

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：32714

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04715

研究課題名(和文) 熱に不安定なCo化合物の緻密化を可能にするHHP焼結技術の確立と熱電材料への応用

研究課題名(英文) Establishment of HHP sintering technology for enabling densification of heat-unstable cobalt compounds and applications to thermoelectric materials

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：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(NaxCoO₂)粉末を出発物質とし、簡便な酸化還元法を用いて種々の層間距離を有する化合物粉末を合成した。しかしながら、これらの化合物は熱安定性に難があった。そこで、我々は粉末に水溶液を少量添加して加圧し、300℃未満で熱処理するHHP(水熱ホットプレス)法や原理的には同等であるCSP(コールドシンタリングプロセス)法に緻密化効果のあることを見出した。高圧力印加時に150℃以上の熱処理で相対密度約80%以上の緻密化が進み、熱電特性についても同じ手法で焼結したサンプル同士では出発物質であるNCOを上回ることがわかった。

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層状化合物など機能性材料としてのポテンシャルはあるが熱安定性のない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)：Starting with NCO (NaxCoO₂) powder, a Co-layered compound with the highest level of thermoelectric performance among oxides, we synthesized compound powders with a wide interlayer distance using a simple redox method. However, these compounds had problems with thermal stability. We, therefore, discovered that the HHP (hydrothermal hot pressing) method, in which a small amount of aqueous solution is added to the powder and pressure is applied, followed by heat treatment at less than 300 °C, and the CSP (cold sintering process) method, which is essentially equivalent to HHP, have a densification effect. When high pressure was applied and heat-treated at 150 °C or higher, densification to a relative density of approximately 80% or more was promoted. The thermoelectric properties of the compounds with a wide interlayer distance surpass those of the starting material NCO when sintered by the above method.

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 水熱ホットプレス コールドシンタリング

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。

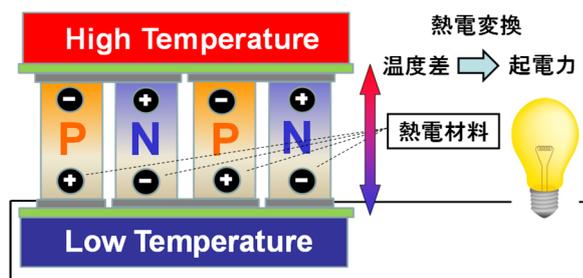


図1 熱電モジュール (P, N と描かれた部分が熱電材料)

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。

$$Z \cdot T = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa} \cdot T$$

Z・T = $\frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa}$ ・ T

発電量の指標となる「出力因子」
➡
σとSの両立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。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 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が激減し、 κ も増加するためである。上式の分子の部分に相当する $\sigma \cdot S^2$ は出力因子と呼ばれ、特に重要な発電量の指標とされている。つまり、 σ とSの両立する材料が高性能熱電材料の候補となりえる。これを満たす材料の1つが、セラミック系としては最高レベルの性能を持つCo層状化合物(A_xCoO_2 , Aは金属元素, $0 < x \leq 1$) [1]である(文献での最高のZTは約0.8とされる。なお、室温でのZTは約0.08とされる)。

研究代表者らは最近、Co層状化合物の1つである Na_xCoO_2 ($x=0.8$, 以後NCOと略す)の粉末を出発物質として、簡便なソフト化学プロセスの1つである酸化還元(Redox)法 [2,3]を検討した。その結果、図2に示すように攪拌時間による生成化合物の変遷が認められた。すなわち、最初は攪拌とともに出発物質よりも層間距離の広い化合物[4,5]が生成し、さらに攪拌すると層状構造を保ちながらも出発物質よりも層間距離の狭い化合物が生成するという特異な現象を発見した。上記方法を用いることにより種々の層間距離を持つCo層状化合物を安定かつ簡易的に合成することに成功した。

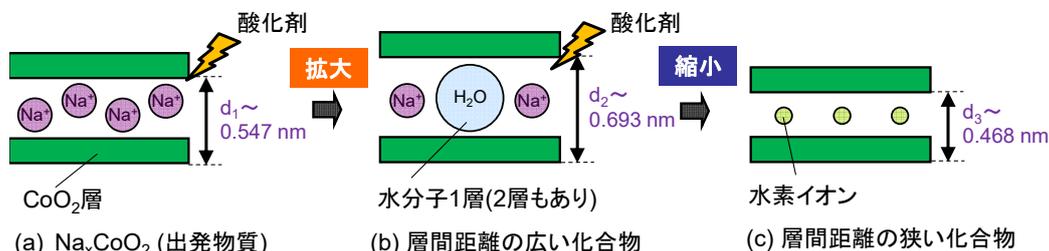


図2 酸化剤の添加・攪拌による生成化合物の変遷を示した模式図

これらの層状化合物粉末を相対密度が全て 60%程度となるようにプレス成形体を作成し、室温での熱電特性を測定した。その結果、層間距離の広い水和化合物の出力因子 σS^2 が出発物質(a)の約 100 倍の高い値であることを見出した。つまり、層間距離の広いCo層状化合物を用いてこれらの層状構造を保ちつつ緻密な焼結体を作成できれば、出発物質を超える熱電特性発現の可能性がある。

