研 究

Sr, Cu 複合置換 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ の熱電特性

上垣外直也, 神島 謙二, 柿崎 浩一, 平塚 信之

埼玉大学大学院理工学研究科, 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255.

Thermoelectric Property of Sr and Cu Substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$

Naoya Kamigaito, Kenji Kamishima, Koichi Kakizaki and Nobuyuki Hiratsuka

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimo-ohkubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan.

Received December 8, 2009

SYNOPSIS

$\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.3$; $y = 0, 0.05, 0.1$) samples were prepared by using a conventional ceramic method. The crystal structure, bulk density and thermoelectric properties of the samples were investigated. In the X-ray diffraction patterns of the samples sintered at 1100°C , the single phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ was obtained. Lattice constants were increased with x and y , which suggested that Sr and Cu were substituted for Ca and Co in the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ structure, respectively. The sample with $x = 0.3$ and $y = 0.1$ got the highest density because the grain size became small and the void was removed.

The highest density sample had the highest conductivity in all samples. The Seebeck coefficient didn't change by substitution. As a result, the sample with $x = 0.3$ and $y = 0.1$ had the highest power factor in all samples because of increase of the conductivity by substitution.

KEY WORDS

layerd cobaltite, natural super lattice, thermoelectric properties, Seebeck coefficient, power factor

1 結 言

全地球規模のエネルギー問題として化石燃料の枯渇や化石燃料の大量消費に伴う CO_2 の発生による地球温暖化など解決しなければならない緊急の課題がある。これらの課題の重要な解決策として熱電変換発電があり、それを担う熱電変換材料が注目されている。その熱電変換材料の性能は、ゼーベック係数(S)、電気抵抗率(ρ)、熱伝導率(κ)を用いた性能指数 $Z = S^2/(\rho\kappa)$ で表される。また、性能指数 Z には温度(T)のパラメータが含まれており、 ZT で表示することにより無次元化するので他の試料とも性能が比較できるようになる。したがって、 ZT の値が高いほど優れた熱電変換材料として評価される。

$ZT = 1$ 以上の性能を示す Bi_2Te_3 系¹⁾ および PbTe 系²⁾ は高温大気中での安定性が乏しいこと、および毒性があるため使用上の制限が多い。それに対して、高温大気中で化学的にも安定である酸化物系は有望とされている。その酸化物の中でも、層状Co酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ は高い熱電特性を持つと報告されている³⁾。それは $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ が、高い導電率および大きなゼーベック係数の発現を担う CoO_2 層と低い熱伝導率の発現を担

う岩塩型層からなる自然超格子構造を持つためである^{4,5)}。一つの結晶場で電子系と熱を運ぶフォノン系を同時に制御することは大変難しいが、自然超格子構造の2つの層が電気伝導と熱伝導の役割を分担することでそれが可能になると報告されている^{3,6)}。

この $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ の熱電変換性能を向上させるために他の元素を置換する研究も報告されている。すなわち、S. Li 等は $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ におけるCaイオンをSrイオンで置換した⁷⁾。Q. Yao 等はCoイオンを他の金属イオンで置換した効果を報告している⁸⁾。この他にもAgイオン^{9,10)}、Naイオン¹¹⁾、Feイオン^{8,12)}、Biイオン¹³⁾、Nd-Naイオン¹⁴⁾、Gd、Yイオン¹⁵⁾ およびEuイオン¹⁶⁾ の希土類元素で置換した試料の熱電特性も報告されている。

S. Li 等は $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0 \sim 1.0$) において $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0$) の試料は 1100°C 以下では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ と同じ結晶構造を持つ安定な $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 型³⁾ であるが、Srイオンで置換すると 1000°C 以上の焼成でペロブスカイト型の $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ に相転移すると報告している⁷⁾。著者等も実験プロセスは異なるが、

