

塑性成型法によって作製した カルシウム・コバルト酸化物熱電材料の表面形態と熱電特性(II)

Surface morphology and thermoelectric properties of calcium cobalt oxide thermoelectric material fabricated by plastic forming method(II)

中部大学¹, オザワ科学株式会社² ○奥山 剛史¹, 小井 誠人¹, 小川 清², 田橋 正浩¹, 高橋 誠¹, 後藤 英雄¹

Chubu University¹, Ozawa Science Co.,Ltd.² ○Tsuyoshi Okuyama¹, Masato Koi¹, Kiyoshi Ogawa², Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, and Hideo Goto¹

E-mail:te13001-3810@sti.chubu.ac.jp

1.研究背景

これまでの発表(2013 年応用物理学会春季学術講演会 29a-PB4-1)では塑性成型法を用いて作製した酸化物熱電材料の表面形態と熱電特性について発表した。今回は塑性成型法に用いた接合材に注目した。接合材の熱分析の結果をもとに、得られる結晶相や表面形態、そして熱電特性におよぼす昇温速度、処理温度の影響について調べたので報告する。

2.実験方法および評価方法

接合材の原料に $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いた。まず、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を無水エタノールと混合し、70℃に加熱しながら酸素雰囲気のもとで二時間バブリングし還流した。還流後、これに Ca:Co のモル比が 3:4 となるよう $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を加えてさらに過酸化水素水を加えて加水分解をした。これを孔径 0.1μm の濾紙でろ過し、残った残渣を 80℃で乾燥させて接合材の前駆体とした。

得られた接合材の前駆体を TG/DTA による熱分析を 800℃まで 1℃/min の条件で測定を行った。この結果をもとに様々な処理温度で熱処理を行い、得られた試料の結晶構造を XRD で分析した。

3.実験結果

図 1 に TG/DTA の測定結果を示す。262℃に急激な発熱によるピークとともに大きな重量低下がみられる。その後 600℃までは発熱や重量に大きな変化は見られないが、631℃で吸熱のピークとともに重量の低下が見られた。

図 2 に XRD スペクトルの処理温度依存性を示す。400℃では Co_3O_4 と CaCO_3 のピークのみが見られた。熱分析の結果によると 300℃から 600℃までは DTA に大きな重量変化は見られなかったが、600℃で熱処理した試料は 400℃の試料と比べて得られる結晶相は異なり、 Co_3O_4 と CaCO_3 だけでなく CaCo_2O_4 のピークが現れていることがわかる。さらに重量変化の見られた温度を超えて 700℃で熱処理した試料では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ が形成されていることがわかる。800℃になるとほぼ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ のピークのみとなることがわかった。

4.まとめ

組成成型法において重要な役割を果たす接合材に注目し、その処理温度の影響について調べた。TG/DTA の測定結果から大きな重量変化の生じる温度が二つ存在することがわかった。また XRD を用いて結晶相について調べたところ重量変化を伴う反応とそうでない反応が存在することが示唆された。さらに $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ が得られる温度は 800℃以上であることがわかった。

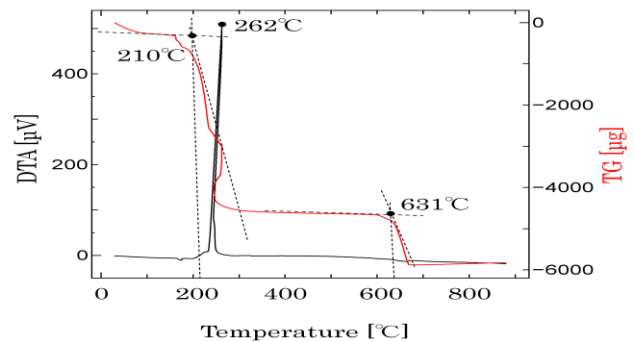


Fig.1 Thermogravimetric and thermal analyses curves of the precursor at 800°C.

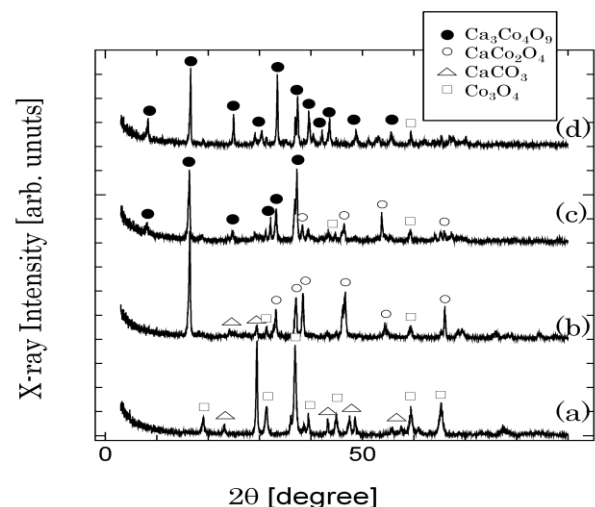


Fig.2 X-ray diffraction patterns of the powders calcined at various temperatures, (a) 400℃, (b) 600℃, (c) 700℃, and (d) 800℃.