

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：32714
研究種目：若手研究
研究期間：2018～2022
課題番号：18K14031
研究課題名（和文）低熱伝導率を有する新規Co層状化合物の合成とその焼結による高性能熱電材料の創製

研究課題名（英文）Creation of High Performance Thermoelectric Materials by Synthesis of Novel Cobalt Layered Compounds with Low Thermal Conductivity and Its Sintering

研究代表者
茂野 交市（SHIGENO, Koichi）

神奈川工科大学・工学部・教授

研究者番号：60707131
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：我々は、酸化物としては最高レベルの熱電性能を有するCo層状化合物である NCo (NaxCoO_2) 粉末を出発物質とし、簡便な酸化還元法を用いて出発物質よりも層間距離の狭い化合物を合成した。ただし、上記化合物は熱安定性がなく 300°C 付近で分解してしまう。そこで、本研究では粉末に水溶液を少量添加して加圧・加温する水熱ホットプレス（HHP）法による緻密化を検討し、酸化物としては超低温の 250°C で相対密度80%を超える緻密な焼結体を作成することができた。良好な熱電特性は得られなかったが、今後、熱安定性のない材料を緻密化する手法の1つとしてHHP法の可能性を見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果における学術的意義は、本研究で用いたCo層状化合物などの熱安定性のない熱電物質を緻密化する手法の1つとして水熱ホットプレス法の可能性を見出すことができた点にある。今後、低温での緻密化メカニズム解明を行ううえでの基礎となるデータが得られたものと考えられる。

本研究成果における社会的意義は、本手法が省エネルギー化に直接貢献するとともに、今後における焼成条件や助剤の改良により、高性能な機能性材料の開発が期待される点にある。

研究成果の概要（英文）： We synthesized the Co-layered compound with a narrower interlayer distance than a starting material powder, NCo (NaxCoO_2) having the highest level of thermoelectric performance as an oxide using a simple soft chemical process, the oxidation-reduction method. However, the above compound was not thermally stable and decomposed at around 300°C . Therefore, in this study, we examined densification by the hydrothermal hot pressing (HHP) method, in which a small amount of aqueous solution is added to the powder, and then pressurized and heated. As a result, a dense sintered body with a relative density exceeding 80% could be produced at 250°C , which is an ultra-low temperature as an oxide. Although we could not obtain good thermoelectric properties, we found the possibility of the HHP method as one of the methods to densify thermoelectric materials such as the above-mentioned Co-layered compounds that are not thermally stable.

研究分野：材料工学

キーワード：熱電材料 コバルト層状化合物 セラミックス 酸化剤 緻密化

1. 研究開始当初の背景

現在、世界的なエネルギー問題への関心が高まりを見せている。現状では、発電所、自動車、工場などあらゆる産業で使用する熱エネルギーのうち有効利用されているのはわずか 34%で、残りの 66%は廃熱として捨てられている。上記廃熱を電気エネルギーに変換、回収する技術が熱電変換技術である。実用化がすすめば、太陽電池と同様、従来の化石燃料を用いたエネルギーに替わる次世代のクリーンな新エネルギー源の 1 つとして期待できる。

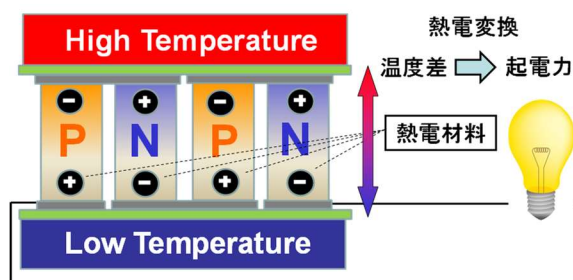


図1 熱電モジュール (P, N と描かれた部分が熱電材料)

典型的な熱電モジュールの構造を図1に示す。P型とN型の半導体である熱電材料が直列接続された構成になっており、温度差を与えると起電力が発生するゼーベック効果を利用している。モジュール単位面積あたりの発電量をあらわす「出力密度」という観点からみた場合、熱電モジュールは材料特性次第では太陽電池を遥かに凌ぐ出力密度のポテンシャルを有する。そして、熱電材料の特性は次式の無次元性能指数 ZT (Z は性能指数、T は絶対温度) で表される。

$$Z \cdot T = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa} \cdot T = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa_{\text{car}} + \kappa_{\text{lat}}} \cdot T$$

唯一独立制御可能なパラメータ
κ_{lat}を下げるのが高性能化のキーポイント!

