

## Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系熱電変換材料の作製及びその熱電特性に関する研究

大阪大学・工・マテリアル応用工学専攻 柳楽知也、井藤幹夫、勝山茂、原茂太

### 1. はじめに

近年、CO<sub>2</sub>による地球温暖化といった環境問題や化石燃料の枯渇に伴うエネルギー資源問題に対する関心が急速に高まっている。熱電変換材料は、これらの問題を解決出来る機能性材料の一つとして注目を集めている。これは熱電発電において、熱エネルギーと電気エネルギーの変換部に機械的稼働部がない、種々の廃熱などの熱源に利用できる、CO<sub>2</sub>などの環境負荷を与える老廃物を出さないなどの特徴を有するからである。現在実用化されている熱電変換素子は宇宙用の電源などの僻地からゴミ処理炉の廃熱利用、民生用への利用まで多岐に渡っている。しかしながら実用化されている材料は重元素を含む Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系や PbTe 系であり、耐熱性、耐酸化性が低いために、高温で使用する場合、構成成分の気化蒸発とそれに伴う汚染の問題が生じる。従って環境との調和という点において酸化物系の熱電変換材料の重要性は大きい。現在、有望な酸化物熱電変換材料として、(Zn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)O 系、BaSrPbO<sub>3</sub>系、Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系などが主に研究されている<sup>(1,2)</sup>。我々はその中でも傑出した熱電特性を示すとして注目されている Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>系材料についての研究を行った。Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は電気伝導を担っている CoO<sub>2</sub>層と絶縁層である Na 層が c 軸方向に交互に積層した層状化合物である。この層状構造に起因して電気抵抗率と熱伝導率において異方性を示す。単結晶の ab 面内の電気抵抗率は c 軸方向に比べて 1/40 程度であり、c 軸方向の熱伝導率は ab 面内に比べて低い<sup>(3)</sup>。また、金属並みのキャリア濃度 (~ 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>) を持ち、その電気抵抗率の温度依存性から金属的伝導を示すが、一般の金属に比べて一桁以上高い熱電能を有している。

### 2-1 本研究の目的と背景

熱電変換材料の性能評価因子として無次元性能指数  $ZT = (\alpha^2 / \rho \kappa) T$  が用いられている ( $\alpha$ : 熱電能,  $\rho$ : 電気抵抗率,  $\kappa$ : 熱伝導率,  $T$ : 絶対温度)。この  $ZT$  が高いほど熱エネルギーと電気エネルギーとの変換効率が高くなるので、熱電能が大きく、電気抵抗率及び熱伝導率が低い材料が最適な熱電変換材料である。また、熱電能、電気抵抗率及び熱伝導率はキャリア濃度に依存している。ただし、これらの値を独立に制御することはできない。また、 $\alpha^2 / \rho$  の値は出力因子と呼ばれ、電気的特性を表す因子として用いられている。

従来、我々は固相反応法によって Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 焼結体を作製してきた<sup>(4)</sup>。しかしながら焼結体中に数多くのポアが存在し、結晶粒は不均一であった。その結果、単結晶の値と比べて電気抵抗率は一桁程度高かった。また、熱電能においても大きく下回っていた。そこで構成元素を原子レベルで均質に混合出来、微細な前駆体粉末の得ること出来る、錯体重合法<sup>(5)</sup>に着目した。この方法を用いて、Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末を作製し、通常の無加圧での焼結及び放電プラズマ焼結 (SPS) を試みた。

このようにして得られた試料に対して熱電特性及び微細構造を評価し、従来の固相反応法との違いを検討した。

### 2-2 研究手法とその特徴

#### 2-2-1 固相反応法

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 及び Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> を所定の割合になるように秤量し、混合した。その混合粉末を 560MPa で圧粉し、ペレットとした。そのペレットを 1153K で 20h 仮焼した。仮焼したペレットを粉碎混合し、上と同条件で、ペレットとし、1193K で 20h 焼結した。ただし、Na は加熱過程において揮発しやすいので、それぞれの過程において Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を 20at.% 過剰に添加した。

