

# 熱電変換磁性体セラミックスの開発

豊田 文紫\* 北川 賀津一\* 中村 静夫\*

高温大気中で安定な熱電変換材料の開発を目的として、p型およびn型セラミックス材料の合成を行いX線回折法で結晶構造を評価した。熱重量分析データを基に二段階の固相反応を経由して合成を行った結果、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.7, 0.8$ )と $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ において単相試料が得られることがわかった。次に、 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ をp型、 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ をn型の素子とした12対熱電モジュールを作製して発電効果を測定した結果、高温側の温度条件が364℃のとき7.29mWの出力が得られることがわかった。素子基板間の剥離を防ぐには接合部の熱応力の緩和が重要であることが熱膨張測定からわかった。

キーワード：熱電変換材料，X線回折，リートベルト解析，電気抵抗率，熱膨張係数

Development of Thermoelectric Materials Using Magnetic Ceramics

Takeshi TOYODA, Kaduichi KITAGAWA and Shizuo NAKAMURA

For the purpose of developing thermoelectric material that is stable in a high temperature atmosphere, p-type and n-type ceramics were synthesized and their crystal structure was evaluated using X-ray diffraction method. After synthesizing the materials through two steps of solid state reaction based on the results of a thermal gravity analysis, polycrystalline samples of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.7, 0.8$ ) and  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$  with a single phase structure were obtained. A thermoelectric device was fabricated using 12 pairs of  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  for p-type legs and  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$  for n-type legs on an alumina substrate. The device generated an output of 7.29mW under the thermal condition of hot side temperature at 364℃. The thermal expansion measurement showed that it is important to reduce the heat stress at the junctions between the legs and the substrate for prevention of exfoliation.

Keywords : thermoelectric material, X-ray diffraction, rietveld analysis, electric resistivity, thermal expansion coefficient

## 1. 緒言

現在、様々な産業分野で発生する熱エネルギーの多くは、未利用のまま廃熱として排出されている。近年、エネルギー・地球環境問題への関心の高まりとともに、産業分野からの廃熱の有効利用が検討されている。地方自治体によって管理されているごみ焼却施設に注目した場合、その排熱は製紙業、窯業よりも多い2.3万Tcal/y(全国の工場排熱の総量は約27万Tcal/y)である<sup>1)</sup>。しかしながら、電力・鉄鋼の投入エネルギーに対する排熱の割合が6%前後であるのに比べて焼却施設のそれは10%以上であり、小規模な焼却炉の排熱利用は進んでいない。その理由として、発電専用施設に比べて安定な熱源確保が困難なため既存の発電機では電気エネルギーを回収するまでに至っていないことが挙げられる。

近年、このような背景から熱電変換材料が注目さ

れるようになってきている。熱電変換材料とは、ゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換することが可能な材料である<sup>2)</sup>。熱電変換の概念図を図1に示す。これを利用したエネルギー変換システムには以下のような特徴がある。

- 1) 機械的稼働部を持たないために長寿命でメンテナンス性に優れる
- 2) システム作動のための外部電力を要せず、また無排出のためクリーンで低環境負荷である
- 3) スケール効果が無くシステム全体を小型・軽量化できる

既存の熱電変換技術においては、二種類の金属や半導体を接合した材料が用いられている。これらは使用する元素が資源的に希少で、コスト増加の原因となっている。また、高温域での動作等にも問題点が残っている。そこで、毒性や希少元素を含まず、

