

「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」  
平成 14 年度採択研究代表者

河本 邦仁

(名古屋大学大学院工学研究科 教授)

「ナノブロックインテグレーションによる層状酸化物熱電材料の創製」

## 1. 研究実施の概要

本研究は、機能ナノブロックをインテグレートしてできる自然及び人工層状構造酸化物を構築することにより、電子及びフォノン輸送をそれぞれのナノブロックで独立に制御して、高熱電変換性能を実現することを目指している。

平成 17 年度は、酸化物モジュールの出力特性の詳細な検討から、今後の指針を与えるロードマップを提案し、(1)新規高性能N型酸化物材料の探索、(2)P型層状コバルト酸化物セラミックスの単結晶レベルまでの特性向上が必要なことを示した。これに基づいて、新規N型酸化物材料として有望視されている  $\text{SrTiO}_3$  の高温熱電変換特性を解明するとともに、酸化物ホモ・ヘテロ界面に生成する 2 次元電子ガスが巨大熱電効果を発現する現象を詳細に検討し、ナノブロックインテグレーションによる高効率化に向けて重要な足がかりを得た。一方、P型酸化物に関しては、高配向CCO セラミックスで  $ZT=0.4@1,000\text{K}$  を実現した。いまだ単結晶レベルには至っていないが、効率アップのための材料課題がクリアにすることことができた。

我々が掲げるナノブロックインテグレーションの概念を裏付ける物理的基礎の確立のための検討も並行してすすめ、Co酸化物系には及ばないものの新しい酸化物系も発見した。また、ナノ構造や組成の精密な制御によって、材料の持つ基本性能を量子効果等によってさらに向上させる試みも行い、成果を上げることができた。

今後、ナノブロックインテグレーション概念に基づいて構築した酸化物ハイブリッド結晶を用い、ナノ・ミクロ構造を制御して高効率化した材料素子をモジュールに組み込んで、熱電変換デバイス・システムへ応用していく可能性が十分期待できるところに来たと確信している。

## 2. 研究実施内容

### 2.1 高濃度キャリアドープした $\text{SrTiO}_3$ の高温熱電変換特性解明

Ti 含有酸化物結晶の電子状態、具体的には「Ti 3d  $t_{2g}$ 軌道からなる伝導帯状態密度が大きいため、キャリア電子を金属並みの  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  以上に高めても大きな Seebeck 係数が得られる」という材料設計指針に基づき、 $\text{SrTiO}_3$  バルク単結晶(*J. Appl. Phys.* **2005**)及びエピタキシャル薄膜を用いて高温熱電変換特性を調査した結果、Nb を約 20%ドープした  $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$  が 1000K において *n* 型金

属酸化物では最高の性能指数  $ZT = 0.37$  を示すことを明らかにした(*Appl. Phys. Lett.* **2005** / マテリアルインテグレーション **2005**)。また、ホットプレス法により作製した  $\text{SrTiO}_3\text{Nb}$  細密セラミックが、1000K でエピタキシャル薄膜とほぼ同等の性能指数  $ZT = 0.35$  を示すことを明らかにした(*J. Ceram. Soc. Japan* **2006**)。さらに、 $\text{SrTiO}_3$  の極薄領域に閉じ込めた二次元電子ガスが極めて大きな Seebeck 係数を発現することを実験的に明らかにした(論文投稿準備中)。

## 2.2 反応性固相エピタキシャル成長法を利用した層状コバルト酸化物エピタキシャル薄膜の作製

金属酸化物熱電変換デバイスの実現のためには、用いる熱電材料の真の物性を知る必要があると考え、独自の反応性固相エピタキシャル成長法(*J. Ceram. Soc. Japan* **2006** [review])を更に発展させることにより、 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$  (*Cryst. Growth Des.* **2005**)、 $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 0.3$ ,  $y \sim 1.3$ ) (*Inorg. Chem. (communication)* **2006**)、 $\gamma\text{-Sr}_{0.32}\text{Na}_{0.21}\text{CoO}_2$  (*Appl. Phys. Lett.* **2006**)、及び  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (*submitted*) の高品質エピタキシャル薄膜を作製し、その物性値を詳細に測定・解析した。また、熱電変換とは直接関係しないが、 $\text{Na}_{0.8}\text{CoO}_2$  エピタキシャル薄膜を応用したガラス基板上の三次元配向薄膜作製にも成功した(*Adv. Mater. In press*)。