#### 2-2-2 錯体重合法

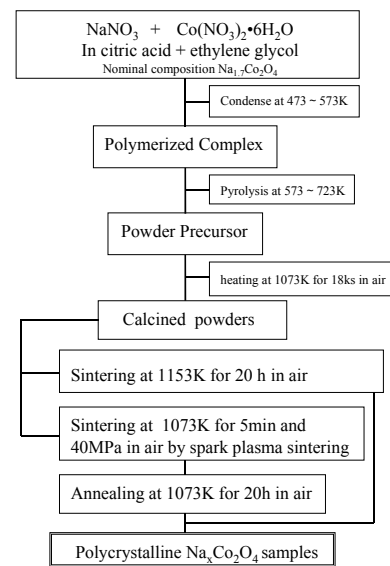


図1 錯体重合法による多結晶 Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の作製方法のフローチャート

フローチャートに示すように、クエン酸を完全に溶かしたエチレングリコール中に、仕込み組成 Na<sub>1.7</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> になるように NaNO<sub>3</sub> と Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を加え、約 473K に加熱して完全に溶解させた。ここで、金属イオン 1 モルあたりクエン酸は約 4 モル、エチレングリコールは約 180 モル加えた。攪拌しながら、573K まで溶液を徐々に上げて加熱濃縮し、ポリマー錯体を形成した。最終的に 723K で加熱分解して、前駆体粉末を得た。さらに余分な有機物を完全に除去するために、1073K で 5h 仮焼した。通常の無加圧焼結においては仮焼粉末を 560MPa で圧粉し、ペレットとした。そのペレットを 1153K で 20h 焼結した。一方、放電プラズマ焼結に関しては大気中において 1073K で 5min 焼結を行った。昇温速度は 100 /min、加圧力は 40MPa とした。さらに得られた焼結体を大気中において 1073K で 20h アニールを行った。

このようにして得られた各試料に対して、X 線回折による相同定、SEM による組織観察、EDX による組成分析、直流 4 端子法による熱電能、電気抵抗率の測定、DSC による比熱測定及びレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定を行った。

### 2-3 研究結果と考察

### 2-3-1 錯体重合法によって作製した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 前駆体粉末

従来の固相反応法によって作製した仮焼後の粉末(a)の概観及び断面の SEM 観察写真から、その形状はランダムで大きさは  $20 \sim 50 \mu\text{m}$  程度であった。X 線回折を行ったところ  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  相の他に Co 酸化物の不純物ピークが観察された。一方、錯体重合法によって作製した仮焼後の粉末(b)の形状は扁平かつプレート状であり、大きさは  $5 \sim 8 \mu\text{m}$  程度で非常に微細であった。これは  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  が層状構造を有しているために、錯体重合過程において、優先的に層方向に異方成長を起こしたと考えられる。また、X 線回折の結果では、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の単相が得られていることが分かった。