\*化学食品部

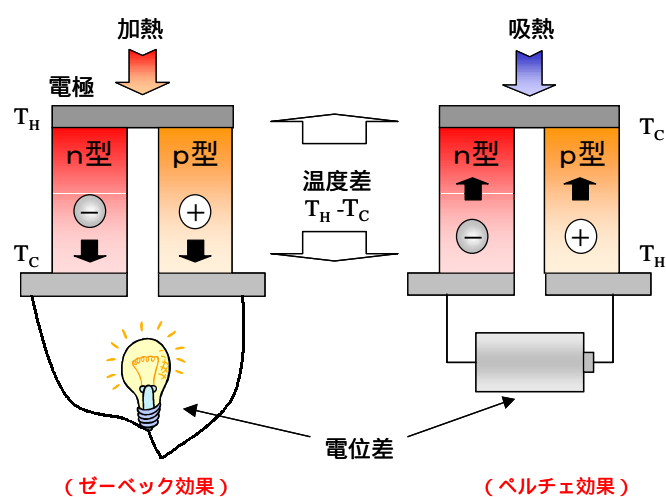


図1 ゼーベック効果とペルチェ効果の概念図

高温大気中で安定なセラミックス熱電変換材料の合成とその特性評価を行い，p-n接合によるモジュールを試作して発電性能評価とモジュール設計における問題点を検討した。

## 2. 実験

本研究開発では，熱電変換磁性体セラミックスとして以下のp型およびn型材料に注目した。すなわち， $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ のp型材料と $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ のn型材料である。

### 2.1 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の合成

$\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の合成には標準的な乾式法を採用し，99.9%炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )と99.9%四三酸化コバルト( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を出発原料とした。これらの焼成条件を決定するために差動型示差熱天秤(リガク電機社製TG-DTA TG8120)にて熱重量分析を行った。

### 2.2 $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ の合成

$\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ は99.9%炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )と99.9%酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )および99.9%酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )を出発原料とした。これらの焼成条件を決定するために熱重量分析を行った。

### 2.3 物性評価

得られた試料は，粉末X線回折装置(マックスサイエンス社製MXP-18)により強度プロファイルを測定した。次に，電子線マイクロプローブアナライザ(EPMA：日本電子社製JXA-8100)にて電子顕微鏡(SEM)観察を行った。また，試料の電気抵抗率と熱膨張をそれぞれ四端子法および熱機械測定装置(理学

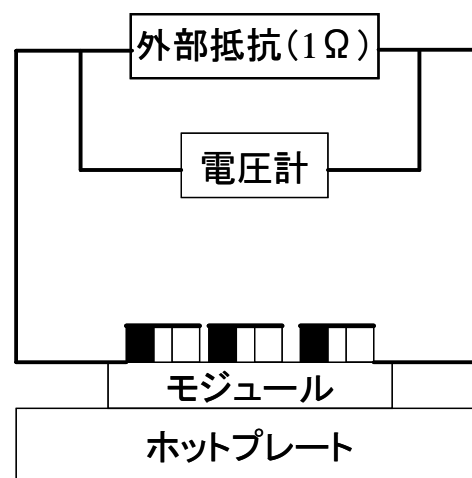


図2 熱電発電モジュールの評価回路

電機社製：TMA8310)にて測定した。

## 2.4 熱電素子の試作と評価

モジュール試作用の素子は $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ をp型素子として，また $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ をn型素子として用いた。得られたそれぞれの焼結体を機械加工にて $4 \times 4 \times 8\text{mm}$ のペレットにし，両端を銀ペーストにて電極作成した。これらの素子はアルミナ基板上にp型およびn型を銀ペーストを接着材として交互に配置して白金線にて結線することで発電モジュールを作製した。熱電素子の発電効果を測定するために，モジュールをホットプレートにて加熱した場合(ケース1)と電熱コンロで加熱した場合(ケース2)について外部抵抗の両端における電圧を測定して出力を求めた。図2にモジュール評価回路を示す。このときの外部抵抗は1とした。モジュールの温度差は，アルミナ基板上と素子の上部の温度をデジタル温度計(カスタム社製CT-2310)にて測定して求めた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 熱重量測定

図3に $\text{Na}_x\text{CoO}_2(x = 0.5)$ の混合粉末の熱重量測定結果を示す。混合粉末は600付近より重量減少を伴って固相反応が進み，849および900付近で吸熱反応が現れた。これは炭酸ナトリウムと酸化コバルトの分解温度に一致している。また，1025付近で大きな吸熱とともに重量の減少が観察された。これは $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ が分解したためと考えられる。以上の熱分析結果を基に二段階の固相反応による合成条件を採用した。すなわち，所定の組成 $\text{Na}_x\text{CoO}_2(x =$