同様の組成範囲で実験を行った。実験結果は、950°C以下では単相が得られるが1100°Cで焼成するとやはり異相が生じた。

また、S. Li等の報告では焼結密度の記述はないが、著者等の作製した試料は焼結密度が低いものであった。その大きな要因は950°Cの低温焼成では高密度化が実現しないことにある。そこで著者等の実験では1100°Cの高温で焼成しても $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 型³⁾で、高い焼結密度の試料が得られることを作製上の目標とした。異相が生じる原因として著者等はイオン半径が1.00 Åの Ca^{2+} イオンがイオン半径のより大きな Sr^{2+} イオン(1.18 Å)で置換されるので、高温焼成すると岩塩型 Ca_2CoO_3 層と CoO_2 層の格子のミスマッチが大きくなることに因ると考えた。そこでSrイオンで置換された岩塩型 Ca_2CoO_3 層の格子間隔が広がるのに伴い、自然超格子構造を構成するもう一方の CoO_2 層の格子間隔も広げれば格子が調和してそれにより異相が生成しなくなると考えた。具体的には、イオン半径が0.55 Åである Co^{3+} イオンよりもイオン半径が0.73 Åと大きい Cu^{2+} イオンで同時に置換することである。すなわち、 $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ を作製して、二つの層が互いに広がり格子のマッチングが取れるようになることで、より高い焼成温度でも層状構造を維持することができ、結果として、焼成温度の上昇が焼結密度の増大につながると考えられる。

本研究では、層状Co酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ へのSrイオンとCuイオンの複合置換によって作製した試料の結晶構造、焼結密度および熱電特性について報告する。

2 実験方法

$\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$) 試料は、通常の粉末冶金法により作製した。出発原料として市販の CaCO_3 , Co_3O_4 , SrCO_3 , CuO を用いて、化学量論組成になるように秤量した。これらの粉末を ZrO_2 ボールを用いて湿式ボールミルで24時間混合した後、乾燥した。この混合粉を円板状に一軸加圧成型し、900°Cで12時間、大気中で仮焼成した。これを乳鉢で30分間粉砕し、得られた粉末を1 t/cm²で棒状(5×5×20 mm)に成型した後、1100°Cで5時間、酸素雰囲気中で本焼成した。

得られた焼結体の結晶構造はCu-K α 特性X線($\lambda=1.54050$ Å)を用いたX線回折法(XRD)により測定した。焼結体の密度はアルキメデス法で測定した。電気抵抗率は4端子法で、またゼーベック係数は熱電測定装置(RZ2001i)を用いて測定した。結晶粒子の状態は走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

3 結果および考察

3.1 結晶構造

Fig.1は $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$)のX線回折図を示す。すべての試料において層状Co酸化物である $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 相¹⁷⁾であることが確認され、その中の4試料を例示してある。また、 $x=0, y=0$ の試料の格子定数はそれぞれ、 $a=4.82$ Å, $b=4.53$ Å, $c=10.8$ Åである。これに対して、

SrとCuで置換した $x=0.1, y=0.1$ の試料は $a=4.83$ Å, $b=4.55$ Å, $c=10.8$ Åである。 $x=0.3, y=0.05$ の試料は $a=4.85$ Å, $b=4.57$ Å, $c=10.8$ Åである。 $x=0.3, y=0.1$ の試料は $a=4.84$ Å, $b=4.56$ Å, $c=10.9$ Åとなる。SrとCuで置換すると格子定数は増加している。これは、 Ca^{2+} (1.00 Å)サイトへ置換される Sr^{2+} (1.18 Å)イオン、および Co^{3+} (0.55 Å)サイトへ置換される Cu^{2+} (0.73 Å)イオンのイオン半径が大きいため、置換されることによって結晶格子が広がったと考えられる。これらのことから、SrイオンおよびCuイオンは $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 中に固溶したと考えられる。

また、SrイオンまたはCuイオンのどちらか一方を $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ に固溶した試料では950°C以下の低温で焼成できるようになるが、焼結密度は小さかった。それが複合置換することによって高温での焼成が可能となり、結果として1100°Cまでの焼成温度でも単相を得ることができた。これは、CaサイトおよびCoサイトにそれぞれSrイオンとCuイオンが置換されたことによって、 CoO_2 層と岩塩型層の両方が広がり2層の格子のマッチングが取れるようになり、高温で焼成しても層状構造を維持できるようになったと考えられる。