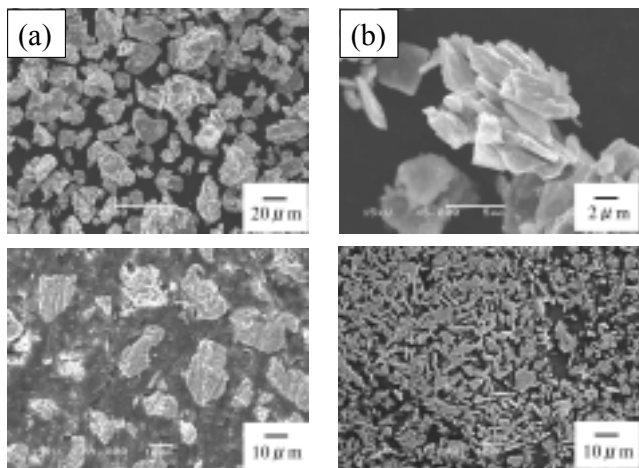


図 2 固相反応法(a)及び錯体重合法(b)によって作製した仮焼後粉末における外観及び断面の SEM 観察写真

### 2-3-2 焼結体の加圧面における SEM 観察および EDX における組成分析

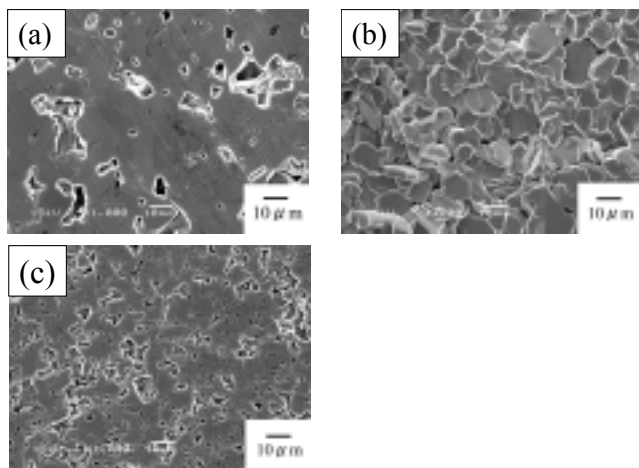


図 3 固相反応法による試料、無加圧下で焼結した錯体重合法による試料及び SPS と錯体重合法による試料における加圧面の SEM 観察写真

錯体重合法によって作製した焼結体(b),(c)の結晶粒のサイズは固相反応法における試料(a)に比べて大きく低減した。また、錯体重合法及び SPS を用いて作製した試料(c)においては SPS 後には僅かに Co 酸化物が観察されたが、アニール処理をすることによりそれらの不純物相は焼失した。また、焼結過程における結晶粒の成長が抑えられた結果、結晶粒は最も微細であった。また、相対密度は錯体重合法によって作製す

ることにより、固相反応法における 93% から 98% 以上となり、緻密な焼結体が得られたと言える。

### 2-3-3 X 線回折による相同定

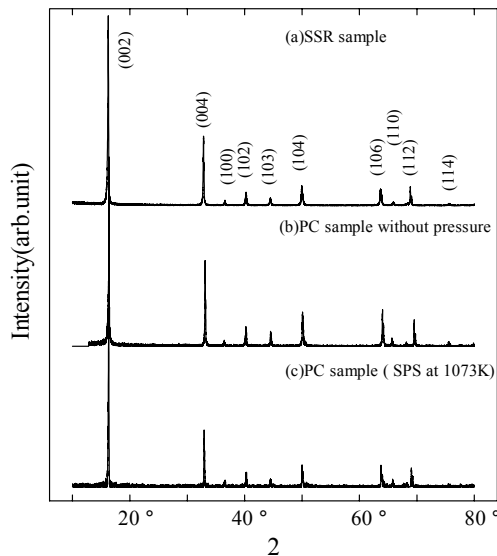


図 4 固相反応法による試料、無加圧下で焼結した錯体重合法による試料及び SPS と錯体重合法による試料における X 線回折パターン

$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  は Na の非化学量論性により  $-\text{Na}_x\text{CoO}_2 : 0.9 \times 1$ ),  $-\text{Na}_x\text{CoO}_2 : 0.5 \times 0.9$ ),  $-\text{Na}_x\text{CoO}_2 : 0.55 \times 0.6$ ) の三つの結晶構造が存在する。この中で  $-\text{Na}_x\text{CoO}_2$  は金属的伝導を示すにもかかわらず、高い熱電能を示すことが報告されている<sup>(6)</sup>。本研究ではすべての試料において  $-\text{Na}_x\text{CoO}_2$  相のピークに相当していた。また、不純物ピークは観察されず、単相が得られていた。さらに固相反応法による試料及び無加圧焼結した錯体重合法による試料において (002), (004) 面のピークが他のピークに比べて大きく増大している。これらの回折線は層状構造の積層方向である c 軸方向に垂直な面によるもので、層が伸びる ab 面内方向における回折強度が選択的に増大していると言える。そこで次の章では焼結体の c 軸配向度について検討する。

