rev. B* **72** (2005) 125418.
- [91] J. Tang, H.-T. Wang, D.H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T.P. Russell and P. Yang, “Holey Silicon as an Efficient Thermoelectric Material,” *Nano Lett.* **10** (2010) 4279–4283.
- [92] J. Lee, W. Lee, G. Wehmeyer, S. Dhuey, D.L. Olynick, S. Cabrini, C. Dames, J.J. Urban and P. Yang, “Investigation of Phonon Coherence and Backscattering Using Silicon Nanomeshes,”

- Nat. Commun.* **8** (2017) 14054.
- [93] L. Weber and E. Gmelin, "Transport Properties of Silicon," *Appl. Phys. A* **53** (1991) 136–140.
- [94] M. Bittner, L. Helmich, F. Nietschke, B. Geppert, O. Oeckler and A. Feldhoff, "Porous  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  with Enhanced Thermoelectric Properties Derived from Sol–Gel Synthesis," *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** (2017) 3909–3915.
- [95] L. Zou, X. Xiang, M. Wei, F. Li and D.G. Evans, "Single-Crystalline  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Spinel Phosphor via a Single-Source Inorganic Precursor Route," *Inorg. Chem.* **47** (2008) 1361–1369.
- [96] F. Li, J. Liu, D.G. Evans and X. Duan, "Stoichiometric Synthesis of Pure  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors," *Chem. Mater.* **16** (2004) 1597–1602.
- [97] L. Zou, F. Li, X. Xiang, D.G. Evans and X. Duan, "Self-Generated Template Pathway to High-Surface-Area Zinc Aluminate Spinel with Mesopore Network from a Single-Source Inorganic Precursor," *Chem. Mater.* **18** (2006) 5852–5859.
- [98] S. Cho, J.-W. Jang, K.-J. Kong, E.S. Kim, K.-H. Lee and J.S. Lee, "Anion-Doped Mixed Metal Oxide Nanostructures Derived from Layered Double Hydroxide as Visible Light Photocatalysts," *Adv. Funct. Mater.* **23** (2013) 2348–2356.
- [99] D.G. Evans and X. Duan, "Preparation of Layered Double Hydroxides and their Applications as Additives in Polymers, as Precursors to Magnetic Materials and in Biology and Medicine," *Chem. Commun.* (2006) 485–496.
- [100] E. Hosono, S. Fujihara, T. Kimura and H. Imai, "Growth of Layered Basic Zinc Acetate in Methanolic Solutions and its Pyrolytic Transformation into Porous Zinc Oxide Films," *J. Colloid Interface Sci.* **272** (2004) 391–398.
- [101] F. Delorme, C.F. Martin, P. Marudhachalam, G. Guzman, D.O. Ovono and O. Fraboulet, "Synthesis of Thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics with High ZT Values from a  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ -Layered Double Hydroxide Precursor," *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 3287–3291.
- [102] N. Ma, J.-F. Li, B.P. Zhang, Y.H. Lin, L.R. Ren and G.F. Chen, "Microstructure and Thermoelectric Properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering," *J. Phys. Chem. Solids* **71** (2010) 1344–1349.
- [103] T. Tani, S. Isobe, W.-S. Seo and K. Koumoto, "Thermoelectric Properties of Highly Textured  $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$  Ceramics," *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 2324–2328.
- [104] S. Narushima, R. Shimonishi, M. Hagiwara and S. Fujihara, "A Novel Synthesis Method of Delafossite-Type  $\text{CuYO}_2$  Using a Layered Yttrium Hydroxide as an Yttrium Source," *J. Ceram. Soc. Jpn.* **126** (2018) 286–291.
- [105] F. Cavani, F. Trifirò and A. Vaccari, "Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications," *Catal. Today* **11** (1991) 173–301.
- [106] V. Rives and M.A. Ulibarri, "Layered Double Hydroxides (LDH) Intercalated with Metal

- Coordination Compounds and Oxometalates,” *Coord. Chem. Rev.* **181** (1999) 61–120.
- [107] A.E. Palomares, J.M. López-Nieto, F.J. Lázaro, A. López and A. Corma, “Reactivity in the Removal of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on Co/Mg/Al Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites,” *Appl. Catal. B-Environ.* **20** (1999) 257–266.
- [108] Y. Zhao, X. Jia, G. Chen, L. Shang, G.I.N. Waterhouse, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, D. O’Hare and T. Zhang, “Ultrafine NiO Nanosheets Stabilized by TiO<sub>2</sub> from Monolayer NiTi-LDH Precursors: An Active Water Oxidation Electrocatalyst,” *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 6517–6524.
- [109] L. Hu, R. Ma, T.C. Ozawa and T. Sasaki, “Oriented Monolayer Film of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.05Eu Crystallites: Quasi-Topotactic Transformation of the Hydroxide Film and Drastic Enhancement of Photoluminescence Properties,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 3846–3849.
- [110] K. Kakiuchi, E. Hosono and S. Fujihara, “Enhanced Photoelectrochemical Performance of ZnO Electrodes Sensitized with N-719,” *J. Photochem. Photobiol. A:Chem.* **179** (2006) 81–86.
- [111] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma and H. Zhou, “The Fabrication of an Upright-Standing Zinc Oxide Nanosheet for Use in Dye-Sensitized Solar Cells,” *Adv. Mater.* **17** (2005) 2091–2094.
- [112] 永長久彦 著, “溶液を反応場とする無機合成,” 培風館 (2000).
- [113] J.-M. R. Génin and C. Ruby, “Anion and Cation Distributions in Fe (II-III) Hydroxysalt Green Rusts from XRD and Mössbauer Analysis (Carbonate, Chloride, Sulphate, ...); the “Fougerite” Mineral,” *Solid State Sci.* **6** (2004) 705–718.
- [114] R. Ma, J. Liang, X. Liu and T. Sasaki, “General Insights into Structural Evolution of Layered Double Hydroxide: Underlying Aspects in Topochemical Transformation from Brucite to Layered Double Hydroxide,” *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 19915–19921.
- [115] R. Ma, K. Takada, K. Fukuda, N. Iyi, Y. Bando and T. Sasaki, “Topochemical Synthesis of Monometallic (Co<sup>2+</sup>-Co<sup>3+</sup>) Layered Double Hydroxide and its Exfoliation into Positively Charged Co(OH)<sub>2</sub> Nanosheets,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 86–89.
- [116] R.D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751–767.
- [117] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans and X. Duan, “Preparation of Layered Double Hydroxides,” *Struct. Bond.* **119** (2006) 89–119.
- [118] F. Delorme, F. Giovannelli, C. Autret-Lambert and T. Chartier, “Ca and Co Substitutions in (Ca,Co)(OH)<sub>2</sub> Hydroxides,” *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 4191–4195.
- [119] F. Giovannelli, F. Delorme, C. Autret-Lambert, A. Seron and V. Jean-Prost, “Existence of a Solid Solution from Brucite to β-Co(OH)<sub>2</sub>,” *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 1212–1216.
- [120] E.F. de Oliveira and Y. Hase, “Infrared Study of Magnesium-Nickel Hydroxide Solid Solutions,” *Vib. Spectrosc.* **31** (2003) 19–24.

- [121] R. Ma, Z. Liu, K. Takada, N. Iyi, Y. Bando and T. Sasaki, "Synthesis and Exfoliation of Co<sup>2+</sup>-Fe<sup>3+</sup> Layered Double Hydroxides: An Innovative Topochemical Approach," *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 5257–5263.
- [122] A. Seron and F. Delorme, "Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) with Varying pH: A Valuable Contribution to the Study of Mg/Al LDH Formation Mechanism," *J. Phys. Chem. Solids* **69** (2008) 1088–1090.
- [123] M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz and F.J. Urbano, "Comparative Study of Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) Layered Double Hydroxides Obtained by Coprecipitation and the Sol-Gel Method," *J. Solid State Chem.* **168** (2002) 156–161.
- [124] S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu and E. Narita, "Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation," *J. Solid State Chem.* **162** (2001) 52–62.
- [125] M. Meyn, K. Beneke and G. Lagaly, "Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides," *Inorg. Chem.* **29** (1990) 5201–5207.
- [126] W. Feitknecht and P. Schindler, "Solubility Constants of Metal Oxides, Metal Hydroxides and Metal Hydroxide Salts in Aqueous Solution," *Pure Appl. Chem.* **6** (1963) 125–206.
- [127] M.J. Guiomar, H.M. Lito, M. Filomena, G.F.C. Camões and A.K. Covington, "Equilibrium in Saturated Ca(OH)<sub>2</sub> Solutions: Parameters and Dissociation Constants," *J. Solut. Chem.* **27** (1998) 925–933.
- [128] Y.F. Orlov, E.I. Maslov and E.I. Belkina, "Solubilities of Metal Hydroxides," *Russ. J. Inorg. Chem.* **58** (2013) 1306–1314.



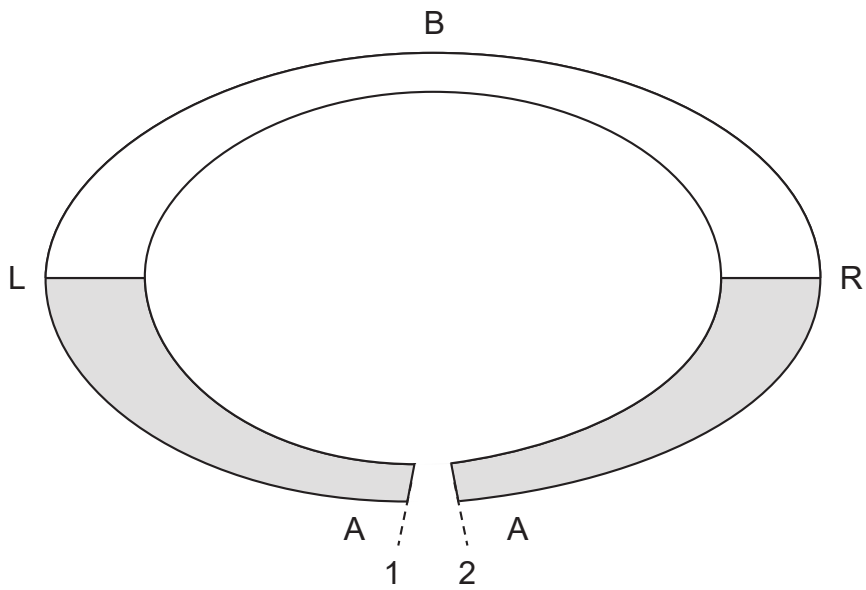


Fig. 1-1 A schematic configuration of two different materials, A and B, to observe the Seebeck and Peltier effects.

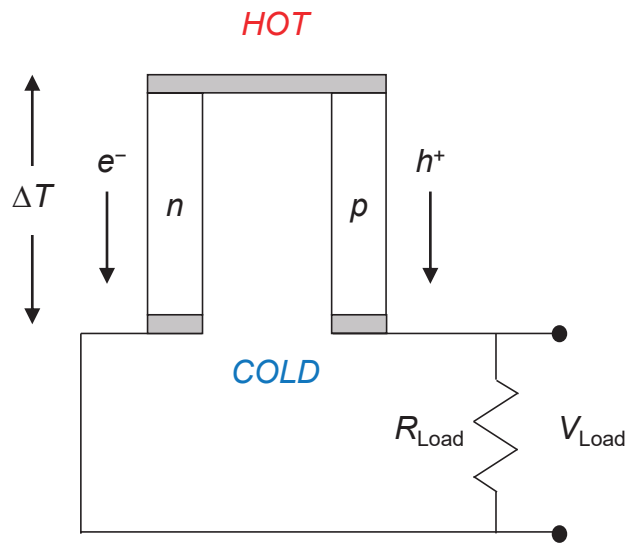


Fig. 1-2 A schematic diagram of a thermoelectric module.

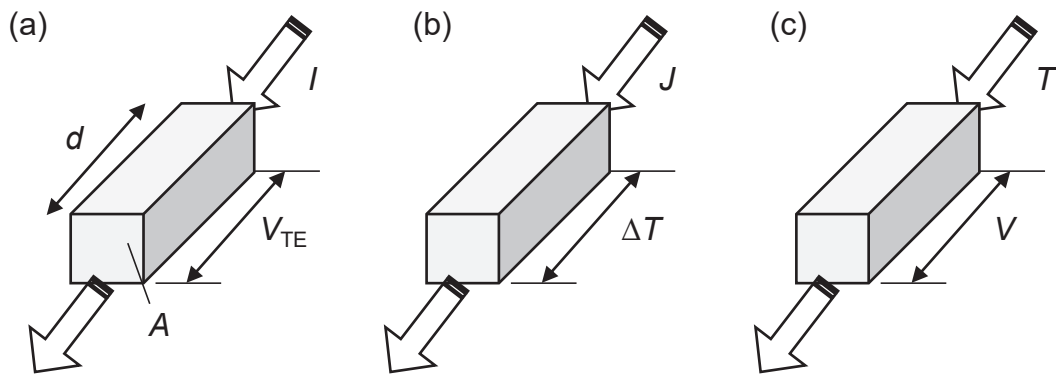


Fig. 1-3 Definition for (a) electrical conductivity, (b) thermal conductivity, and (c) Seebeck coefficient of a thermoelectric material [4].

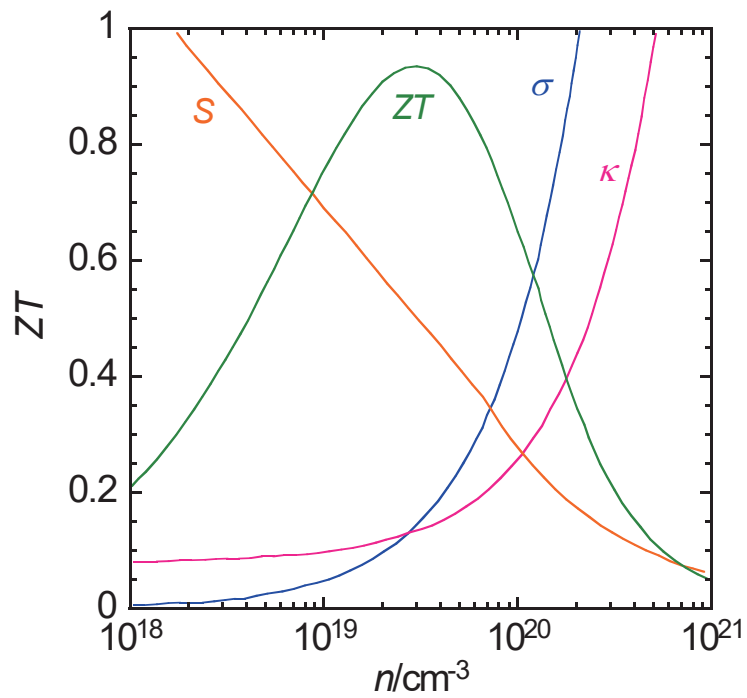


Fig. 1-4 Theoretical variation of figure of merit ( $ZT$ ), thermal conductivity ( $\kappa$ ), Seebeck coefficient ( $S$ ), and electrical conductivity ( $\sigma$ ) as a function of carrier concentration ( $n$ ) [5].

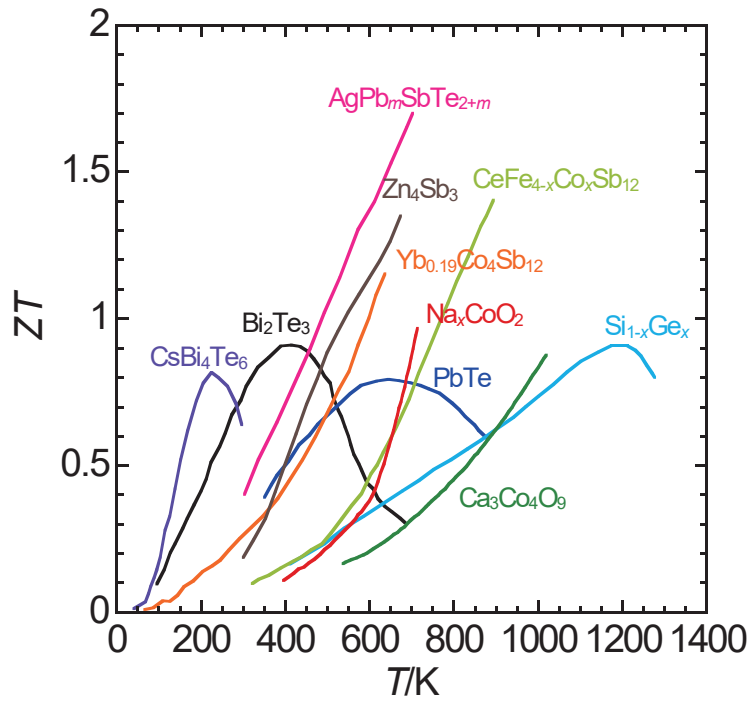


Fig. 1-5 Temperature dependence of figure of merit ( $ZT$ ) for several bulk thermoelectric materials [3,13].

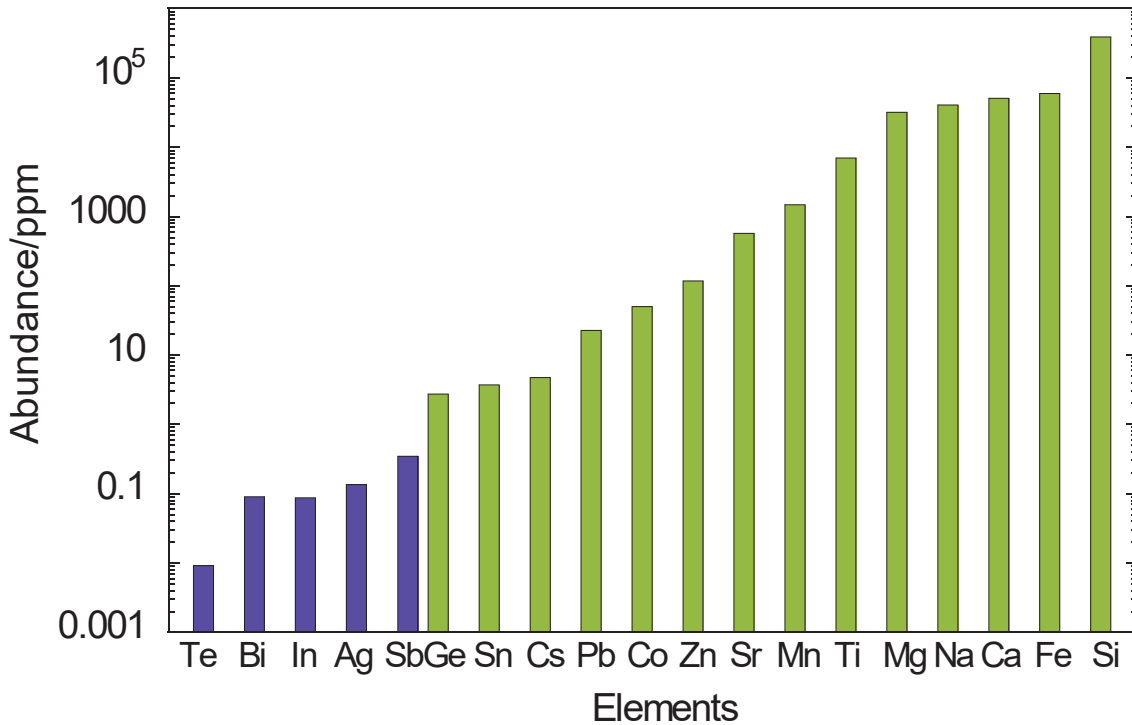


Fig. 1-6 The abundance of elements used in thermoelectric materials. The elements with an abundance below 1 ppm are represented by purple columns [33].

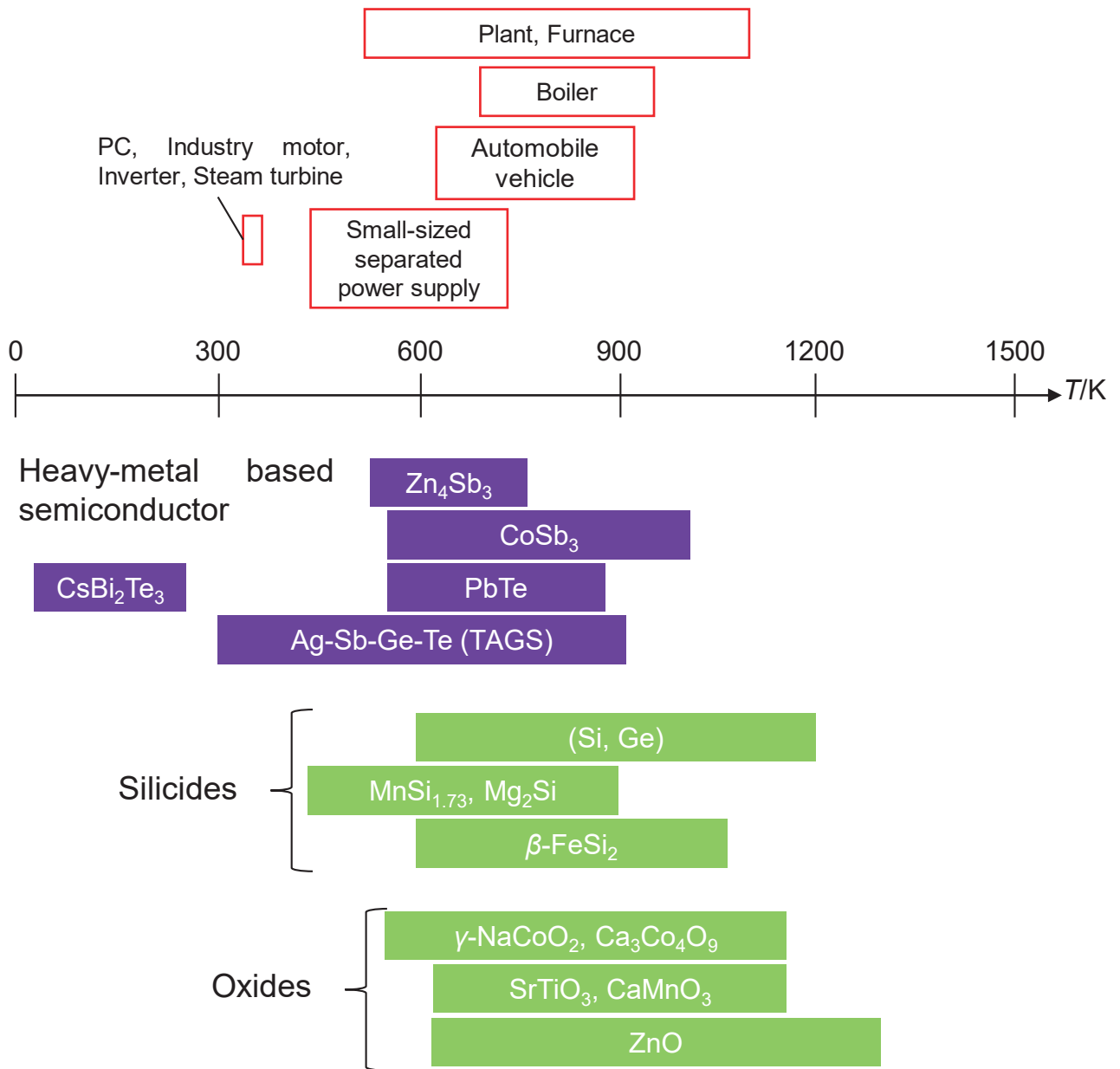


Fig. 1-7 Schematic comparison of various thermoelectric materials for applications of waste heat harvest, in terms of the operation temperature [3,33].

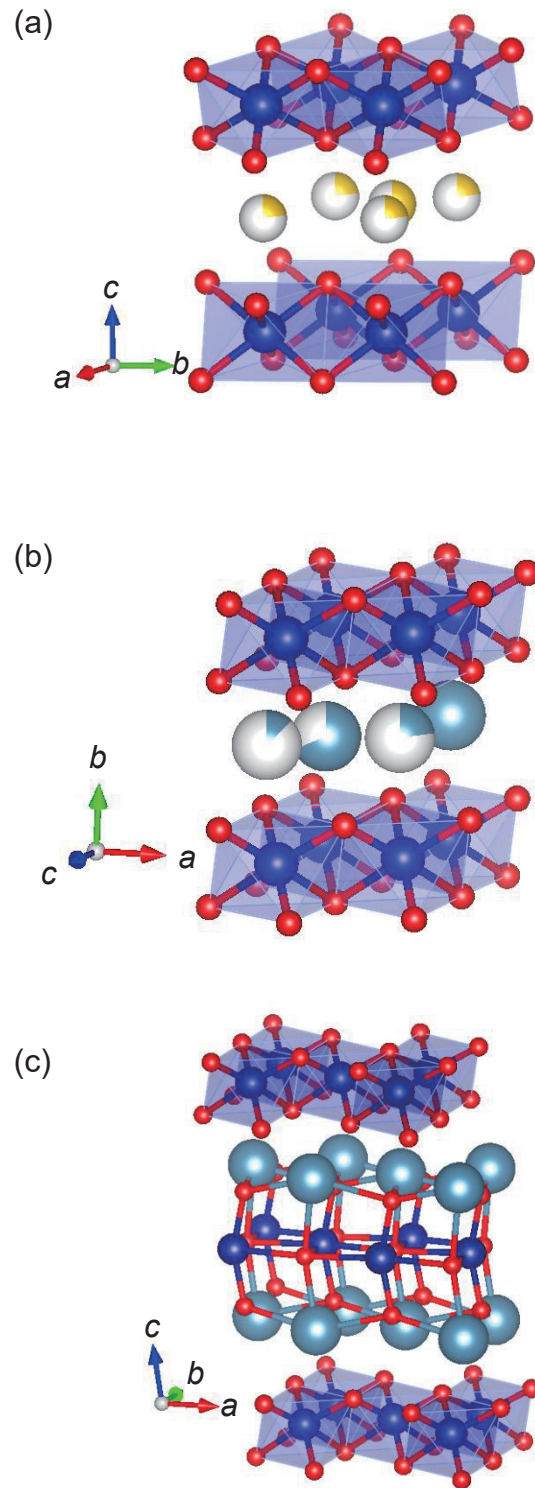


Fig. 1-8 Schematic illustrations of the crystal structure of  $\text{CoO}_2$ -based thermoelectric oxides: (a)  $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.74$ ) [43], (b)  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $y = 0.47$ ) [44], and (c)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [45]. The blue, pale-blue, red, and yellow balls represent Co, Ca, O, and Na ions, respectively.

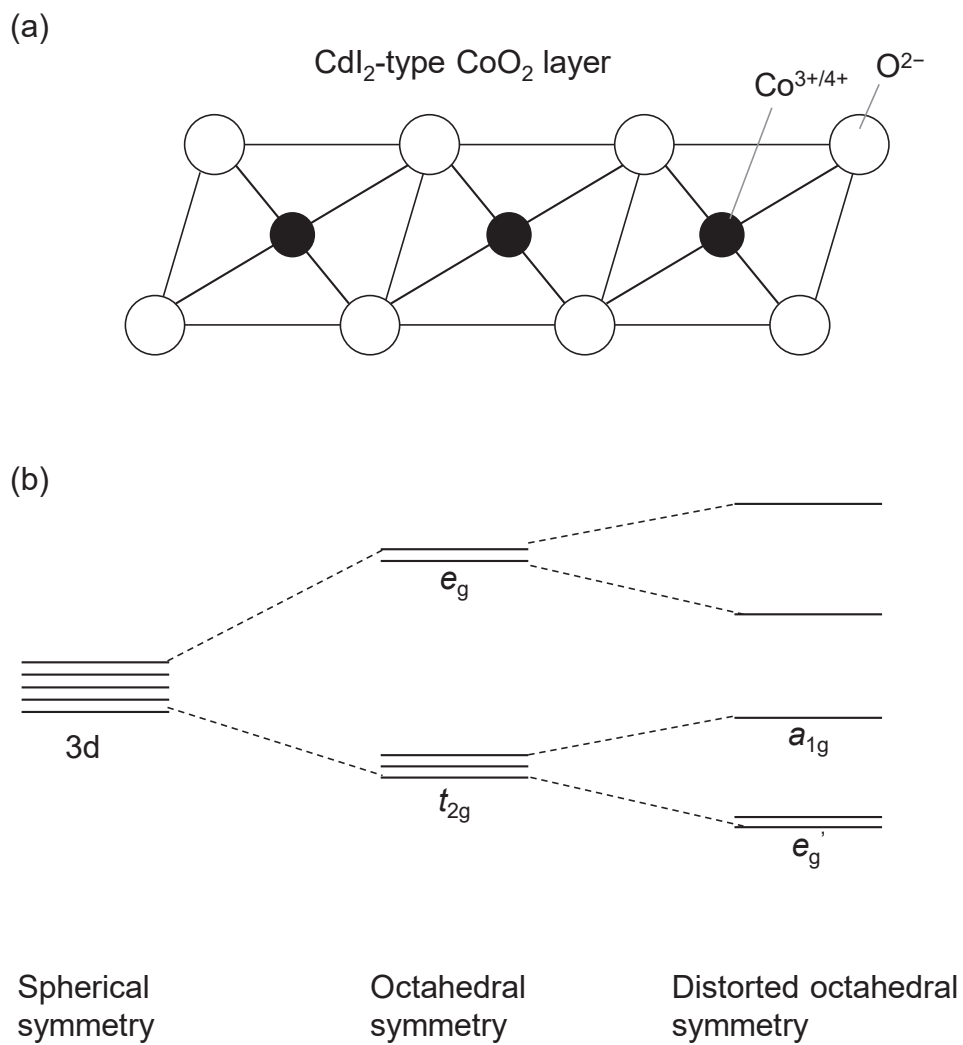


Fig. 1-9 (a) Schematic diagrams of the  $\text{CdI}_2$ -type  $\text{CoO}_2$  layer in Co-based thermoelectric oxides and (b) 3d level splitting for Co ions in the  $\text{CoO}_2$  layer [50].

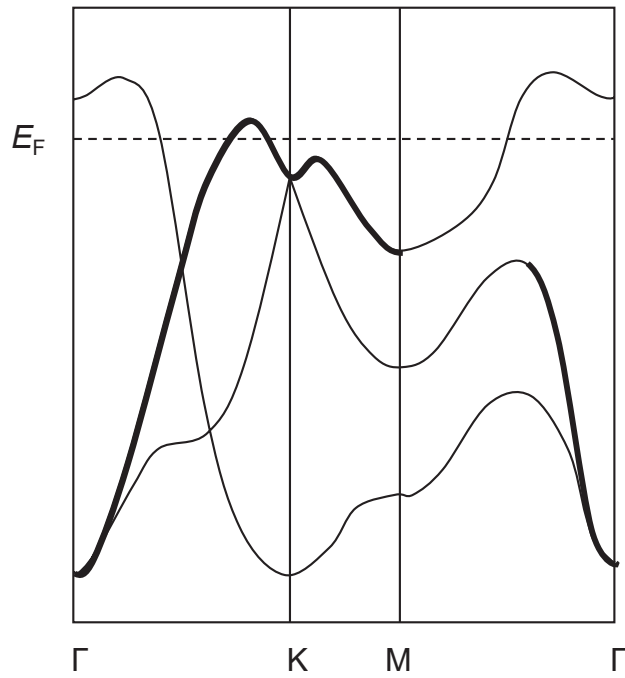


Fig. 1-10 A calculated electronic band structure for  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  near the Fermi energy  $E_F$  [53]. The thick curve denotes the portion of the upper part of the bands that has an  $e_g$ ' character to some extent.

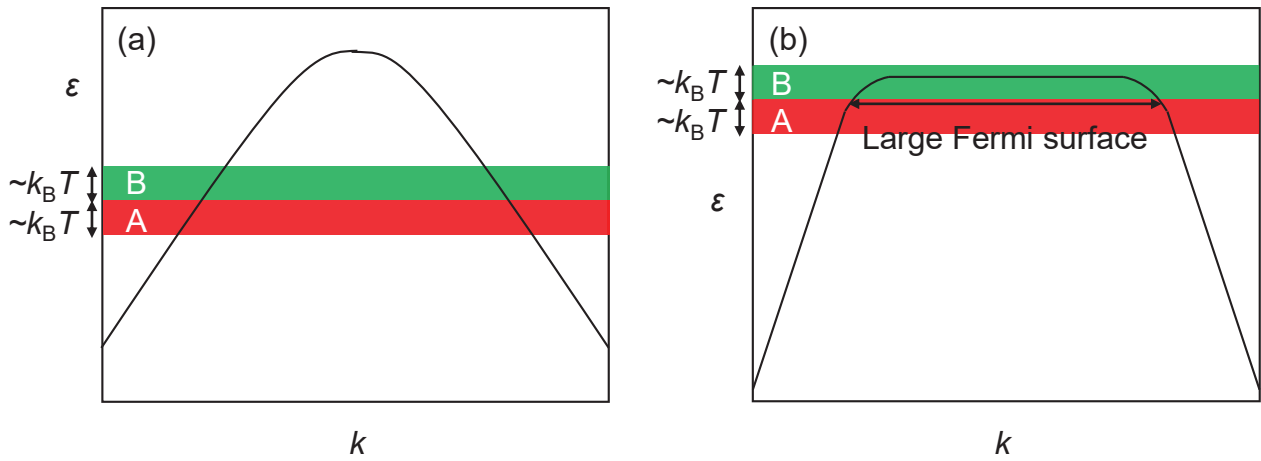


Fig. 1-11 Schematic figures for (a) a usual metallic band and (b) the pudding mold band [51].

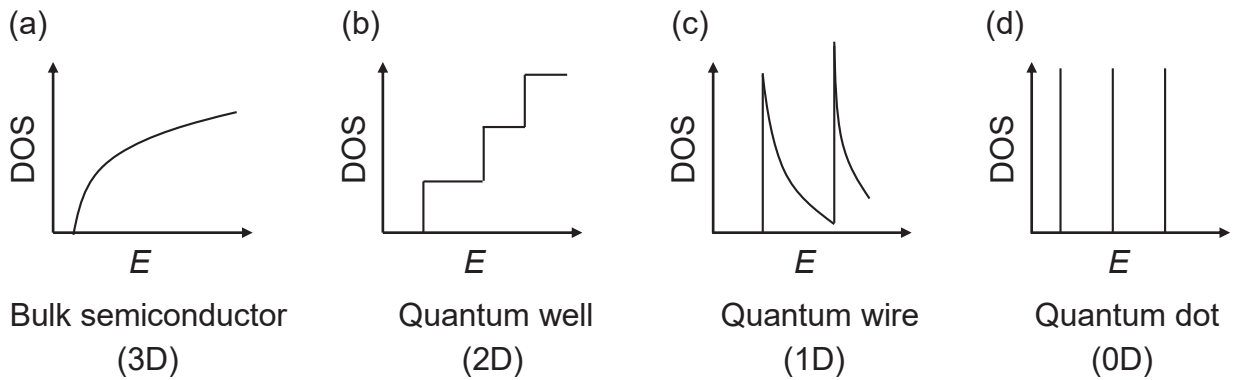


Fig. 1-12 Electronic density of states for (a) a bulk semiconductor, (b) a quantum well, (c) a quantum wire, and (d) a quantum dot [84].

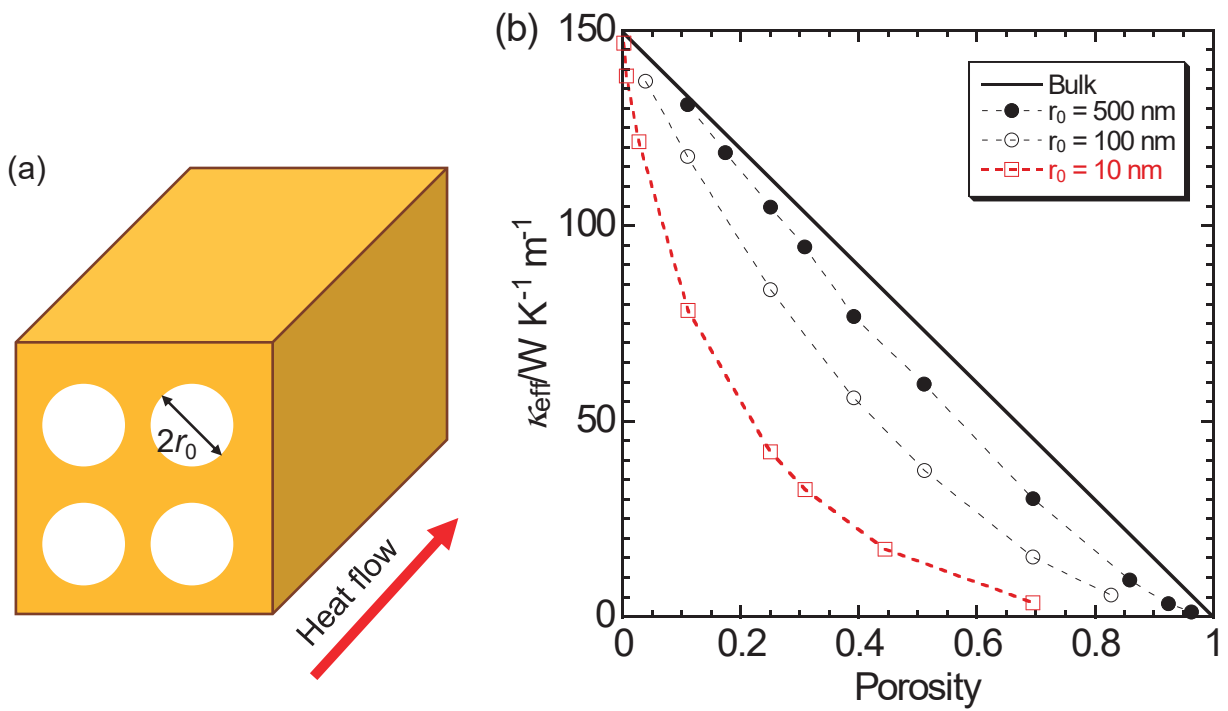


Fig. 1-13 (a) A schematic model of a cylindrical nanoporous silicon material and (b) calculated thermal conductivity of the porous silicon along the cylindrical pore direction as a function of the pore radius and porosity [90].



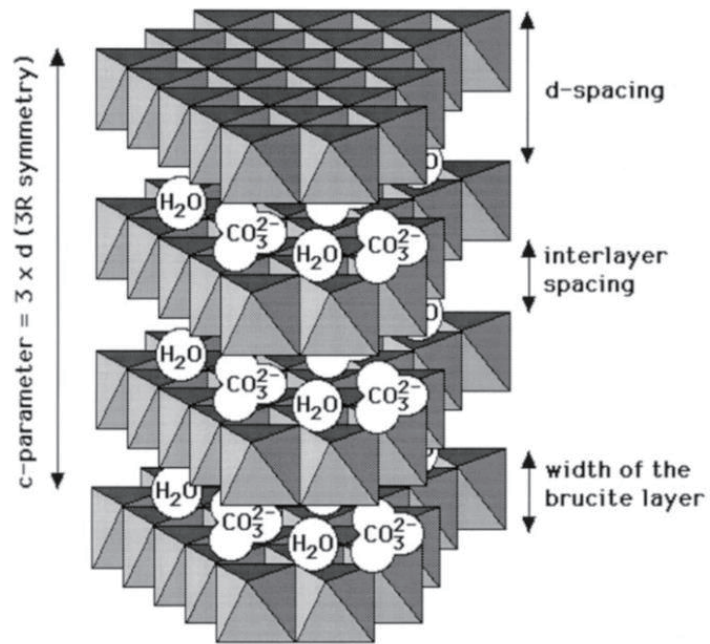


Fig. 1-14 Ideal structure of layered double hydroxides, with interlayer carbonate anions [106].

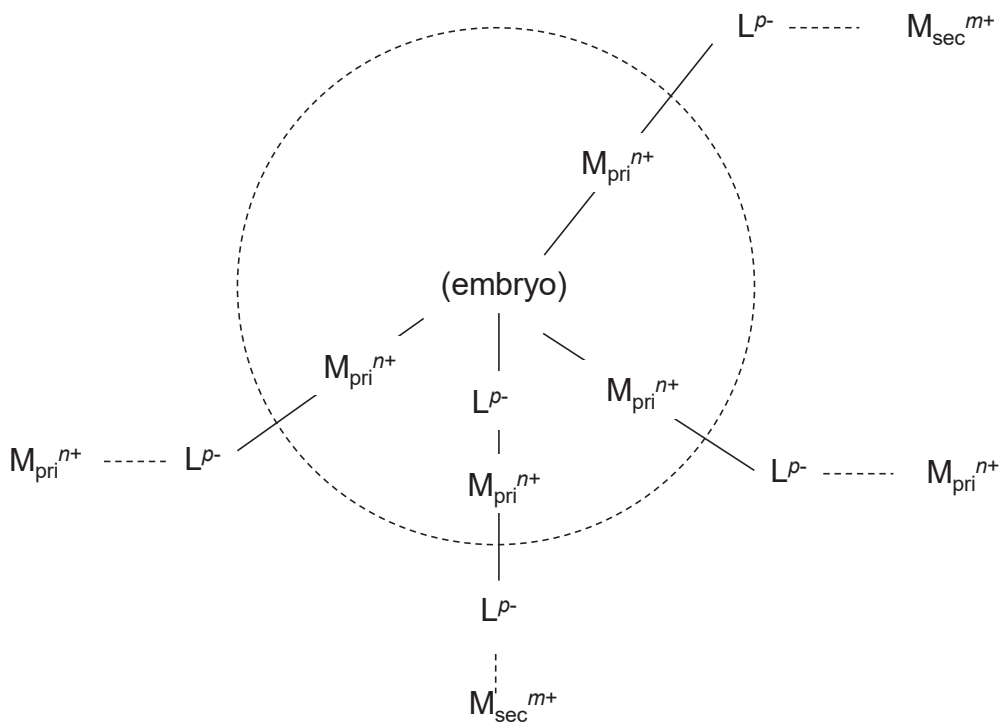


Fig. 1-15 A schematic model of the co-precipitation mechanism for gel-like precipitates [112].



## 第2章 試薬および装置に関する情報

本章では第3章以降の実験で用いた試薬と、熱電特性以外の物性の測定装置についての原理や測定条件について述べる。

### 2.1 試薬

使用した試薬の内  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  以外については購入時のまま使用し、精製は行っていない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の精製については 2.2.6 で述べる。また、イオン交換水については純水製造装置 (WG222, Yamato Scientific) 内部の前処理カートリッジ (KU201C, Yamato Scientific) およびイオン交換樹脂カートリッジ (CPC-N, Yamato Scientific) により処理した。このとき、イオン交換水の導電率は  $0.17 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$  以下であった。本実験に使用した試薬を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 Data of raw materials, washing solutions, etching solution, and reference samples.

	Reagent	Formula weight	Manufacturer	Assay
Metal source	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.93	Kanto Chemical Co., Inc.	99.0%
	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147.01	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp.	99.9%
	$\text{CaCO}_3$ <i>Calcite</i>	100.089	Kojundo Chemical Laboratory Co., Ltd.	99%
Base source	NaOH	40.00	Taisei Kagaku Co., Ltd	95.0%
	KOH	56.11	Taisei Kagaku Co., Ltd	85.0%
	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ <i>Hexamethylenetetramine</i>	140.19	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp.	99.0%
Washing solution	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	Amakasu Chemical Industries Co., Ltd	99%
	95% Methylated alcohol		IMAZU Chemical Co., Ltd	
Etching	$\text{HNO}_3$		Kanto Chemical Co., Inc.	60~61%

Reference	Ca(OH) <sub>2</sub>	74.09	FUJIFILM Wako Pure Chemical Corp. Furuuchi Chemical Corp.	96.0%
	Nb-doped SrTiO <sub>3</sub> single crystal			

## 2.2 評価および作製に用いた装置

### 2.2.1 X線回折法

X線回折装置(D8 ADVANCE, Bruker)を用い、得られた試料の同定およびピークの回折角度の測定を行った。結晶に入射したX線は格子面の原子に存在する電子によって散乱されて方向を変える。Fig. 2-1のように距離 $d_{hkl}$ 離れている等価な格子面が並んでいる場合、格子面に角度 $\theta$ で入射したX線の一部はFig. 2-1のような経路を通過して結晶の外に出る。このとき異なる格子面で散乱される波長 $\lambda$ のX線に対して、

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (n \text{ は正の整数}) \quad (2-1)$$

が成り立つと、散乱された二つのX線は互いに位相が一致する。干渉して強め合うことで、強度の高いX線が結晶から放出される[1]。この現象はブラッグ反射と呼ばれ、得られる回折パターンとICDD (International Center for Diffraction Data)を比較することで結晶相が同定できる。

X線回折ピークの半値幅から、シェラーの式[2]によって結晶子サイズ $D$ を算出した。

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2-2)$$

$B$ はピークの高さの1/2における幅を示す半値幅である。 $D$ は回折ピークに対応する結晶面に対して垂直方向の結晶子の大きさを表している。

また、成形体および焼結体の配向性を評価するためにロットゲーリングファクター $f$ を計算した[3]。計算式を以下に示す。

$$f = \frac{(P - P_0)}{(1 - P_0)},$$

$$P = \left( \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \right), \quad (2-3)$$

$$P_0 = \left( \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)} \right),$$

$I(00l)$ と $I_0(00l)$ はそれぞれ配向または無配向のサンプルにおける(00l)面のピーク強度であり、 $I(hkl)$ と $I_0(hkl)$ はそれぞれ配向または無配向のサンプルにおける(hkl)面のピーク強度である。但し、本論文で登場する試料はCoを含むことから蛍光X線の影響でバックグラウンドが高い。ゆえに、X線回折装置(XRD: X-Ray Diffraction)のソフトウェア(DIFFRAC.EVA, Bruker)を用いてバックグラウンド除去を行い、このときのピーク強度をロットゲーリングファクターの計算に用いた。 $P_0$ は $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (30-0443)とCa<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (21-0139)に基づいて算出

した。

X線源はCu K $\alpha$ 線( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )を用い、測定条件は管電圧 40 kV、管電流 40 mA、入射スリット幅 1.00 mm である。スキャンスピードは全体を測定する場合と  $d_{hkl}$  を求める場合でそれぞれ  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ 、 $1^\circ \text{ min}^{-1}$  であり、4 章と 5.4 節以降では全て  $5^\circ \text{ min}^{-1}$  で行った。

### 2.2.2 電界放出型走査電子顕微鏡

電界放出型走査電子顕微鏡(S-4700, HITACHI; Sirion, FEI; JSM-7600F, JEOL)を用いて試料の形態観察を行った。FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)による観察では、試料に電子線が照射されることにより試料表面から飛び出す二次電子を検出する。観察試料はカーボンテープにのせ、試料のチャージアップを防止するためにオスミウムコートをして 10 s 行った。観測時の加速電圧は 5 kV とした。

またエネルギー分散型 X 線分光(EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy)を用いて、局所的な試料中の成分元素と構成比率を分析した。EDX は電子線照射により発生する特性 X 線をエネルギーで分光し検出する。特定 X 線のエネルギーは元素固有であるため、元素の同定が可能であり強度から組成比が求められる。このときの加速電圧は 15 kV または 20 kV で行った。

### 2.2.3 電界放射型透過電子顕微鏡

電界放射型透過電子顕微鏡(Tecnai F20, FEI)を用いて、試料のサブナノスケールの形態観察と高速フーリエ変換による電子線回折の測定を行った。加速電圧は 200 kV で行った。FE-TEM (Field Emission Transmission Electron Microscope)用の観察試料は以下の手順で作製した。まず、メタ変性アルコール溶液に粉体試料を加えて超音波攪拌した。この分散溶液をカーボン銅メッシュグリッドに滴下し、室温で乾燥させた。

### 2.2.4 蛍光 X 線分析

X 線顕微鏡(XGT-2700, HORIBA)を用いて、試料中の成分元素と構成比率を分析した。XRF (X-Ray Fluorescence analysis)は X 線管から発生する連続 X 線 (白色 X 線) を試料に照射して蛍光 X 線を検出する。蛍光 X 線は元素ごとにエネルギーが決まっており、強度は試料を構成する元素の量に関係する。XRF では、測定元素によって異なるが、数マイクロメートルから数百マイクロメートルの深さ方向の情報が得られる[4]。よってマイクロスケールで原子が均一に分布している試料、つまり単相の組成分析に向いている。測定条件を Table 2-2 に示す。測定試料はカーボンテープ上に厚みが均一になるように粉体またはペレットを接着させた。各試料について試料表面で 3 点または 5 点測定し、組成比の平均値と標準偏差を算出した。

Table 2-2 Measurement set-up for XRF.

Measurement set-up	
Measurement time	100 s
Pulse processing time	P3
Irradiation diameter	100 $\mu\text{m}$
X-ray tube voltage	30 kV
Current	1.0 mA

### 2.2.5 赤外線分光分析

フーリエ変換赤外分光装置(ALPHA, Bruker Optics)を用いて、粉体試料中の化合物の同定や結合状態を分析した。測定には KBr 法を採用し、臭化カリウム(Okenshoji)と粉体試料をよく混合してから、一軸加圧でペレット状に成形して測定した。FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)の測定条件を Table 2-3 に示す。

Table 2-3 Measurement set-up for FT-IR.

Measurement set-up	
Mode	Transmission mode
Range	4000~500 $\text{cm}^{-1}$
Resolution	4 $\text{cm}^{-1}$
Accumulation number	16 times

### 2.2.6 pH メーター

pH メーター(D-71, F-51, HORIBA)と酸性~弱アルカリ試料用の電極(9615S-10D, HORIBA)または強アルカリ試料用の電極(9632-10D, HORIBA)を用いて溶液の pH を測定した。pH メーターによる測定はガラス電極法に基づいており、pH ガラス電極と比較電極の 2 本の電極間の電位差から pH を算出する。測定に際しては標準溶液による校正を行った。校正用の標準溶液としては、酸性~弱アルカリ試料の場合には市販の標準溶液 (pH = 4, フタル酸塩標準水溶液; pH = 7, 中性リン酸塩標準水溶液; pH = 9, ホウ酸塩標準水溶液) を用い、強アルカリ試料の場合には市販の pH = 7 標準溶液とあらかじめ調整した pH = 12 の飽和水酸化カルシウム水溶液を用いた。Fig. 2-2 に pH = 12 の飽和水酸化カルシウム水溶液の調製方法をフローチャートで示す。

### 2.2.7 熱重量/示差熱同時分析

TG/DTA (DTG-60/60H, SHIMADZU)を用いて、加熱に伴う試料の質量変化と基準物質 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )との温度差を検出した。TG-DTA (Thermo-Gravimetric/Differential Thermal Analysis)の測定条件を以下に述べる。試料と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をそれぞれ別の白金皿に入れ、昇温速度 5  $\text{K min}^{-1}$

で室温から測定した。雰囲気ガスとして空気( $50 \text{ ml min}^{-1}$ )または酸素( $100 \text{ ml min}^{-1}$ )を流入した。測定中ノイズが入るため、測定データに対してスムージング加工を行った。

### 2.2.8 Hot-forging 法

本研究では成形体に圧縮荷重を印加しながら焼成を行った。この焼成方法はホットフォーミング(Hot-forging)法と呼ばれる。加圧焼成しているペレットの径方向はフリーとなっているため、焼成中にペレットが押しつぶされて薄くなる。Fig. 2-3 にホットフォーミング法を行う装置の模式図を示す。簡略化のために電气管状炉を縦半分に割り、断面が見える状態となっている。電气管状炉はアルミフレームによって固定され、中心に二本のアルミナ管が挿入されている。アルミナ管の端はアルミプレートと接着しており、この間に成形体をセットする。下のアルミナ管はばね(青色)と接触しており、荷重計によって成形体にかかる圧力を読み取る。上のアルミナ管はハンドルにつながっているため、ハンドルを回すことで成形体にかかる圧力を調整する。本研究では焼成する前や焼成過程にペレットに印加する荷重を調整し、焼結体の密度を制御した。

## 第2章 参考文献

- [1] 田中勝久 著,“固体化学,” 東京化学同人 (2012).
- [2] 早稲田嘉夫, 松原英一郎 著, 堂山昌男, 小川恵一, 北田正弘 監修,“X線構造解析,” 内田老鶴圃 (1998).
- [3] F.K. Lotgering, “Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures-I,” *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9** (1959) 113–123.
- [4] 加藤誠軌 編,“X線分光分析,” 内田老鶴圃 (1998).



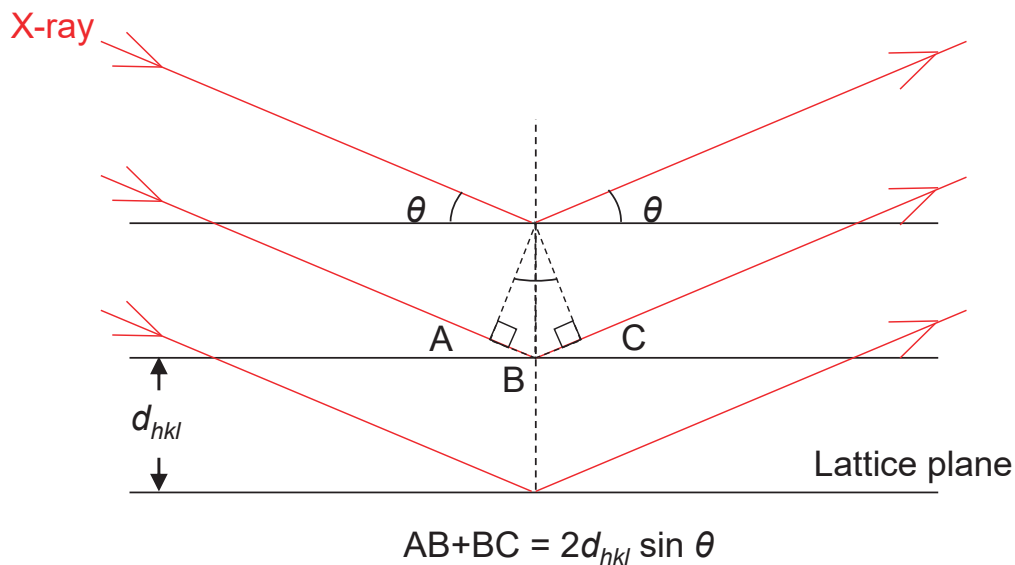


Fig. 2-1 A schematic illustration of the Bragg reflection by lattice planes in a crystal.

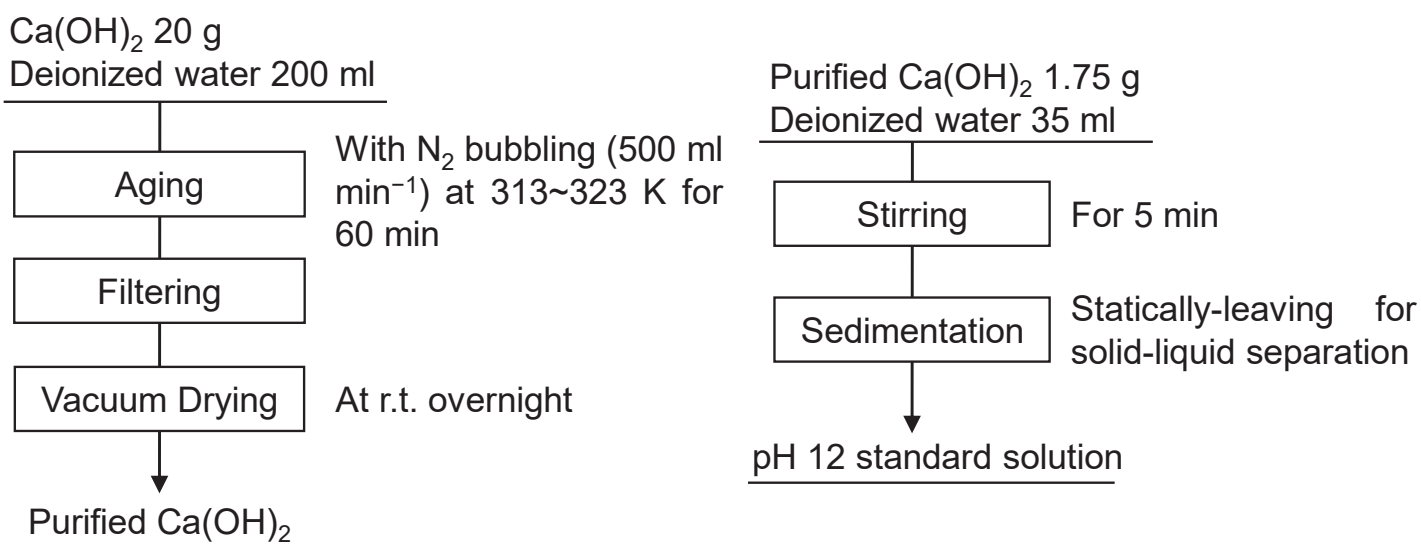


Fig. 2-2 A flow chart for the preparation of saturated calcium hydroxide solution as pH = 12 standard solution.

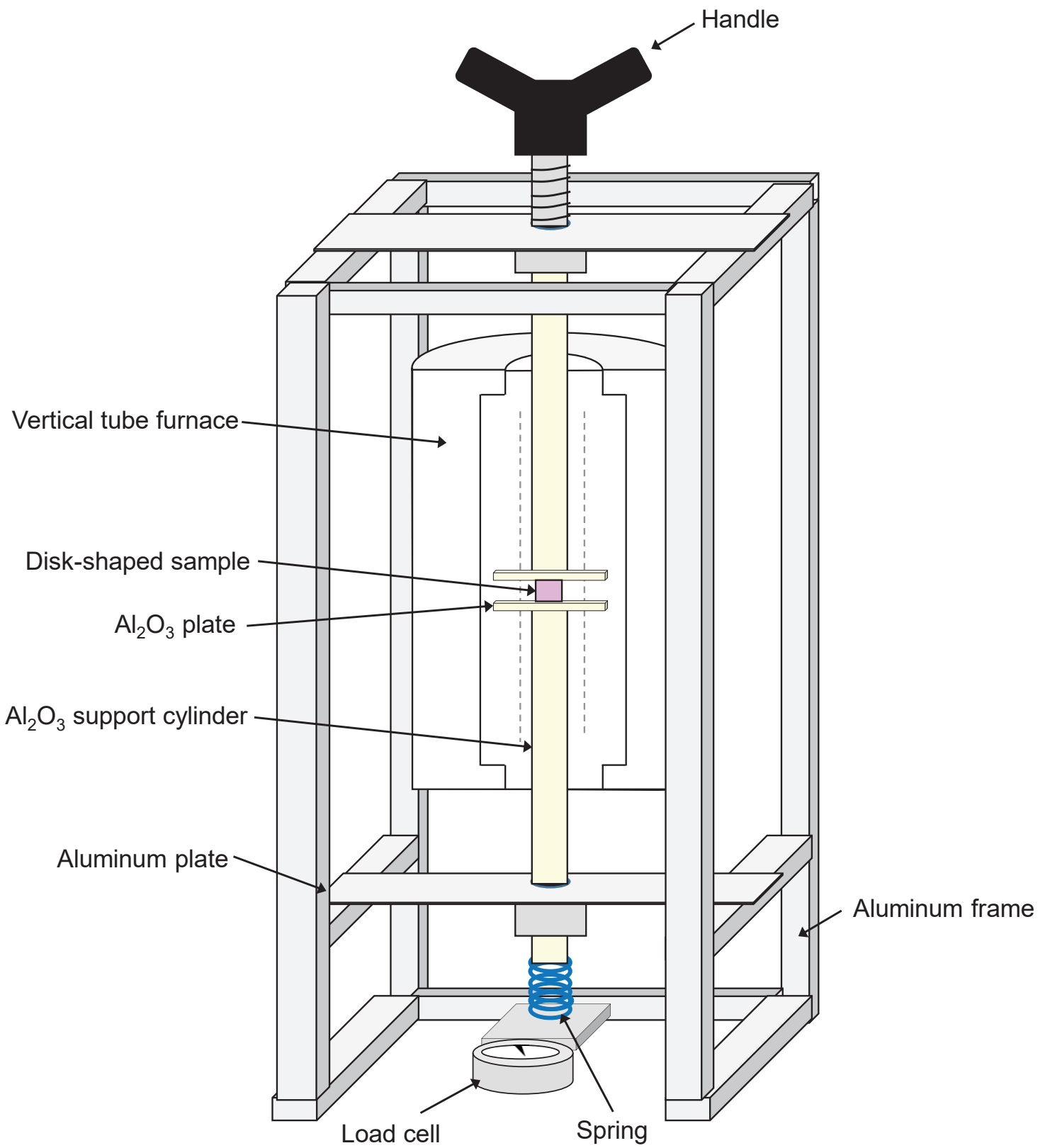


Fig. 2-3 A Schematic diagram of the apparatus for the hot-forging technique.

## 第3章 電気伝導率およびゼーベック係数測定システムの構築

熱電変換材料の特性は電気伝導率とゼーベック係数、熱伝導率によって評価される。3章では、固体試料の電気伝導率とゼーベック係数の温度依存性を自動測定できるシステムを構築した。構築した測定系の信頼性を確かめるため、標準試料として Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の電気伝導率とゼーベック係数を測定し、文献値[1]と比較した。

### 3.1 二端子法と四端子法

電気抵抗率（電気伝導率の逆数）を測定する方法として、主に2種類の電極配置がある。第一は二端子法であり、Fig. 3-1(a)に示すようにサンプルに対して2つの電極を作製し、電流と電位差を同一の回路で測定する。全抵抗  $R_T$  は、

$$R_T = V/I = 2R_W + 2R_C + R_S \quad (3-1)$$

で与えられる。ここで  $R_W$  は導線またはプローブの抵抗、 $R_C$  は導線またはプローブの接触抵抗、 $R_S$  はサンプルの抵抗である。したがって二端子法では試料の抵抗  $R_S$  のみを測定することはできず、 $R_S$  が  $R_W$  や  $R_C$  に対して十分に大きくない（試料の導電性が高い）場合には大きな測定誤差が生じる。その問題点を解消する方法として Fig. 3-1(b)で示す四端子法がある。電流経路は Fig. 3-1(a)と同じだが、電圧は追加した2つの端子で測る。電圧測定経路にも  $R_W$  と  $R_C$  があるが、電圧計の入力インピーダンスが通常は極めて高いので（およそ  $10^{10} \Omega$  以上）、電圧測定経路を流れる電流はほとんどない。よって電圧経路中の  $R_W$  および  $R_C$  での電圧降下は無視できるほど小さく、測定した電圧は基本的にサンプルでの電圧降下となる[2]。つまり、半導体のように抵抗率の小さい物質については四端子法が適しており、絶縁体のように電流を流さない物質については、接触抵抗よりもサンプルの抵抗が大きいため二端子法でも測定できる。

四端子法では、一般的に Fig. 3-2 のようにサンプルを直方体状にカットして測定する。4つの電極は直方体の表面を1周するように作製し（両端は電流の向きに垂直な面に対しても電極をつける）、内側の2つの電極位置は両端の電極に対して距離をあける。両端の電極に電流を流し、内側の電極で電位差を測定する[3]。このような電極配置にすることで、電位差を測定する領域では直方体の長手方向に対して平行に電流が流れる。測定される電位差はサンプルでの電圧降下であり、抵抗率は以下の式から求められる。

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3-2)$$

$l$  は電圧プローブの距離、 $A$  は電流の流れる方向に対しての直方体の断面積である。この手法を用いる場合、サンプルを直方体状にカットしなければならず、多孔質なセラミックスはこの段階で破損しやすい。

### 3.2 van der Pauw 法

平らで任意の形状をもつサンプルに対しても、四端子法で測定できる手法が van der Pauw 法である[4]。但し、以下の条件を満たす必要がある。

- (1) 電極がサンプルの縁にある。
- (2) 電極が十分に小さい。
- (3) サンプルの厚さが均一である。
- (4) サンプルに孤立した穴がない。

これらの条件を満たした時のサンプルと電極の配置を Fig. 3-3 に示す。A、B 間に電流を流した時の D、C 間の電位差から求めた抵抗を  $R_{AB,CD}$  と定義し、 $R_{BC,DA}$  も同様にして定義すると、以下の関係式からサンプルの抵抗率が求められる。

$$\exp(-\pi R_{AB,CD} d/\rho) + \exp(-\pi R_{BC,DA} d/\rho) = 1 \quad (3-3)$$

$\rho$  はサンプルの抵抗率、 $d$  はサンプルの厚さである。(3-3)式を  $\rho$  が求まりやすいように式変形する。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3-4)$$

$f$  は  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  の関数であり、以下の式から導出される。

$$\frac{(R_{AB,CD} - R_{BC,DA})}{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})} = f \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (3-5)$$

van der Pauw 法に用いる試料は任意の形状でよいため、従来の四端子法のように直方体状にカットする必要はなく、相対密度の低い試料もペレットのまま測定できる。本研究では Fig. 3-4 に示すようにペレットの縁に 4 つの電極を配置して、電気抵抗率を測定した。実際の測定では AB 間に電流を流して DC 間の電位差を測定し、 $R_{AB,CD}$  を算出する。次に BC 間に電流を流して AD 間の電位差を測定し、 $R_{BC,DA}$  を算出する。これらの結果から、ペレットの厚さと(3-5)式で求めた  $f(R_{AB,CD}/R_{BC,DA})$  を(3-4)式に代入してサンプルの抵抗率  $\rho$  を求める。なお、サンプルの厚さ  $d$  と直径  $D$  の比(= $d/D$ )が 9%以下のとき信頼できる抵抗率が測定できると報告されている[5]。

### 3.3 ゼーベック係数の測定方法

ゼーベック係数の測定には様々な方法があり、積分法と微分法に分けられる。まず積分法について述べる。Fig. 3-5 で示すように、1 本の測定したいサンプルの線と 2 本の既知のゼーベック係数をもつ線(Reference)を用意する[6]。ただし、既知のゼーベック係数をもつ線は、熱電対として温度を読み取るため異なる種類のものである。サンプルの線と Reference 1 は銅線につながっており、端子 1 と 2 の間で電圧  $\Delta V_x$  を読み取る。銅線とのつなぎ目は  $T_0 = 273.15 \text{ K}$  で保たれており、 $T_a$  は  $T_0$  と近い温度である。 $T$  は Reference 1, 2 からなる熱電対によって測定される。よって、 $\Delta V_x$  は以下の式で表される。

$$\Delta V_x = - \left( \int_{T_a}^{T_0} S_{Cu} dT + \int_{T_0}^T S_x dT + \int_T^{T_0} S_{ref} dT + \int_{T_0}^{T_a} S_{Cu} dT \right) \quad (3-6)$$

$$= -\int_{T_0}^T (S_x - S_{\text{ref}})dT$$

$S_x$ 、 $S_{\text{ref}}$ 、 $S_{\text{Cu}}$ はそれぞれサンプルと Reference 1、銅線のゼーベック係数である。 $\Delta V_x$ を  $T$ に対して微分すると以下の式となる。

$$\frac{d\Delta V_x}{dT} = -(S_x - S_{\text{ref}})_T \quad (3-7)$$

$$S_x(T) = -\left(\frac{d\Delta V_x}{dT}\right)_T + S_{\text{ref}}(T)$$

Fig. 3-6 のように  $T$  を変化させたときの  $\Delta V_x$  をプロットして任意の温度  $T$  での傾き  $(d\Delta V_x/dT)_T$  を求め[7]、既知の  $S_{\text{ref}}(T)$  と共に(3-7)式に代入するとサンプルのゼーベック係数  $S_x$  が求められる。積分法の主な欠点はサンプルを線状に加工しなければならないことである。それゆえ実験で積分法が用いられることはほとんどない。

次に微分法で測定するときの概略図を Fig. 3-7 に示す[6]。サンプルにヒーターと放熱板を使って温度差を作る。サンプル中の二点は熱電対と電氣的に接触している。このとき、サンプルのゼーベック係数は温度のみに依存し、場所依存性がないということが重要である。 $\Delta V_x$  は以下の式で与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta V_x &= - \left( \int_{T_a}^{T_0} S_{\text{Cu}}dT + \int_{T_0}^{T_1} S_{\text{ref}}dT + \int_{T_1}^{T_2} S_xdT + \int_{T_2}^{T_0} S_{\text{ref}}dT + \int_{T_0}^{T_a} S_{\text{Cu}}dT \right) \\ &= - \int_{T_1}^{T_2} (S_x - S_{\text{ref}})dT \end{aligned} \quad (3-8)$$

$\Delta T = T_2 - T_1$ 、 $T_{\text{av}} = (T_1 + T_2)/2$  とすると、(3-8)式は以下のように簡略化される。

$$\begin{aligned} \Delta V_x &= -(S_x - S_{\text{ref}})\Delta T \\ S_x(T_{\text{av}}) &= -\frac{\Delta V}{\Delta T} + S_{\text{ref}}(T_{\text{av}}) \end{aligned} \quad (3-9)$$

この式はゼーベック係数が  $\Delta T$  の範囲内で大きく変化しないときに有効である。一般的に高温では、相境界の近くでない限り、ゼーベック係数に大きな変化はみられない。本研究で扱う層状コバルト酸化物は測定温度内で相境界が存在せず、またセラミックスを線状にカットするのは困難なことから、微分法によってゼーベック係数を測定した。

### 3.4 装置系の構成

本研究では電気伝導率とゼーベック係数を測定するためにそれぞれ van der Pauw 法と微分法を用いた。実際の測定では、電氣管状炉の中に入れたサンプルを所定の温度まで昇温し、保持している間に電気伝導率とゼーベック係数を測定する。この操作を室温から最終的な目標温度に至るまで繰り返し行う。電氣炉内での試料の配置や配線は報告されている設計図を参考にし[8]、必要に応じて設計の修正や部品の追加を行った。

Fig. 3-8 と Table 3-1 に測定システムの全体図および測定システムを構成する装置の詳細を

示す。電气管状炉(ARF-50K, Asahi Rika Seisakusho)は椅子型に組んだアルミフレーム上に載せ、アルミフレーム下側の前面に、サンプルの温度（二点）を表示する温度表示機(SD24, SHIMADEN)を取り付けた。サンプルおよびサンプル台は、中央のアルミナ棒とステンレス製のシャフト 4 本で支えられている。このアルミナ棒は下部のアルミプレートを貫通しており、適切な高さに調節できる。サンプルの温度は、上部の 2 本の熱電対と物理的に接触させることで測定した。熱電対は白金線と白金ロジウム線(Rh13%)で構成される。熱電対の一部の線は温度表示機に配線されているため、常に温度が前面のパネル上に表示される。その他の線はデジタルマルチメーター(DM2561A, NF)に配線され、サンプルの電位を測定する。下から通した四本の銀線はソースメーター(Keithley 2400, Tektronix)に配線されていて、サンプルの電気伝導率を測定する。電気炉を含む測定システム全体を自作の測定プログラムで制御しているため、室温から目標温度まで自動的に測定可能である。以下に各測定および測定プログラムの詳細を述べる。

Table 3-1 Model number and manufacturer of the instruments in the measurement system.

