

# 技術論文

## 高温対応型酸化物系熱電変換材料の基本特性

Basic Characteristics on Thermoelectric Materials of Oxide Responding to High Temperature



技術開発センター係長  
野村 大志郎  
Daishiro Nomura

技術開発センター主任  
増住 大地  
Daichi Masuzumi

技術開発センター長  
博士(工学)永吉 英昭  
Hideaki Nagayoshi

### 要旨

廃棄物焼成炉など高温環境下で使用可能な熱電変換材料の開発を目的として、p型-NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、p型-Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub>およびn型-Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>Oを合成し、SPS法とCIP法を用いてこれらの熱電素子を試作した。更に素子の結晶構造、相対密度および導電率、ゼーベック係数、パワーファクターの基本的な熱電特性値を測定した。その結果、NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>について、750°Cで焼成したSPS素子は熱電特性値が最も高い値を示したが、30日間大気での放置で表面に透明な析出物が生じた。Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub>は、高温域でNaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>よりも電気出力特性が若干劣ったが、大気中で安定で使用限界温度域も200°C程高いため、高温対応型の熱電材料として有望と考えられる。Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>Oでは1000°Cで焼成したSPS素子が900°Cで焼成したものより熱電特性が高い値を示した。

### Synopsis:

To develop the thermoelectric materials that are capable of using under the environment of high temperature such as the waste incinerator, p-NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, p-Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub> and n-Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O were synthesized, and thermoelectric elements were made by the SPS and CIP method for trial purpose. In addition, the basic thermoelectric characteristics such as the crystal structures, relative densities, electric conductivities, Seebeck coefficients, and power factors of the thermoelectric elements were investigated. As a result, the SPS element of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintered at 750°C was shown the maximum value in the thermoelectric property, but the transparent crystal structure was occurred on the surface after exposing in atmosphere for 30 days. In the case of the high temperature zone, the electric output property of Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub> was less than that of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. However, the Ca<sub>4</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>28</sub> material could be expected as the thermoelectric material for high temperature because these using limit temperature was 200°C higher than that of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and also had the stabilization in atmosphere. The SPS element of Zn<sub>0.98</sub>Al<sub>0.02</sub>O sintered at 1000°C was shown the high thermoelectric property than that sintered at 900°C.

### 1. はじめに

近年、廃棄物発電プラントにおけるごみ焼却からのエネルギー回収が注目されている。例えば、1998年の日本政府が定めたエネルギー導入大綱においても、2010年には廃棄物による発電量を500万kWに増加させる方向が打ち出されている。これらのプラントでは、ごみの焼却熱で発生させた高温の蒸気によりタービンを回転させて発電するが、その発電効率は中大型施設でも20%以下であるため、これら設備の発電効

率を向上させることが大きな課題となっている。

また、現在の廃棄物焼却炉では、ダイオキシン類の発生を防ぐために、冷却水により燃焼ガスを急冷しており、その時大きな温度差が定期的存在する。

排熱を直接電気に変換可能な熱電変換材料を用いた電力回収は、廃熱利用効率の向上に有望であり、最近、活発に研究されているが、使用される熱電変換材料はビスマステルル(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)等の金属間化合物が主流である。しかし、使用温度は室温から200°C程度の低

温域のため<sup>2)</sup>、運転条件によっては800°Cを超える廃棄物焼却炉には適用出来ないものと見なされている。当社では、上記の課題を満たす材料として、酸化物系材料に着目し、その中でも特に熱電特性の優れたp型 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、更にn型の $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ を採り上げ、熱電変換素子を試作した。そして、その試作法、基本性能および熱電特性等を検討してきた。

本稿では、これら研究開発の第1段階として、熱電素子の試作法および性能評価試験の内、現在まで明らかになった事項を主体にして、以下に紹介する。

## 2. 一般論、用語および材料の評価試験法

### 2.1 一般論および用語の説明

本論へ入る前に、熱電変換材料、素子および専門用語等について、簡単に説明させて頂くが、これらについて、より詳細な知識や知見が必要とされる場合には、参考文献<sup>3)</sup>あるいは他の専門書を参照して頂きたい。