### 2-3-4 c 軸配向性の評価

1 で述べたように単結晶は電気抵抗率と熱伝導率において異方性を有している。また、2-3-3 の X 線回折の結果に加えて固相反応法によって作製した焼結体において加圧面に対して垂直方向の面を SEM 観察したところ、結晶粒が加圧面にほぼ平行に揃っていた。したがって多結晶体においても配向性が特性に大きな影響を及ぼすと考えられる。そこで、c 軸配向度を次に示す Lotgering 法<sup>(7)</sup>によって評価した。

$$F = \frac{(P - P_0)}{(1 - P_0)} \quad P = \frac{I(001)}{I(hkl)}$$

上式において、F は c 軸配向度、I(hkl) は加圧面の (hkl) 面の強度、 $P_0$  は無配向試料における値である。本研究では JCPDS カード No.27-682 の粉末回折パターンの強度から算出した。この定義に基づいて、F が 0 の時が完全にランダムな試料の値で 1 の時が完全に配向した試料の値である。上式から、固相反応法の試料、無加圧下焼結した錯体重合法による試料及び SPS と錯体重合法による試料の F 値はそれぞれ 0.73, 0.68 及び 0.45 であった。固相反応法による試料が 2-3-1 で示した

ように粉末の時点でランダムであったにもかかわらず比較的高い値を示したのは焼結中に結晶粒が層が伸びる方向に異方成長したことによると考えられる。SPS と錯体重合法による試料において他の試料に比べて低い値を示したのはSPSの過程において焼結時間が 5min と短時間であったことが考えられる。また、SPS 後に僅かに不純物が観察されたことから、錯体重合法によって形成された  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  の母相の一部が分解したことが配向性に影響を与えたと考えられる。

### 2-3-5 電気抵抗率及び熱電能の評価

電気抵抗率( )及び熱電能( )は加圧面に対して並行方向に測定した。電気抵抗率の温度依存性のグラフから、すべての試料において温度に対してほぼ線形に増加していることから金属的挙動であると言える。また、これらの試料の電気抵抗率値は単結晶の値<sup>(8)</sup>と比較して全温度領域に渡って一桁程度高い。これは主に低いc軸配向度及び粒界の影響によるものと考えられる。固相反応法における試料と比較して無加圧下で焼結した錯体重合法による試料の電気抵抗率はやや増加した。両者のc軸配向度Fがほとんど同一であることを考えると、密度の増加および結晶粒の微細化に伴う粒界密度の増加によりキャリアが散乱され、電気抵抗率の増加をもたらしたと考えられる。また、SPS 及び錯体重合法による試料が最も高い電気抵抗率を示した。これは先の効果に加え、c軸配向度が低下したことによると考えられる。

一方、熱電能に関しては、全温度領域で正であり、P型伝導であることが分かる。固相反応法による試料と比べて、二つの錯体重合法によって作製した試料は全温度範囲で著しく増大した。EDXによる組成分析の結果から、Na/Co比は錯体重合法によって作製した試料では測定位置によってほとんど変化しなかった。一方、固相反応法による試料では測定位置によってばらつきが見られた。したがって熱電能の大幅な増大は錯体重合法によって母相における組成の均質化が起こったことによると考えられる。また、この値は単結晶の値と同程度であった。

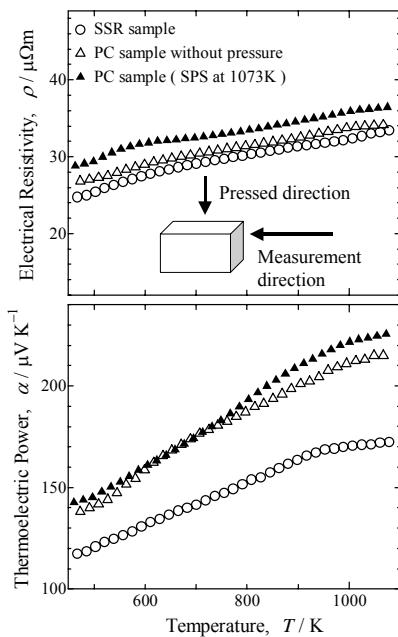


図5 固相反応法による試料、無加圧下で焼結した錯体重合法による試料及びSPSと錯体重合法による試料における電気抵抗率と熱電能の温度依存性

### 2-3-6 出力因子の評価

錯体重合法によって作製した試料の出力因子( )は固相反応法による試料と比べて電気抵抗率は増加したが熱電能が大きく増大したために、全温度領域で著しく増加した。SPSと錯体重合法による試料において出力因子は1073Kで  $1.4 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$  の最大値を示した。この値は現在  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  系で報告されている最大値<sup>(9)</sup>と比較して15%程度高い結果である。また、同じ高温熱電材料である  $\text{FeSi}_2$  や  $\text{Si}_{10.7}\text{Ge}_{0.3}$  よりも高い値である。