Instrument	Model number	Manufacturer
Digital multimeter	DM2561A	NF Corporation
Form C relay	G5V-2	Omron Corporation
Low-pass filter	SV-4BL1	NF Corporation
Multifunction DAQ device	USB-6008	National Instruments Corporation
PC	Magnate IM	Thirdwave Corporation
Power supply	P4K18-2	Matsusada Precision Inc.
Source meter	Keithley 2400	Tektronix Inc.
Temperature controller	FP93	Shimaden Co., Ltd.
Temperature indicator	SD24	Shimaden Co., Ltd.
Vertical tube furnace	ARF-50K	Asahi Rika Seisakusho Co., Ltd.

### 3.4.1 電気伝導率の測定

Fig. 3-8 中に描かれたサンプル台の拡大図を Fig. 3-9 に示す。ここでは簡略化のため、電気伝導率の測定で使用しない部品とサンプル上部の熱電対は示していない。まず四本の銀線( $\phi=0.2\text{ mm}$ )を内径  $0.5\text{ mm}$  のアルミナ絶縁管に通し、銀線の先がサンプルの縁に接着するようになるべく少量の銀ペーストで固定する。銀ペーストは  $363\text{ K}$ 、 $10\text{ min}$  の条件で乾燥させた後、 $873\text{ K}$  で  $30\text{ min}$  焼き付けた。これらの銀線はソースメーターに配線されており、ソースメーターから電流が送られ、サンプルに生じる電位差を測定する。

Fig. 3-4 で示したように van der Pauw 法は二種類の抵抗 ( $R_{AB,CD}$ ,  $R_{BC,DA}$ )を測定する必要があるため、電流を送るための線と電位を測定するための線を変える必要がある。そこでリレー回路を使い、スイッチの ON/OFF で自動的に配線が切り替わる回路を製作した。Fig. 3-10

にサンプル及び c 接点のリレー(G5V-2, OMRON)、ソースメーターおよび PC(Magnate IM, Thirdwave Corporation)をつないだときの模式図を示す。リレーが OFF の状態では端子 4 と 6、端子 11 と 13 が接続されている (黒線)。このとき、サンプルの 1、2 間に電流が生じ、3、4 間の電位差が測定されて、 $R_{12,34}$  が得られる。PC 制御のもとリレーに 4 V の電圧が印加されると、リレーが ON の状態になり、端子 4 と 8、端子 9 と 13 が接続される (赤線)。このとき、サンプルの 2、3 間に電流が生じ、4、1 間の電位差が測定されて、 $R_{23,41}$  が得られる。Fig. 3-11(a)にリレー及びリレーを作動させるために用いたマルチファンクション DAQ デバイス(USB-6008, National Instruments)の光学写真を示す。写真上のリレーは Fig. 3-10 のリレーの模式図と同じ面を向けている。下部の 8 つの線の内、右側の 4 つの線はソースメーターに配線され、左側の 4 つの線はサンプルに続いている。Fig. 3-11(b)はリレーの裏側の光学写真であり、エナメル線とはんだで回路を作製した。また印加する電流値に関しては、リレーが OFF のときプラスの電流値をかけるが、リレーが ON のときはサンプル上の電極 2 が I のグラウンドである関係上、電流値をマイナスにして  $I_{23}$  を可能にしている(Fig. 3-10)。電気炉内の温度に関しては、電気管状炉の温度調節器(FP93, Shimaden)を PC に接続し、3.5 で説明するプログラムによって系内の温度を調節する。

### 3.4.2 ゼーベック係数の測定

本研究では、微分法(Fig. 3-7)によってゼーベック係数を測定する。Fig. 3-12 に測定時のサンプル周辺の模式図を示す。ここでは簡略化のため、ゼーベック係数の測定で使用しない部品は示していない。右側の内部ヒーターはサンプルに温度差をかけるためのものである。これはアルミナ管にニクロム線を巻いたもので、ニクロム線は直流電源(P4K18-2, Matsusada Precision)と接続している。PC 制御のもと直流電源が 0~18 V の電圧をニクロム線に印加し、内部ヒーターの温度調節を行う。上部の 2 本の熱電対によって、サンプルの高温側 (内部ヒーター寄り) と低温側の温度を測定する。熱電対は、白金線( $\phi = 0.2 \text{ mm}$ )と白金ロジウム線 (Rh13%,  $\phi = 0.2 \text{ mm}$ )を四つ穴のアルミナ管に通し、白金線が外側になるようにクロスさせたものである(Fig. 3-13)。この熱電対を電気炉上方に設置したバネによって試料の表面に押し付け、白金線を物理的に接触させる。なお、この熱電対の構造は S. Iwanagara らの論文を参考にしている[9]。この熱電対の特徴は、(1) 測定温度と電位差の測定点が同一であり、(2) 金属ペーストなどでサンプルと熱電対を接着させる必要はなく、弱い力 (ばね等) で物理的に接触するだけで測定可能な点である。熱電対の四つ穴管から出た 4 本の金属線の内、1 本の白金線と 1 本の白金ロジウム線は温度測定用として温度表示機に配線し、残った 2 本 (白金線と白金ロジウム線) の内の白金線はデジタルマルチメーターに配線して電位差の測定に用いる。これら 2 本の熱電対から得られる温度差と電位差によって、ゼーベック係数を算出する。また、電位差については電気管状炉の発熱体から放射される電磁波 (周波数 50 Hz) によって外乱を受けるため、これを遮断する目的で 16 Hz 以上の周波数をカットするローパスフィルタ(SV-4BL1, NF)をデジタルマルチメーターと白金線の間設置している。さら

にノイズ軽減のために、内側に銀を焼き付けたアルミ管でサンプル台を囲っている。アルミ管に接着した銀は電氣的に接地されており、電氣管状炉からの電磁波を遮蔽する仕組みとなっている。

### 3.5 プログラムの作成

電氣伝導率およびゼーベック係数の温度依存性を自動で測定するため、測定系を構成する各装置を制御するためのプログラムをシステム開発ソフトウェア LabVIEW 2015 で作成した。Fig. 3-14 にプログラムのブロック図を示す。以降では、電氣伝導率とゼーベック係数の測定用のプログラム、および温度を変化させた電氣伝導率とゼーベック係数の同時測定用のプログラムに分けて説明する。

#### 3.5.1 電氣伝導率の測定

Fig. 3-15 にプログラムのフローチャートを示す。まず実験条件として試料の厚さ  $t/\text{mm}$  を入力する。そして熱電対が測定したサンプルの温度を PC が読み取る。ソースメーターに線形の掃引モードで  $I_{12} = 0 \text{ mA} \sim I_{\text{max}}$  を  $(I_{\text{max}}/10) \text{ mA}$  ずつ印加させるように伝達し、印加した電流値ごとに  $V_{34}$  を測定させる。 $I_{12}$  と  $V_{34}$  を PC 内の所定のファイルに記録し、オームの法則によって  $R_{12,34}$  を計算する。次に c 接点のリレーに 4 V 印加するようにマルチファンクション DAQ デバイスに伝達して、スイッチの切り替えを行う。前述の操作と同様に、ソースメーターに  $I_{23} = 0 \text{ mA} \sim I_{\text{max}}$  を印加させるように伝達し、 $V_{41}$  を電流値ごとに測定させ、 $I_{23}$  と  $V_{41}$  を所定のファイルに記録する。再度、熱電対が測定したサンプルの温度を PC が読み取る。得られた  $I_{23}$ - $V_{41}$  プロットからオームの法則によって  $R_{23,41}$  を計算する。 $R_{12,34}/R_{23,41}$  とあらかじめ作成したエクセルシートの数値表から試料の形状に対する補正係数  $f(R_{12,34}/R_{23,41})$  を抽出し、(3-4)式に必要なパラメーターを代入し、 $\rho$  を算出する。所定のファイルに  $T_{\text{av}}\rho$  を記録する。このとき、 $T_{\text{av}}$  は 2 回測定した熱電対の温度  $T_h$ 、 $T_c$  の平均温度である。

電氣伝導率測定用プログラムのフロントパネルを Fig. 3-16 に示す。左上にはサンプルの厚さ、印加する電流値の最小値と最大値およびプロット数を入力する。左下はデータの保存先等である。右側の二つのグラフには  $I_{12}$ - $V_{34}$  および  $I_{23}$ - $V_{41}$  のプロットが測定の度に表示される。

#### 3.5.2 ゼーベック係数の測定

ゼーベック係数測定用プログラムのフローチャートを Fig. 3-17 に示す。まず温度差を作るための内部ヒーターの最小  $V_{\text{min}}$  および最大出力電圧  $V_{\text{max}}$  と任意の温度における  $\Delta T$ - $\Delta V$  のプロット数  $n$  を入力する。そして内部ヒーターの温度調節を担う直流電源に対して、段階的に  $(V_{\text{max}} - V_{\text{min}})/(n - 1)$  分増大するよう伝達する。内部ヒーターの温度が上昇している間、デジタルマルチメーターに  $\Delta V_{\text{raw}}$  を測定させて、熱電対が測定したサンプルの高温側  $T_h$ 、低温側  $T_c$  の温度を PC が読み取る。これらのデータから温度差  $\Delta T$  と平均温度  $T_{\text{av}}$  が計算される。



また  $\Delta V_{\text{raw}}$  は以下で示すように白金線の寄与を差し引く必要がある[8]。

$$\Delta V_{\text{corr}} = \Delta V_{\text{raw}} - \Delta T \cdot S_{\text{Pt}}(T_{\text{av}}) \quad (3-10)$$

白金のゼーベック係数  $S_{\text{Pt}}(T_{\text{av}})$  は、L. Abadlia らが報告した以下の近似多項式(273 K~1800 K)をもとに計算される[10]。

$$S_{\text{Pt}} = \sum_0^9 B_{(i)} T^i$$

$$B_{(0)} = 22.1561; B_{(1)} = -0.23328; B_{(2)} = 9.7007 \times 10^{-4};$$

$$B_{(3)} = -2.68107 \times 10^{-6}; B_{(4)} = 4.80917 \times 10^{-9};$$

$$B_{(5)} = -5.60664 \times 10^{-12}; B_{(6)} = 4.18456 \times 10^{-15};$$

$$B_{(7)} = -1.92118 \times 10^{-18}; B_{(8)} = 4.93085 \times 10^{-22};$$

$$B_{(9)} = -5.40695 \times 10^{-26} \quad (3-11)$$

そして内部ヒーターへの電圧の印加から  $\Delta V_{\text{corr}}$  算出までの動作を 5 回繰り返す。得られた  $\Delta T$ - $\Delta V_{\text{corr}}$  のデータを所定のファイルに記録し、傾きからゼーベック係数  $S$  を算出し、 $T_{\text{av}}$ - $S$  も同様に記録する。本研究では同一の温度でゼーベック係数の測定を 5 回繰り返して行い、それらのゼーベック係数の平均値と標準偏差を測定結果とした。Fig. 3-18 にゼーベック係数測定用プログラムのフロントパネルを示す。上部の左側には内部ヒーターの電圧(%),  $\Delta T$ - $\Delta V_{\text{corr}}$  のプロット数を入力する欄などがある。下側の二つのグラフでは測定中に  $\Delta T$ - $\Delta V_{\text{raw}}$ - $\Delta V_{\text{corr}}$  と  $T_h$ ,  $T_c$  の継時変化が表示される。

### 3.5.3 温度を変化させた電気伝導率とゼーベック係数の同時測定

Fig. 3-19 に電気伝導率およびゼーベック係数の温度依存性を測定するためのプログラムのフローチャートを示す。まず測定温度範囲( $T_{\text{min}} \sim T_{\text{max}}$ )と測定温度の間隔  $T_{\text{step}}$  を入力する。そして室温で電気伝導率測定用のサブプログラム(Fig. 3-15)を実行する。電気管状炉と接続している温度調節器に設定温度  $T$  まで昇温・保持するように伝達し、測定温度まで到達後、電気伝導率測定用のサブプログラム(Fig. 3-15)と続けてゼーベック係数測定用のサブプログラム(Fig. 3-17)を実行する。この操作を、最高温度  $T_{\text{max}}$  に到達するまで繰り返す。ゼーベック係数に関しては、このプログラムとは別に室温でゼーベック係数の測定を行う。これは、電気管状炉の扉を閉めたまま室温でゼーベック係数を測定すると、内部ヒーターの熱が散逸しづらく、再び室温まで温度が下がるのに時間がかかるためである。

### 3.6 測定システムの信頼性の検証

上で述べた自作の装置によって信頼性の高いデータが得られるかどうかを確かめるために、 $n$  型半導体である Nb ドープ  $\text{SrTiO}_3$  単結晶をリファレンスとして、この電気伝導率およびゼーベック係数の測定値と文献値を比較した[1]。一般的に、単結晶は一つの粒子で構成されているため、微細構造(粒子サイズや気孔率など)が熱電特性に及ぼす影響を排除できる利点がある。

### 3.6.1 実験方法

$10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の<001>オリフラ付 1 wt% Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の四隅にドータイト (常温乾燥タイプ D-500) を塗布して、室温で乾燥させた。その後、自作の装置で室温での電気伝導率とゼーベック係数を測定した。

### 3.6.2 結果と考察

Fig. 3-20 に装置のサンプル台にセットした Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の光学写真を示す。van der Pauw 法で測定する場合、電極の大きさはなるべく小さくした方がよいため、写真でもわかるように少量のドータイトで接着させた。Fig. 3-21 に電気伝導率を測定したときの  $I$ - $V$  プロットを示す。Fig. 3-21(a)は  $I_{12}$  を印加したときの  $V_{34}$  の値をプロットしたグラフであり、Fig. 3-21(b)は  $I_{23}$  を印加したときの  $V_{41}$  の値をプロットしたグラフである。どちらのプロットも直線近似でき、オームの法則から  $R_{12,34}$  と  $R_{23,41}$  が求められる。Fig. 3-22 は室温でゼーベック係数を測定したときの  $\Delta T$ - $\Delta V_{\text{corr}}$  のグラフである。50 個のプロットから近似直線を引いてゼーベック係数を計算した。これを 4 回繰り返し、平均値と標準偏差を求めた。

室温における電気伝導率  $\sigma$  およびゼーベック係数  $S$  の測定値と、同じドープ濃度の SrTiO<sub>3</sub> 単結晶の文献値[1]を Table 3-2 に示す。 $\sigma$  は本装置で測定した値の方が高く、 $S$  は文献値の方が高い値であった。それぞれの相対誤差は 8%、11%であり、 $S$  の方が誤差は大きい。ゼーベック係数の測定装置を製作した先行研究では、 $S$  の測定誤差は 5~10% (全温度範囲) [9]、25%(r.t.) [8]と報告されており、自作の装置の相対誤差は先行研究と同程度である。したがって、本研究の測定システムにより得られる電気伝導率およびゼーベック係数は、他の文献で報告されている実験データと同程度の信頼性をもつといえる。なお、本検証は室温で行ったが、これは先行研究ではアルゴン雰囲気下で測定するのに対し、本装置では空気中での測定しかできないためである。

Table 3-2 Electrical conductivity ( $\sigma$ ) and Seebeck coefficient ( $S$ ) for the Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystal measured at room temperature with previous values as a comparison [1].

	$\sigma/S \text{ cm}^{-1}$	$S/\text{mV K}^{-1}$
Previous values	353	-0.24
This study	382	$-0.216 \pm 0.002$
Relative error	8%	11%

### 3.7 小括

本章では、コバルト系熱電材料の作製に先立って、その電気伝導率とゼーベック係数の温度依存性を自動的に測定するシステムを構築した。電気伝導率の測定にはサンプルの形状に依存しない van der Pauw 法を選択し、ゼーベック係数の測定には微分法を選択した。標準試料として Nb ドープ SrTiO<sub>3</sub> 単結晶を用い、室温の電気伝導率とゼーベック係数の測定値

を文献値と比較した。それぞれの相対誤差は 8%、11%であり、本研究の測定システムが先行研究の装置と同程度の精度をもつことが確かめられた。

### 第3章 参考文献

- [1] S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta and K. Koumoto, “High-Temperature Carrier Transport and Thermoelectric Properties of Heavily La- or Nb-Doped SrTiO<sub>3</sub> Single Crystals,” *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 034106.
- [2] D.K. Schroder 著, 嶋田恭博 訳, “半導体材料・デバイスの評価—パラメータ測定と解析評価の実際,” シーエムシー出版 (2012).
- [3] M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi and H. Arai, “High-Temperature Thermoelectric Properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Mixed Oxides and their Applicability to Thermoelectric Power Generation,” *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 653–656.
- [4] L.J. van der Pauw, “A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape,” *Philips Res. Repts.* **13** (1958) 1–9.
- [5] C. Kasl and M.J.R. Hoch, “Effects of Sample Thickness on the van der Pauw Technique for Resistivity Measurements,” *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005) 033907.
- [6] D.M. Rowe ed., “Thermoelectrics Handbook Macro to Nano,” *CRC Press* (2006).
- [7] J. Martin, T. Tritt and C. Uher, “High Temperature Seebeck Coefficient Metrology,” *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 121101.
- [8] M. Schrade, H. Fjeld, T. Norby and T.G. Finstad, “Versatile Apparatus for Thermoelectric Characterization of Oxides at High Temperatures,” *Rev. Sci. Instrum.* **85** (2014) 103906.
- [9] S. Iwanaga, E.S. Toberer, A. LaLonde and G.J. Snyder, “A High Temperature Apparatus for Measurement of the Seebeck Coefficient,” *Rev. Sci. Instrum.* **82** (2011) 063905.
- [10] L. Abadlia, F. Gasser, K. Khalouk, M. Mayoufi and J.G. Gasser, “New Experimental Methodology, Setup and LabView Program for Accurate Absolute Thermoelectric Power and Electrical Resistivity Measurements between 25 and 1600 K: Application to Pure Copper, Platinum, Tungsten, and Nickel at Very High Temperatures,” *Rev. Sci. Instrum.* **85** (2014) 095121.

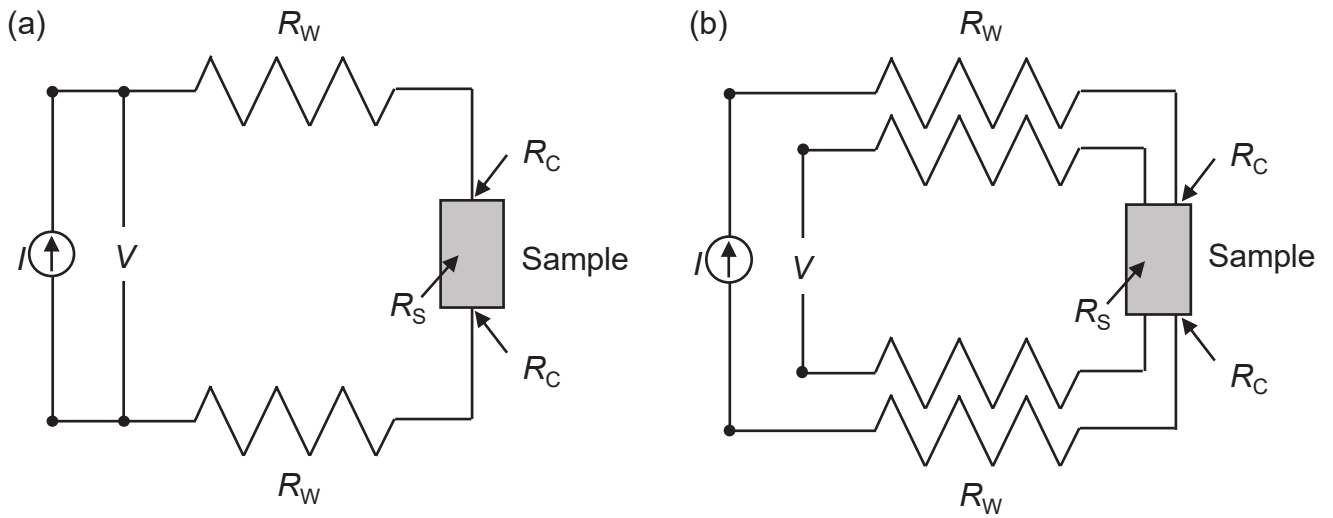


Fig. 3-1 Schematic configurations of (a) the two-probe method and (b) the four-probe method.

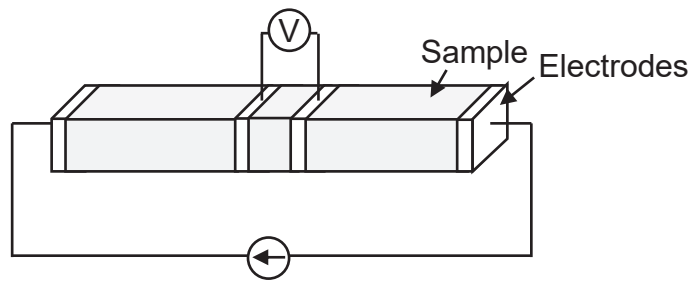


Fig. 3-2 A schematic view of a four-probe set-up for a rectangular bar sample.

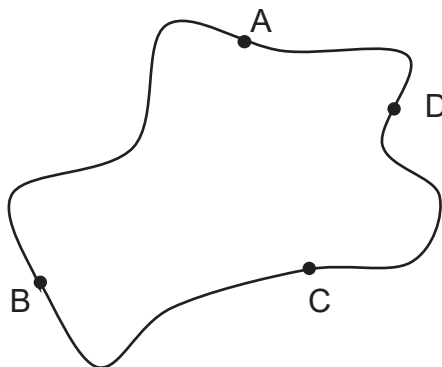


Fig. 3-3 An arbitrary-shaped sample with four small contacts at arbitrary points on circumference.

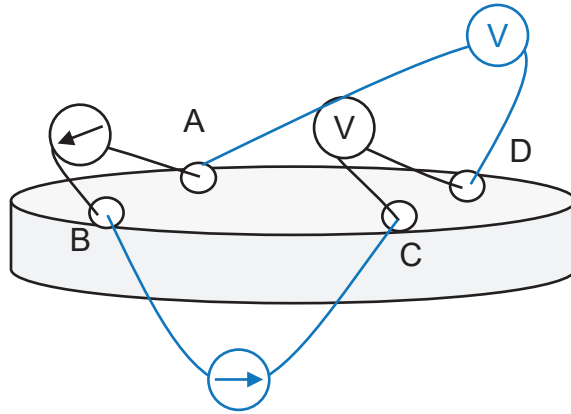


Fig. 3-4 A schematic view of a van der Pauw geometry for a pellet sample.

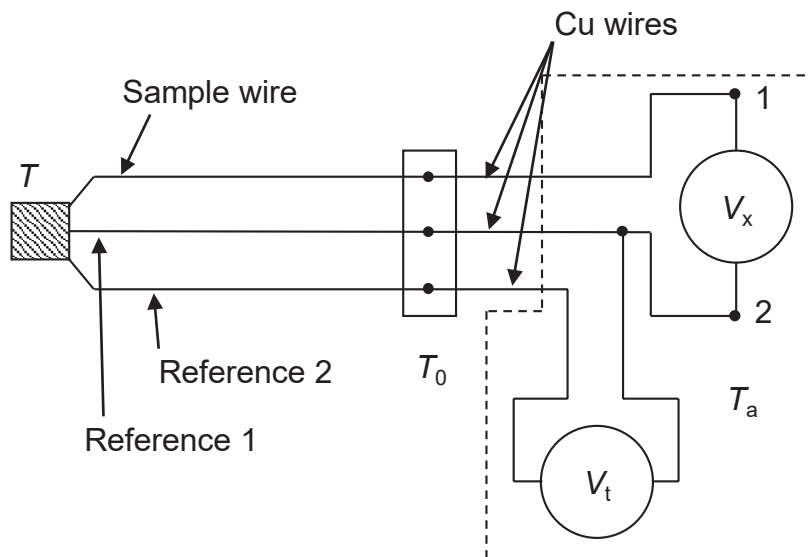


Fig. 3-5 A schematic diagram of the integral method for a measurement of thermopower [6].

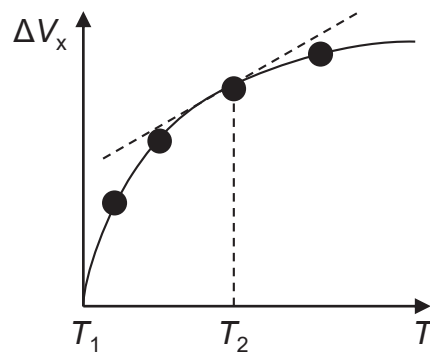


Fig. 3-6 A graphical illustration of the integral method [7].

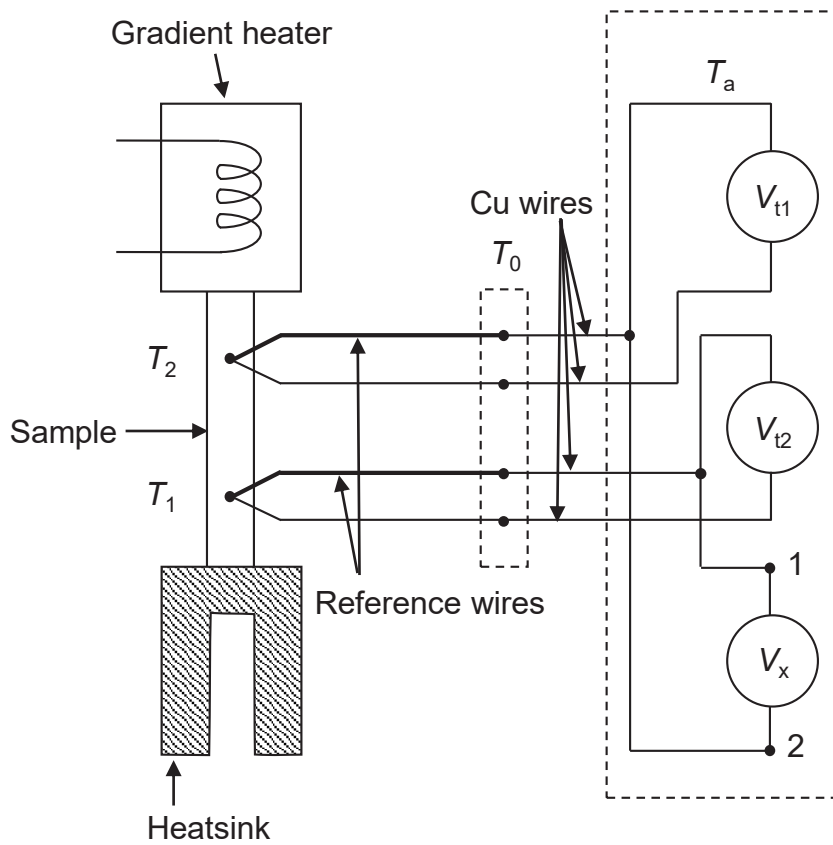


Fig. 3-7 A schematic diagram of the differential method for a measurement of Seebeck coefficient [6].

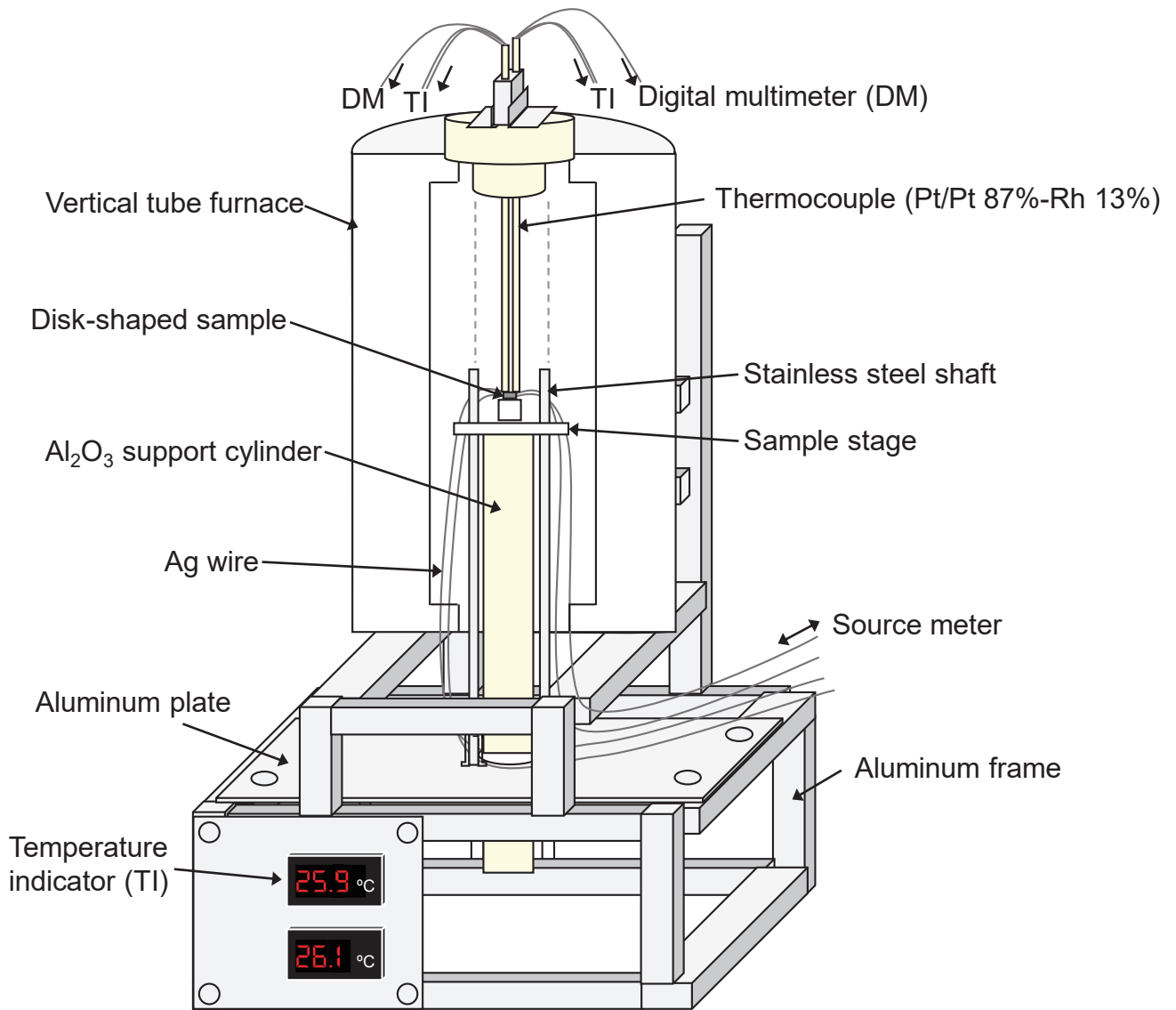


Fig. 3-8 A schematic illustration of the apparatus for a measurement of electrical conductivity and Seebeck coefficient.



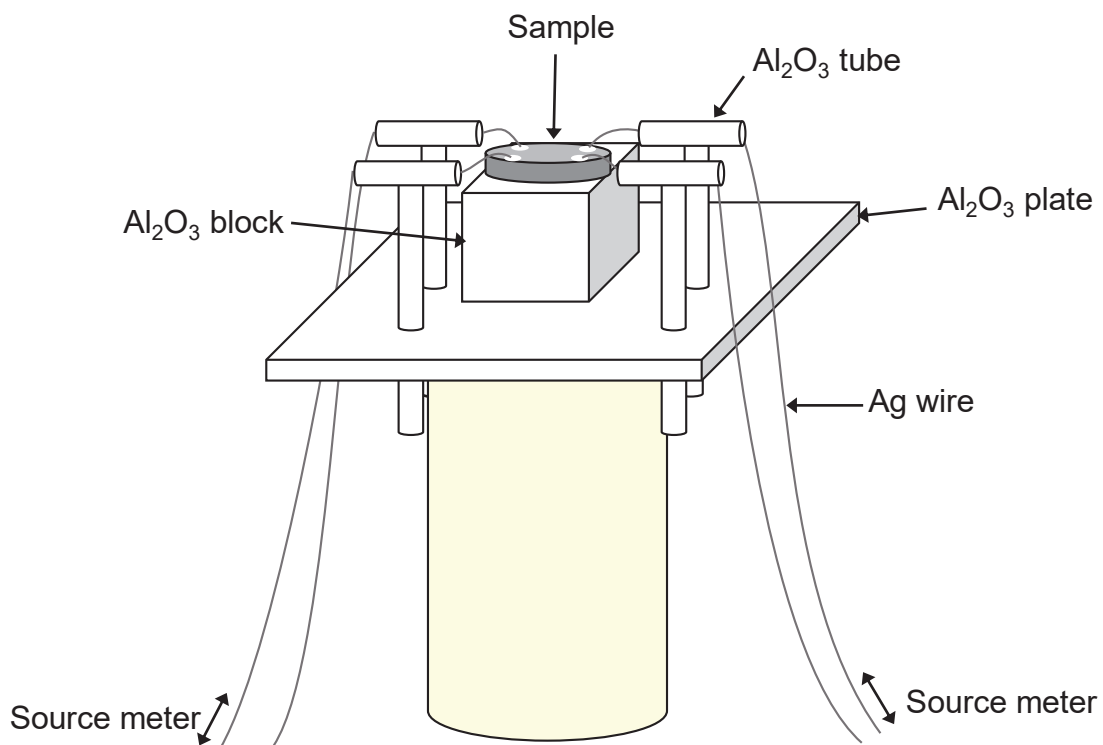


Fig. 3-9 A schematic illustration of a sample placed on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stage (for the electrical conductivity measurement).

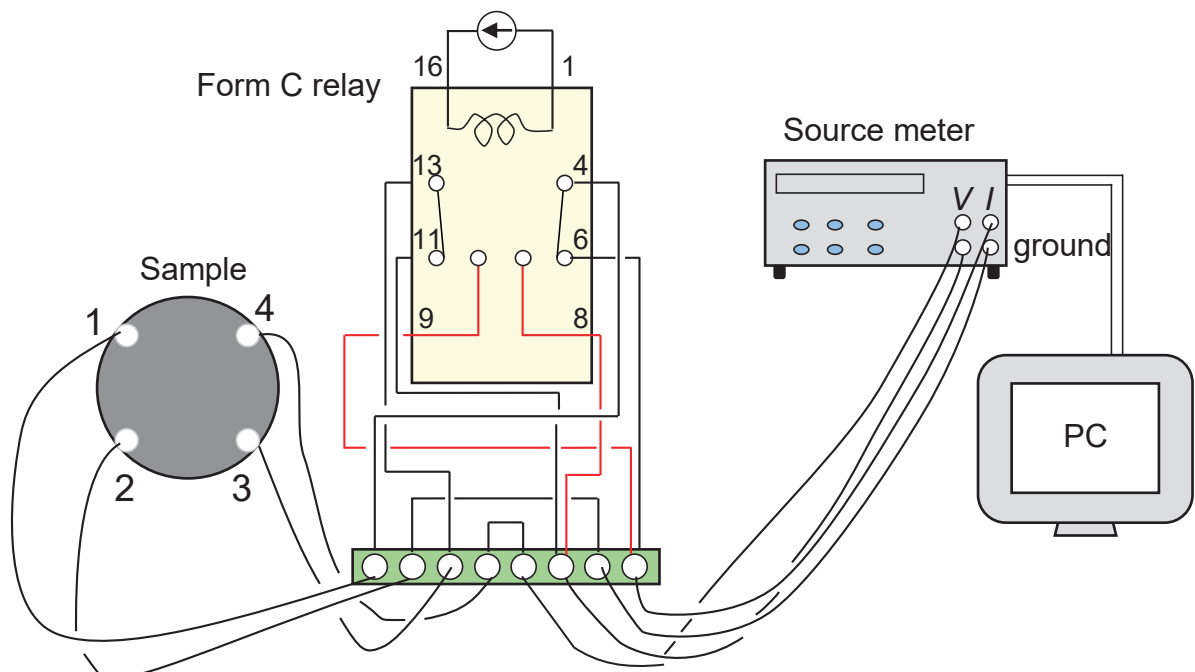


Fig. 3-10 The connections among a sample, a form C relay circuit, source meter, and PC. The numbers in the form C relay denote the terminal position.

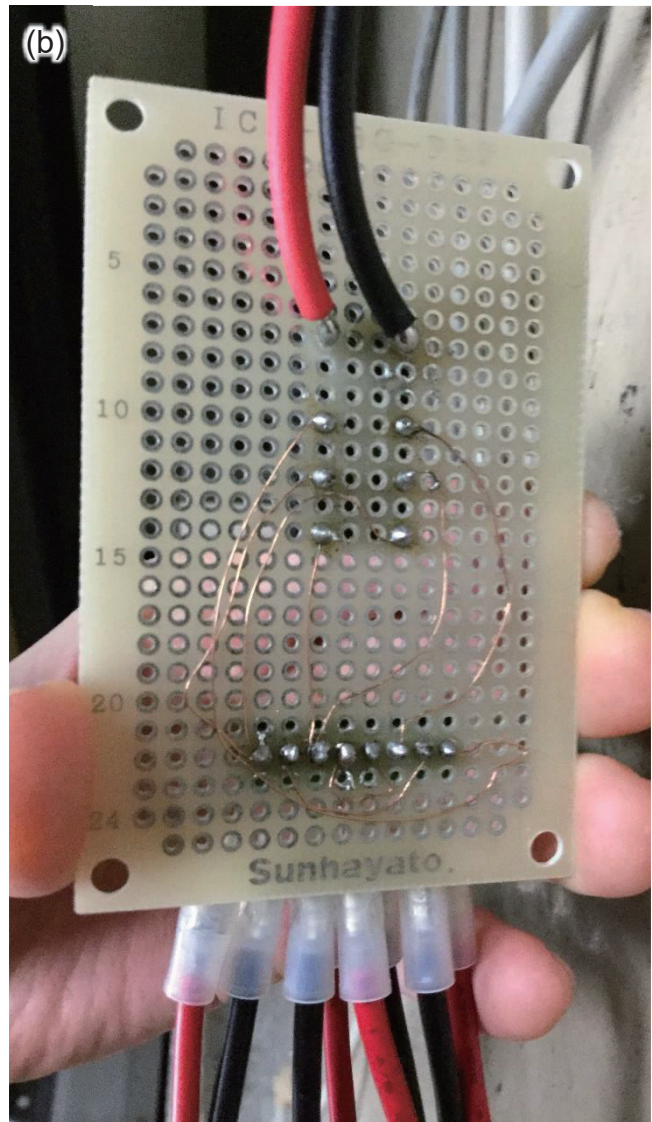
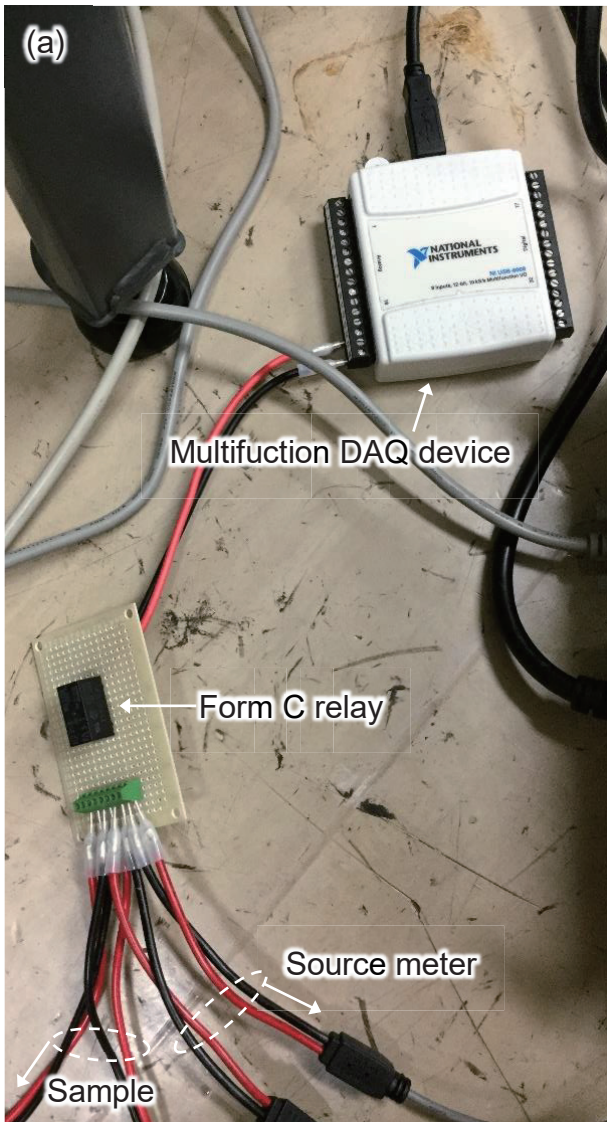


Fig. 3-11 Photographs of (a) a form C relay and a multifunction DAQ device and of (b) the back side of the electrical board where the form C relay is connected.

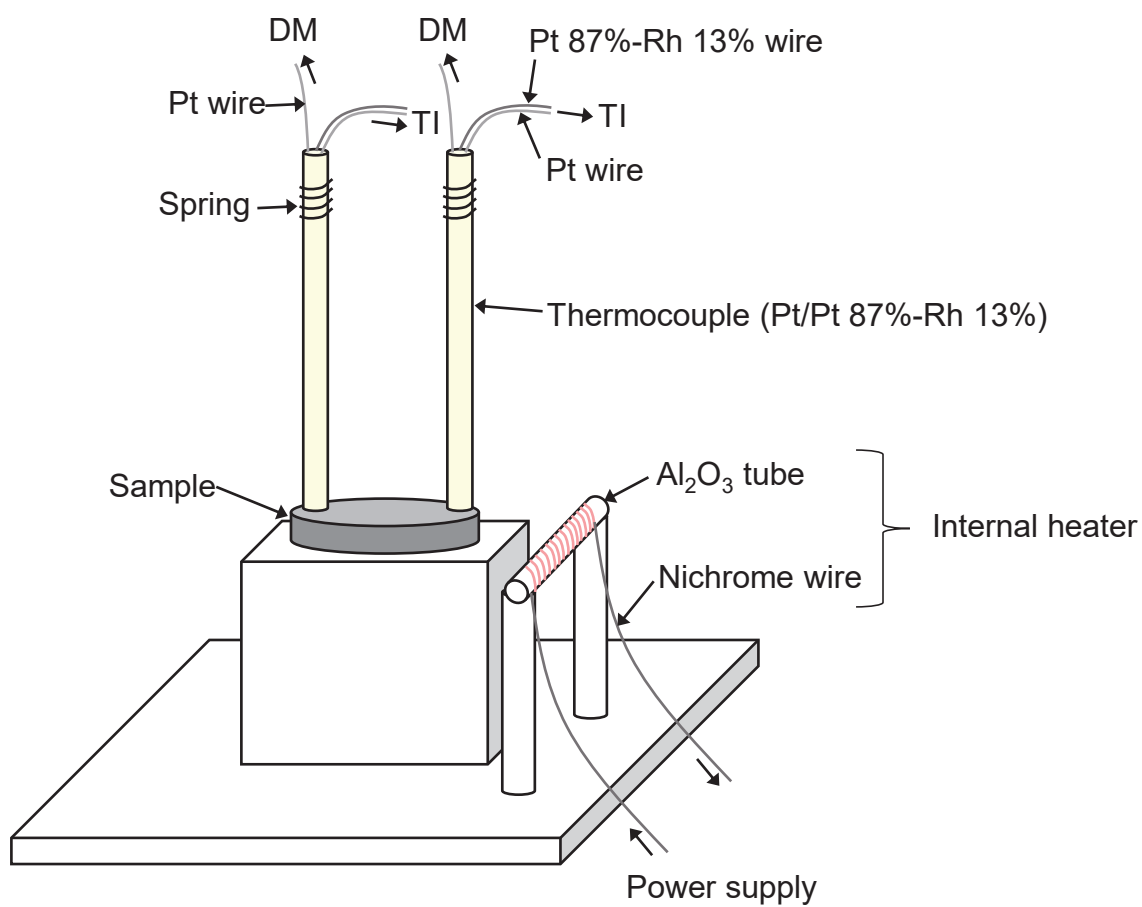


Fig. 3-12 A schematic illustration of a sample placed on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stage (for the Seebeck coefficient measurement).

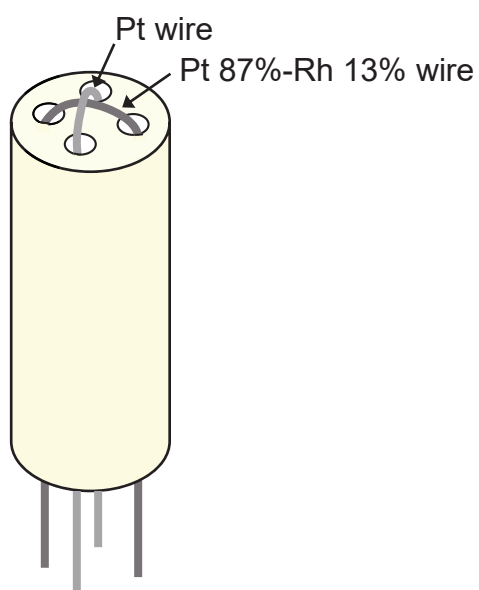


Fig. 3-13 A schematic illustration of a thermocouple.

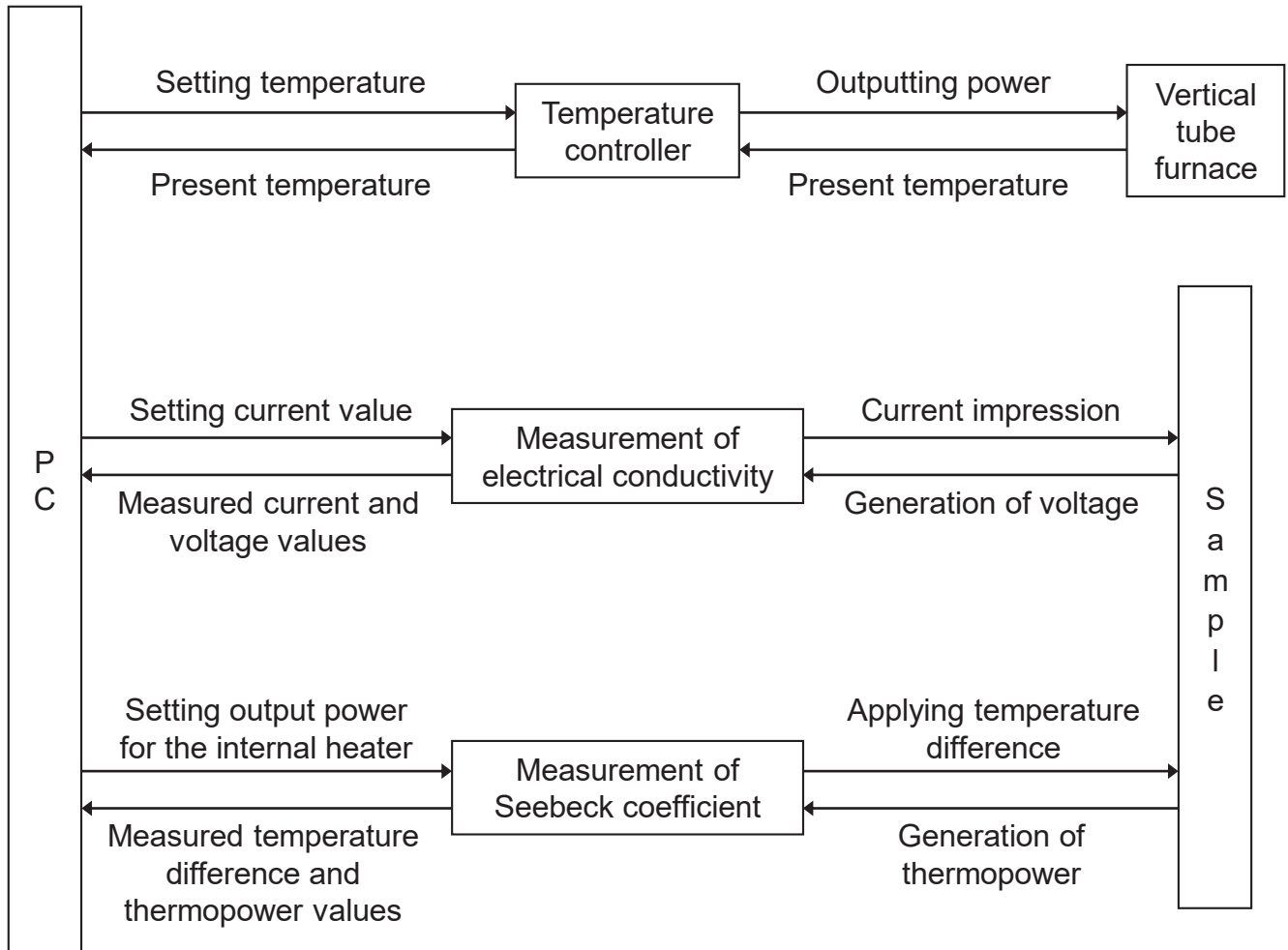


Fig. 3-14 A block diagram of the measurement system.

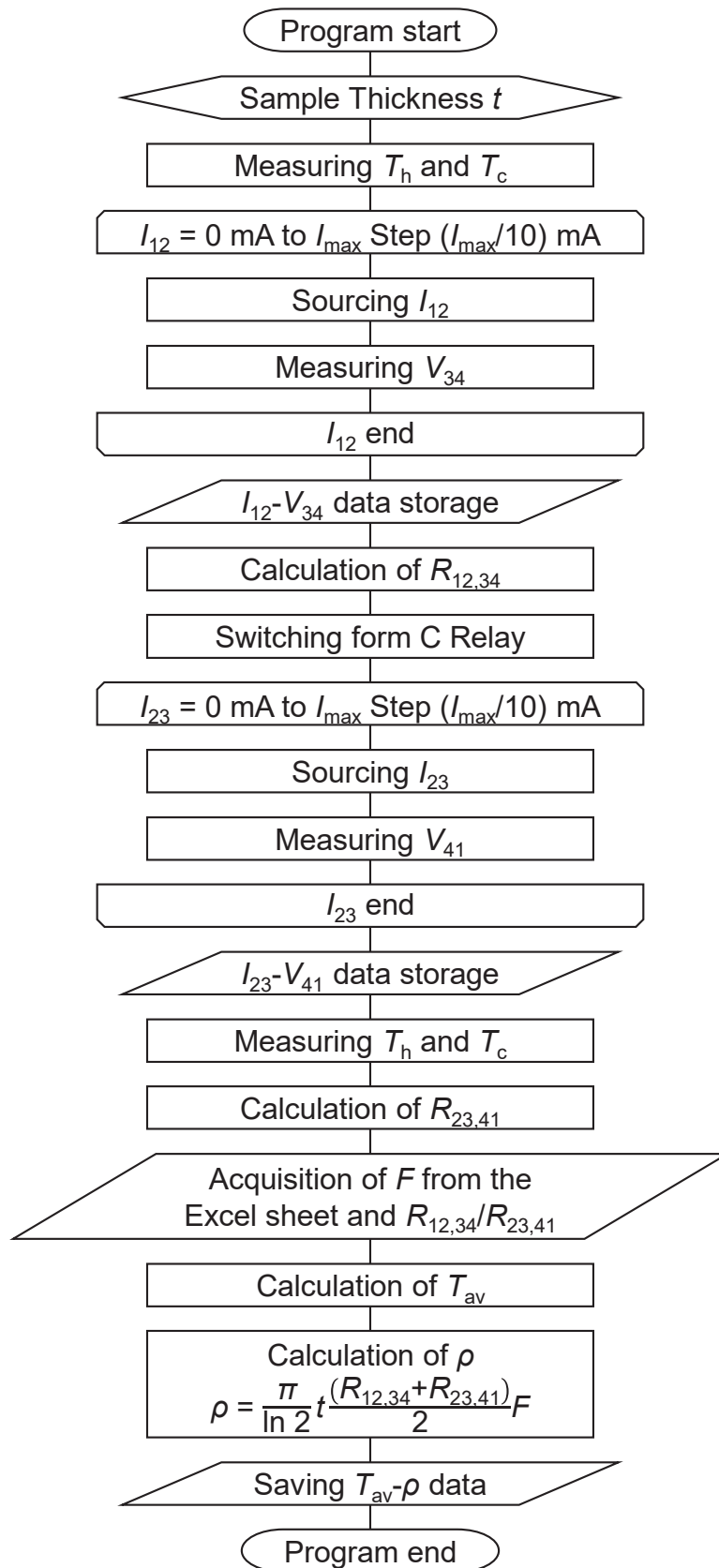


Fig. 3-15 A flow chart of the program for measuring the electrical resistivity using the van der Pauw method.

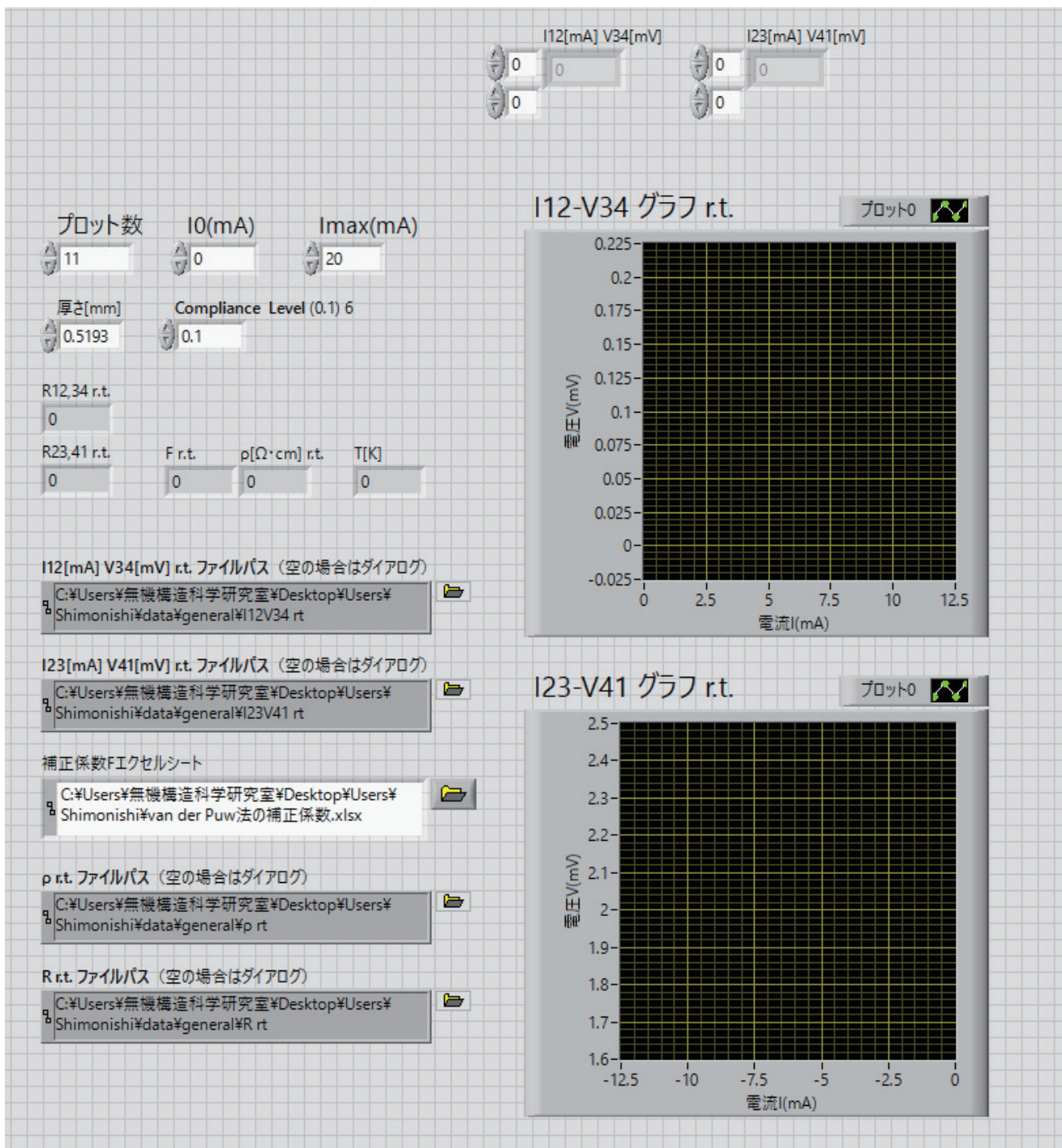


Fig. 3-16 An image of the front panel of the program for measuring the electrical resistivity.

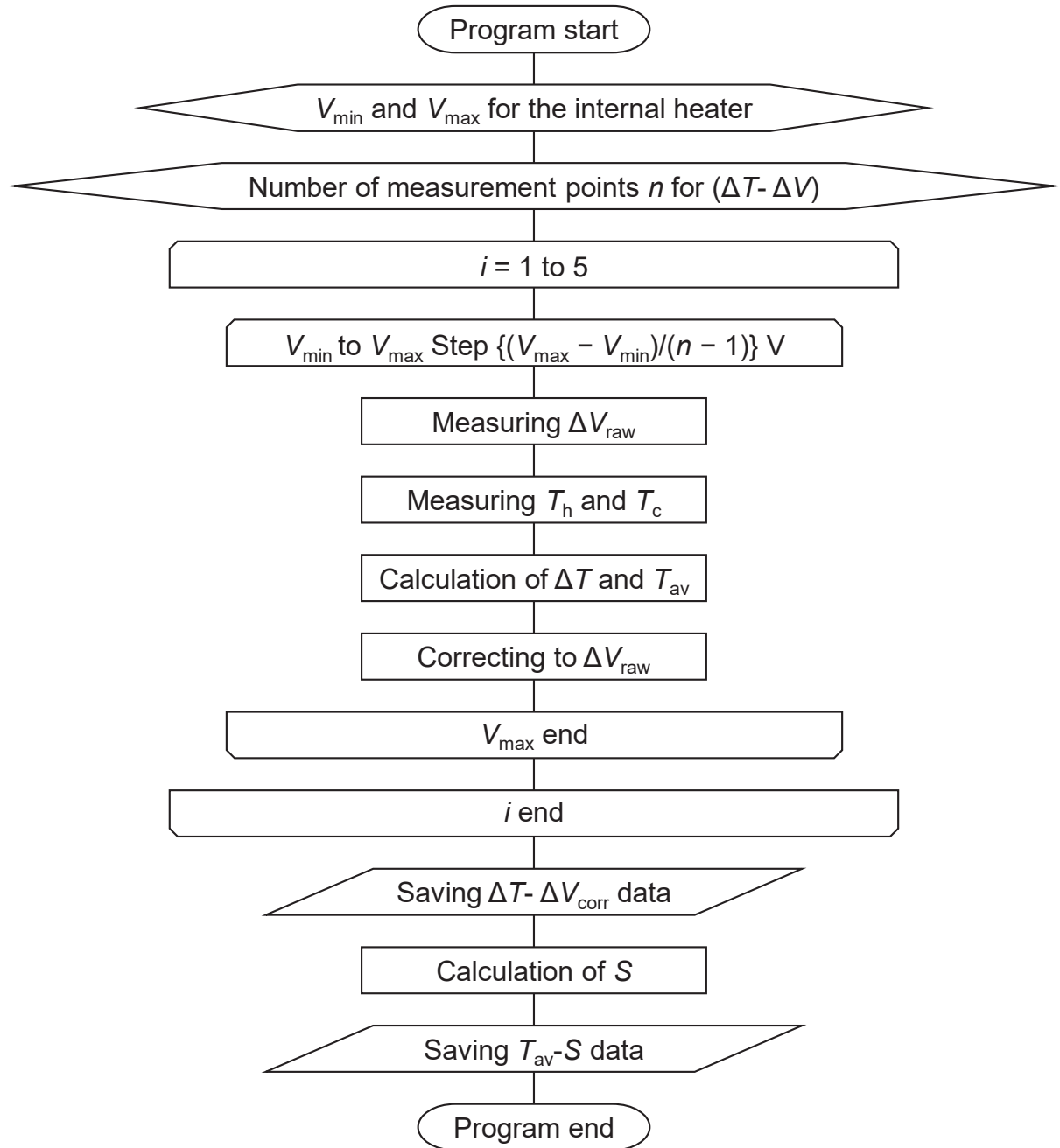


Fig. 3-17 A flow chart of the program for measuring the Seebeck coefficient.

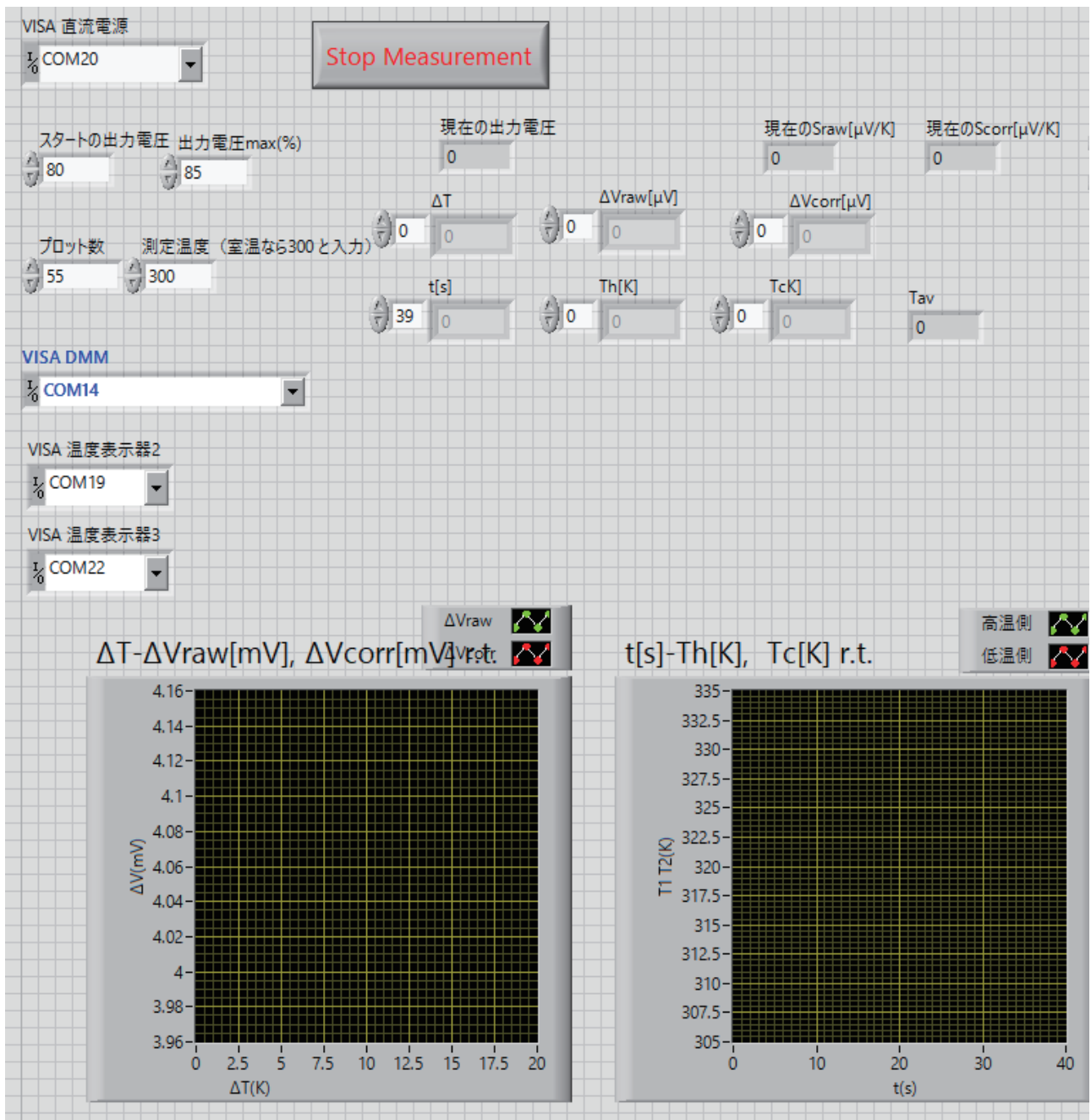


Fig. 3-18 An image of the front panel of the program for measuring the Seebeck coefficient.



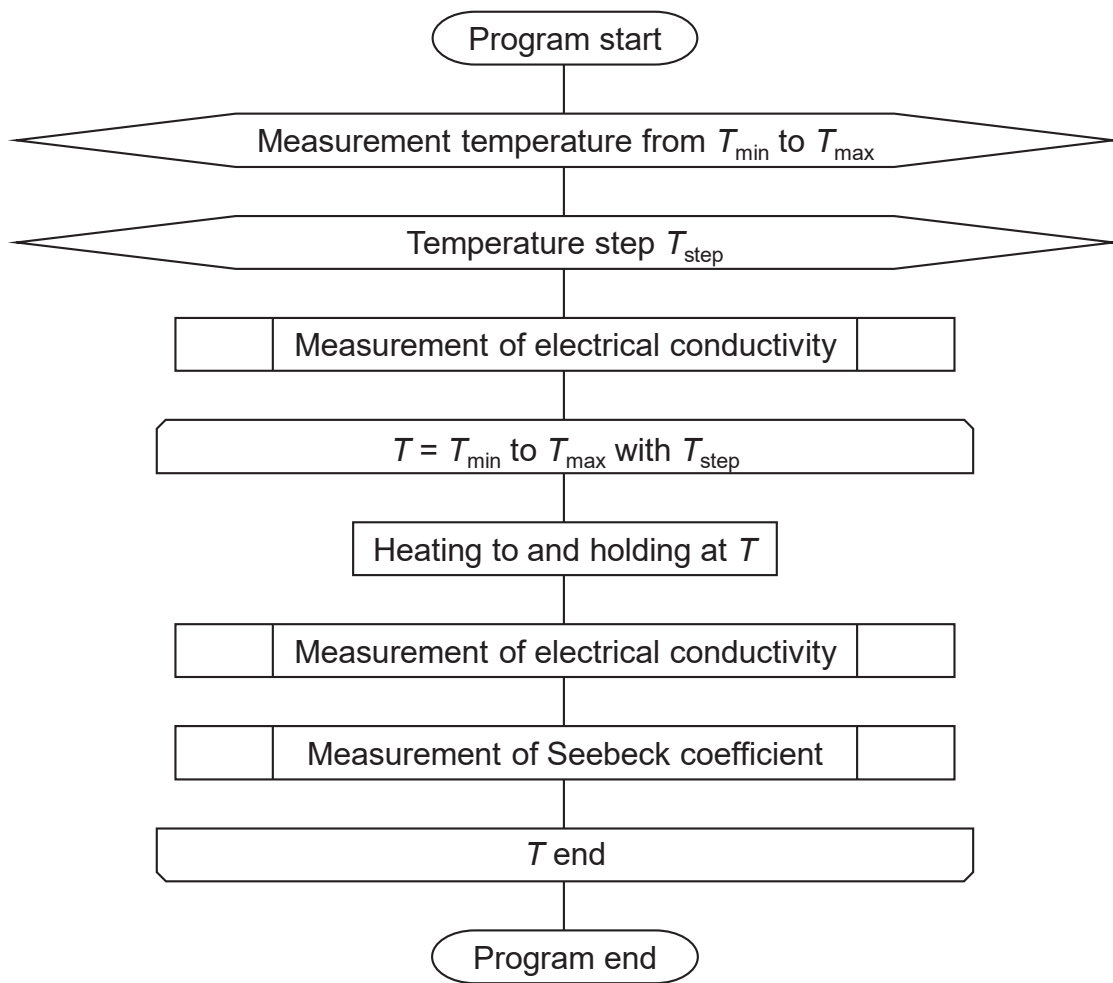


Fig. 3-19 A flow chart of the program for measuring the temperature dependence of electrical conductivity and Seebeck coefficient.

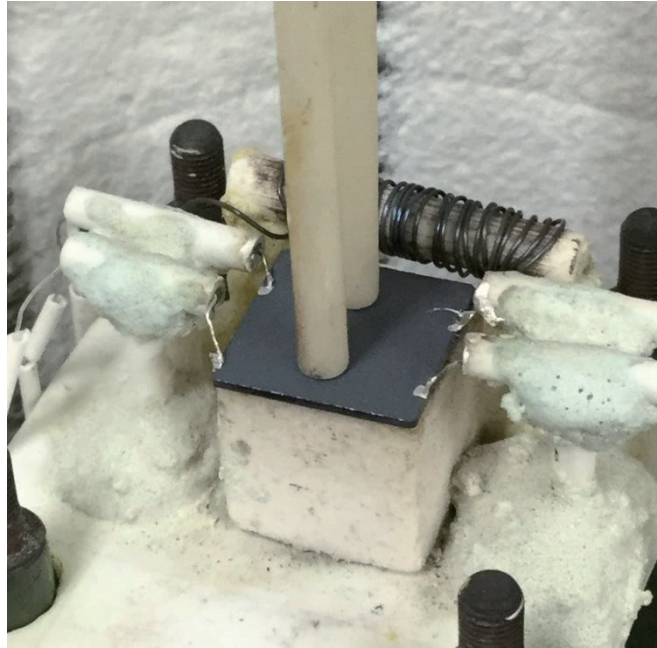


Fig. 3-20 A photograph of the Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystal set on the sample stage.