熱電変換素子とは、熱を電力に変換する素子のことで、熱電素子ともいう。これは2種類の異なる金属または半導体を接合して、両端に温度差を付加することにより、ゼーベック効果(Seebeck effect)と呼ばれる起電力が発生する現象を利用するものである。

熱電素子は、単体では低電圧のため、多数の素子を直列に、板状または円筒状に接合した熱電モジュールとして使用する<sup>4)</sup>。

### 2.2 熱電変換材料

現在、開発されている熱電材料としては、ビスマステルル( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )等の金属間化合物が主流であるが、その使用温度は、室温から200°Cまでといわれている。鉛テルル( $\text{PbTe}$ )系でも300°Cから600°C程度まで<sup>2)</sup>、 $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ で代表されるスキッテルダイト系のMX<sub>3</sub>化合物でも、400°Cから600°Cまでが使用限界とされており、800°Cを超える高温まで適用可能で、かつ十分な熱電特性を有する熱電材料は、非常に少ない。

以下、本稿で述べる酸化物系材料について説明する。

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$  および  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は層状酸化コバルト系のp型熱電材料である。層状コバルト酸化物は $\text{CoO}_2$ 伝導層と、その層間にあるブロック層の組み合わせとして表現される。ブロック層は伝導キャリア数の調節および熱伝導率の低減を担っている<sup>5)</sup>。この材料系は低い移動度ながら、それを上回って高いキャリア濃度を持つため高い導電率を有する。更に、高いキャリア濃度にかかわらず、高いゼーベック係数を有する。これは電子間の強い相互作用によって説明されている<sup>6)</sup>。

AlをドーピングしたZnOは、n型半導体として優れた熱電特性を有する。ZnOはAlをドーピングすると、導電率が室温で3~4倍も増大して、金属的挙動を示すようになる。このときのパワーファクターは、他の酸化物系材料では例が無い程の高い値である<sup>6)</sup>。つまり、

AlをドーピングしたZnOは傑出した電気出力を持つ熱電材料である。

### 2.3 熱電材料と焼結体の試作および基本特性の解析

前述した酸化物系の熱電材料を合成し、その結晶構造を、X線回折法(XRD: X-ray diffraction method)を用いて解析した。合成した材料は、放電プラズマ焼結法(SPS: Spark Plasma Sintering)または冷間等方加圧法(CIP: Cold Isostatic Pressing)で焼結した。

試作した焼結体に対する相対密度の測定には、通常、アルキメデス法を用いるが、今回はノギスと重量計により、焼結体の体積と重量を測定して、理論密度から相対密度を算定する簡易方法を用いた。また、必要に応じて走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning electron microscope)により、試作品のマイクロ組織を観察した。

### 2.4 試作した成形体に対する熱電特性の評価試験

試作した焼結体を3×4×20mmに切断加工後、熱電特性の評価試験を行った。この試験には、アルバック理工社製の専用装置(ZEM-1)を用いて、導電率とゼーベック係数を測定し、パワーファクターを算出して、各々の材料についての熱電特性を評価した。

ここでゼーベック係数(S)とは、ゼーベック効果から算出される係数で、2点間の温度差が小さい場合には、熱電素子間の電位差( $\Delta V$ )と、温度勾配( $\Delta T$ )から、 $S=\Delta V/\Delta T$ で表され、ゼーベック係数が大きい程、温度差による起電圧が大きくなる。

パワーファクターは出力因子とも呼ばれ、熱電素子の電気出力を示す値であり、(1)式で求められる。

$$S^2(V/K) \times \sigma(S/m) \quad \dots (1)$$

ここで、Sはゼーベック係数、 $\sigma$ は導電率である。

熱電素子は最終的に、パワーファクターが大きい程、小さな温度差でも大きな電気出力が得られる、すなわち熱電特性が優れていることになる。

## 3. 熱電素子の試作およびその特性評価

### 3.1 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 熱電素子

#### 3.1.1 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ の合成および成形体の試作

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$ は $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を出発原料として、固相反応により合成した。焼成過程でNaが揮散するのを考慮し、粉末の混合時に化学量論比より、10mol%過剰になるようNaを追加した。試作工程は、粉体を混合後、800°Cで12時間焼成し、更に10mol%Naを補填し、粉碎および混合した後、800°Cで12時間焼成して、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ を合成した。