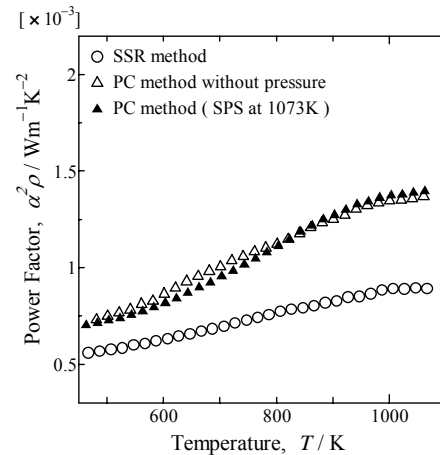


図6 固相反応法による試料、無加圧下で焼結した錯体重合法による試料及びSPSと錯体重合法による試料における出力因子の温度依存性

### 2-3-7 熱伝導率の評価

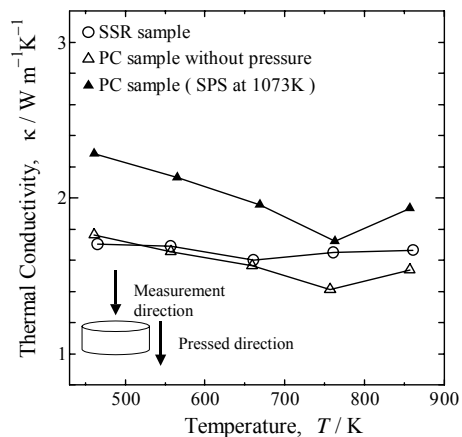


図7 固相反応法による試料、無加圧下で焼結した錯体重合法による試料及びSPSと錯体重合法による試料における熱伝導率の温度依存性

熱伝導率( )は、測定装置と試料の形状との制約から加圧面に対して垂直方向に測定した。固相反応法と比較した無加圧下で焼結した錯体重合法による試料の熱伝導率は低減した。これは両者のF値がほぼ同一であることから、結晶粒が微細になったことにより、フォノンが散乱され、フォノンの平均自由行程が低下したためである。一方、SPSと錯体重合法によって作製した試料は結晶粒が最も微細であるにもかかわらず増加した。これはF値が他の二つの試料に比べて非常に低いためであると考えられる。

ここで、無次元性能指数として評価するために熱伝導率を

電気抵抗率と同一方向で評価しなければならない。熱伝導率を加圧面に平行に測定したと仮定した場合、配向度 F 値の低い SPS と錯体重合法による試料は他の二つの試料と比較して同一もしくは低い熱伝導率を示すであろう。現在、単結晶においてのみ ab 面内方向に測定されており、400K で 15 W/mK を示し、温度上昇に伴い、単調減少し、800K で 5 W/mK である<sup>(8)</sup>。したがって多結晶体で ab 面内方向を考えた場合、単結晶に近い高配向性の試料が得られたとしても粒界の影響によってフォノンが散乱され、上で示した単結晶の値よりは少なくとも低下すると言える。したがって 800K で考えれば 2 倍程度の増加が予想される。

### 2-3-8 無次元性能指数の評価

電気抵抗率及び熱電能と熱伝導率の測定方向が異なっているため、参照値として無次元性能指数 ZT を示す。本研究では無加圧下で焼結した錯体重合法による試料において熱電能の増加及び熱伝導率の低下により 973K で実用化基準(ZT=1)の 8 割に達する高い値を示した。しかしながら、熱伝導率を電気抵抗率と同じ方向で測定した場合、2-3-7 で述べたように配向度の低い無加圧焼結の錯体重合法による試料と固相反応法による試料の熱伝導率は増加すると考えられるので無次元性能指数は 1/2 程度低下すると考えられる。