2. 研究の目的

ただし、上述の出発物質以外の化合物は熱安定性に問題があり、通常の電気炉で緻密に焼結しようとするとき 900 °C以上の高温が必要となすに、300 °C付近で層状構造が崩壊してしまう。この課題を解決するため、研究代表者らは種々の焼結方法を模索した。その結果、

HHP(Hydrothermal Hot Pressing, 水熱ホットプレス)焼結が効果的であることを見出した。この HHP 焼結は、いわゆる地球内部の岩石反応(亜臨界条件(=加圧+熱水)による溶解-析出機構)を人工的に模写したものである[6,7]。具体的には、合成した層間距離の狭い Co 化合物粉末と少量の水溶液を混合して圧力を印加しながら熱処理を行った。その結果、通常の電気炉による焼成ではほとんど密度が変化していないのに対して HHP 焼結では超低温での密度の増加が確認され、層状構造が崩壊しない 250 °C で相対密度 80 % 以上の緻密な焼結体を得ることができた。まだ 1 種類の粉末に限られ、詳細な焼結メカニズムも未解明ではあるが HHP 焼結により Co 層状構造が崩壊しない超低温での緻密化のきっかけをつかんだ。

そこで、本研究の目的を「HHP あるいはその類似焼結技術を用いて熱安定性のない種々の Co 層状化合物粉末の緻密化を実現すること、それにより高性能な熱電材料を創成すること」とした。具体的には、以下に示す 3 つの項目を挙げた。

- (1) Redox 法による種々の Co 層状化合物の合成手法確立
- (2) (1)で合成した熱安定性のない Co 層状化合物粉末の HHP 焼結による緻密化手法の確立
- (3) (2)で HHP 焼結した材料の熱電特性の把握

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砕した。乾燥後、上記 NCO と酸化剤である過硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) を所定の mol 比で配合し水を分散媒として所定の時間攪拌した。吸引ろ過・洗浄を行い、ろ紙上に残留した物質を乾燥させ、層間距離の広い MLH (Mono Layered Hydrate) や層間距離の狭い HCO (Hydrogen Cobalt Oxide) [8]と推定される原料粉末とした。そして、上記粉末に水を 10 : 1 の重量比で加え混合し、約 30~300 MPa で加圧しながら 150~250 °C にて水熱ホットプレス(HHP)法あるいはその類似手法である CSP(Cold Sintering Process)法[9]によって焼成した。得られたサンプルについて焼結体密度測定、X 線回折、熱電特性の測定等を行った。

4. 研究成果

粉末 X 線回折パターンより、出発物質である NCO 粉末に $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加・攪拌することにより、攪拌時間とともに層間距離の変遷が認められた。具体的には、攪拌初期では NCO の回折強度が減少し、そのかわりに層間距離の広い MLH の生成が認められ、2 h の攪拌でほぼ単相となった。また攪拌中期以降では MLH の回折強度が減少し、そのかわりに層間距離の狭い HCO と推定される Co 層状化合物の生成が認められた。4 日間の攪拌で、結晶性は低いものの HCO がほぼ単相で合成されることを確認した。

次に上記 NCO, MLH, HCO 粉末を用いて CSP 焼結を行った。その結果、焼結体密度は温度、圧力、保持時間のうち印加圧力に最も影響を受け、300 MPa の圧力で最大の密度値をとった。NCO 粉末を用いた場合、焼成温度 250 °C で相対密度約 85 % の焼結体が得られた。しかしながら焼結体の X 線回折を行ったところ、不純物として Co_3O_4 が認められた。それに対して MLH, HCO 粉末を用いた場合、焼成温度 200, 250 °C で相対密度約 95 % の焼結体が得られ、X 線回折でも不純物はほぼ認められず、焼結後も構造を保持していることがわかった。