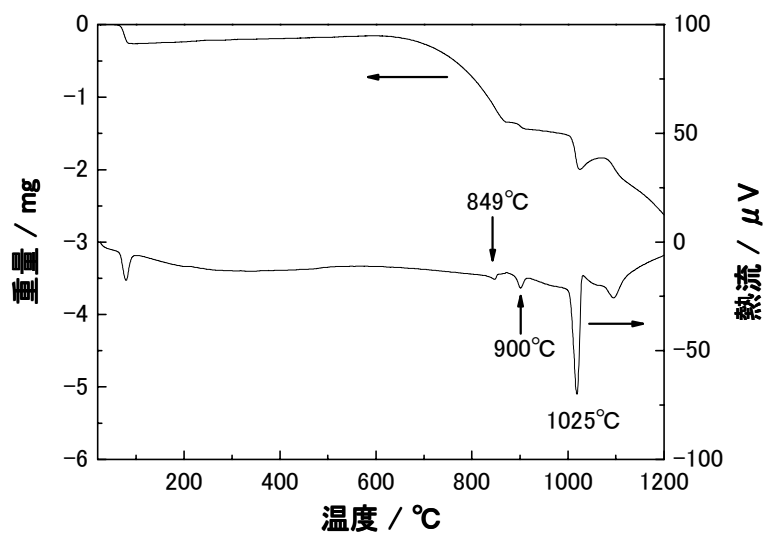


図3  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.5$ ) の熱重量曲線

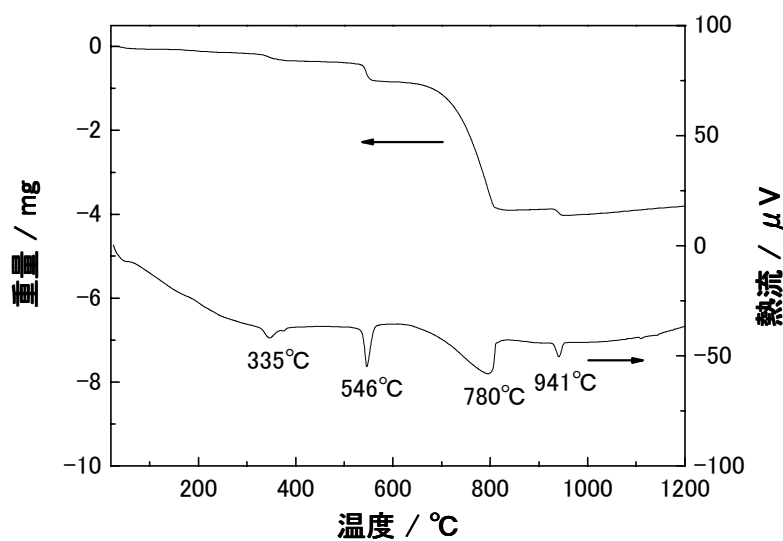


図4  $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.9$ ) の熱重量曲線

0.35, 0.40, 0.50, 0.70, 0.80)となる様に秤量し、混合・プレス成形後、炭酸ナトリウムの分解温度以下の830で1時間仮焼成した。粉碎・混合した後、プレス成形して、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の分解温度以下の850で10時間本焼成した。

図4に $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.9$ )の混合粉末の熱重量測定結果を示す。混合粉末は550および800付近で吸熱反応を示した。これは二酸化マンガンおよび炭酸カルシウムの分解温度に一致する。また、550付近から重量減少が進み、800付近でこの減少は終了した。また、941付近にも微小な吸熱反応と重量減少が観察された。以上の熱分析結果より試料合成は二段階の固相反応にて行った。すなわち、所定の組成 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ となるように秤量し、混合・プレス成形後、炭酸カルシウムの分解温度以下の800で1時間仮焼成した。粉碎・混合した後、プレス成形して、反応が終了する1200で10時間本焼成