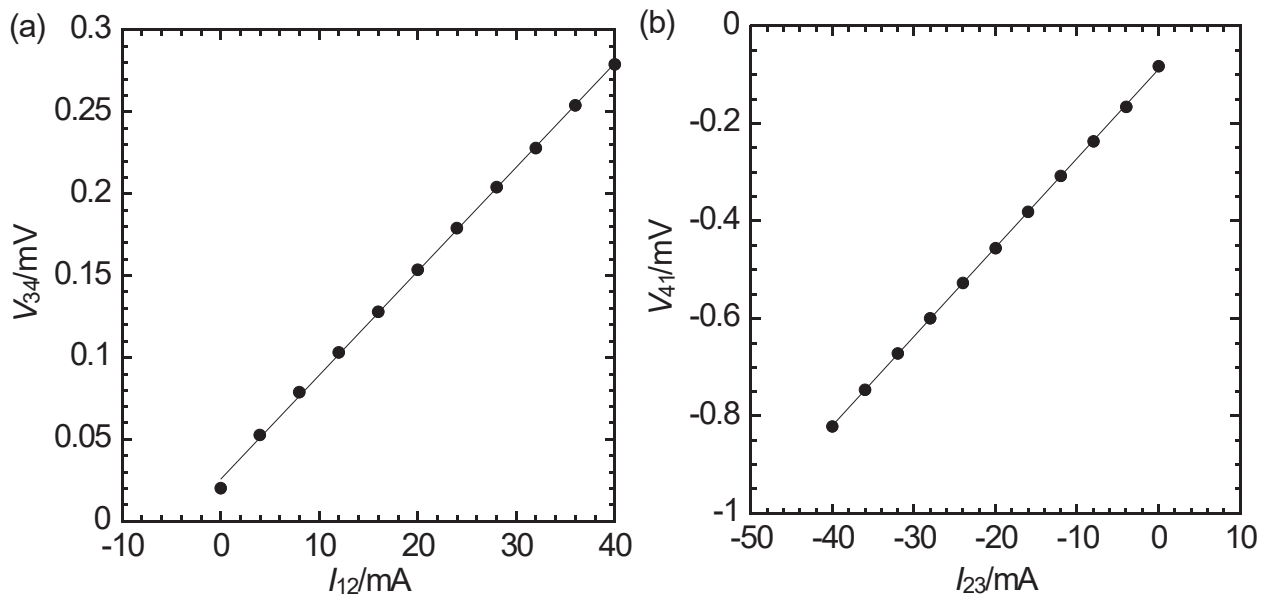


Fig. 3-21 (a)  $I_{12}$ - $V_{34}$  and (b)  $I_{23}$ - $V_{41}$  plots for the Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystal at room temperature.

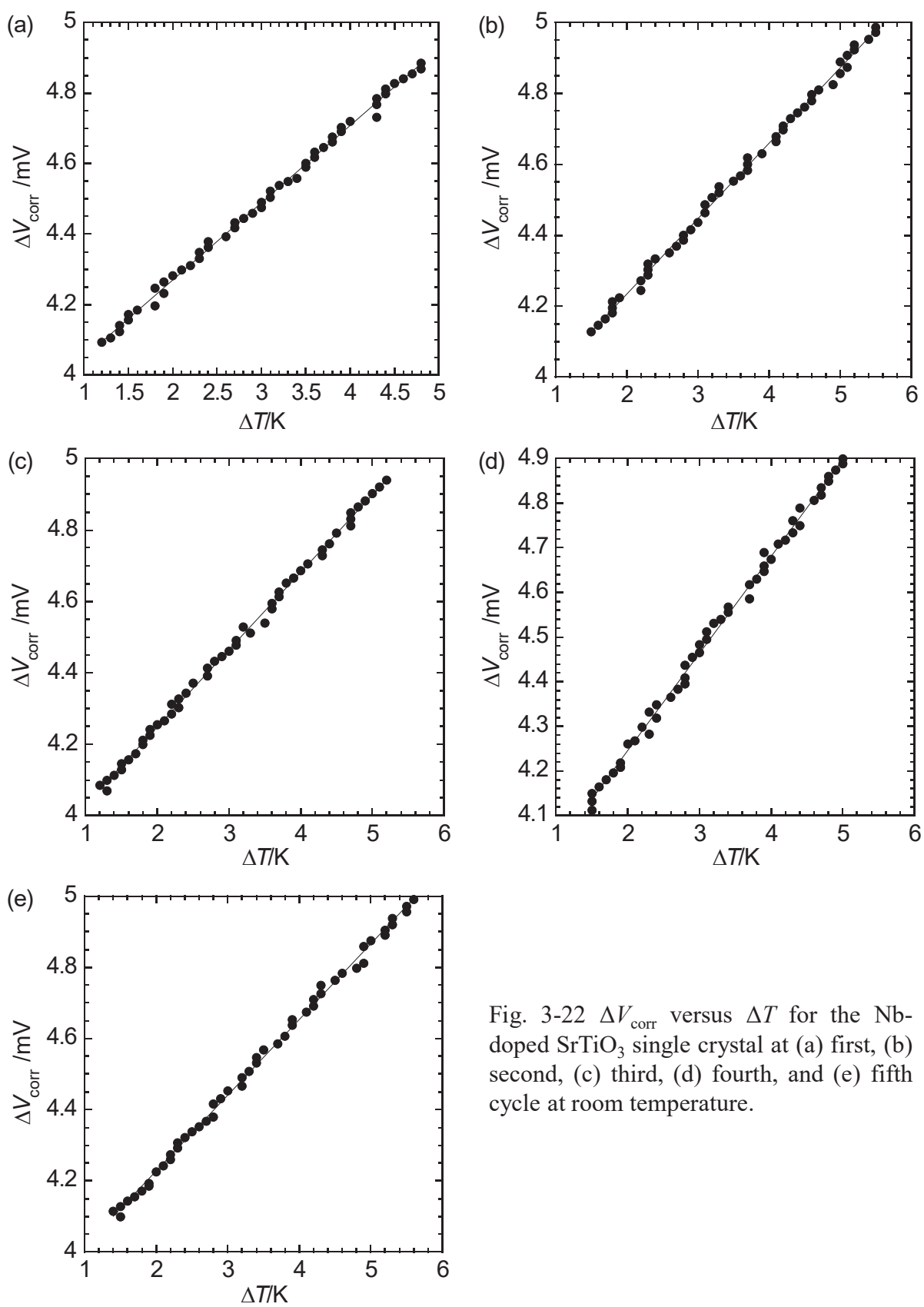


Fig. 3-22  $\Delta V_{\text{corr}}$  versus  $\Delta T$  for the Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  single crystal at (a) first, (b) second, (c) third, (d) fourth, and (e) fifth cycle at room temperature.



## 第4章 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ の固相反応による $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ セラミックスの微細構造制御および熱電特性の評価

### 4.1 研究背景と目的

現在応用されている熱電変換材料としては  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{PbTe}$  が挙げられる。これらはそれぞれ約 400 K、約 700 K 以上の温度では使用できないため[1]、代替材料として  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  が広く研究されている。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は  $\text{CdI}_2$  型の  $\text{CoO}_2$  層と  $\text{NaCl}$  型の  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層が  $c$  軸方向に積層した構造を有する。 $\text{CoO}_2$  層中での  $\text{Co}^{3+}$  から  $\text{Co}^{4+}$  へのホールのホッピング伝導により、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は  $p$  型の電気伝導性を示す[2]。それゆえ、 $ab$  面方向の電気伝導率は  $c$  軸方向に比べて  $3.8 \times 10^4$  倍高い(300 K) [3]。また  $\text{CoO}_2$  層と  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層の間の格子ミスフィットによって、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の熱伝導率は 973 K で  $2.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と低い[4]。これらの優れた電気伝導性と低い熱伝導性に起因して、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の単結晶は 973 K で  $ZT = 0.89$  と高い値を示す。

セラミックスは単結晶に比べて実用的に有利な点が多い。例えば、低い製造コストや作製の容易さ、より高い機械的強度が挙げられる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスで優れた熱電特性を得るためには、セラミックスを構成する粒子の結晶軸を配向させ、結晶の  $ab$  面方向と平行に温度差をかける必要がある。それゆえ放電プラズマ焼結(SPS)法やホットプレス(HP)法が緻密な配向セラミックスを作製するために、広く用いられている[5-9]。しかしながら、緻密な配向セラミックスの  $ZT$  は単結晶に比べてはるかに低い[4,10]。一方で最近、多孔質な  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックス (相対かさ密度 68%) がこれまでに報告された未ドープの  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの中で最も高い  $ZT = 0.4$  を示した[11]。この結果は、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの気孔率の制御が熱電特性の向上に有効であることを意味している。しかし XRD パターンから、このセラミックスを構成する各粒子は十分に配向していないことが示唆されるため、多孔質でかつ高い配向度をもつ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスを作製できれば、より高い  $ZT$  が得られると予想される。前述した SPS 法や HP 法では成形体を一軸加圧下で焼成することで焼成中に粒子を配向させるが[5-9]、この過程では必ず焼結体の緻密化も起こる。したがって、既存の手法では配向度と密度を独立に制御することはできず、配向度の増加に伴って相対密度も必然的に増加する。そのため多孔質な  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  配向セラミックスを実現するためには新たな作製方法を探索する必要がある。

本章では、水酸化物前駆体を用いた反応性テンプレート粒成長(RTGG)法によって、多孔質かつ配向したセラミックスの作製を目指した。H. Itahara らは  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  を反応性テンプレート粒子として用いることで、緻密な  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  配向セラミックスに変換している[12]。これは、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  が  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  と同様に  $\text{CdI}_2$  型の  $\text{CoO}_2$  層を有しており、 $\text{CoO}_2$  層を維持したトポタクティック反応が起きるためである[13]。H. Itahara らは平均長径  $0.5 \mu\text{m}$ 、平均厚さ  $0.1 \mu\text{m}$  の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子と補助剤である  $\text{CaCO}_3$  からなる成形体をテープキャスト法によって作製し、加圧焼成することで緻密な  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  配向セラミックスに変換した[13]。つまり、テンプレート粒子である  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の形態は成形体および焼結体の配向性に大きく

影響すると考えられる。本章では $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>のナノ粒子とマイクロ粒子を合成し、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>配向セラミックスの微細構造および熱電特性への影響を調査した。さらに本章では、焼成中に成形体へ印加する圧力を調節し、セラミックスの密度を制御した。成形体の作製方法については、テープキャスト法ではなく、操作がより簡便な一軸加圧成形を用いた。

## 4.2 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子と CaCO<sub>3</sub> 粒子の合成

RTGG 法は固相法の一様であるため、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> と CaCO<sub>3</sub> の混合状態を均一にしなければ、反応が十分に進行しない。そこで原料のサイズを小さくするため、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子を逆沈殿法によって合成し、CaCO<sub>3</sub> 粉体をボールミルによって粉砕した。

### 4.2.1 実験方法

$\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子の合成方法を以下に述べる。まず 0.1 M の KOH 水溶液 500 ml に N<sub>2</sub> バブリング(500 ml min<sup>-1</sup>)を室温で 1 h 行った。次に、7.15 mmol の CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O をイオン交換水 25 ml に溶解させて、N<sub>2</sub> バブリングを 5 min 行い、原料溶液を調製した。この原料溶液を N<sub>2</sub> バブリング下の KOH 水溶液に滴下した。沈殿物を吸引ろ過によって回収し、メタ変性アルコールで洗浄した後、室温で真空乾燥した。Fig. 4-1 に逆沈殿法のフローチャートを示す。

次に CaCO<sub>3</sub> の粉砕方法について述べる。まずポリエチレン製の広口瓶に直径 15 mm のジルコニアボール 10 個とビーカーに約 20 ml 充填する量の直径 2 mm のジルコニアボールを投入し、99.9 mmol の CaCO<sub>3</sub> と 50 ml のメタ変性アルコールを加えて、24 h ボールミルを行った。353 K で乾燥して溶媒を除去した後、粉体試料を回収した。Fig. 4-2 にボールミルのフローチャートを示す。

### 4.2.2 結果と考察

Fig. 4-3 に逆沈殿法によって合成した粉体試料の XRD パターンを示す。全ての回折ピークは $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (30-0443)に帰属される。(100)面のピークに対するシェラー径は 50.8 nm と算出され、[100]方向の結晶子サイズはナノスケールである。この粉体試料の FE-SEM 像を Fig. 4-4 に示す。長径約 150 nm の板状粒子が密に積層または凝集しており(Fig. 4-4(a))、凝集粒子は約 6~45  $\mu$ m と大きい(Fig. 4-4(b))。次に $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 像を Fig. 4-5(a)、(b) に示す。 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の単位格子が六方晶であるため、本研究のナノ粒子においても六角形の板状粒子が観察された(Fig. 4-5(a))。また、異なる場所で観察した TEM 像からは細長い像が見られ、板状粒子の厚みが観測できた(Fig. 4-5(b))。Fig. 4-5(b)の白い点線で囲んだ四角いエリアに対して高速フーリエ変換を行ったところ、(001)面の回折スポットが現れている(Fig. 4-5(c))。これは、六角形の板状粒子の長径方向が *ab* 面方向と平行であることを意味する。よって逆沈殿法により合成した $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子は *ab* 面方向に成長しやすく、長径約 150 nm の六角形板状粒子を形成した。これらは積層・凝集し、約 6~45  $\mu$ m の粒子へと変化した。

次に補助剤として用いる CaCO<sub>3</sub> 粒子の解析結果に移る。ボールミル粉砕前後での CaCO<sub>3</sub>

粉体試料の XRD パターンを Fig. 4-6 に示す。いずれの試料においても、回折ピークはカルサイトである  $\text{CaCO}_3$  (05-0586) に帰属される。27° 付近のピークは、Cu K $\beta$  線による (104) 面の回折に由来する。またボールミル後の回折ピークの強度は、ボールミル前より減少しており、(104) 面に対するシェラー径はボールミルによって 67 nm から 35 nm まで減少した。ボールミルによる粉砕の影響を FE-SEM によっても確認した。粉砕前後における  $\text{CaCO}_3$  粉体試料の SEM 像から、ボールミル前では粒径 3~16  $\mu\text{m}$  の角ばった粒子が見られ (Fig. 4-7(a))、ボールミル後では大きな粒子は観察されず、一様に粉砕されていることがわかる (Fig. 4-7(b))。拡大図 (Fig. 4-7(c)) から、 $\text{CaCO}_3$  の 2 次粒子の粒径は約 1  $\mu\text{m}$  以下まで減少した。

### 4.3 $\beta\text{-Co(OH)}_2$ ナノ粒子と $\text{CaCO}_3$ 粒子を分散させる水溶液の pH の選定

前節で合成した  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子はマイクロサイズの凝集粒子を形成した。超音波攪拌によって  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の凝集を解き  $\text{CaCO}_3$  粒子と十分に混合させるため、本節では溶媒である水溶液を選定した。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の等電点は  $\text{pH} = 11.4$  [14]、 $\text{CaCO}_3$  の等電点は  $\text{pH} = 11.5$  [15] である。等電点よりも水溶液の pH がより低く離れていれば、粒子表面が正に帯電するため静電反発により粒子の凝集が解かれると期待される。分散しやすい水溶液の pH を調べるために予備実験を行った。

#### 4.3.1 実験方法

$\beta\text{-Co(OH)}_2$  粉体 1.36 mmol またはボールミル処理した  $\text{CaCO}_3$  粉体 1.04 mmol を 50 ml のアンモニア水溶液 ( $\text{pH} = 7, 8, 9$ ) に加えて、室温で 10 min 超音波攪拌した。この分散溶液を静置し継時変化を観察した。以上のフローチャートを Fig. 4-8 に示す。

#### 4.3.2 結果と考察

Fig. 4-9 は静置させた  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  懸濁液または  $\text{CaCO}_3$  懸濁液の光学写真である。左側と右側の写真はそれぞれ 1 日、2 日経過したときのものである。 $\text{pH} = 9$  で調製した  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  懸濁液に関しては、2 日経過後、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子が顕著に沈降した。一方、 $\text{pH} = 7, 8$  に関しては 2 日経過後も安定な分散状態を保った。つまり、 $\text{pH} \leq 8$  のとき  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子の表面は正に帯電して十分な静電反発が起きたため、良好な分散状態が維持されたと考えられる。 $\text{CaCO}_3$  に関しては 1 日経過後の懸濁液はどれも分散したが、2 日経過後、どの懸濁液も  $\text{CaCO}_3$  粒子がわずかに沈降した。つまり、今回行った pH 実験の範囲内では  $\text{CaCO}_3$  粒子同士の静電反発の度合いに大きな差は見られず、安定した分散状態が維持されたといえる。

本実験では  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粉体と  $\text{CaCO}_3$  粉体同士を混合することから、両者の分散媒の pH は同じにしなければいけない。よって、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の分散が維持された  $\text{pH} = 7, 8$  が妥当といえる。しかし、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の溶解度積が  $10^{-15.7} \text{ M}^3$  [16] であるため、 $\text{pH} = 6$  付近で  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  が溶解することから、溶解しにくく安定な分散が得られた  $\text{pH} = 8$  の水溶液を分散媒として選択した。

#### 4.4 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子と CaCO<sub>3</sub> 粒子との混合条件の検討

4.2 で合成した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子はマイクロサイズの凝集粒子を形成した。本節では、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 凝集粒子と CaCO<sub>3</sub> 粒子を三種類（ボールミル、超音波攪拌、乳棒・乳鉢による混合）の方法で混合・成形し、反応焼結させた。得られたセラミックスの微細構造および熱電特性を評価した。また前節の結果を受け、超音波攪拌用の溶媒として pH = 8 の水溶液を用いた。

##### 4.4.1 実験方法

まず、ボールミルによる混合方法について以下に述べる。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の化学量論比になるように、逆沈殿法(4.2 参照)で合成した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 粉体 27.1 mmol およびボールミルを行っていない CaCO<sub>3</sub> 粉体 20.8 mmol を秤量した。これらの粉体をポリエチレン製の広口瓶に入れて、メタ変性アルコール 23 ml を加えた。更に  $\phi = 15$  mm のジルコニアボール 10 個とビーカーに約 20 ml 充填する量の  $\phi = 2$  mm のジルコニアボールを加えて、24 h ボールミルを行った。353 K で乾燥させた後、得られた混合粉体 0.2 g を 500 MPa で 1 min 一軸加圧成形した。成形体の寸法は直径 11.4 mm、厚さ 0.86~0.89 mm であった。ボールミルの B と green compact の GR をとって、成形体を B\_GR と呼ぶ。このフローチャートを Fig. 4-10 に示す。

超音波攪拌による混合方法を以下に述べる。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の化学量論比になるように、逆沈殿法(4.2 参照)で合成した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 粉体 5.42 mmol およびボールミルした CaCO<sub>3</sub> 粉体 4.15 mmol を秤量した。これらを pH = 8 に調整した NH<sub>3</sub> 水溶液 400 ml に加えて、室温で 10 min 超音波攪拌した。吸引ろ過によって沈殿物を回収し、メタ変性アルコールで洗浄した後、室温で真空乾燥した。上記と同様にして成形体(N\_GR)を作製した。N は NH<sub>3</sub> 水溶液の頭文字である。このフローチャートを Fig. 4-11 に示す。

最後に乳棒・乳鉢による混合方法を以下に述べる。まず Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の化学量論比になるように、逆沈殿法(4.2 参照)で合成した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 粉体 6.86 mmol とボールミルを行っていない CaCO<sub>3</sub> 粉体 5.25 mmol を秤量した。これらの粉体を乳棒・乳鉢で 10 min 混合した。上記と同様にして成形体(M\_GR)を作製した。M は乳鉢(mortar)の頭文字である。このフローチャートを Fig. 4-12 に示す。

三種類の成形体(B\_GR, N\_GR, M\_GR)を酸素流入下(500 ml min<sup>-1</sup>)、10 K min<sup>-1</sup> で 1193 K まで昇温し、8 h 保持した後自然冷却した。これらの焼結体の表面を研磨紙(#2000)で研磨して、10 K min<sup>-1</sup> で 873 K まで昇温させた後、30 min 保持し自然冷却した。焼成におけるフローチャートを Fig. 4-13 に示し、得られた焼結体をそれぞれ B\_SB、N\_SB、M\_SB と呼ぶ。SB は sintered body の略である。

##### 4.4.2 結果と考察

三種類の混合を経由したときの成形体の *c* 軸配向性



三種類の混合（ボールミル、超音波攪拌、乳棒・乳鉢による混合）を経由した成形体の解析結果について述べる。成形体中の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子の配向性を評価するために X 線回折測定を行った(Fig. 4-14)。なおこのとき、成形体を水平にサンプル台にセットして、挿入図のように上面に X 線が照射されるようにした。全ての回折ピークは  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (30-0443)および  $\text{CaCO}_3$  (05-0586)に帰属され、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の(001)面のピーク強度は ICDD に比べて高い(Fig. 4-14)。つまり、多くの  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子の  $c$  軸が成形体の厚さ方向に対して平行である。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の一次粒子が板状粒子(Fig. 4-4, 4-5)であることから、一軸加圧成形によって板状粒子は配向したと考えられる。B\_GR、N\_GR、M\_GR の  $c$  軸配向性を評価するために  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の(001)面に対するロットゲーリングファクター  $f$  を算出したところ、それぞれ 0.41、0.35、0.24 であった(Fig. 4-15)。つまりボールミルを経由した成形体が最も高い配向度を示し、乳棒・乳鉢による混合を経由した成形体が最も低い配向度を示す。この結果は  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子の形態が配向性の優劣に影響することを示唆する。

また  $\text{CaCO}_3$  の粒径に着目すると、超音波攪拌ではボールミル処理した  $\text{CaCO}_3$  粉体を用いたが、乳棒・乳鉢による混合ではボールミル処理していない  $\text{CaCO}_3$  粉体を用いた。ゆえに  $\text{CaCO}_3$  の粒径が成形体の  $c$  軸配向性に影響する可能性があるため、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  と異なる方法で粉砕した  $\text{CaCO}_3$  からなる成形体の配向度を調べた。Table 4-1 に各成形体の作製条件を示す。第一は  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  を乳棒・乳鉢で混合・粉砕し、一軸加圧成形した (M\_GR と同様)。第二は、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  とボールミル処理した  $\text{CaCO}_3$  を乳棒・乳鉢で混合・粉砕し、一軸加圧成形した(MB\_GR)。最後に  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  のみを粉砕し、一軸加圧成形した(C\_GR)。3種類の成形体の XRD パターンを Fig. 4-16 に示す。C\_GR の XRD パターンは  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (30-0443)に帰属され、M\_GR と MB\_GR は  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の他に  $\text{CaCO}_3$  (05-0586)に帰属されるピークがみられる。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の(001)面のピーク強度は C\_GR において最も高く、M\_GR と MB\_GR では  $\text{CaCO}_3$  が共存しているため  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の(001)面のピーク強度が減少している。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の(001)面に対するロットゲーリングファクターを算出したところ、C\_GR が最も高く ( $f=0.61$ )、その次に MB\_GR ( $f=0.35$ )そして M\_GR ( $f=0.24$ )であった(Fig. 4-17)。これは  $\text{CaCO}_3$  の粒径が関係している。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子の間に粗大な  $\text{CaCO}_3$  粒子があると、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子が加圧方向に対して配向し難くなる。ゆえに、ボールミルしていない  $\text{CaCO}_3$  粉体を用いた M\_GR は、MB\_GR よりも  $f$  が低かった。さらに  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  単体の場合、障害となる  $\text{CaCO}_3$  が存在しないため  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子が  $c$  軸配向しやすかった。

Table 4-1 The experimental condition of the green compacts (M\_GR, MB\_GR, C\_GR)

Sample	Raw material	Mixing way
M_GR	$\beta\text{-Co(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$	Mortar and pestle
MB_GR	$\beta\text{-Co(OH)}_2 + \text{Ball-milled CaCO}_3$	Mortar and pestle
C_GR	$\beta\text{-Co(OH)}_2$	Mortar and pestle

### 成形体中の $\beta\text{-Co(OH)}_2$ と $\text{CaCO}_3$ の分布

成形体 B\_GR、N\_GR、M\_GR の解析に戻る。成形体中での $\beta\text{-Co(OH)}_2$ と $\text{CaCO}_3$ の分布を観察するために、元素マッピングを行った。Fig. 4-18 に B\_GR、N\_GR、M\_GR の破断面 FE-SEM 像およびそのエリアに対する元素マッピング像 (Ca : 青、Co : 赤) を示す。なお、全ての像の縦方向は成形体の厚さ方向と対応する。FE-SEM 像から、B\_GR、N\_GR、M\_GR の順に表面が粗くなっているのがわかる (Fig. 4-18(a-c))。元素マッピング像からは、B\_GR において Ca と Co が一様に分布しているのがわかる (Fig. 4-18(d))。一方 N\_GR では、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  が均一に混合している領域に加えて、長径が最大約  $14\ \mu\text{m}$  の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子も見られる (Fig. 4-18(e))。また、この凝集粒子の横長の面は加圧方向に対して比較的垂直に向いている。M\_GR については  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  由来の赤色と  $\text{CaCO}_3$  由来の青色が別々の領域に色濃く塗られており、両者は均一に混合されていない (Fig. 4-18(f))。M\_GR 中の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子の粒径はこの画像から判別できないほど大きく、 $\text{CaCO}_3$  については粗大で角ばった青色の像が見られ、粒径は最大  $15\ \mu\text{m}$  である。

よって、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子の凝集状態および  $\text{CaCO}_3$  の粒径は成形体の配向性に大きく影響する。B\_GR ではボールミルによって  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の凝集が解け、一次粒子由来の板状粒子が顕わになり、一軸加圧成形によって板状粒子が配向しやすくなった。N\_GR についてはボールミルほど  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の凝集が解けなかったが、超音波攪拌前の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子の粒径が約  $6\text{--}45\ \mu\text{m}$  であることから、ある程度の粉砕は起きたといえる。これにより比較的横長な形態をもつ小さな  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子となり、一軸加圧成形によってこの凝集粒子が配向した。乳棒・乳鉢で粉砕した場合には、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  共に粉砕が進行せず、最大  $15\ \mu\text{m}$  の  $\text{CaCO}_3$  の存在も相まって、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子は一軸加圧成形によって配向し難かったといえる。

### $\beta\text{-Co(OH)}_2\text{-CaCO}_3$ 混合粉体の熱分解挙動

一軸加圧成形によってさまざまな配向度をもつ成形体 (B\_GR, N\_GR, M\_GR) を作製したが、これらを焼成することでトポタクティック反応により配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に変換すると予想される [13]。そこで、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  が生成する焼成条件を調査するために、示差熱重量測定を行った。Fig. 4-19 は N\_GR の作製に用いた混合粉体 ( $\beta\text{-Co(OH)}_2\text{-CaCO}_3$ ) (4.4.1 参照) を空気中と酸素雰囲気下で測定したときの結果である。空気中では  $300\ \text{K}$  から  $380\ \text{K}$  にかけてわずかな重量減少が見られる (Fig. 4-19(a))。これは粒子表面に物理吸着した水分子の脱離に由来する [17]。そして  $420\ \text{K}$ 、 $540\ \text{K}$ 、 $950\ \text{K}$  付近で顕著な重量減少が見られ、さらに  $990\ \text{K}$  から  $1160\ \text{K}$  では緩やかな重量増加が起きている。最後に  $1170\ \text{K}$  と  $1200\ \text{K}$  付近で重量減少が再び起きている。それぞれの重量変化について以下で考察する。まず、 $420\ \text{K}$  と  $540\ \text{K}$  付近の重量減少は、 $\text{Co}^{2+}$  が  $\text{Co}^{3+}$  へ酸化する発熱反応を伴った  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の脱水反応に由来する [18]。この二つの重量減少は  $\Delta = 6.81\%$  であり、これは  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  から  $\text{Co}_3\text{O}_4$  への変換 ( $\beta\text{-Co(OH)}_2 + 1/6\text{O}_2 \rightarrow 1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta = 7.39\%$ ) に対応する。 $950\ \text{K}$  付近の吸熱反応を伴った重量減少

は  $\Delta = 15.2\%$  であり、この過程には二つの反応が含まれていると考えられる。第一は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{CaCO}_3$  との固相反応による  $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$  の生成 ( $1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.47\text{CaCO}_3 + 0.59/6\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2 + 0.47\text{CO}_2$ ;  $\Delta = 10.2\%$ ) であり、第二は余剰の  $\text{CaCO}_3$  の分解 ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ;  $\Delta = 7.59\%$ ) である [19]。これらの化学反応式から計算されるトータルの理論重量減少は  $\Delta = 17.8\%$  であり、測定値と近い。そして 990 K から 1190 K での重量変化  $\Delta = -0.467\%$  (増加であるため負の符号) は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の生成 ( $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2 + 0.28\text{CaO} + 0.01\text{O}_2 \rightarrow 1/4\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.20}$ ;  $\Delta = -0.187\%$ ) に由来する [19,20]。  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の酸素含有量は不定比であり、温度に対して  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  で表されるように酸素含有量の変動する。ここでは空气中で 1173 K のときの化学式辺りの酸素含有量  $\delta = 0.20$  を用いた [21]。最後の吸熱反応を伴った 1200 K 付近での重量減少  $\Delta = 1.70\%$  は、  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.20}$  が  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  と  $\text{CoO}$  に分解する反応 ( $1/4\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.20} \rightarrow 1/4\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6 + 1/2\text{CoO} + 0.15\text{O}_2$ ;  $\Delta = 2.83\%$ ) に対応する [19,20,22]。

酸素雰囲気下の測定においてもほぼ同様の重量変化が起きているが、大きく違うのは  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の分解温度がより高温なことである (Fig. 4-19(b))。空气中では 1190 K 以上で分解が起きたが、酸素流入下では 1250 K 付近で分解が始まった。先行研究でも  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の安定領域は酸素雰囲気下の方がより高温まで伸びており [20]、今回の実験結果と対応する。本研究の成形体では  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の凝集粒子が残存していたため、焼成過程で  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  凝集粒子内部まで拡散し難いと考えられる。そこで酸素雰囲気下にするすることで、より高温まで焼成してイオンの移動を促すことにした。

#### セラミックス (B\_SB, N\_SB, M\_SB) の結晶配向性と微細構造

酸素流入下で焼成した B\_SB、N\_SB、M\_SB の解析結果に移る。Fig. 4-20 に B\_SB、N\_SB、M\_SB の粉砕試料の XRD パターンを示す。いずれも  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (21-0139) の回折パターンが見られ、M\_SB の粉砕試料のみ副相である  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  由来のピークも見られる。次にセラミックスの配向性を評価するために、Fig. 4-21 の挿入図のようにセラミックスを水平にサンプル台にセットして XRD を測定した。このときの XRD パターンを Fig. 4-21 に示す。いずれの XRD パターンも粉砕試料のときと同様、  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (21-0139) に帰属されるピークが見られ、M\_SB では  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の他に  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  のピークが現れている。また、どのセラミックスも  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の (00 $l$ ) 面のピーク強度は他のピークに比べて大きい。つまり多くの  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  粒子の  $c$  軸はセラミックスの厚さ方向に対して平行であることを意味する。サンプル間での配向度の差を定量化するために、ロットゲーリングファクター  $f$  を算出した。Fig. 4-22 は、  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の (00 $l$ ) 面に対する  $f$  を棒グラフで表したものである。なお、左側の薄い色の棒グラフは成形体中の  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の (00 $l$ ) 面に対する  $f$  であり、Fig. 4-15 と同一である。N\_SB において最も高い配向度  $f = 0.71$  を示し、その次に B\_SB の  $f = 0.54$ 、M\_SB の  $f = 0.35$  と続く。成形体の段階では B\_GR が最も高い  $f$  を示したため、成形体中の  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の配向度が維持されたまま  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスに変換するならば、B\_SB の  $f$  が最も大きくなると予想される。しかし実際は、N\_SB の  $f$  が最も高い値を示した。

作製条件による配向性の優劣が成形体と焼結体で異なった原因を調べるために、セラミックスの微細構造を観察した。Fig. 4-23 はセラミックスの破断面 SEM 像である。なお、SEM 像の縦方向は焼結体の厚さ方向に対応する。B\_SB では長径  $1.25 \pm 0.27 \mu\text{m}$  の丸みを帯びた厚みのある板状粒子が観察され(Fig. 4-23(d))、板状粒子は一様に分布している(Fig. 4-23(a))。一方、N\_SB と M\_SB では長径  $20 \mu\text{m}$  以上からなる板状の凝集粒子が見られ、その周りには気孔が存在する(Fig. 4-23(b,c))。また、N\_SB と M\_SB の一次粒子はどちらも厚みのある丸みを帯びた板状粒子であり、粒子の長径はそれぞれ  $0.88 \pm 0.25 \mu\text{m}$ 、 $1.48 \pm 0.67 \mu\text{m}$  である(Fig. 4-22(e,f))。M\_SB の一次粒子の方が粒径にばらつきがあり、板状ではなく不定形粒子も見られる。M\_SB には副相として  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  が存在しているため、不定形粒子は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ではない可能性もあるが、この試料に対して元素分析を行っていないため推測の域を出ない。また、N\_SB 中に見られる凝集粒子は M\_SB の凝集粒子に比べて小さい。これには成形体中の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  と  $\text{CaCO}_3$  の混合度合いが関係している。H. Itahara らによれば、(001)面に配向した  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  は(111)面に配向した  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に変換され、補助剤である  $\text{CaCO}_3$  の  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に拡散することで(010)面に配向した  $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$ 、そして(00 $l$ )面に配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  へと変化する[13]。このとき  $\text{CoO}_2$  層の骨格を維持したトポタクティック反応が起きる。つまり N\_GR 中の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子は M\_GR の凝集粒子に比べて小さかったため(Fig. 4-18(e,f))、トポタクティック反応後も N\_GR 中の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  凝集粒子は小さく留まったと考えられる。

また B\_SB と N\_SB の配向性の優劣が成形体の結果と逆転した理由として、以上で述べたセラミックスの微細構造の違いが挙げられる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は  $c$  軸方向に  $\text{CoO}_2$  層と  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層が積層した構造を有するため[23]、 $ab$  面方向に成長しやすく、一次粒子の厚さ方向は  $c$  軸方向に対応していると考えられる。B\_SB 中の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の厚さ方向は SEM 像の縦方向に対して平行になっているものもあるが、傾いているものも見られ、ロットゲーリングファクター  $f$  の低下が SEM 像からも裏付けられる。一方、N\_SB 中の凝集粒子の拡大図(Fig. 4-23(e))を見ると、板状粒子は密に積層しており、比較的、一次粒子の厚さ方向はセラミックスの厚さ方向と平行である。この微細構造は N\_SB の高い  $f$  と対応する。よって B\_SB では、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子周辺の  $\text{CaCO}_3$  が反応焼結時に分解し、生成した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  粒子同士がネッキングするときに  $c$  軸配向性が一部失われたと考えられる。N\_SB については、マイクロサイズの  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子の周りに  $\text{CaCO}_3$  が分布するため、反応焼結時の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  凝集粒子は焼成前と変わらず緻密に積層しており、結果として  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  板状粒子の  $c$  軸配向性は失われにくかったと考えられる。

#### N\_SB 中の凝集粒子の元素分析とセラミックス(B\_SB, N\_SB)の相対密度

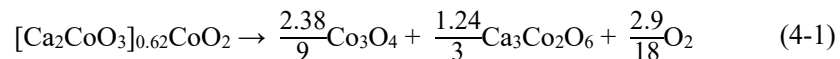
粉碎試料の XRD パターンから N\_SB は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  単相とわかったが、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  凝集粒子の内部まで  $\text{Ca}^{2+}$  が十分に拡散して  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の凝集粒子に変換されたのか些か疑問である。そこで、N\_SB 中の凝集粒子とその周辺に対して元素分析を行った。Table 4-2 に元素分析の結果から計算した  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Co})$  のモル分率を示す。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (正しい化学式で書くと

[Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>]<sub>0.62</sub>CoO<sub>2</sub> [23]) の Ca の割合は 43.4 mol% であるため、凝集粒子周辺の点 a (Fig. 4-24(a)) と凝集粒子内部の点 b (Fig. 4-24(b)) は Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の化学量論比と概ね同じである。一方、凝集粒子内部の点 c と d (Fig. 4-24(c,d)) は Ca 濃度が 0.00 mol% であり、焼成条件 (1193 K、大気下) を考慮すると Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が凝集粒子内部に存在すると考えられる。原料の仕込み比は Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の化学量論比であるため、凝集粒子内部で Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が存在し、この凝集粒子周辺では Ca-rich な相、おそらく焼成条件下で安定な相として Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> または CaO が存在すると考えられる。しかし EDX による元素分析では Ca-rich な副相は観測されなかった。よって XRD パターンと SEM 像の結果を総合すると、N\_SB は B\_SB に比べて高い c 軸配向性を示したものの、凝集粒子内部で Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が共存することがわかった。

Table 4-2 Ca content around and in the aggregated particle for N\_SB.

Spot	Ca content (mol%)
a	44.6
b	44.9
c	0.00
d	0.00

N\_SB は Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の他に Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が副相として生成したが、XRD パターンでピークが見られないため副相の量は少ないと予想される。ゆえに B\_SB と N\_SB が Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 単相と仮定して、セラミックスの相対かさ密度を計算した (Table 4-3)。なお、M\_SB については Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の量が多いと予想されるため、相対密度は計算していない。N\_SB は B\_SB に比べて 10% 相対密度が高く、両者ともに気孔を多く含んでいる。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の理論密度はそれぞれ 4.68 g cm<sup>-3</sup> [23]、6.10 g cm<sup>-3</sup> [24]、4.49 g cm<sup>-3</sup> [25] であることから、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> が Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> に分解するときの理論密度の変化は以下の式のように書ける。



$$4.68 \text{ g cm}^{-3} > \frac{2.38}{9} \times 6.10 \text{ g cm}^{-3} + \frac{1.24}{3} \times 4.49 \text{ g cm}^{-3} \quad (4-2)$$

$$= 3.47 \text{ g cm}^{-3}$$

つまり Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> からなる複相の理論密度は Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> に比べて小さい。N\_SB は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> と Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を含んでいるため、この寄与によって密度が低下するが、実際は B\_SB よりも相対密度が高かった。これは微細構造の違いが相対密度に影響するためである。

Table 4-3 The relative density for B\_SB and N\_SB.

Sample	Relative density(%)
B_SB	45.9 ± 1.1
N_SB	55.9 ± 1.5

## セラミックス(B\_SB, N\_SB)の結晶配向性と相対密度の関係および亀裂の発生

Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の(00*l*)面に対するロットゲーリングファクター*f* を密度に対してプロットした (Fig. 4-25)。比較として先行研究の値[9,26–31]も併せて載せる。先行研究のプロットに着目すると、相対密度が増加するにつれて配向度が増大しているのがわかる (青色の領域)。これらのセラミックスは SPS 法や HP 法などで作製されている。この場合、成形体を一軸加圧下で焼成して粒子を配向させるため[5–9]、焼結体の緻密化も同時に起きる。したがって、密度と配向度を独立に制御することはできず、相対密度の増加に伴って配向度も必然的に増大する。一方、B\_SB と N\_SB の *f* は青色の領域から離れて、低い相対密度であるものの中間的な値を示している。本手法は先行研究のような加圧焼成を行っておらず、トポタクティック反応によって *c* 軸配向性の Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> セラミックスに変化させたため、密度に *f* が依存しなかったと考えられる。

次に本研究のセラミックスの亀裂について述べる。Fig. 4-26 は N\_SB の表面の光学写真である。主にセラミックスの縁にひび割れが見られる。一般的に、密度勾配のある成形体は焼成中の不均一な体積収縮によって、ひび割れが起きやすい[32]。Fig. 4-27 に例として、様々な硬さの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体を用いたときの成形体の密度および焼結体の模式図を定性的に示す [32,33]。通常硬い粒子は容易に再配列するが、粒子が硬すぎる場合、粒子自身は変形しにくい。ゆえに粒子間に大きな気孔が残存しやすく、焼成後も密度の低いセラミックスが得られる (Fig. 4-27 の左)。一方軟らかい粒子の場合、圧力をかけることで容易に粒子が変形するが、軟らかすぎると低圧下で粒子の再配列が起きずに、成形体中に大きな密度勾配が生じる (Fig. 4-27 の中央)。焼成過程での緻密化によって密度勾配はより顕著になり、結果としてセラミックスにひび割れが生じる。よって粒子は硬すぎず柔らかすぎない適切な硬さが求められる。この場合、粒子の再配列と変形が適度に行われて、ひび割れないセラミックスが得られる (Fig. 4-27 の右) [32,33]。β-Co(OH)<sub>2</sub> は 500 MPa という高い圧力 (一般的な成形圧力は 30~100 MPa [33]) で成形できるほど柔らかいため、粒子の再配列が起こりにくい。結果として成形体中の密度勾配が大きくなり、焼成後にひび割れが生じたと考えられる。

## セラミックス(B\_SB, N\_SB)の電気伝導率

B\_SB と N\_SB の電気伝導率について述べる。Fig. 4-28 は電気伝導率を室温から 780 K まで測定した結果である。いずれの試料も 360 K で金属的な挙動 (温度の上昇による電気伝導率の低下) から半導体的な挙動 (温度の上昇による電気伝導率の増大) に変化している。この温度は金属-半導体転移温度 *T*<sub>MS</sub> と呼ばれ、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> セラミックスにおける文献値 *T*<sub>MS</sub>

とほぼ一致する[28,34]。また N\_SB は B\_SB に比べて、全温度領域で  $20 \text{ S cm}^{-1}$  ほど高い電気伝導率を示す。この理由として、N\_SB の方が 10%ほど相対密度が高く、配向度も 0.13 高いことが挙げられる。しかし、N\_SB には  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の他に副相として  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  が存在するため、これらも電気伝導率に影響すると考えられる。Table 4-4 に  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  単結晶の室温における電気伝導率の文献値を示す[4,35,36]。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に関しては  $ab$  面内方向、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  に関しては  $c$  軸方向の電気伝導率であり、どちらも他の結晶方位に比べて高い電気伝導率を示す方向である。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  の電気伝導率は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に比べてはるかに低いことがわかる。つまり N\_SB 中の副相は電気伝導率の低下に寄与するものの、高い相対密度および配向度によって B\_SB よりも電気伝導率が高くなったと考えられる。

Table 4-4 Electrical conductivity of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  single crystals.

Material	$\sigma_{\text{r}}/\text{S cm}^{-1}$	Ref.
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ( $ab$ -plane)	$5.0 \times 10^2$	[4]
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$3.2 \times 10^{-7}$	[35]
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ( $c$ -axis)	$5.4 \times 10^{-1}$	[36]

本研究で作製した試料の 780 K における電気伝導率  $\sigma_{780}$  を相対密度に対してプロットした(Fig. 4-29)。比較として先行研究の値も併せて載せる[9,11,26–28,31,37,38]。先行研究では、相対密度の減少によって電気伝導率が大きく低下している。B\_SB と N\_SB の電気伝導率も上記の傾向に則った位置にプロットされており、同程度の相対密度をもつセラミックスの電気伝導率と大差ない。B\_SB と N\_SB の配向度はそれぞれ 0.54、0.71 と比較的高いが、電気伝導率の向上にはより配向性を高める必要があると考えられる。

以上の結果をまとめると、ボールミルや超音波攪拌を経由した RTGG 法により、多孔質でやや配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスが作製された。しかし、電気伝導率は先行研究と比較しても、同程度の相対密度をもつセラミックスと変わらない値であった。副相( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ )の影響や中間的な  $f$  の値が原因と考えられる。また N\_SB の縁にはひび割れが見られ、キャリアの輸送に支障をきたすことが懸念された。

#### 4.5 アスペクト比の高い $\beta\text{-Co(OH)}_2$ 板状粒子の合成

逆沈殿法によって合成した  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子は、析出直後は攪拌によって水溶液中を浮遊していたが、攪拌を止めるとすぐに沈降した。つまり  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子は反応溶液中で凝集しやすいといえる。また吸引ろ過によって回収する段階で、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子が密にパッキングしている可能性もある。つまり、これらの実験条件・操作では  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子の凝集を避けるのは難しい。この解決策として、本節ではナノ粒子ではなくマイクロサイズの  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子を合成した。さらに吸引ろ過の操作は行わず、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の合成後、こ

の懸濁液に  $\text{CaCO}_3$  粉体を加えるプロセスに変更した。また、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粒子が高いアスペクト比、つまりマイクロサイズの直径とナノスケールの厚みを有すれば、一軸加圧成形によって容易に配向し、高い  $c$  軸配向性の成形体が得られると考えられる。本節では、高アスペクト比の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  を均一沈殿法によって合成した。均一沈殿法とは沈殿法の一つで、外部から沈殿剤を加えるのではなく、加水分解により徐々に沈殿剤や  $\text{OH}^-$  を放出させて沈殿させる方法である[39]。溶解度曲線(Fig. 4-30)を使って説明すると、外部から沈殿剤(例えば  $\text{NaOH}$ )を加える場合、 $\text{NaOH}$  付近の場所では  $\text{OH}^-$  濃度が高く溶質の濃度が上昇する。このとき、溶質の濃度は過飽和溶解度曲線を超えて、次々と核が自然発生し微細な粒子が得られる。一方、 $\text{NaOH}$  から離れた場所では  $\text{OH}^-$  濃度が低いいため、溶質の濃度は過飽和溶解度曲線を超えずに核生成が起きない。このように、外部から沈殿剤を加えると場所に対して不均一に結晶が生成し、粒子の形態や組成を制御することは難しい。均一沈殿法では、例えば  $\text{HMT}$  の加水分解( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$ )によって  $\text{NH}_3$  が生成し、溶液全体の  $\text{pH}$  が均一に上昇する。溶質の濃度は緩やかに上昇し、過飽和溶解度曲線を超えて核が自然発生する。そして核の発生により過飽和度が解消され、溶質の濃度は再び過飽和溶解度曲線と溶解度曲線との準安定領域に戻る。このとき核の表面で成長が起こり、結晶が大きくなる[40]。先行研究では  $\text{HMT}$  の加水分解を用いた均一沈殿法によって、高アスペクト比の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子(長径  $5\sim 7\ \mu\text{m}$ 、厚さ  $15\ \text{nm}$ )を合成した[41]。しかしこの先行研究では、析出量が微量であり収率も低いと予想される。本節では、収率が高く高アスペクト比の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子が得られる実験条件を調査した。

#### 4.5.1 実験方法

$1.0\ \text{mmol}$  の  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  と  $12\ \text{mmol}$  または  $36\ \text{mmol}$ 、 $60\ \text{mmol}$  の  $\text{HMT}$  を  $200\ \text{ml}$  のイオン交換水に溶解させた。 $363\ \text{K}$  で  $1\ \text{h}$  または  $3\ \text{h}$ 、 $5\ \text{h}$  攪拌した後、吸引ろ過で沈殿物を回収し、 $333\ \text{K}$ 、空气中で乾燥させた。なお、 $\text{HMT}$  を  $12\ \text{mmol}$  加えた場合のみ、反応は  $1\ \text{h}$  しか行わなかった。これらの粉体試料を  $\text{Hx}_t$  ( $x = 1, 3, 5; t = 1, 3, 5$ ) と呼ぶ。H は  $\text{HMT}$  の頭文字、 $x$  は  $\text{HMT}$  の仕込み量  $12\ \text{mmol}$  を 1 としたときの実際に加えた  $\text{HMT}$  の比、 $t$  は攪拌時間である。このフローチャートを Fig. 4-31 に示す。

#### 4.5.2 結果と考察

反応直後に攪拌を止めて反応溶液を観察したところ、ピンク色の析出物が沈降せずに浮遊しており、良好に分散していた。Fig. 4-32 に  $\text{HMT}$  の濃度を変えた時の  $\text{Hx}_1$  ( $x = 1, 3, 5$ ) の XRD パターンを示す。全ての回折ピークは  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (30-0443) に帰属され、 $\text{HMT}$  の濃度に関係なく  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  単相が得られている。また、(001)面のピーク強度は(101)面のピークに比べて高い。おそらく、測定用の試料ホルダーに  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粉体をパッキングする際、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  粉体が  $c$  軸に配向しやすかったからだと考えられる。次に Fig. 4-33 に、反応時間を変えた場合の  $\text{H5}_t$  ( $t = 1, 3, 5$ ) の XRD パターンを示す。いずれの回折ピークも  $\beta\text{-Co(OH)}_2$



(30-0443)に帰属され、反応時間を延ばしても  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 単相が得られている。また上記と同様、(001)面のピーク強度が他のピークに比べて高い。

Hx<sub>t</sub> ( $x = 1, 3, 5; t = 1, 3, 5$ )の SEM 像を Fig. 4-34 に示す。全てのサンプルにおいて六角形の板状粒子が観察される。XRD の結果で(001)面のピーク強度が大きかったことと、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>の単位格子が六方晶であることから、板状粒子の主面は(001)面と断定できる。反応時間と HMT の濃度ごとに形状を見比べると、反応時間  $t$  が 1 h のとき、 $x = 1$  では六角形の板状粒子がやや崩れている。 $x = 3$  では輪郭のはっきりした角のある六角形の板状粒子が見られる。 $x = 5$  では六角形の板状粒子のサイズにばらつきが生じ、板状粒子の表面から更に粒子がいくつも成長している。HMT の濃度が高いと pH が速く上昇し、溶質の濃度が過飽和溶解度曲線を超える状態が長く続いたと考えられる。この場合、すでに生成した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 粒子表面でさらに核生成が起き、H5\_1 の二次粒子が生成したといえる。HMT の濃度によって pH の挙動が異なるのを確認するために、4.5.1 の実験条件で CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を加えていない水溶液の pH を測定した。これらの水溶液の pH の継時変化を Fig. 4-35 に示す。いずれの水溶液でも 0.5 h から 1 h にかけて pH が上昇しており、それ以降での pH の変化は  $x = 1$  を除くと小さい。 $t = 0$  では HMT は分解していないため、このときの水溶液の pH は互いに同じと仮定できる。ゆえに、HMT の濃度が高いほど初期の pH の上昇分は大きいことが確認できる。この pH の上昇速度の違いが  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 板状粒子の形態に変化をもたらしたといえる。

次に Hx<sub>t</sub> ( $x = 3, 5; t = 3, 5$ )の SEM 像について考察する。 $x = 3, 5$  では、反応時間を延ばすと六角形板状粒子や不定形粒子、凝集粒子が観察される。H3\_5 は一見凝集粒子がないように見えるが、六角形板状粒子の下にナノ粒子が見られ、大きな凝集粒子が埋もれていると推測される。本章のこれまでの議論で指摘したように、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 凝集粒子はセラミックス中の副相の原因になるため、最適な反応時間は 1 h といえる。

Table 4-5 に Hx<sub>t</sub> ( $x = 1, 3, 5; t = 1, 3, 5$ )における  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の収率を示す。 $x = 3$  では 3 h 以上、 $x = 5$  では 1 h 以上で収率が約 70%になる。この収率をもとに、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の化学量論比になるように CaCO<sub>3</sub> 粉体の量を調整するため、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の収率が安定しているのが好ましい。よって凝集粒子が見られず、収率が安定している H5\_1 を前駆体粉体とした。H5\_1 の六角形板状粒子の長径は  $4.12 \pm 1.01 \mu\text{m}$ 、厚さは  $140 \pm 21 \text{ nm}$  であり、アスペクト比は 29 と高い。厚さがサブミクロンスケールであり、凝集粒子も見られないことから、CaCO<sub>3</sub> との良好な混合が期待される。

Table 4-5 The  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> yield on various temperatures and HMT concentrations.

$x \backslash t$	1 h	3 h	5 h
×1	40.7%		
×3	53.7%	69.3%	72.2%
×5	72.7%	69.6%	68.2%

#### 4.6 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 懸濁液に加える CaCO<sub>3</sub> の最適な添加量の調査

前節の最適化条件で合成した H5\_1 に関して、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の収率は約 70%であったため、CaCO<sub>3</sub> の量を Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の化学量論比通りに調整しなければ、セラミックス内に不純物が生成する。本節では、CaCO<sub>3</sub> の量を変化させた  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> と CaCO<sub>3</sub> からなる成形体を反応焼結させた。得られたセラミックスの電気伝導率を測定することで、最適な CaCO<sub>3</sub> の量を求めた。

##### 4.6.1 実験方法

成形体を作製する上で粉体の量が多く要するため、4.5.1 の合成条件を 2.5 倍にスケールアップした。まず 2.5 mmol の CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O と 150 mmol の HMT を 500 ml のイオン交換水に溶解させた。363 K で 1 h 攪拌した後、氷水の入った容器の中にビーカーを移し、室温になるまで冷却した。その後、ボールミル処理した CaCO<sub>3</sub>  $x$  [mmol] をこの懸濁液に加えて、室温で 10 min 超音波攪拌した。吸引ろ過で沈殿物を回収してイオン交換水で洗浄した後、空气中 333 K で乾燥させた。得られた混合粉体を  $y_P$  とする。 $y$  は、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の収率が 100% と仮定して、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の化学量論比に合う CaCO<sub>3</sub> の量を 100 と基準にしたときの、実際に加えた CaCO<sub>3</sub> の割合[%]である。 $x$  と  $y$  の値を Table 4-6 に示す。

$y_P$  ( $y = 85, 95, 100, 105$ ) については 0.14~0.20 g の混合粉体を 500 MPa で 1 min 一軸加圧して、直径 11.4 mm、厚さ 0.60~0.86 mm の成形体を作製した。これらを酸素流入下 (500 ml min<sup>-1</sup>) 10 K min<sup>-1</sup> で 1173 K まで昇温させた後、8 h 保持して自然冷却した。焼結体の表面を研磨紙 (#2000) で研磨して、10 K min<sup>-1</sup> で 873 K まで昇温させた後、30 min 保持し自然冷却した。得られた焼結体を  $y_{SB}$  ( $y = 85, 95, 100, 105$ ) と呼ぶ。これまでのフローチャートを Fig. 4-36 に示す。

Table 4-6 Amount ( $x$ ) and the ratio ( $y$ ) of CaCO<sub>3</sub>.

$x$ /mmol	$y$
2.01	105
1.91	100
1.82	95
1.72	90
1.63	85
1.53	80
1.34	70

##### 4.6.2 結果と考察

H5\_1 における  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の収率は約 70%なので、CaCO<sub>3</sub> が水溶液中で溶解しないのであ

れば  $\text{CaCO}_3$  の量も約 70%に減らした方がよい。この条件のもと作製した混合粉体 70\_P と、これより  $\text{CaCO}_3$  の量が多い 80\_P、90\_P、100\_P について、XRF を用いて元素分析した。Fig. 4-37 に Ca 濃度( $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Co})$ )の測定結果を示す。y が増加するのに従って、Ca 濃度は 38.3 mol%から 49.3 mol%まで増加している。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の Ca 濃度は 43.3 mol%であるため、y が 80~90%のとき Ca 濃度が  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の化学量論比に近くなると考えられる。

そこで  $y=85$  と、比較として  $y=95, 100, 105$  のときの混合粉体  $y\_P$  ( $y=85, 95, 100, 105$ )を一軸加圧成形して焼成した。Fig. 4-38 に  $y\_SB$  ( $y=85, 95, 100, 105$ )の粉砕試料の XRD パターンを示す。全ての試料において  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (21-0139)に帰属されるピークが見られ、85\_SB の粉砕試料については  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に由来するピークも見られる。つまり、85\_SB については成形体の段階で  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の化学量論比よりも Co が過剰に存在し、余剰の  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に分解したと考えられる。そもそも XRF の元素分析では、85\_P が  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に近い Ca 濃度をもつと推定された。しかし XRD パターンの結果は、 $y\_P$  ( $y=95, 100, 105$ )が  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の Ca 濃度に近い値をもつと示唆している。一般的に XRF の定量分析は試料の均一性や粒径の影響を受けやすい[42]。今回の試料は粒径が一樣ではなく、マイクロサイズの  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子とサブミクロンサイズの  $\text{CaCO}_3$  粒子からなる混合粉体であるため、XRF の測定に誤差が生じたと考えられる。

最後に、 $y\_SB$  ( $y=85, 95, 100, 105$ )の電気伝導率の温度依存性を評価した(Fig. 4-39)。前述したように  $\text{Co}_3\text{O}_4$  は絶縁体であるため、不純物として  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を含む  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの電気伝導率は低くなる。 $y\_SB$  ( $y=95, 100, 105$ )の粉砕試料の XRD パターンからは、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  や  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  のピークが確認されなかったが、電気伝導率の観点からも不純物が存在するか調査した。全てのセラミックスは 340 K 付近で金属-半導体転移が起きている。また 85\_SB は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の影響によって最も電気伝導率が低い。一方、 $y\_SB$  ( $y=95, 100, 105$ )間の電気伝導率に差はあまり見られない。つまり  $y=95\sim 105$  の範囲では不純物があっても微量であるため、電気伝導率に影響しなかったと考えられる。当初は  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の収率が約 70%であるため、 $\text{CaCO}_3$  の量を  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の化学量論比よりも少なくする想定であった。しかし実際は、 $\text{CaCO}_3$  の量を  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の化学量論比と同程度に仕込んでも、XRD パターンから判断するに  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  単相が得られた。理由として、水溶液中での  $\text{CaCO}_3$  の溶解が挙げられる。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の収率が 72.7%と仮定して、100\_P における  $\text{CaCO}_3$  の収率を計算したところ 89.6%であった。つまり  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{CaCO}_3$  はどちらも収率が 100%より低かったため、混合粉体の Ca 濃度が  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  と同程度になり、結果として不純物がないもしくは微量の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスが得られたと考えられる。 $y\_SB$  ( $y=95, 100, 105$ )で電気伝導率に大きな差はなかったため、次節以降の実験では  $\text{CaCO}_3$  の量を  $y=100$  のときとした。

#### 4.7 アスペクト比の高い $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 板状粒子を前駆体とした $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ セラミックスの作製

前節では  $\text{CaCO}_3$  の量が  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックス中の副相や電気伝導率に及ぼす影響のみを

評価した。本節では  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  単相が得られた 100\_SB についてより詳しく解析し、N\_SB (4.4 参照) の微細構造や電気特性と比較した。

#### 4.7.1 実験方法

100\_SB の作製方法は 4.6.1 の手順通りであるため割愛する。また、ここでは 100\_P (4.6.1 参照) を一軸加圧して得られた成形体を 100\_GR と呼ぶ。N\_SB の作製方法についても 4.4.1 に記載しているため割愛する。焼成温度については、100\_SB と N\_SB でそれぞれ 1173 K、1193 K と異なるが、これは電气管状炉の最大使用温度が 1173 K とのちに判明し、焼成温度を 1173 K まで下げたからである。

#### 4.7.2 結果と考察

Fig. 4-40 に 100\_P の原料である  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  のみの SEM 像を示す。この粉体は、均一沈殿法 (4.6.1 参照) によって得られた  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  懸濁液に  $\text{CaCO}_3$  を加えないで回収したものである。SEM 像から六角形の板状粒子が見られ、面内方向の長径は  $7.10 \pm 1.44 \mu\text{m}$ 、厚さは  $179 \pm 70 \text{ nm}$  である。スケールアップ前 (4.5.1 の H5\_1) よりも粒子の長径が増大し、アスペクト比は 40 と更に増加している。

次に成形体 100\_GR と N\_GR の XRD パターンを Fig. 4-41 に示す。測定時は成形体を挿入図のように水平にセットし、X線が上面に照射するようにした。どちらの成形体も  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の(001)面のピーク強度が(101)面よりも高い。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の(001)面に対するロットゲーリングファクター $f$ を算出したところ 100\_GR において  $f = 0.97$  と非常に高く、完全配向の  $f = 1$  に近い(Fig. 4-42)。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  凝集粒子を含む N\_GR では  $f = 0.35$  と低いことから、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の高いアスペクト比(Fig. 4-40)が  $c$  軸配向性に大きく影響したといえる。RTGG 法により  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスを作製した先行研究[13]では、テープキャスト法によって  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子を配向させている。この  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子は逆沈殿法で合成した後、水熱法により粒成長させており、そのアスペクト比は 5 と比較的低い[43]。本節の均一沈殿法によって合成した  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子のアスペクト比は 40 と高いため、テープキャスト法を使わずとも、簡便な一軸加圧成形によって  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子が配向したと考えられる。

成形体 100\_GR の破断面 SEM 像を Fig. 4-43 に示す。SEM 像の縦方向は成形体の厚さ方向に対応する。板状粒子が厚さ方向に対して積層しており(Fig. 4-43(a))、板状粒子の周りをサブミクロンサイズの粒子が覆っている(Fig. 4-43(b))。破断面の元素マッピング (赤: Co、青: Ca) 像から、板状粒子は赤色、その周りは青色にマッピングされており、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子の周りを  $\text{CaCO}_3$  粒子が覆っていることがわかる(Fig. 4-43(c))。よって、(001)面を多く露出させた  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子が成形体の厚さ方向に対して積層したため、成形体は高い  $c$  軸配向性を示した。

次に、焼結体 100\_SB と N\_SB の XRD パターンを Fig. 4-44 に示す。焼結体は図中の挿入

図のようにセットして測定を行った。全ての回折ピークは  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (21-0139)に帰属され、(00 $l$ )面のピーク強度が他のピークに比べて高いことがわかる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の(00 $l$ )面に対するロットゲーリングファクター $f$ を算出したところ、100\_SB と N\_SB についてそれぞれ  $f=0.96$ 、 $0.71$ であった(Fig. 4-45)。左側の薄い色の棒グラフは成形体の $f$ を指す。100\_SB の $f$ が高かった理由は、成形体 100\_GR の段階で高配向性( $f=0.97$ )を示したからである。この高配向性を引き継いだトポタクティック反応によって、 $c$  軸配向性の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスに変換した。また相対かさ密度は  $43.3 \pm 0.7\%$ であり、非常に多孔質なセラミックスが得られた。

100\_SB の $f$ を相対密度に対してプロットしたグラフを Fig. 4-46 に示す。比較として先行研究[9,26-31]と N\_SB の値も載せる。100\_SB の相対密度は 43.3%と低いものの、先行研究の傾向に反して 100\_SB の $f$ は極めて高い。この理由については次節で詳しく説明する。

100\_SB の破断面 SEM 像を Fig. 4-47 に示す。SEM 像の縦方向はセラミックスの厚さ方向に対応する。長径  $1.37 \pm 0.57 \mu\text{m}$  の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  板状粒子が、セラミックスの厚さ方向に対して積層している。また N\_SB では内部が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  凝集粒子が生成したが(Fig. 4-23(b,e))、100\_SB ではそのような凝集粒子は見られない(Fig. 4-47(a))。よって 100\_SB の作製方法では、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の懸濁液に  $\text{CaCO}_3$  を直接加えたため、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の凝集をなるべく防ぐことができ、効果的に両者を混合したといえる。拡大図(Fig. 4-47(b))をみると、板状粒子同士はネッキングしており、ホールが面内方向に輸送されやすい微細構造となっている。

Fig. 4-48(a)に 100\_SB の光学写真を示す。N\_SB ではセラミックスの縁にひび割れが起きたが、100\_SB ではひび割れがどこにも見られない。一軸加圧成形している際、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  マイクロ粒子と  $\text{CaCO}_3$  からなる混合粉体は  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子を用いた場合に比べて流動性が高く、成形用の金型にこびりつきづらかった。この現象について、粉体の粒径と金型表面の粗さ、摩擦力との相関をまとめた図(Fig. 4-48(b))を使って説明する[32,44]。 $\bar{d}_p$ は粉体の平均粒径、 $R_w$ はダイスの粗さ、 $H_p$ は粉体の硬さ、 $H_w$ は金型の硬さである。粉体が金型表面の粗さに対して小さい場合( $\bar{d}_p/R_w < 1$ )、 $H_p/H_w$  と  $\bar{d}_p/R_w$  には依存せず、粉体同士の摩擦によって高い摩擦係数が生じる(Fig. 4-48(b)の左)。一方、粉体の粒径が大きい場合( $\bar{d}_p/R_w > 1$ )、 $H_p/H_w$  と  $\bar{d}_p/R_w$  に依存して摩擦係数が変化し、主に粉体と金型表面の間での摩擦により比較的低い摩擦係数となる(Fig. 4-48(b)の右)。高い摩擦係数は成形体の密度勾配を大きくさせ、焼結体のひび割れの原因となる。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  マイクロ粒子- $\text{CaCO}_3$  は  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  ナノ粒子- $\text{CaCO}_3$  に比べて  $\bar{d}_p$  が大きいことから、 $\bar{d}_p/R_w > 1$  のケースになったといえる。結果、バインダーがなくても比較的低い摩擦係数が得られ、密度勾配の小さい成形体が作製でき、焼成後もひび割れが起きなかったと考えられる。

最後に 100\_SB と N\_SB の電気伝導率の温度依存性を Fig. 4-49 に示す。360~380 K が金属-半導体転移温度  $T_{\text{MS}}$  であり、先行研究の  $T_{\text{MS}}$  と同じである[28,34]。100\_SB の配向度は  $f=0.96$  と高いが、電気伝導率は N\_SB に比べて低い。これは 100\_SB の相対密度( $43.3 \pm 0.7\%$ )が N\_SB ( $55.9 \pm 1.5$ )に比べて小さいためである。相対密度が電気伝導率に及ぼす影響を排除

するために、900 K における電気伝導率を相対密度に対してプロットした(Fig. 4-50)。先行研究[9,11,26–28,37,38,45]と  $N_{SB}$  の値も併せて載せる。但し  $N_{SB}$  と[45]についてはそれぞれ 780 K と 860 K のときの電気伝導率である。100\_SB(43.3 ± 0.7%)と同程度の密度をもつ 48%の焼結体に関しては電気伝導率の報告値が  $\sigma_{900} = 28.7 \text{ S cm}^{-1}$  であり、100\_SB の電気伝導率( $\sigma_{900} = 36.9 \text{ S cm}^{-1}$ )はこれよりも高いことがわかる。100\_SB の方が先行研究の相対密度(48%)より 5%低いものの、高い配向性( $f = 0.96$ )が電気伝導率の増大につながったといえる。

#### 4.8 Hot-forging 法による $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 配向セラミックスの密度の制御

前節では、 $\text{CaCO}_3$  粒子と均一沈殿法により合成した  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子との混合粉体を一軸加圧成形し、圧力を印加しない通常の方法で焼成して  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスを作製した。得られたセラミックスは多孔質であるにも関わらず高い配向度( $f = 0.96$ )を示した。しかし、この方法ではより高い密度のセラミックスを得ることはできない。高い配向度を維持しつつセラミックスの密度を広い範囲で制御できれば、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの熱電特性の向上に向けて大きな意義をもつ。本節では、相対密度の制御としてホットフォーミング(HF)法[46]を用いた。これは成形体を加圧しながら焼成する方法であり、緻密な焼結体を作製するのに使われる。HF 法の圧力を変化させることで、様々な密度をもつ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  配向セラミックスを作製した。

##### 4.8.1 実験方法

0.2 g の混合粉体 100\_P (4.6.1 参照) を 500 MPa で 1 min 一軸加圧した。得られた成形体の寸法は直径 6.0–6.1 mm、厚さ 2.9–3.0 mm であった。成形体を 2 章で述べた HF 用の環状炉にて、0.0 または 0.4、2.1、5.0 MPa で一軸方向に加圧しながら、空气中  $10 \text{ K min}^{-1}$  で 1173 K まで昇温させて 1 h 保持した後、自然冷却した。この焼結体の表面を研磨紙(#2000)で研磨して、 $10 \text{ K min}^{-1}$  で 873 K まで昇温させたのち、30 min 保持し自然冷却した。HF 法のイニシャルと焼成時の圧力  $p$  を使って、焼結体の名前は HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ )とする。このフローチャートを Fig. 4-51 に示す。

また焼結体の断面を観察するために、研磨および酸エッチングを行った。まず焼結体の破断面を研磨紙(#15000)で研磨して、削り出た粉体を落とすために蒸留水中で 5 min 超音波処理した。5 wt%の  $\text{HNO}_3$  水溶液に 90 s 浸した後、焼結体の表面をイオン交換水で洗浄し、空气中 333 K で乾燥させた。このフローチャートを Fig. 4-52 に示す。

そして  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の Co の価数と酸素空孔量を測定するために、ヨードメトリーを行った[47,48]。1 M の HCl 水溶液 100 ml に  $\text{N}_2$  バブリングを施したまま、HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ) の粉碎試料 10–12 mg と KI 2 g を HCl 水溶液に加えて、黄色に変色させた。この溶液に  $\text{N}_2$  バブリングした 0.015 M の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液を滴定して、試料溶液が薄黄色になったところで 1 ml のでんぷん溶液を加えて紫色に変色させた。でんぷん溶液は沸騰した約 40 ml の蒸留水に 0.33 g の片栗粉と 5 ml の蒸留水を少しずつ加えたものである。このフローチャートを Fig.