また、Y. Miyazaki等が報告しているように²¹⁾、Cuイオンは $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ の岩塩型層に置換され、3層構造の岩塩型層から4層構造の岩塩型層になるという報告例もある。しかし、Y. Miyazaki等が報告しているX線回折図より²¹⁾、4層構造の岩塩型層を持つ $[\text{Ca}_2(\text{Co}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})_2\text{O}_4]_{0.62}\text{CoO}_2$ のメインピークは33°付近に、セカンドピークは43.5°付近に、サードピークは28°付近に確認出来る。それに対して、Fig.1より、著者が作製した試料のメインピークは16.5°付近に、セカンドピークは33.5°付近に、サードピークは25°付近にそれぞれ確認でき、Y. Miyazaki等が報告している試料と著者が作製した試料は異なる。したがって今回作製した試料においてCuイオンは4層構造の岩塩型層を形成していないと考えられる。Cuイオンが岩塩型層に置換された可能性もあるが、上述の複合置換により

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$) sintered at 1100°C.

2層の格子のマッチングが取れるようになったことから、Cuイオンは CoO_2 層に置換されたと考えている。

3.2 焼結密度および微細構造

Table 1は $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$)のバルク焼結密度を示す。ここで、(a)は $x=0, y=0$ 、(b)は $x=0.1, y=0.1$ 、(c)は $x=0.3, y=0.05$ 、(d)は $x=0.3, y=0.1$ をそれぞれ表している。(a) $x=0, y=0$ の無置換の試料における焼結密度に比べて(c)および(d)の置換した試料の焼結密度は増大しており、(d) $x=0.3, y=0.1$ の試料の焼結密度は、理論密度¹⁸⁾の76.8%を得た。I. Matsubara等によると²²⁾、950°Cで20時間焼成して作製した試料で理論密度の66%を得ており、SrイオンおよびCuイオンで複合置換したことによって焼結密度は増大したと考えられる。また、(d)の置換量よりもSrイオンおよびCuイオンの置換量がさらに増えると単相が得られなくなった。結果として、(d)の試料の焼結密度が最も高くなった。

次に、上述の試料表面の微細構造を調べた。そのSEM像をFig.2に示す。ここで、(a), (b), (c), (d)はTable 1と同様の組成である。すべての試料において、層状 Co 酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ で観察される⁹⁾ように、一部の粒子が板状になっていることが確認される。(a) $x=0, y=0$ および(b)~(d)の置換した試料表面のSEM像を比べると、置換することによって粒径が小さくなり、空隙も少なくなっている。そこで、SrイオンおよびCuイオンに粒径を小さくする効果があるかどうかを調べるために、SrイオンまたはCuイオンのどちらか一方を $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ に固溶した試料の表面の微細構造を調べた。それらのSEM像をFig.3に示す。ここで、(e) $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ 、(f) $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{9+\delta}$ である。SrイオンとCuイオンを個々に置換した試料の粒径は無置換($x=0, y=0$)の試料(Fig.2(a))と同様である。複合置換した $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{3.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{9+\delta}$ の試料(Fig.2(d))の粒径は(e)と(f)の試料よりも明らかに小さくなっていることが確認できる。これは、Sr-Cu-Oが固溶すると単体で固溶する場合よりも各原子の拡散速度が遅くなり、熔融温度が高くなることに

よると推測される。しかし、複雑な4成分系であるため検討をさらに続けている。また空隙が少なくなったのは、粒径が小さくなったことで粒子同士の接触面積が増加したことが原因であり、焼結密度向上の理由の一つであると考えられる。

3.3 熱電特性

Fig.4は $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$)の4種類の試料の導電率の温度依存性を示す。測定温度領域において $x=0.3, y=0.1$ の試料の導電率が最も高く、696°Cにおいて72.8 S/cmの値になる。この理由として、バルク焼結密度が最も高く、空隙が少ないこと、および導電率増加の効果を持つCuイオン⁴⁾の置換量が他の試料に比べて多いことが挙げられる。 $x=0.1, y=0.1$ の試料はバルク焼結密度が他の試料と比べて低いため導電率の値が低くなる。また、 $x=0.3, y=0.05$ の試料は $x=0.3, y=0.1$ の試料とほぼ等しい焼結密度を持つが、Cuイオンの置換量が $x=0.3, y=0.1$ の試料と比べて少な

Fig.2 SEM images of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ((a) $x=0, y=0$, (b) $x=0.1, y=0.1$, (c) $x=0.3, y=0.05$ and (d) $x=0.3, y=0.1$) sintered at 1100°C.

Fig.3 SEM images of (e) $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ and (f) $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{9+\delta}$ sintered at 950°C.