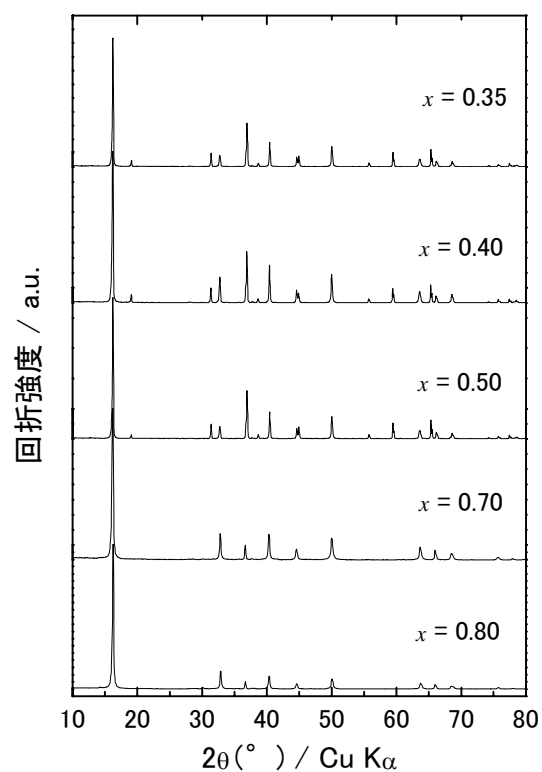


図5  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の粉末X線回折パターン

した。

### 3.2 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の結晶構造解析

図5に $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の粉末X線回折パターンを示す。すべての試料において16°付近に最強強度を持つ $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ のピークが観察された。 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ はxの値や焼成条件により4種類の結晶系を有し、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ が最も高い熱電性能を示すことが知られている<sup>3)</sup>。一方、xが0.5以下の組成域においては19°や31°付近に現れる不純物ピークが観察された。

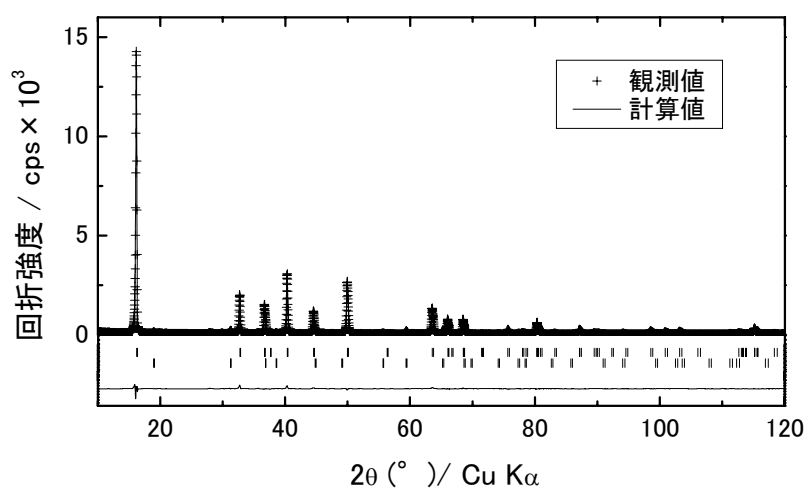


図6  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ のリートベルト解析結果

(上段の+は観測値、実線は計算値、縦線は $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  [上]と $\text{Co}_3\text{O}_4$  [下]のプラグ点であり、最下段は観測値と計算値の差をプロットしたもの)

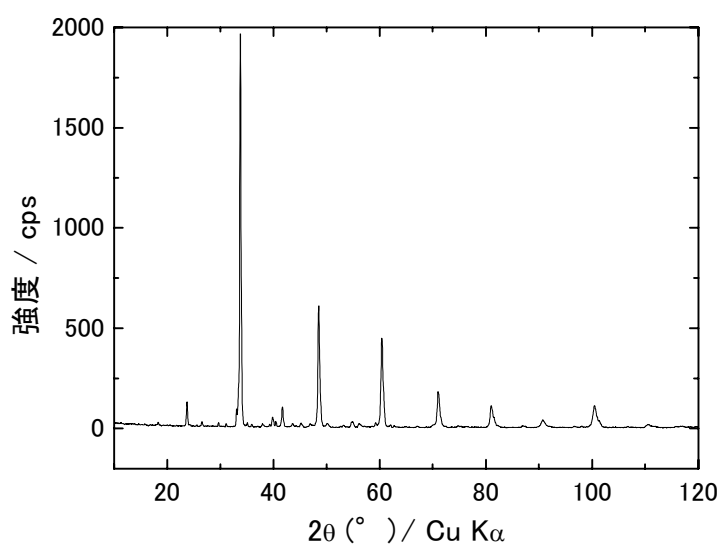


図7 Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>の粉末X線回折パターン

これらのピークを出発原料である Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> で指数付けを試みたところ、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の回折ピークと良く一致することがわかった。次に混合相の解析をリードベルト解析ソフト RIETAN-2000<sup>4)</sup>を用いて行った。図 6 に Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> のリードベルト解析結果を示す。本解析から Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> は -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> と Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の二相により構成され、その混合比は -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> : Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = 93:7 であった。一方、x が 0.7 以上の場合、回折ピークはすべて -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> にて精密化できた。よって本合成条件にて単相試料が得られる範囲は Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (x = 0.7 ~ 0.8) であることがわかった。

