

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(Ⅲ)

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

中部大学¹, オザワ科学株式会社² ○奥山 剛史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, Kiyoshi Ogawa², Masahiro Tahashi¹,
Makoto Takahashi¹, and Hideo Goto¹
E-mail:te13001-3810@sti.chubu.ac.jp

1.研究背景

前回の発表[1]では塑性成型法に用いる接合材に焦点を当て、そ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発表した。

今回は接合材の作製方法である還流プロセスにおいて、加水分解反応を酸素バブリングの流量を変えることによって操作し、得られる接合材の粒径制御を試みた。さらに加水分解反応の時間と粒子径の関係についても報告する。

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、酸素ガスを二時間バブリングしながら還流した。この時、酸素の流量は 10~200 ml/min で変化させ、バブリング時間は 2 時間、温度は 70℃で一定とした。その後、ここに $\text{Ca}:\text{Co}$ 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させた。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。この前駆体を大気雰囲気中で、室温から 800℃まで 10℃/min で昇温し、800℃で 24 時間の焼成を行うことで $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ を得た。焼成して得られた試料の粒子径観察には SEM を用いた。

3.実験結果

Fig.1 に得られた試料の観察結果を示す。還流時における酸素ガスのバブリング流量が 10ml/min の条件では粒子の粒径は 0.5~1.0μm であった。流量を上げることで粒子サイズは変化し、100 ml/min では粒径 0.3~1.0μm、200ml/min では粒径 0.15~1.0μm の粒子が見られた。全ての条件で最大の粒子径は 1.0μm となったが、最小の粒子径は酸素の流量が多くなるほど小さくなることが分かった。

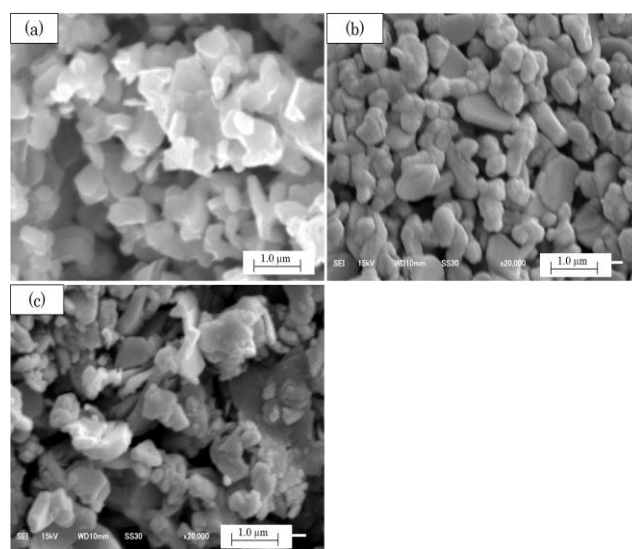


Fig.1 Surface morphologies of samples obtained at oxygen flow rates of (a)10 ml/min, (b)100 ml/min, and (c) 200 ml/min.

4.まとめ

塑性成型法において重要な役割を果たす接合材に注目し、その作製過程である還流プロセスにおいて酸素バブリングの流量や還流時間が粒子径におよぼす影響について調べた。

得られる接合材の最大粒子径は酸素流量に関わらず 1.0μm となったが、最小粒子径は酸素流量の増加にともない微細化することが分かった。

また、加水分解反応の時間が粒子径におよぼす影響については当日発表する。

[1]奥山他, 第 74 回応用物理学会秋季, 19p-P4-1 (2013).