Z は電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 S、熱伝導率 κ により構成される。また、 κ はキャリア成分である κ_{car} とフォノン(格子振動)成分である κ_{lat} に分離することができる。上式より、熱電材料は電気伝導率 σ とゼーベック係数 S が大きく、熱伝導率 κ が小さいほど高性能であるといえ、 $ZT \geq 1$ が実用化の指標であるとされる。しかしながら、通常、 σ , S, κ_{car} を独立制御することは難しく「トレードオフの関係」にある。なぜならこれらはキャリア濃度の関数であり、例えば σ を上げれば S が減少し、 κ_{car} も増加するためである。唯一の独立制御可能なパラメータが熱伝導率のフォノン成分 κ_{lat} である。熱電材料のような半導体領域では κ_{lat} が全体の熱伝導率を支配するため、この κ_{lat} をいかに下げることが高性能熱電材料開発のキーポイントとなる。そこで κ_{lat} に影響を与える因子について、セラミックス系としては最高レベルの性能を持つ P 型熱電材料(文献での最高の ZT は約 0.8 とされる)である Co(コバルト)層状化合物($A_x\text{CoO}_2$, A は金属元素, $0 < x \leq 1$) [1]を用い、分子動力学シミュレーションによる検討を行った例が報告されている[2]。その結果、 κ_{lat} は層間距離に大きく影響を受け、層間距離の狭いほうが κ_{lat} は低くなり、熱電材料として有望であるという指針が得られている。

2. 研究の目的

NCO (Na_xCoO_2 , $0.50 \leq x \leq 0.89$) は Co (コバルト) 層状化合物であり酸化物では最高レベルの特性を持つ P 型熱電材料として知られている[3]。この NCO に酸化剤を加えることによって層間距離の広い MLH (Mono Layered Hydrate) や BLH (Bi Layered Hydrate)、層間距離の狭い HCO (Hydrogen Cobalt Oxide) [4]と推定される NCO とは層間距離の異なるコバルト層状化合物を合成できることが報告されている[5]。特に、層間距離の狭い HCO については、上述の理由により熱電性能にも期待が持てる。また、NCO 以外の Co 層状化合物を出発物質としても酸化剤の添加により同様の現象が観察できるかどうかを検討することは興味深い。しかしながら、これら合成された物質は熱安定性が低いことが想定され、約 300 °C 以上では構造が崩壊することが容易に推定される。そのため、通常の電気炉 (約 900 °C 以上) で緻密に焼結することは事実上不可能である。

そこで、本研究の目的を「層間距離の狭い新規 Co 層状化合物の高性能熱電材料としての可能性を検証すること」とした。具体的には、以下に示す 2 つの項目を挙げた。

- (1) ソフト化学プロセスによる層間距離の異なる種々の Co 層状化合物の合成手法確立
- (2) 熱安定性のない Co 層状化合物粉末を用いた緻密体の作成方法の確立

3. 研究の方法

市販の Na_2CO_3 粉末と Co_3O_4 粉末を 0.8 : 1 の mol 比で配合し、エタノールを分散媒としてボールミルで混合した。乾燥後の粉末を大気中で 800 °C にて仮焼し、NCO の固相合成を行った。この NCO をボールミルにて粉碎した。乾燥後、上記 NCO と酸化剤である過硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) を所定の mol 比で配合し水を分散媒として攪拌した。吸引ろ過・洗浄を行い、ろ紙上に残留した HCO を乾燥させ、原料粉末とした。そして、HCO 粉末に水 (または助剤として 2

mol/L-NaOH 水溶液) を 10 : 1 の重量比で加え混合し、34 MPa で加圧しながら 150~250 °Cにて水熱ホットプレス(HHP)法[6]により焼成した。比較のため、通常の電気炉を用いた焼成も行った。得られたサンプルについてアルキメデス法による焼結体密度測定、X 線回折、SEM 等による微細構造観察、熱電特性の測定を行った。

4. 研究成果

X 線回折パターンより、NCO 粉末に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加・攪拌することにより、時間とともに層間距離の縮小が認められた。16 h の攪拌で結晶性は低いものの HCO と推定される層間距離の狭い Co 層状化合物がほぼ単相で合成されることを確認した。

図 2 に HCO の焼結体密度と焼成温度の関係を示す。通常の電気炉焼成によって作成した焼結体では、焼成前と比較して 900 °Cまで密度の増加は認められなかった。また、300 °C以上で結晶構造の崩壊が確認された。一方で、HHP 法によって作成した焼結体では 250 °Cで明らかな密度の増加が確認された。さらに、水のみを添加したサンプルに対して助剤として 2mol/L-NaOH 水溶液を添加したサンプルでは、同じ焼成温度でも高い密度値が得られた。具体的には、150 °Cから緻密化が開始しており、250 °Cで 4.11 g/cm^3 (合成した HCO 粉末の真密度は 4.50 g/cm^3 であり、相対密度 80%以上に相当) の緻密な焼結体を得られた。これらの結果より、HHP 法は HCO の緻密化に対して有効であり、助剤 (本研究では NaOH) の影響も大きいことがわかった。