4-53(a,b)に示す。

#### 4.8.2 結果と考察

##### HF<sub>p</sub> ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ )の結晶配向性と相対密度の関係

HF<sub>p</sub>を粉砕して得られた粉体試料のXRDパターンをFig. 4-54(a)に示す。全ての回折ピークは一見Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (21-0139)に帰属されるように見える。しかし、Fig. 4-54(b)の(-201)の回折ピークの拡大図を見ると、37°付近にピーク（白丸）が見られ、ピーク強度がサンプル間で異なる。このピーク位置ではCa<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (21-0139)とCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (71-0816)の回折ピークが重なるが、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>において最大ピークであるため、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>由来のピークと考えられる。よって、HF<sub>0.4</sub>, 2.1, 5.0ではCa<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>と微量のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が生成し、HF<sub>0.0</sub>ではCa<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>単相となった。

またHF法の加重圧力の増大に伴い、セラミックスの厚みは2.8 mmから1.2 mmに薄くなり、直径は5.8 mmから6.6 mmに広がった。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>単相としたときのセラミックスの相対密度をTable 4-7に示す。焼成中の印加圧力が0.0から5.0 MPaに増大するに従い、相対密度は41.0から83.8%まで上昇している。

次にHF<sub>p</sub>のXRDパターンをFig. 4-55に示す。配向性を評価するために、セラミックスを挿入図のように水平にセットしてX線を照射した。(00*l*)面の回折ピークが他の面のピークに比べて強いことから、セラミックスは*c*軸配向性を示している。サンプル同士の配向性を比較するために、(00*l*)面に対するロットゲーリングファクター*f*を算出した(Table 4-7)。加圧焼成を行っていないHF<sub>0.0</sub>を含めすべてのセラミックスについて、 $f=0.89$ 以上と高い値を示し、圧力の増大と共にわずかに*f*が上昇している。Fig. 4-56にHF<sub>p</sub>の*f*を相対密度に対してプロットしたグラフを示す。比較として、先行研究のSPS法、HP法、HF法によって作製したCa<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>セラミックスの*f*も併せて載せる[9,26–31]。従来の作製方法では、相対密度が減少するにつれて*f*も減少しており（青色の領域）、 $f=0.9$ 以上の配向セラミックスを得るためには相対密度を90%以上まで上げる必要がある。一方、本研究のHF<sub>p</sub>では相対密度が41.0から83.8%の広い範囲で、 $f=0.89$ 以上の高い*c*軸配向性が維持されている。

Table 4-7 The relative density and the Lotgering factor for HF<sub>p</sub> ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ).

Sample	Relative density (%)	<i>f</i>
HF <sub>0.0</sub>	41.0 ± 0.2	0.89
HF <sub>0.4</sub>	61.5 ± 0.3	0.93
HF <sub>2.1</sub>	75.1 ± 0.3	0.95
HF <sub>5.0</sub>	83.8 ± 1.2	0.97

本節のセラミックスと先行研究の間で、セラミックスの密度とロットゲーリングファクター*f*の関係性が大きく違う理由について、成形に用いた粉体試料の粒子形状ならびに機械特性が挙げられる。先行研究では、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の粒子を固相法[9,26,28,30]またはクエン酸錯体

法[27,29]によって合成し、これらの粉体を成形した後、SPS 法または HP 法、HF 法によって焼結させる。成形前の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  粒子の長径と厚さはそれぞれ  $2.0\ \mu\text{m}$  と  $0.15\ \mu\text{m}$  (固相法[26]) や  $1\ \mu\text{m}$  と  $0.2\ \mu\text{m}$  (クエン酸錯体法[29]) であり、それぞれのアスペクト比は 13、5 と低い。このような低いアスペクト比の板状粒子を従来の一軸加圧成形によって配向させることは難しく、配向したセラミックスを作製するには SPS 法や HP 法のような焼成時の加圧が必要となる。加圧焼成では粒子が配向すると同時に緻密化も促進されるため、得られるセラミックスの  $f$  は密度に強く依存する。先行研究で用いられた  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  粒子とは対照的に、本節の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  のアスペクト比は 40 とはるかに高いため、一軸加圧成形によって容易に配向する。そのため配向性を付与する目的で焼成時に加圧を行う必要がなかった。さらに、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  は各層が水素結合やファンデルワールス力といった弱い力で積層しているため酸化物である  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に比べて軟らかく、加圧によって塑性変形しやすい。そのため、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  を含む前駆体粉体は高い成形圧力(500 MPa)に耐えられた。このように、高いアスペクト比をもつ  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子を高い圧力で一軸加圧した結果、成形体中の  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  板状粒子が  $c$  軸方向に強く配向し、 $\text{CaCO}_3$  とのトポタクティックな固相反応によって高配向性の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスへと変換された[13]。このプロセスは緻密化を必ずしも必要としないため、焼成中の印加圧力を調節することで幅広い相対密度をもつ高配向性の  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスが得られた。

#### HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ) の微細構造

Fig. 4-57 に HF\_p の破断面 SEM 像を示す。SEM 像の縦方向はセラミックスの厚さ方向に対応する。全てのセラミックスにおいて板状粒子が観察され、とりわけ HF\_5.0 においてセラミックスの厚さ方向に板状粒子が積層している様子が見られる。この微細構造は高いロットゲーリングファクター( $f = 0.97$ )と対応する。また Table 4-8 で示すように、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  板状粒子の平均長径はサンプルの間でほぼ変わらず、平均厚さは HF\_0.0 から HF\_5.0 になるに従い約  $100\ \text{nm}$  ずつ増大している。つまり長径方向の粒成長はテンプレート粒子のサイズによって制限され、厚み方向の粒成長は加重圧力によって変化することを意味する。

Table 4-8 The grain diameter for HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ).

Sample	Diameter/ $\mu\text{m}$	Thickness/nm
HF_0.0	$2.02 \pm 0.71$	$427 \pm 151$
HF_0.4	$1.93 \pm 0.51$	$371 \pm 185$
HF_2.1	$1.82 \pm 0.58$	$230 \pm 124$
HF_5.0	$2.31 \pm 1.13$	$216 \pm 122$

セラミックス中のポアを観察するために、HF\_p の研磨面を酸エッチング処理した。これらの断面 SEM 像を Fig. 4-58 に示す。HF\_0.0 は破断面 SEM 像(Fig. 4-57(a))と変わらず、



Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 粒子の周りに多くのポアが存在している。Fig. 4-58(b-d)では、細長いポアが見られ、積層した板状粒子の間に生じた空間と思われる。

#### HF\_p (p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0)における Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> の Co の価数と酸素空孔量

まず Co の価数を算出するにあたり、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> のカチオン比について説明する。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> は略称であり、正しい化学式は[Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>]<sub>q</sub>CoO<sub>2</sub> である。この q はミスフィットパラメーターと呼ばれ、複数の q が報告されている。例えば、多結晶体をリートベルト解析して求めた論文では q = 0.62 (Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.92</sub>O<sub>9+δ</sub>)と記載されており[23,49]、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 単結晶を EDX 分析して求めた論文では q = 0.70 (Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.64</sub>O<sub>9+δ</sub>)と記載されている[4]。また Ca/Co 比を変化させて Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> を合成した論文では、Ca/Co 比が Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.95</sub>O<sub>9+δ</sub> ~ Ca<sub>3</sub>Co<sub>4.05</sub>O<sub>9+δ</sub> の範囲内であれば Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 単相が得られると報告している[21]。つまり、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> のカチオン比が不定比であることに注意したい。本研究では、Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.92</sub>O<sub>9+δ</sub> [23,49]を参考にして原料を仕込んだため、ここでは Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> を Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.92</sub>O<sub>9+δ</sub> と表記し、Co の価数について考察する。

Co の価数はヨードメトリーによって求めた。ヨードメトリーの反応式を以下に示す。粉体試料が溶解して生じた Co イオンは KI によって 2 価に還元されて、I<sub>2</sub> が生成する。Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液を滴下することで、生成した I<sub>2</sub> は再び I<sup>-</sup>へと還元される。つまり滴定した Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル数は Co<sup>x+</sup>のモル数の(x-2)倍となる。

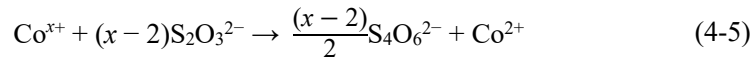
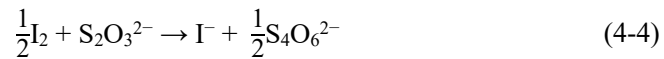
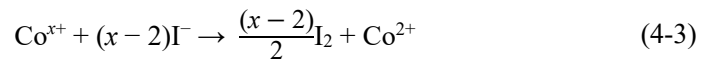


Table 4-9 に HF\_p (p=0.0, 0.4, 2.1, 5.0)における Co の価数 V<sub>Co</sub> と酸素空孔量を示す。但し、この計算は HF\_p が Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.92</sub>O<sub>9+δ</sub> 単相であり、Ca と Co 比も原料比通りのまま 3 : 3.92 を維持したと仮定している。結果、HF\_p の V<sub>Co</sub> は 3 未満であり、δ は負の値となっている。リートベルト解析から求めた化学式は Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.92</sub>O<sub>9.34</sub> であり[49]、先行研究の V<sub>Co</sub> = 3.23、δ = 0.34 と計算されるため、HF\_p の結果は先行研究と大きく異なる。この理由として、二点挙げられる。第一は HCl 水溶液に HF\_p の粉砕試料が完全に溶けなかったことである。もし試料が完全に溶けなかった場合、Co<sup>x+</sup>が I<sup>-</sup>によって還元される(4-3)式の反応が完全に進行しない。つまり、生じた I<sub>2</sub> の量も少なくなり、結果として Co の価数が低く見積もられる。今回の実験では 1 M の HCl 水溶液を使用したがる、HF\_p の粉砕試料が完全に溶けなかった。そして KI による還元後も、HF\_p の粉砕試料はわずかにフラスコの底で残存していた。

第二の理由は、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が HF\_p 中に副相として存在したことである。これは HF\_p (p=0.4, 2.1, 5.0)の粉砕試料の XRD パターン(Fig. 4-54(b))において、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のピークが現れたことを受けている。もし Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が HF\_p 中にあれば、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の V<sub>Co</sub> は 2.7 であり Ca<sub>3</sub>Co<sub>3.92</sub>O<sub>9.34</sub> の V<sub>Co</sub>

= 3.23 [49]よりも低いため、トータルの  $V_{Co}$  を低くする作用がある。Co が HF\_p 中で過剰にあることを確かめるために、XRF によって元素分析を行った。Table 4-9 に示すように HF\_p ( $p=0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ )における Ca と Co のカチオン比は、それぞれ 3 : 4.01、3 : 4.26、3 : 4.26、3 : 4.41 である。つまり、先行研究の Ca : Co = 3 : 3.92 [49]よりも Co の割合が高いため、過剰な Co は  $Co_3O_4$  として生成したといえる。ここまでヨードメトリーの実験結果と考察を示したが、 $Ca_3Co_{3.92}O_{9+\delta}$  の  $V_{Co}$  を正しく求めることができなかった。大きな要因は、HF\_p の粉碎試料が今回の実験条件では完全に溶けなかったことであり、その他の小さな要因は  $Co_3O_4$  の存在である。

Table 4-9 Cobalt valence  $V_{Co}$ , oxygen content  $\delta$  and chemical formula for HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ).

Sample	$V(Co)$	$\delta$	Chemical formula from iodometry	Chemical formula from XRF
HF_0.0	2.98	-0.164	$Ca_3Co_{3.92}O_{8.836}$	$Ca_3Co_{4.01\pm 0.04}O_{9+\delta}$
HF_0.4	2.72	-0.669	$Ca_3Co_{3.92}O_{8.331}$	$Ca_3Co_{4.26\pm 0.12}O_{9+\delta}$
HF_2.1	2.70	-0.708	$Ca_3Co_{3.92}O_{8.292}$	$Ca_3Co_{4.26\pm 0.09}O_{9+\delta}$
HF_5.0	2.77	-0.567	$Ca_3Co_{3.92}O_{8.433}$	$Ca_3Co_{4.41\pm 0.08}O_{9+\delta}$

#### 4.9 Hot-forging 法によって作製した $Ca_3Co_4O_9$ 配向セラミックスの熱電特性

従来のセラミックスは密度の低下と共に  $Ca_3Co_4O_9$  の  $c$  軸配向性が低下したが、前節で作製した HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ )は多孔質と高い  $c$  軸配向性を維持していた。本節ではこのセラミックスの電気伝導率およびゼーベック係数の温度依存性について評価した。

##### 4.9.1 実験方法

前節で作製した HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ )について、空气中で室温から 900 K の電気伝導率およびゼーベック係数を測定した。

##### 4.9.2 結果と考察

異なるスケールでみた電気伝導率

電気伝導率の測定結果を示す前に、ミリメートルの視点とナノメートルの視点でみた電気伝導率の違いについて触れる。ミリメートルの視点でみた直方体の試料の電気伝導率  $\sigma_M$  は以下の式によって表される。

$$\sigma_M = \frac{l}{A} \frac{1}{R} \quad (4-6)$$

$l$  は電場方向の直方体の長さ、 $A$  は電場方向に対して垂直な断面積である。密度が減少すると断面積  $A$  は小さくなるが、van der Pauw 法で測定した電気伝導率は気孔がない状態の  $A'$

を仮定している。ゆえに密度が低下すると、大きく見積もられた  $A'$ が(4-6)式の分母に代入されて、 $\sigma_M$ が減少する。

ナノメートルの視点でみた電気伝導率  $\sigma_N$  は以下の式で表される。

$$\sigma_N = ne\mu \quad (4-7)$$

$n$  はキャリア濃度、 $e$  は素電荷、 $\mu$  は移動度である。Table 4-10 で示すように、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の  $ab$  面方向の電気伝導率は、 $c$  軸方向よりも 5 桁大きい[3]。キャリア濃度  $n$  [ $\text{cm}^{-3}$ ]はスカラー量であるため、移動度が電気伝導率の異方性に寄与する。300 K における  $n = 4.30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [28]を(4-7)式に代入して移動度を計算すると、 $ab$  面方向の移動度は  $c$  軸方向よりも 5 桁大きな値をとる(Table 4-10)。移動度は  $\mu = e\tau/m^*$  であるため、 $ab$  面方向と  $c$  軸方向の有効質量  $m^*$  が同程度と仮定して  $m^* = 12.6m_0$  を代入すると[28]、 $ab$  面方向の緩和時間は  $c$  軸方向よりも 5 桁長い(Table 4-10)。

Table 4-10 Electrical conductivity  $\sigma$ , mobility  $\mu$  and relaxation time  $\tau$  along  $ab$ -plane and  $c$ -axis of

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [3,28]		
	$ab$ -plane	$c$ -axis
$\sigma/\text{S cm}^{-1}$	$1.76 \times 10^2$	$4.65 \times 10^{-3}$
$\mu/\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	2.56	$6.76 \times 10^{-5}$
$\tau/\text{s}$	$1.84 \times 10^{-14}$	$4.85 \times 10^{-19}$

マティーンセンの法則より、電子の緩和時間の逆数（散乱確率）は各要素の和で表される。

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{imp}}^{-1} + \tau_{\text{e-ph}}^{-1} + \tau_{\text{e-e}}^{-1} + \tau_{\text{gb}}^{-1} + \tau_{\text{pore}}^{-1} \quad (4-8)$$

$\tau_{\text{imp}}^{-1}$  は不純物散乱確率、 $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  は電子-フォノン散乱確率、 $\tau_{\text{e-e}}^{-1}$  は電子-電子散乱確率、 $\tau_{\text{gb}}^{-1}$  は粒界散乱確率、 $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  は気孔の界面散乱確率である。以下に様々な種類の散乱確率について説明する。まず、不純物散乱確率は周期結晶中に含まれる格子欠陥や不純物などの静的な乱れによって電子が散乱される確率であり、 $\tau_{\text{imp}}^{-1}$  は不純物濃度  $n_{\text{imp}}$  に比例する[50]。

$$\tau_{\text{imp}}^{-1} \propto n_{\text{imp}} \quad (4-9)$$

HF- $p$  ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ )間では  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に存在する不純物濃度は同じといえるため、同様に  $\tau_{\text{imp}}^{-1}$  もサンプルの間で同じと考えられる。電子-フォノン散乱確率は周期結晶の熱振動による動的な乱れによって電子が散乱される確率であり、以下の式で表される[50]。

$$\tau_{\text{e-ph}}^{-1} \propto k_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{4x^4 dx}{(e^x - 1)} \quad (4-10)$$

$k_B$  はボルツマン定数、 $\theta_D$  はデバイ温度である。デバイ温度は以下の式で表される。

$$\theta_D = \frac{\hbar(6\pi^2 N v^3)^{1/3}}{k_B} \quad (4-11)$$

$\hbar$  はプランク定数、 $N$  は原子の密度、 $v$  は音速である。音速はベクトル量であるため、デバイ温度と  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  は異方的といえる。つまり  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの  $c$  軸配向性に影

響すると考えられる。次に、電子-電子散乱確率は電子が別の電子によって散乱されるとき  
の確率であり、以下の式で表される[50]。

$$\tau_{e-e}^{-1} \propto \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \quad (4-12)$$

フェルミエネルギー $E_F$ はどの方向でも同一の値であるため、 $\tau_{e-ph}^{-1}$ は異方的ではないといえ  
る。最後に、粒界散乱確率  $\tau_{gb}^{-1}$  は粒界で電子が散乱する確率であり、気孔の界面散乱確率  
 $\tau_{pore}^{-1}$  は気孔の界面で電子が散乱する確率であるため、いずれも微細構造に影響する。両者  
の現象は複雑であるため、式で記述することはできない。代わりに、筒の中を電子が移動す  
るときの界面での散乱確率  $\tau_{size}^{-1}$  を示す[51]。

$$\tau_{size}^{-1} \propto \frac{3}{4}(1-p) \frac{1}{D} \quad (4-13)$$

$D$  は筒の内径、 $p$  は電子の散乱割合( $p=0$ : 粗い表面,  $p=1$ : 鏡面)である。筒の内径が小さく  
なると散乱確率が大きくなることから、粒径や気孔同士の距離が小さくなったり、気孔界面  
の表面積が大きくなったりすると、 $\tau_{gb}^{-1}$  と  $\tau_{pore}^{-1}$  は増大すると考えられる。

#### HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ) の電気伝導率

HF\_p の面内方向の電気伝導率の温度依存性を Fig. 4-59(a)に示す。全てのサンプルは 380  
K で金属-半導体転移を示しており、先行研究で報告されている温度と一致している[28,34]。  
また HF 法の圧力と共に電気伝導率は大きく増大している。これは HF 法の圧力と同時に相  
対密度が増大するからであり、最も高い相対密度をもつ HF\_5.0 は全温度領域で最も高い電  
気伝導率を示している。相対密度の低下はセラミックス中をホールが通過する有効断面積  
を低下させるため、HF\_0.0 が最も低い値となっている。この挙動はミリメートルの視点で  
みた電気伝導率  $\sigma_M$  についての(4-6)式によって説明できる。HF\_5.0 から HF\_0.0 へと相対密  
度が低下するにつれて断面積  $A$  は小さくなるが、測定値は気孔がないと仮定している断面  
積  $A'$  で計算されるため、相対密度が低下するにつれて  $\sigma_M$  が減少する(Table 4-11)。

このように電気伝導率の挙動は  $\sigma_M$  の式で説明できるが、散乱確率  $\tau^{-1}$  を使ってより深く  
説明する。まず、HF\_5.0 から HF\_0.0 へと相対密度が低下すると、ロットゲーリングファク  
ター $f$ が 0.97 から 0.89 へとわずかに低下する(Fig. 4-56)。つまり相対密度が低下すると  $c$  軸  
配向性がわずかに低下し、 $\tau_{e-ph}^{-1}$  がわずかに増大する(Table 4-11)。次に粒子の長径につい  
ては約 2  $\mu\text{m}$  とサンプル間で同程度である。一方、厚みは HF\_5.0 から HF\_0.0 になるにつれて、  
216 nm から 427 nm へと増大する。つまり、粒子が厚い HF\_0.0 は散乱確率  $\tau_{gb}^{-1}$  が小さい。  
しかしキャリアの平均自由行程が 1 nm から 100 nm の範囲にあることを考慮すると、この  
厚みの変化は電子の粒界での散乱確率に大きく影響せず、 $\tau_{gb}^{-1}$  の減少もわずかだといえる  
(Table 4-11)。気孔については、HF\_5.0 から HF\_0.0 へと相対密度が低下するにつれて気孔量  
が増大する。つまり気孔界面の面積も大きくなり、電子が気孔界面で散乱する確率  $\tau_{pore}^{-1}$  が  
増大する(Table 4-11)。以上の散乱確率の考察をふまえると、HF\_p の間で電気伝導率に大き

な変化があった理由は、Table 4-11 で示すように  $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  の変化が大きく影響したからと考えられる。

Table 4-11 Cross-sectional area  $A$ , electron-phonon scattering probability  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$ , grain-boundary scattering probability  $\tau_{\text{gb}}^{-1}$ , and pore-interface scattering probability  $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  for HF\_ $p$ .









Sample	$A$	$\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$	$\tau_{\text{gb}}^{-1}$	$\tau_{\text{pore}}^{-1}$
HF_0.0	Low	Slightly high	Slightly low	High
HF_0.4				
HF_2.1				
HF_5.0	High	Slightly low	Slightly high	Low

Fig. 4-59(d)に HF\_ $p$  の 900 K における電気伝導率を相対密度に対してプロットしたグラフを示す。比較として先行研究のデータも併せて示す[6,9,11,26–28,37,38,45,52–54]。但し、[45]については 860 K で測定した電気伝導率である。先行研究では電気伝導率と相対密度は正の相関を持っており、HF\_ $p$  も基本的にはこの傾向にのっとっている。また HF\_5.0 に着目すると、同程度の相対密度をもつセラミックスに比べて、HF\_5.0 の電気伝導率は大きく高い。そして相対密度が減少すると、この先行研究との差は小さくなる。HF\_0.0 と同程度の相対密度をもつセラミックスのデータは先行研究で報告されていないが、電気伝導率と相対密度の傾向から推測するに、両者の差は小さいと考えられる。

HF\_5.0 と HF\_0.0 で先行研究の値との差に大きな違いが出たのは気孔界面による散乱確率  $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  が影響している。Fig. 4-60 に相対密度と  $c$  軸配向性に対する電子-フォノン散乱確率  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  と気孔界面の散乱確率  $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  の変化を示す。このグラフは上に行くほど相対密度が高く、右に行くほど  $c$  軸配向性が高い。またこのグラフにおける相対密度の最大値は HF\_5.0 の 83.8%で、最小値は HF\_0.0 の 41.0%である。HF\_ $p$  は相対密度が低いにもかかわらず高い  $c$  軸配向性を有していることから、黄色と青色で塗られた領域はそれぞれ HF\_ $p$  と先行研究に対応する。HF\_5.0 から HF\_0.0 になるにつれて高い  $c$  軸配向性を維持したまま相対密度が減少するため、黄色の最上部と最下部にはそれぞれ HF\_5.0 と HF\_0.0 が位置する。それでは、電子の散乱確率について HF\_ $p$  と同程度の相対密度をもつセラミックス（先行研究）で比較を行う。HF\_5.0 は先行研究に比べて高い  $c$  軸配向性を示すため(Fig. 4-56)、先行研究の  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  が大きいものの（太字）、HF\_5.0 の  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  は小さく抑えられる。ゆえに先行研究との電気伝導率の差が大きく表れたのは電子-フォノン散乱確率の低下が影響すると考えられる。一方、HF\_0.0 は先行研究に比べてはるかに高い  $c$  軸配向性を示すため(Fig. 4-56)、HF\_5.0 のときと同様に HF\_0.0 の  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  は先行研究よりも小さい。しかし、気孔量が多いため気孔界面での散乱確率  $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  が大きい（太字）。相対密度の低い先行研究においても同様に  $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  は大きい（太字）。つまり相対密度が約 40%まで低下すると、高い  $c$  軸配向性を維持して  $\tau_{\text{e-ph}}^{-1}$  を小さく抑えても気孔界面での散乱確率  $\tau_{\text{pore}}^{-1}$  の寄与が大きくなる。ゆえに高い  $c$  軸配向性

による電気伝導率の向上は小さくなり、HF\_0.0 と同程度の相対密度をもつセラミックス（先行研究）との電気伝導率の差が小さくなる。HF\_5.0 が先行研究よりも大きく高い電気伝導率を示すことから、多孔質かつ高配向性のセラミックスを作製する本手法は相対密度が 80% 周辺のときに有効だといえる。

#### HF\_p (p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0) のゼーベック係数

Fig. 4-59(b) に HF\_p の面内方向のゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数は標準偏差を考慮すると HF\_p の間でほぼ同じ値を示している。ゼーベック係数は温度に対して単調に増加し、約  $120 \mu\text{V K}^{-1}$  (300 K) から約  $180 \mu\text{V K}^{-1}$  (900 K) まで上昇する。言い換えると、HF\_p のゼーベック係数は相対密度に依存しない。Effective-medium-theory [5,55] によれば、導体と絶縁体からなるコンポジットのゼーベック係数は導体のみに由来され、二相の体積分率に依存しない。今回の多孔質な  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスでは  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  を導体、空気を絶縁体とみなすことができ、セラミックスのゼーベック係数は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  のみのゼーベック係数と等しくなる。また、ゼーベック係数は粒界でのエネルギーフィルタリング効果によって変化し得るが、HF\_p の粒子の長径は Table 4-8 で示すようにほぼ同じであり、エネルギーフィルタリング効果は同じ頻度で起きると考えられる[56]。よって、HF\_p のゼーベック係数は相対密度に影響せず、ホールの輸送方向に対して粒界密度が同程度であるため、サンプル間でゼーベック係数に変化がなかった。

Fig. 4-59(e) に 900 K のゼーベック係数を相対密度に対してプロットしたグラフを示す。先行研究で報告された  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスのゼーベック係数も併せて示す[6,9,11,26–28,37,38,45,52–54]。但し、[45]については 860 K で測定したゼーベック係数である。[11]のプロットを除外した場合、先行研究では相対密度が低下するとわずかにゼーベック係数が低下している。Fig. 4-56 で示すように先行研究では相対密度の低下は c 軸配向性の低下を招く。つまり c 軸配向性の低下がゼーベック係数を減少させたと考えられる。実際、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  のゼーベック係数は異方的であり、単結晶の ab 面方向のゼーベック係数(300 K)は c 軸方向に比べて 2.14 倍高い[3]。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  のゼーベック係数が異方的な値をとる理由は理論的にも調べられている。ボルツマン方程式から導出した Mott の公式によって i 方向のゼーベック係数は以下のように表される[57]。

$$S_i = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \sigma_i}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \quad (4-14)$$

$\sigma_i$  は i 方向の電気伝導率である。また電気伝導率はフェルミ面の面積を使って以下のように表される[51]。

$$\sigma_i = \frac{e^2 v_F \mathfrak{N}_i}{12\pi^3 \hbar} \quad (4-15)$$

$v_F$  はフェルミ速度、 $\mathfrak{N}_i$  は i 方向のフェルミ面の面積である。(4-15)式を(4-14)式に代入するこ

とで、以下のように式変形できる。

$$S_i = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \mathcal{N}_i}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=E_F} \quad (4-16)$$

つまりフェルミ面近傍での面積がエネルギーに対して大きく変化する場合、大きなゼーベック係数が生じる。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  のフェルミ面は  $k_c$  軸方向にのびた筒状の形をした、異方的な形である[58]。フェルミ面近傍でのエネルギーに対する面積の変化は  $k_b$  軸方向のときに大きく、 $k_c$  軸方向に対して小さい。つまり  $b$  軸方向のゼーベック係数が  $c$  軸方向よりも大きいことを意味し、 $b$  軸を含む  $ab$  面内方向に対してのゼーベック係数が大きい測定値であることを裏付ける。

HF\_p のゼーベック係数は先行研究の値と比べてわずかに高い値を示している。これは相対密度が低下しても高い  $c$  軸配向性を維持しているからである。しかし、ゼーベック係数は配向性以外にもエネルギーフィルタリング効果によって変動する。配向性の寄与を差し引いて比較するために、高配向性セラミックスのゼーベック係数を粒径に対してプロットした(Fig. 4-61)。粒子の長径が  $1\sim 8 \mu\text{m}$  のとき、ゼーベック係数は  $160\sim 185 \mu\text{V K}^{-1}$  の範囲内(黄色の領域)にある[5,7,26,29,45,59,60]。この領域では、粒径の減少に対してゼーベック係数が増大するような変化はみられず、不規則にプロットが存在する。一方、粒子の長径が  $10 \mu\text{m}$  ほどになると、ゼーベック係数は  $150 \mu\text{V K}^{-1}$  へと下がる[26]。よって、高配向性  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスにおいて粒子の長径が  $1\sim 8 \mu\text{m}$  のとき、エネルギーフィルタリング効果の寄与は同程度であることを意味する。本研究の HF\_p が先行研究よりも比較的高いゼーベック係数を示したのは、密度が低下しても高配向性を維持したからである。

#### HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ) のパワーファクター

HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ) のパワーファクター ( $S^2\sigma$ ) の温度依存性を Fig. 4-59(c) に示す。パワーファクターは温度と共に上昇している。電気伝導率は金属-半導体転移温度 ( $380 \text{ K}$ ) 以上で上昇し、ゼーベック係数も単調に増大する。ゆえに、両者の積であるパワーファクターも温度に対して上昇した。また HF\_0.0 から HF\_5.0 へと相対密度が増大するにつれて、パワーファクターは上昇する。一定温度の場合、相対密度の異なる HF\_p 間でゼーベック係数はほぼ同じ値を示す(Fig. 4-59(b))。しかし、電気伝導率は相対密度と共に大きく増大するため(Fig. 4-59(a))、パワーファクターも同様に相対密度に対して正の相関を示した。よって、HF\_5.0 が最も高いパワーファクターを示し、 $900 \text{ K}$  で約  $400 \mu\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  であった。

次に、同程度の相対密度をもつセラミックスと比較するために、 $900 \text{ K}$  におけるパワーファクターを相対密度に対してプロットした(Fig. 4-59(f)) [6,9,11,26-28,37,38,45,52-54]。但し、[45]については  $860 \text{ K}$  で測定したパワーファクターである。全ての HF\_p は先行研究で作製された同程度の相対密度を持つセラミックスに比べて、高いパワーファクターを示す。また先行研究とのパワーファクターの差は、HF\_5.0 において最も大きい。密度が低下するにつれてこの差は縮まり、HF\_0.0 では先行研究とあまり変わらない値になると予想される。こ

の挙動をとる理由について、改めて電気伝導率とゼーベック係数に分けて説明する。電気伝導率は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の  $c$  軸配向性と相対密度に影響する。HF\_5.0 と HF\_2.1 については、高い  $c$  軸配向性により先行研究との電気伝導率の差が開いたため、 $c$  軸配向性が電気伝導率に大きく影響する因子（太字）といえる (Table 4-12)。一方 HF\_0.4 と HF\_0.0 については、高い  $c$  軸配向性を有しているにも関わらず、同程度の相対密度をもつ先行研究のセラミックスとほぼ変わらない電気伝導率を示した。つまり相対密度が約 40~60%の範囲では、配向性よりも相対密度が電気伝導率に大きく影響する（太字）。またゼーベック係数については、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の  $ab$  面方向のゼーベック係数が  $c$  軸方向よりも約 2 倍大きいことから[3]、配向性がどの試料においてもわずかに影響する（細字）(Table 4-22)。よって、電気伝導率の変化がパワーファクターに主に反映されて、Table 4-12 で示すように、HF\_5.0 と HF\_2.1 では  $c$  軸配向性、HF\_0.4 と HF\_0.0 では相対密度が重要な因子となった。

Table 4-12 Significant factors involving electrical conductivity, Seebeck coefficient, and power factor of HF\_p.

	HF_0.0	HF_0.4	HF_2.1	HF_5.0
$\sigma$	<b>Density</b>	<b>Density</b>	<b>Orientation</b>	<b>Orientation</b>
$S$	Orientation	Orientation	Orientation	Orientation
$PF$	<b>Density</b>	<b>Density</b>	<b>Orientation</b>	<b>Orientation</b>

予想される HF\_p ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$ ) の熱伝導率と ZT

HF\_p の面内方向の熱伝導率の測定がまだ行われていないため、代わりに先行研究のデータから HF\_p の熱伝導率を予想する。Fig. 4-62 に  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの熱伝導率を相対密度に対してプロットしたグラフを示す[6,11,28,37,38,52-54]。相対密度が低下するにつれて、熱伝導率は減少しているのがわかる。相対密度 92%のときの[28]のプロットを除いて、熱伝導率の最大値と最小値を引いたのが二本の黒線である。相対密度が低いほど、最大値と最小値の差が大きくなっている。これは気孔量の増大によって気孔も様々なサイズをとりやすくなり、気孔界面でのフォノンの散乱確率のばらつきが大きくなるからである。HF\_p もこの黒線で囲まれた領域にあると考えられる(Fig. 4-62)。HF\_0.4 と HF\_0.0 では、熱伝導率が大体  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  を切る値となっている。

先行研究のデータから予想される  $\kappa$  とパワーファクターの測定値を使って、900 K における HF\_p の ZT を計算した。これらの計算値と先行研究の  $ZT_{900}$  を Fig. 4-63 に示す[6,11,28,37,38,52-54]。HF\_0.0 における  $ZT_{900}$  の最小値は他 3 つの試料に比べて低い。これは HF\_0.0 が高配向性を有しているにも関わらず、パワーファクターが先行研究とあまり変わらない値となったからである。次に HF\_p と先行研究の ZT を比較する。[11]のプロットを除けば、HF\_p は先行研究よりも大きな ZT を示す。[11]は多孔質な  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスが緻密なセラミックスよりも高い ZT を示すことを、先駆けて明らかにした論文である。本



研究の HF\_0.4 と HF\_2.1 と HF\_5.0 も同様に、相対密度 90%以上のセラミックスよりも高い ZT を示すと考えられる。よって、高い ZT をもつセラミックスの最適な相対密度は 60~85% と予想される。

#### 4.10 小括

4 章では、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> を用いた反応性テンプレート粒成長法 (RTGG 法) によって多孔質かつ配向した Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> セラミックスを作製した。テンプレート粒子として  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> のナノ粒子とマイクロ粒子を合成し、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 配向セラミックスの微細構造および熱電特性を評価した。

逆沈殿法によって合成した  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子 (長径約 150 nm) は約 6~45  $\mu$ m の凝集粒子を形成した。反応焼結によって Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> に変換させるため、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> と CaCO<sub>3</sub> の十分な混合が重要と考え、三種類の混合・粉碎方法 (ボールミル、超音波攪拌、乳棒・乳鉢による粉碎) を行った。超音波攪拌を行った  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> ナノ粒子-CaCO<sub>3</sub> 混合粉体から作製したセラミックスが三種類の方法の中で最も高い配向度  $f=0.71$  を示した。このセラミックスの破断面を観察したところ、板状粒子が緻密に積層した凝集粒子が見られ、気孔が多くみられた。しかし凝集粒子の内部に絶縁体である Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が存在しており、配向度も中程度の値だったので、先行研究と比べて電気特性についての優位性はあまり見られなかった。

$\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 凝集粒子が生成する原因として、一次粒子が小さいことと混合前に吸引ろ過の過程をふむことが挙げられた。そこでマイクロサイズの長径と高いアスペクト比を有する  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 板状粒子を均一沈殿法によって合成し、吸引ろ過を行わずに  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 懸濁液に直接 CaCO<sub>3</sub> を加える手法に変えた。この混合粉体から作製した成形体のロットゲーリングファクターは  $f=0.97$  と完全配向 ( $f=1$ ) に近かった。 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> 板状粒子のアスペクト比が 40 と大きかったため、一軸加圧成形によって配向しやすかったと考えられる。この成形体を焼成したところ、Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> セラミックスのロットゲーリングファクターは  $f=0.96$  と高く、相対密度は 43.3% であった。

最後に、高配向性セラミックスの相対密度の調節を行うために、ホットフォーミング(HF)法によって  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> マイクロ粒子-CaCO<sub>3</sub> 成形体に様々な圧力 ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0$  MPa) をかけながら焼成した。Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> セラミックスの相対密度は加重圧力の増大と共に、41.0 から 83.8% まで上昇した。またどのセラミックスも  $f = 0.89$  以上の高い  $c$  軸配向性を示していた。従来の方法では Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> セラミックスの相対密度の増大と共にロットゲーリングファクターは低下したが、本研究のセラミックスは幅広い相対密度を有していながら、高い  $c$  軸配向性を維持した。これらのセラミックスの電気伝導率を測定したところ、相対密度の増大と共に電気伝導率は増加しており、先行研究で報告されている同程度の密度をもつセラミックスに比べて高い電気伝導率を示し、HF\_5.0 は先行研究よりも顕著に大きな電気伝導率を示した。また、HF\_ $p$  のゼーベック係数は相対密度に対して依存しなかったが、高配向性がわずかにゼーベック係数に寄与し、先行研究より比較的高い値を示した。パワーファクタ

一は温度と相対密度に対して正の相関を示した。先行研究のパワーファクターと比較したところ、HF\_5.0 と HF\_2.1 が先行研究よりも大きく高いパワーファクターを示した。最後に予想した熱伝導率をもとに、HF\_p の ZT を計算した。HF\_0.4 と HF\_2.1 と HF\_5.0 については、相対密度 90% 以上の緻密なセラミックスに比べて高い ZT を示した。よって相対密度が 60~85% のときに、高配向性  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスが優れた ZT を示すと予想される。

#### 第 4 章 参考文献

- [1] G.J. Snyder and E.S. Toberer, “Complex Thermoelectric Materials,” *Nat. Mater.* **7** (2008) 105–114.
- [2] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, “Thermopower in Cobalt Oxides,” *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6869–6872.
- [3] B.C. Zhao, Y.P. Sun, W.J. Lu, X.B. Zhu and W.H. Song, “Enhanced Spin Fluctuations in  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$  Single Crystals,” *Phys. Rev. B* **74** (2006)
- [4] M. Shikano and R. Funahashi, “Electrical and Thermal Properties of Single-Crystalline  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$  with a  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Structure,” *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1851–1853.
- [5] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.-W. Nan and Z. Shen, “Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering,” *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1337–1340.
- [6] D. Wang, L. Chen, Q. Yao and J. Li, “High-Temperature Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  with Eu Substitution,” *Solid State Commun.* **129** (2004) 615–618.
- [7] D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina and J.G. Noudem, “Texture, Mechanical and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics,” *J. Alloy. Compd.* **490** (2010) 472–479.
- [8] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, I. Matsubara and Y. Zhou, “Thermoelectric Properties of the Bi- and Na- Substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  System,” *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3760–3762.
- [9] P.-H. Xiang, Y. Kinemuchi, H. Kaga and K. Watari, “Fabrication and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$  Composites,” *J. Alloy. Compd.* **454** (2008) 364–369.
- [10] H. Ohta, K. Sugiura and K. Koumoto, “Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: *p*-Type  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and *n*-Type  $\text{SrTiO}_3$ ,” *Inorg. Chem.* **47** (2008) 8429–8436.
- [11] M. Bittner, L. Helmich, F. Nietschke, B. Geppert, O. Oeckler and A. Feldhoff, “Porous  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  with Enhanced Thermoelectric Properties Derived from Sol–Gel Synthesis,” *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** (2017) 3909–3915.
- [12] H. Itahara, C. Xia, J. Sugiyama and T. Tani, “Fabrication of Textured Thermoelectric Layered Cobaltites with Various Rock Salt-Type Layers by Using  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  Platelets as Reactive Templates,” *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 61–66.
- [13] H. Itahara, W.-S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani and K. Koumoto, “The Formation Mechanism of a Textured Ceramic of Thermoelectric  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  on  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  Templates through in Situ Topotactic Conversion,” *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6367–6373.
- [14] G.A. Parks, “The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems,” *Chem. Rev.* **65** (1965) 177–198.
- [15] M. Takasaki, Y. Kimura, T. Yamazaki, Y. Oaki and H. Imai, “1D Oriented Attachment of Calcite Nanocrystals: Formation of Single-Crystalline Rods through Collision,” *RSC Adv.* **6** (2016) 61346–61350.

- [16] Y.F. Orlov, E.I. Maslov and E.I. Belkina, "Solubilities of Metal Hydroxides," *Russ. J. Inorg. Chem.* **58** (2013) 1306–1314.
- [17] Z. Xu, Z. Chen, Y. Ben and J. Shen, "Synthesis of Hexagonal  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> Nano-Platelets with High Catalytic Activity via a Low-Temperature Precipitation Method," *Mater. Lett.* **63** (2009) 1210–1212.
- [18] P. Rabu, S. Angelov, P. Legoll, M. Belaiche and M. Drillon, "Ferromagnetism in Triangular Cobalt(II) Layers: Comparison of Co(OH)<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(OH)<sub>3</sub>," *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2463–2468.
- [19] H. Tran, T. Mehta, M. Zeller and R.H. Jarman, "Synthesis and Characterization of Mixed Phases in the Ca–Co–O System Using the Pechini Method," *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 2450–2456.
- [20] D. Sedmidubský, V. Jakeš, O. Jankovský, J. Leitner, Z. Sofer and J. Hejtmánek, "Phase Equilibria in Ca–Co–O System," *J. Solid State Chem.* **194** (2012) 199–205.
- [21] X.-D. Zhou, L.R. Pederson, E. Thomsen, Z. Nie and G. Coffey, "Nonstoichiometry and Transport Properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4+x</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  ( $x = 0$ – $0.4$ )," *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** (2009) F1–F3.
- [22] F. Delorme, P. Diaz-Chao, E. Guilmeau and F. Giovannelli, "Thermoelectric Properties of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Composites," *Ceram. Int.* **41** (2015) 10038–10043.
- [23] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau and J. Hejtmánek, "Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>," *Phys. Rev. B* **62** (2000) 166–175.
- [24] H. Bordeneuve, C. Tenailleau, S. Guillemet-Fritsch, R. Smith, E. Suard and A. Rousset, "Structural Variations and Cation Distributions in Mn<sub>3-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $0 \leq x \leq 3$ ) Dense Ceramics Using Neutron Diffraction Data," *Solid State Sci.* **12** (2010) 379–386.
- [25] A. Jain, S.M. Yusuf and S. Singh, "Neutron Diffraction Study of Quasi-One-Dimensional Spin-Chain Compounds Ca<sub>3</sub>Co<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>6</sub>," *Pramana-J. Phys.* **71** (2008) 923–927.
- [26] M. Presečnik, J. de Boor and S. Bernik, "Synthesis of Single-Phase Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramics and their Processing for a Microstructure-Enhanced Thermoelectric Performance," *Ceram. Int.* **42** (2016) 7315–7327.
- [27] S. Katsuyama and M. Ito, "Synthesis of Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ceramics by Citric Acid Complex and Hydrothermal Hot-Pressing Processes and its Thermoelectric Properties," Proc. 25th International Conference on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, USA (2006) 543–547.
- [28] Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Su and X. Liu, "Enhanced High Temperature Thermoelectric Characteristics of Transition Metals Doped Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9+ $\delta$</sub>  by Cold High-Pressure Fabrication," *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 033708.
- [29] Q.M. Lu, J.X. Zhang, Q.Y. Zhang, Y.Q. Liu and D.M. Liu, "Improved Thermoelectric

- Properties of  $\text{Ca}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Co}_4\text{O}_9$  ( $x = 0\sim 0.4$ ) Bulks by Sol-Gel and SPS Method,” Proc. 25th International Conference on Thermoelectrics, IEEE, Piscataway, USA (2006) 66–69.
- [30] C.-H. Lim, S.-M. Choi, W.-S. Seo, K.H. Kim, J.-Y. Kim and H.-H. Park, “Improvements of Thermoelectric Transport Properties for a Partially Substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  System by Spark Plasma Sintering,” *J. Ceram. Process. Res.* **13** (2012) 197–201.
- [31] H. Itahara, J. Sugiyama and T. Tani, “Enhancement of Electrical Conductivity in Thermoelectric  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  Ceramics by Texture Improvement,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) 5134–5139.
- [32] M.N. Rahaman, “Ceramic Processing,” CRC Press (2006).
- [33] S.J. Glass and K.G. Ewsuk, “Ceramic Powder Compaction,” *MRS Bull.* **22** (1997) 24–28.
- [34] J. Cheng, Y. Sui, Y. Wang, X. Wang and W. Su, “First-Order Phase Transition Characteristic of the High Temperature Metal-Semiconductor Transition in  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ ,” *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **94** (2009) 911–916.
- [35] J.A.K. Tareen, A. Małeckki, J.P. Doumerc, J.C. Launay, P. Dordor, M. Pouchard and P. Hagenmuller, “Growth and Electrical Properties of Pure and Ni-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Single Crystals,” *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 989–997.
- [36] J. Takahashi, H. Yamane and M. Shimada, “Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Single Crystal,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L331–L333.
- [37] M. Gunes and M. Ozenbas, “Effect of Grain Size and Porosity on Phonon Scattering Enhancement of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,” *J. Alloy. Compd.* **626** (2015) 360–367.
- [38] K. Obata, Y. Chonan, T. Komiyama, T. Aoyama, H. Yamaguchi and S. Sugiyama, “Grain-Oriented  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Thermoelectric Oxide Ceramics Prepared by Solid-State Reaction,” *J. Electron. Mater.* **42** (2013) 2221–2226.
- [39] 日本化学会 編, “第2版 標準化学用語辞典,” 丸善出版 (2005).
- [40] 日本化学会 編, “第5版 実験化学講座23 無機化合物,” 丸善出版 (2005).
- [41] Z. Liu, R. Ma, M. Osada, K. Takada and T. Sasaki, “Selective and Controlled Synthesis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Cobalt Hydroxides in Highly Developed Hexagonal Platelets,” *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13869–13874.
- [42] 加藤誠軌 編, “X線分光分析,” 内田老鶴圃 (1998).
- [43] H. Itahara, S. Tajima and T. Tani, “Synthesis of  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  Platelets by Precipitation and Hydrothermal Methods,” *J. Ceram. Soc. Jpn.* **110** (2002) 1048–1052.
- [44] S. Strijbos, “Powder-Wall Friction: The Effects of Orientation of Wall Grooves and Wall Lubricants,” *Powder Technol.* **18** (1977) 209–214.
- [45] J.G. Noudem, R. Retoux and S. Lanfredi, “Spark Plasma Texturing (SPT) of  $p$ -Type  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  Thermoelectric Oxide,” *J. Alloy. Compd.* **676** (2016) 499–504.
- [46] N. Murayama and J.B. Vander Sande, “Hot Forging with Heat Treatment of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-

- O Superconductors,” *Physica C* **241** (1995) 235–246.
- [47] M. Karppinen, H. Fjellvåg, T. Konno, Y. Morita, T. Motohashi and H. Yamauchi, “Evidence for Oxygen Vacancies in Misfit-Layered Calcium Cobalt Oxide,  $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$ ,” *Chem. Mater.* **16** (2004) 2790–2793.
- [48] M. Karppinen, M. Matvejeff, K. Salomäki and H. Yamauchi, “Oxygen Content Analysis of Functional Perovskite-Derived Cobalt Oxides,” *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1761–1764.
- [49] Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii and T. Kajitani, “Modulated Structure of the Thermoelectric Compound  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 491–497.
- [50] 寺崎一郎 著, “熱電材料の物質科学 熱力学・物性物理学・ナノ科学,” 内田老鶴帆 (2017).
- [51] J.M. Ziman, “Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids,” *Oxford University Press* (1979).
- [52] S. Katsuyama, Y. Takiguchi and M. Ito, “Synthesis of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics by Polymerized Complex and Hydrothermal Hot-Pressing and the Investigation of its Thermoelectric Properties,” *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 3553–3559.
- [53] N.V. Nong, C.-J. Liu and M. Ohtaki, “High-Temperature Thermoelectric Properties of Late Rare Earth-Doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ,” *J. Alloy. Compd.* **509** (2011) 977–981.
- [54] Z. Shi, J. Xu, J. Zhu, Y. Zhang, T. Gao, M. Qin, H. Sun, G. Dong and F. Gao, “Effect of Platelet Template Seeds on Microstructure and Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics,” *Ceram. Int.* **45** (2019) 1977–1983.
- [55] I. Webman, J. Jortner and M.H. Cohen, “Thermoelectric Power in Inhomogeneous Materials,” *Phys. Rev. B* **16** (1977) 2959–2964.
- [56] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial and P. Gogna, “New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials,” *Adv. Mater.* **19** (2007) 1043–1053.
- [57] N.F. Mott and E.A. Davis, “Electronic Processes in Non-Crystalline Materials,” *Oxford University Press* (2012).
- [58] G.D. Tang, H.H. Guo, T. Yang, D.W. Zhang, X.N. Xu, L.Y. Wang, Z.H. Wang, H.H. Wen, Z.D. Zhang and Y.W. Du, “Anisotropic Thermopower and Magnetothermopower in a Misfit-Layered Calcium Cobaltite,” *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 202109.
- [59] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang and W. Su, “Comparison of the High Temperature Thermoelectric Properties for Ag-Doped and Ag-Added  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,” *J. Alloy. Compd.* **477** (2009) 817–821.
- [60] Y. Zhang and J. Zhang, “Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics by Spark Plasma Sintering,” *J. Mater. Process. Technol.* **208** (2008) 70–74.

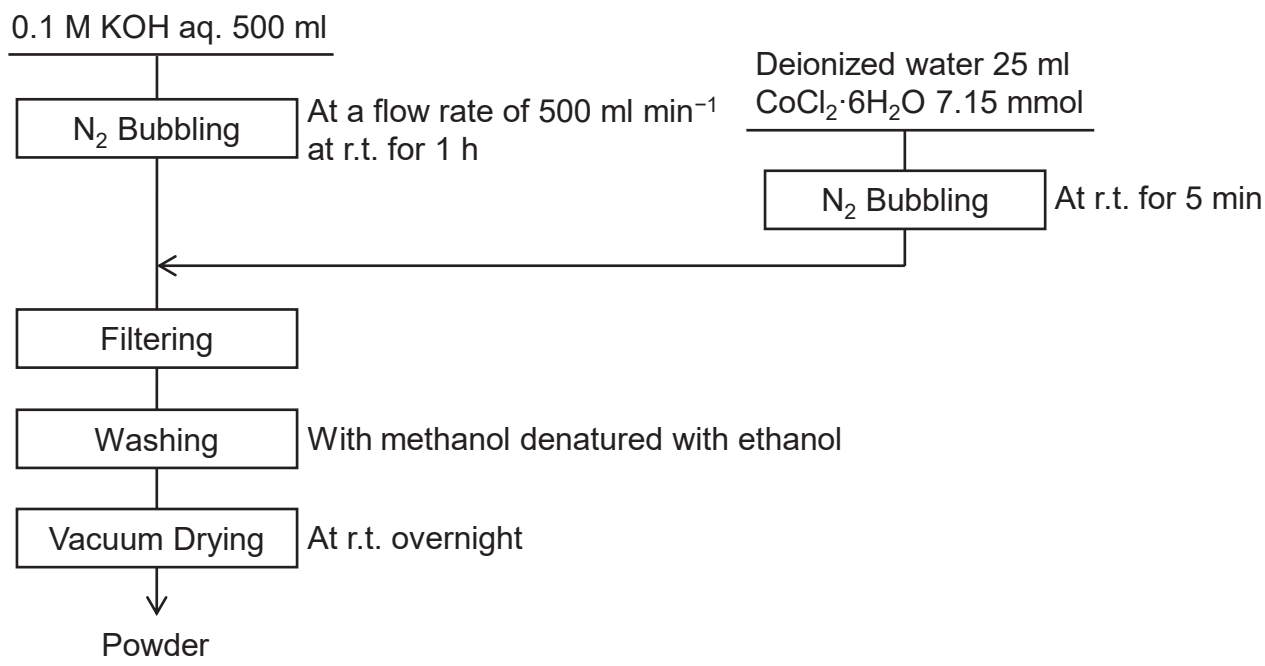


Fig. 4-1 A flow chart of the heterogeneous precipitation of nano-sized  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> particles.

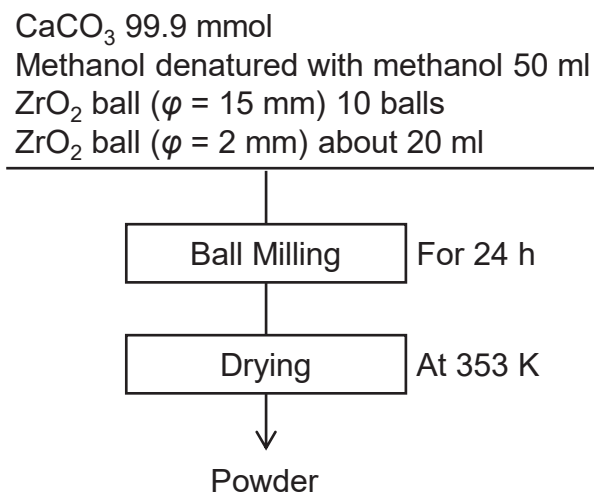


Fig. 4-2 A flow chart of the ball milling of CaCO<sub>3</sub> powder.

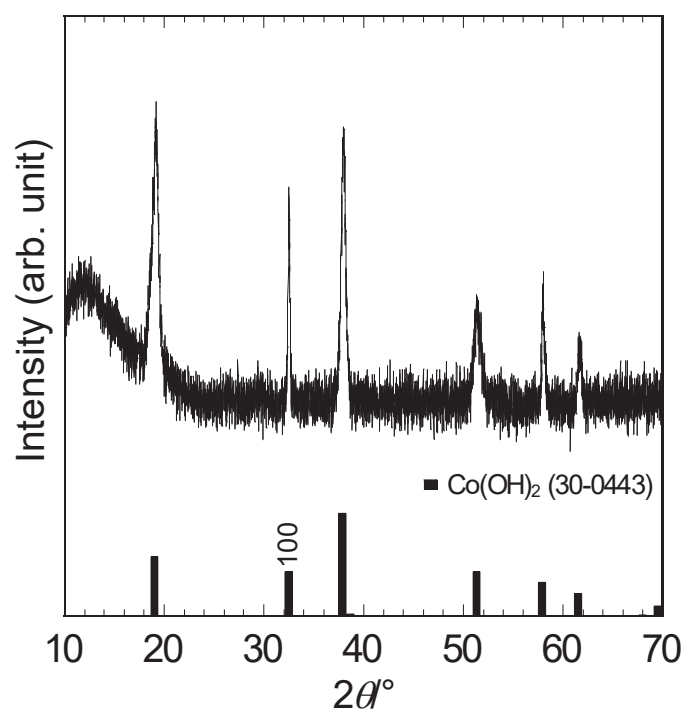


Fig. 4-3 An XRD pattern of the powder synthesized by the heterogeneous precipitation method.

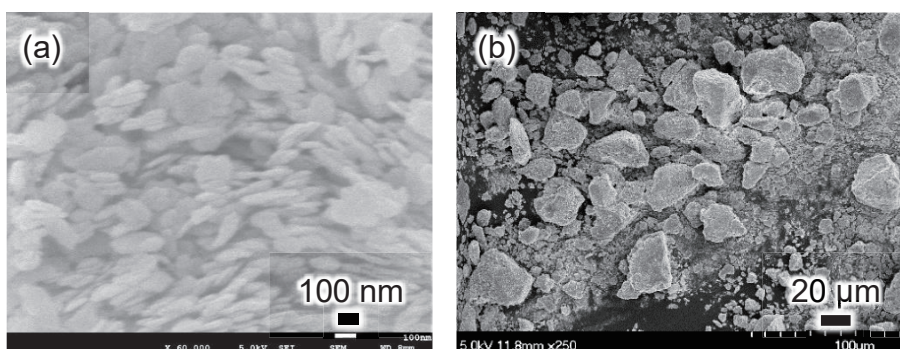


Fig. 4-4 FE-SEM images of the powder synthesized by the heterogeneous precipitation method at (a) high and (b) low magnifications.



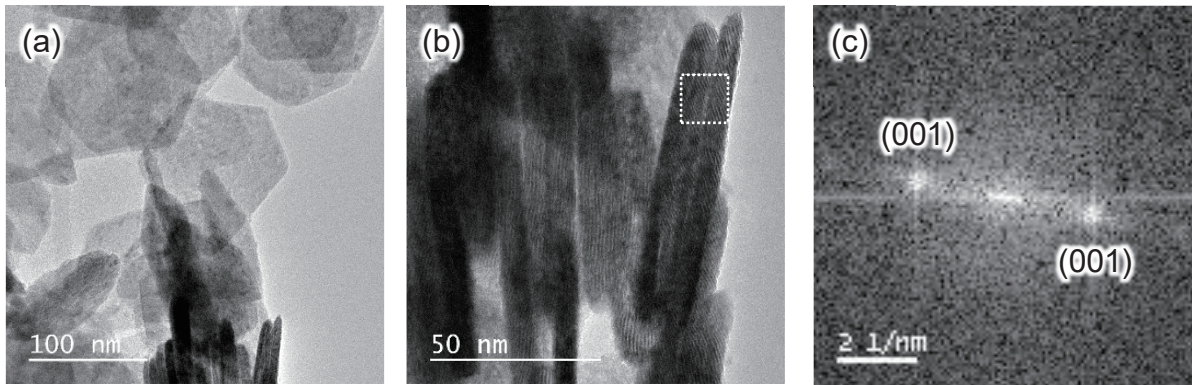


Fig. 4-5 (a,b) TEM images of the powder synthesized by the heterogeneous precipitation method, and (c) a FFT pattern of the corresponding area in (b).

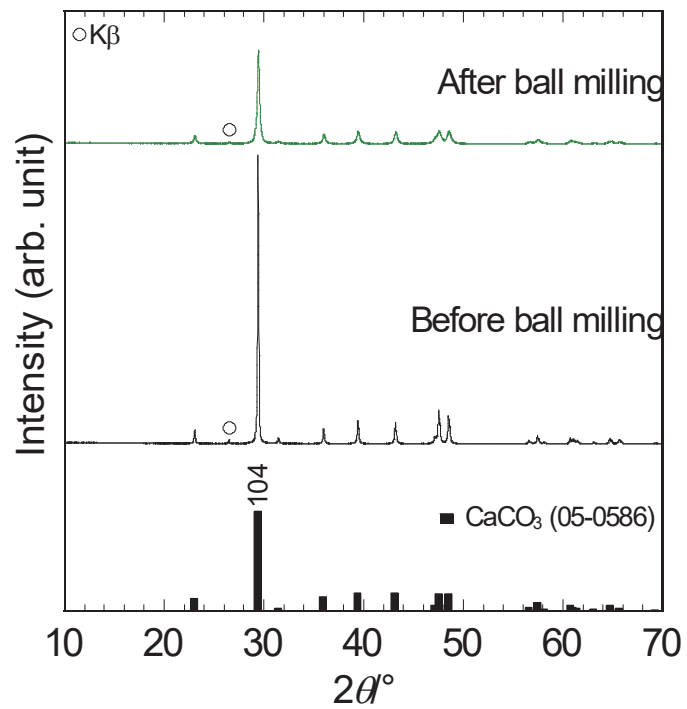


Fig. 4-6 XRD patterns of  $\text{CaCO}_3$  before and after ball milling.

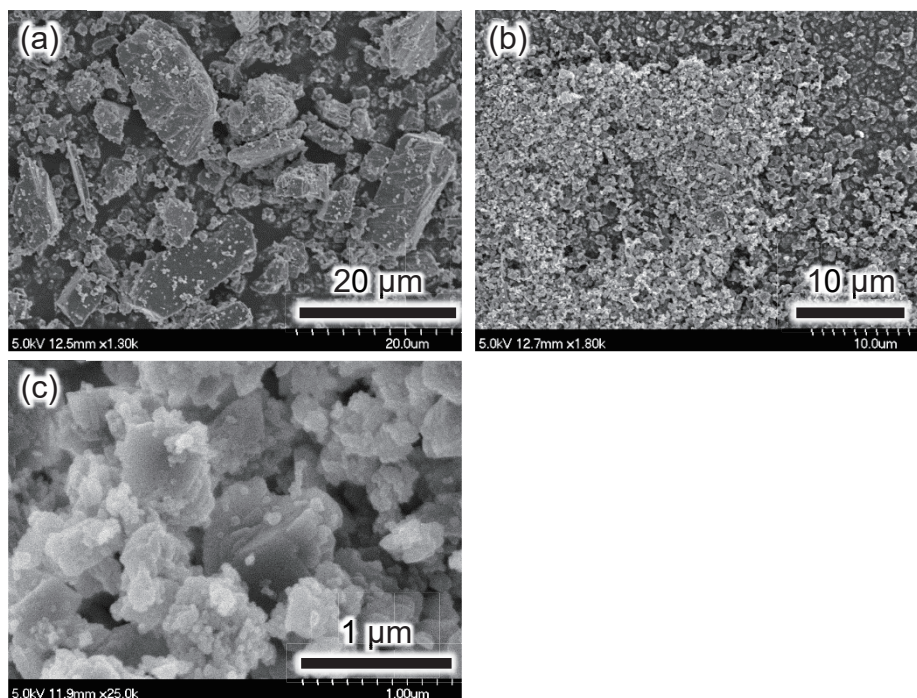


Fig. 4-7 FE-SEM images of the  $\text{CaCO}_3$  powder (a) before and (b) after ball milling at low and (c) high magnifications.

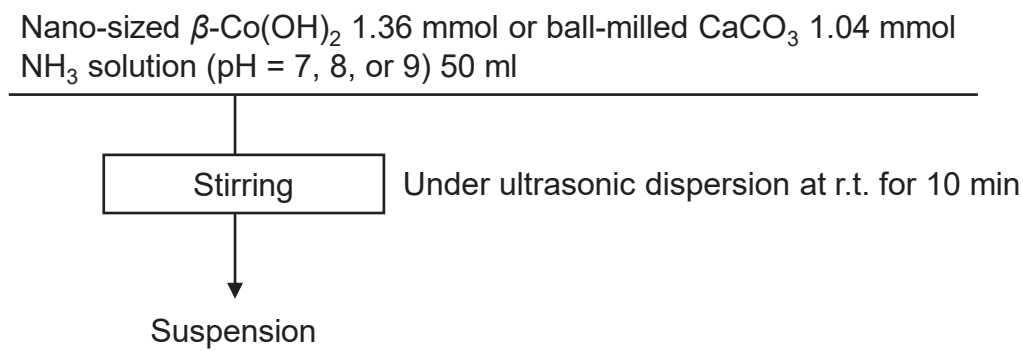


Fig. 4-8 A flow chart of the ultrasonicated dispersion of nano-sized  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  powder in  $\text{NH}_3$  solution with pH = 7, 8, or 9.

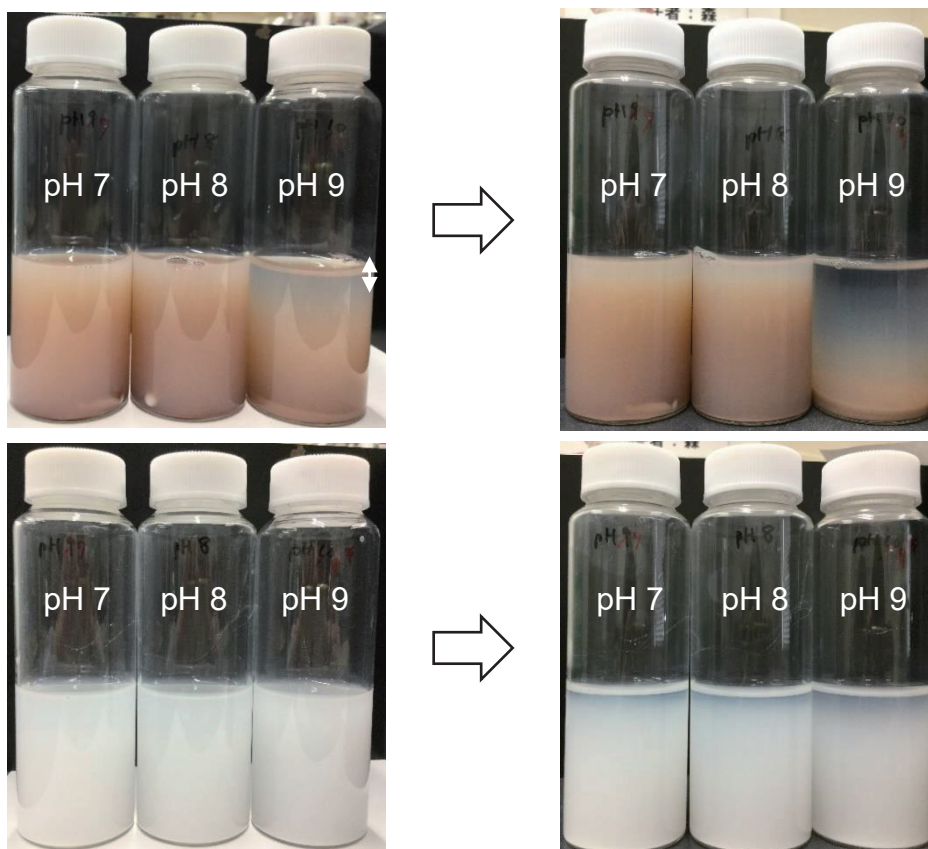


Fig. 4-9 Photographs of suspensions (pH = 7, 8, 9) containing (top)  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  or (bottom)  $\text{CaCO}_3$  powder. The suspensions was stirred under ultrasonic dispersion (left) 1 day and (right) 2 days ago.

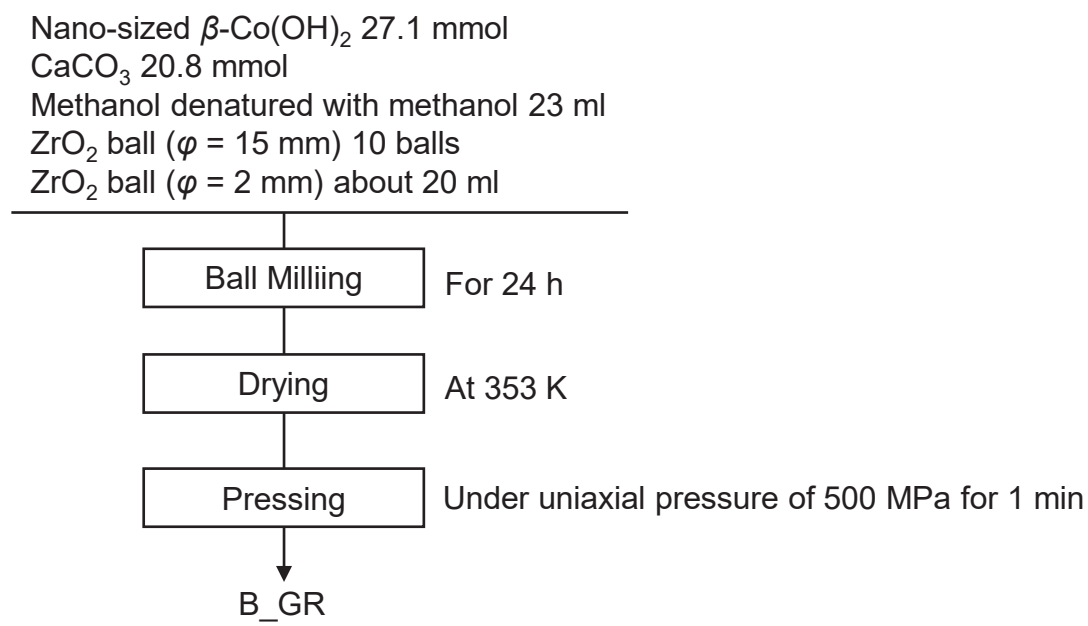


Fig. 4-10 A flow chart of the ball milling of nano-sized  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  powder, and the fabrication of the green compact.

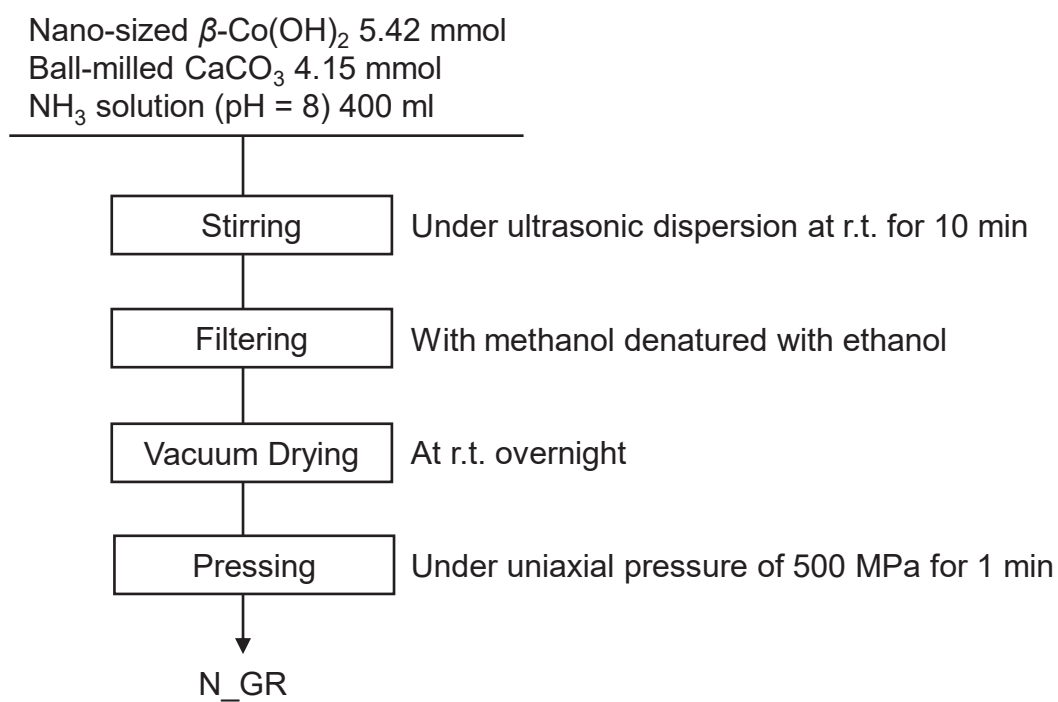


Fig. 4-11 A flow chart of the mixing of nano-sized  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  powder by ultrasonic dispersion in  $\text{NH}_3$  solution, and the fabrication of the green compact.