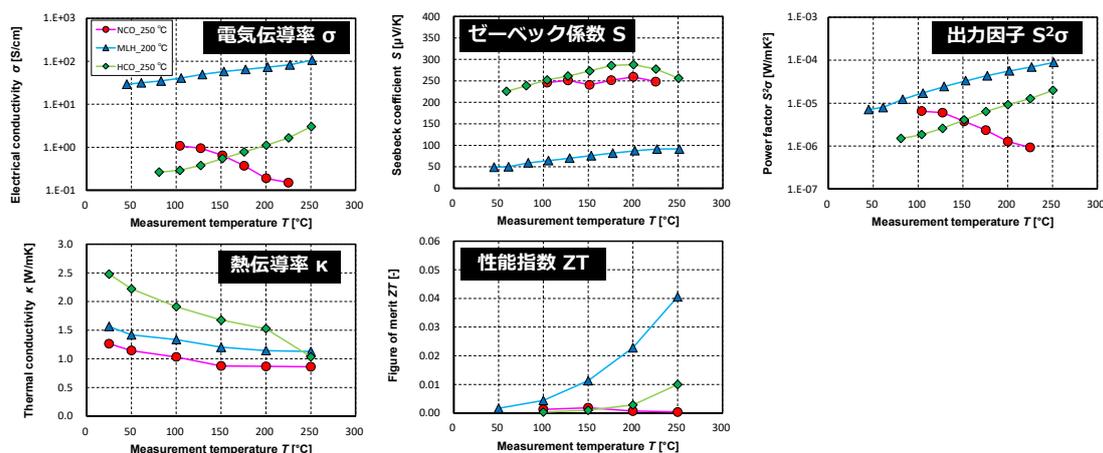


図 3 NCO(出発物質), MLH(層間距離広), HCO(層間距離狭)焼結体の熱電特性

得られた NCO, MLH, HCO 焼結体の熱電特性 (電気伝導率、ゼーベック係数、出力因子、熱伝導率、無次元性能指数) の測定温度依存性を図 3 に示す。CSP 焼結した NCO サンプルの特性は通常の電気炉焼結で作成した NCO サンプルよりも悪く、特に低い電気伝導率 σ (通常の電気炉焼結体では 10^2 S/cm オーダー) が特徴的であった。これは上述のように Co_3O_4 が不純物として存在していることに起因していると考えられる。また、HCO についても電気伝導率が低く、測定温度上昇とともにその値は増加したが 250 °C でも 10^0 S/cm オーダーであった。すなわち、上記

2 サンプルは現時点で熱電材料として必要な最低限の電気伝導率を有していないことがわかった。それに対して MLH の電気伝導率は NCO や HCO よりも 10 倍以上高く、測定温度上昇とともにその値は増加した。250 °C で約 10^2 S/cm であり、これは NCO の電気炉焼結体と遜色ないのであった。また、MLH のゼーベック係数 S は 250 °C で約 $100 \mu\text{V/K}$ と他のサンプルと比較して高くはないものの、NCO の電気炉焼結体のそれと同等であった。したがって出力因子 $S^2\sigma$ も 250 °C で約 10^{-4} W/mK² と比較的高い値を示した。また、熱伝導率 κ に関しても MLH は低い値をとり、250 °C で約 1 W/mK であった。これらを総合して算出した MLH の無次元性能指数 ZT は 250 °C で約 0.04 であり、NCO の電気炉焼結体の室温での ZT (約 0.03) と同等であることがわかった。これにより、熱安定性の低い物質でも構造を崩壊させずに緻密化することで高性能熱電材料探索の可能性を見出した、という意味での成果が得られたと考えられる。

以上は出発物質として NCO を用い、酸化剤として過硫酸カリウムを用いた例を示したが、他の出発物質として、上記 NCO からイオン交換にて Ca_xCoO_2 (CCO) や Sr_xCoO_2 (SCO) など種々の Co 層状化合物の合成も行っている。また、過硫酸アンモニウム ((NH_4)₂S₂O₈) 等の他の酸化剤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、HHP 焼結条件の改良、HHP 焼結に適した助剤の開発、詳細なキャラクタリゼーション等を行う。これにより、熱安定性の低い物質でも緻密かつ高性能な熱電材料、ひいてはあらゆる機能性材料の探索・開発促進が期待される。

<引用文献>

- [1] I. Terasaki et al., *Phys. Rev. B*, **56**, R12685 (1997).
- [2] 茂野交市ら, 特開 2014-179486, (2014).
- [3] 茂野交市ら, 特開 2014-179487, (2014).
- [4] K. Takada et al., *Nature*, **422**, 53 (2003).
- [5] M. L. Foo et al., *Solid State Commun.*, **127**, 33 (2003).
- [6] Y. Katsura et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **20**, 511 (2019).
- [7] N. Yamasaki et al., *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 355 (1986).
- [8] M. Onoda, et al., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **19**, 346206 (2007).
- [9] H. Guo et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3489 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 茂野交市, 日下涼, 白川典輝, 藤森宏高
2. 発表標題 コバルト酸ナトリウムへの酸化剤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粉末の合成と熱電特性
3. 学会等名 第23回 MRS-J 山口大学支部 研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本皓介, 茂野交市
2. 発表標題 過硫酸アンモニウムの添加によるコバルト層状化合物の層間距離の変遷
3. 学会等名 第24回化学工学会学生発表会, オンライン, H21.
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koichi Shigeno, Fumiki Shirakawa, Takeshi Souma, Yuki Yamasaki, Hirotaka Fujimori
2. 発表標題 Densification of Cobalt Layered Compound with Narrow Interlayer Distance by Hydrothermal Hot Pressing for Thermoelectric Applications
3. 学会等名 MRM2023/IUMRS-ICA2023 (国際学会)
4. 発表年 2023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
研究分担者	山崎 友紀 (Yamasaki Yuki) (50311048)	法政大学・経済学部・教授 (32675)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究 分 担 者	相馬 岳 (Souma Takeshi) (60508266)	香川高等専門学校・機械電子工学科・教授 (56203)	

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