この成形体は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ の粉体をSPS法で焼結することにより作製した。作製工程は、粉体をグラファイト型枠に充填し、10MPaで加圧した後、真空雰囲気、昇温速度が25°C/分の加熱条件で、650°C、700°C、750°Cに各々5分保持して焼結した。

CIP 成形体は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  粉体を圧力 100MPa で、保持時間が 5 分、30 分、60 分保持し、次にこれを大気雰囲気下、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成して作製した。

### 3.1.2 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 熱電材料の構造解析

合成した  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  粉体の結晶構造を、XRD により解析した結果を Fig.1 に示した。1 度目の焼成で大部分の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  が生成されたが、少量の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が残存していたので、更に 12 時間、繰り返し焼成を行った後、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  単相の粉体が合成出来た。

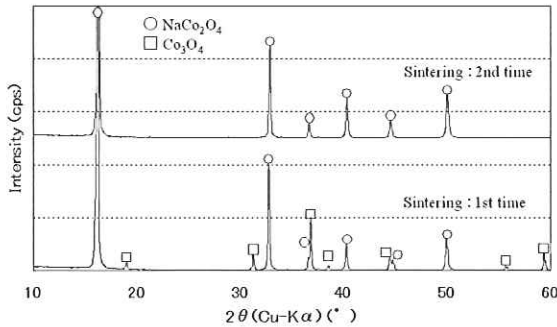
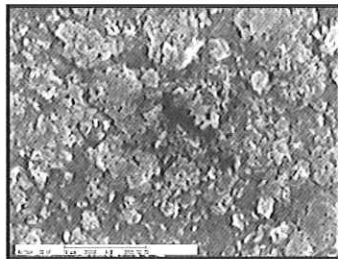


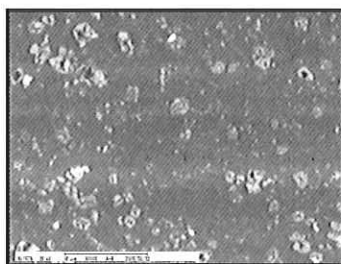
Fig.1 XRD patterns of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  powders at different sintering time

### 3.1.3 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 熱電材料の相対密度と表面観察

次に作製した  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の SPS 体について、相対密度を算定した。また、SPS 体の表面組織を SEM で観察した写真を Fig.2 に示した。相対密度は理論密度を 100% とした場合、焼成温度が  $650^\circ\text{C}$ 、 $700^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$  で、各々 81%、87%、96% であり、Fig.2 の SEM 観察結果からも明らかのように、 $750^\circ\text{C}$  での焼成により、緻密な焼結体の得られることが分かった。



(a)



(b)

Fig. 2 SEM images of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering temperatures: (a) $650^\circ\text{C}$ , (b) $750^\circ\text{C}$

作製した CIP 成形体の相対密度は、CIP 成形時の保持時間が 5 分、30 分、60 分するとき、理論密度は各々 88%、83%、89% であり、保持時間と相対密度との間に、特に相関性は見られなかった。

### 3.1.4 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 素子の熱電特性

$\text{NaCo}_2\text{O}_4$  焼結体の熱電特性は、 $650^\circ\text{C}$  と  $750^\circ\text{C}$  で 5 分間焼成した SPS 体について、導電率、ゼーベック係数の測定およびパワーファクターを算出し、この熱電特性を評価した。これらの測定結果を Fig.3 および Fig.4 に示した。

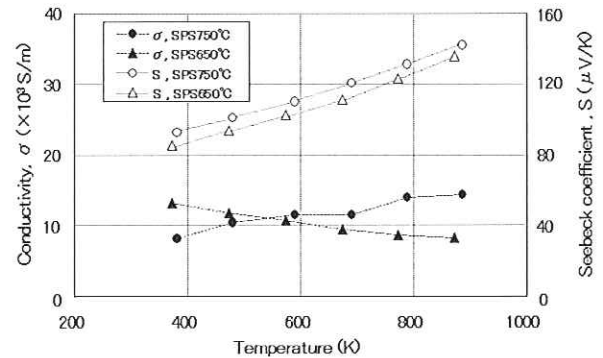


Fig.3 Electric conductivities and Seebeck Coefficients of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering temperatures