Table 1 Bulk density of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ((a) $x=0, y=0$, (b) $x=0.1, y=0.1$, (c) $x=0.3, y=0.05$ and (d) $x=0.3, y=0.1$) sintered at 1100°C.

	x	y	Bulk density (g/cm ³)
(a)	0	0	3.45
(b)	0.1	0.1	3.39
(c)	0.3	0.05	3.58
(d)	0.3	0.1	3.59

Fig.4 Temperature dependence of conductivity, σ of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$) ($y=0, 0.05, 0.1$).

Fig.5 Temperature dependence of Seebeck coefficient, S of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$).

いため導電率が低くなったと考えられる。また、 $x=0, y=0$ の試料の導電率は、 400°C 付近までは増加し、 400°C 付近から 800°C 付近までは低下している。この 400°C 付近までの半導体的なふるまいは金属-絶縁体転移によると報告しているY. Wang等¹⁹⁾の結果と一致している。これは温度の上昇に伴う熱膨張によって、 CoO_2 層のCo-Co間の結合距離が広がり、Co-Co相互作用が減少することで今まで遍歴していた電子が局在化するため、 100°C 付近から 400°C 付近にかけて半導体的なふるまいをされると考えられている。400°C以上での導電率の減少は、Y. Wang等の報告にもあるように¹⁹⁾、 527°C 付近で起こる酸素の蒸発が原因であると考えられる。彼等は、 $527\sim 927^\circ\text{C}$ で $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ の相対重量が1%以上減少したことをTG測定によって確認しており、この重量の減少が酸素の蒸発によるものと推測している¹⁹⁾。すなわち、この酸素の蒸発により酸素欠損が増えるとキャリアであるホールが減少

Fig.6 Temperature dependence of power factor of $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$).

するので、導電率が減少すると考えられる。また、置換した試料は無置換の試料と比べて転移温度が高温側に移動している。これは、Cuイオンを置換することによって転移温度が増大したと考えられ、Q. Yao等⁸⁾の結果と符合している。

Fig.5は $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$)のゼーベック係数の温度依存性を示す。測定温度領域において4つの試料のゼーベック係数は温度とともに増加しており、またほぼ同じ値である。しかし、 $x=0.3, y=0.1$ の試料だけが他の試料と比べて若干低いゼーベック係数を示すのは、SrイオンとCuイオンの置換量が最も多く、キャリア濃度が最も増加したことによると考えられる。層状Co酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ は、 CoO_2 層の Co^{3+} と Co^{4+} によるホッピング伝導によって高導電率を担う材料であり、その際にエントロピーの移動も起きるため高いゼーベック係数を得ることができる²⁰⁾。すなわち、 Co^{3+} と Co^{4+} のホッピング伝導によるエントロピーの移動が主にゼーベック係数の発現を担っているため、酸素蒸発によるキャリア濃度の減少はゼーベック係数にあまり影響しなかったと考えられる。

Fig.6は上述の導電率およびゼーベック係数の値を用いて、 $P=\sigma S^2$ の式から導出した出力因子の温度依存性を示す。 400°C 付近まではすべての試料はほぼ同じ値を示すが、 400°C 付近から 800°C 付近までの間で、 $x=0, y=0$ の試料よりも置換した試料の方が高い値を示す。特に、 $x=0.3, y=0.1$ の試料は他の試料よりも値が高く、 796°C において $239\mu\text{W}/(\text{K}^2\text{m})$ の値を示す。この試料が最も高い値を示すのは、高い導電率が最も影響していると考えられる。

4 結 言

$\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0, 0.1, 0.3$; $y=0, 0.05, 0.1$)を通常の粉末冶金法で作製し、結晶構造、焼結密度および熱電特性を調べた。その結果、以下の結果が得られた。