### 3.3 Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> の結晶構造解析

図 7 に Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> の粉末 X 線回折パターンを示す。Mn 酸化物はペロフスカイト型の結晶構造を有しており。すべての回折ピークは Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> によって指数付けできることから、本合成条件にて単相試料が得られることがわかった。

### 3.4 電子顕微鏡 (SEM) 観察

図 8 に Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> と Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> の SEM 像を示す。Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> では 10 μm から 50 μm の大きさの板状結晶がランダムに成長していた。-Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> は空間群 P6<sub>3</sub>/mmc の六方晶系の結晶構造であり、六角板状の結晶成長をすることが知られている<sup>1)</sup>。よって SEM 像の板状結晶は -Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> であると思われる。また、空隙が試料中全域にわたって観察されており、結晶成長時にこれらの空隙が形成されたものと思われる。一方、Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> は 10 μm の粒径の焼結

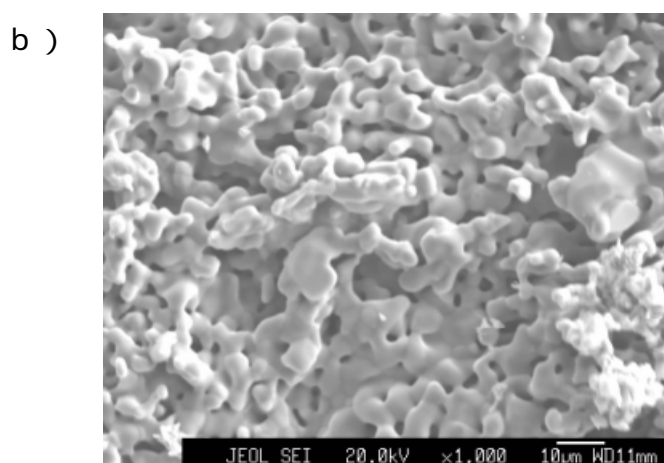
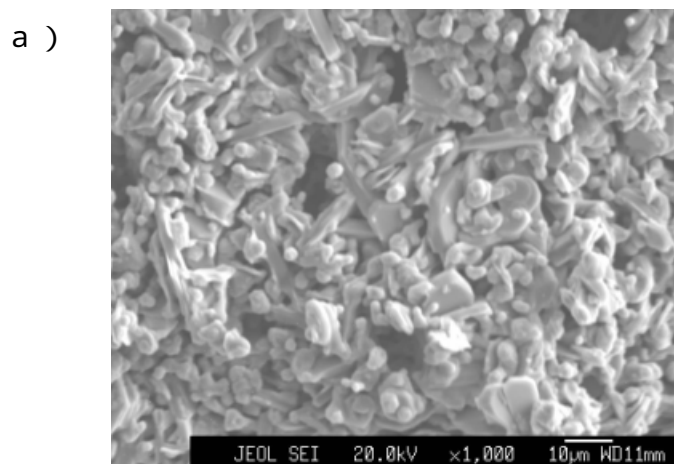


図 8 a)Na<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> と b)Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> の SEM 写真

体からなる緻密な組織が観察されており空隙も試料内にわずかに存在する程度であった。以上の結果から、今回作製した p 型 n 型双方ともに熱電特性を発揮する上でのキャリアーの導通が確保されるのに十分な焼結密度を有し、モジュール作製のための素子として利用可能であることがわかった。

### 3.5 モジュールの評価

今回試作した熱電発電モジュールの概観図を図 9 に示す。モジュールは 12 対で構成されており、アルミナ基板側は銀ペーストにて導通と接着を行い、低温側電極は白金線にて結線した。発電効果の測定ではアルミナ基板側を加熱し、低温側には特別な冷却機構は設けずに空冷とした。測定条件と熱起電力の測定結果を表 1 に示す。200 以下の温度域から発電が観察され、アルミナ基板の温度 T<sub>H</sub> = 364 (温度差 T = 140) で電圧および出力はそれぞれ 29.8mV, 7.29mW であった。既存の金属性の熱電モジュールでは 200 付近が使用限界温度域であり、通常は冷却機構をモジュールに設計して運転する必要がある。