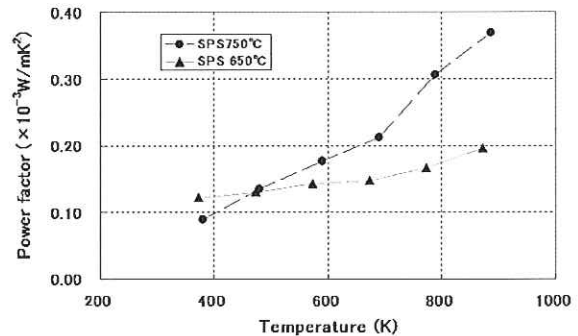


Fig.4 Power factors of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering temperatures

Fig.3 では、 $650^\circ\text{C}$ 、 $750^\circ\text{C}$  の SPS 体について導電率が温度依存性の無い金属的挙動を示している。また Fig.3 から、ゼーベック係数については、 $650^\circ\text{C}$  の SPS 焼成に対し、 $750^\circ\text{C}$  の SPS 焼成の方が、各々の測定温度で  $10\sim 20\mu\text{V/K}$  ほど高い値になるのが分かる。

Fig.4 のパワーファクター値は、測定温度が  $873\text{K}$  のとき、 $650^\circ\text{C}$  と  $750^\circ\text{C}$  の焼成で、それぞれ  $2.0 \times 10^{-4} (\text{W/mK}^2)$  と  $3.7 \times 10^{-4} (\text{W/mK}^2)$  を示している。

この SPS 体と CIP 体の熱電特性を比較し、Fig.5 および Fig.6 に示した。SPS 体には最高の性能を示した  $750^\circ\text{C}$  での焼成体を、CIP 体には加圧保持時間が 60 分後、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間、大気焼成した試料を用いた。

その結果、CIP 体は SPS 体に比べて、1/3 以下の低

い導電率と、低いパワーファクター値を示した。この理由は  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の場合、焼成時間の延長により、 $\text{Na}$  の揮発が起り、相対密度が低下したためと考えられる。実際に CIP 体では、 $900^\circ\text{C}$  での繰返し焼成により、相対密度が低下したのを確認した。

この結果、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  について、短時間で焼結体が製作できる SPS 法は、有効であることが判明した。

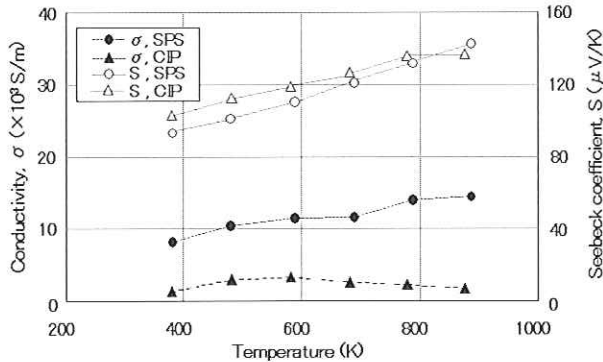


Fig.5 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering methods

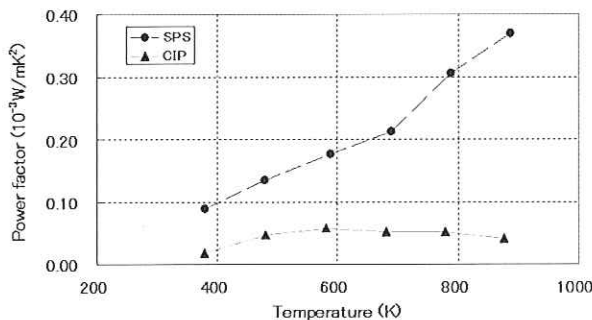


Fig.6 Power factors of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples with different sintering methods

