

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

Surface morphology and thermoelectric properties of calcium cobalt oxide thermoelectric material by plastic forming method

中部大学¹, オザワ科学株式会社² ○奥山 剛史¹, 水野 達貴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, Tatsuki Mizuno¹, Kiyoshi Ogawa², Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, and Hideo Goto¹

E-mail:ee09021-0901@sti.chubu.ac.jp

1.研究背景

今日、化石燃料などの枯渇が懸念されるなか、発電所や工場から発生する廃熱の約70%が廃棄されている。そこで我々は熱を電気に変換する熱電材料について注目した。熱電材料の中でも人体に影響が少なく、高温領域でも安定して使用することが可能な酸化物熱電材料を塑性成型法により作製した。塑性成型法を用いることで、任意の形に成形することが可能になる。本研究では、プレス工程を用いることなく高密度で高い性能を有する酸化物熱電材料を作製することを目的とする。

2.実験方法および評価方法

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の原料には CaCO_3 と Co_3O_4 の粉末を用いた。これらを Ca と Co の mol 比が 3:4 となるよう混合して、プレス機で圧縮成形後に、大気中において、800℃で 24h の焼成を行った。

一方、バインダーとして用いた金属複合水酸化物には $\text{Ca}(\text{CHCOO})_2$ と $\text{Co}(\text{CHCOO})_2$ を用いた。これらを mol 比 3:4 で混合し、還流後過酸化水素水を用いて加水分解をして $\text{Ca}_3\text{Co}_4(\text{OH})_{18}$ のゾルを作製した。

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の粉末と金属複合水酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4(\text{OH})_{18}$ を重量比 10g:0.12g でテレピン油を加えながら混練後、テフロン板上で整形後大気中で乾燥させた。乾燥後、試料を大気中、800℃、24 時間で焼成した。表面形態観察に走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

3.実験結果

図 1 において(a)は従来の方法で作製した $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、(b)は(a)を 53μm 以下に粉碎した粉末を再焼結した試料、(c)は金属複合水酸化物を焼成後に粉碎した粉末、(d)は塑性成型法で作製した試料の走査型電子顕微鏡の画像である。従来の方法では粒径が 670μm~2.2μm の大きさの粒子が見られ、これらは密に重なり合っていた。これを 53μm 以下に粉碎し再焼結した粉末の粒径は 850nm~2.5μm であり、再焼成したことによる大きな違いは見られなかった。原料を変えて金属複合水酸化物を焼成した試料の粒径は 750nm~1.5μm であり従来の方法よりも微細な粒子が見られた。塑性成型法で作製した場合は、粒径が 700nm~2.5μm

の大きな粒径の結晶粒の間に微細な粒子が析出しているのが分かる。この大きな粒子は(b)の 53μm 以下に粉碎した試料で、微細な粒子は(c)の金属複合水酸化物によるものと推察される。

4.まとめ

異なる原料によるカルシウム・コバルト酸化物熱電材料を作製した。それらの表面形態は出発原料によって大きな違いが見られた。また、これらを組み合わせて塑性成型法によるカルシウム・コバルト酸化物熱電材料の作製も行った。得られた試料中には大きな粒径の結晶粒の間に微細な粒子が確認された。

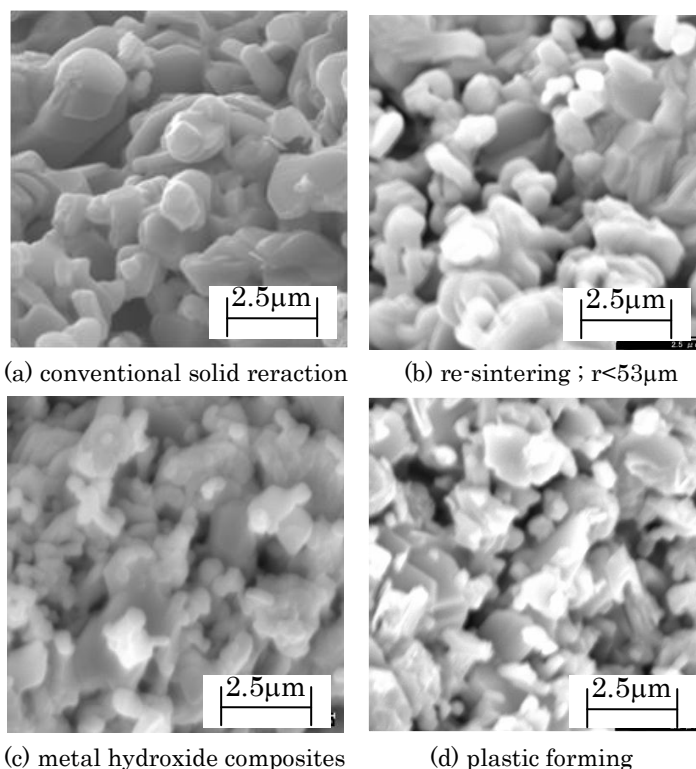


Fig.1 SEM images of samples synthesized by (a) conventional solid reaction, (b) re-sintering process using crashed powder under 53μm, (c) metal hydroxide composites, and (d) plastic forming(×10000).