

# 塑性成形法によるカルシウム・コバルト酸化物熱電材料の作製に関する研究(Ⅱ)

## Study on fabrication of the calcium cobalt oxide thermoelectric materials by plastic forming method(Ⅱ)

杉山 泰庸<sup>1\*</sup>, 小川 清<sup>2</sup>, 田橋 正浩<sup>1</sup>, 高橋 誠<sup>1</sup>, 後藤 英雄<sup>1</sup>  
(中部大学<sup>1</sup>, オザワ科学株式会社<sup>2</sup>)

Taiyo Sugiyama<sup>1\*</sup>, Kiyoshi Ogawa<sup>2</sup>, Masahiro Tahashi<sup>1</sup>, Makoto Takahashi<sup>1</sup>, and Hideo Goto<sup>1</sup>  
(Chubu University<sup>1</sup>, Ozawa Science Co., Ltd<sup>2</sup>)  
E-mail: te15006-2325@sti.chubu.ac.jp

### 1. はじめに

前回の発表では塑性成形法により大小異なる結晶粒サイズを有しクラックの少ない  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の作製について発表したり。

性能指数を向上させるためには密度を最適な値にし、適度なゼーベック係数と導電率をもちつつ、熱伝導率をいかにして小さくすることが重要となる。そこで今回の発表では母体材料と接合材を混練し、円盤状の型に充填を行い成型することで密度の向上を図る。

本報では、成型による影響について塑性成形法を用いて作製した  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  の外観と表面形態について報告する。

### 2. 実験方法

還元法により塑性成形法の接合材を作製した。原料には酢酸カルシウム  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  と酢酸コバルト  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  を用いた。酢酸コバルトを無水エタノールに溶解し過酸化水素水を加えた。溶液を温度  $70^\circ\text{C}$ 、酸素流量  $100\text{ml}/\text{min}$  でバブリングして 24 時間加水分解した。酢酸カルシウムを  $\text{Ca} : \text{Co}$  のモル比が 3 : 4 となるように加え、さらに 24 時間加水分解した。その後、温度  $80^\circ\text{C}$  でエタノールを蒸発させて混練に適した粘度を有する接合材を得た。母体材料である  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  粉末と接合材の重量比および混合比を変化させて混練し、円盤状の型に充填を行い成型した。

成型した試料は空气中で  $800^\circ\text{C}$  まで  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温し、 $800^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成した。

### 3. 実験結果

母体材料と接合材を混練する際、これまでの予備実験から得た知見より、接合材の重量比は 20 ~ 30% 程度で混練に適した粘度を有することがわかっていた<sup>2)</sup>。これらの接合材に対して、母体材料を重量比 2 ~ 1 : 0.15 で混練し、成型を行い焼成して得られた試料の表面の写真を Fig.1 に示す。塑性成形法を用いて作製した結果、接合材の重量比 20% および母体材料との混合比 2 : 0.15 で作製した試料が最もクラックが少なく型通りの形状になることがわかった。

Fig.2 に得られた試料の表面 SEM 像を示す。(a)は従来の焼結法で作製した試料を、(b)は前述のクラックの少ない条件で作製した試料の表面 SEM 像を示す。従来の焼結法では  $1\mu\text{m}$  の結晶粒が見られたのに対して、塑性成形法では  $1\mu\text{m}$  の大きな結晶粒の間に  $100\text{nm}$  程度の微細な結晶粒が見られた。この小さな結晶粒は従来の焼結法で作製した試料中には見られないことから、これは接合材によって得られた結晶粒であると考えられる。

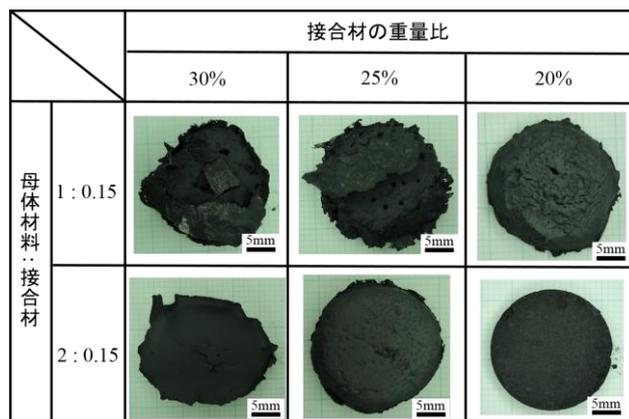


Fig.1 Photographs of samples prepared by plastic forming method.

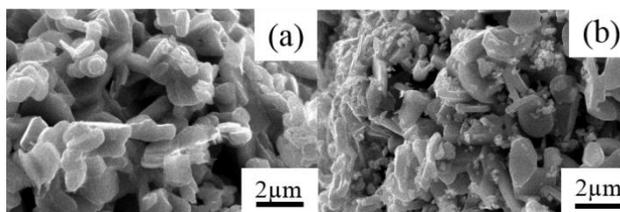


Fig.2 Surface morphologies of samples prepared by  
(a) conventional solid-state reaction and  
(b) plastic forming method.

### 4. まとめ

塑性成形法を用いてカルシウム・コバルト酸化物熱電材料の作製を行った。

母体材料と接合材の重量比および混合比を変化させ作製した結果、接合材の重量比 20% と混合比 2:0.15 で作製した試料が最もクラックが少なく型通りの形状になることがわかった。

塑性成形法によって作製した試料には、粒径  $1\mu\text{m}$  程度の大きな結晶粒の間に粒径  $100\text{nm}$  程度の微細な結晶粒が入っていることがわかった。

#### 文献

- 1) 杉山他, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 13p-P14-1(2015).
- 2) 杉山他, 平成 26 年度電気関係学会東海支部連合大会, PO2-24(2014).