### 3.1.5 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 焼結体の経時変化

$750^\circ\text{C}$  で焼成した  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  の SPS 体を 30 日間、大気中に放置したところ、表面に透明な析出物が生じた。そこで、焼結体を切断し、切断面を観察した結果、Fig.7 の SEM による写真で示すように、焼結体の内部には、多種構造を有する結晶体が認められた。この結晶体は  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  が大気中の水分と反応し、徐々に分解した結果、生成したものと推察されるが、まだ十分検証していないので、その詳細および熱電素子としての適否等については不明である。

## 3.2 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 熱電素子

### 3.2.1 コバルト酸カルシウムの合成と成形体の試作

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  は  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{CaCO}_3$  を出発原料として、固相反応により合成を試みた。試作工程は、出発原料を化学量論比で混合し、 $900^\circ\text{C}$  で 24 時間焼成し、焼成した粉体を粉砕と混合後、 $930^\circ\text{C}$  で 40 時間焼成し、更に粉砕・混合した後、 $930^\circ\text{C}$  で 20 時間焼成して、

コバルト酸カルシウムを合成した。

この焼結体は、SPS 機を用いて、合成した  $\text{CaCoO}$  の粉体を、焼成温度が  $850^\circ\text{C}$  で、保持時間が 5 分間の短時間焼結により、SPS 体を作製した。その他の条件は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  と同様である。

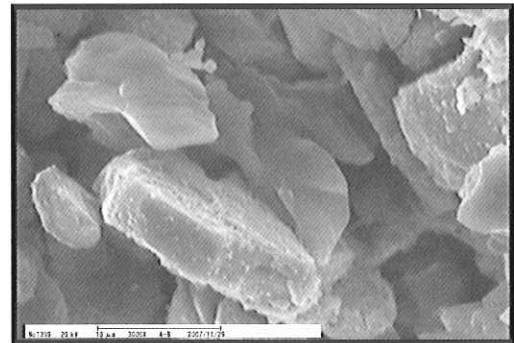


Fig.7 SEM image of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  sample after leaving for 30 days

### 3.2.2 コバルト酸カルシウム熱電材料の構造解析

前述の  $930^\circ\text{C}$  で 40 時間焼成した粉体と、更に 20 時間焼成したものについて、XRD で定性分析した結果を Fig.8 に示した。

40 時間焼成した粉体における結晶組成のメインピークは  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  で、少量の  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  が存在した。更に 20 時間焼成して、僅かな  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が残存する  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  粉体を合成した。この粉体を用いて、熱電変換素子を試作した。

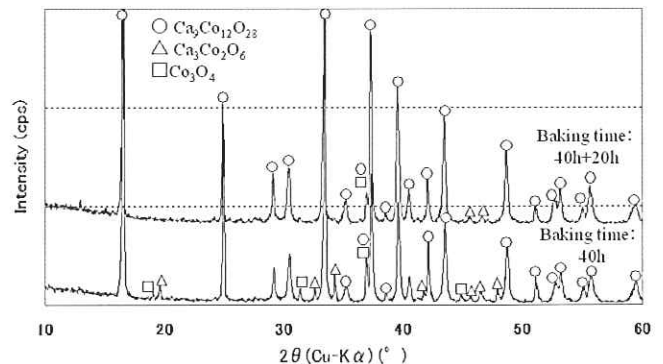


Fig.8 XRD patterns of  $\text{CaCoO}$  powders with different baking time

### 3.2.3 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ SPS 体の試作と熱電特性の比較

合成した  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の粉体を用いて、SPS により  $850^\circ\text{C}$  で、5 分焼成した焼結体と、前述の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  による SPS 体との熱電特性を比較した。

Fig.9 および Fig.10 に、その熱電変換特性を示した。Fig.9 から、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の熱電材料は、前述の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に比べて、導電率は小さい値を示し、ゼーベック係数は大きい値になった。

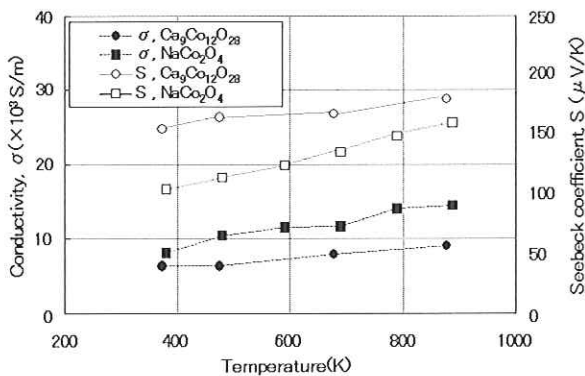


Fig.9 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  and  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples