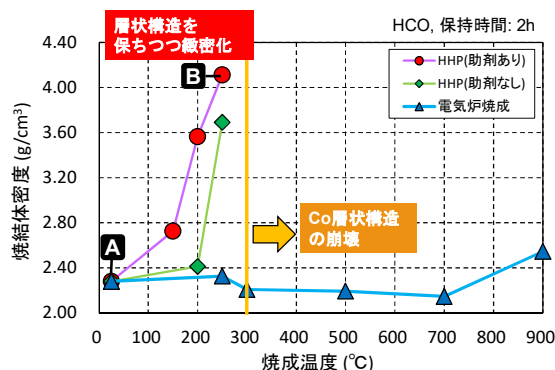


図 2 HCO 焼結体のかさ密度と焼成温度の關係に及ぼす焼成条件の影響 (保持時間: 2h)

図 3 に HHP 法による焼成前後の HCO の SEM 写真を示す。本 HHP 焼結では通常の固相焼結とは異なり、HCO 粒子同士の直接的な結合ではなく粒子間に析出物が生成する「溶解-析出機構」によって緻密化が進むことが示唆された。

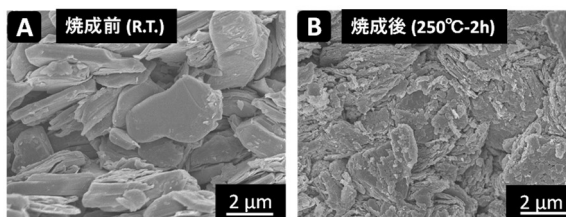


図 3 HCO の焼成前及び焼結体の破断面 SEM 写真

最も緻密に焼結した 250 °Cで焼成した助剤添加 HCO サンプルの熱電特性を測定したところ、常温付近での電気伝導率は $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 、ゼーベック係数は $+220 \mu\text{V/K}$ 、熱伝導率は 1.3 W/mK であり、低い電気伝導率が課題である (なお、同様の条件で HHP 焼結を行った NCO 焼結体の電気伝導率は 10^0 S/cm オーダーであった)。焼成前 (プレス体) の電気伝導率が 10^{-2} S/cm オーダーであったことから、HHP 焼結により電気伝導率が低下している。焼結体の X 線回折の結果からは、HCO の構造は保たれていたが、同時に Co_3O_4 も検出された。このことから HHP 焼結時に Co_3O_4 が析出して電気伝導を悪化させたと推定される。

以上は出発物質として NCO を用い、酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いた例を示した。他に、酸化剤として過硫酸カリウムや過硫酸ナトリウムを用いた検討も行い、層間距離の変遷を確認している。

今後、種々の Co 層状化合物を用いた圧力や保持時間等の焼成条件の改良、HHP 焼結に適した助剤の開発により、緻密かつ高性能な熱電材料の開発が期待される。

<引用文献>

- [1] I. Terasaki, et al., *Phys. Rev. B*, **56**, R12685–R12687 (1997).
- [2] M. Tada et al., *J. Electron. Mater.* **39**, 1439–1445 (2010).
- [3] N.S. Krasutskaya, et al., *Inorg. Mater.*, **52**, 393–399 (2016).
- [4] M. Onoda, et al., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19**, 346206 (2007).
- [5] 茂野交市ら, 特開 2014-179486, (2014).
- [6] N. Yamasaki, et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 355–356 (1986).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 茂野交市, 白川典輝, 相馬岳, 山崎友紀, 藤森宏高
2. 発表標題 HHP焼結による層間距離の狭い VCo 層状化合物の緻密化及びその特性評価
3. 学会等名 第22回MRS-J 山口大学支部研究発表会, MRSJYU2021_09, 山口大学 (オンライン)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 日下涼, 茂野交市
2. 発表標題 過硫酸ナトリウムの添加によるコバルト層状酸化物の層間距離の変遷
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 日下涼, 茂野交市
2. 発表標題 過硫酸ナトリウムの添加による種々の層間距離を有するコバルト層状化合物の合成と熱電特性
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 白川典輝, 茂野交市
2. 発表標題 過硫酸カリウムの添加によるコバルト層状酸化物の層間距離の変遷
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白川典輝, 茂野交市, 山崎友紀
2. 発表標題 ソフト化学プロセスによる層間距離の狭い1Co層状化合物の合成と超低温焼結化
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会岡山大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 茂野交市, 江本拓樹, 逆瀬川佑月, 白川典輝
2. 発表標題 種々の層間距離を有するコバルト層状酸化物の合成と熱伝導率の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関