

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

Study on fabrication of the calcium cobalt oxide thermoelectric materials by plastic forming method

杉山 泰庸^{1*}, 奥山 剛史¹, 小川 清², 田橋 正浩¹, 高橋 誠¹, 後藤 英雄¹
(中部大学¹, オザワ科学株式会社²)

Taiyo Sugiyama^{1*}, Tsuyoshi Okuyama¹, Kiyoshi Ogawa², Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, and Hideo Goto¹
(Chubu University¹, Ozawa Science Co., Ltd²)
E-mail: ee11027-2815@sti.chubu.ac.jp

1. 研究目的

酸化物熱電材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ は単結晶において性能指数は 1 を超えるが⁽¹⁾、多結晶では 1 を超えることは難しい。性能指数を増大させるために様々な手法があり、その一つとして結晶粒サイズの微細化が行われている。本研究では大きな結晶粒の間にナノサイズの結晶粒を析出させることで電気伝導率の向上と熱伝導率を低下させることにより性能指数の向上を図る。

本報では、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 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の作製について検討した。

2. 実験方法および評価方法

還流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°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°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。母体材料である粒径 $90\mu\text{m}$ の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 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成形した。

成形した試料は空气中で 800°C まで $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 800°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。そこで、この条件における粘度を調べたところ 20% では $8.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、25% では $7.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、30% では $6.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがわかった⁽²⁾。これらの接合材に対して、母体粉末を重量比 5 ~ 1 : 0.15 で混練し、焼成して得られた試料の表面の写真を Fig.1 に示す。どの試料の表面にも小さなクラックが見られるが、母体材料と接合材の重量比 25% および混合比 1 : 0.15 で作製した試料が最もクラックが少ないことがわかった。

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 100nm 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。

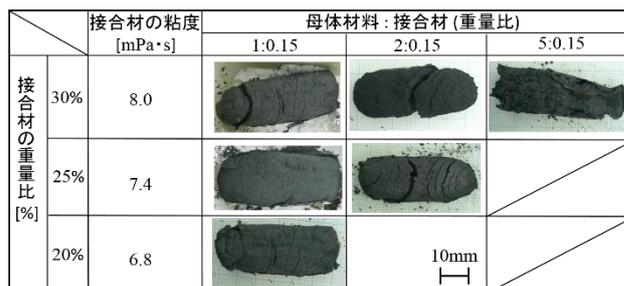


Fig.1 Photographs of samples prepared by plastic forming method.

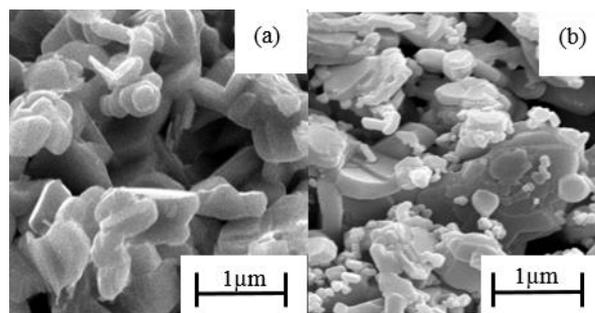


Fig.2 Surface morphologies of samples prepared by (a) conventional solid-state reaction and (b) plastic forming method.

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 25% と混合比 1:0.15 で作製した試料が最もクラックが少ないことがわかった。

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 100nm 程度の微細な結晶粒が入っていることがわかった。これにより性能指数の向上が期待される。性能指数については当日発表する。

文献

- (1) R.Funahashi, I.Matsubara, H.Ikuta, T.Takeuchi, U.Mizutani, and S.Sodeoka, *Jpn. J. Appl.Phys.*, 39, L1127(2000).
- (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).