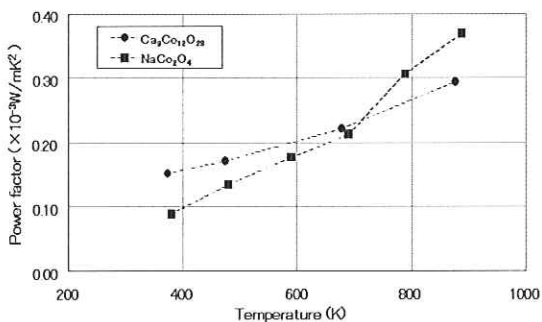


Fig.10 Power factors of  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  and  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  samples

また Fig.10 から、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  と  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  のパワーファクター値は、約 700K 付近で交差し、低温域では  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の方が  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  よりも大きい値を示すが、高温域では逆に小さくなる。その結果、最高測定温度 873 K において  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  のパワーファクター値は、 $2.9 \times 10^{-4}$  (W/mK<sup>2</sup>) で、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  のそれは、 $3.7 \times 10^{-4}$  (W/mK<sup>2</sup>) であり、高温域において  $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  の電気出力特性は、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に比べて、若干劣るといえる。

しかし、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$  は  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  に比べて、高温域でより安定であり、200°C ほど高い温度の環境下でも、使用可能であるため、排熱を利用した高温環境下での熱電素子としては、有望であると考えられる。

### 3.3 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 熱電素子

#### 3.3.1 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 成形体の試作

$\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の SPS 体は、 $\text{ZnO}$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を出発原料として、反応焼結により作製した。化学量論比で混合した粉体をグラファイト型枠に充填し、真空雰囲気、30MPa の加圧をしたまま、昇温速度が 25°C/分、焼成温度 900°C と 1000°C において、5 分保持する焼結によって、成形体を試作した。

また  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の CIP 体は、 $\text{ZnO}$  と  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を化学量論比で混合し、100MPa で 5 分の CIP 処理により、成形体を作製した。作製した成形体を、1400°C、で 10 時間焼成することにより、成形体を試作した。

#### 3.3.2 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ の SPS 体での基本性能

900°C および 1000°C で SPS 焼成した焼結体表面を XRD により結晶構造を解析した。その結果を Fig.11 に示した。

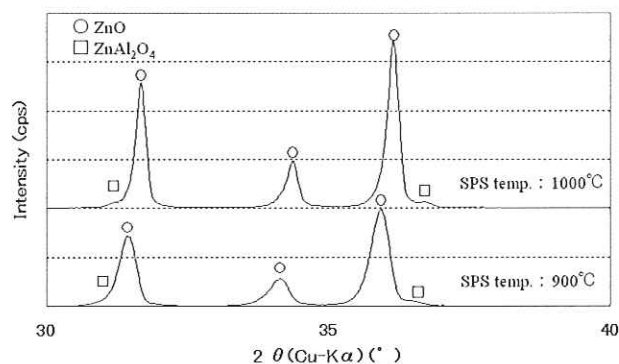


Fig.11 XRD patterns of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  samples with different sintering temperatures

いずれの温度でも  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  のピークが認められなかったため、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は、反応焼結により  $\text{ZnO}$  にドーピングされたものと考えられる。また、 $\text{ZnO}$  に対する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶限界は、1% 以下といわれており、ドーピングされなかった  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  として、その微量が混在しているのが認められた。

また、試作した焼成 (SPS) 体の相対密度を測定した結果、900°C では理論密度の 93%、1000°C ではその 99% を示した。

#### 3.3.3 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ SPS 体の熱電特性

$\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  の SPS 体について、焼成温度の相違による熱電特性を比較した。その結果を Fig.12 と Fig.13 に示した。これらの図から、900°C での焼成体に比べ、1000°C での焼成体は、導電率、ゼーベック係数およびパワーファクターの全てに高い値を示した。