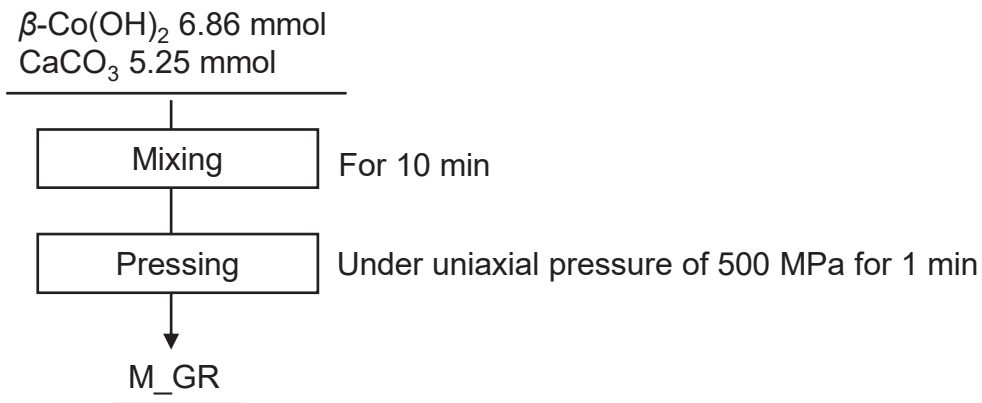


Fig. 4-12 A flow chart of the mixing of nano-sized  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  and  $\text{CaCO}_3$  powder using a mortar and a pestle, and the fabrication of the green compact.

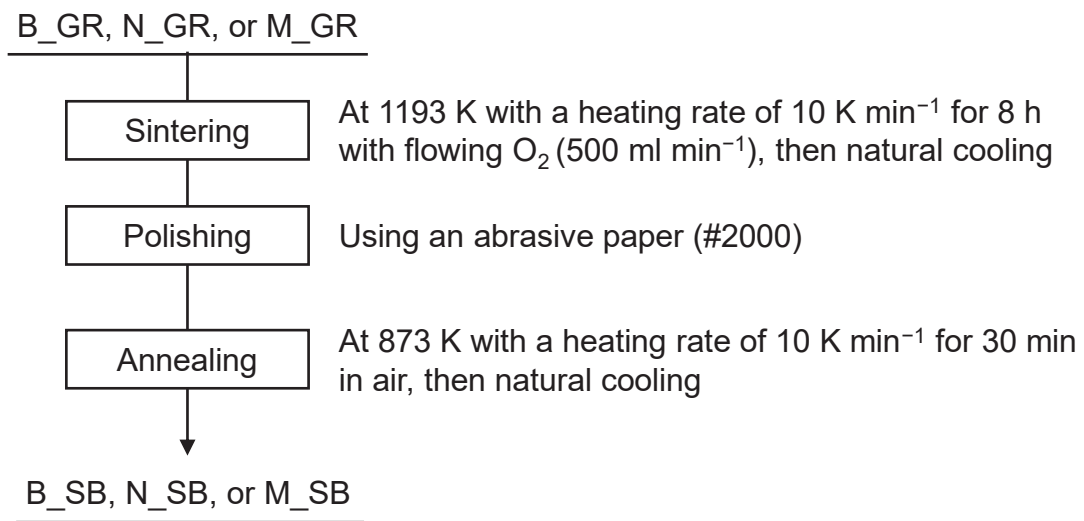


Fig. 4-13 A flow chart for the sintering process from B\_GR, N\_GR, and M\_GR.

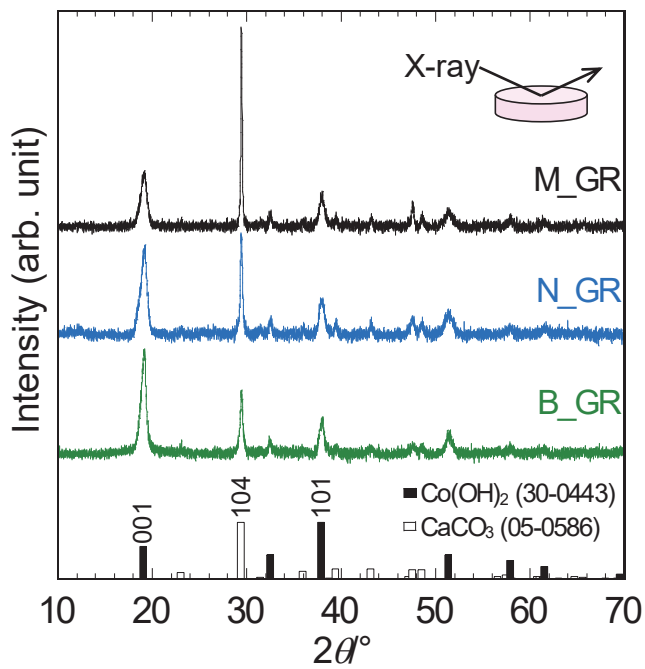


Fig. 4-14 XRD patterns of B\_GR, N\_GR, and M\_GR.

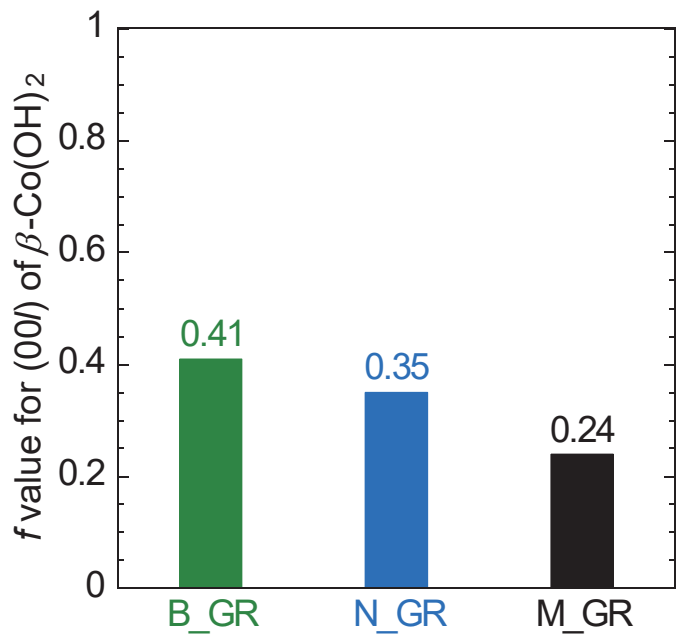


Fig. 4-15 Lotgering factors (*f*) for (00*l*) of  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> in B\_GR, N\_GR, and M\_GR.

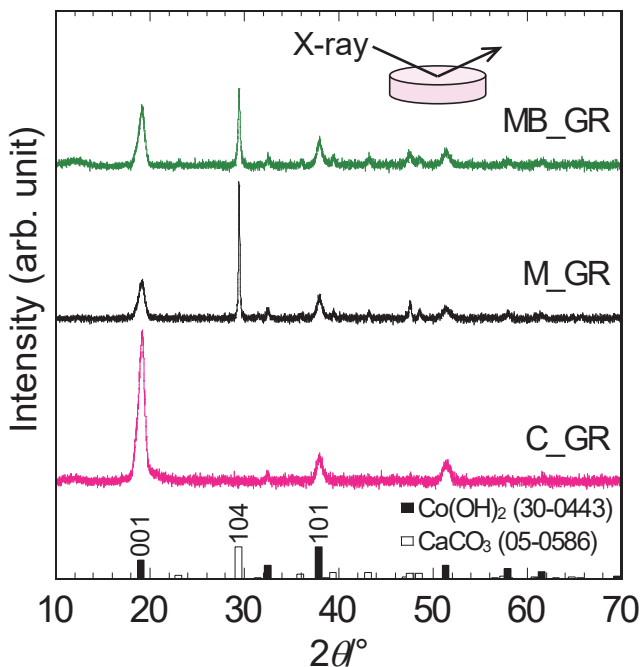


Fig. 4-16 XRD patterns of C\_GR, M\_GR, and MB\_GR.

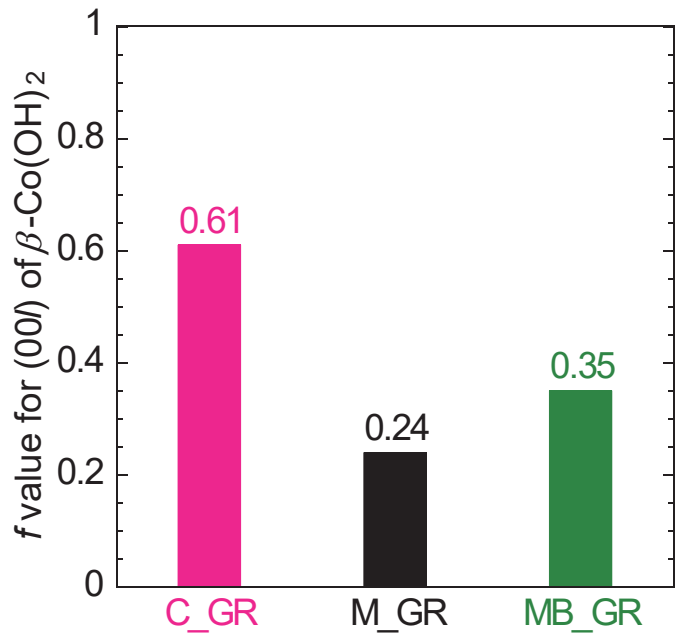


Fig. 4-17 Lotgering factors (*f*) for (00*l*) of  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> in C\_GR, M\_GR, and MB\_GR.

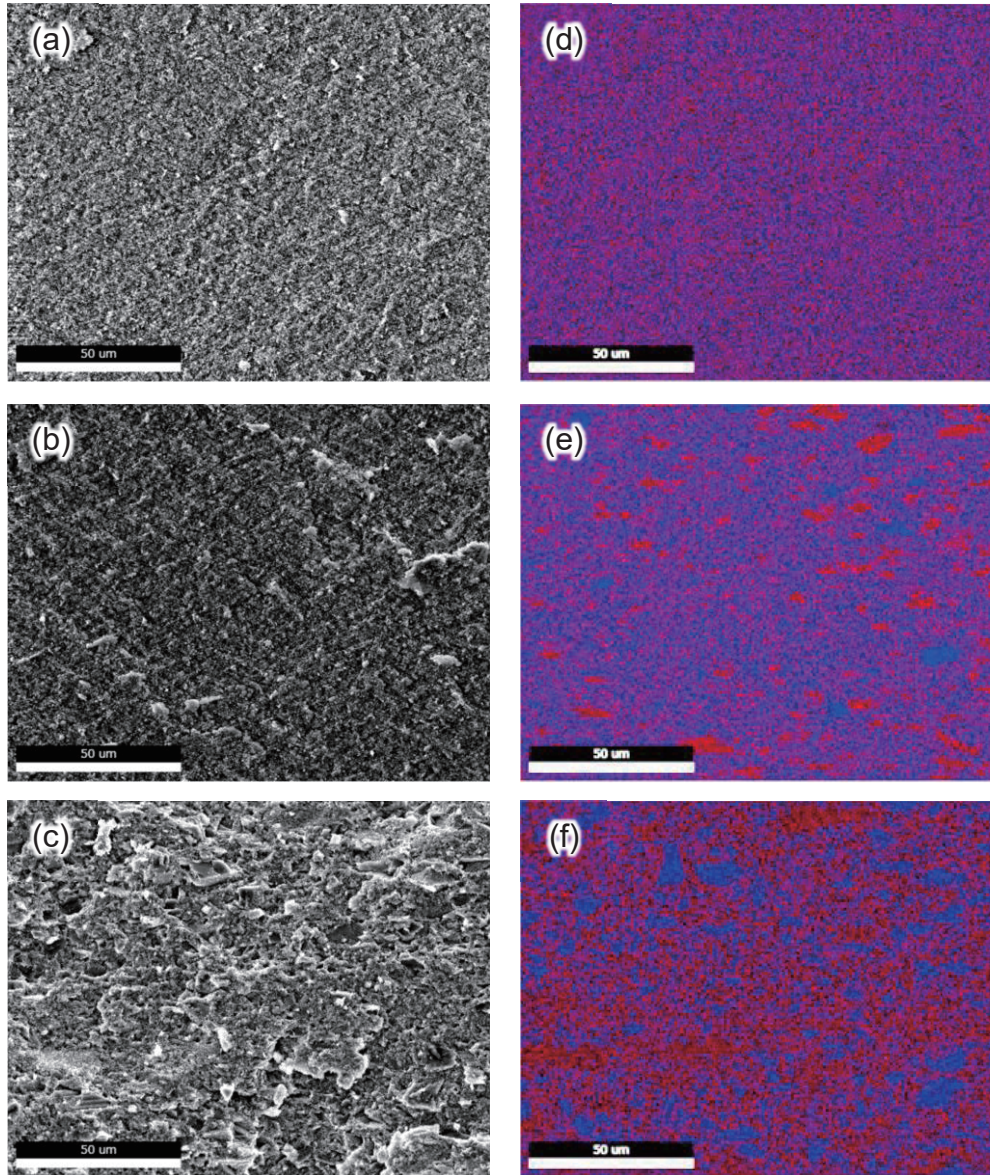


Fig. 4-18 FE-SEM images of a fractured surface of (a) B\_GR, (b) N\_GR, and (c) M\_GR. (d-f) EDX elemental mappings of the corresponding images.

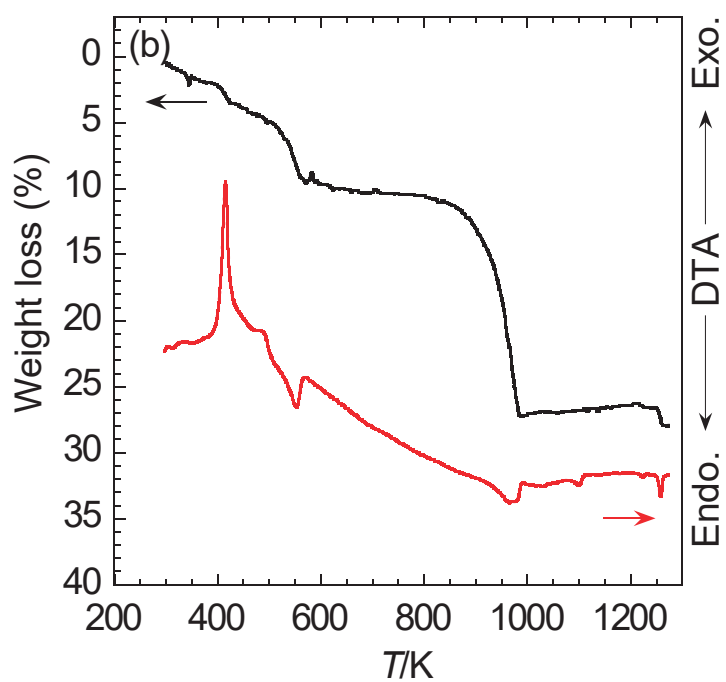
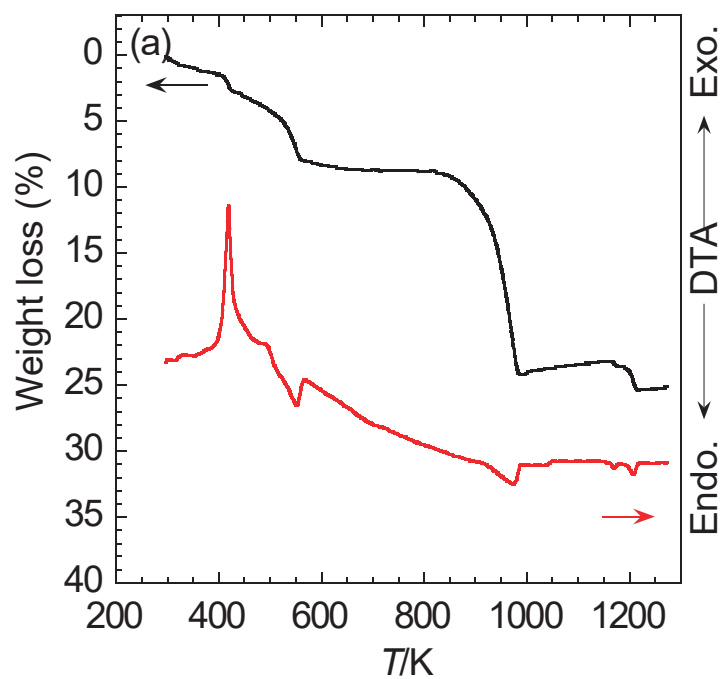


Fig. 4-19 TG and DTA curves (a) in air and (b) with flowing O<sub>2</sub> for  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> powder mixed under ultrasonicated dispersion in pH = 8 solution.



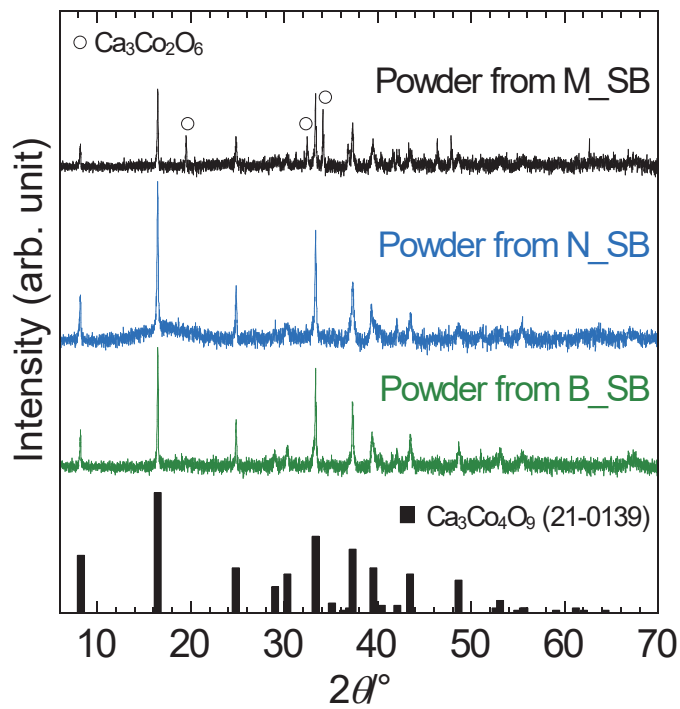


Fig. 4-20 XRD patterns of the powder, in which B\_SB, N\_SB, and M\_SB were pulverized by a mortar and a pestle.

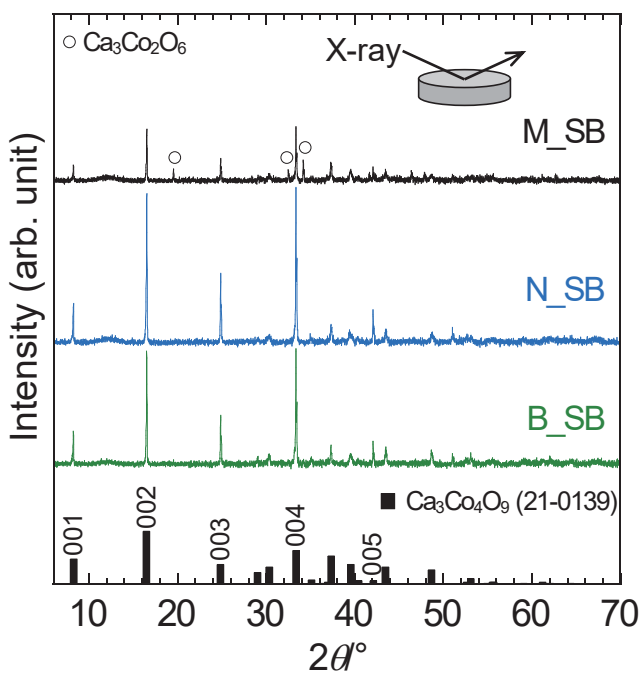


Fig. 4-21 XRD patterns of B\_SB, N\_SB, and M\_SB. For the measurements of the ceramics, the main surface was irradiated with X-ray as shown in the inset.

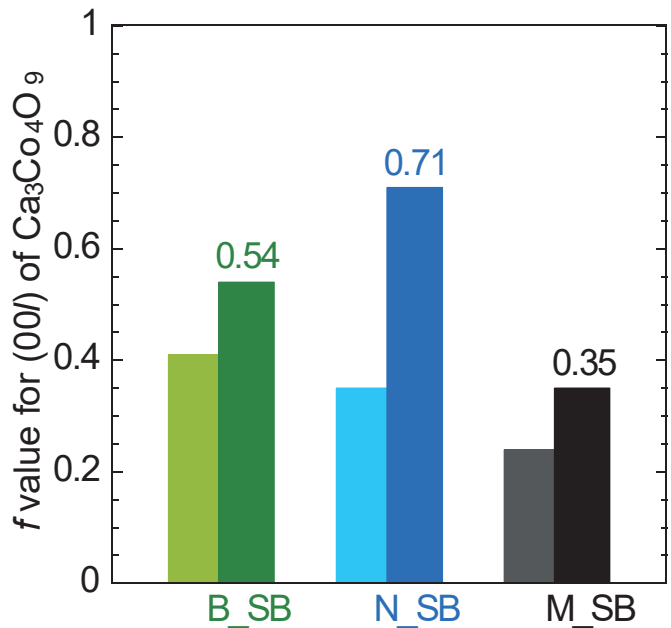


Fig. 4-22 Lotgering factors ( $f$ ) for (00 $l$ ) of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  in B\_SB, N\_SB, and M\_SB. Left bar graphs represent the  $f$  value of the green compacts.

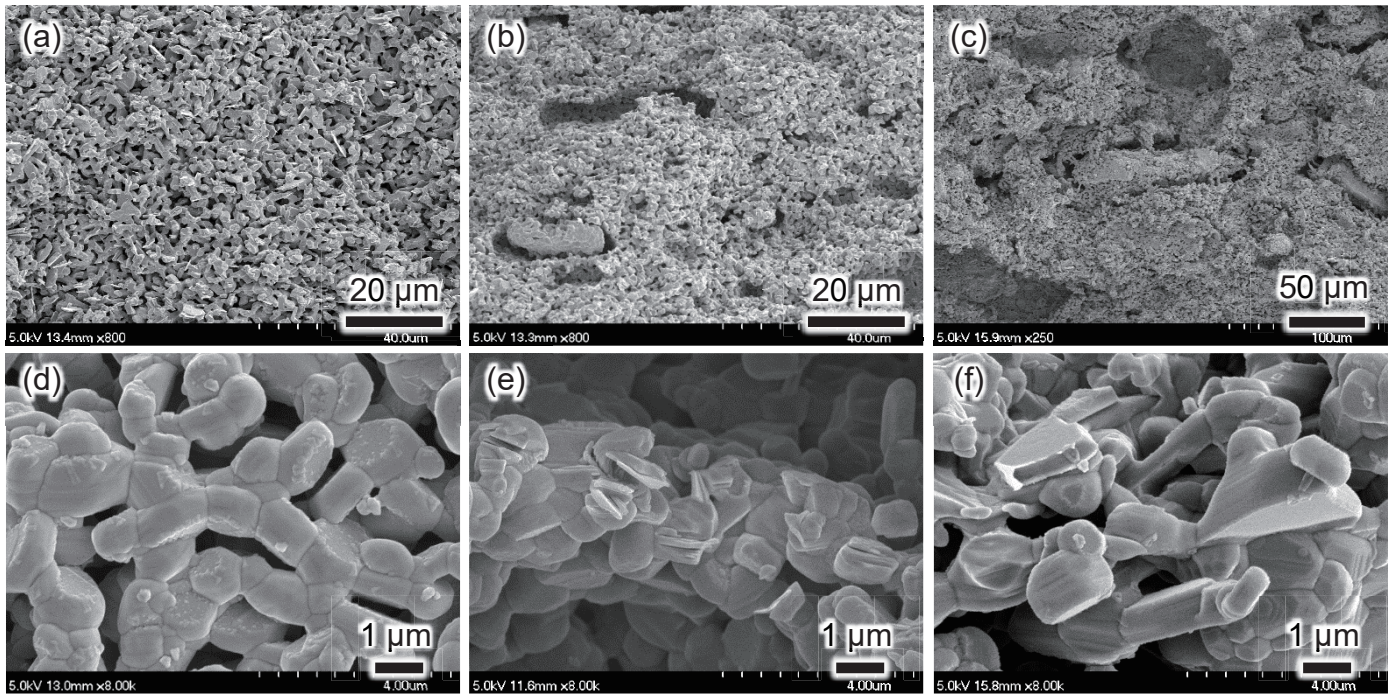


Fig. 4-23 FE-SEM images of a fractured surface of (a,d) B\_SB, (b,e) N\_SB, and (c,f) M\_SB. The images were observed at (a-c) low and (d-f) high magnifications.

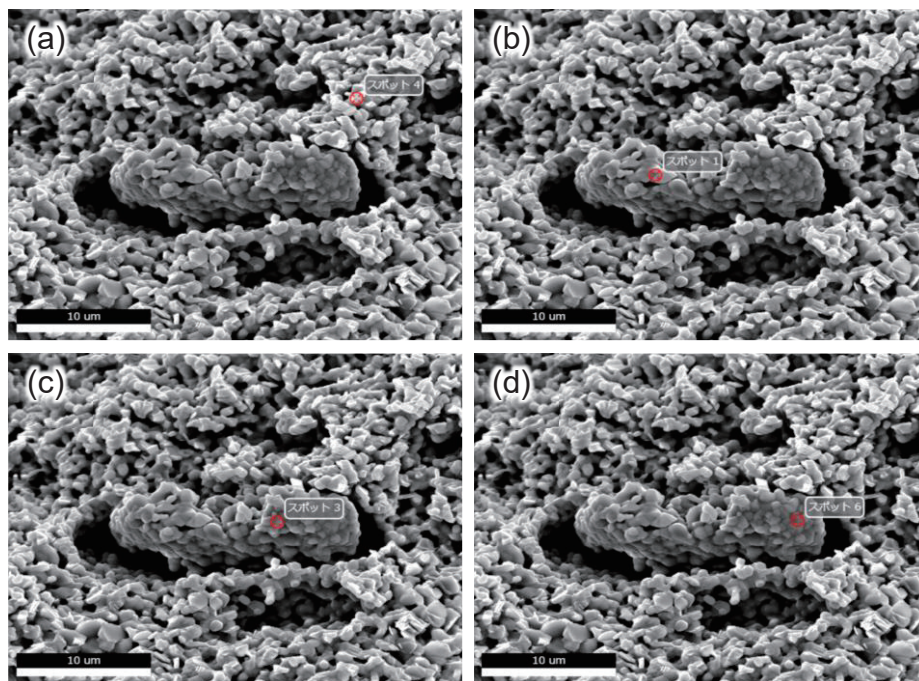


Fig. 4-24 FE-SEM images of a fractured surface of N\_SB. EDX analysis was performed at the red circle (a) around the aggregated particle and (b-d) in the aggregated particle.

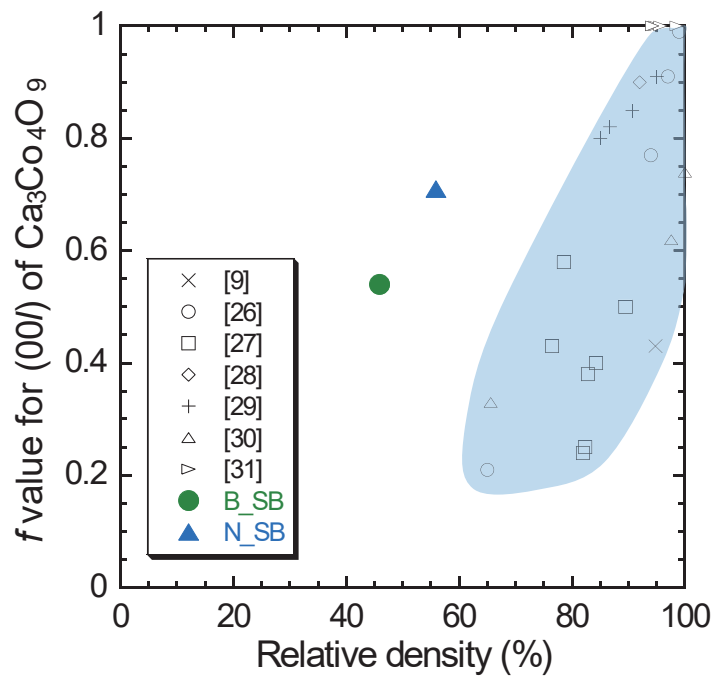


Fig. 4-25 Relationship between the relative density and the Lotgering factor ( $f$ ) for (00 $l$ ) of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Previous data for  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics taken from literature are also plotted for comparison [9,26-31].

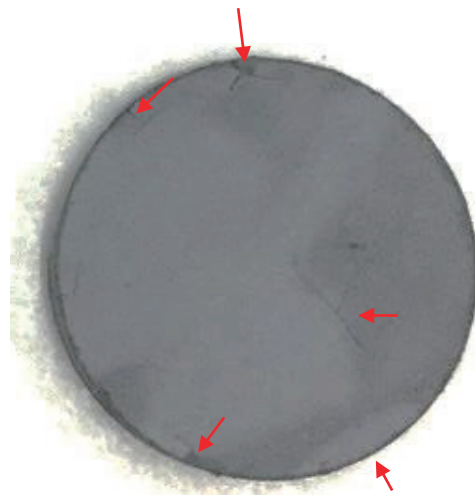


Fig. 4-26 A photographs of a top surface of N\_SB.

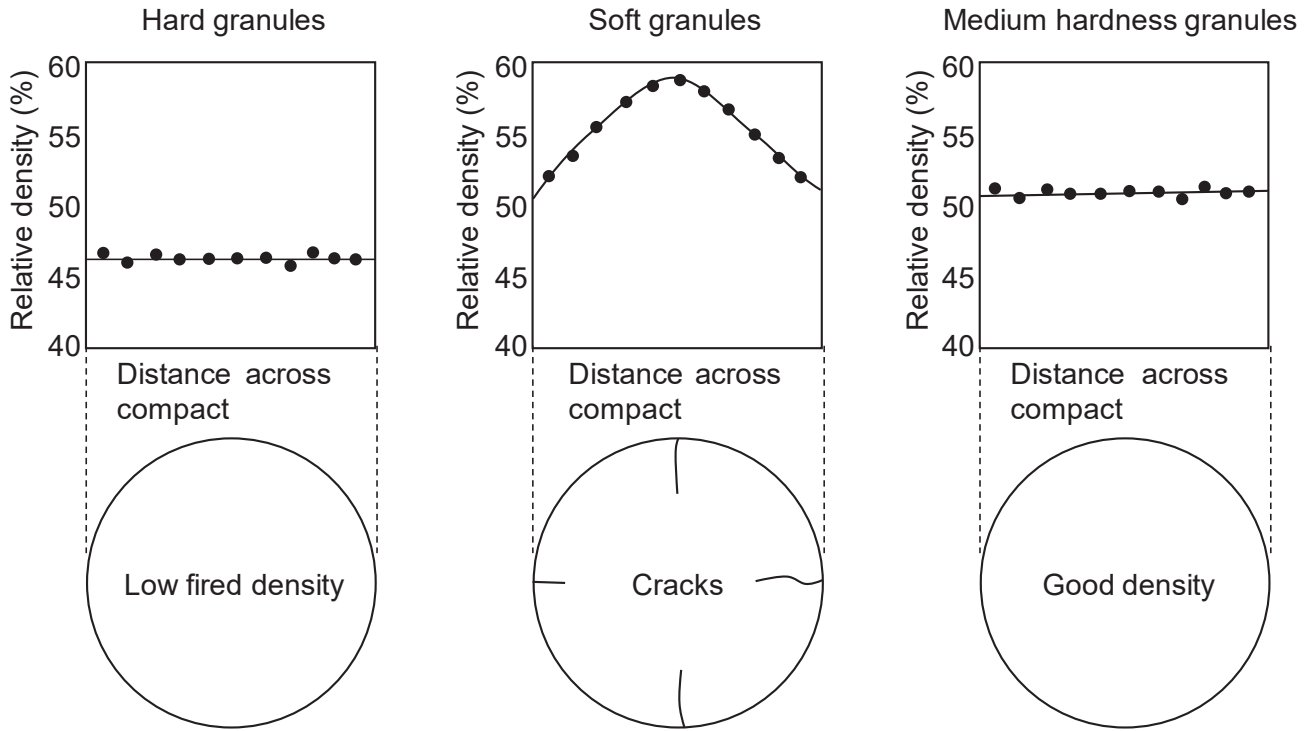


Fig. 4-27 Qualitative results from experiments with hard, soft, and medium hardness  $\text{Al}_2\text{O}_3$  granules compacted uniaxially after irregular die filling. The upper set of graphs show density across the diameter of the green compact, whereas the lower set of illustrations are schematics showing the appearance of the sintered pellets [32,33].

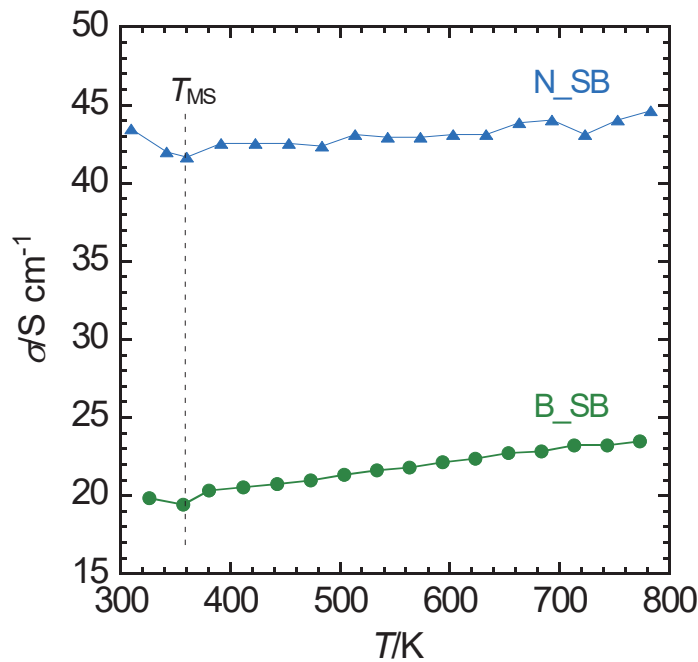


Fig. 4-28 Temperature dependence of the in-plane electrical conductivity ( $\sigma$ ) of B\_SB and N\_SB from room temperature to 780 K.

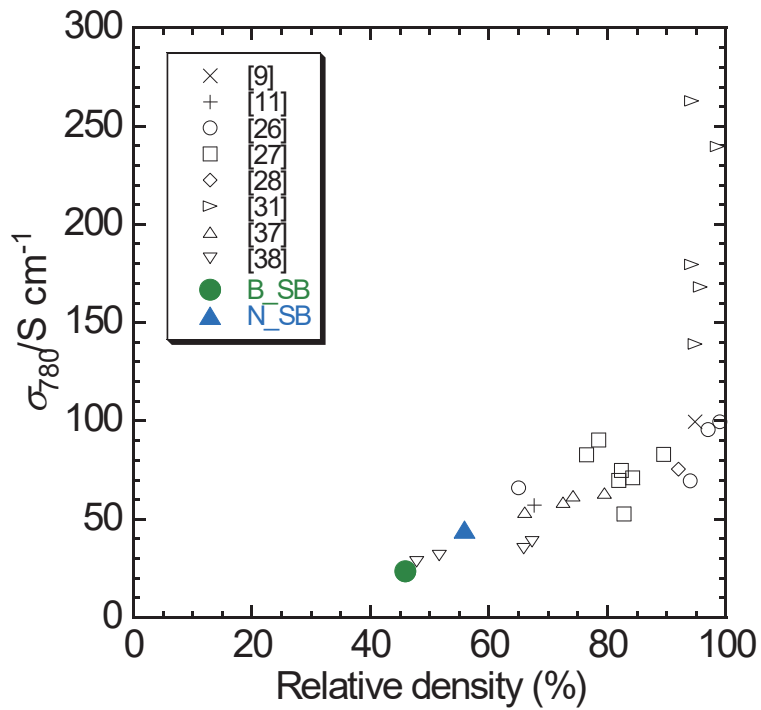


Fig. 4-29 Relationship between the relative density and the electrical conductivity ( $\sigma_{780}$ ) at 780 K. Previous data for the  $Ca_3Co_4O_9$  ceramics taken from literature are also plotted in this figure for comparison [9,11,26-28,31,37,38].

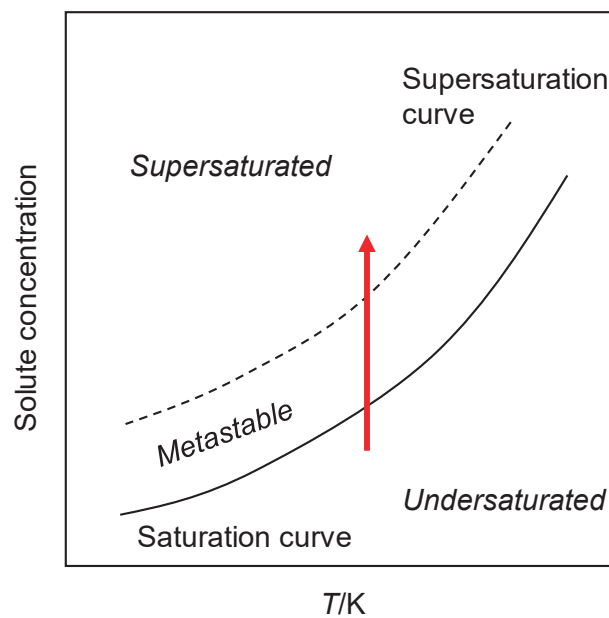


Fig. 4-30 Saturation and supersaturation curves and states of chemical solution [40].

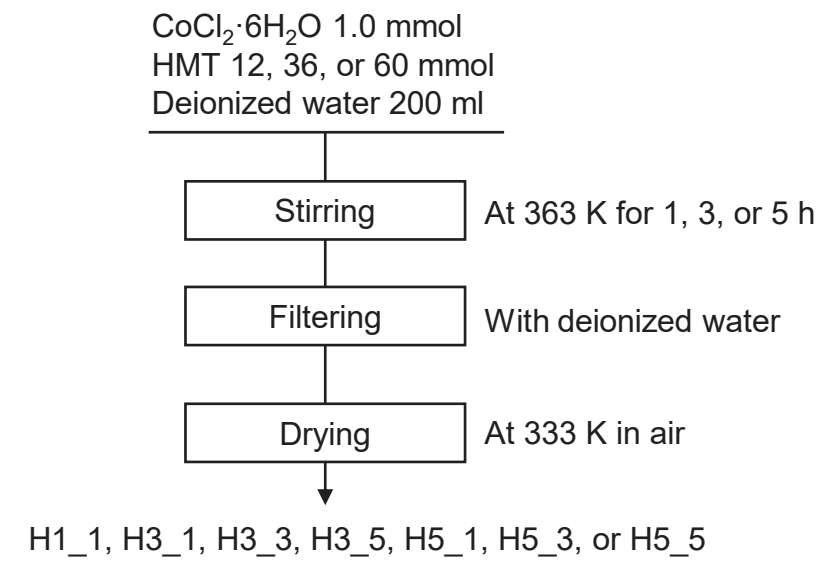


Fig. 4-31 A flow chart of the homogeneous precipitation of micron-sized  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  particles.

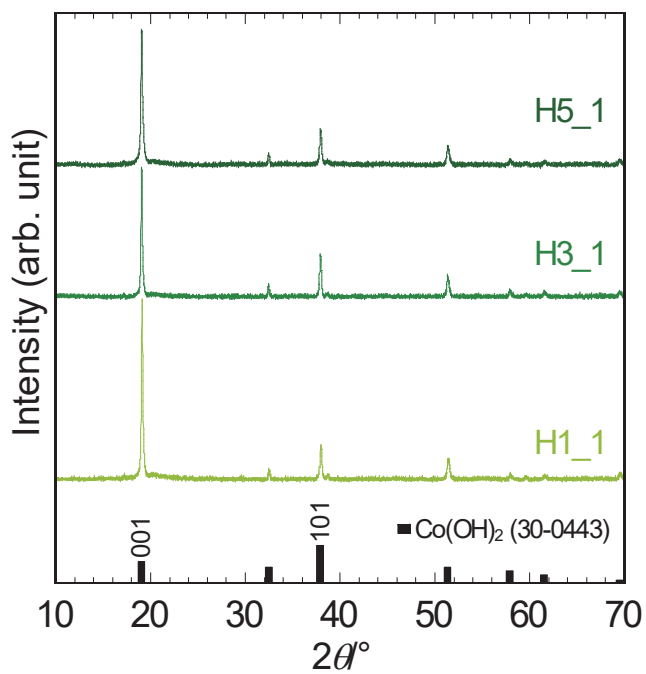


Fig. 4-32 XRD patterns of H1\_1, H3\_1, and H5\_1.

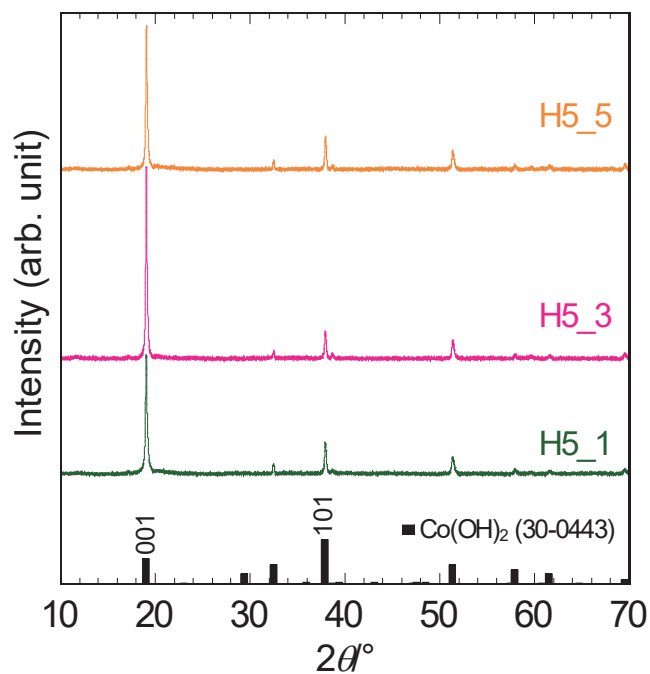


Fig. 4-33 XRD patterns of H5\_1, H5\_3, and H5\_5.

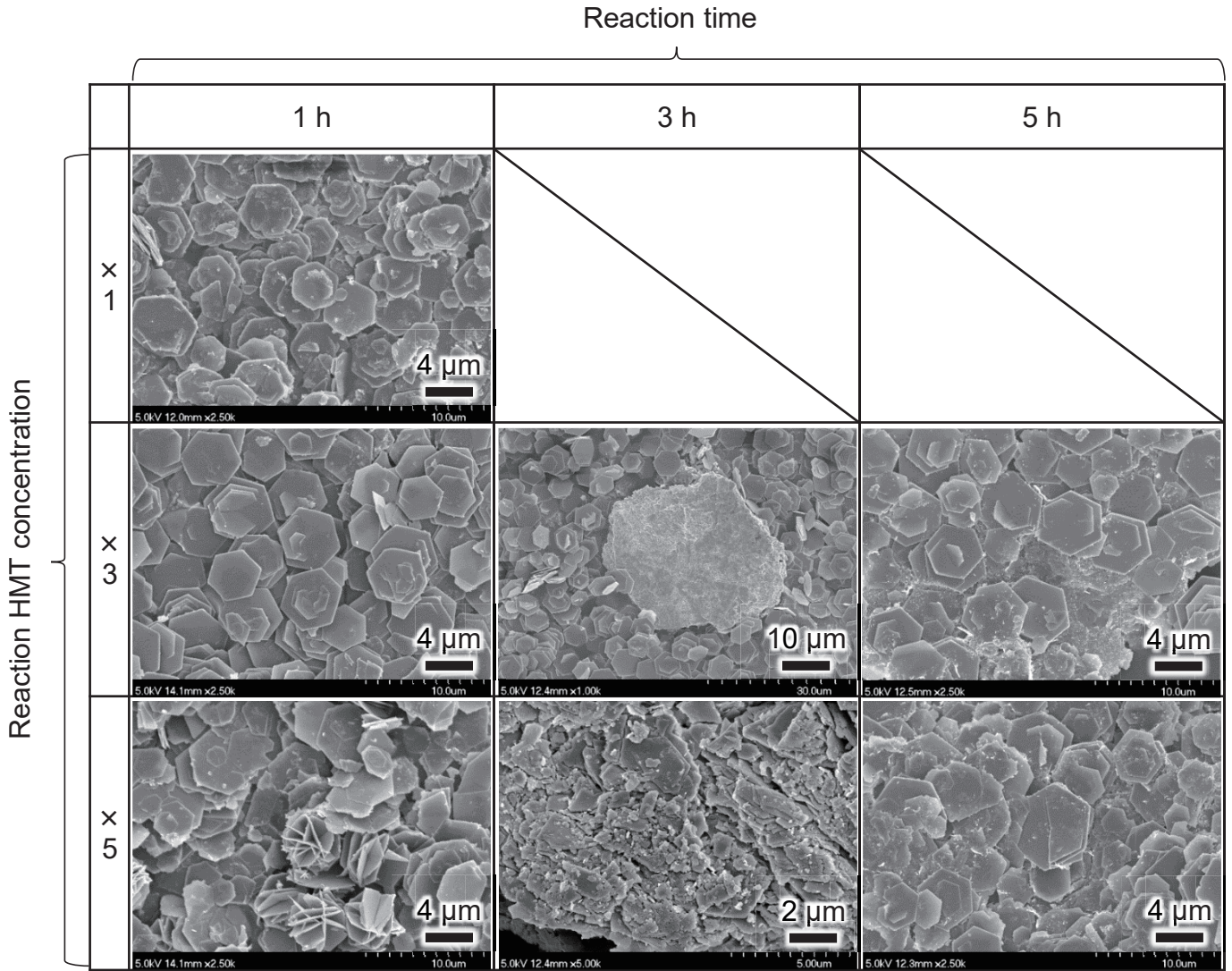


Fig. 4-34 FE-SEM images of H1\_1, H3\_1, H3\_3, H3\_5, H5\_1, H5\_3, and H5\_5.

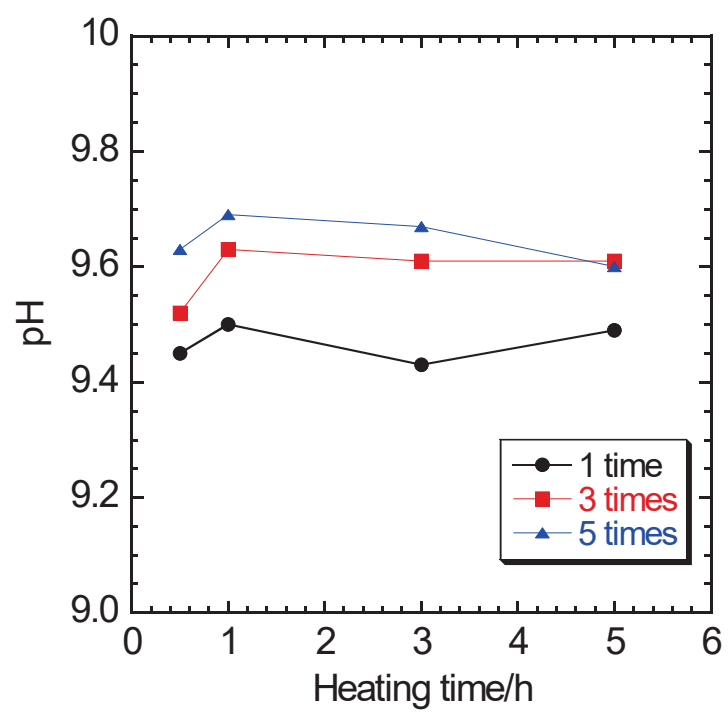


Fig. 4-35 The pH versus time for HMT solution ( $c = 0.06, 0.18, 0.30$  M).



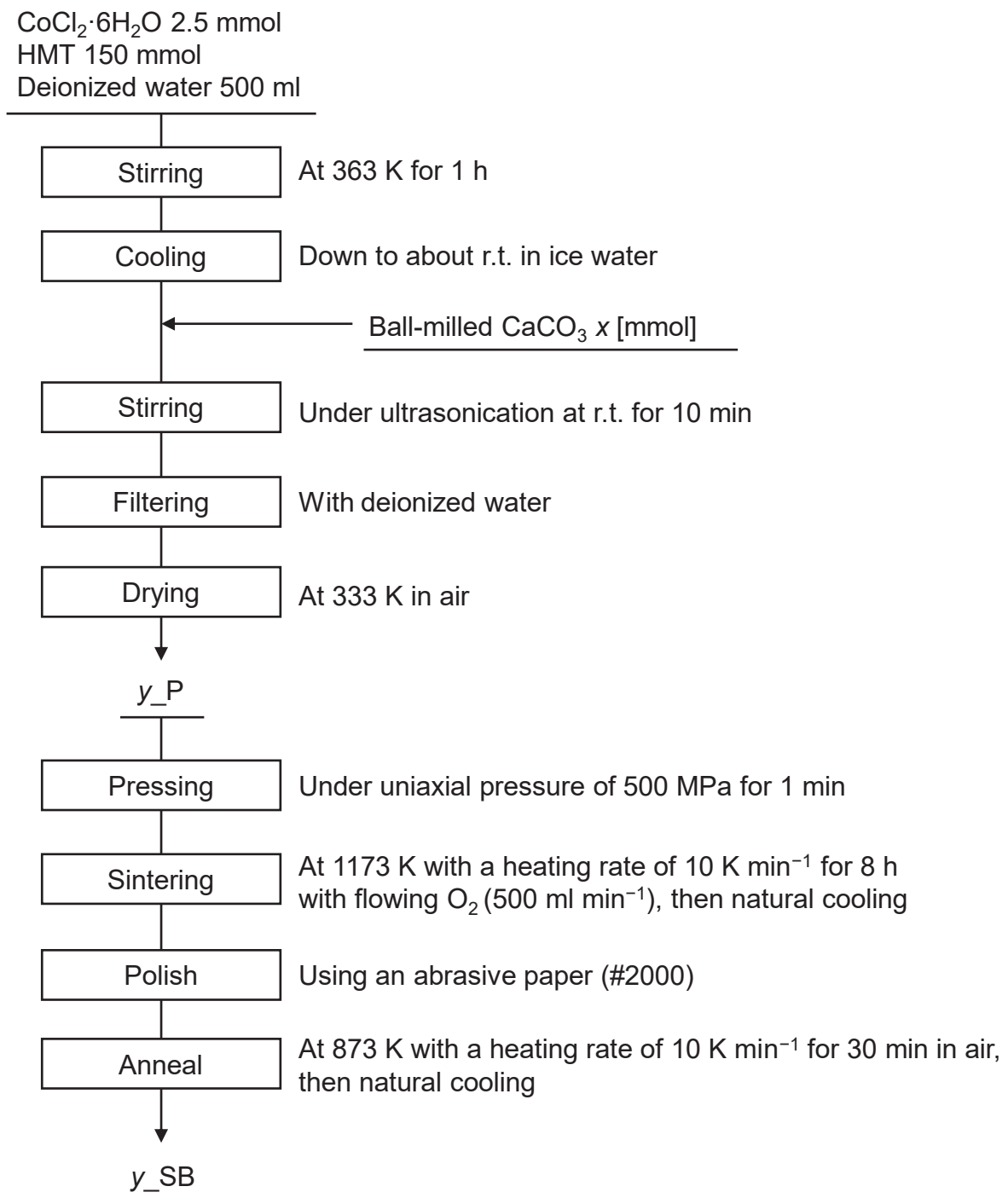


Fig. 4-36 A flow chart for the fabrication of the green compact with various  $\text{CaCO}_3$  contents and the sintering process.

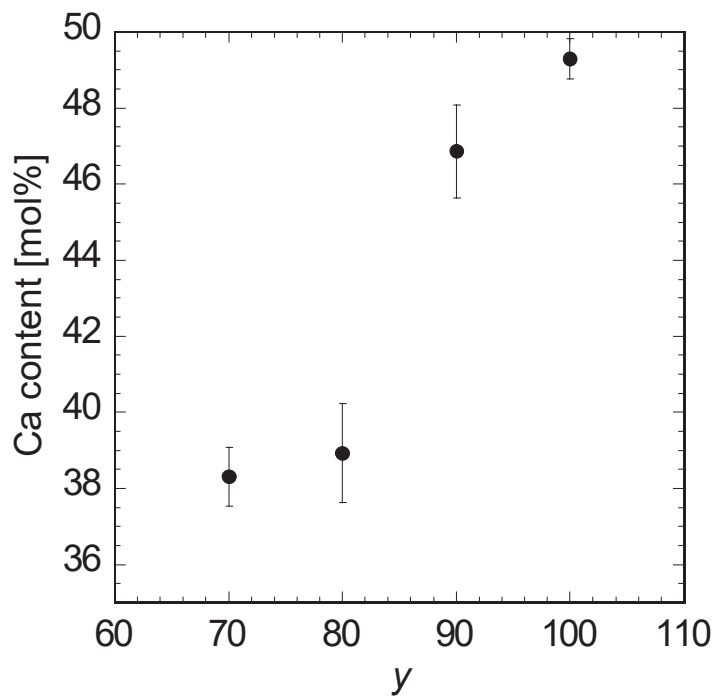


Fig. 4-37 Ca content versus  $y$  for  $y_P$  ( $y = 70, 80, 90, 100$ ).

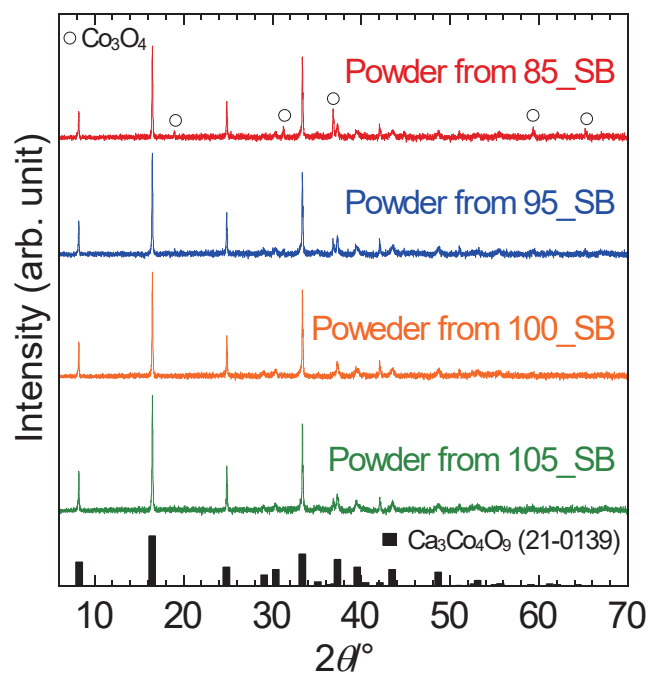


Fig. 4-38 XRD patterns of powder, in which  $y_{SB}$  ( $y = 85, 95, 100, 105$ ) were pulverized by a mortar and a pestle.

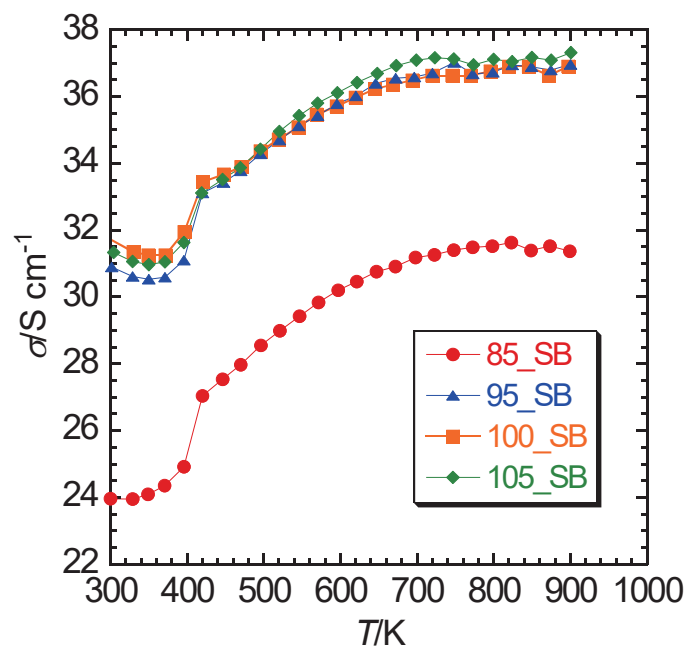


Fig. 4-39 Temperature dependence of the in-plane electrical conductivity ( $\sigma$ ) of  $\gamma$ \_SB ( $\gamma = 85, 95, 100, 105$ ) from room temperature to 900 K.

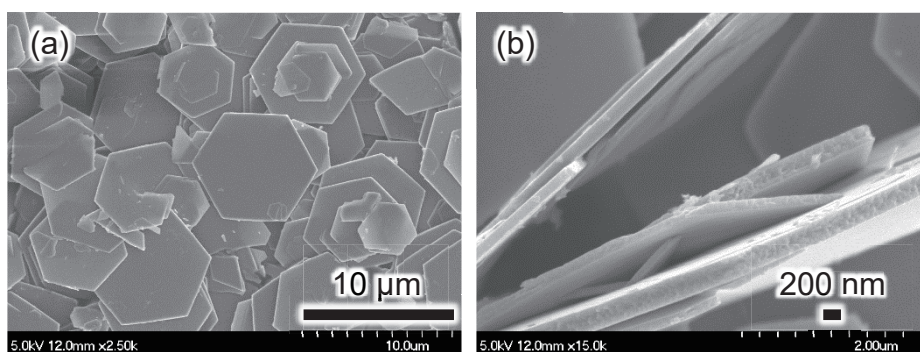


Fig. 4-40 FE-SEM images of  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> powder using scale-up homogeneous precipitation at (a) low and (b) high magnifications.

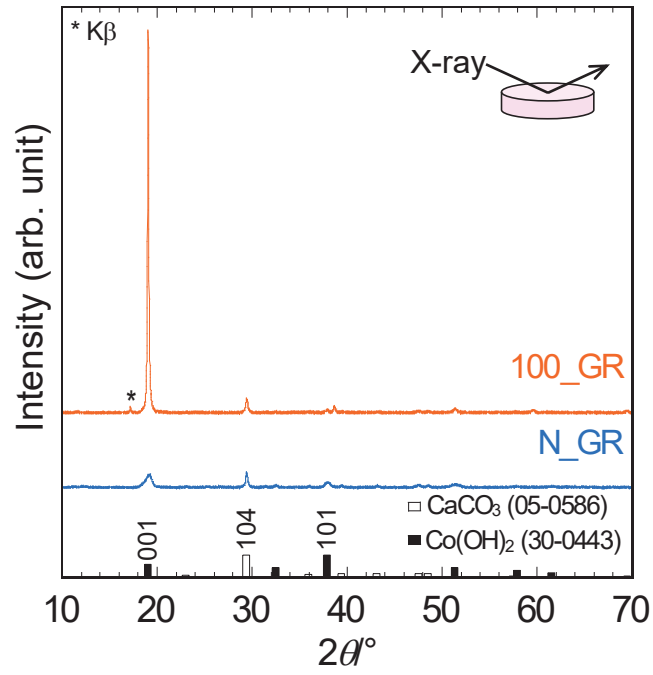


Fig. 4-41 XRD patterns of 100\_GR and N\_GR for a comparison.

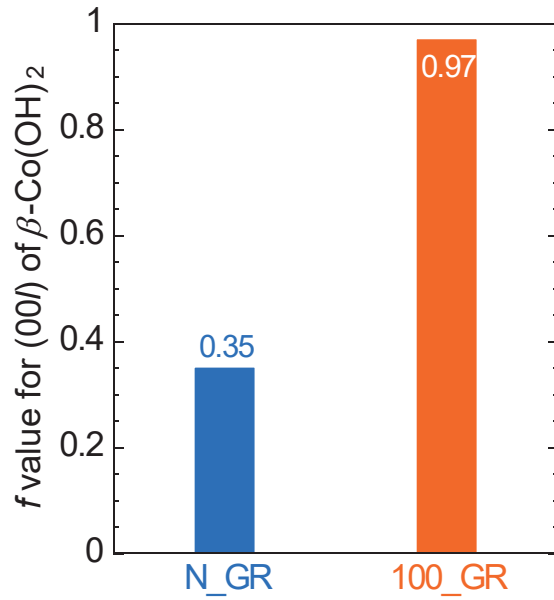


Fig. 4-42 Lotgering factors (*f*) for (00*l*) of  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> in 100\_GR and N\_GR for a comparison.

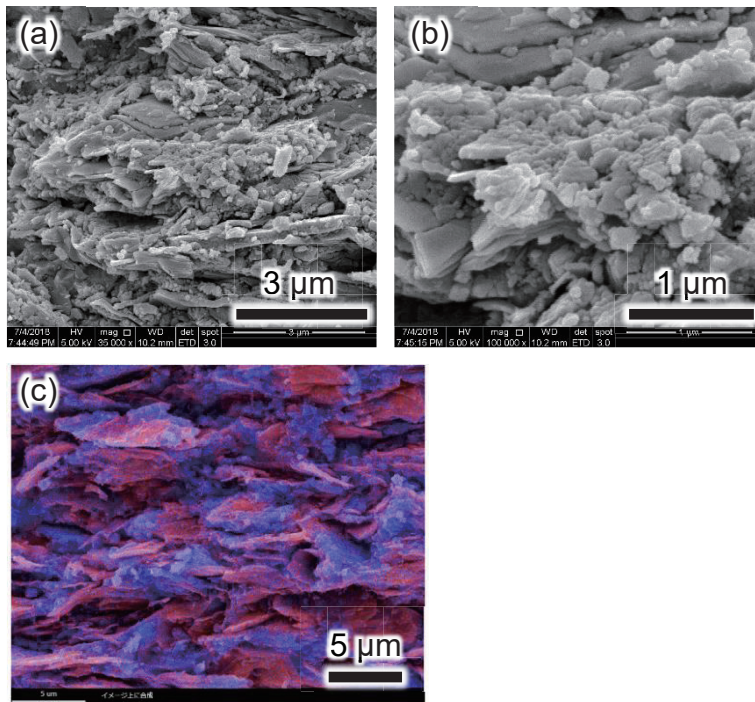


Fig. 4-43 FE-SEM images of a fractured surface of 100\_GR at (a) low and (b) high magnifications. (c) An EDX elemental mapping of a fractured surface of 100\_GR (red: Co, blue: Ca).

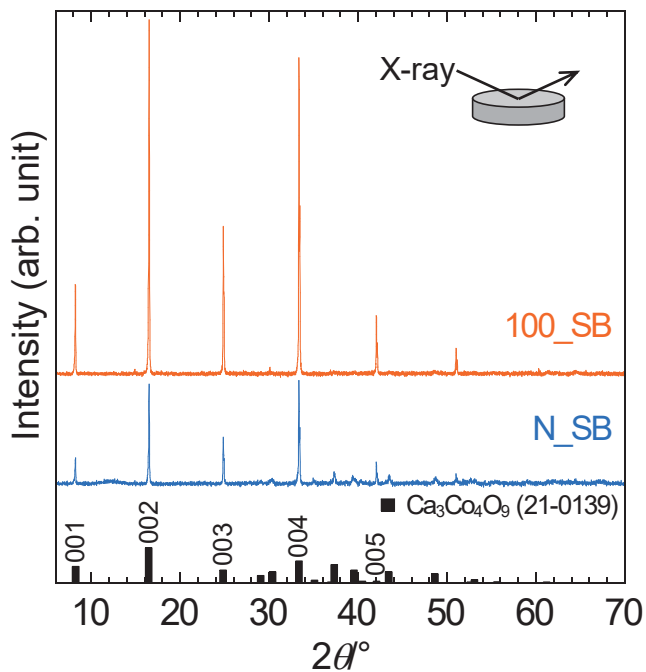


Fig. 4-44 XRD patterns of 100\_SB and N\_SB. For the measurement of the ceramics, its main surface was irradiated with X-ray as shown in the inset.

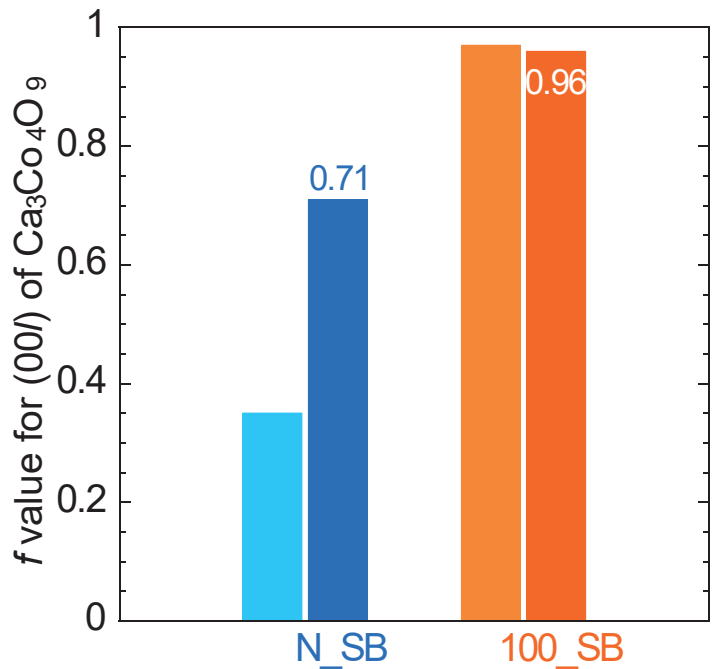


Fig. 4-45 Lotgering factors ( $f$ ) for (00l) of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  in 100\_SB and N\_SB for a comparison. A left bar graph represents the  $f$  value of the green compact.

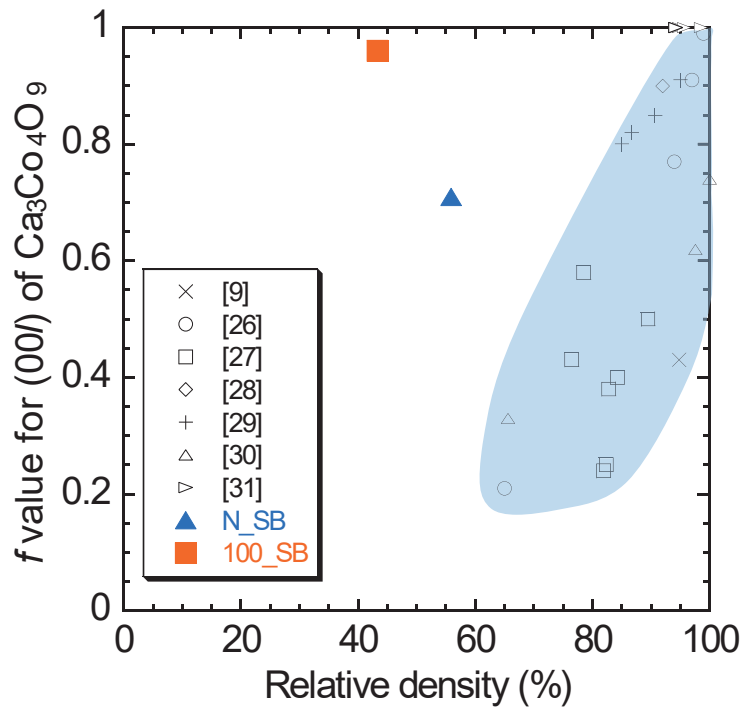


Fig. 4-46 Relationship between the relative density and the Lotgering factor ( $f$ ) for (00l) of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Previous data for  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics taken from literature are also plotted in this figure for comparison [9,26-31].

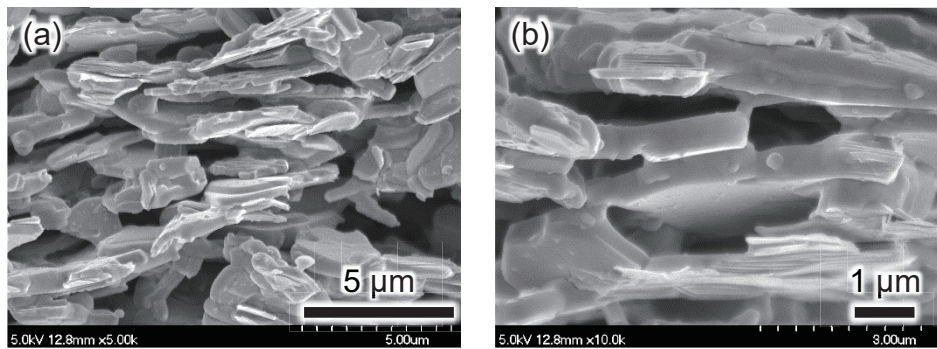


Fig. 4-47 FE-SEM images of a fractured surface of 100\_SB at (a) low and (b) high magnifications.