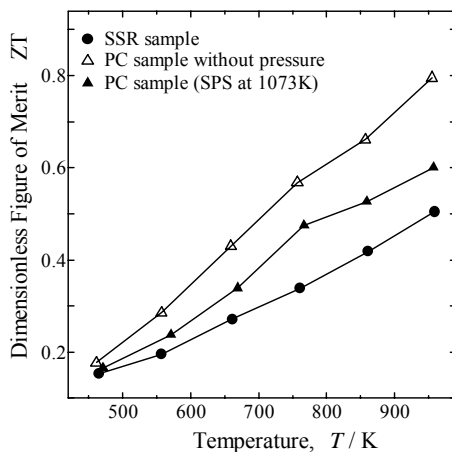


図 8 固相反応法による試料、無加圧下で焼結した錯体重合法による試料及び SPS と錯体重合法による試料における無次元性能指数の温度依存性

### 3. 終わりに

本研究において錯体重合法を用いることによって  $\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  の単相から成るフレーク状の微細粉末が得られた。その粉末を焼結(無加圧焼結及び SPS)した結果、従来の固相反応法よりも均質で微細かつ緻密な焼結体を得ることが出来た。無加圧下で焼結した試料に関しては、大幅な熱電能の増加及び結晶粒微細化による熱伝導率の減少が見られた。一方、SPS による試料に関しては、均質化により熱電能は増加したが、c 軸配向度の低下により、熱伝導率は増加した。今後は、無次元性能指数を評価するために熱伝導率を電気抵抗率と同方向に測定しなければならない。そこで第一にレーザーフラッシュ法のような高温測定はできないが加圧面に平行方向に測定できる定常法によって熱伝導率を測定し、測定方向による違いを評価する。また、加圧面に平行方向の測定において、高配向性は電気抵抗率を低減するには非常に効果的である。しかしながら、熱伝導率においては増加をもたらす。そこで、

熱伝導率を低減するために、結晶粒を微細にするだけでなく、異種原子をドーピングすることによってフォノン散乱を増加させる。さらに 2-1 で述べたように、熱電能、電気抵抗率及び熱伝導率はキャリア濃度に依存している。そこで Na サイトもしくは Co サイトに対して価数の異なる元素を置換することにより、キャリア濃度の制御を試みる。以前の研究<sup>(4)</sup>では固相反応法を用いて Na サイトに種々元素によって置換を試みたが、置換できたのはアルカリ土類金属元素のみであり、しかも置換量は僅かであった。その結果、熱電特性の向上はほとんど見られなかった。そこで錯体重合法を用いることにより置換量の増加が期待され、固相反応法において置換が困難であった元素も置換が容易に起こると考えられ、さらなる性能の向上が期待される。最終的には上に挙げた方法を行うことによって実用化基準である無次元性能指数  $ZT > 1$  を目標とする。

### 4. 参考文献

- (1) H. Yakabe, K. Kikuchi, I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: Proc. 16th. Int. Conf. Thermoelectrics, (1997) pp. 523-527.
- (2) S. Katsuyama, Y. Takagi, M. Ito, K. Majima and H. Nagai, J. Appl. Phys 92 (2002) 1391-1398.
- (3) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, Physical Review B56 (1997) R12685-R12687.
- (4) T. Nagira, M. Ito, S. Katsuyama, K. Majima, H. Nagai, J. alloys and Compounds 348 (2003) 263-269.
- (5) M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka and L. Borjesson: J. Appl. Phys. 71 (1992) 3904-3910.
- (6) J. Molenda, C. Delmas and P. Hagenmuller: Solid State Ionics 9&10 (1983) 431.
- (7) F. K. Lotgering: J. Inorg. Nucl. Chem. 9 (1959) 113-123.
- (8) K. Fujita, T. Mochida and K. Nakamura, Proceedings. 20th. Int. Conf. Thermoelectrics, (2001) pp. 168-171.
- (9) E. Maeda, M. Ohtaki, Trans. Materials. Research. Soc. Japan, 25 (2000) 237-240.

