

Na(M_xCo_{1-x})₂O₄ (M=Fe, Ni, Mn, Cu)の熱電効果

工学部 材料物性工学科 36番 池部研究室 島 健悟

1. 序論

(1) 熱電効果

ゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果などにより、物質に温度差を与えると、起電力が発生したり、電流を流すことにより、発熱、吸熱が起こる。この現象を利用したものが、熱電効果であり、冷却デバイスへの応用が注目されている。

(2) 熱電材料としてのNaCo₂O₄

NaCo₂O₄は、NaとCoO₂が交互に積層する構造を有するため、高い2次元性があり、金属と同じぐらい移動度(μ)が低い。最近のBi₂Te₃半導体などの熱電材料の研究結果から、低い μ を持つ汚い伝導体は熱電材料として適さないと考えられている。しかし、NaCo₂O₄は熱起電力(熱電能)が同じ層状構造をもつ高温超伝導体よりも一桁大きく電気抵抗率も低く熱電材料として適しているとの報告があった。良い熱電材料は高い移動度を持ったギャップの狭い半導体という定説と反対の方向でNaCo₂O₄の優れた熱電特性が発見された。

(3) 性能指数

熱電材料の性能を示す性能指数Zは次式で定義される。

$$Z = S^2 / \rho \kappa$$

ただし、S熱電能、 ρ 電気抵抗率、 κ 熱伝導率である。この式からわかるように、熱電材料は、大きなS,低い ρ 、 κ が必要である。今までの熱電材料は、高い移動度 μ のものが適すると考えられていた。それは、キャリア密度nを固定して低い ρ を得るには、高い移動度 μ を得るしかなかったからである。しかし、NaCo₂O₄単結晶は、半導体よりもかなり低い μ を持った汚い伝導体であるにもかかわらず、高いpower factor(S^2 / ρ)を得ることができた。

(4) 目的

NaCo₂O₄の焼結体および、Coサイトを他の元素M(M=Ni, Fe, Cu, Mn)で置換したNa(M_xCo_{1-x})₂O₄焼結体を作製し、熱伝導率、ゼーベック係数、電気抵抗率を測定し、性能指数による評価をした。

2. 実験方法

(1) 試料の作製方法

試料は、NaとCoと遷移金属の原料酸化物を所定の量を混合し、仮焼きを空气中850℃で6時間行い、混合して、焼結を空气中980℃で8時間行い焼結体を作製した。

(2) 測定方法

電気抵抗率は四端子法で測定した。熱伝導率、ゼーベック係数は、He冷凍機を用いて定常熱流法により測定した。

3. 実験結果

(1) Naの量の適性

化学量論的組成である $\text{Na:Co}=1:2$ となるように原料粉($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$)を混合し、仮焼きと焼結を行った。その試料をX線解析を行った結果、原料粉である Co_3O_4 が残っていることが分かった。そこで、Naが焼結の際に蒸発していると推測し、Naを1.5倍いれて試料を作製し、X線解析を行なった結果、単相の試料を作製できた。Naを2倍入れた場合には、結晶性が悪くなり、以後の実験では、 $\text{Na:Co}=1.5:2.0$ で試料を作製した。

(2) 焼結温度の適性

次に焼結温度の適性を調べるため、仮焼き温度を 850°C 一定とし、焼結温度を 940°C 、 960°C 、 980°C 、 1000°C にして調べた。そして、これらの試料の充填率は、 940°C は76.7%、 960°C は80.7%、 980°C は91.8%、 1000°C は94.7%だった。その電気抵抗率を図1に示す。これより、金属的な振る舞いをすることが分かった。焼結温度が高いほど、充填率が高いので、 980°C 焼結までは電気抵抗率が低くなったが、 1000°C 焼結では、結晶性が悪くなったため、電気抵抗率が高くなった。 940°C 、 980°C で焼結した試料は熱伝導率、ゼーベック係数を測定し、性能指数を求めた。その結果を図2に示す。これより、 980°C 焼結のほうが、電気抵抗率が低いため、性能指数は高くなった。

(3) Coサイトの部分置換

Coサイトを遷移金属であるFe, Ni, Mn, Cuにそれぞれ10%部分置換した。それらを測定し性能指数を求めた。結果を図3に示す。性能指数は、Ni, Fe, Mn置換とも NaCo_2O_4 よりも低くなった。しかし、Cu置換は、 NaCo_2O_4 よりも電気抵抗率が約9倍大きくなったが、熱伝導率が10%程度低くなり、ゼーベック係数が3~5倍程度大きくなったため、性能指数が1.2~2.1倍程度大きくなった。

4. 結論

焼結法により NaCo_2O_4 を作製し、作製条件の最適化を行なった。今回作った NaCo_2O_4 焼結体の性能指数を実用材料として使われている Bi_2Te_3 の熱電材料と比較すると、性能指数が室温で Bi_2Te_3 で $2.5 \times 10^{-3} (\text{K}^{-1})$ 程度であるのに対し NaCo_2O_4 焼結体は $5 \times 10^{-5} (\text{K}^{-1})$ 程度と、2桁程度低い事がわかった。

10%置換ではゼーベック係数がFe, Ni, Mnとも約20%上がったが、電気抵抗率も3倍程度上がってしまったため、性能指数は上がらなかった。Cu置換はゼーベック係数は、3倍程度上がったため、性能指数は、最大2倍程度大きくなった。

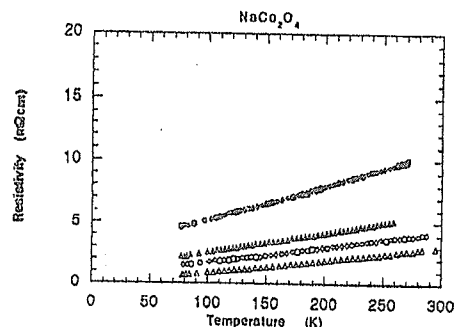


図1 焼結温度による電気抵抗率の違い

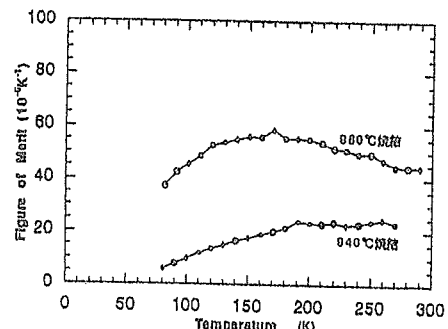


図2 焼結温度による性能指数の違い

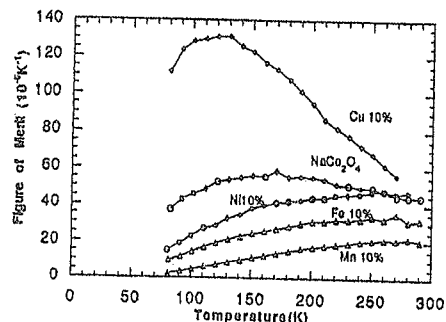


図3 部分置換による性能指数の違い