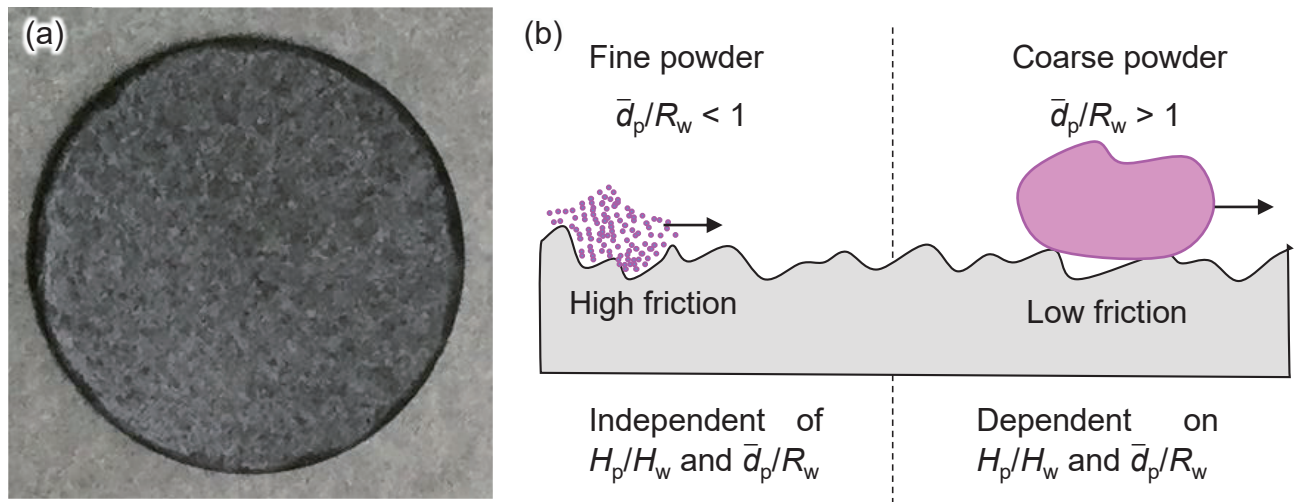


Fig. 4-48 (a) A photograph of a top surface of 100\_SB. (b) Sliding friction between a stationary powder compact and a moving wall [32,44].

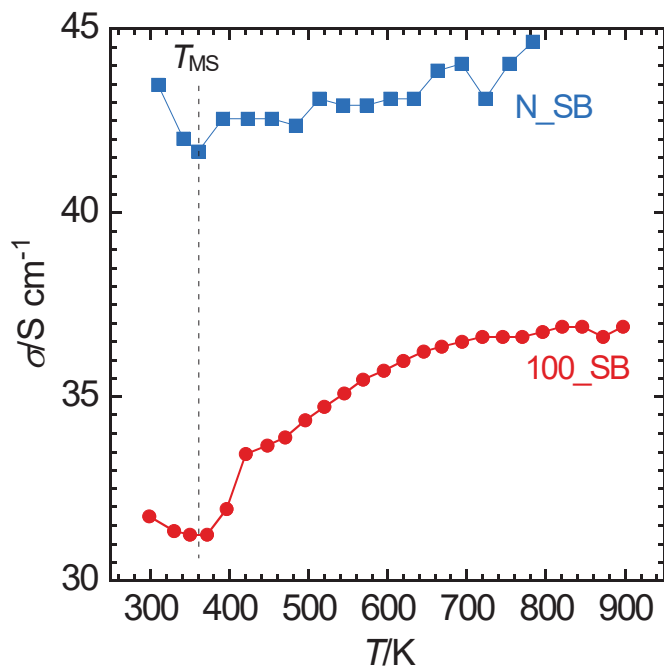


Fig. 4-49 Temperature dependence of the in-plane electrical conductivity ( $\sigma$ ) of 100\_SB and N\_SB for a comparison from room temperature to 900 K.

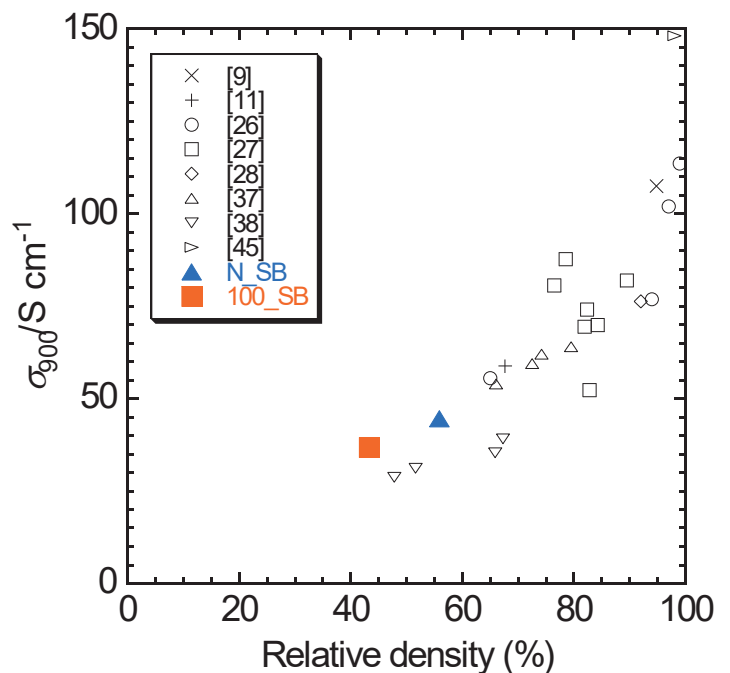


Fig. 4-50 Relationship between the relative density and the electrical conductivity ( $\sigma_{900}$ ) at 900 K. Previous data for the  $Ca_3Co_4O_9$  ceramics taken from literature are also plotted in this figure for comparison [9,11,26-28,37,38,45].

Micron-sized  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>-CaCO<sub>3</sub> powder 0.2 g

---

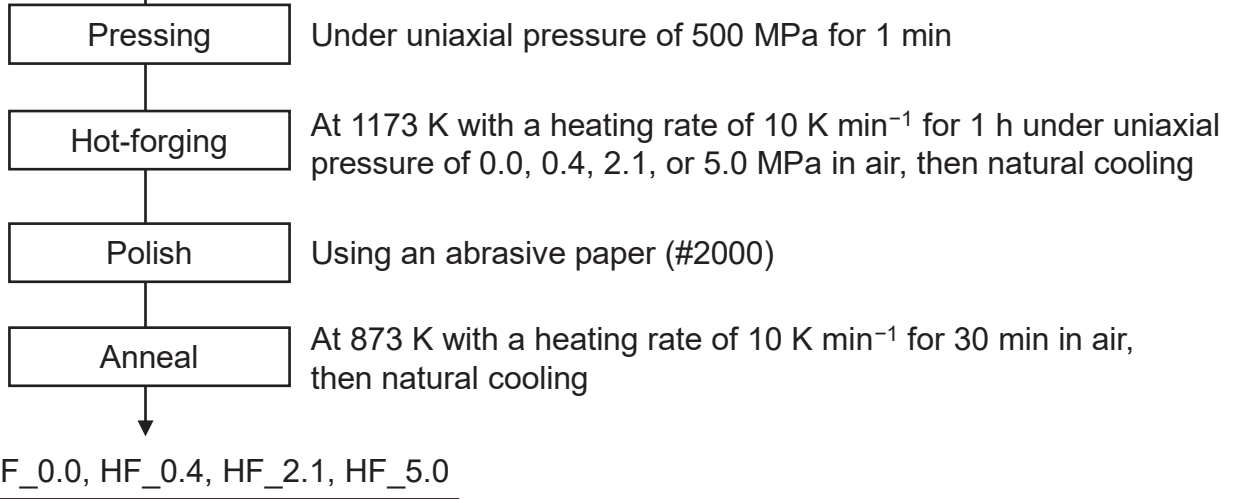


Fig. 4-51 A flow chart for the fabrication of textured Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics with controlled relative density using hot-forging.

A piece of HF\_*p* (*p* = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0)

---

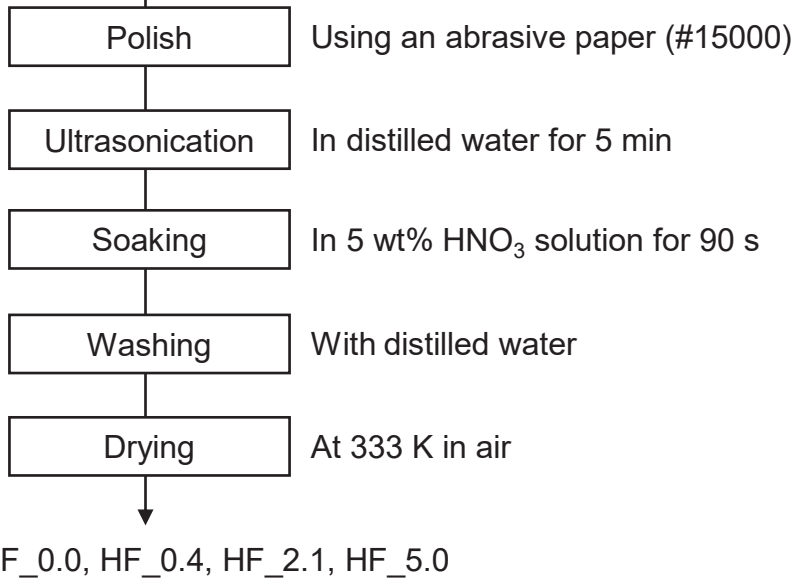


Fig. 4-52 A flow chart for the acid etching to observe the polished surface of the ceramics.



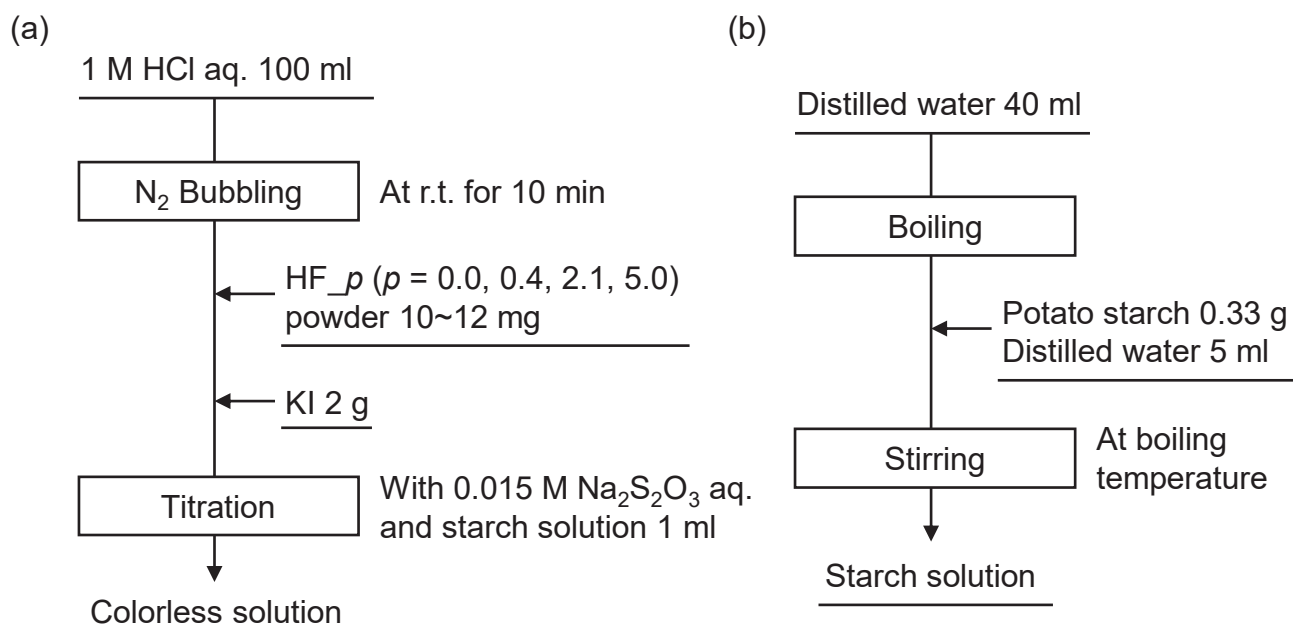


Fig. 4-53 A flow chart for (a) iodometry in order to determine the cobalt valence and the oxygen content in HF<sub>p</sub> (*p* = 0.0, 0.4, 2.1, 5.0) and (b) the preparation of the starch solution.

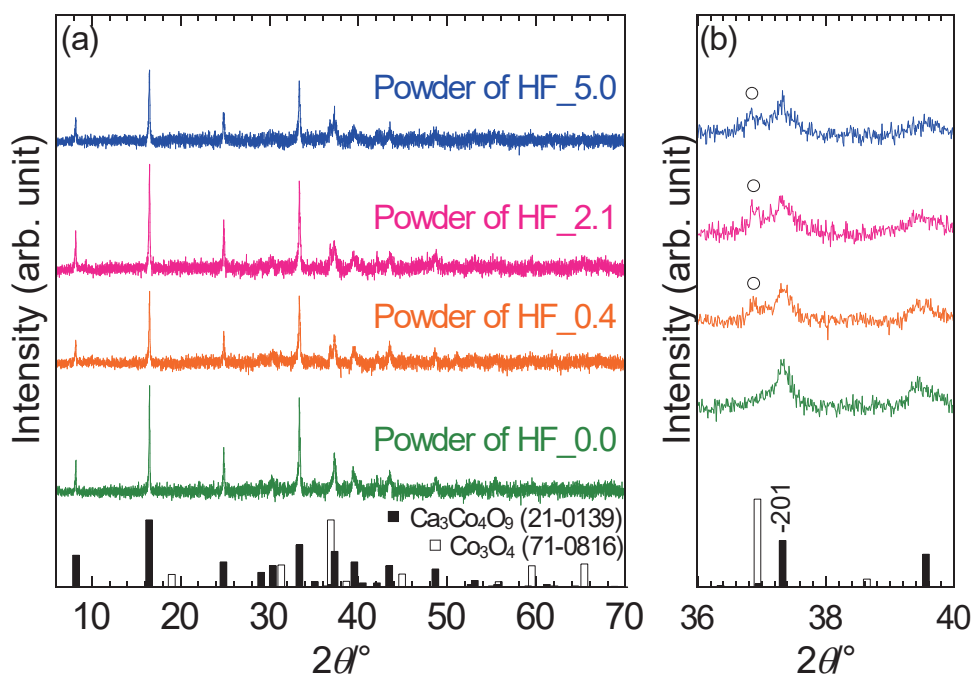


Fig. 4-54 (a) XRD patterns of powder, in which HF<sub>0.0</sub>, HF<sub>0.4</sub>, HF<sub>2.1</sub>, and HF<sub>5.0</sub> were pulverized by a mortar and a pestle and (b) magnified (-201) diffraction peaks.

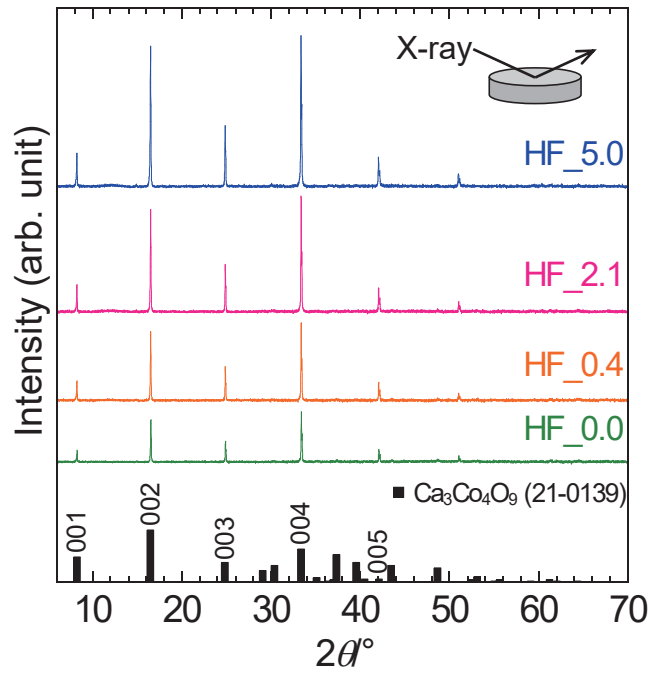


Fig. 4-55 XRD patterns of HF\_0.0, HF\_0.4, HF\_2.1, and HF\_5.0. For the measurement of the ceramics, its main surface was irradiated with X-ray as shown in the inset.

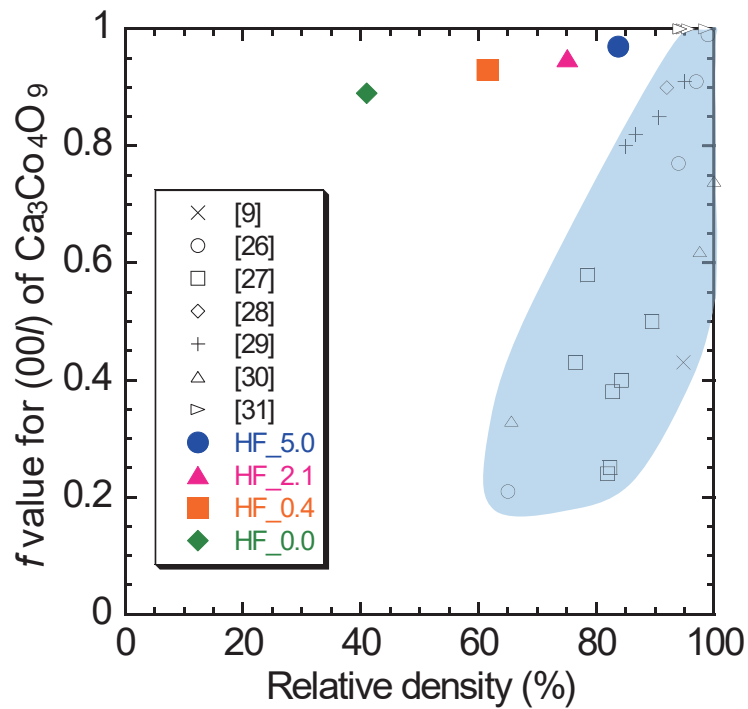


Fig. 4-56 Relationship between the relative density and the Lotgering factor ( $f$ ) for (00 $l$ ) of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Previous data for  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics taken from literature are also plotted in this figure for comparison [9,26-31].

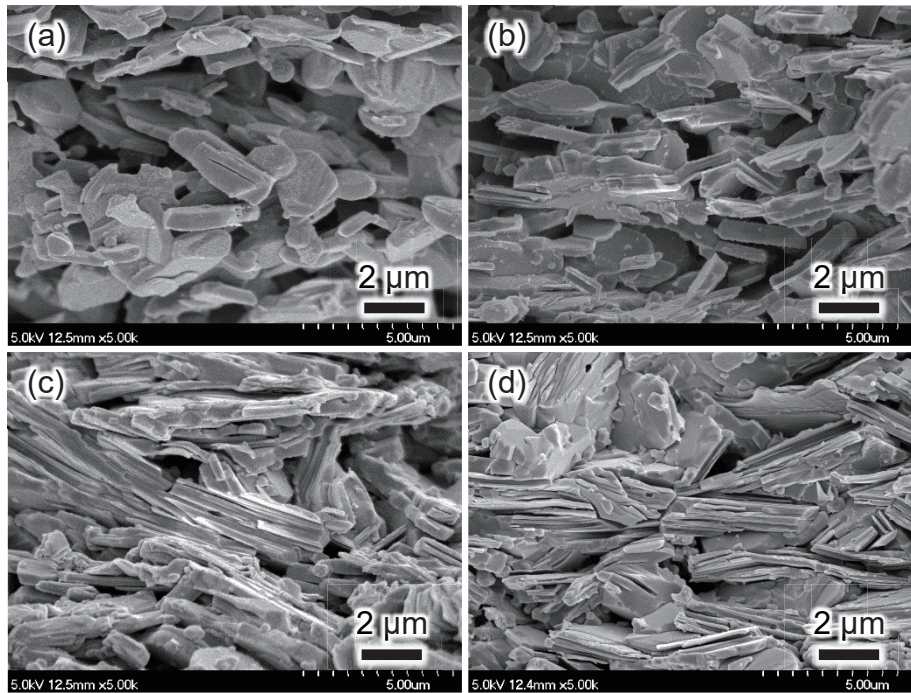


Fig. 4-57 FE-SEM images of a fractured surface of HF\_p; (a)  $p = 0.0$ , (b) 0.4, (c) 2.1, and (d) 5.0.

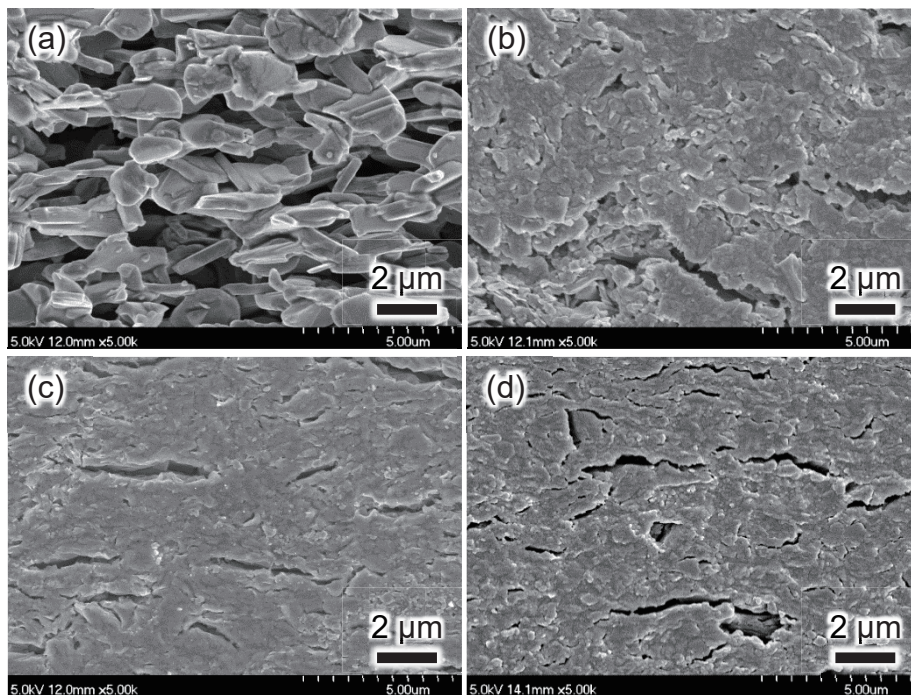


Fig. 4-58 FE-SEM images of a polished surface of HF\_p; (a)  $p = 0.0$ , (b) 0.4, (c) 2.1, and (d) 5.0.

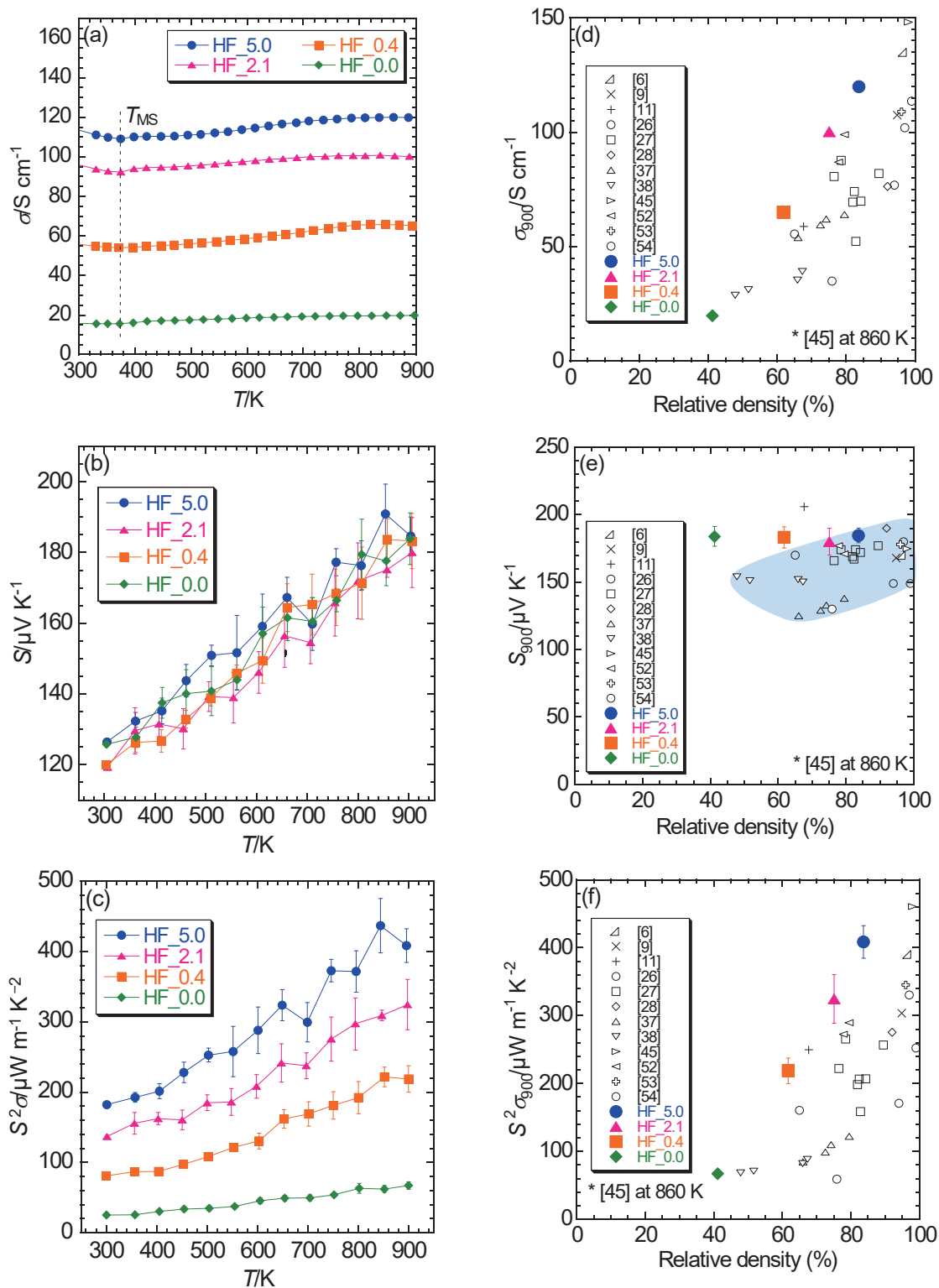


Fig. 4-59 Temperature dependence of (a) the in-plane electrical conductivity ( $\sigma$ ), (b) the Seebeck coefficient, and (c) the power factor of HF<sub>p</sub> ( $p = 0.0, 0.4, 2.1, \text{ and } 5.0$ ) from room temperature to 900 K, and relationship between the relative density and (d) the electrical conductivity ( $\sigma_{900}$ ), (e) the Seebeck coefficient ( $S_{900}$ ), and (f) the power factor ( $S^2\sigma_{900}$ ) at 900 K. Previous data for the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics taken from the literature [6,9,11,26-28,37,38,45,52-54] are also plotted in (d-f) for comparison.

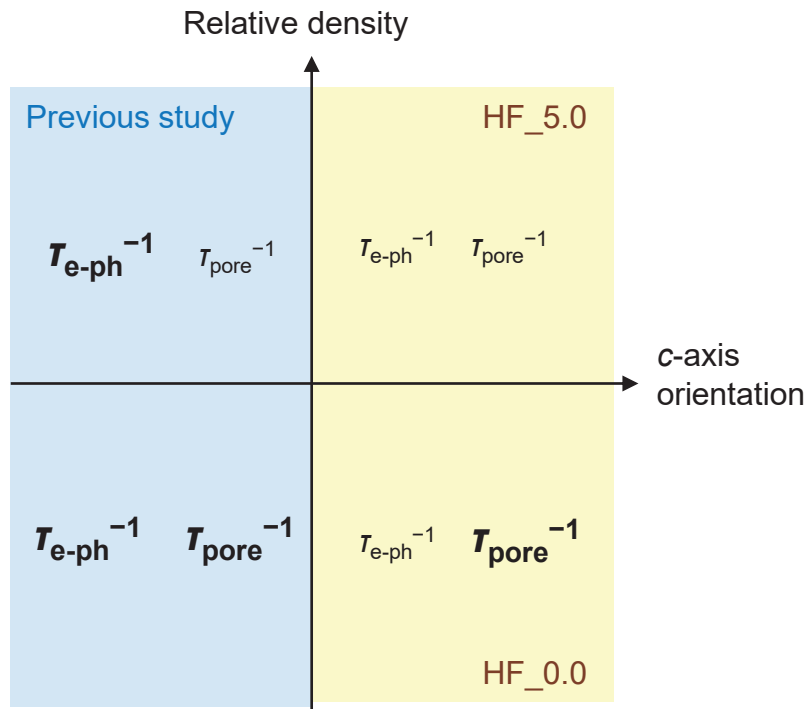


Fig. 4-60 Relative density and *c*-axis orientation dependence of electron-phonon scattering probability  $\tau_{e-ph}^{-1}$  and pore interface scattering probability  $\tau_{pore}^{-1}$ .

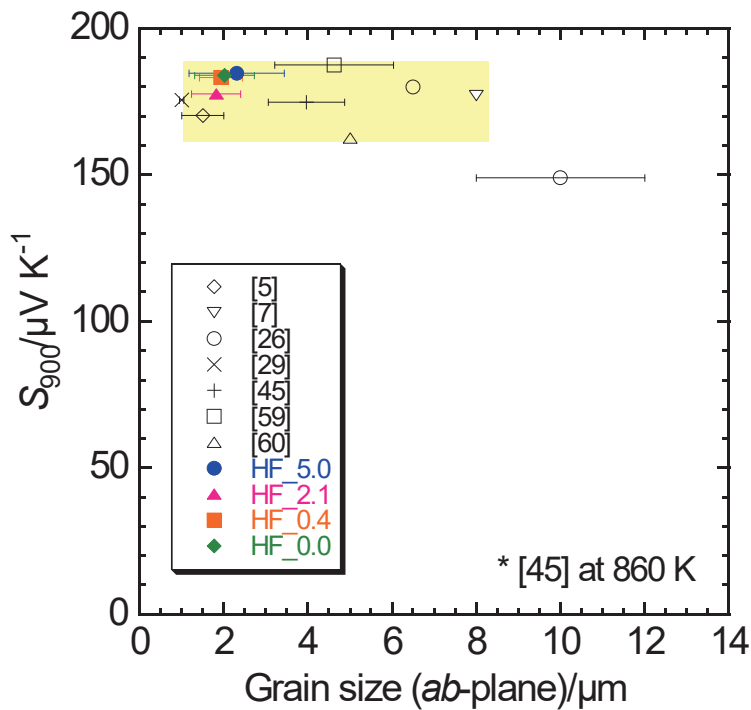


Fig. 4-61 Relationship between the grain size and the in-plane Seebeck coefficient ( $S_{900}$ ) at 900 K. Previous data for the  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics taken from the literature [5,7,26,29,45,59,60] are also plotted for comparison.

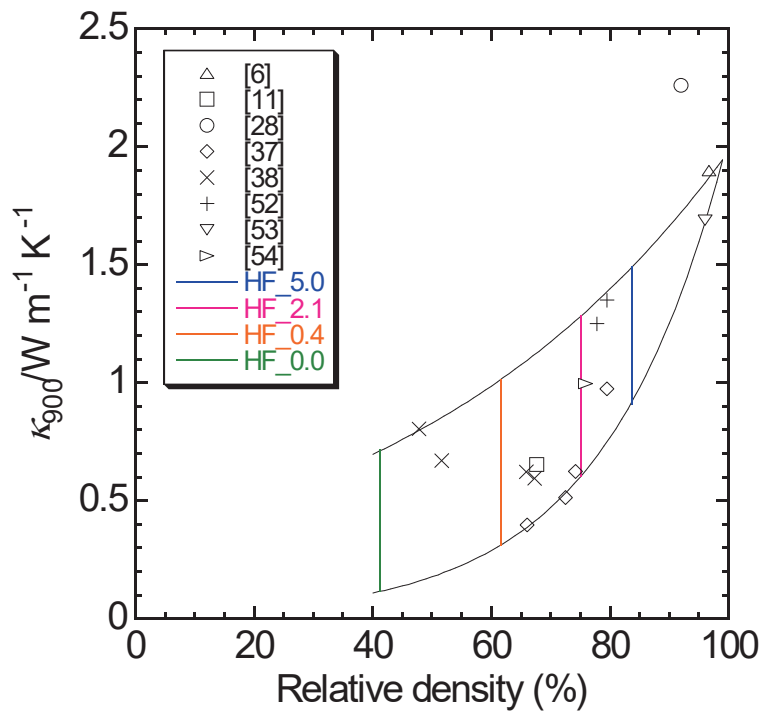


Fig. 4-62 Relationship between the relative density and the in-plane thermal conductivity ( $\kappa_{900}$ ) at 900 K [6,11,28,37,38,52-54].

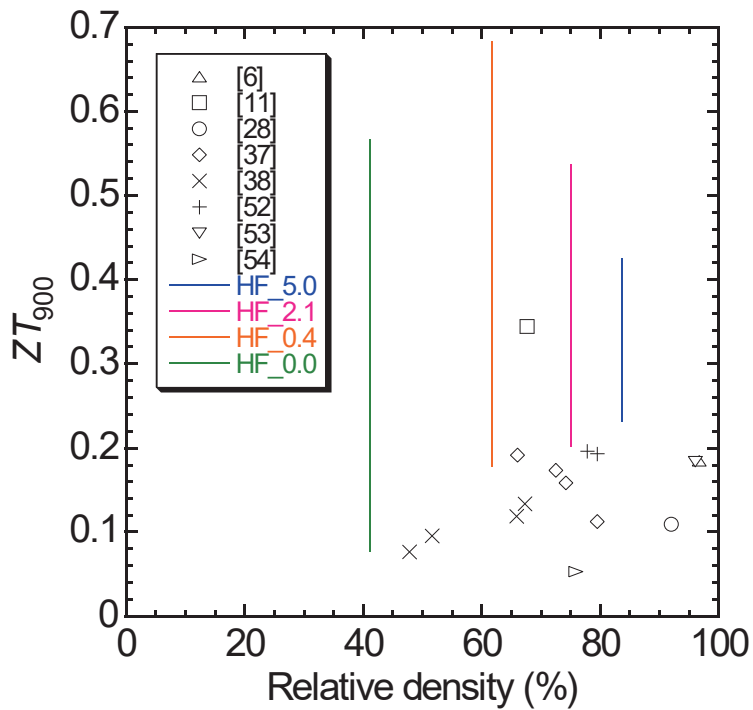


Fig. 4-63 Relationship between the relative density and  $ZT$  ( $ZT_{900}$ ) at 900 K [6,11,28,37,38,52-54].

## 第 5 章 水酸化物固溶体の熱分解による $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスの作製および熱電特性の評価

### 5.1 研究背景と目的

層状コバルト酸化物は  $\text{CoO}_2$  層に由来する優れた熱電特性と高温・空气中で化学的に安定なことから、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系や  $\text{PbTe}$  系に代わる熱電変換材料として注目されている[1]。  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  と前章で取りあげた  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  については研究が多くなされているが[2,3]、  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  については分解温度が空气中で約 923 K と低いため[4]、高温での焼成を要するセラミックスの作製についてほとんど報告されていない。 Table 5-1 に層状コバルト酸化物の単結晶についての室温における熱電特性を示す[5–7]。  $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$  は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  よりも電気伝導率  $\sigma$  が約 3 倍高く、ゼーベック係数  $S$  も比較的高い値であるため、  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  よりも高いパワーファクター  $S^2\sigma$  を示す。また熱伝導率  $\kappa$  は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  と  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  の間である。  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の  $ZT$  は 0.025 と遥かに 1 より低いが、表中の値は室温のものであり、高温では  $\sigma$  と  $S$  の増大と  $\kappa$  の低下によって  $ZT$  が上昇すると考えられる。実際に  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  は 800 K において  $ZT = 1.2$  を示すため、  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  も高温で優れた熱電特性を有すると予想される。しかし  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の作製が難しいことから、高温における熱電特性についてほとんど報告されていないのが現状である。

Table 5-1 Thermoelectric properties for  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ ,  $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$ , and  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  single crystals at room temperature [5–7].

	$\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$	$\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
$\sigma/S \text{ cm}^{-1}$	$3.4 \times 10^3$	$1.36 \times 10^3$	$5.0 \times 10^2$
$S/\mu\text{V K}^{-1}$	83	81.2	125
$S^2\sigma/10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$	23.8	9.0	7.8
$\kappa/\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	19.0	11	3.5
$ZT$	0.03	0.025	0.82

$\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  は  $\text{CdI}_2$  型の  $\text{CoO}_2$  層と  $\text{Ca}^{2+}$  が積層した層状構造をとり[8]、  $\text{CoO}_2$  層中の Co イオンの 3 価と 4 価の存在比によって  $\text{Ca}^{2+}$  の量が  $0.26 \leq y \leq 0.50$  の範囲で変動する(Fig. 5-1(a))[9]。  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  については、  $\text{CoO}_2$  層の間にそれぞれ  $\text{Na}^+$ 、  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層がインターカレートした構造をもっている(Fig. 5-1(b,c))[10,11]。層状コバルト酸化物は互いに類似した構造をもつため、  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の単結晶と粉体は  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  を前駆体としたイオン交換法によって合成される[6,9]。しかし熱電発電に適した形態であるセラミックスの場合は、粒子同士をネッキングする必要があるため、分解温度以下で焼成しなければいけない。先行研究では、Y. Miyazaki らが  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を原料に用いた固相法により  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $y = 0.47$ )セラミックスを作製した。結晶性の良い  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  単相を得るために成形体を 923 K で 20 h にわたって焼成し、さらにこれを粉砕してペレットの形状に戻してから再度焼成する過程を 15 回繰り返

した[8]。また得られたセラミックスは  $c$  軸に配向していないため、層状構造に由来する  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の異方的な熱電特性がセラミックス中では反映されていない。そこで本章では、前駆体として水酸化物固溶体  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を合成し、短時間の熱分解によって  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  配向セラミックスに変換することを目的とする。

Y. Miyazaki らによる先行研究では固相法を用いている。この場合はサブマイクロ～マイクロスケールの粒子の間で金属イオンの拡散が起きるため、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  を得るには長時間の焼成を繰り返す必要がある。一方、水酸化物固溶体の熱分解を利用した場合には、金属イオンが均一に原子レベルで混合されるため、要する金属イオンの移動距離はナノメートル以下であり、固相法よりも低温かつ短時間で反応すると考えられる[12–14]。

配向制御については、トポタクティック反応を用いた。H. Itahara らはテンプレート粒子である  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子と副原料である  $\text{CaCO}_3$  を混合し、テープキャスト法により  $c$  軸に配向した  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  板状粒子を含む成形体を作製した。そして、これを 1193 K で焼成することで  $c$  軸配向した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスに変換させた[15]。これは  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  がいずれも  $\text{CdI}_2$  型の  $\text{CoO}_2$  層をもっているからである(Fig. 5-1(c,d)) [11,16]。  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に熱分解した後、 $\text{CoO}_2$  の骨格や配向性を維持しながら  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  を経由して  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  に変換する。  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  も同様に  $\text{CoO}_2$  層をもっており、  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の中間生成物として報告されているが、単相としての合成は行われていない[15]。本章では  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を前駆体として用い、熱分解およびトポタクティック反応によって  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  配向セラミックスを作製し、熱電特性の評価を行った。

## 5.2 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の合成に関する先行研究

$\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の端成分である  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  はどちらも brucite 型の結晶構造をとる。しかし金属イオン半径は六配位において 114 pm、79 pm [17]で、溶解度積はそれぞれ  $10^{-5.3} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$  [18]、 $10^{-15.7} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$  [19]であるため、イオン半径と溶解度積の差が大きく、互いに固溶し難いといえる。先行研究において F. Delorme らは  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  を含む金属イオン水溶液に  $\text{NaOH}$  水溶液を加える共沈法によって、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を合成した[20]。  $\text{Ca}$  の最大固溶濃度は  $z=0.12$  であり、固溶濃度は低い。実験方法としては、 $\text{NaOH}$  水溶液の滴下によって金属イオン水溶液の pH を 3 から 13.5 まで上昇させた。  $\text{pH} = 7.5$  と 12.5 付近で析出が起き、直後に pH が急激に上昇した[20]。おそらく、この系では溶解度積の小さい  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  が  $\text{pH} = 7.5$  付近で先に沈殿しやすく、 $\text{Ca}^{2+}$  が固溶し難かったと考えられる。熱分解によって  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $0.26 \leq y \leq 0.50$ )へ変換するには  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の  $\text{Ca}$  濃度は  $0.21 \leq z \leq 0.33$  の範囲において必要であるため、この合成方法では必要な  $\text{Ca}$  濃度を満たさない。

本研究では、塩基溶液に金属イオン水溶液を滴下する逆共沈法[21,22]によって、初めから高い pH の反応水溶液中で  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を沈殿させて  $\text{Ca}$  濃度の増加を図った。塩基の種類 ( $\text{NaOH}$  あるいは  $\text{KOH}$ ) と反応温度が生成物中の  $\text{Ca}$  濃度に与える影響を調べるとともに、合成した  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を成形・焼成することで  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  配向セラミックスへと変換し、そ



の熱電特性を評価した。

### 5.3 NaOH 水溶液の pH による $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の固溶濃度の制御

pH = 12.65 の NaOH 水溶液に様々な Ca/Co 比の原料溶液を滴下して  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を合成した予備実験から、Ca/Co = 3.0 のときに最も高い  $z$  をもつ  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相が得られることがわかった。そこで Ca/Co = 3.0 に固定して、 $z$  が最も高くなる時の最適な pH を調査した。

#### 5.3.1 実験方法

pH = 12.6 または 12.7、12.8、12.9 の NaOH 水溶液 100 ml に  $\text{N}_2$  バブリング ( $500 \text{ ml min}^{-1}$ ) を室温で 20 min 以上行った。その後、イオン交換水 5 ml に  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.43 mmol と  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  4.28 mmol を溶解させた水溶液を NaOH 水溶液に 15 min かけて滴下した。沈殿物を吸引る過で回収し特級エタノールで洗浄した後、室温で一晩真空乾燥した。得られた粉体試料を N126、N127、N128、N129 とする。以上のフローチャートを Fig. 5-2 に示す。

#### 5.3.2 結果と考察

Fig. 5-3 に N126、N127、N128、N129 の XRD パターンを示す。Fig. 5-3(a) から brucite 型の  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  (89-8616) に近いピークが全ての XRD パターンで見られる。また N129 については  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (44-1481) に対応したピークも見られる。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度積はそれぞれ  $10^{-15.7} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$  [19]、 $10^{-5.3} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$  [18] であるため、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  は比較的 pH が低い条件でも析出しやすく、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  はより高い pH で析出する。今回の Ca/Co = 3.0 の条件では NaOH 水溶液の pH が 12.8 以下では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は生成しなかったが、12.9 では  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が析出した。また XRD 測定の scan speed をより遅くして ( $1^\circ \text{ min}^{-1}$ ) 測定を行った。Fig. 5-3(b) より、(100) 面のピークが  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の ICDD パターンよりも低角側にシフトしていることがわかる。これはイオン半径の大きい  $\text{Ca}^{2+}$  (六配位: 114 pm [17]) が  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の  $\text{Co}^{2+}$  (六配位: 79 pm [17]) に置換したためであり、pH が高くなるにつれて生成物中の  $\text{Ca}^{2+}$  の固溶濃度が上昇していることが示唆される。

単相の  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  である N126、N127、N128 について、XRF の元素分析により Ca 濃度 (=  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Co})$ ) を測定した。4 章で  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  マイクロ粒子- $\text{CaCO}_3$  混合粉体の Ca 濃度を測定した際、XRF の測定誤差が生じていた (4.6 参照)。一方、逆共沈法によって合成した  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の Ca 濃度を XRF と EDX で測定して比較した予備実験では、Ca 濃度はそれぞれ  $18.37 \pm 2.60$ 、 $19.88 \pm 1.13 \text{ mol}\%$  であり、標準偏差内で同じであったため XRF の測定誤差は小さいと考えられる。Table 5-2 に N126、N127、N128 に対してそれぞれ 5 点測定したときの平均値および標準偏差を示す。pH が高くなるにつれて Ca 濃度が上昇しており、Fig. 5-3(b) の (100) 面のピークが pH の上昇に伴い低角側にシフトした結果と対応している。

Table 5-2 Ca content in N126, N127, and N128 estimated from XRF.

Sample	Ca content (mol%)
N126	13.40 ± 2.61
N127	16.81 ± 1.39
N128	23.96 ± 2.39

次に N126、N127、N128、N129 の SEM 像を Fig. 5-4 に示す。いずれも 200 nm 以下の板状粒子が見られる。金属イオンの原料溶液全てを NaOH 水溶液に滴下すると仮定して、沈殿物が生成する直前の  $[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  を計算したところ、Table 5-3 に示す結果となった。pH = 12.6~12.9 のいずれの反応系においても、 $[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  は  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の溶解度積  $K_{\text{sp}}$  ( $= 10^{-15.7} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3} = 2.00 \times 10^{-16}$  [19]) に比べて一桁高い。ゆえに、逆共沈法では溶質の濃度は過飽和溶解度曲線を超えるほど高い値であったため、均一核生成による核生成頻度が高く、粒成長よりも優先的に起きることで微細な粒子が得られたと考えられる。

Table 5-3 Calculated value of  $[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2$  in NaOH solution (pH = 12.6~12.9) to which the metal-ion solution is just added.

pH	$[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2 / \text{mol}^3 \text{ L}^{-3}$
12.9	$9.02 \times 10^{-5}$
12.8	$5.69 \times 10^{-5}$
12.7	$3.59 \times 10^{-5}$
12.6	$2.27 \times 10^{-5}$

NaOH 水溶液の pH が 12.8 のとき、 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相かつ最も高い  $z$  が得られた。結果の再現性を確かめるため、pH = 12.8 の NaOH 水溶液を再度調製して同様に逆共沈法を行った。得られた粉体試料を N128\_2 とする。XRD パターンより N128 では  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  のピークのみ見られたが、N128\_2 では  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のピークが見られる (Fig. 5-5)。N128\_2 の Ca 濃度 ( $= \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Co})$ ) を XRF によって測定した結果を Table 5-4 に示す。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が析出しているため N128\_2 の Ca 濃度は N128 より高い値を示している。

Table 5-4 Ca content in N128 and N128\_2 estimated from XRF.

Sample	Ca content (mol%)
N128	23.96 ± 2.39
N128_2	63.86 ± 3.08

以上の結果からこの実験の再現性が悪いことがわかった。これは、1 回目の NaOH 水溶液よりも 2 回目の NaOH 水溶液の方が実際の pH が高かったためである。一般的に、ガラス電

極によるアルカリ溶液の pH 測定は、(1)pH 電極の応答速度が遅いことや(2)精度が低いことから困難であることが多い。これら 2 点は pH 電極のガラス部分に原因がある。Fig. 5-6 にアルカリ溶液中に浸したときのガラス部分の模式図を示す。pH 測定は Si-O で囲まれた負電荷に H<sup>+</sup>が引き寄せられることで電位差が生じ、pH として算出される。だがアルカリ溶液中では、例えば Na<sup>+</sup>が H<sup>+</sup>と同様にガラス部分の Si-O に引き寄せられて、電位差が生じて見かけ上 pH が低いように算出される。この現象をアルカリ誤差と呼び、Na<sup>+</sup>のときのアルカリ誤差を 1 とすると、Li<sup>+</sup>では 1/2、K<sup>+</sup>では 1/5 [23]となる。よってアルカリ誤差の小さい KOH 水溶液を用いた方が正確かつ高精度に塩基溶液の pH 調整ができるため、再現良く Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> 単相が得られると期待される。

#### 5.4 KOH 水溶液の pH による Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> の固溶濃度の制御

NaOH 水溶液を用いた場合、アルカリ誤差により pH 調整の再現性がとれなかった。そこでアルカリ誤差の小さい KOH を塩基源として選択し、再現良く z の大きい Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> 単相が得られるか調べた。

##### 5.4.1 実験方法

pH = 12.6 または 12.7、12.8、12.9 の KOH 水溶液 100 ml に N<sub>2</sub> バブリング (500 ml min<sup>-1</sup>) を室温で 60 min 行った。その後、イオン交換水 5 ml に CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 1.43 mmol と CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 4.28 mmol を溶解させた水溶液を KOH 水溶液に 15 min かけて滴下した。沈殿物を吸引ろ過で回収し特級エタノールで洗浄した後、室温で一晩真空乾燥した。得られた粉体試料は K126、K127、K128、K129 とし、以上のフローチャートを Fig. 5-7 に示す。

##### 5.4.2 結果と考察

K126、K127、K128、K129 の XRD パターンを Fig. 5-8 に示す。全ての試料に brucite 型の β-Co(OH)<sub>2</sub> (89-8616) に近いピークが見られ、低角側にシフトしていることから Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> 単相が得られている。K129 については Ca(OH)<sub>2</sub> (44-1481) に対応するピークも見られ、pH = 12.9 以上から Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> と Ca(OH)<sub>2</sub> の複相が得られている。また Fig. 5-8(b)に見られるように、KOH 水溶液の pH の上昇に伴って Ca の固溶濃度の増加により (100) ピークが低角側にシフトしている。

単相が得られた K126、K127、K128 の Ca 濃度を測定するために、XRF による元素分析を行った。Table 5-5 に分析結果から求めた Ca 濃度 (= Ca/(Ca + Co)) を示す。いずれのサンプルについても Ca が検出され、Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> が生成していることがわかる。pH が高くなるにつれて Ca 濃度も上昇し、pH = 12.8 のとき最も高い z 値となっている。

Table 5-5 Ca content in K126, K127, and K128 estimated from XRF.

Sample	Ca content (mol%)
K126	14.78 ± 3.34
K127	20.53 ± 1.42
K128	22.84 ± 1.91

また K126、K127、K128、K129 の FT-IR スペクトルを Fig. 5-9 に示す。いずれの試料も  $3630\text{ cm}^{-1}$  付近に鋭いピークが見られ、brucite 型の水酸化物の O-H 振動によるものである [24,25]。また  $3400\text{ cm}^{-1}$  にブロードなショルダーピークが見られる。これは brucite 型の層間に水分子やアニオンがインターカレートした pre-hydrotalcite 型由来のものであり、層間の水分子と brucite 型の OH 基同士が水素結合したときの O-H の伸縮振動  $\nu(\text{OH})$  に帰属される [24–26]。Pre-hydrotalcite 型は brucite 型の間中生成物であり、反応時間を延ばすことで pre-hydrotalcite 型から brucite 型へ変換される。Pre-hydrotalcite 型は brucite 層の OH<sup>-</sup> に空孔が生成し電荷補償によってアニオンが挿入された乱層構造を有する [27]。得られた  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の一部の層間にもアニオンが入った乱層構造が存在していたと考えられる。 $1630\text{ cm}^{-1}$  付近の弱い吸収ピークは H-O-H の変角振動であり、試料表面に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$  分子に由来すると考えられる [25,26,28]。 $1450\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードな吸収ピークと  $870\text{ cm}^{-1}$  付近の弱い吸収ピークは  $\text{CO}_3^{2-}$  の振動に帰属できるが、K129 以外の XRD パターンには炭酸塩の回折ピークが見られないため、これらの試料では試料表面に吸着した  $\text{CO}_3^{2-}$  によって吸収が起こったと考えられる [25,29,30]。 $600\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードな吸収ピークは brucite 型の M(金属)-O による振動と M-O-H の変角振動に帰属される [24,31,32]。

得られた粉体試料の SEM 像を Fig. 5-10 に示す。全ての試料は板状粒子であり、K126、K127、K128、K129 の一次粒子の粒径はそれぞれ、 $101 \pm 34\text{ nm}$ 、 $103 \pm 17\text{ nm}$ 、 $91 \pm 29\text{ nm}$ 、 $98 \pm 20\text{ nm}$  であった。また  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との複相である K129 の SEM 像には粒径がサブマイクロサイズの板状粒子も見られる。XRD パターンから  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のピークは鋭く  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  のピークは比較的ブロードなことから、この粗大な粒子は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と推測される。

NaOH 水溶液を用いた場合、 $\text{pH} = 12.8$  で逆共沈法を行った  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  が単相かつ最も高い  $z$  となったが、再度  $\text{pH} = 12.8$  で NaOH 水溶液を調製して逆共沈法を行ったところ、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の複相が得られたため (Fig. 5-5)、NaOH 水溶液の pH 調整に対する再現性の問題が生じた。KOH 水溶液に関しても pH 調整の再現性を確認するために、 $\text{pH} = 12.8$  の KOH 水溶液を新たに 3 つ調製し同様の逆共沈法を 3 回行った。ただし、この実験では後のセラミックスの作製 (5.9 節) も見据えて粉体の量がより必要になるため、5 倍にスケールアップした。このときのサンプルをそれぞれ K128\_2、K128\_3、K128\_4 と呼ぶ。XRD パターンから、いずれの試料においても  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  (89-8616) に近いピークが低角側にシフトしており、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相が得られている (Fig. 5-11)。XRF によって測定した K128、K128\_2、K128\_3、K128\_4 の Ca 濃度 (=  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Co})$ ) を Table 5-6 に示す。いずれもの試料も

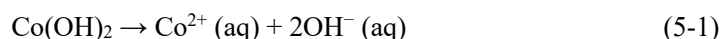
標準偏差を考慮すれば同じ値である。よって K<sup>+</sup>は pH 電極のガラス部分に取り込まれにくくアルカリ誤差が小さいため、pH 調整の再現性がよく、z の近い Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> 単相が得られた。

Table 5-6 Ca content in K128, K128\_2, K128\_3, and K128\_4 estimated from XRF.

Sample	Ca content (mol%)
K128	22.84 ± 1.91
K128_2	22.27 ± 0.93
K128_3	21.28 ± 0.72
K128_4	22.58 ± 0.82
Av.	22.24 ± 0.59

### 5.5 反応温度が固溶濃度に及ぼす影響

$\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub> の 298.15 K における標準溶解エンタルピー $-\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  はそれぞれ 23.1 kJmol<sup>-1</sup> [33,34]、-16.7 kJmol<sup>-1</sup> [33]である。なお、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の  $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  に関しては文献値が見つからなかったため、標準生成エンタルピー $-\Delta_fH^\circ$  を用いて以下の式のようにして算出した。



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{Co(OH)}_2) &= \Delta_fH^\circ(\text{Co}^{2+}) + 2\Delta_fH^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_fH^\circ(\text{Co(OH)}_2) \\ &= -59 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \times -230 \text{ kJ mol}^{-1} + 542 \text{ kJ mol}^{-1} = 23.1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (5-2)$$

$\Delta_{\text{sol}}H^\circ$  の符号から判断して、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解は吸熱反応、発熱反応である。つまり、温度が上昇すると  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> の溶解度は上がり Ca(OH)<sub>2</sub> の溶解度は下がる。室温のときよりも両者の溶解度が近づくため、 $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> に Ca<sup>2+</sup>が固溶しやすいと考えられる。本節では、逆共沈法を行う温度を変化させることで、固溶体の Ca 濃度への影響を調査した。

#### 5.5.1 実験方法

pH = 12.6 または 12.7、12.8 の KOH 水溶液 100 ml に N<sub>2</sub> バブリング(500 ml min<sup>-1</sup>)を 338 K で 60 min 行った。その後、KOH 水溶液の温度を 338 K に保ったまま、イオン交換水 5 ml に CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 1.43 mmol と CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 4.28 mmol が溶解した水溶液を 15 min かけて滴下した。沈殿物を吸引ろ過で回収し特級エタノールで洗浄した後、室温で一晩真空乾燥した。得られた粉体試料を K126H、K127H、K128H とし、以上のフローチャートを Fig. 5-12 に示す。

#### 5.5.2 結果と考察

338 K での逆共沈法で得られた粉体試料 K126H、K127H、K128H の XRD パターンを Fig. 5-13 に示す。全ての試料において  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> (89-8616)に近いピークが見られ、低角側にシフトしていることから Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> が得られている。また pH = 12.7 以上の K127H、K128H については Ca(OH)<sub>2</sub> (44-1481)と CaCO<sub>3</sub> のピークも見られる。室温では pH = 12.9 から Ca(OH)<sub>2</sub>

が析出し、338 K では pH = 12.7 以上で  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が析出した結果から、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の溶解度は温度の上昇によって低下していることがわかる。

次に K126H、K127H、K128H の FT-IR による分析結果を Fig. 5-14 に示す。いずれの試料も  $3630\text{ cm}^{-1}$  付近に鋭いピークが見られ、brucite 型の水酸化物の O-H 振動によるものである[24,25]。また  $3400\text{ cm}^{-1}$  のブロードな吸収ピークは O-H の伸縮振動  $\nu(\text{OH})$  に帰属され、水素結合した brucite 型の OH の振動である[24–26]。  $1630\text{ cm}^{-1}$  付近の弱い吸収ピークは H-O-H の変角振動であり、試料表面に吸着した  $\text{H}_2\text{O}$  分子に由来すると考えられる[25,26,28]。  $1450\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードな吸収ピークと  $870\text{ cm}^{-1}$  付近の弱い吸収ピークは  $\text{CO}_3^{2-}$  の振動と考えられる。K126H の XRD パターンからは、炭酸塩の回折ピークが見られないため、 $\text{CO}_3^{2-}$  が試料表面に吸着したと考えられる[25,29,30]。一方 K127H と K128H は XRD パターンより  $\text{CaCO}_3$  が存在するため、 $\text{CaCO}_3$  の影響も考えられる。K127H と K128H の  $1450\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークは K126H に比べてピークが割れておらず対称的な形である。これはカルサイトの吸収ピークの特徴と対応している[35]。  $600\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードな吸収ピークは brucite 型の M-O による振動と M-O-H の変角振動に帰属される[24,31,32]。

$\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相が得られた K126H について XRF を用いて元素分析を行った。Table 5-7 に分析結果から求めた Ca 濃度(=  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Co})$ )を示す。標準偏差を考慮すると、室温のときに pH = 12.6 の水溶液で逆共沈させた場合の K126 の  $z$  とほぼ同じ値を示している。

Table 5-7 Ca content in K126H and K126 as a comparison estimated from XRF.

Sample	Ca content (mol%)
K126H	11.82 ± 2.00
K126	14.78 ± 3.34

XRD パターンで観測される brucite 相の  $d_{100}$  の大小を利用して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との複相であった他のサンプルに対しても  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の  $z$  の相対的な変化挙動を調べた。Fig. 5-15 に scan speed  $5^\circ\text{ min}^{-1}$  で XRD により測定した K126H、K127H、K128H と K126、K127、K128、K129 の  $d_{100}$  を示す。横軸は反応溶液の pH であり、縦軸は  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の  $d_{100}$  である。同じ pH の条件では、反応温度が低い室温のときに  $d_{100}$  が大きい。つまり  $\text{Co}^{2+}$  のサイトに  $\text{Ca}^{2+}$  が多く置換していることを意味する。そしてどちらの温度においても pH が高くなるにつれて  $d_{100}$  は上昇している。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{OH}^-$  から構成されているため、pH が上昇すれば  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  が析出しやすく  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  にも  $\text{Ca}^{2+}$  が固溶しやすいと考えられる。だが温度と  $d_{100}$  の関係については、温度が上昇すると  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は析出しやすくなるため  $d_{100}$  が高くなると予想したが、実際には逆の結果となった。その理由として  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の生成過程が関係していると考えられる。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  は生成初期段階で青色を呈し、 $\text{OH}^-$  の空孔と乱層構造を有する pre-hydrotalcite 型( $\alpha$  型)を生成し、徐々にピンク色に変化して安定な brucite 型( $\beta$  型)に変換される[24]。この青色の  $\alpha$  型からピンク色の  $\beta$  型へ変化する速度が、観察結果から 338 K のと

きに速く室温では遅かった。つまり室温では乱層構造の pre-hydroxalcalite 型として反応溶液中に存在する時間が長いと推測される。Ca<sup>2+</sup>と Co<sup>2+</sup>のイオン半径に大きな差があることから、両者が固溶すると必然的に結晶構造が歪んだ状態になるため、元から欠陥の多い結晶構造をもつ pre-hydroxalcalite 型のコバルト水酸化物に Ca<sup>2+</sup>は置換しやすいと考えられる。

次に 338 K で逆共沈法を行った時の粉体試料 K126H、K127H、K128H の SEM 像を Fig. 5-16 に示す。いずれも 200 nm 以下の丸みを帯びた板状粒子であり、K127H、K128H では Ca(OH)<sub>2</sub> が析出しているが、粗大な粒子は観察されなかった。

## 5.6 Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> の熱分解挙動

一般的に 2 種類の金属イオンを含む水酸化物固溶体は、酸化物や炭酸塩などを原料とする固相法に比べて低温・短時間で複合酸化物に熱分解する。これは複数の金属イオンが原子レベルで均一に分布しているためであり、この焼成条件を生かして副反応を生じさせない利点もある[12,36]。5.4 節において、pH = 12.8 に調整した KOH 水溶液を用いた室温での逆共沈法により、z = 0.22 の Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> 単相が再現良く得られた。本節ではこの固溶体がどのような熱分解挙動を示し複合酸化物へと変換されるかを明らかにするために、焼成温度を変えて結晶構造や化学結合の変化を調べた。

### 5.6.1 実験方法

5.4 節の K128 と同じ条件で合成した粉体試料 Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> (z = 0.22) 0.1 g を空气中または O<sub>2</sub> 流入下(500 ml min<sup>-1</sup>)で 373~923 K、5 h、昇温速度 20 K min<sup>-1</sup> の条件で焼成し、自然冷却した。また O<sub>2</sub> 流入下では 973 K においても同様に焼成を行った。なお 373 K の空气中での熱処理実験は、373 K に設定した乾燥機に Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> (z = 0.22)を入れる急熱操作により行った。このときのフローチャートを Fig. 5-17 に示す。空气中で焼成した時の試料名は Air の A と焼成温度を並べて、A373、A473、A573、A673、A773、A873、A923 と表記し、O<sub>2</sub> 流入下では同様に、O373、O473、O573、O673、O773、O873、O923、O973 と表記する。

### 5.6.2 結果と考察

焼成後の粉体試料の XRD パターンを Fig. 5-18 に示す。Fig. 5-18(a)は空气中で焼成したときの試料であり、Fig. 5-18(b)は O<sub>2</sub> 流入下で焼成を行った時の試料である。まず空气中で焼成した試料の結果では、373 K まで brucite 型の結晶構造を保っている。473 K では brucite 型に類似した CoOOH に近いブロードなピークが見られる。これは brucite 層の一部が脱プロトン化して、c 軸方向に積層した結晶構造を有する(Fig. 5-19)。573 K からは 20° 付近にあったブロードな CoOOH 由来のピークが消失し、37° 付近に Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に対応したブロードなピークが見られる。さらに温度を上げると Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> のピークが明確に現れる。773 K からは Ca<sub>0.47</sub>CoO<sub>2</sub> に近いピークが見られ、923 K まで焼成温度の上昇とともにそのピーク強度が上

昇している。次に酸素流入下で焼成した場合には、373 K で  $\text{CoOOH}$  に近いピークが見られ、473 K でそのピーク強度が小さくなっている。573 K 以上からは  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に対応したピークが見られ、焼成温度が高くなるにつれてピーク強度が増大している。また 773 K 以上から  $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$  に近いピークも見られ、焼成温度が高くなるにつれてピーク強度が増大している。空気中と  $\text{O}_2$  流入下で焼成した場合の大きな違いは、373 K で焼成した試料の結晶相である。空気中では  $\text{Co}$  の酸化数が 2 の brucite 構造を維持し、 $\text{O}_2$  流入下では  $\text{Co}$  の酸化数が 3 の  $\text{CoOOH}$  由来のブロードな回折パターンへと変化している。これは  $\text{O}_2$  が酸化剤として  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) の  $\text{Co}^{2+}$  を  $\text{Co}^{3+}$  へ酸化させたためである。

$\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を熱処理することで、空気中あるいは  $\text{O}_2$  流入下のいずれの場合にも  $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$  に近い回折ピークを示す化合物が得られた。 $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$  は一般式  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  として表される化合物群の一つであり、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の層間に挿入される  $\text{Ca}$  量 ( $y$ ) は 0.26 から 0.50 までの値を取りうる[9]。  $y$  の値によって  $\text{CoO}_2$  層内の  $\text{Co}$  の価数( $\text{Co}^{3+/4+}$ )が変化し、それに応じて挿入される積層方向と平行な格子面間隔  $d_{010}$  が僅かに変動する。しかし、 $y$  と  $d_{010}$  との間に単純な相関性はないと報告されている[9]。

$\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の  $y$  の最小値は 0.26 であるため、 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) を焼成することにより  $y = 0.28$  の  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  単相が得られる可能性はある。しかし今回の実験では焼成雰囲気によらず  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  に加えて  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が副相として生成した。これはおそらく、焼成によって前駆体中の  $\text{Co}^{2+}$  から  $\text{Co}^{4+}$  まで酸化される  $\text{Co}$  イオンの割合が少なく、電荷補償のために  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  相の層間に取り込まれる  $\text{Ca}^{2+}$  の割合が  $y = 0.28$  よりも多くなり、その結果として余剰の  $\text{Co}$  が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  へ変換したと考えられる。焼成雰囲気を  $\text{O}_2$  とした場合にも  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が生じており、酸化条件として十分でなかったと考えられる。また O973 の XRD パターンでは O923 に比べて  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のピーク強度が更に増加していることから、 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の熱分解によって  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  単相を得るには 973 K 以上の焼成温度は適切ではないといえる。

次に各温度で焼成した粉体試料の FT-IR スペクトルを Fig. 5-20 に示す。Fig. 5-20(a,b) が空気中で焼成した試料、Fig. 5-20(c,d) が  $\text{O}_2$  流入下で焼成した試料のスペクトルである。A373 は  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) と同様のスペクトルを示していて、XRD パターンの結果と対応している。さらに焼成温度を高くすると A473 から brucite 型の水酸化物の O-H 振動に帰属される  $3630 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピーク[24,25]がなくなり、pre-hydrotalcite 型の水素結合した OH の伸縮振動に帰属される  $3400 \text{ cm}^{-1}$  のブロードな吸収ピーク[24-26]も見られなくなる。新たに  $660 \text{ cm}^{-1}$  付近と  $570 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収ピークが見られ、これらはそれぞれ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の  $\text{Co}^{2+}$  (Td: 四面体配位)-O 伸縮振動と  $\text{Co}^{3+}$  (Oh: 八面体配位)-O 伸縮振動に帰属される(Fig. 5-20(b)) [37]。つまり brucite 型の結晶構造が崩れ、スピネル型の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が生成している。XRD パターンでは A473 は  $\text{CoOOH}$  に似た回折パターンを示していたが、FT-IR の結果では  $\text{CoOOH}$  よりもむしろ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  由来の吸収ピークが主に見られた。これらの結果を総合すると、A473 はアモルファスに近い  $\text{CoOOH}$  と微量の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の混合物であることが示唆される。A573 は XRD パターンより  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のブロードな回折ピークが見られたことから、FT-IR の結果と対応してい



る。A873 からは  $635\text{ cm}^{-1}$  と  $600\text{ cm}^{-1}$  にも吸収ピークが見られ、それぞれ層状コバルト酸化物の Co-O(out-of-plane)、Co-O(in-plane)振動に帰属される(Fig. 5-20(b)) [38]。これらの振動は  $\text{CoO}_2$  層の存在を意味しており、XRD パターンの結果と照らし合わせると  $\text{CoO}_2$  層を有する  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の Co-O 振動が由来している。O<sub>2</sub> 流入下で焼成した場合の Fig. 5-20(c,d)のスペクトルでは、空気中と同様に O473 から  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の Co-O 伸縮振動が見られ、O873 から  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の Co-O 振動が見られる。また、O973 では  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  由来のピークが  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のピークと重なって見えにくくなっている。O973 の XRD パターンでは  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  に対する  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の回折ピーク強度がより低い温度で焼成した試料に比べて大きくなっていた。したがって、FT-IR と XRD の結果は、973 K での焼成による  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の生成量の増大を強く示唆している。

次に  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ )について酸素雰囲気下で測定した TG-DTA 曲線を Fig. 5-21 に示す。前駆体中の Co および Ca イオンの分布が熱分解挙動におよぼす影響を議論するため、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との混合粉体(Ca 割合: 22mol%)についての測定結果も合わせて載せる。まず Fig. 5-21(a)の  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との混合物については、300~370 K においてわずかな重量減少が起きている。これは  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の粒子表面に物理吸着した水分子の脱離に由来する[39]。その後、410 K、540 K、670 K 付近で大きな重量減少が起きている。第一の重量減少は  $\text{Co}^{2+}$ が  $\text{Co}^{3+}$ へ酸化する発熱反応を伴った  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の部分的な脱水反応に由来し、この脱水反応は第二の重量減少まで続いている[40]。第一と第二の重量減少は  $\Delta = 11.2\%$ であり、これは  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  から  $\text{Co}_3\text{O}_4$  への変換( $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2 + 1/6\text{O}_2 \rightarrow 1/3\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta = 11.1\%$ )と対応する。そして第三の重量減少( $\Delta = 4.83\%$ )は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の脱水反応に対応する( $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\Delta = 4.45\%$ ) [41]。Table 5-8 に  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  から  $\text{Co}_3\text{O}_4$  へ変換したときと  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  から  $\text{CaO}$  へ変換したときの重量減少の理論値と測定値をまとめる。つぎに  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ )の結果を見ると、この試料についても発熱または吸熱反応を伴う三つの重量減少が 430 K、540 K、650 K 付近で起きている(Fig. 5-21(b))。ただし、第二と第三の重量減少がなだらかでひと続きになっている点が  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  との混合物とは異なる。これは  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  中で  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  とが別々の相を形成せず、 $\text{Co}^{2+}$ と  $\text{Ca}^{2+}$ が原子レベルで均一に分布している結果である。

Table 5-8 Weight loss for a  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  mixture by TG-DTA analysis.