- (1) SrイオンおよびCuイオンを $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ に複合置換することによって、1100°Cまでの比較的高い温度で $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 型の単相を得ることができた。これは、複合置換によって CoO_2 層と岩塩型層の格子のマッチングが取れたことによると考えられる。
- (2) $x=0.3$, $y=0.1$ の試料は最も高い焼結密度の値である 3.59 g/cm^3 を示し、理論密度の76.8%を得た。これは、SrイオンおよびCuイオン置換によって粒径が小さくなったこと、および空隙が少なくなったことが原因であると考えられる。
- (3) SrイオンおよびCuイオン置換によってすべての試料の導電率は向上し、696°Cにおいて $x=0.3$, $y=0.1$ の試料で最大値 72.8 S/cm を得た。置換によるゼーベック係数の相違はほぼなかった。導電率とゼーベック係数から求めた出力因子に関しては、最も高い導電率の値を示した796°Cにおいて $x=0.3$, $y=0.1$ の試料で最大値 $239 \mu\text{W}/(\text{K}^2\text{m})$ を得た。

謝 辞

熱電特性の測定および貴重な助言を頂きましたTDK株式会社の人見篤志氏および朝倉健作氏に心より感謝申し上げます。また、熱伝導率についての助言とご指導を頂きました埼玉県産業技術総合センターの関根正裕博士に心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) H.J. Goldsmid: "The Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of Bismuth Telluride", *Proc. Phys. Soc.*, **71**(1958)633-646.
- 2) B. Houston, R.E. Strakna, and H.S. Belson: "Elastic Constants, Thermal Expansion, and Debye Temperature of Lead Telluride", *J. Appl. Phys.*, **39**(1968)3913.
- 3) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, and S. Sodeoka: "An Oxide Single Crystal with High Thermoelectric Performance in Air", *J. Appl. Phys.*, **39**(2000) L1127-L1129.
- 4) L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus: "Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit", *Phys. Rev. B*, **47**(1993)12727-12731.
- 5) L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus: "Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor", *Phys. Rev. B*, **47**(1993) 16631-16634.
- 6) I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura: "Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals", *Phys. Rev. B*, **56**(1997) R12685-R12687.
- 7) S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamada, K. Ueno, and S. Sodeoka: "Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($x=0.0-1.0$)", *Ceram. Int.*, **27**(2001)321-324.
- 8) Q. Yao, D.L. Wang, L.D. Chen, X. Shi, and M. Zhou: "Effects of partial substitution metals for cobalt on the high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ", *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 103905.
- 9) M. Mikami, N. Ando, and R. Funahashi: "The effect of Ag addition on electrical properties of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *J. Solid State Chem.*, **178**(2005)2186-2190.
- 10) P. 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.
- 11) G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, Q. Pu, and B. Liu: "High temperature transport properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ system", *Solid State Commun.*, **124**(2002)73-76.
- 12) C. Liu, P.K. Nayak, Z. Lin, and K. Jeng: "The effects of sintering temperature on preparation, resistivity, and thermopower of c -axis oriented $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{9+\delta}$ films fabricated using sol-gel spin coating method", *Thin Solid Films*, **516**(2008)8564-8565.
- 13) S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka, and H. Yamada: "Synthesis and Thermoelectric Properties of the New Oxide Materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0.0 < x < 0.75$)", *Chem. Mater.*, **12**(2000)2424-2427.
- 14) J. Pei, G. Chen, D.Q. Lu, P.S. Liu, and N. Zhou: "Synthesis and high temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3.0-x-y}\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ", *Solid State Commun.*, **146**(2008)283-286.
- 15) H.Q. Liu, X.B. Zhao, T.J. Zhu, Y. Song, and F.P. Wang: "Thermoelectric properties of Gd, Y, co-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ", *Curr. Appl. Phys.*, **9**(2009)409-413.
- 16) 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.
- 17) 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.
- 18) A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau: "Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ", *Phys. Rev. B*, **62**(2000)166-175.
- 19) Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, J. Miao, Z. Liu, Z. Qian, and W. Su: "High temperature transport and thermoelectric properties of Ag-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ system", *J. Alloy. Compd.*, **448**(2008)1-5.
- 20) W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa: "Thermopower in cobalt oxides", *Phys. Rev. B*, **62**(2000)6869-6872.
- 21) Y. Miyazaki, X. Huang, and T. Kajitani: "Compounds and subsolidus phase relations in the $\text{CaO-Co}_3\text{O}_4\text{-CuO}$ system", *J. Solid State Chem.*, **178**(2005)2973-2979.
- 22) I. Matsubara, R. Funahashi, T. Takeuchi, S. Li, K. Ueno, S. Sodeoka: "Fabrication of an all-oxide thermoelectric power generator", *Appl. Phys. Lett.*, **78**(2001)3627-3629.