## 2.3 層状酸化物におけるナノブロック・インテグレーションの物理的基礎の確立

早大グループは、ナノブロック・インテグレーションの概念を 4d 遷移金属に適用し、その物理的基礎を実験的に検証・確立することを目指した。具体的には、様々な層状 4d 遷移金属酸化物 ( $R_2\text{PdO}_4$ ,  $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ba}_2\text{Rh}_2\text{O}_y$ ) の熱電特性を系統的に調べた。その結果、系の熱電特性はミスフィット比と強い相関があることがわかった。また新しい試みとして、低温で優れた熱電特性を示す酸化物の開発にも力を入れた。その結果  $\text{IrBaO}_3$ において 100 K 前後で層状コバルト酸化物に匹敵する電力因子を見出すことができた。昨年度の暮れに発見した室温強磁性体  $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_y$  は本研究の副産物というべきものであるが、Sr を Ca に部分置換することによって熱電特性を数倍改善することができるを見出した。これはこの系の熱起電力が、磁性と結合したマグノンドラッグ機構によって増大していることを示唆している。

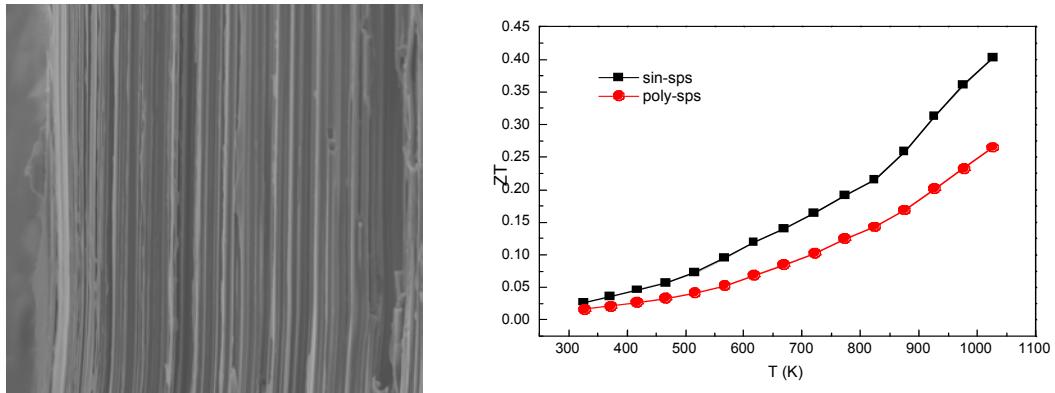
## 2.4 結晶構造解析と配向セラミックス

寺崎グループとの協力研究として、Rh 系複合格子酸化物熱電半導体の結晶学的研究を実施した。同じ実験法を用いて、Bi を含むコバルト酸化物熱電半導体の複合格子の研究も実施した。イオン置換法による新しい酸化物熱電半導体の創製と耐熱性能の向上に関する研究を実施した。その結果、従来は整合相だと思われてきた  $A_x\text{CoO}_2$  ( $A = \text{Na}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ) の多くでアルカリ土類金属の密度が非整合周期を持つことが分かった。この非整合周期に呼応して、 $\text{CoO}_2$  層の Co イオンの荷数も非整合周期を持っている。

スパークプラズマ焼結法により高配向性バルク熱電半導体、 $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ 、を作製し、 $ZT = 0.4 @ 1000\text{K}$  の p型ブロック実現に成功した。近年、透明電極材料として見直されてきた  $\text{CuFeO}_2$ 、 $\text{CuCrO}_2$  等のデラフォッサイトが新しい熱電酸化物半導体の候補となることを発見し、初期的なデータとバンド構造などについて報告している。

物理的なアプローチに関して、冷中性子散乱測定によって、1meV 前後の低エネルギー励起の存在を幾つかのコバルト系酸化物熱電半導体で確認し、これらが、コバルト酸素三角格子のコル

ゲーションモードによると解釈した。理論研究として、酸化物熱電半導体における電荷ホッピングのシミュレーションを行っている。



写真は  $ZT=0.4@1000K$  を実現したp型ブロック材料の走査電顕写真である。写真の幅と高さはおよそ 60 ミクロンである。無次元化性能指数 ZT の温度変化も示す。