Reaction	Experimental weight loss (wt%)	Theoretical weight loss (wt%)
$\beta\text{-Co}(\text{OH})_2 + \frac{1}{6}\text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	11.2	11.1
$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	4.83	4.45

以上の熱分解挙動の結果をまとめると、brucite 型の  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ )を酸素流入下で加熱すると、まず 373 K で  $\text{Co}^{2+}$ イオンが  $\text{Co}^{3+}$ に酸化して、brucite 型に類似している  $\text{CoOOH}$

に  $\text{Ca}^{2+}$  が置換した構造となる。続いて 473 K から 673 K の間で  $\text{OH}^-$  の脱離が起きて brucite 型の構造が崩壊し、アモルファスに近い  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の結晶構造をとる。773 K からは  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  が結晶化し、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の結晶性も高くなる。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の方が生成温度は低いため、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の生成量を多くするには昇温速度を速くしたらよいと推測される。

### 5.7 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の熱分解挙動に及ぼす昇温速度の影響

$\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) を酸素雰囲気下中で焼成すると  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が生成した。前駆体中の Ca 固溶濃度からの計算上、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $y = 0.28$ ) 単相に変換することは可能であり、そのためには  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  中の Co の平均酸化数が 3.4 になる必要がある。しかし  $\text{Co}^{4+}$  は空気中では不安定なため  $\text{Co}^{3+}$  を  $\text{Co}^{4+}$  に酸化させることは難しく、酸素流入下でも同様に  $\text{Co}^{4+}$  への酸化が完全には進まず、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の複相となった。そこで  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の熱分解によってより単相に近い  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  を得るために、ここでは熱処理の昇温速度に着目した。前節の  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) の熱分解挙動の調査によってスピネル型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に由来する  $\text{Co}^{2+}(\text{Td})\text{-O}$  と  $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})\text{-O}$  の結合が  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の結晶化よりも低温で生じることがわかった。したがって低温の状態が長く続く程  $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Co}^{3+}$  が安定となりより多くの  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が生成しやすくなると考えられる。昇温速度を速くすることで  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の結晶化が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  とほぼ同時に起きる条件にして、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の生成量を増やすことを試みた。

#### 5.7.1 実験方法

$\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) 粉体を  $\text{O}_2$  流入下 ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ) で 923 K、5 h、昇温速度 5、20  $\text{K min}^{-1}$  または急熱の条件で焼成を行い、自然冷却した。このときのフローチャートを Fig. 5-22 に示す。試料名は酸素の頭文字 O と昇温速度等を並べて O5、O20、O-rapid と表記する。

#### 5.7.2 結果と考察

焼成後の粉体試料の XRD パターンを Fig. 5-23 に示す。いずれの試料も  $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$  (79-6652) に近いピークと  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80-1541) に対応したピークが見られる。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  は  $0.26 \leq y \leq 0.50$  の値をとり、(010)面の回折角は Ca 濃度に応じてわずかに変動する。そのため、ここで得られた層状コバルト酸カルシウムは  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と表記するのが妥当である。図中の数字は、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の(010)面のピーク強度を 100%としたときの、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の(311)面のピーク強度である。XRD の結果からは  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  との割合の絶対値を議論することはできないが、以下ではこれらの回折ピークの強度比から各サンプル中での  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の割合の変化を相対的に議論する。まず本節(5.7)では  $\text{O}_2$  の流入速度を全て  $1 \text{ L min}^{-1}$  に増やしたため、5.6 の流入速度  $500 \text{ ml min}^{-1}$ 、昇温速度  $20 \text{ K min}^{-1}$  で 923 K に焼成した粉体試料 O923 と本節(5.7)の流入速度  $1 \text{ L min}^{-1}$ 、昇温速度  $20 \text{ K min}^{-1}$  で 923 K に焼成した粉体試料 O20 の XRD パターンを比較する。流入速度  $1 \text{ L min}^{-1}$  の O20 の方が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に対する  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  のピーク強度が大きく、流入速度  $500 \text{ ml min}^{-1}$  の O923 は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のピーク強度の方が大きいので図中の数字は 100% を超

えている。よって  $O_2$  の流入速度が  $500 \text{ ml min}^{-1}$  のときは、酸化剤としての供給量が不十分であり、 $1 \text{ L min}^{-1}$  に増やすことでより  $Co^{3+}$  が  $Co^{4+}$  に酸化されて  $Ca_yCoO_2$  のピーク強度が増加したと考えられる。

また Fig. 5-23 より  $O_2$  の流入速度  $1 \text{ L min}^{-1}$  のときに、昇温速度が速いと  $Ca_yCoO_2$  のピーク強度が増加し、図中の数字も小さくなっている。昇温速度が速いと  $Co^{2+}$  と  $Co^{3+}$  が安定な  $Co_3O_4$  と  $Ca_yCoO_2$  の結晶化がほぼ同時に起きて  $Co_3O_4$  の生成量が減り、 $Co^{2+}$  と  $Co^{3+}$  が  $Co^{4+}$  に酸化しやすくなったため、 $Ca_yCoO_2$  の生成量が増えたと考えられる。

## 5.8 前駆体粉体の仮焼条件の調査

今までの実験条件で、 $Ca_yCoO_2$  に変換するのに最適な焼成条件を調査した。本節では前駆体である  $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  ( $z = 0.22$ ) について再び着目し、焼結体の微細構造に及ぼす影響を調査した。この実験を行うきっかけになったのは  $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  ( $z = 0.22$ ) 粉体の変色である。 $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  ( $z = 0.22$ ) を合成した翌日に乾燥機から粉体試料を取り出す際、粉体試料はピンク色であったが、空気中で保存している間に黒色に変化した。本節では空気中で  $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  ( $z = 0.22$ ) 粉体を放置させて長期的な化学的安定性について評価した。またこの粉体を成形して仮焼し、焼結体への影響を調査した。

### 5.8.1 実験方法

pH = 12.8 の KOH 水溶液で逆共沈法を行って得られた  $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  ( $z = 0.22$ ) (5.4 参照) を 1、2 日間または約 3 ヶ月間空気中で放置して、見た目や結晶構造の違いを評価した。さらにこれらの粉体を 150 MPa で一軸加圧成形した。このとき用いた粉体量は 0.1 g であり、成形体の直径は 6.0~6.1 mm、厚さは 2.0 mm であった。そして、成形体を空気中で  $5 \text{ K min}^{-1}$  で 473 K まで昇温して、1 h 仮焼した後自然冷却した。仮焼後の焼結体は経過した日数と仮焼の CA をつけて 2D\_CA、3M\_CA と呼ぶ。Fig. 5-24 にフローチャートを示す。

### 5.8.2 結果と考察

$Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  ( $z = 0.22$ ) を合成してから 2 日経過した粉体と約 3 ヶ月経過した粉体では色が異なっていた。Fig. 5-25 の  $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  粉体の光学写真で示すように、2 日経過した粉体は紫色を呈しているが、数ヶ月経過した粉体は黒色である。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  がピンク色を示すことから、 $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  ( $z = 0.22$ ) が空気中、室温で保存している間に何らかの変化が起きたと考えられる。そこで XRD により結晶構造の変化を調べた (Fig. 5-26)。合成してから 1 日経過した粉体 (2 日間のときと同様にピンク色の粉体) は  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  (89-8616) に近い回折パターンを示している。ピークは  $Ca(OH)_2$  (44-1481) の回折パターン寄りに低角側にシフトしているため、brucite 型の  $Ca_zCo_{1-z}(OH)_2$  が得られている。一方、約 3 ヶ月経過した粉体はピークがブロードになっていて、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  よりも層間隔の狭い  $CoOOH$  (07-0169) の回折パターンに近い。つまり空気中、室温で保存している約 3 ヶ月間に、一部の OH が水分子として脱

離したことが示唆される。

次にこれらの粉体を FT-IR により解析した。FT-IR スペクトルを Fig. 5-27 に示す。 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を合成してから 1 日または約 3 ヶ月経過した粉体において異なる点は、 $3600\text{ cm}^{-1}$  付近の brucite 型の水酸化物の O-H 振動[24,25]によるピークが時間の経過により消失していることと、 $500\text{ cm}^{-1}$  付近の M-O 振動と M-O-H の変角振動によるピーク[24,31,32]が消え、代わりに  $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})\text{-O}$  の伸縮振動[37]によるピークが現れたことである。つまり、室温大気中での長時間の放置により、 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z=0.22$ )中の Co-O-H から一部の水分子が脱離することで  $\text{Co}(\text{Oh})\text{-O-Co}(\text{Oh})$ の結合が生成し、Ca が固溶した  $\text{CoOOH}$  に変換されることがわかった。

2D\_CA と 3M\_CA の光学写真を Fig. 5-28(a,b)に示す。2D\_CA の表面にはひび割れが見られるが、3M\_CA の表面にはひび割れが見られない。2D\_CA の場合、473 K の仮焼の間に一部の水分子が脱離して、焼結体の内部にある水分子がガスとなって放出され、ひび割れを起こしたと考えられる。3M\_CA では成形する前から一部の水分子が脱離したため、仮焼時にガスとして放出される量が少なく、結果として表面にひび割れが起きなかった。

## 5.9 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$ の仮焼と $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスへの変換

前節では、 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z=0.22$ )を室温で約 3 ヶ月放置してアモルファスに近い  $\text{CoOOH}$  に変換させて、成形、仮焼することでひび割れのないセラミックスを作製した。作製の効率化を考えると  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z=0.22$ )粉体を合成してから約 3 ヶ月放置するのは時間のかかる操作であるため、本節では、より早く Ca が固溶した  $\text{CoOOH}$  に変換させる方法を探した。 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z=0.22$ )を約 3 ヶ月放置した粉体の XRD パターン(Fig. 5-26)および FT-IR スペクトル(Fig. 5-27)と、様々な温度で  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z=0.22$ )を焼成したときの粉体試料(5.6 節)の XRD パターン(Fig. 5-18)および FT-IR スペクトル(Fig. 5-20)を比較したところ、室温で約 3 ヶ月放置した粉体は、酸素流入下で 373 K~473 K で 5 h 焼成して得られた粉体と似ていることがわかる。そこで酸素流入下で 373 K の仮焼を行ったものを一軸加圧成形し、仮焼および本焼成を行うことで、焼結体への影響を調査した。

### 5.9.1 実験方法

$\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z=0.22$ )粉体を  $\text{O}_2$  流入( $1\text{ L min}^{-1}$ )のもと  $20\text{ K min}^{-1}$  で 373 K まで昇温し、5 h 仮焼して自然冷却した。この仮焼粉体を 100 または 150、200、300、400、500 MPa、1 min で一軸加圧成形した。このとき用いた粉体量は 0.14~0.16 g であり、成形体の直径は 11.3~11.4 mm、厚さは 0.65~0.89 mm であった。この成形体を  $5\text{ K min}^{-1}$  で 473 K まで昇温し空気中で 1 h 仮焼した後、自然冷却した。そして  $\text{O}_2$  流入( $1\text{ L min}^{-1}$ )のもと急熱で 923 K、5 h の焼成を行い自然冷却した。得られた焼結体の試料名をそれぞれ 100CE、150CE、200CE、300CE、400CE、500CE と記し、以上のフローチャートを Fig. 5-29 に示す。

## 5.9.2 結果と考察

Fig. 5-30 に酸素流入下で仮焼した粉体の XRD パターンを示す。比較として  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) 粉体を合成してから約 3 ヶ月経過した粉体の XRD パターンも載せる。仮焼した粉体は約 3 ヶ月経過した試料に比べて、ピークがブロードではない。20° 付近のピークは比較試料に比べ低角側に位置しているが、 $\text{CoOOH}$  (89-8616) に近い回折パターンとなっている。Fig. 5-31 に仮焼粉体の FT-IR スペクトルを示す。比較試料として  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) 粉体を合成してから約 3 ヶ月経過した粉体の FT-IR スペクトルも載せる。どちらの粉体試料も  $3600\text{ cm}^{-1}$  付近の brucite 型の水酸化物の O-H 振動[24,25]によるピークは見られず、 $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})\text{-O}$  の伸縮振動[37]によるピークが見られる。よって XRD パターンと FT-IR スペクトルの結果から、時間の経過による脱水反応は、373 K の酸素流入下での 5 h の仮焼により再現できた。

次に仮焼後に本焼成した 150CE と 500CE の光学写真を Fig. 5-32 に示す。いずれの試料の表面でもひび割れは起きていない。仮焼の段階のみならず、本焼成中の水分子の脱離によるガスの放出でもひび割れが起きないことがわかった。Fig. 5-33 に成形体と本焼成後のセラミックスの密度を示す。成形圧力の増大に伴い成形体の密度が上昇していることがわかる。またセラミックスの密度は成形体の密度とほぼ変わらない値である。過剰な成形圧力をかけると、大きくかつ不均一な弾性変形が生じて、金型から成形体を取り出すときにひび割れが生じる。一方で本研究の成形体は最も高い圧力である 500 MPa でも、ひび割れは起きなかった。これは一軸加圧成形時の粉体の塑性変形に由来すると考えられる。成形に用いた粉体は 373 K で仮焼しているため  $\text{CoOOH}$  に似た結晶構造(Fig. 5-19)をとる。層間同士ではファンデルワールス力や水素結合が働くため、加圧によって層の剥離やずれが起きて、粒子の塑性変形が生じたと考えられる。これにより粒子が緻密にパッキングされ、ひび割れのない成形体を得られた。また  $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  の分解温度は低く、焼成温度を高くして緻密なセラミックスを作製することは難しい。成形圧力が増加するにつれて焼結体の密度が上昇することから、500 MPa が最適な成形圧力といえる。

Fig. 5-34 と Fig. 5-35 に成形圧力 150 MPa と 500 MPa でそれぞれ作製した成形体の表面および破断面 SEM 像を示す。成形圧力の増加により成形体の表面はより滑らかになり、粒子の塑性変形により押しつぶされていることがわかる(Fig. 5-34(a,b), Fig. 5-35(a,b))。また粒子同士の隙間には気孔が見られ、成形圧力の増加によってこの気孔が少なくなっている。破断面 SEM 像の縦方向は成形体の厚さ方向(すなわち加圧方向)に対応していて、成形圧力が増加するに従い、板状粒子の厚さ方向への積層が顕著にみられる。つまり加圧成形時は塑性変形だけでなく粒子の再配列も起きていることを示唆している。

次にセラミックスである 150CE と 500CE の結晶構造を XRD によって解析した。150CE と 500CE を乳鉢・乳棒により粉碎した粉体試料および、500CE を挿入図の様に水平にサンプル台にセットして X 線を照射したときの XRD パターンを Fig. 5-36 に示す。粉碎試料はいずれも  $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$  (79-6652) と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (80-1541) の回折パターンに対応している。  $\text{Ca}_{0.47}\text{CoO}_2$

の Ca 量は Co の酸化数(3 または 4)に応じて変化するため、ここでは  $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  と記述するのが正確である。また 500CE の XRD パターンは粉碎試料に比べて、 $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  の(0/0)面のピーク強度が他のピーク強度に比べて増大している。これは、 $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  の粒子の  $b$  軸がセラミックスの厚さ方向と平行であること意味する。配向した理由として、 $\text{CoO}_2$  層を経由したトポタクティック反応が考えられる。

先行研究によると、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  をテンプレートとして用いた RTGG 法で  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスを作製する場合、Fig. 5-37 で示すように  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  の(001)面が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の(111)面となって、次に  $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  の(010)面、そして  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の(001)面へとトポタクティックに変換される[15]。なお、先行研究[15]では  $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  の結晶軸のとり方が本研究で参照している ICDD PDF カードのものとは異なるため、Fig. 5-37(c)中の (001)面がここまで議論してきた(010)面に相当することに注意されたい。本研究では水酸化物固溶体である  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) をテンプレート粒子として用いているため先行研究のテンプレート粒子とは異なるが、類似したトポタクティック反応、つまりトポタクティックな熱分解反応が起きたと考えられる。 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ )は $(\text{Ca}_{0.22}\text{Co}_{0.76})\text{O}_6$  八面体を保有していて、373 K で仮焼後もこの骨格を維持している。この仮焼粉体を熱分解する際に多くの  $\text{CoO}_6$  八面体はそのまま骨格を維持する。一方で  $\text{CaO}_6$  八面体は壊れて  $\text{Ca}^{2+}$  が  $\text{CoO}_6$  八面体で構成された層の間に拡散し、トポタクティックな熱分解反応によって  $b$  軸に配向した  $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  セラミックスに変換すると考えられる。

373 K で仮焼して得られた  $\text{CoOOH}$  に類似の結晶構造を持つ板状粒子が一軸加圧成形によって  $c$  軸に配向するならば、このトポタクティックな熱分解反応が起きることを強く支持する。しかし、仮焼後の粉体の XRD パターンは成形していないものでも(003)面のピークしか現れないため(Fig. 5-30)、他の結晶面による回折ピークとの強度の比較ができず、結果として成形後の XRD パターンを測定しても成形によって配向したかどうかを議論することができない。そこで、仮焼後の粉体の代わりに  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ )粉体を 500 MPa で加圧して得られた成形体の XRD パターンを測定した(Fig. 5-38)。なお、成形体の XRD パターンは挿入図のように水平にサンプル台にセットした試料に X 線を照射して測定した。粉体試料では(001)面と(011)面のピーク強度がほぼ等しいが、成形体においては(001)面のピーク強度が顕著に増大していることがわかる。つまり、 $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ )粒子は一軸加圧によって  $c$  軸に配向したといえる。粒子の形態は仮焼前後で大きな変化はないため、 $\text{CoOOH}$  に類似の結晶構造をもつ板状粒子は一軸加圧成形によって  $c$  軸に配向したと考えられ、トポタクティックな熱分解によって  $b$  軸に配向した  $\text{Ca}_3\text{CoO}_2$  セラミックスへ変換したといえる。

次に 150CE と 500CE の微細構造を Fig. 5-39 と Fig. 5-40 に示す。セラミックスの表面は滑らかであり成形圧力の増大によって、粒子間の気孔が減少している(Fig. 5-39(a,b), Fig. 5-40(a,b))。また気孔が多くみられるものの粒子同士がネックングしている。破断面 SEM 像からは丸みを帯びた粒子のネックングがどちらのセラミックスにおいても観察される。150CE と 500CE 中の粒径はそれぞれ  $83 \pm 24 \text{ nm}$  および  $88 \pm 16 \text{ nm}$  である。成形体では板状粒子が

積層している様子が観察されたが、焼成後は粒子が板状の形をとっていない。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ の単位格子は六方晶系であるため  $ac$  面内方向に成長して板状粒子を形成しやすいと考えられる。また  $b$  軸に配向していることから板状粒子が積層した構造をとることが予想されたが、実際は丸みを帯びた粒子が見られる。理由として、スピネル型の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の存在が挙げられる。今回の反応では、水酸化物の熱分解によって  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の二相が生成する。この二相の共存がそれぞれの粒成長を抑制し、結果として丸みを帯びた粒子が得られたと考えられる。Fig. 5-41 に 500CE の破断面の EDX マッピング像を示す (赤: Co、青: Ca)。観測した領域全体にわたって Co および Ca が均一に分布しており、粒子による明確な組成の差は見られない。これらの結果から、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の熱分解を利用して作製したセラミックスを構成する粒径約 90 nm の粒子は、それぞれが  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  とのナノコンポジット構造 (Fig. 5-42) をもつことが強く示唆される。

## 5.10 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスの $y$ 値および相分布の調査

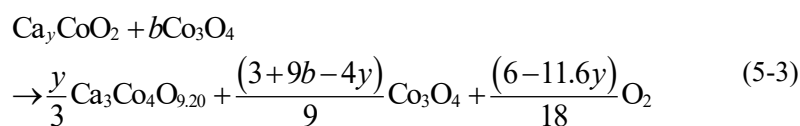
前節では、 $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) を前駆体としたトポタクティックな熱分解によって配向した  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  セラミックスに変換した。セラミックス中の粒子は  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のナノコンポジットを形成したと考えられるため、本節では、二相のモル分率を調べるために  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  配向セラミックスの熱重量分析を行った。

### 5.10.1 実験方法

セラミックスである 500CE を 3 つ作製し (5.9.1 参照)、これらを粉砕して粉体試料 500CE\_1、500CE\_2、500CE\_3 を得た。これらの試料を酸素流入下 ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ) で室温から 1173 K まで熱重量分析を行った。

### 5.10.2 結果と考察

$\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  は高温で  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に熱分解して、酸素を放出する。



なお、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は酸素不定比な組成  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  をとることが知られており [42]、1173 K で実際化学式は  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.20}$  と報告されている [43]。そのためここでは  $y$  と  $b$  の値を計算する際にこの組成を用いた。Fig. 5-43 は 500CE\_1~3 の TG 曲線である。標準偏差を求めるために同条件下で 3 つのサンプルを測定した。全てのサンプルは似た TG 曲線を描き、1173 K までに 3 つの重量減少が観察される。第一の重量減少は室温から 400 K において見られ、それぞれのサンプルにおけるこの重量減少は  $\Delta = 0.947\%$ ,  $0.979\%$ ,  $1.02\%$  である。この重量減少は粒子の表面に物理吸着した水分子の蒸発に由来する。第二の重量減少 ( $\Delta = 0.976\%$ ,  $0.725\%$ ,  $0.836\%$ ) は 400 K から 670 K にかけて見られる。セラミックスを 923 K で焼成しているにも

かかわらずこのような重量減少が見られたことから、試料を空气中で放置している間に  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の層間に水分子インターカレートし、その脱離によってこの重量減少が生じた可能性が高い。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  に関してはこのような層間への水分子のインターカレートは報告されていないが、層間に Ca ではなく Na が挿入された  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  については層間への水分子の挿入・脱離が報告されている[44]。第三の重量減少( $\Delta = 0.677\%$ ,  $0.574\%$ ,  $0.713\%$ )は 923 K から 1173 K において見られ、この重量減少が  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  から  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.20}$  への変換に相当する。(5-3)式によって計算される酸素ガスの放出量が第三の重量減少と一致しているとすれば、 $y = 0.456 \pm 0.009$  と  $b = 0.200 \pm 0.010$  と計算される。なお、上記の計算においてサンプル全体としての Ca のモル分率 ( $= \text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Co})$ ) は  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の  $z$  を用いて 22.2 mol% とした。よって作製したセラミックス中の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の相対量 ( $= \text{Co}_3\text{O}_4/(\text{Ca}_{0.456 \pm 0.009}\text{CoO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4)$ ) は  $16.7 \pm 0.7 \text{ mol}\%$  と求められる。

500CE の解析結果について以下にまとめる。多孔質な 500CE は直径が約 90 nm の丸みを帯びた粒子が互いにネッキングした構造を持っている。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の  $y$  の値は 0.456 であり、500CE 中の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の割合は 16.7 mol% である。各粒子は  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  とのナノコンポジットであると考えられ、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  相は  $b$  軸がセラミックスの厚さ方向と平行になるように優先配向している。このような配向粒子が互いにネッキングした構造は電気伝導に適した微細構造である。また作製プロセスの利点として、先行研究では固相法で 923 K、20 h の焼成を 15 回繰り返したが[8]、本研究では熱分解を利用したために焼成時間を 5 h まで短縮することができた。

## 5.11 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ 配向セラミックスの熱電特性

5.9 節で作製した  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  配向セラミックス 500CE の電気伝導率およびゼーベック係数について測定を行った。

### 5.11.1 実験方法

500CE の面内方向の電気伝導率を van der Pauw 法によって測定した。またゼーベック係数は内部ヒーターによってセラミックスに温度勾配を作り、微分法によって算出した。いずれも空气中で室温から 600 K の間で測定した。

### 5.11.2 結果と考察

Fig. 5-44 は面内方向の電気伝導率の温度依存性を示している。570 K までは半導体的な挙動を示している。室温での  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の電気伝導率はセラミックス ( $y = 0.47$ ) について  $15 \text{ S cm}^{-1}$  [8]、薄片状の単結晶の凝集体 ( $y \sim 0.5$ ) について  $0.048 \text{ S cm}^{-1}$  と報告されている[45]。本研究における室温の電気伝導率は  $0.182 \text{ S cm}^{-1}$  であることから、先行研究の電気伝導率の間に位置する[8,45]。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  単結晶の電気伝導率は室温において  $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  であり[46]、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  よりもはるかに低い。したがって 500CE の電気伝導率が先行研究で報告されているセラミック



スよりも比較的低い原因としては、副相である  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の存在がまず考えられる。ただし、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  が高い割合で存在するにも関わらず 500CE は半導体的な電気伝導性を示しており、これは 923 K という低い焼成温度でも粒子の間に十分にネッキングしたことを反映している。

500CE の面内方向のゼーベック係数の温度依存性を Fig. 5-45 に示す。全ての測定温度範囲にわたってゼーベック係数が正であることから、電気伝導キャリアがホールであり、セラミックスが  $p$  型半導体であることが確認できる。ゼーベック係数は温度の上昇に伴い  $167 \mu\text{V K}^{-1}$  から  $239 \mu\text{V K}^{-1}$  まで増加している。先行研究で報告されている  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  のゼーベック係数は、セラミックス ( $y = 0.47$ ) において  $145 \mu\text{V K}^{-1}$  (300 K) [8]、薄片の凝集粒子 ( $y \sim 0.5$ ) において  $77 \mu\text{V K}^{-1}$  (580 K) であり [45]。本研究で作製したセラミックスが先行研究に比べて高いゼーベック係数をもつことがわかる。 $\text{Co}^{3+/4+}$  (低スピン) の混合価数をもつ層状コバルト酸化物において、 $\text{Co}^{4+}$  の濃度に伴いゼーベック係数が低下することが理論的に示されている [1]。500CE 中の  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の  $y$  は 0.456 であり先行研究で報告されている試料よりも層間の Ca 量が少ない。これは  $\text{Co}^{4+}$  の濃度がより高いことを意味しており、500CE の高いゼーベック係数は  $\text{Co}^{4+}$  の割合では説明がつかない。

一般的にゼーベック係数はセラミックスの微細構造や組成比に影響を受ける。500CE について考えると、500CE は気孔を有することから半導体である  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と絶縁体である空気のコンポジットとみなせて、有効ゼーベック係数は基本的に半導体のゼーベック係数として簡略化される [47,48]。今回のケースではさらに  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のコンポジットであるため、セラミックスの有効ゼーベック係数はこれらの体積分率、それぞれの相の電気伝導率、熱伝導率、ゼーベック係数に依存する [47]。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の電気伝導率は比較的低いため、500CE の有効ゼーベック係数は  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  のゼーベック係数とほとんど同一であるとみなせる。ゆえに、コンポジットの構造はゼーベック係数が増大した理由ではないと言える。

残された原因として、粒界でのエネルギーフィルタリング効果が挙げられる。これは、セラミックス中の粒界が低いエネルギーのキャリアの伝導を妨げ、ゼーベック係数を増大させる [49]。一般的に粒径が小さくなり、粒界の密度が上昇するにつれて、エネルギーフィルタリング効果の影響が強く表れる。先行研究では粒径 50 nm の小さい粒子で構成される  $(\text{Ca}_{2.6}\text{Bi}_{0.4})\text{Co}_4\text{O}_9$  膜は、同じ組成の粒径 500 nm からなる膜に比べて、1.2 倍高いゼーベック係数を示している [50]。500CE は 100 nm 以下からなる粒子で構成されていて、 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のナノコンポジットであることから、粒界の密度が高いため、エネルギーフィルタリング効果によってゼーベック係数が増大したと考えられる。

## 5.12 小括

NaOH 水溶液を pH = 12.6 または 12.7、12.8、12.9 に調整して逆共沈法を行ったとき、pH = 12.8 以下までは  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相が得られ、pH = 12.9 から  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の複相が得られた。そして pH = 12.6 から 12.8 にかけて Ca 濃度は上昇したため、pH = 12.8 が Ca

濃度の高い  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相が得られる最適な pH とわかった。しかし、NaOH 水溶液の pH 調整はアルカリ誤差が大きいため pH 測定を精度良く行えず、pH = 12.8 で再度 NaOH 水溶液を調製して逆共沈法を行うと  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の複相が得られた。

アルカリ誤差の小さい塩基源として KOH を選択し、同様に合成したところ、再現良く  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相が得られ、pH = 12.8 のときに最も高い Ca 濃度  $z = 0.2224 \pm 0.0059$  の  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  単相が得られた。また  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  の溶解度積の温度依存性が互いに逆であることから、反応溶液が高温のときほど両者の溶解度が近づいて  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の Ca 固溶濃度が増大すると予想した。しかし実際は低温である室温の方が Ca 濃度は高い値を示した。この原因として  $\alpha$  から  $\beta$  型への変換速度が関係していると考えられ、温度が低いほどこの変換速度が低下し、結晶性の低い  $\alpha$  型に Ca が固溶しやすかったと推測される。

次に pH = 12.8 の KOH 水溶液で逆共沈法で得られた粉体試料の熱分解挙動を調べた。酸素雰囲気下においては 373 K で  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.222$ ) の  $\text{Co}^{2+}$  が  $\text{Co}^{3+}$  へ酸化して、 $\text{CoOOH}$  に  $\text{Ca}^{2+}$  が置換した結晶構造に変換し、573 K から 673 K にかけて OH が脱離してスピネル型の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に近い結晶構造をとった。773 K からは  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の結晶化が始まった。また  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.222$ ) を示差熱重量分析で測定したところ、なだらかな重量減少が見られ、 $\text{Co}^{2+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  が原子レベルで混合していることが TG-DTA 曲線からも裏付けられた。

373 K で仮焼した  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.222$ ) 粉体を一軸加圧したところ、成形圧力の上昇と共に成形体の密度は増加し、焼成後も密度をほぼ維持した。高い荷重を加えることで層間の水素結合やファンデルワールス力が解消され、板状粒子の変形・再配列（積層）が促されたと考えられる。この成形体を 923 K で焼成したところ、トポタクティックな熱分解反応によって  $b$  軸に配向した  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  および  $\text{Co}_3\text{O}_4$  からなるセラミックスに変換された。焼成後の粒子は丸みを帯びた粒子であり、元素分析から Ca と Co が一様に分布していたため、粒子は  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のコンポジットと考えられる。また、500CE の粉砕試料の重量減少から  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の  $y = 0.456 \pm 0.009$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  の相対量は  $16.7 \pm 0.7 \text{ mol}\%$  と算出された。

500CE の面内方向の電気伝導率は 570 K まで半導体的な挙動を示した。多孔質なセラミックスであるが、923 K、5 h という短時間の焼成によって粒子がネッキングしキャリアの伝導パスが形成した。面内方向のゼーベック係数は比較的高い値を示し、粒界密度が高いことからエネルギーフィルタリング効果によってゼーベック係数が増大したと考えられる。

## 第 5 章 参考文献

- [1] W. Koshibae, K. Tsutsui and S. Maekawa, “Thermopower in Cobalt Oxides,” *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6869–6872.
- [2] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, “Large Thermoelectric Power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  Single Crystals,” *Phys. Rev. B* **56** (1997) R12685–R12687.
- [3] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau and J. Hejtmanek, “Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,” *Phys. Rev. B* **62** (2000) 166–175.
- [4] H. Tran, T. Mehta, M. Zeller and R.H. Jarman, “Synthesis and Characterization of Mixed Phases in the Ca–Co–O System Using the Pechini Method,” *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 2450–2456.
- [5] K. Fujita, T. Mochida and K. Nakamura, “High-Temperature Thermoelectric Properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$  Single Crystals,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 4644–4647.
- [6] J. Liu, X. Huang, F. Li, R. Liu and L. Chen, “Low-Temperature Magnetic and Thermoelectric Properties of Layered  $\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_2$  Crystals,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 074802.
- [7] M. Shikano and R. Funahashi, “Electrical and Thermal Properties of Single-Crystalline  $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)_{0.7}\text{CoO}_2$  with a  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Structure,” *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 1851–1853.
- [8] Y. Miyazaki, X. Huang, T. Kajiwara, H. Yamane and T. Kajitani, “Synthesis, Crystal Structure and Physical Properties of Layered Cobalt Oxide  $\text{Ca}_x\text{CoO}_2$  ( $x \sim 0.47$ ),” *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117** (2009) 42–46.
- [9] B.L. Cushing and J.B. Wiley, “Topotactic Routes to Layered Calcium Cobalt Oxides,” *J. Solid State Chem.* **141** (1998) 385–391.
- [10] R.J. Balsys and R.L. Davis, “Refinement of the Structure of  $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$  Using Neutron Powder Diffraction,” *Solid State Ion.* **93** (1996) 279–282.
- [11] Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii and T. Kajitani, “Modulated Structure of the Thermoelectric Compound  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 491–497.
- [12] F. Li, J. Liu, D.G. Evans and X. Duan, “Stoichiometric Synthesis of Pure  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mg, Co, and Ni) Spinel Ferrites from Tailored Layered Double Hydroxide (Hydrotalcite-Like) Precursors,” *Chem. Mater.* **16** (2004) 1597–1602.
- [13] L. Zou, F. Li, X. Xiang, D.G. Evans and X. Duan, “Self-Generated Template Pathway to High-Surface-Area Zinc Aluminate Spinel with Mesopore Network from a Single-Source Inorganic Precursor,” *Chem. Mater.* **18** (2006) 5852–5859.
- [14] L. Zou, X. Xiang, M. Wei, F. Li and D.G. Evans, “Single-Crystalline  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  Spinel Phosphor via a Single-Source Inorganic Precursor Route,” *Inorg. Chem.* **47** (2008) 1361–1369.
- [15] H. Itahara, W.-S. Seo, S. Lee, H. Nozaki, T. Tani and K. Koumoto, “The Formation

- Mechanism of a Textured Ceramic of Thermoelectric  $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$  on  $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$  Templates through in Situ Topotactic Conversion,” *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 6367–6373.
- [16] V. Laget, S. Rouba, P. Rabu, C. Hornick and M. Drillon, “Long Range Ferromagnetism in Tunable Cobalt (II) Layered Compounds up to 25 Å Apart,” *J. Magn. Magn. Mater.* **154** (1996) L7–L11.
- [17] R.D. Shannon, “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides,” *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751–767.
- [18] M.J. Guiomar, H.M. Lito, M.Filomena, G.F.C. Camões and A.K. Covington, “Equilibrium in Saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Solutions : Parameters and Dissociation Constants,” *J. Solut. Chem.* **27** (1998) 925–933.
- [19] Y.F. Orlov, E.I. Maslov and E.I. Belkina, “Solubilities of Metal Hydroxides,” *Russ. J. Inorg. Chem.* **58** (2013) 1306–1314.
- [20] F. Delorme, F. Giovannelli, C. Autret-Lambert and T. Chartier, “Ca and Co Substitutions in  $(\text{Ca},\text{Co})(\text{OH})_2$  Hydroxides,” *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 4191–4195.
- [21] H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, H. Kikkawa and Y. Watanabe, “Synthesis of Fine Magnetite Powder Using Reverse Coprecipitation Method and its Heating Properties by Applying AC Magnetic Field,” *Mater. Res. Bull.* **40** (2005) 1126–1135.
- [22] F. Huixia, C. Baiyi, Z. Deyi, Z. Jianqiang and T. Lin, “Preparation and Characterization of the Cobalt Ferrite Nano-Particles by Reverse Coprecipitation,” *J. Magn. Magn. Mater.* **356** (2014) 68–72.
- [23] R.G. Bates, “Determination of pH: Theory and Practice,” *John Wiley* (1964).
- [24] Z.P. Xu and H.C. Zeng, “Interconversion of Brucite-Like and Hydrotalcite-Like Phases in Cobalt Hydroxide Compounds,” *Chem. Mater.* **11** (1999) 67–74.
- [25] I.E. Grey and R. Ragozzini, “Formation and Characterization of New Magnesium Aluminum Hydroxycarbonates,” *J. Solid State Chem.* **94** (1991) 244–253.
- [26] J.M. Fernandez, C. Barriga, M.-A. Ulibarri, F.M. Labajos and V. Rives, “Preparation and Thermal Stability of Manganese-Containing Hydrotalcite,  $[\text{Mg}_{0.75}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.04}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.21}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.11} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,” *J. Mater. Chem.* **4** (1994) 1117–1121.
- [27] K.T. Ehlsissen, A. Delahaye-Vidal, P. Genin, M. Figlarz and P. Willmann, “Preparation and Characterization of Turbostratic Ni/Al Layered Double Hydroxides for Nickel Hydroxide Electrode Applications,” *J. Mater. Chem.* **3** (1993) 883–888.
- [28] S. Kannan and C.S. Swamy, “Synthesis and Physicochemical Characterization of Cobalt Aluminium Hydrotalcite,” *J. Mater. Sci. Lett.* **11** (1992) 1585–1587.
- [29] Y. Zhang and J. Zhang, “Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Ceramics by Spark Plasma Sintering,” *J. Mater. Process. Technol.* **208** (2008) 70–74.
- [30] H.C. Zeng, Z.P. Xu and M. Qian, “Synthesis of Non-Al-Containing Hydrotalcite-Like

- Compound  $\text{Mg}_{0.3}\text{Co}^{\text{II}}_{0.6}\text{Co}^{\text{III}}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0.2}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,” *Chem. Mater.* **10** (1998) 2277–2283.
- [31] C. Faure, Y. Borthomieu, C. Delmas and M. Fouassier, “Infrared Characterization of Turbostratic  $\alpha$ - and Well Crystallized  $\alpha^*$ -Cobalated Nickel Hydroxides,” *J. Power Sources* **36** (1991) 113–125.
- [32] C. Faure, C. Delmas, M. Fouassier and P. Willmann, “Preparation and Characterization of Cobalt-Substituted  $\alpha$ -Nickel Hydroxides Stable in KOH Medium Part I.  $\alpha'$ -Hydroxide with an Ordered Packing,” *J. Power Sources* **35** (1991) 249–261.
- [33] 日本化学会 編, “化学便覧 基礎編 改訂5版,” 丸善出版 (2004).
- [34] P. Atkins, J. de Paula 著, 千原秀昭, 中村亘男 訳, “アトキンス 物理化学 (上),” 東京化学同人 (2009).
- [35] F.A. Andersen and L. Brečević, “Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate,” *Acta. Chem. Scand.* **45** (1991) 1018–1024.
- [36] K.R. Barnard, K. Fogger, T.W. Turney and R.D. Williams, “Lanthanum Cobalt Oxide Oxidation Catalysts Derived from Mixed Hydroxide Precursors,” *J. Catal.* **125** (1990) 265–275.
- [37] C.-W. Tang, C.-B. Wang and S.-H. Chien, “Characterization of Cobalt Oxides Studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS,” *Thermochim. Acta* **473** (2008) 68–73.
- [38] M. Premila, A. Bharathi, N. Gayathri, P. Yasodha, Y. Hariharan and C.S. Sundar, “Metal-Insulator Transition in Ni-Doped  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ : Insights from Infrared Studies,” *Pramana-J. Phys.* **67** (2006) 153–162.
- [39] Z. Xu, Z. Chen, Y. Ben and J. Shen, “Synthesis of Hexagonal  $\beta$ - $\text{Co}(\text{OH})_2$  Nano-Platelets with High Catalytic Activity via a Low-Temperature Precipitation Method,” *Mater. Lett.* **63** (2009) 1210–1212.
- [40] P. Rabu, S. Angelov, P. Legoll, M. Belaiche and M. Drillon, “Ferromagnetism in Triangular Cobalt(II) Layers: Comparison of  $\text{Co}(\text{OH})_2$  and  $\text{Co}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ,” *Inorg. Chem.* **32** (1993) 2463–2468.
- [41] Z. Mirghiasi, F. Bakhtiari, E. Darezereshki and E. Esmaeilzadeh, “Preparation and Characterization of CaO Nanoparticles from  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  by Direct Thermal Decomposition Method,” *J. Ind. Eng. Chem.* **20** (2014) 113–117.
- [42] M. Karppinen, H. Fjellvåg, T. Konno, Y. Morita, T. Motohashi and H. Yamauchi, “Evidence for Oxygen Vacancies in Misfit-Layered Calcium Cobalt Oxide,  $[\text{CoCa}_2\text{O}_3]_q\text{CoO}_2$ ,” *Chem. Mater.* **16** (2004) 2790–2793.
- [43] X.-D. Zhou, L.R. Pederson, E. Thomsen, Z. Nie and G. Coffey, “Nonstoichiometry and Transport Properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_{4+x}\text{O}_{9+\delta}$  ( $x = 0-0.4$ ),” *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** (2009) F1–F3.
- [44] M.L. Foo, R.E. Schaak, V.L. Miller, T. Klimczuk, N.S. Rogado, Y. Wang, G.C. Lau, C. Craley,

- H.W. Zandbergen, N.P. Ong and R.J. Cava, "Chemical Instability of the Cobalt Oxyhydrate Superconductor under Ambient Conditions," *Solid State Commun.* **127** (2003) 33–37.
- [45] M. Shikano, R. Funahashi and M. Kitawaki, "Thermoelectric Properties of  $\text{Ca}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  Aligned Crystals," *J. Mater. Res.* **20** (2005) 3082–3087.
- [46] J.A.K. Tareen, A. Małeckı, J.P. Doumerc, J.C. Launay, P. Dordor, M. Pouchard and P. Hagenmuller, "Growth and Electrical Properties of Pure and Ni-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Single Crystals," *Mater. Res. Bull.* **19** (1984) 989–997.
- [47] I. Webman, J. Jortner and M.H. Cohen, "Thermoelectric Power in Inhomogeneous Materials," *Phys. Rev. B* **16** (1977) 2959–2964.
- [48] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi, C.-W. Nan and Z. Shen, "Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.* **88** (2005) 1337–1340.
- [49] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.-P. Fleurial and P. Gogna, "New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials," *Adv. Mater.* **19** (2007) 1043–1053.
- [50] Y. Zhou, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu and N. Murayama, "Effect of Grain Size on Electric Resistivity and Thermopower of  $(\text{Ca}_{2.6}\text{Bi}_{0.4})\text{Co}_4\text{O}_9$  Thin Films," *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 625–628.

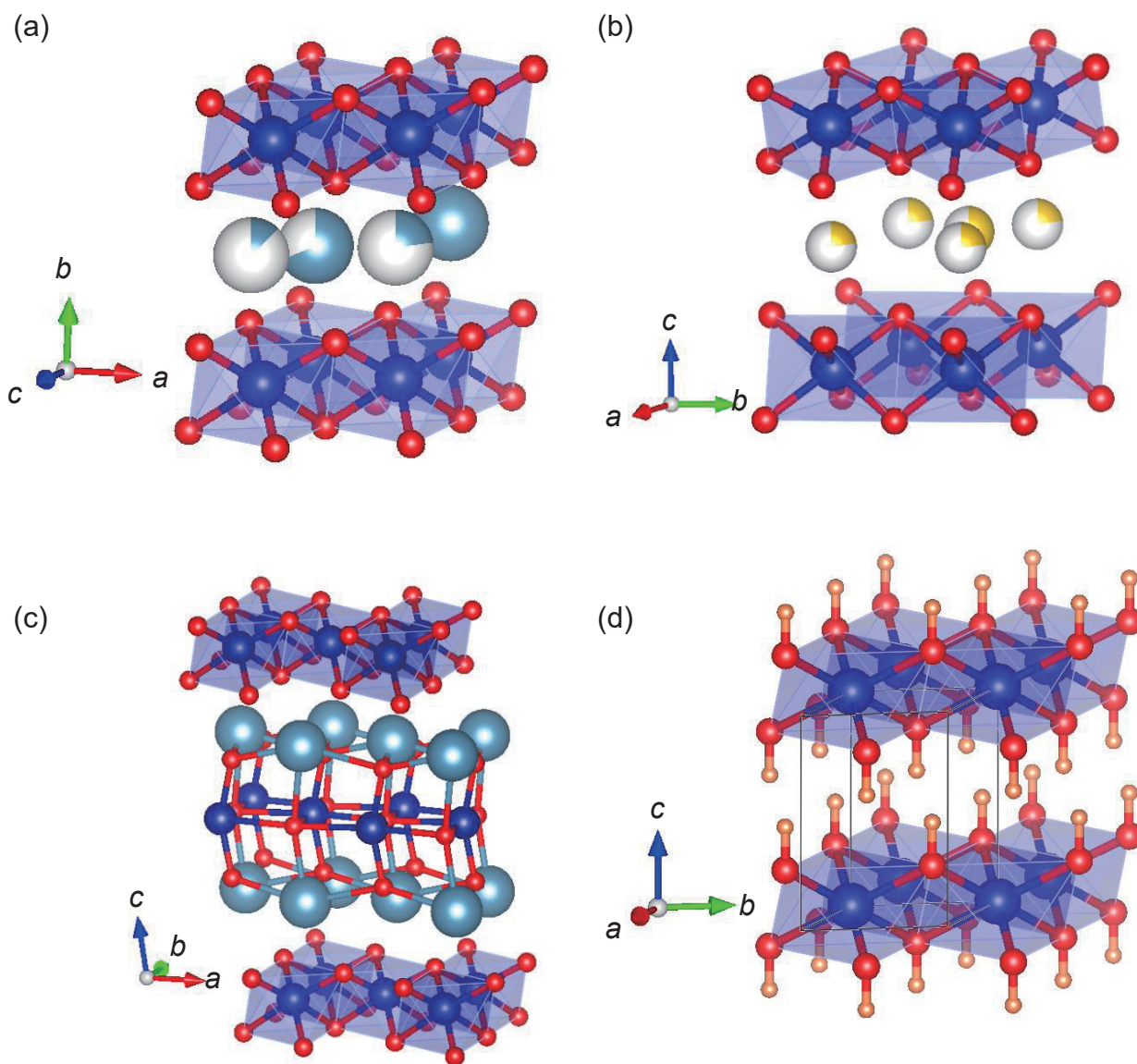


Fig. 5-1 Crystal structure of (a)  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  ( $y = 0.47$ ) [8], (b)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.74$ ) [10], (c)  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  [11], and (d)  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  [15]. The blue, pale-blue, red, yellow, and orange balls represent Co, Ca, O, Na, and H ions, respectively.

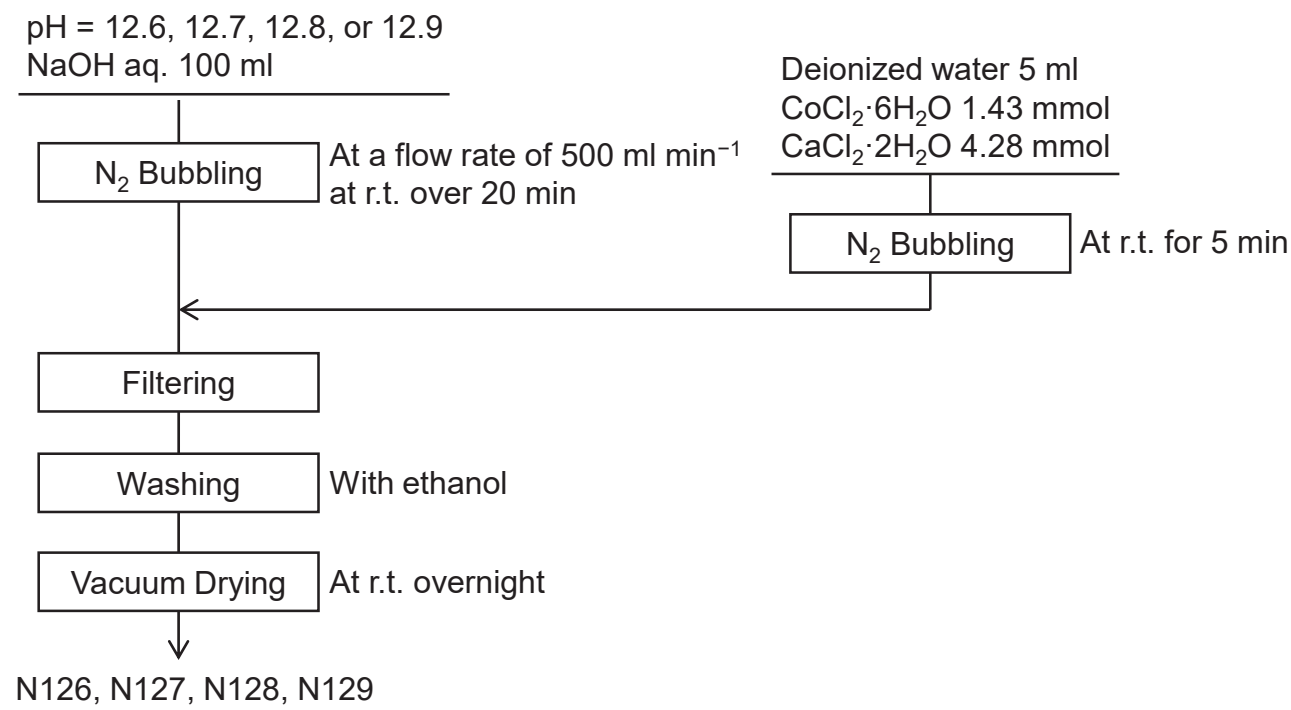


Fig. 5-2 A flow chart of the reverse co-precipitation method using NaOH as a precipitating agent.

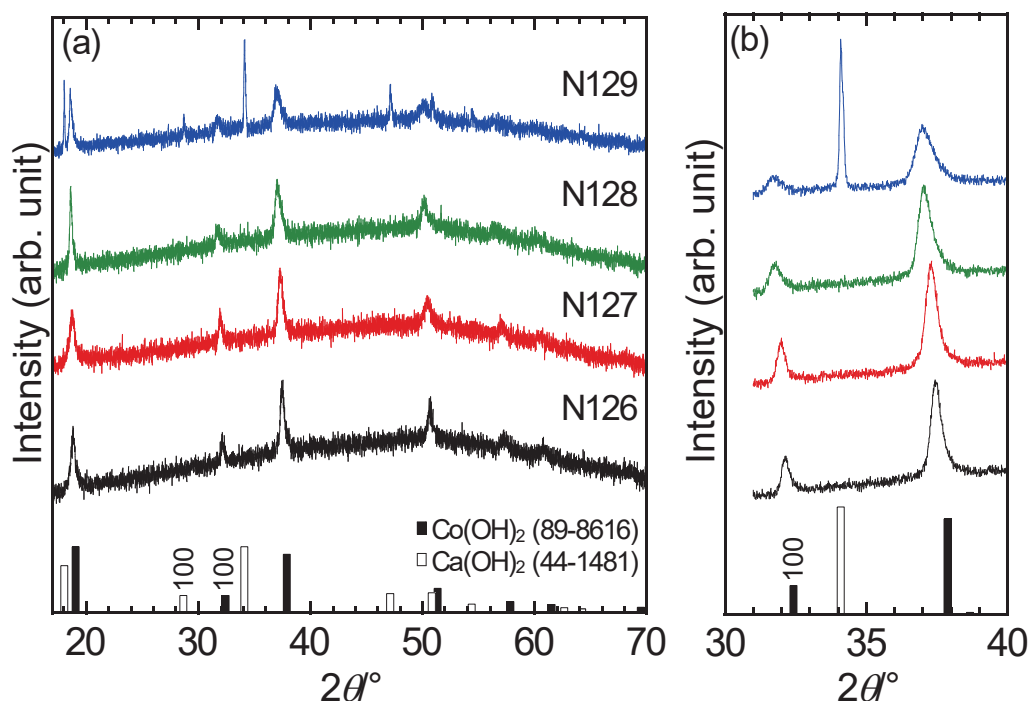


Fig. 5-3 XRD patterns of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using NaOH solution with pH = 12.6, 12.7, 12.8, or 12.9 (denoted as N10 × pH). The patterns were measured at a scan speed of (a) 10° min<sup>-1</sup> and (b) 1° min<sup>-1</sup>.



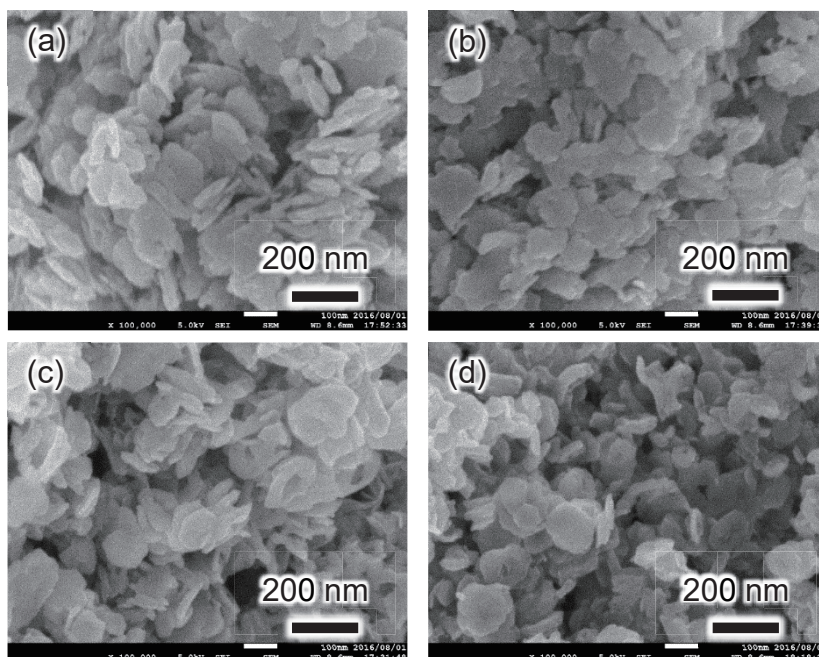


Fig. 5-4 FE-SEM images of (a) N126, (b) N127, (c) N128, and (d) N129.

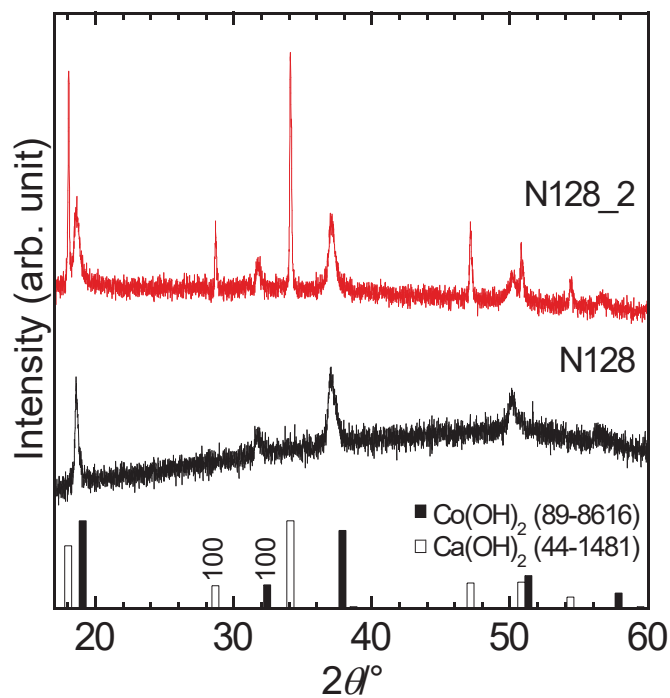


Fig. 5-5 XRD patterns of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using NaOH solution with pH = 12.8 prepared at first and second time (denoted as N128 and N128\_2, respectively).

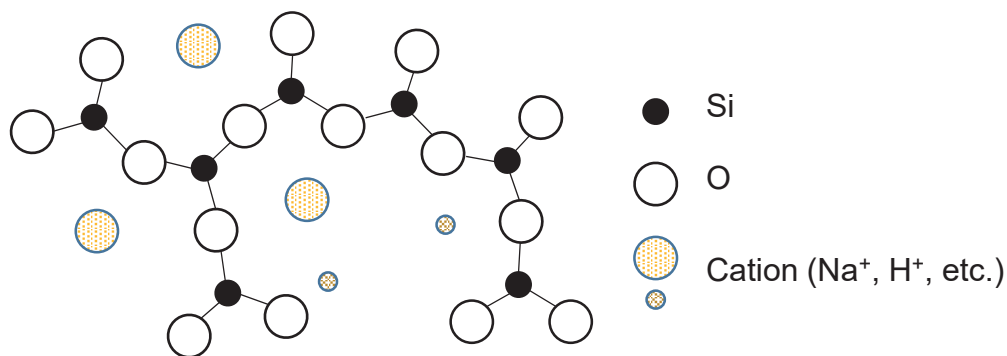


Fig. 5-6 A schematic illustration of a pH electrode surface immersed in alkaline solution.

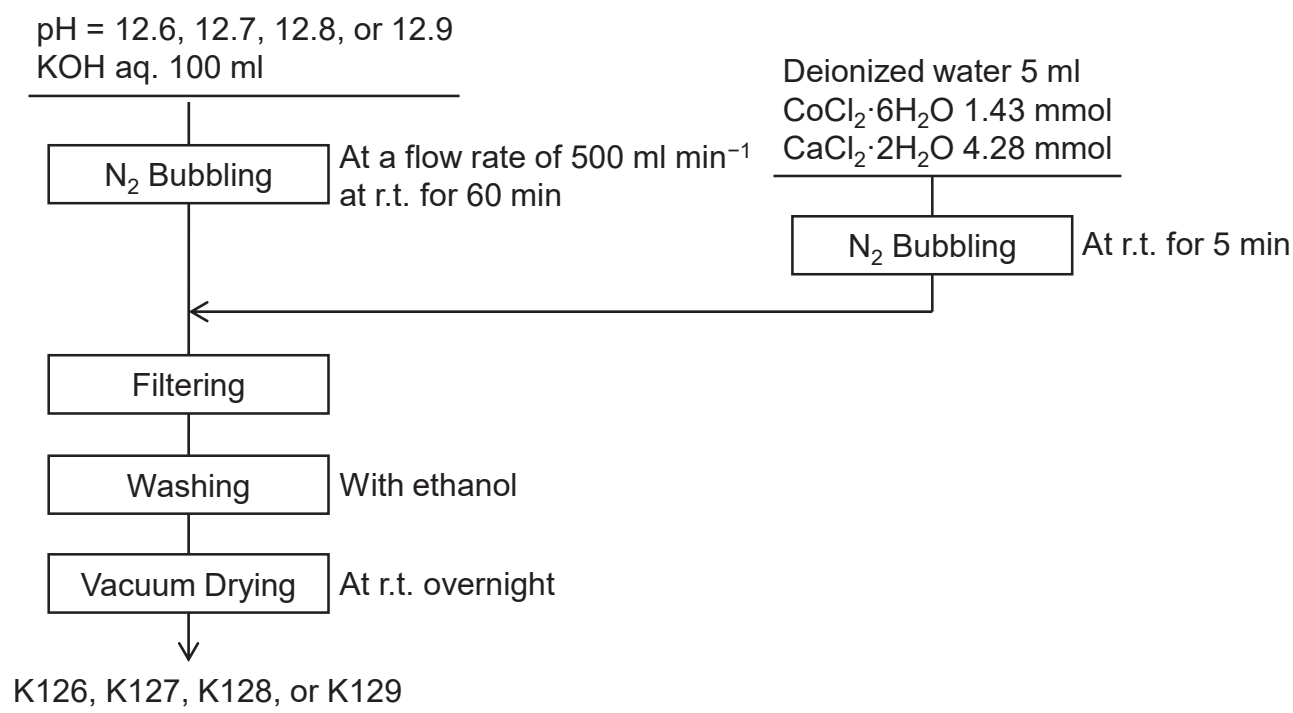


Fig. 5-7 A flow chart of the reverse co-precipitation using KOH as a precipitating agent.

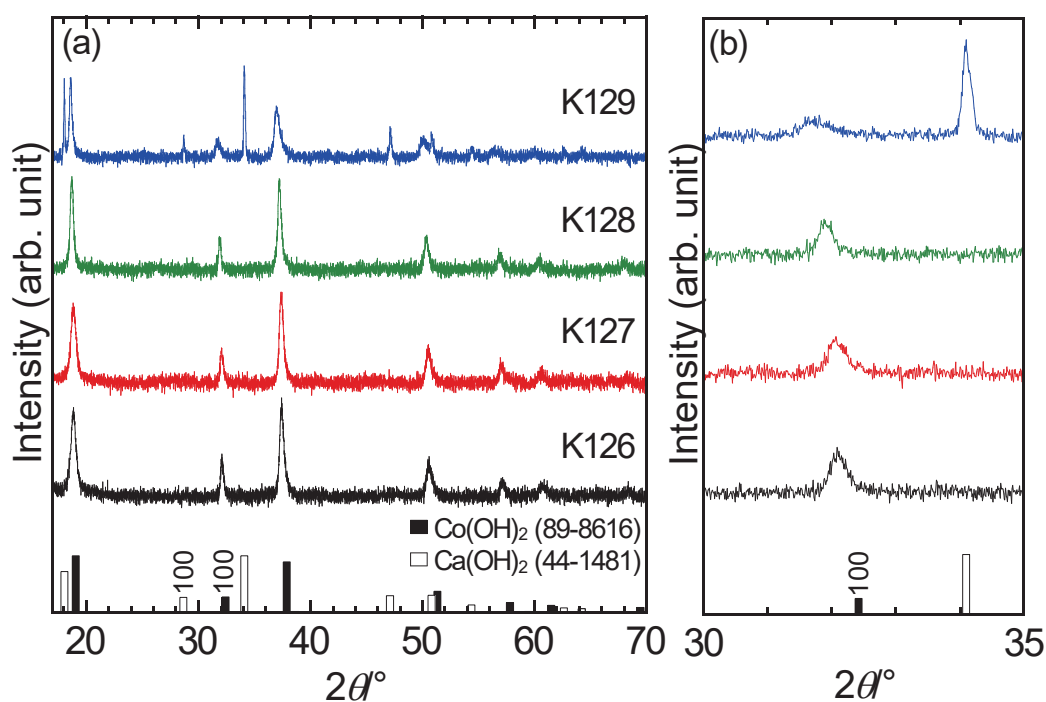


Fig. 5-8 (a) XRD patterns of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = 12.6, 12.7, 12.8, or 12.9 (denoted as K10 $\times$ pH). (b) The magnified patterns around the (100) diffraction peak.

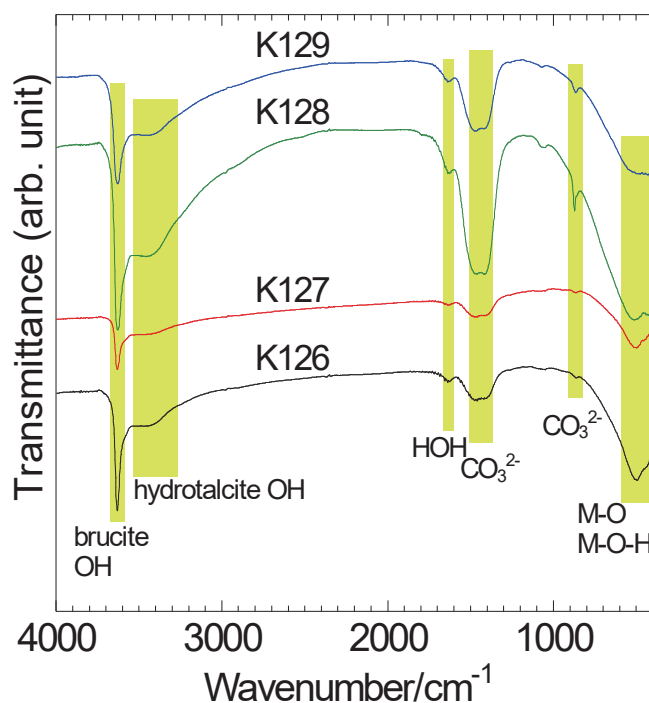


Fig. 5-9 FT-IR spectra of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = 12.6, 12.7, 12.8, or 12.9 (denoted as K10 $\times$ pH).

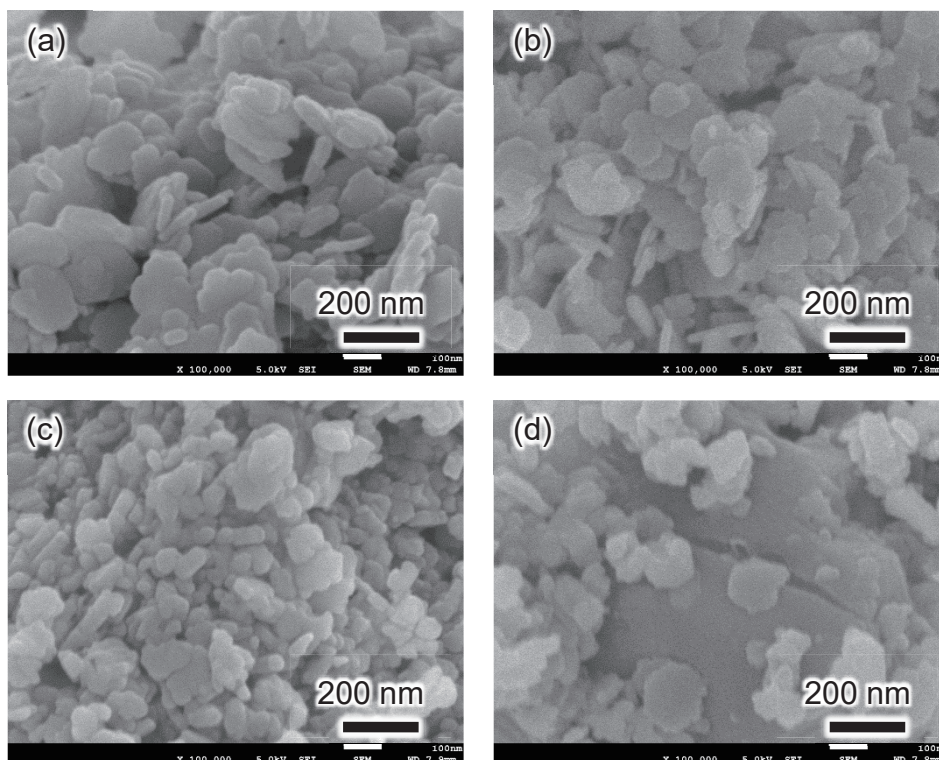


Fig. 5-10 FE-SEM images of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = (a) 12.6, (b) 12.7, (c) 12.8, or (d) 12.9.

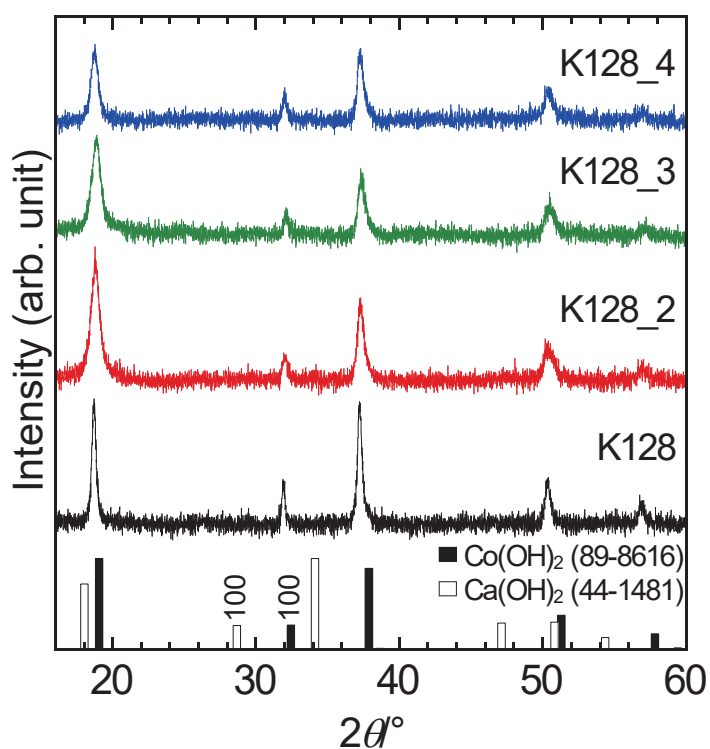


Fig. 5-11 XRD patterns of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = 12.8 prepared at first, second, third, fourth time (denoted as K128, K128\_2, K128\_3, and K128\_4, respectively).

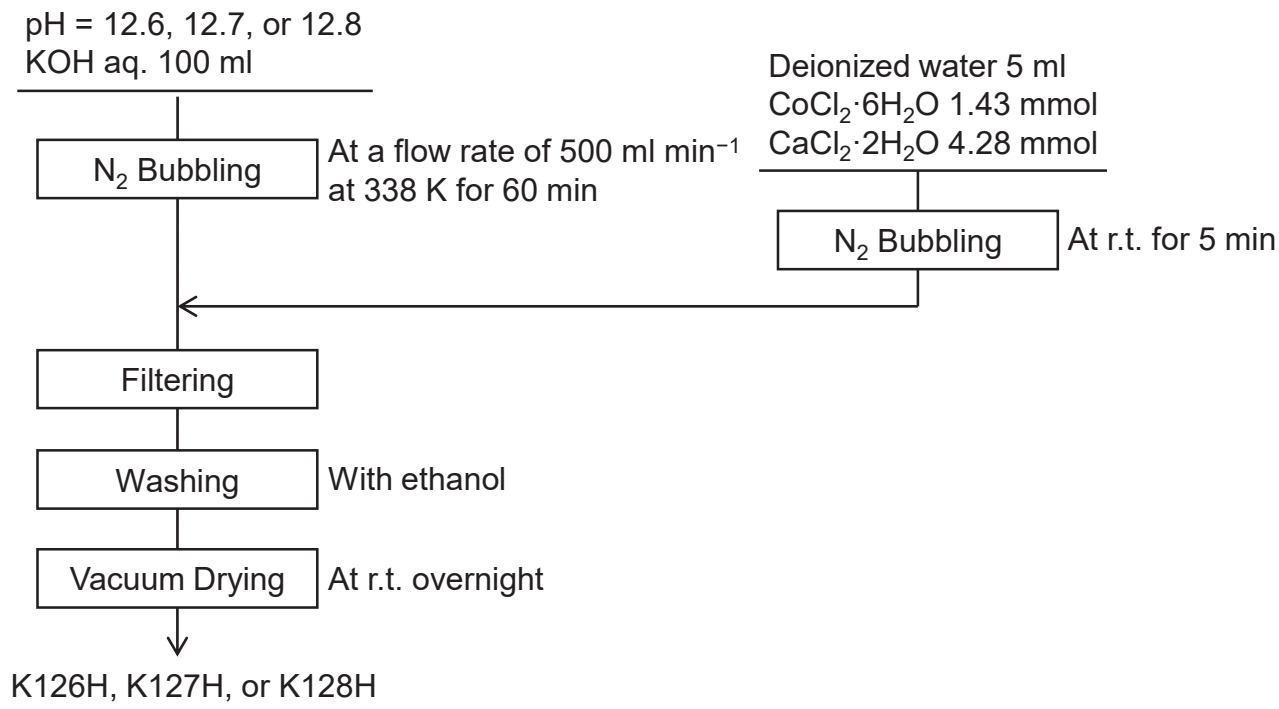


Fig. 5-12 A flow chart of the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = 12.6, 12.7, or 12.8 under an elevated temperature of 338 K.