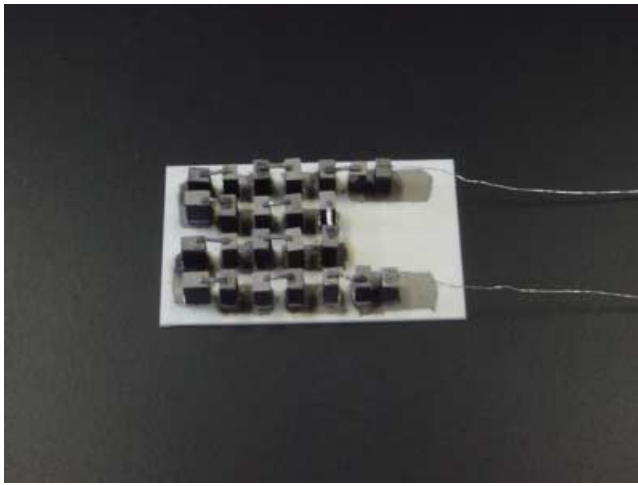


図9 熱電発電モジュールの概観図

表1 熱電素子の起電力と測定条件

	ケース1	ケース2
基板温度 ( )	192	364
温度差 ( )	103	140
起電力 (mV)	2.5	29.8
発電能 (mW)	0.06	7.29

モジュール全体のコスト低下を考慮した場合，オールセラミックスによる熱電発電は実用化の観点からも重要である。今回，高温域においてもセラミックス材料によるモジュールの出力は安定しており，セラミックス熱電材料が高温大気中での発電素子として有効であることが確認された。一方で，室温からの繰返し加熱により素子と基板の接合部において剥離が観察された。

### 3.6 熱電素子の評価

図10にp型素子  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  と n型素子  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$  の電気抵抗率の測定結果を示す。 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ では500および700でそれぞれ6.53と7.56( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ )であった。これは試料内の空隙を考慮した場合，バルク体の値としては既存の報告値<sup>5)</sup>と同等と考えられる。一方， $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ の抵抗率は500でおよび700でそれぞれ25.2と27.5( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ )で，既存の報告<sup>6)</sup>に比べて一桁高い値を示した。これはキャリアを生成するMnの価数の制御が不十分であったためと考えられる。

表2に500および700における $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ と $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ の熱膨張係数を示す。熱膨張では，p

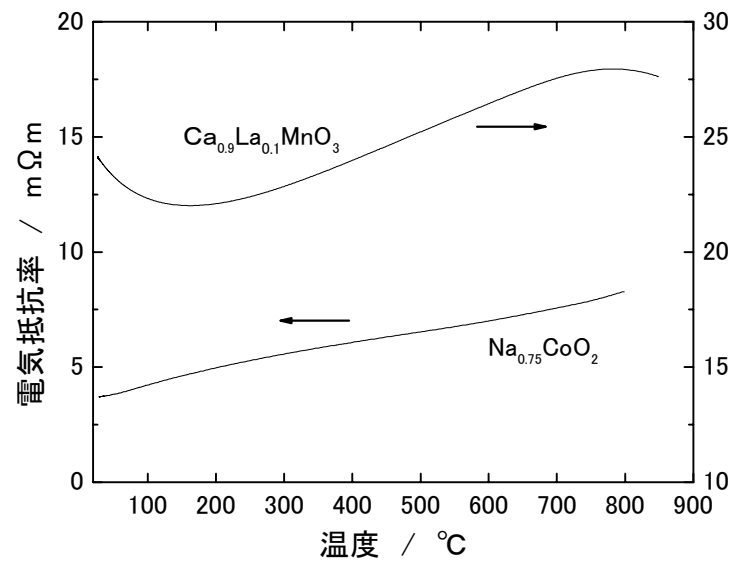


図10  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ と $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ の電気抵抗率

表2  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ と $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ の熱膨張係数  $\times 10^{-6}(1/\text{K})$