## 2.5 ナノ構造及び非化学量論を精密制御した酸化物熱電材料の合成

九大グループでは、ナノブロックインテグレーションによる新規酸化物熱電材料創製の究極目標のひとつである電子系とフォノン系の独立制御の実現に向けて、一次粒子自体あるいはその内部にナノ構造を作り込む=built-in extrinsic nanostructure の実現と、それによる非従来型の熱電物性の発現を検討している。今年度の主な成果として、(1)ナノボイド構造制御による選択的フォノン散乱と熱伝導率低減について、緻密焼結体内部にナノボイドを形成する VFA (Void Forming Agent) の混合・分散状態を改善した結果、従来よりも導電率が大幅に向上升し、さらにナノボイド導入によりゼーベック係数が有意に増大したため、性能指数は 1000K で約  $4 \times 10^{-4} K^{-1}$ 、 $ZT = 0.44$  が得られた。(2)フォノン散乱ブロックの新しい設計指針として、 $SrCoO_3$  系ペロブスカイトの Brownmillerite–Perovskite 構造相転移に伴う酸素空孔のランダム化によるフォノン散乱の増強を検討し、酸素分圧や温度の変化に伴う熱拡散率の可逆的な増減として、初めて明確に捉えることに成功した。(3)磁性希土類や異種アニオンのドーピングによるキャリア伝導ブロックの変調を検討し、擬一次元的結晶構造を持つ  $Ca_3Co_2O_6$  系酸化物への Ho ドーピングにより、高温での熱電特性が大幅に向上了。また、 $NaCo_2O_4$ への F-ドーピングに成功し、O サイトへの F の置換固溶により、a 軸長と格子体積が減少し、c 軸長が増大することを見出した。

## 2.6 新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製

### (1) n 型バルク焼結体と平板型モジュールの高性能化

16 年度作製した平板型モジュールの n 型には  $LaNiO_3$  が用いられている。17 年度はそれよりも高い ZT を有する n 型酸化物を用いたモジュールの作製を試みた。用いた n 型材料は  $CaMnO_3$  ペロブスカイトと化合物である。 $CaMnO_3$  に関しては Mn サイトを高価数の Mo, Nb, W, Ta で置換した試料を合成した。それらの特性を評価した結果、 $CaMn_{0.98}Mo_{0.02}O_3$  が最も高い出力因子を示した。次にさらなる特性向上を目指し、焼結前に冷間静水加圧(cold isostatic pressure: CIP)により成型を行

い、その処理時間が熱電特性に与える影響を調べた。その結果、CIP 処理時間が長くなるほど電気抵抗率が低下することが分かった。

p型及びn型素子として  $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$  と  $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$  組成を有する焼結体を用いた。前者はホットプレス焼結により、後者はCIP後、大気圧焼結により作製した。断面の一辺が約5mm、高さが4.5mmとなるよう酸化物素子を切り出した。これらの素子と酸化物を混合した銀ペースト及び銀シートを用い8対の発電モジュールを作製した。モジュールの一方の面を700°Cに加熱し、他面を25°Cの循環水で冷却した時、0.135Wの出力が得られた。この出力は材料の特性を十分に出し切れていない。その原因は接合抵抗にある。今後、接合材料も含め、モジュール化技術の改善を図る。

### (2) フレキシブル酸化物熱電素子の作製

これまで、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系の薄膜をPLD法やRFスパッタリング法を用いて石英ガラス基板上に作製し、その特性評価を行ってきた。基板加熱を行わずポストアニールによって結晶化を行った場合、650°Cといった比較的低温で結晶化を行うことができ、ゼーベック係数に関してはバルク体よりも大きな値を取ることを16年度に報告している。17年度はさらに製膜の低温化を進め基板加熱もポストアニールも行わず薄膜を形成した。その結果、石英ガラス上だけでなくポリイミド上にも熱電特性を有する薄膜を形成することができた。n型酸化物のポリイミド上への製膜が可能になれば、フレキシブル熱電モジュールが実現でき、さらにコンピューター廃熱等電子機器への応用も可能となる。

### (3) コンビナトリアル合成技術の高速化

これまで、溶液原料を用いた高速合成法での律速は混合溶液をアルミナ基板上へ塗布する段階であった。この課題を克服するため、調製装置の製造元であるバイオテック株式会社と共に、96種類の試料を同時に基板上へ塗布する装置を開発した。これにより45分を必要とした溶液の塗布を1分以内で完了することが可能となった。また基板について、アルミナ基板以外で、より良質の厚膜試料が作製可能な基板材料の探索を行った。その結果、ジルコニア基板上で良質の厚膜が作製できた。これによりゼーベック係数評価の自動化も可能となる。