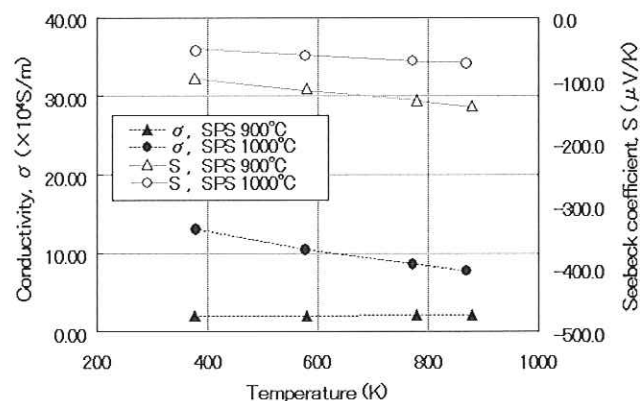


Fig.12 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  samples with different SPS temperatures

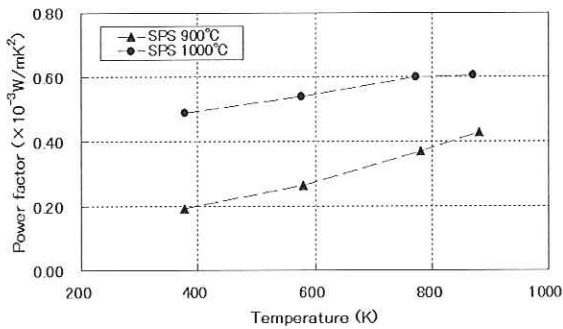


Fig. 13 Power factors of  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$  samples with different sintering temperatures

$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ のSPS体における900°Cでの焼成体と比べ、1000°Cでの焼成体の方が、導電率、ゼーベック係数およびパワーファクターの全て値において、高い値を示した。これは900°Cでの焼成体について、気孔による粒界での抵抗の増加に起因すると考えられる。その結果、パワーファクター値は、873Kのとき、900°Cでの焼成体では $4.28 \times 10^{-4}$  (W/mK<sup>2</sup>)となり、1000°Cでの焼成体では $6.07 \times 10^{-4}$  (W/mK<sup>2</sup>)で、1000°Cでの焼成体について最大値を示した。

### 3.3.4 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ CIP体の相対密度と熱電特性

前述の試験条件で作製したCIP焼成体の相対密度は、理論密度の97%になった。更に、CIP焼成体の熱電特性について、SPSの1000°Cでの焼成体と比較した。それらの結果をFig.14とFig.15に示した。

CIP体は1000°Cで焼成したSPS体に比べて、8割程度の低い導電率を示し、パワーファクター値は2/3程度であった。この熱電特性の相違は、相対密度の差異に起因するものと考えられる。

従って、CIP体について、SPS体と同等の高い相対密度を得ることが出来れば、パワーファクターも高い値が得られるものと考えられる。しかし、ZnOは大気圧下の高温焼成により、徐々に昇華するため、長時間の高温焼成により、緻密な成形体を作製することが困難である。その結果、短時間で緻密な焼結体を、容易に作製出来るSPSの方が有効であると考えられる。

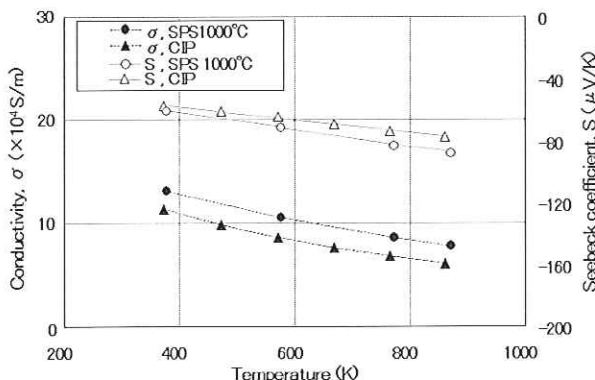


Fig. 14 Electric conductivities and Seebeck coefficients of  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$  samples with different sintering methods