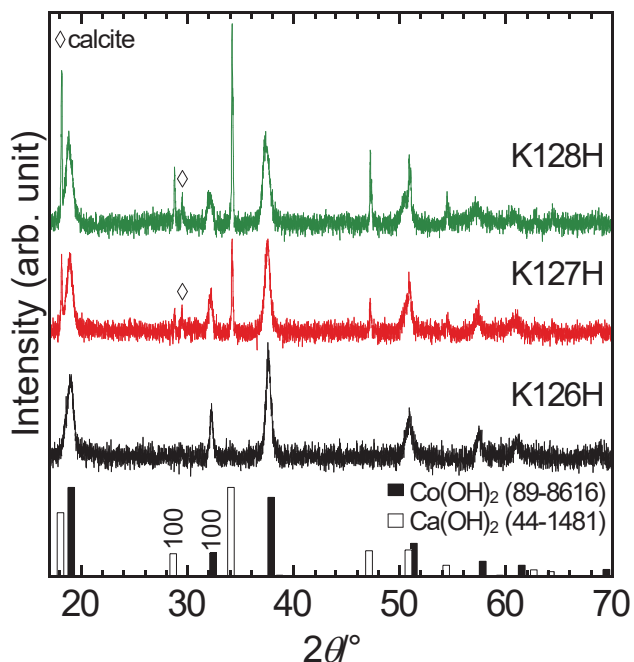


Fig. 5-13 XRD patterns of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = 12.6, 12.7, or 12.8 at 338 K (denoted as K10 × pH + H).

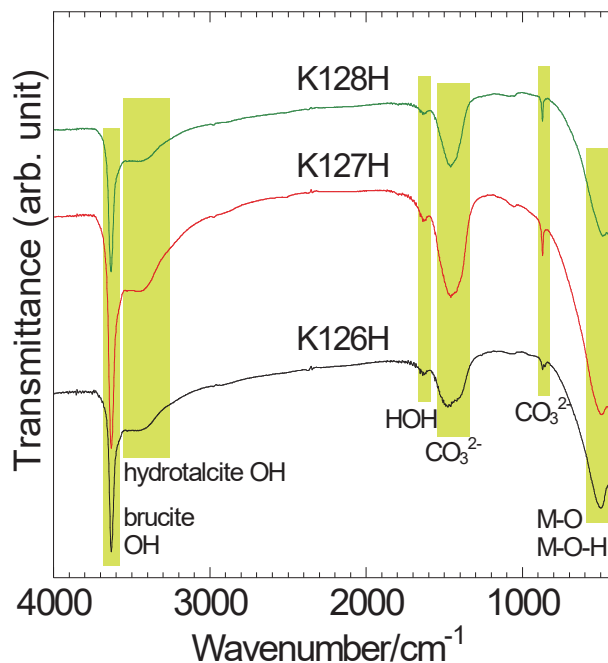


Fig. 5-14 FT-IR spectra of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = 12.6, 12.7, or 12.8 at 338 K (denoted as K10 × pH + H).

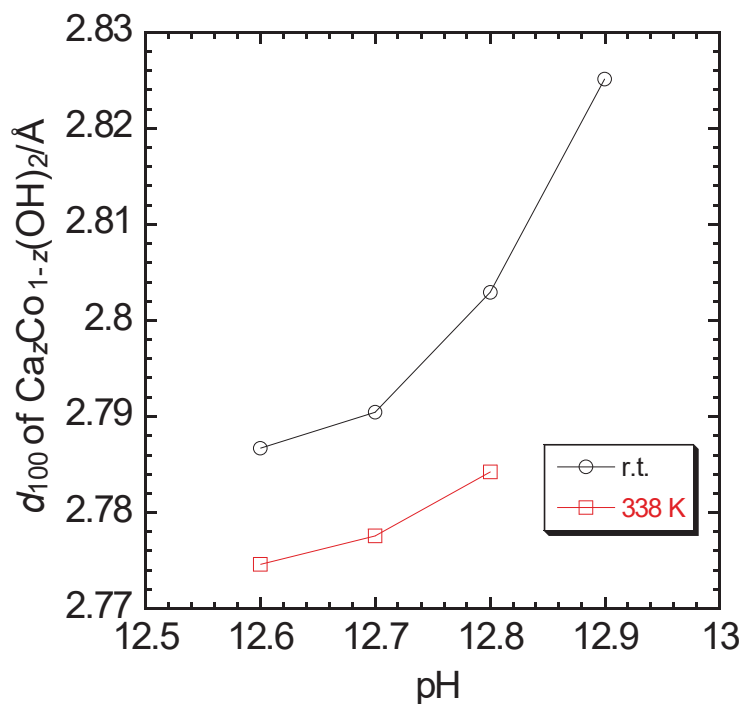


Fig. 5-15 Dependence of  $d_{100}$  of  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  on the pH value of KOH solution and the processing temperature for the reverse co-precipitation method.

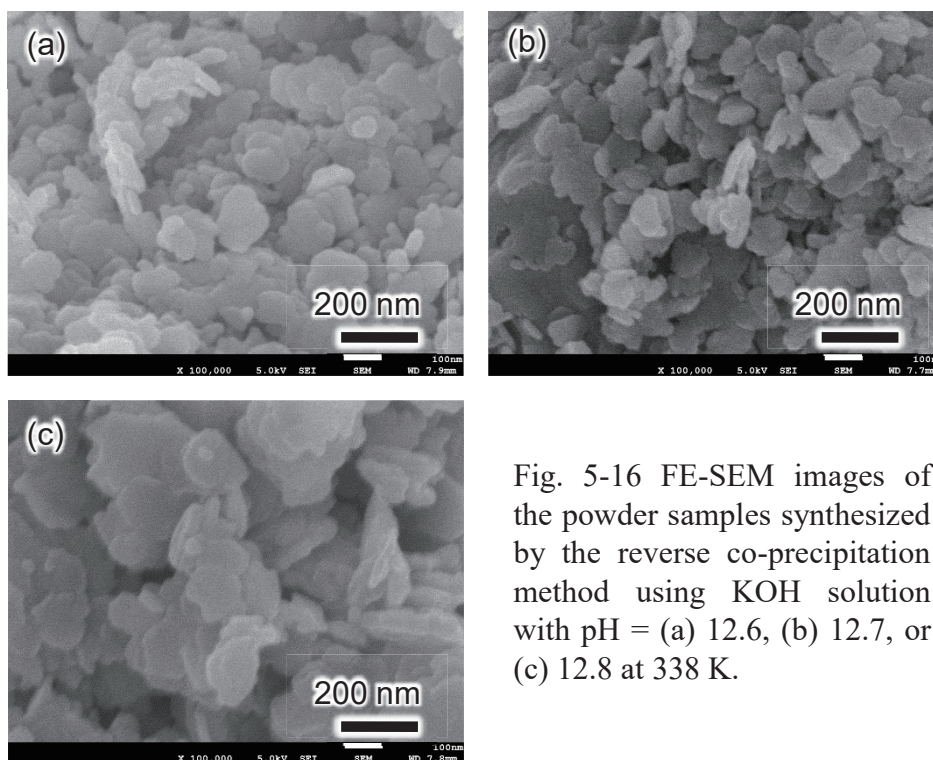


Fig. 5-16 FE-SEM images of the powder samples synthesized by the reverse co-precipitation method using KOH solution with pH = (a) 12.6, (b) 12.7, or (c) 12.8 at 338 K.

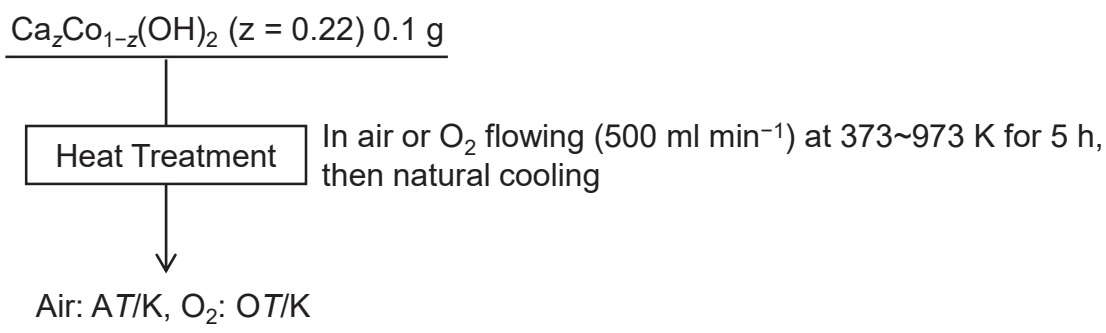


Fig. 5-17 A flow chart for the heating treatment of  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ).

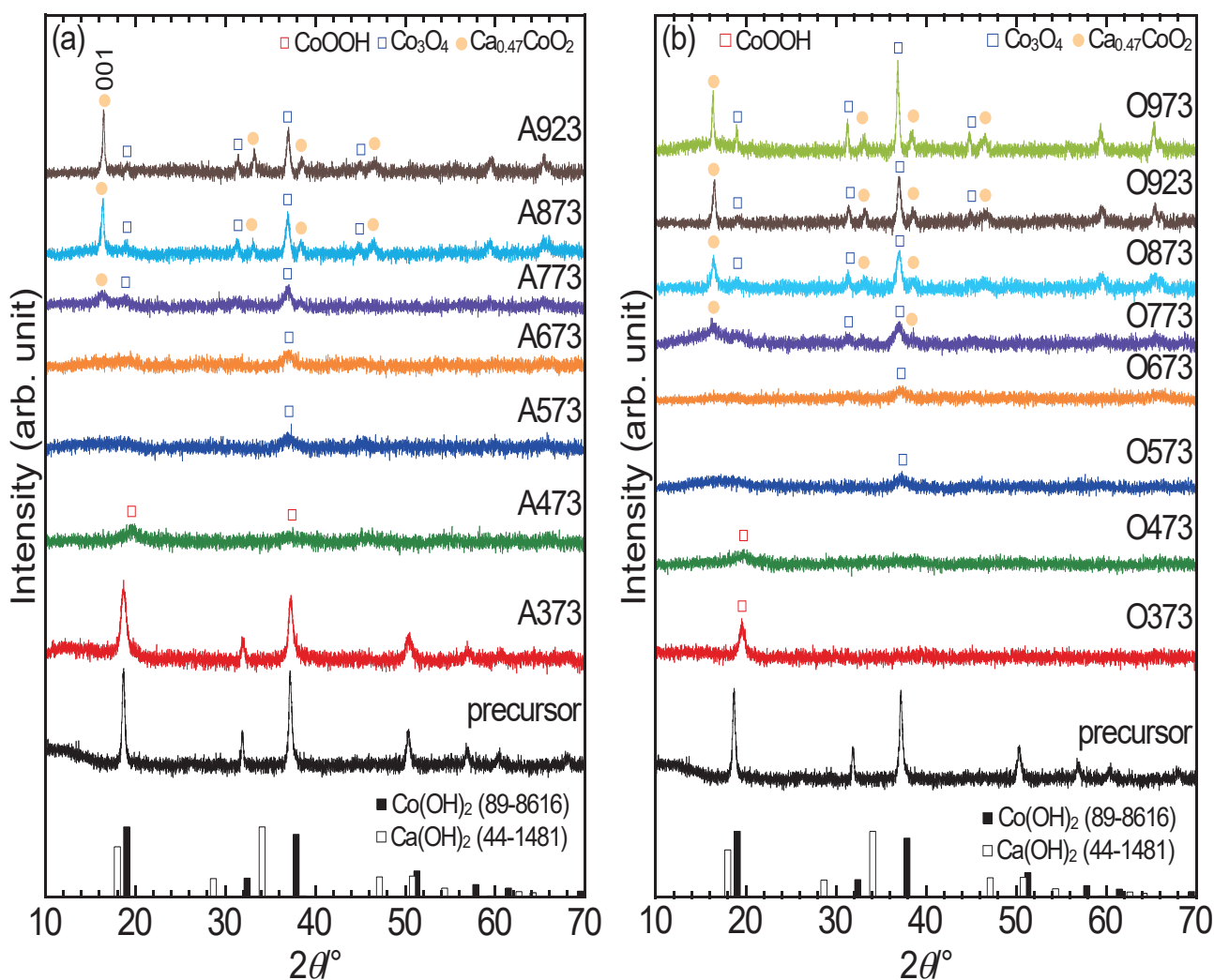


Fig. 5-18 XRD patterns of the powder samples prepared by heating the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) precursor at a temperature  $T = 373\sim 973$  K under (a) air (AT/K) or (b)  $\text{O}_2$  flow (OT/K). The XRD patterns of the unheated precursor are also shown.

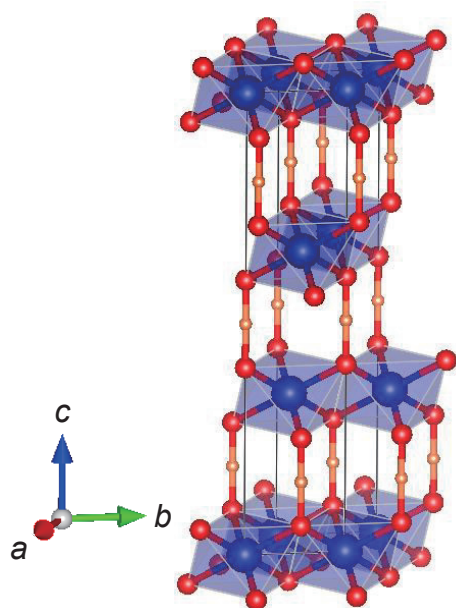


Fig. 5-19 Crystal structure of CoOOH. The blue, red, and orange balls represent Co, O, and H ions, respectively.



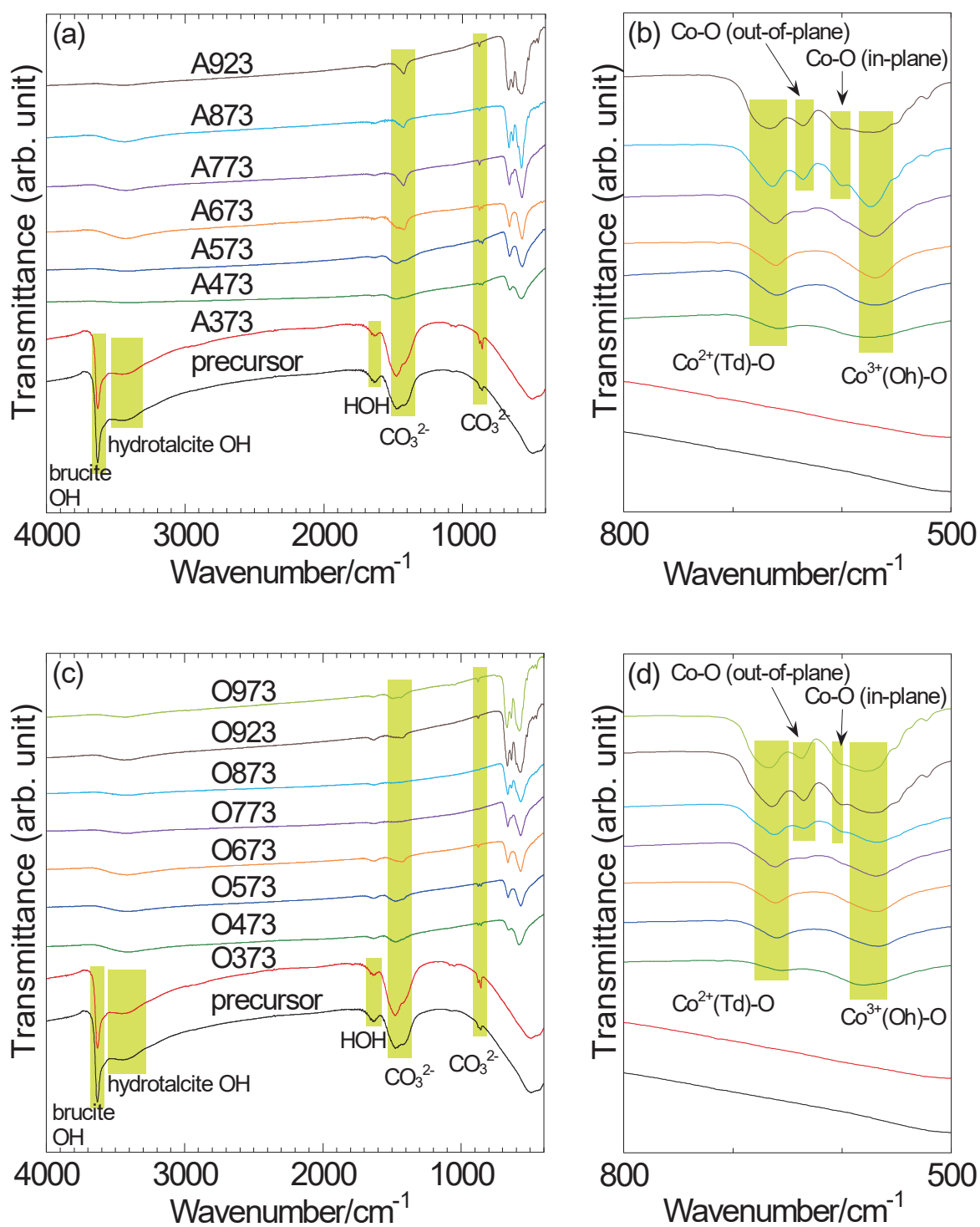


Fig. 5-20 FT-IR spectra of the powder samples prepared by heating the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) precursor at a temperature  $T = 373\sim 973$  K under (a,b) air (AT/K) or (c,d)  $\text{O}_2$  flow (OT/K). The FT-IR spectra of the unheated precursor are also shown.

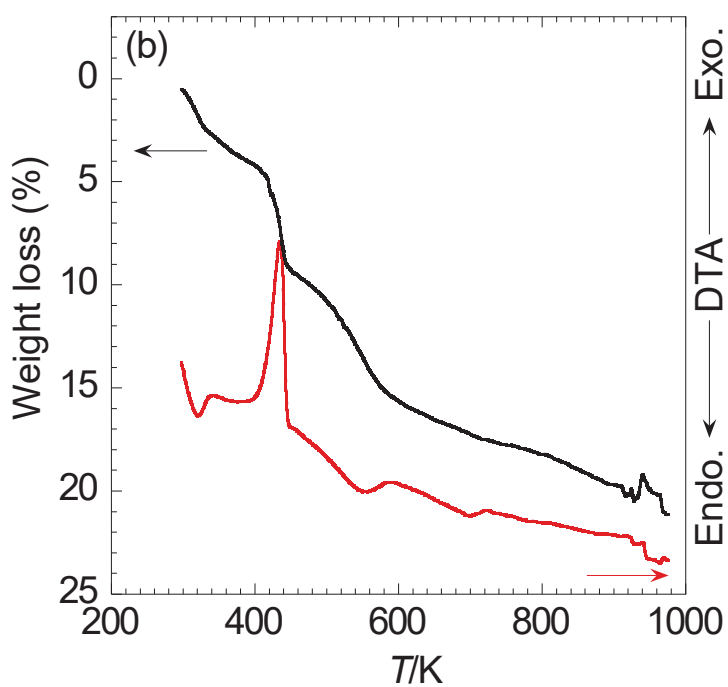
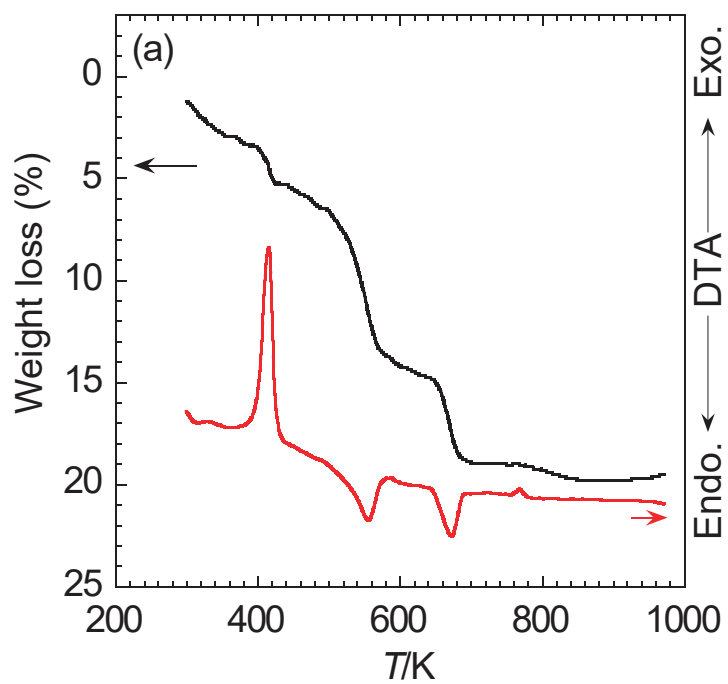


Fig. 5-21 TG and DTA curves for (a) a  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> + Ca(OH)<sub>2</sub> mixture and (b) Ca<sub>2</sub>Co<sub>1-z</sub>(OH)<sub>2</sub> ( $z = 0.22$ ) measured under O<sub>2</sub> flow.

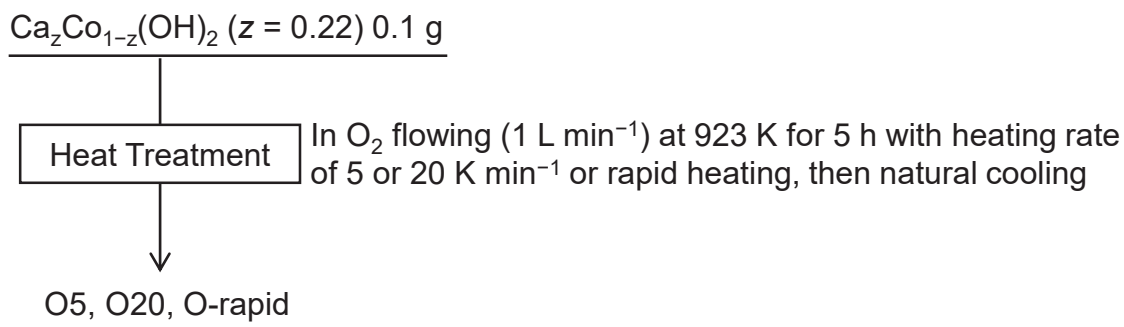


Fig. 5-22 A flow chart for the heating treatment of  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) with varying heating rate.

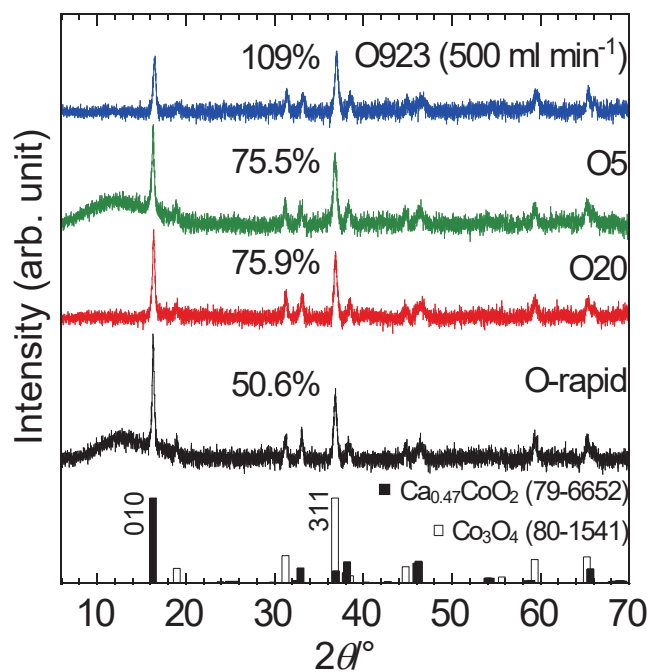


Fig. 5-23 XRD patterns of the powder samples prepared by heating the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) precursor with a heating rate of 5 or  $20 \text{ K min}^{-1}$  or rapid heating (denoted as O5, O20, and O-rapid, respectively). The XRD pattern of O923 (flowing rate:  $500 \text{ ml min}^{-1}$ ) is also shown.

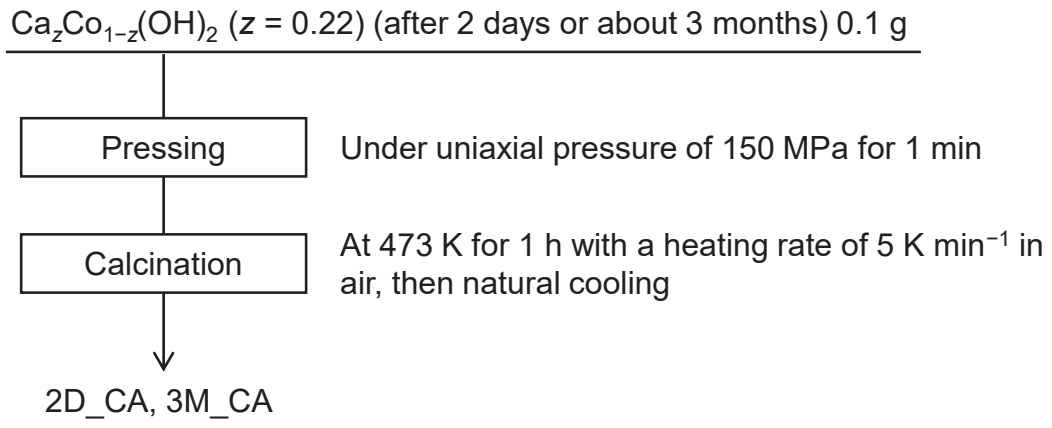


Fig. 5-24 A flow chart for the calcination process of the green compacts prepared from  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  powder stored for 2 days or about 3 months after synthesis.

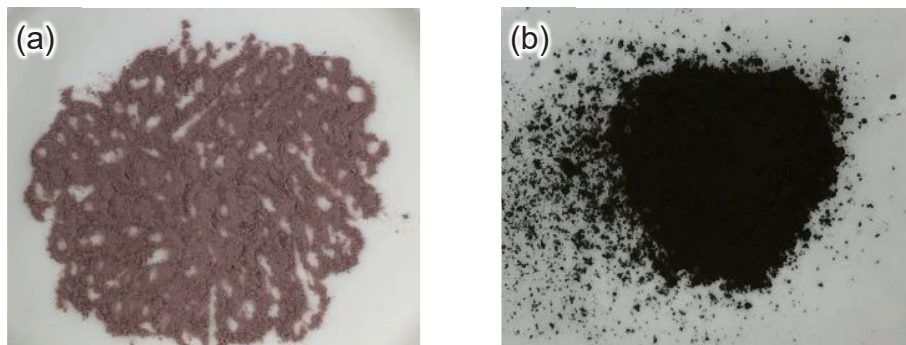


Fig. 5-25 The color change for  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  powder: (a) just after synthesis and (b) after aging for several months.

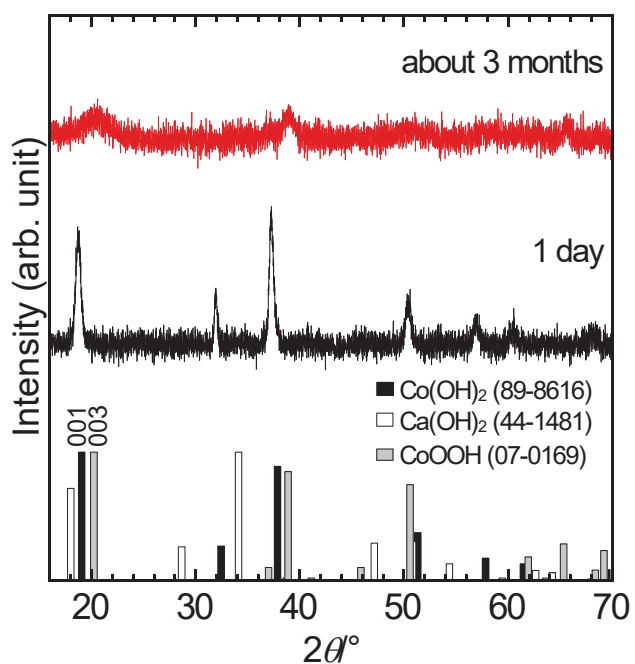


Fig. 5-26 XRD patterns of the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) powder stored for 1 day or about 3 months after synthesis.

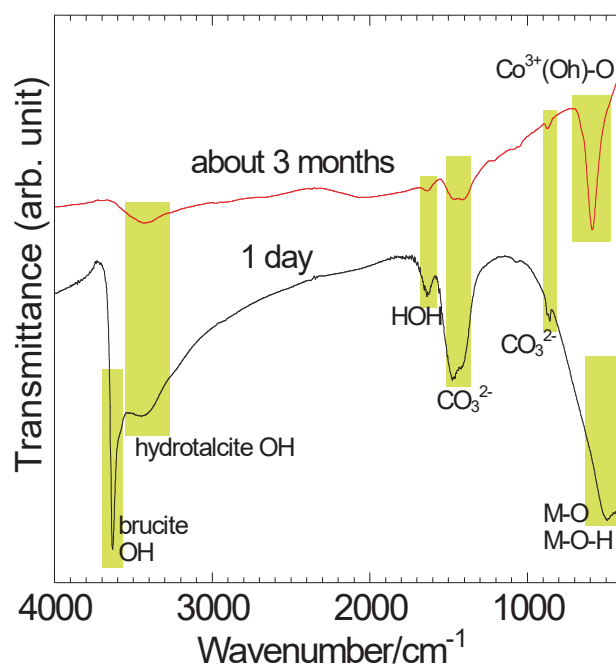


Fig. 5-27 FT-IR spectra of the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  powder stored for 1 day or about 3 months after synthesis.

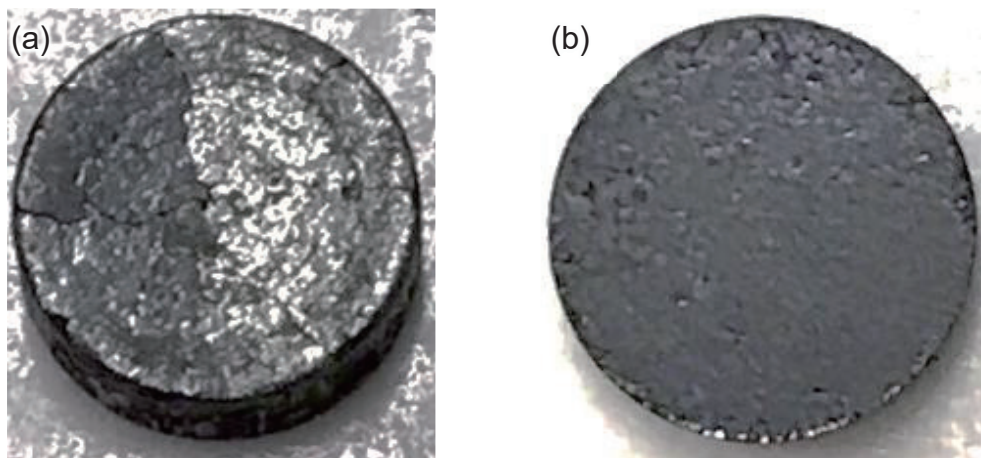


Fig. 5-28 Photographs of the ceramic prepared by heating the green compact at 473 K. The green compact was prepared from the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ) powder stored for (a) 2 days or (b) about 3 months after synthesis.

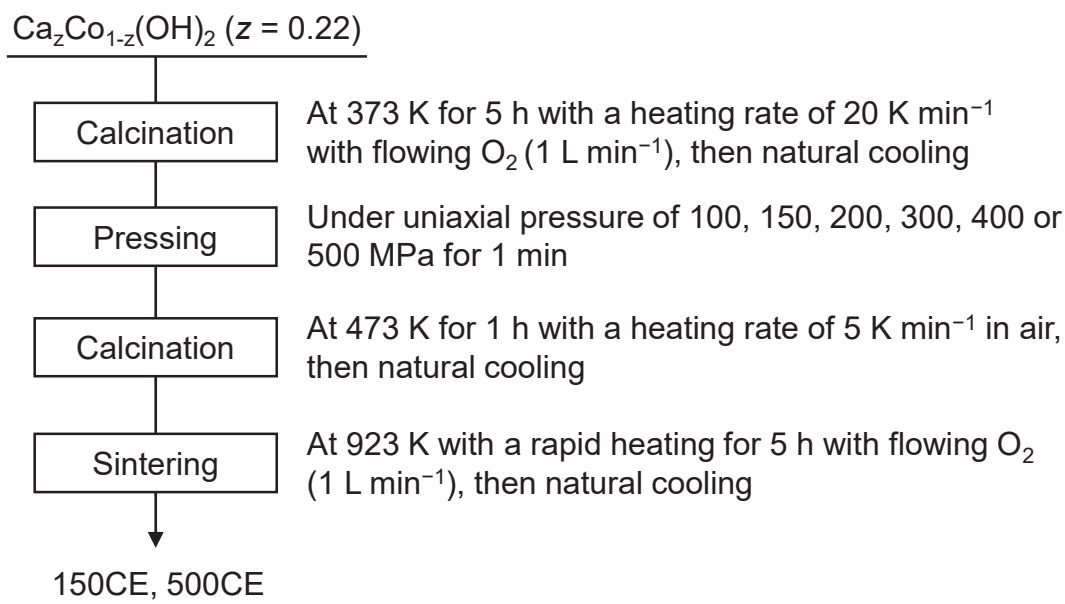


Fig. 5-29 A flow chart for the sintering process of the ceramics prepared from the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  powder heat-treated at 373 K under O<sub>2</sub> flow.

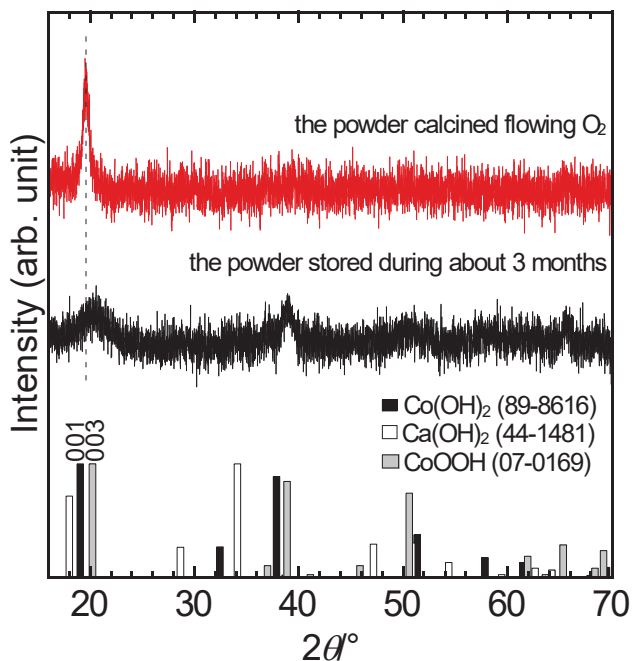


Fig. 5-30 Comparison of XRD patterns of  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  calcined at 373 K under O<sub>2</sub> flow or stored for about 3 months after synthesis.

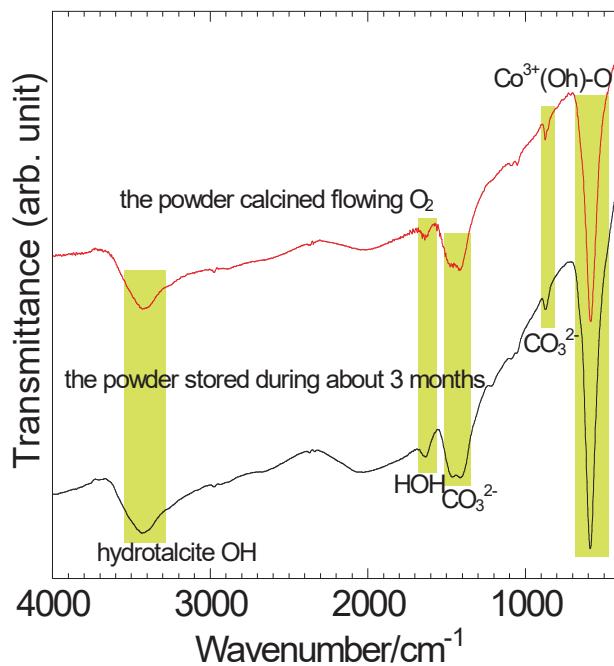


Fig. 5-31 FT-IR spectra of the  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  powders calcined at 373 K under O<sub>2</sub> flow or stored for about 3 months after synthesis.

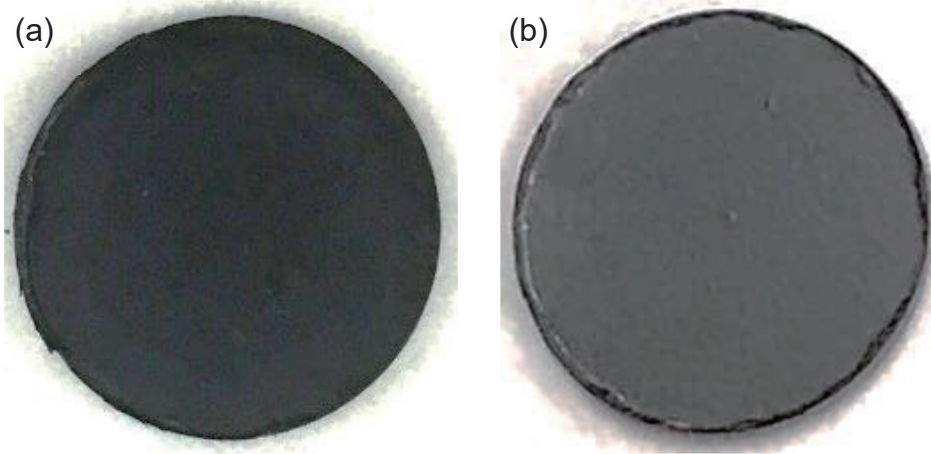


Fig. 5-32 Photographs of surface of (a) 150CE and (b) 500CE.

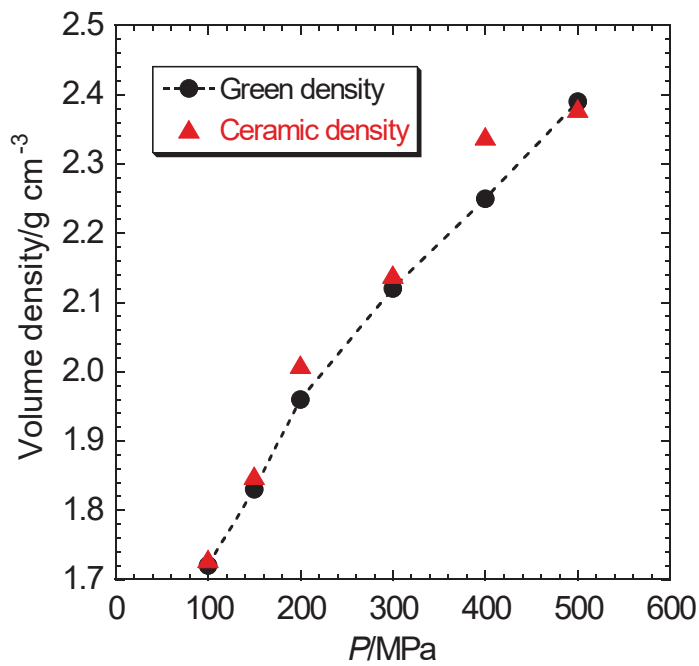


Fig. 5-33 Volume density of the green compacts and the sintered pellets as a function of the compacting pressure.

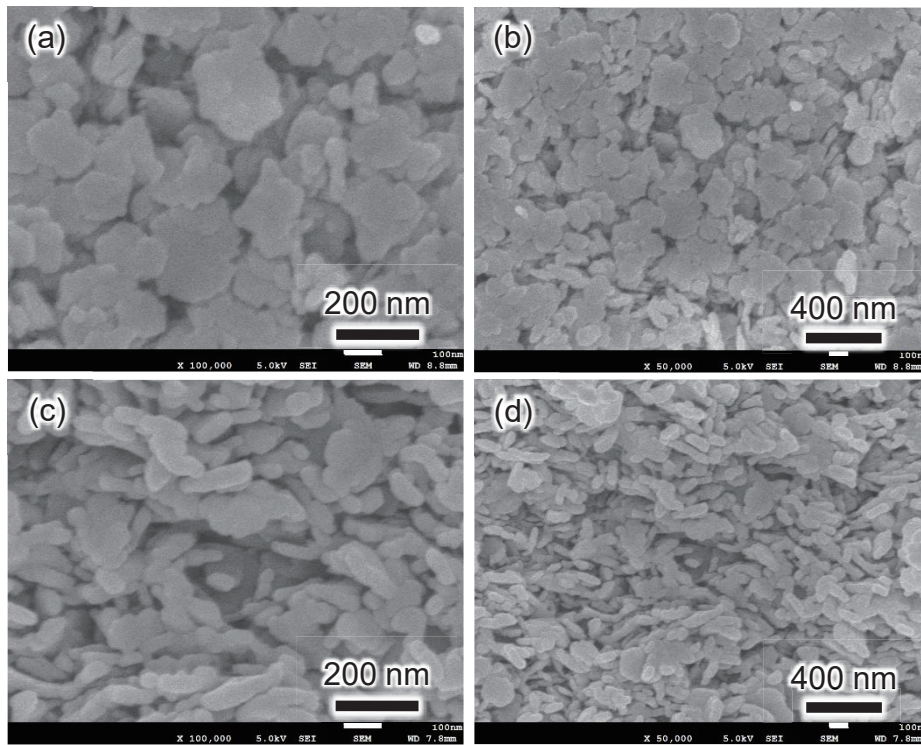


Fig. 5-34 FE-SEM images of (a,b) top surface and (c,d) fractured surface of 150CE before sintering at (a,c) high and (b,d) low magnifications.

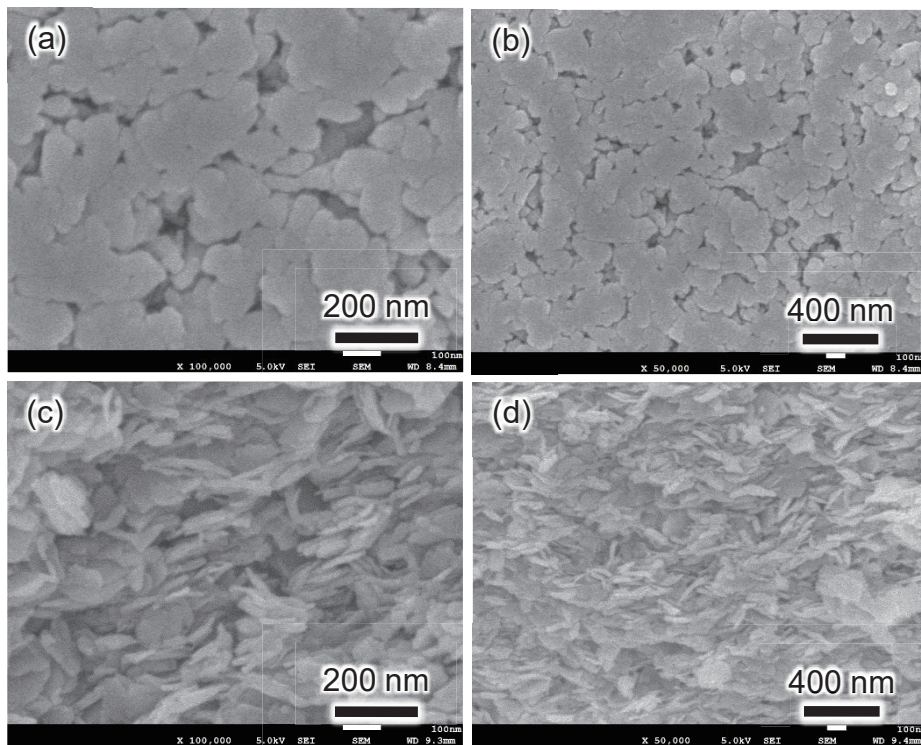


Fig. 5-35 FE-SEM images of (a,b) top surface and (c,d) fractured surface of 500CE before sintering at (a,c) high and (b,d) low magnifications.



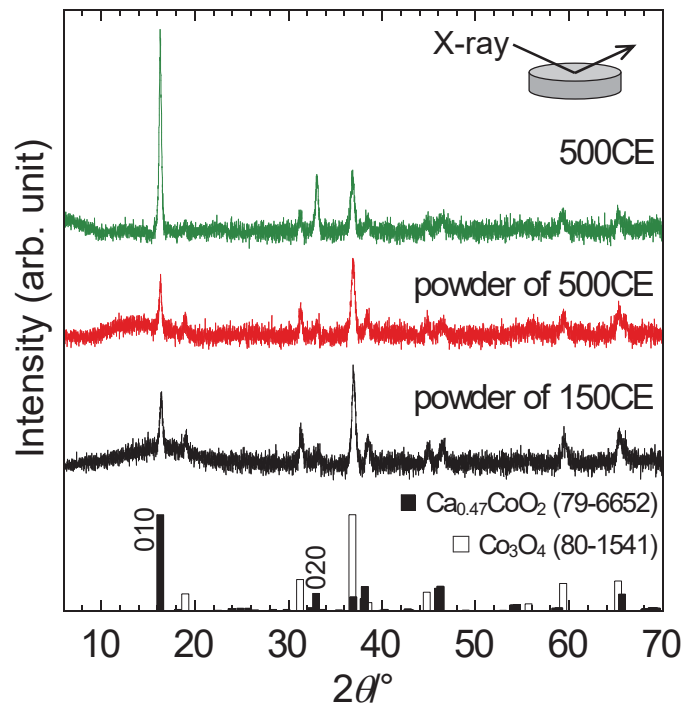


Fig. 5-36 XRD patterns of bulk 500CE, and the pulverized powder of 150CE and 500CE. For the measurement of bulk 500CE, the main surface was irradiated with X-ray as shown in the inset.

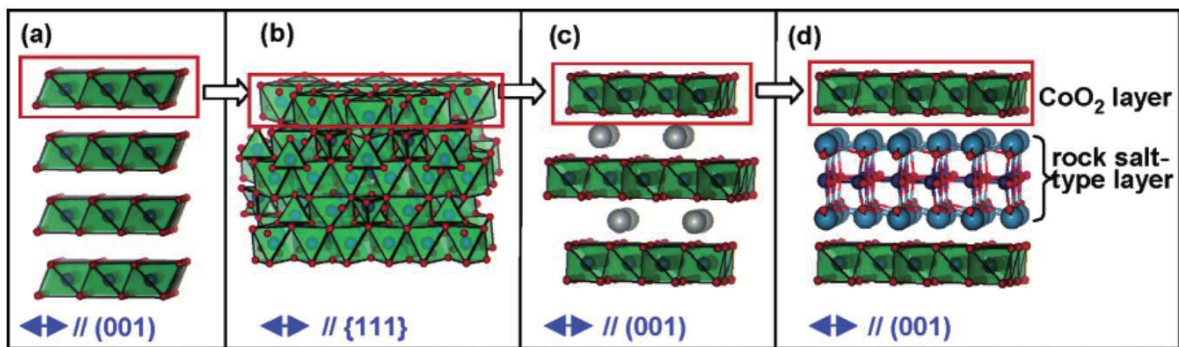


Fig. 5-37 Schematic representation for the crystal structures of (a) CdI<sub>2</sub>-type β-Co(OH)<sub>2</sub>, (b) spinel-type Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, (c) β-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>-type Ca<sub>y</sub>CoO<sub>2</sub>, (d) misfit-layer-structured Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> with topotaxial relationship with one another [15].

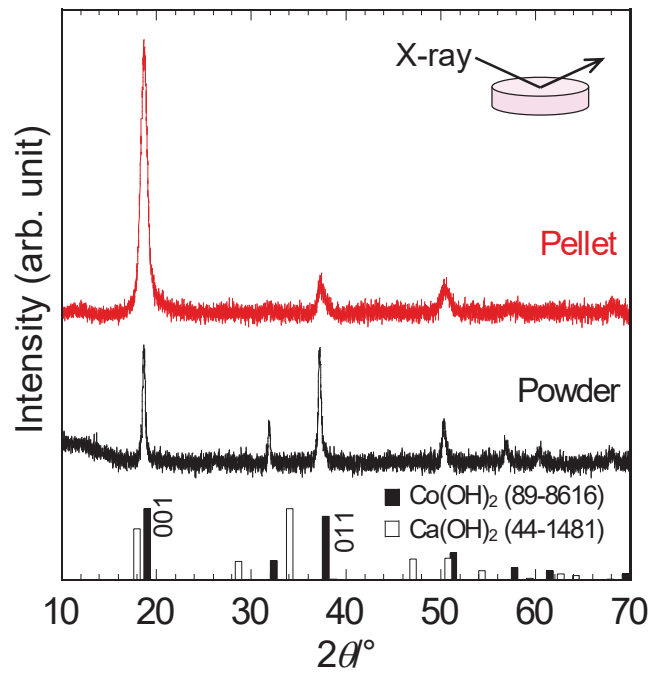


Fig. 5-38 XRD patterns of the powder and green compact of  $\text{Ca}_z\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.22$ ). For the measurement of the pellet, the main surface was irradiated with X-ray as shown in the inset.

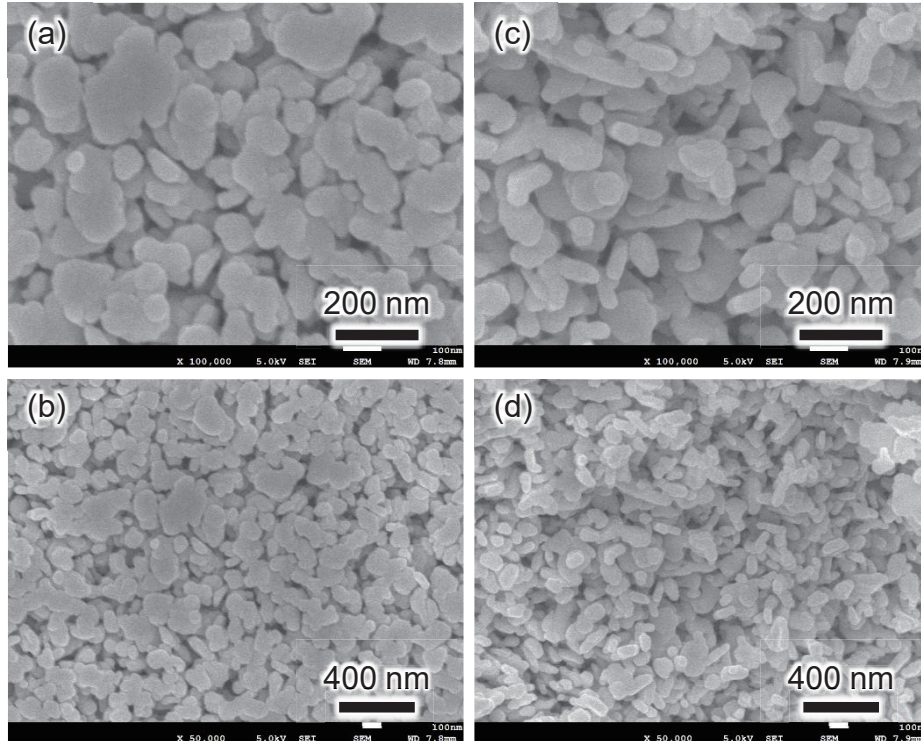


Fig. 5-39 FE-SEM images of (a,b) top surface and (c,d) fractured surface of 150CE at (a,c) high and (b,d) low magnifications.

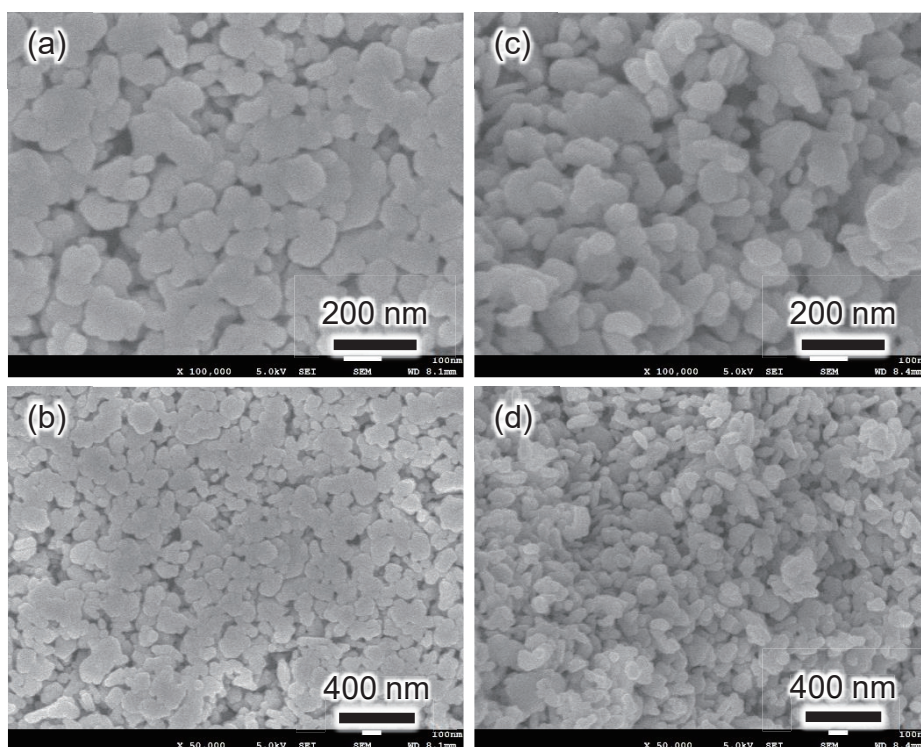


Fig. 5-40 FE-SEM images of (a,b) top surface and (c,d) fractured surface of 500CE at (a,c) high and (b,d) low magnifications.

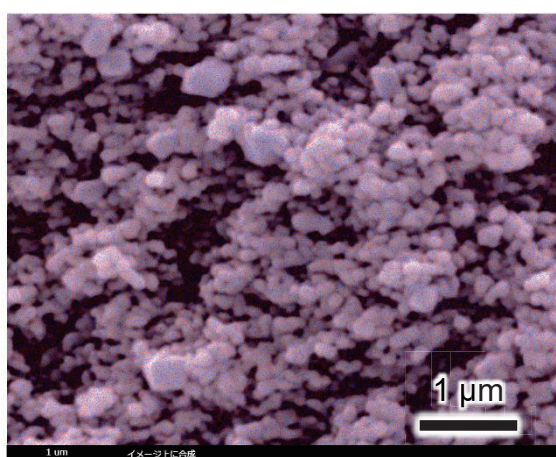


Fig. 5-41 An EDX elemental mapping image of fractured surface of 500CE (red: Co, blue: Ca).

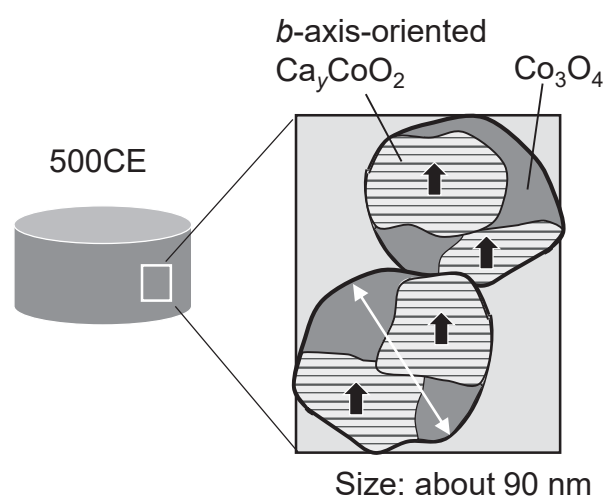


Fig. 5-42 A schematic illustration of the nanocomposite from  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in 500CE.

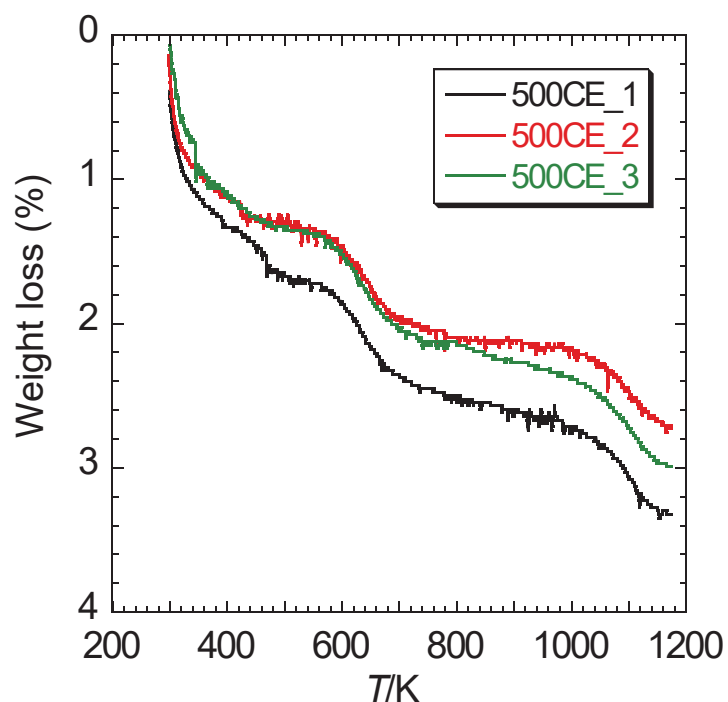


Fig. 5-43 TG curves measured for three different sintered pellets, which were fabricated in the same manner and pulverized with pestle prior to the measurements.

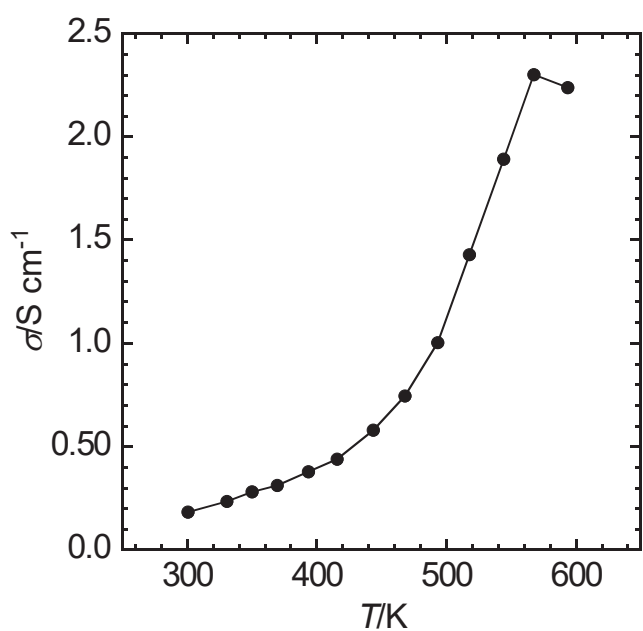


Fig. 5-44 Temperature dependence of in-plane electrical conductivity ( $\sigma$ ) of 500CE.

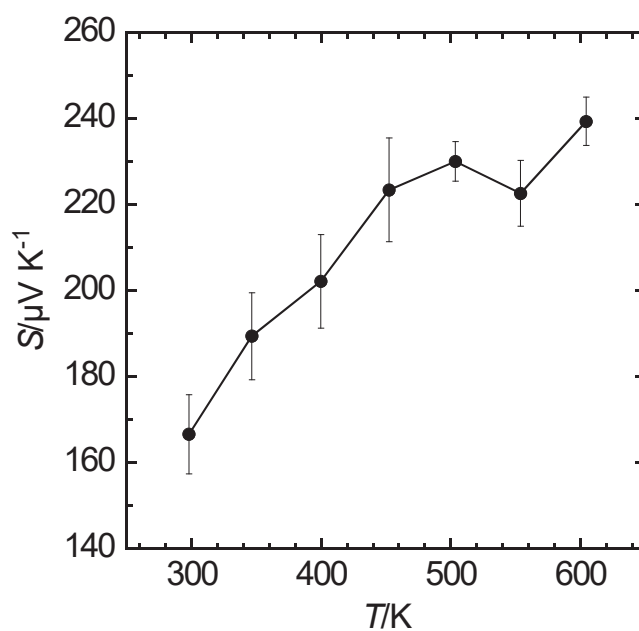


Fig. 5-45 Temperature dependence of in-plane Seebeck coefficient (S) of 500CE. The error bars represent the standard deviation of 10 repeated measurements on the same sample.

## 第6章 総括

熱電変換材料の性能は電気伝導率  $\sigma$ 、ゼーベック係数  $S$ 、熱伝導率  $\kappa$  の3つのパラメーターによって決定される。これらはキャリア濃度に依存するため、各パラメーターを独立に制御することは難しい。この問題の解決策として粒子のナノサイズ化や気孔の導入といった微細構造の制御が行われている。粒界や気孔界面でのフォノン散乱により熱伝導率が優先的に低減したり、エネルギーフィルタリング効果によってゼーベック係数が増大したりする。これにより準独立的にパラメーターが制御され、熱電特性が向上する。本論文では微細構造を制御するための前駆体として水酸化物を利用した。溶液プロセスによって水酸化物の形態や組成を制御し、成形、熱処理することによって層状コバルト酸化物系セラミックスの微細構造を制御し、熱電特性の向上を図った。

第3章では、電気伝導率とゼーベック係数の温度依存性を測定するための装置および測定システムの構築を行った。Nb ドープした  $\text{SrTiO}_3$  単結晶を標準試料として装置の精度を評価したところ、電気伝導率とゼーベック係数の相対誤差はそれぞれ 8% と 11% であり、誤差は比較的小さいことが確かめられた。

第4章では、 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  を前駆体とする反応性テンプレート粒成長法により  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  配向セラミックスの微細構造制御および熱電特性の評価を行った。テンプレート粒子としてアスペクト比の大きい  $\beta\text{-Co(OH)}_2$  マイクロ粒子を用いた場合、成形体のロットゲーリングファクターは  $f=0.97$  と完全配向  $f=1$  に近い値を示した。 $\beta\text{-Co(OH)}_2$  マイクロ粒子のアスペクト比が約 40 と高いために、一軸加圧成形によって容易に板状粒子が配向したと考えられる。この成形体を焼成したところ、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスのロットゲーリングファクターは  $f=0.96$  と高く、相対密度が 43.3% であったことから、従来にはない多孔質かつ配向したセラミックスが得られた。セラミックスの相対密度を調節するために印加圧力 ( $p=0.0, 0.4, 2.1, 5.0$  MPa) を変えてホットフォーミング法 (HF 法) を行った。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの相対密度は HF 法の圧力の増大と共に、41.0% から 83.8% まで増大し、どのセラミックスも  $f=0.89$  以上の高い  $c$  軸配向性を示した。放電プラズマ焼結法やホットプレス法を用いる従来の作製方法では  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの相対密度の低下と共にロットゲーリングファクターは低下していたが、本手法によって作製したセラミックスは相対密度が 41% と低いにもかかわらず、 $f=0.89$  を示した。これらのセラミックスは相対密度の増大と共に電気伝導率が増大した一方、ゼーベック係数は相対密度に依存せずほぼ変わらない値であった。同程度の密度をもつ  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  セラミックスの文献値と比較したところ、本手法のセラミックスは高い  $c$  軸配向性ゆえに、最も高い電気伝導率とパワーファクターを示した。そして、先行研究のデータをもとに本研究のセラミックスの熱伝導率を予想し  $ZT$  を計算したところ、 $ZT$  の平均値は約 0.3 となった。緻密で配向したセラミックスの  $ZT$  は 0.2 を下回るため、本手法で作製した高配向性かつ多孔質な微細構造は熱電特性の向上に有効だといえる。また、 $ZT$  の相対密度に対する関係性から、高い  $ZT$  を示す最適な相対密度は 60~85% であることが明らか

となった。

第5章では、前駆体として水酸化物固溶体である  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  を合成し、熱分解によって  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  配向セラミックスの作製と熱電特性の評価を行った。本研究では  $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  が原子レベルで固溶した  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  の熱分解を利用した。 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  はイオン半径が大きく異なるため両者は固溶し難い。そこで本研究では、 $\text{KOH}$  水溶液に金属イオンが溶解した原料溶液を滴下する逆共沈法によって、 $\text{Ca}$  濃度の高い  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  ( $z = 0.222$ ) 単相を合成した。373 K で仮焼した  $\text{Ca}_2\text{Co}_{1-z}(\text{OH})_2$  粉体を成形したところ、成形圧力が 500 MPa まで増大するに従い成形体の密度が上昇した。これは加圧によって層の剥離や破壊が起こり、充填しやすくなったからだと考えられる。成形体の表面は板状粒子が押しつぶされたような形をしており、板状粒子は加圧方向に対して積層した。成形体を酸素流入下、923 K で焼成したところ、トポタクティックな熱分解反応によって  $b$  軸に配向した  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  および  $\text{Co}_3\text{O}_4$  からなるセラミックスに変換した。粒子は  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  のナノコンポジットと考えられ、セラミックス中の  $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  の  $y$  値と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の相対量はそれぞれ  $y = 0.456 \pm 0.009$ 、 $16.7 \pm 0.7 \text{ mol}\%$  であった。 $\text{Ca}_y\text{CoO}_2$  配向セラミックスの面内方向の電気伝導率は 570 K まで半導体的な挙動を示した。多孔質なセラミックスであるが、923 K、5 h という短時間の焼成によって粒子がネッキングし、キャリアの伝導パスが形成したといえる。面内方向のゼーベック係数は比較的高い値を示し、粒界密度が高いことからエネルギーフィルタリング効果によってゼーベック係数が増大したと考えられる。

以上のように、前駆体として水酸化物を用いることで層状コバルト酸化物系セラミックスの配向性や気孔率などの微細構造の制御を行うことができた。そして得られた多孔質かつ高配向性の微細構造は熱電特性の向上に寄与した。本研究の手法は他の熱電変換材料（例：層状コバルト酸化物である  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$  やデラフォサイト型の  $\text{CuFeO}_2$ ）にも応用可能である。これによって得られる多孔質かつ配向したセラミックスは、従来の緻密で配向したセラミックスよりも優れた熱電特性を示すと推測される。

## 謝辞

博士論文を執筆するにあたり、様々な人に助けていただきました。修士論文の謝辞でも述べましたが、引継ぎ博士課程の学生として、再度感謝を述べます。まず、この研究室に迎えてくれた藤原忍教授に感謝いたします。博士課程に入ってから、私の時間にルーズなところや計画性のないところに、呆れさせてしまったかもしれません。それでも怒ることなく、見守っていただき、締め切りが近づいたら前もって教えていただくというこの流れで何とかここまで来たと思います。添削では、有意義なディスカッションをしていただき、自分では見落としている重要な考察を教えてくださいました。また、投稿論文の書き方についても、誤解のない文を書き、単数形か複数形かにも注意する姿勢を学びました。卒業してもなおこれができるか些か不安ではありますが、これからも精進したいと思います。誠に有難うございました。

熱電のテーマを与えてくださった萩原学助教には、藤原忍教授以上に迷惑をかけたのではないかと思います。私は人より記憶力が悪いので、何に迷惑をかけたかまではあまり思い出せませんが、思ったことをすぐ言うてしまう私の言動はひどかったらと思います。それでも何事もなく流して、ここまで研究をサポートしていただきました。萩原学助教の力がなければ測定装置は完成していませんでした。誠に有難うございます。

また本研究をまとめるにあたり、有益なディスカッションをしていただいた副査の今井宏明教授、近藤寛教授、山本崇史専任講師に、お詫びを言いたいほどに厚く感謝申し上げます。

研究生活を振り返るにあたり、博士課程 2 年の叶洪さんには精神面でサポートしていただきました。日本人にはないとても明るい性格で、話しているだけで不安やイライラが和らぎ笑顔に変わりました。誠に有難うございます。暇なときにまたランチでもしましょう。

修士課程 2 年の田藤正彦君には感謝することより感謝されることの方が多いような気がします。ここで名前を出します。田藤君のおかげで、教えることの楽しさや大変さを知ったかと思います。私が厳しいことをよく言っても、忘れたころにまた質問しに戻ってくるので、良い塩梅でディスカッションができたかと思います。誠に有難うございます。

中央試験所やマニユファクチャリングセンターの職員の方々にも、とてもお世話になりました。マニユファクチャリングセンターの方たちには、機械に無知な私がつけてきた設計図に、真摯に対応していただいたこともありました。深く感謝申し上げます。

最後になりましたが、ここでは書ききれなかった無機構造科学研究室のメンバーや、家族にも深く感謝申し上げます。家族には多くの学費と心配をかけさせました。働いたら、お金は自分で出すので一緒に海外旅行に行きましょう。

2020 年 1 月 13 日

下西里奈