

カルシウム・コバルト酸化物熱電材料の 結晶相と熱電特性におよぼす焼成条件の影響

Effect of sintering condition on crystal phase and thermoelectric characteristic of calcium - cobalt oxide thermoelectric materials

○鬼頭 知希¹, 奥山 剛史¹, 小川 清², 田橋 正浩¹, 高橋 誠¹, 後藤 英雄¹

(1.中部大学、2.オザワ科学株式会社)

○Tomoki Kito¹, Tsuyoshi Okuyama¹, Kiyoshi Ogawa², Masahiro Tahashi¹, Makoto Takahashi¹, Hideo Goto¹

(1.Chubu Univ., 2.Ozawa Science Co., Ltd.)

E-mail: ee11018-1755@sti.chubu.ac.jp

1. 研究目的

現在研究が進められているカルシウム・コバルト酸化物熱電材料について、焼成温度および焼成雰囲気中の酸素分圧の影響によって得られる結晶相が変化することが報告されているが⁽¹⁾、相変態条件の境界や熱電特性の影響については報告がない。本報ではカルシウム・コバルト酸化物の結晶相と焼成条件、特に酸素分圧と焼成温度の関係を明らかにするとともに、結晶の表面形態と熱電特性に及ぼす影響について調べたので報告する。

2. 実験方法

原料には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と Co_3O_4 の粉末を用いた。これらをモル比で $\text{Ca}:\text{Co}=3:4$ となるように混合した。この混合粉末を 0.7g 採取し、2kN の圧力で 7 分間圧縮成型することで、直方体の試料を作製した。得られた試料を $\text{O}_2 + \text{N}_2$ の混合ガス中で、室温から 10K/min で焼成温度まで昇温し、24 時間焼成した。焼成温度は 1073K~1373K、雰囲気中の酸素分圧は 0.1atm~1.0atm の間で変化させた。結晶相の構造解析には X 線回折装置を、表面形態の観察には走査型電子顕微鏡を、電気伝導率およびゼーベック係数の測定には熱電特性測定装置を用いた。

3. 実験結果

Fig. 1 に $p(\text{O}_2)=0.2\text{atm}$, 1.0atm で焼成した試料の X 線回折ピークを示す。 $p(\text{O}_2)=0.2\text{atm}$ では焼成温度 1073K~1193K の範囲で $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ のみが見られたが、1273K まで昇温すると $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ が分解し、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ が得られ、1373K まで昇温するとさらに分解し、 CaO 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、 CoO が得られた。一方 $p(\text{O}_2)=1.0\text{atm}$ では焼成温度にかかわらず $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 単相が見られた。

Fig. 2 に $p(\text{O}_2)=0.2\text{atm}$ および $p(\text{O}_2)=1.0\text{atm}$ で焼成した試料の表面形態を示す。1073K で焼成した試料ではいずれの酸素分圧においても 1 μm 程の微細な結晶が見られた。1273K においては $p(\text{O}_2)=0.2\text{atm}$ では六方晶の $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ が見られ、 $p(\text{O}_2)=1.0$ では層状の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ が見られた。

カルシウム・コバルト酸化物の相図、焼成条件がおよぼす結晶形態と熱電特性への影響の詳細については当日報告する。

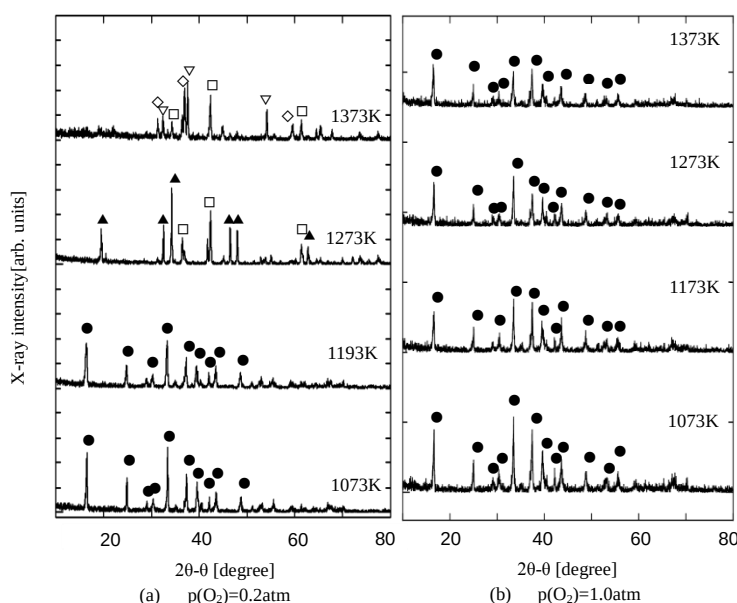


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples sintered at various temperatures. (●: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ▲: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, □: CoO , ◇: Co_3O_4 , ▽: CaO)

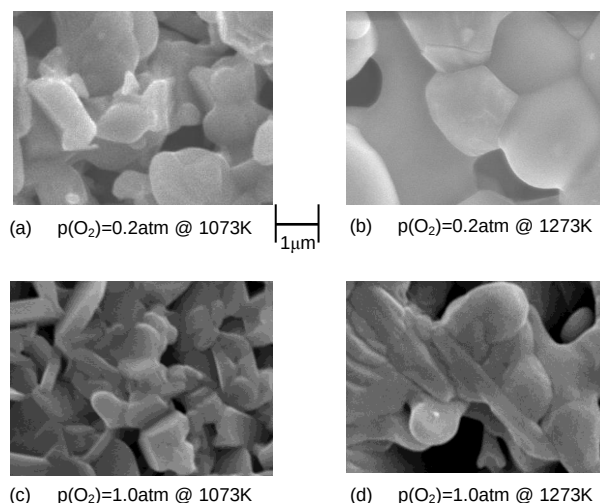


Fig. 2 Surface morphologies of samples sintered at various conditions.

文 献

- (1) Sintering Temperature Dependence of Thermoelectric Performance and Crystal Phase of Calcium Oxides, M. Tahashi, T. Tanimoto, H. Goto, M. Takahashi, T. Ido: American Ceramic Society, vol.93, No.10, pp.3046-3048 (2010)