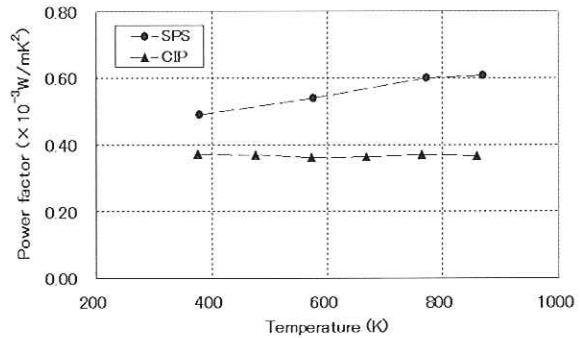


Fig. 15 Power factors of  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$  samples with different sintering methods

## 4. まとめ

廃棄物の焼却炉用など600~1000°Cの高温でも、優れた熱電変換特性を持つ熱電素子を開発するため、①p型 $NaCo_2O_4$ 、②p型 $Ca_9Co_{12}O_{28}$ 、③n型 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ の熱電材料を用いて、熱電素子を試作し、結晶構造の解析や相対密度の算定などの基本性能を明らかにし、更に導電率、ゼーベック係数およびパワーファクター値の測定を行い、熱電変換特性を評価した。

その結果、下記の知見が明らかになった。

- 1)  $NaCo_2O_4$ を750°Cで焼成したSPS体は、導電率、ゼーベック係数およびパワーファクターの熱電特性値が最も高い値を示したが、30日間の大気中での放置で、表面に透明な結晶体が析出した。
- 2)  $Ca_9Co_{12}O_{28}$ では、高温域では $NaCo_2O_4$ よりも、電気出力特性は若干劣ったが、 $Ca_9Co_{12}O_{28}$ は $NaCo_2O_4$ に比べて大気中で安定であり、使用限界温度域も200°C程高いことから、高温型の熱電材料としては、有望と考えられる。
- 3)  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ では、1000°Cで焼成したSPS体が900°Cで焼成したSPS体およびCIP処理をしたものよりも、高い熱電特性を示した。

## 5. 終わりに

本試験において、 $NaCo_2O_4$ のように焼成時にNaが揮発する材料やZnOのように、高温での焼成により徐々に昇華する材料について、高い相対密度を得る方法として、SPS法は有効であった。また、SPSは低温、短時間焼成のため、焼結中の粒成長を抑え、熱電素子の特性を向上させることが可能と考えられる。

しかし、SPS法はCIP法に比べ、著しく生産性が劣る。また、本試験においてZnOのように高温焼成が必要な材料では、焼結むらの発生する場合があった。従って使用時に熱電素子としての機能に支障をきたす可能性があるものと考えられる。熱電材料には、低電圧で、高電流型という特長を持つため、実用化には、熱電素子を直列で電気接合する必要があり、欠陥がある熱電素子の接合は、モジュール全体の著しい性能低

下と故障につながりかねない。

一方、CIP 法は、熱電特性は SPS 法に劣ったが、安定した特性を持つ熱電素子を作製することが可能であり、大気圧での長時間焼成のため、加圧成形時発生する応力も緩和されると考えられる。そのため、CIP 法は SPS 法に比べ、高品質かつ生産性の高い熱電素子が作製出来るといえる。

さらに CIP 法による素子の熱電特性を向上させるためには、より緻密な焼結体の作製が必要である。これには出発材料の粒子径の調整および熱電特性に寄与する焼結助剤の適用が有効であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) 折田寛彦、川原雄三、高橋和義、中川祐二：三菱重工技報, 36(1999)114
- 2) 大瀧倫卓：フジコー技報, 11(2003)28
- 3) (社)日本セラミックス協会・日本熱電学会編：熱電変換材料, 日刊工業新聞社, (2005)
- 4) 上村欣一、西田勲夫：熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, (1988)
- 5) 宮崎譲：熱電変換材料, 日刊工業新聞社, (2005)156
- 6) 大瀧倫卓：熱処理, 41(2001)117-118
- 7) T.Tsubota, M.Ohtaki, K.Eguchi and H. Arai : J. Appl. Phys., 7(1997)85-90