

スラリー焼結法による $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 酸化物熱電材料の作製

Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oxide thermoelectric materials by slurry sintering method

中部大¹ ○田橋 正浩¹, (M2)夏目 朋晃², 高橋 誠¹, 後藤 英雄¹

Chubu Univ.¹, ○Masahiro Tahashi¹, Tomoaki Natsume¹, Makoto Takahashi¹, Hideo Goto¹

E-mail: tahashi@isc.chubu.ac.jp

1. はじめに

近年、カルシウム・コバルト系酸化物熱電材料が中・高温領域において大きな出力因子を示すことから多くの研究機関でその合成法や電気的特性や熱電特性等に関する研究が盛んに行われている。このカルシウム・コバルト系酸化物は、高温領域においても安定して長期間利用可能なだけではなく、人体に対する毒性も少なく、また、資源も豊富でかつ安価に入手できるなど他の化合物半導体に比べ優れた特徴を持つものである。我々は、ゾルゲル法によって合成した金属複合水酸化物ナノコロイドをバインダーとして用いたスラリー焼結法を用いることによって結晶粒のサイズや粒子間の空隙のサイズ等を制御することによって高い性能指数を持つ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 多結晶試料を作製できると考えた。この $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ を用いた熱電変換素子を実用化するためには、(1) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 多結晶試料の電気的特性、熱電特性、および熱伝導度の改善・向上、(2)任意形状を持つ大型試料の作製技術の確立が重要である。

本研究では任意形状の大型試料を容易に作製できるスラリー焼結法を用いて研究を行っている。このスラリー焼結法では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉末(母体材料)とカルシウムとコバルトの金属複合水酸化物ナノコロイドをバインダーとして使用するため、高压プロセスを用いることなく任意の形状を持つ大型バルク試料を容易に作製できる。すなわち、スラリー焼結法を用いることによって、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 結晶粒を $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ナノ粒子で接合し、試料の緻密化等を図ることで導電率の向上と熱伝導率の低下から出力因子や無次元性能指数(ZT 値)の向上を図れると考えた。

本報では、スラリー焼結法で様々な形状を有する $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体を作製し、その成型性や熱電特性におよぼすバインダーと母体材料の混合条件や焼結条件などの影響について調べたので報告する。

2. 実験方法

2.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉末(母体材料)の作製

出発原料には炭酸カルシウム CaCO_3 (関東化学株式会社, 純度 99%)と四三酸化コバルト Co_3O_4 (高純度化学研究所, 純度 99%)を用いた。これらを $\text{Ca}:\text{Co}$ のモル比が 3:4 となるように秤量し乳鉢で混合した。得られた混合粉末を大気中において 800 で 24 時間焼成し、粒径 90 μm 以下となるよう粉砕し、これを $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 粉末(母体材料)とした。

2.2 CaCo 金属複合水酸化物(バインダー)の作製

CaCo 金属複合水酸化物のナノコロイド粒子はゾルゲル法により合成しスラリー焼結法のバインダーとした。原料には酢酸コバルト($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (高純度化学研究所, 純度 99%)と酢酸カルシウム($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) (高純度化学研究所, 99%)を用いた。所定量の酢酸コバルト(II)を無水エタノールに溶解し、その後、濃度 30%の過酸化水素水を必要量加えた。その後、 $\text{Ca}:\text{Co}$ のモル比が 3:4 になるように酢酸カルシウムを秤量し溶液に加え、さらに 24 時間還流加水分解してカルシウム・コバルト金属複合水酸化物を合成した。得られた溶液を温度 80 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機中で溶液に含まれるエタノールを蒸発させ、混練に適する濃度・粘性を有するバインダー溶液とした。

2.3 スラリー焼結法による試料の作製

上述の方法で得られた母体材料とバインダー溶液を重量比で 10:1.50, 10:0.75, および、10:0.30 となるように混合し乳鉢で約 20 分間混練後、型に充填し成型した。得られたグリーン試料(未焼成試料)は 40 $^{\circ}\text{C}$ で一昼夜乾燥後、大気中において焼成温度 900 $^{\circ}\text{C}$ まで 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、その温度で 24 時間保持した後に室温まで 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で徐冷した。



Fig.1 Photograph of the vessel made by slurry sintering method of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ oxide thermoelectric materials.

3. 実験結果

母体材料とバインダー溶液を重量比 10:1.50 で混合し、アルミナるつぽに充填し成型して得られた器の外観を Fig.1 に示す。試料表面にはクラックは見られず、また多少のショックを加えても崩れない強度を有している。

詳細については当日に報告する。