## 3. 研究実施体制

### 「名大」グループ

- ①研究分担グループ長：河本 邦仁（名古屋大学、教授）
- ②研究項目：ナノブロックインテグレーションの指針構築と結晶構造設計ならびに研究の統括

### 「早大」グループ

- ①研究分担グループ長：寺崎 一郎（早稲田大学、教授）
- ②研究項目：層状酸化物におけるナノブロック・インテグレーションの物理的基礎の確立
  - (1) 層状ロジウムの熱電特性とナノブロック・インテグレーション
  - (2) 低温で高い熱電特性を示すイリジウム酸化物の探索

- (3) 室温強磁性体  $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_y$  のマグノンドラッグによる熱起電力増強効果の解明  
などについて研究を行い、各グループと連携しつつ最高性能の酸化物素子実現を目指す。

#### 「東北大」 グループ

- ①研究分担グループ長：梶谷 剛（東北大学大学院工学研究科、教授）  
②研究項目： 東北大学の梶谷研究室の教員・職員と大学院生および金属材料研究所の前川研究室の小椎八重航氏と新素材設計開発施設の湯蓋邦夫氏とが梶谷と協力して新規熱電半導体の開発と多層膜熱電半導体デバイスの開発研究を行っている。本研究グループの研究しているナノブロックを有する熱電半導体は複雑な結晶構造を取る傾向にあり、それを解明するためには、3次元結晶学では足りず、3+1次元から3+3次元の空間群の概念を利用した解析が必要である。特に平成17年度からグループに参加してくれた湯蓋氏は高分解能電子顕微鏡を用いた高次結晶の解析に秀でている。金属材料研究所の小椎八重氏は理論家であり、すでにバルクの熱電半導体のゼーベック効果に対するキャリアのスピント軌道の秩序の影響の大きいことを理論的に予測した所、その予測値が実験結果の定量的解釈に役立つので世界中から評価されている。  
本グループでは、固相反応法、金属錯体重合法、電気化学法および気相反応法によりバルク試料を作っており、PLD法と真空蒸着法によって薄膜あるいは多層膜の熱電材料創成を目指している。
  - ・本グループの特徴の一つは電子顕微鏡、X線および中性子回折による正確な結晶構造解析を行っている点にあり、寺崎グループの創成した2種類の Rh 系酸化物熱電材料の高次元空間群を考慮した解析にも成功している。
  - ・PLD法により、バルクでは得られない Sr349 結晶のC軸配向膜を得ている。この結晶の熱電性能は Ca349 と良く似ていたが、電気伝導性はこちらの方が優れている可能性が高い。PLD装置の他に真空蒸着装置も可動しており、広い物質系の中から熱電子放射型多層膜熱電デバイスの候補となる物質の組み合わせを探索している。
  - ・今期新たにプラズマ焼結装置が搬入されたので、これを利用して本年度から研究した所、熱電性能に優れたバルク材料の作成に成功した。
  - ・理論的な研究として、スピント軌道の秩序に関する従来の熱電半導体の理論を熱電子放射による高い熱電能解明に向けて拡張中である。

#### 「九大」 グループ

- ①研究分担グループ長：大瀧 倫卓（九州大学、助教授）  
②研究項目：層状構造を構成するナノブロック層の機能抽出と非化学量論を精密制御した酸

## 化物熱電材料の合成

### 「産総研」 グループ

- ①研究分担グループ長：舟橋 良次（産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門、主任研究員）
- ②研究項目：新規高性能熱電酸化物の探索と発電モジュールの作製