測定温度	$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$	$\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$
500	9.7	10.8
700	10.8	12.6

型材と n 型材の熱膨張係数はアルミナ基板の  $7.8 \times 10^{-6}(1/\text{K})$  (700 )に比べて大きく，高温域での素子 - 基板間の剥離の原因であると考えられる。動作温度の高温化は素子間の温度勾配を大きく取れるために回収エネルギーの大きさに直接結びつく。よってセラミックスによる熱電発電の高効率化は500以上の高温域での動作が必要不可欠である。現在，金属間化合物やセラミックスの接合技術として拡散接合を基本とする傾斜機能材料化が進んでおり，界面での積層化についても検討する必要があるものと考えられる。今後，モジュール設計においては素子と基板の選択や熱応力の緩和対策が剥離防止に重要であるといえる。

## 4. 結 言

セラミックス熱電変換材料の合成を検討し，合成試料の結晶構造解析を行い，熱電発電モジュールの作製と特性評価から以下の結果が得られた。

- 1) 熱重量測定の結果， $\text{Na}_x\text{CoO}_2(0.35 \leq x \leq 0.8)$ および $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3(x = 0.9)$ の合成には二段階の固相反応にて合成することが適当であることがわかった。
- 2)  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ の結晶構造解析の結果， $\text{Na}_x\text{CoO}_2(0.35 \leq x$

- $\geq 0.5$ )においては  $\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  と  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の二相により構成されていることがわかった。リートベルト解析の結果、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.5$ )の場合その混合比は  $\text{-Na}_x\text{CoO}_2 : \text{Co}_3\text{O}_4 = 93:7$  であることがわかった。また、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.7 \sim 0.8$ ) にて  $\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  の単相試料が得られることがわかった。
- 3)  $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$  の構造解析の結果、粉末 X 線回折パターンはペロフスカイト型の結晶構造で指数づけでき、単相試料であることがわかった。
  - 4) SEM 観察により結晶組織の観察を行った結果、 $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  では板状結晶がランダムに成長し、空隙が試料中全域にわたって観察された。一方、 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$  は緻密な焼結体組織が観察された。
  - 5)  $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  を p 型、 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$  を n 型とした素子を作製し、12 対の p-n 接合による熱電発電モジュールを試作し発電効果を確認した。その結果、364 で 7.29mW の出力が得られた。
  - 6) 素子と基板間で繰り返し加熱 - 冷却による剥離が観察され、熱膨張率測定の結果、素子 - 基板間に熱膨張係数の大きな差が認められた。モジュールの実用化を考慮した場合、p-n 接合における異種セラミックスの接合において熱応力の緩和が重要であり、界面における積層化や傾斜機能化を図る必要があることがわかった。

#### 謝 辞

本研究の遂行に当たり、電気抵抗率測定のご協力を頂いた産業技術総合研究所主任研究員舟橋良次氏

に感謝します。

#### 参考文献

- 1) 工場群の排熱実態調査研究要約(平成 12 年度データ)、(財)省エネルギーセンター、2001
- 2) 機能性酸化物グループ 2002 年研究報告書、産業技術総合研究所 生活環境系特別研究体 界面機能制御研究グループ、2003.
- 3) C.Fouassier, G.Matejka, J-M.Reau and P.Hagenmuller. Sur de Nouveaux Bronzes Oxygenes de Formule  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \leq 1$ ). Journal of the Solid State Physics, Vol.6, 1971, 532-537.
- 4) F.Izumi and T.Ikeda. Multi-purpose pattern-fitting system RIETAN-2000 and its applications to microporous materials. Journal of the Crystallographic Society of Japan, Vol.42, 2000, 516-521.
- 5) Y.Ono, N.Kato, Y.Ishii, Y.Miyazaki and T.Kjitani. Crystal structure and Transport properties of  $\text{-Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x = 0.67 \sim 0.75$ ). Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. Vol.50, 2003, 469-474
- 6) I.Matsubara, R.Funahashi, T.Tomonari, T.Shimizu, S.Sodeoka, Y.Zhou and K.Ueno. Preparation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  based polycrystalline bulk materials and their application to thermoelectric power generator, Oxide Thermoelectrics, K.Koumoto, I.Terasaki and N.Murayama ed.: Research Signpost, India, 2002, 101-120.