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文（原著論文）発表

- 舟橋良次、三原敏行、三上祐史、浦田さおり、安藤直子、“熱電変換システムの新展開”、セラミックス、Vol. 40, No. 7, pp.530–533 (2005)
- 宮崎譲、舟橋良次、層状コバルト酸化物の結晶構造と熱電特性、セラミックス、No.3、pp. 178–182 (03. 2006)
- S. Begum, Y. Ono, Y. Miyazaki and T. Kajitani: "Synthesis and Thermoelectric Properties of Misfit Cobaltites,  $[Bi_{2-\delta}Sr_{2-x}Co_xO_4]_{RS}[CoO_2]_p$ " Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 30(2005)495-498.
- Y. Miyazaki, Y. Suzuki, M. Onoda, Y. Ishii, Y. Morii and T. Kajitani: "Bismuth Substitution Effect on the Structure and Thermoelectric Properties of  $[Ca_2CoO_3]_p[CoO_2]$ " Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 30(2005)499-502.
- T. Kajitani, Y. Miyazaki, Y. Ono, K. Hamano, S. Inayama and Y. Hasegawa: "Cold Neutron Inelastic Scattering Study for Co-121 and Related Cobaltites" Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 30(2005)507-510.
- X. Huang, Y. Miyazaki and T. Kajitani: "Single Crystal Growth of  $\beta$ - $Ca_xCoO_2$ (x=0.5) by Flux Growth Technique" Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 30(2005)511-514.
- K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani: "Crystal Structure of Thermoelectric Compound  $[Bi_{1.79}Sr_{1.98}O_y]_{0.63}[RhO_2]$ " Jpn.J.Appl.Phys.44(2005)8557.
- K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki and T. Kajitani, "Crystal Structure of the Misfit-Layered Compound  $[Bi_{1.94}Ba_{1.83}O_y]_{0.56}[RhO_2]$ " Japanese Journal of Applied Physics 45 (2006) 179-185.
- Shingo Ohta, Takashi Nomura, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Hideo Hosono and Kunihito Koumoto, "Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> epitaxial film at high temperature", *Appl. Phys. Lett.* **87**, 092108 (2005).
- PX. Zhu, T. Takeuchi, H. Ohta, WS. Seo and K. Koumoto, "Preparation and thermoelectric properties of  $Na_xCoO_2 / Co_3O_4$  layered nano-composite", Mater. Trans. 46, 1453 (2005).
- S. Ohta, H. Ohta and K. Koumoto, "Grain size dependence of thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> polycrystals", *J. Ceram. Soc. Japan* **114**, 102 (2006).

- H. Ohta, "Reactive Solid-Phase Epitaxy: A powerful method for epitaxial film growth of complex layered oxides [Review]", *J. Ceram. Soc. Japan* **114**, 147 (2006).
- K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, H. Yanagi, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Epitaxial film growth and superconducting behavior of sodium-cobalt oxyhydrate,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2\text{-yH}_2\text{O}$  ( $x\sim 0.3$ ,  $y\sim 1.3$ )", *Inorg. Chem. (communication)* **45**, 1894 (2006).
- K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, "Fabrication and thermoelectric properties of layered cobaltite,  $\square\text{-Sr}_{0.32}\text{Na}_{0.21}\text{CoO}_2$  epitaxial films", *Appl. Phys. Lett.* **88**, 082109 (2006).
- S. Okada and I. Terasaki, "Physical properties of Bi-based rhodium oxides with  $\text{RhO}_2$  hexagonal layers", *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) 1834-1837.
- S. Okada, I. Terasaki, H. Okabe and M. Matoba, "Transport properties and electronic states of the layered rhodium oxide  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_{1.8}\text{Ba}_2\text{Rh}_{1.9}\text{O}_y$ ", *J. Phys. Soc. Jpn* **74** (2005) 1525-1528.
- T. Mizokawa, L. H. Tjeng, H.-J. Lin, C. T. Chen, R. Kitawaki, I. Terasaki, S. Lambert, and C. Michel, "X-ray absorption study of layered Co oxides with a Co-O triangular lattice", *Phys. Rev. B* **71** (2005) 193107 (4 pages)
- W. Kobayashi, S. Ishiwata, I. Terasaki, M. Takano, I. Grigoraviciute, H. Yamauchi and M. Karppinen, "Room-temperature ferromagnetism in  $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-d}$  ( $0.2 < x < 0.25$ )", *Phys. Rev. B* **72** (2005) 104408 (5 pages)
- I. Terasaki, "Thermoelectric properties of layered transition-metal oxides", Proceedings of the 24th International Conference on Thermoelectrics (IEEE, Piscataway, 2005), pp.286-291.
- K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki, and T. Kajitani, "Crystal structure of the thermoelectric compound  $[\text{Bi}_{1.79}\text{Sr}_{1.98}\text{O}_y]_{0.63}[\text{RhO}_2]$ ", *Jpn. J. Appl. Phys. PartI*, **44** (2005) 8557-8561.
- K. Yubuta, S. Okada, Y. Miyazaki, I. Terasaki, and T. Kajitani, "Crystal structure of the thermoelectric compound  $[\text{Bi}_{1.79}\text{Ba}_{1.98}\text{O}_y]_{0.63}[\text{RhO}_2]$ ", *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, **45** (2006) 179-185.
- S. Shibasaki and I. Terasaki, "Thermoelectric properties of layered oxide  $\text{R}_2\text{PdO}_4$  ( $\text{R}=\text{La, Nd, Sm, and Gd}$ )", *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 024705 (4pages).
- Y. Miyazaki, X. Y. Huang, and T. Kajitani: "Compounds and subsolidus phase relations in the  $\text{CaO}\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-CuO}$  system" *J. Solid State Chem.* 178(2005) 2973-2979.
- J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, J. A. Chakhalian, H. Nozaki, H. Hazama, Y. Ono, T. Kajitani "Spin state transition in Ca-doped  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  with the nominal Co valence below 3.16" *Solid State Communication* 137(2006)36.
- N. Bulut, W. Koshiba and S. Maekawa " Magnetic Correlations in the Hubbard Model on Triangular and Kagome Lattices" *Phys. Rev. Let.* 95(2005), 037001

- Y. Miyazaki, H. Ogawa and T. Kajitani: "Preparation and Thermoelectric Properties of Misfit-Layered Sulfides  $[Ln_2S_2]_pNbS_2$ " Proc. ICT2004, Adelaide, 25-29 July 2004. CR-ROM (2005) #081.
- J. Sugiyama, J. H. Brewer, E. J. Ansaldo, J. A. Chakhalian, H. Nozaki, H. Hazama, Y. Ono, T. Kajitani "Spin state transition in Ca-doped  $Na_{0.7}CoO_2$  with the nominal Co valence below 3.16", Proc. ICT2004, Adelaide, 25-29 July 2004. CR-ROM (2005) #090.
- Y. Miyazaki, Y. Suzuki and T. Kajitani, "Preparation and Thermoelectric Properties of Oxygen-deficient Misfit-Layered Cobaltite  $[Ca_2CoO_3-d]_pCoO_2$ ", Proc. ICT2004, Adelaide, 25-29 July 2004. CR-ROM (2005) #129.
- E. Guilemau, M. Mikami, R. Funahashi, and D. Chateigner, "Synthesis and thermoelectric properties of  $B_{2.5}Ca_{2.5}Co_2O_x$  layered cobaltites", Journal of Material Research, Vol. 20, No. 4, pp.1002-1008 (2005)
- M. Mikami, R. Funahashi, "The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of  $Ca_3Co_2O_6$  compounds", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, No. 5, pp.1670-1674 (2005)
- M. Mikami, N. Ando and R. Funahashi, "The effect of Ag addition on electrical properties of the thermoelectric compound  $Ca_3Co_4O_9$ ", Journal of Solid State Chemistry, Vol. 178, pp. 2186-2190 (2005)
- M. Mikami, E. Guilmeau, R. Funahashi, K. Chong, D. Chateigner, "Enhancement of electrical properties of the thermoelectric compound  $Ca_3Co_4O_9$  through use of large-grained powder", Journal of Material Research, Vol. 20, No. 9, pp. 2491-2497 (2005)
- R. Funahashi, T. Mihara, M. Mikami, S. Urata, and N. Ando, "Power Generation of Thermoelectric Oxide Modules", Proceedings of 24th International Conference on Thermoelectrics, pp. 292-299 (2005)
- E. Guilmeau, M. Pollet, M. Hervieu, H. Muguerza, R. Cloots, M. Mikami, and R. Funahashi, "Structural features and transport properties of iodine intercalated misfit layer  $BiCaO_2]_2[CoO_2]_{1.69}$  single crystals", Proceedings of 24th International Conference on Thermoelectrics, pp. 27-30 (2005)
- K. Koumoto, I. Terasaki, and R. Funahashi, "Complex Oxide Materials for Potential Thermoelectric Applications", MRS Bulletin, Vol. 31, pp.206-210 (2006)
- Y. Nojiri, M. Ohtaki, "Site-selective Substitution by Transition Metal Cations for  $NaCo_2O_4$  via Ion-Exchange", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113** (6), 400-404 (2005).
- T. Souma, M. Ohtaki, "Synthesis and Rietveld Analysis for  $CoSb_3$  Compounds Prepared by Sb Self-flux Method", *Proc. 24th Int. Conf. Thermoelectrics*, pp. 121-124 (2005).
- T. Souma, M. Ohtaki, "Preparation and Thermoelectric Properties of  $Co_xFe_yNi_zSb_3$  ( $x+y+z=1$ ,  $x=0$  to 1,  $y=z$ ) Sintered Samples", *Proc. 24th Int. Conf. Thermoelectrics*, pp. 125-128 (2005).

- T. Souma, M. Ohtaki, "Comparison of Structural Parameters for  $Zn_{4-x}Cd_xSb_3$  Compounds Analyzed by the Rietveld Method Using Two Crystallographic Models", *Proc. 24th Int. Conf. Thermoelectrics* pp. 407-410 (2005).
- T. Souma, M. Ohtaki, "Evaluation of Durability of Thermoelectric Properties for  $Zn_4Sb_3$  Compounds", *Proc. 24th Int. Conf. Thermoelectrics* pp. 411-414 (2005).
- M. Ohtaki, K. Shouji, "Strong Influence of  $CO_2$  Partial Pressure on Inhomogeneous Na Distributions and the Thermoelectric Performance of Polycrystalline  $NaCo_2O_4$ ", *Proc. 24th Int. Conf. Thermoelectrics* pp. 469-472 (2005).
- N. V. Nong, M. Ohtaki, "Magnetic and High-Temperature Thermoelectric Properties of Rare Earth Containing  $(Ca,R)_3Co_2O_6$  Compounds", *Proc. 7th Cross Straits Symp. Mater. Energ. Environ. Sci.*, pp. 135-136 (2005).
- T. Souma, M. Ohtaki, "Synthesis and Structural Analysis for Zn-rich Region of  $Zn_{4-x}Cd_xSb_3$  Bulk Crystals", *Proc. 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (CD-ROM version)*, #027 (2005).
- T. Souma, M. Ohtaki, "Relation between Solidification Conditions and Chemical Compositions on Vacuum Casting of  $CoSb_3$  Compounds", *Proc. 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (CD-ROM version)*, #028 (2005).
- T. Souma, M. Ohtaki, "Preparation and Rietveld Analysis for the Bulk Crystals of (Co, Fe, Ni) $Sb_3$  Compounds", *Proc. 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (CD-ROM version)*, #029 (2005).
- M. Ohtaki, R. Hayashi, S. Maehara, "Reduction of Thermal Conductivity by Enhanced Phonon Scattering in Oxide Materials with Nanovoid Structure", *Proc. 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (CD-ROM version)*, #112 (2005).
- T. Souma, M. Ohtaki, "Structural Refinement for (Zn, Cd)Sb Compounds Grown by Vacuum Casting Method", *Proc. 23rd Int. Conf. Thermoelectrics (CD-ROM version)*, #139 (2005).
- T. Souma and M. Ohtaki, "Synthesis and Rietveld Analysis of  $Zn_{4-x}Cd_xSb_3$  Bulk Crystals in the Zn-rich Region", *Journal of Alloys and Compounds*, **413**, 289-297 (2006).
- "Effect of Rare-Earth Cation Doping on Enhacement of the Thermoelectric Power of Zinc Oxide", K. Fuda, and S. Sugiyama, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F11-15, in on-line version (2006)
- Hiroshi Itahara, Won-Seon, Sujeong Lee, Hiroshi Nozaki, Toshihiko Tani, Kunihiro Koumoto, "The Formation Mechanism of a Textured Ceramic of Thermoelectric  $[Ca_2CoO_3]_{0.62}[CoO_2]$  on  $\beta$ - $Co(OH)_2$  Templates through in Situ Topotactic Conversion" J. Am.. Chem. Soc., 127, 6367-6373 (2005)
- Shahanz Begum, Y.Ono, Y.Miyazaki and T.Kajitani "Synthesis and Thermoelectric Properties of Misfit Cobaltites,  $\{Bi_{2-\delta}Sr_{2-x}CoO_4\}RS\{CoO_2\}_p$ " Transactions of the Materials Research Society of Japan 30(2005)495.

- T.Kajitani, Y.Miyazaki, Y.Ono, K.Hamano, S.Inayama and Y.Hasegawa “Cold neutron inelastic scattering study for Co-121 and related cobaltites” Trans.Mater.Res.Soc.Jpn 30(2005) 507-510.

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：1 件 (CREST 研究期間累積件数：7 件)