

## 大型単結晶複合による熱電性能の改善

### —Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> 単結晶複合体の特性—

(Ca<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>(Co-349)は単結晶では高い熱電特性を示すものの、応用で必要な多結晶焼結体では *ab* 面内の電気抵抗率 $\rho$ が単結晶よりも約 10 倍高くなってしまふ。そのため熱電性能指数  $ZT(= S^2T/\rho\kappa)$ も単結晶の 1/5~1/4 まで低くなる (ここで  $T$ ,  $S$ , 及び $\kappa$ はそれぞれ絶対温度, ゼーベック係数, 熱伝導度)。焼結体の $\rho$ を低減させるためには、結晶粒の配向化、つまり焼結体中全ての結晶粒の *ab* 面を平行に揃えることと、そして一般的に、 $\rho$ が結晶粒内の値よりも高い粒界の影響を低減することが必要である。私たちの研究室では最近、Co-349 大型単結晶の高収率合成法を開発した。この単結晶を焼結体中へ複合化すれば、図 1 に示すような、単結晶周辺の結晶粒の高配向化や粒径の大きい単結晶内を電流が流れることによる粒界の影響の低減 (バイパス効果) が期待できる。

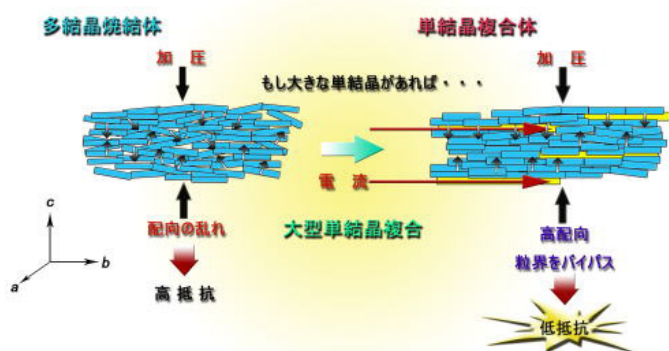


図 1 単結晶複合の効果

ここでは、Co-349 単結晶と粉末の混合物をホットプレス焼結した単結晶複合体の熱電特性を紹介する。

#### 【試料作製】

Co-349 単結晶は熔融塩中で結晶成長を行うフラックス法により合成した。得られた単結晶は *ab* 面

に相当する 0.5~2.0 mm 角程度によく成長した面と *c* 軸に平行な 10~50  $\mu\text{m}$  程度の厚さを有していた。一方、Co-349 粉末は固相反応法により作製した。図 2 に複合体の作製法を示す。

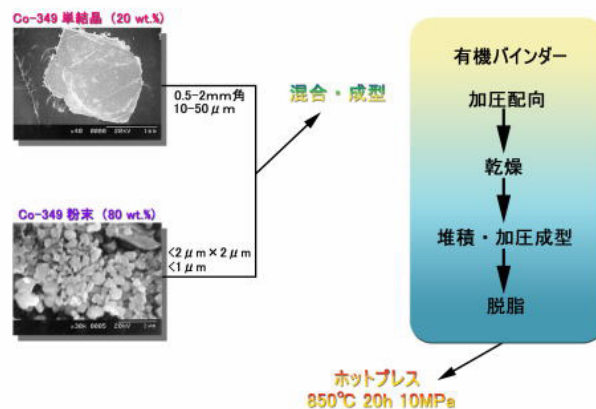


図 2 単結晶複合体の作製方法

Co-349 単結晶と粉末を単結晶が 20 wt.%, 粉末が 80 wt.%となるよう有機バインダー中で混合した。単結晶、粉末及び有機バインダーの混合物を加圧、展延した。室温、真空中で溶媒成分を除去した後、箔状の混合物を得た。この混合物を積層し、円板状に加圧成型した。成型体を 850°C、10 MPa の加圧下で 20 時間ホットプレス焼結を空気中で行った。

【特性】

図 3 に単結晶を含まない粉末のみの焼結体(0 wt.%焼結体)及び単結晶を含む焼結体(20 wt.%複合体)のホットプレス面内の電気抵抗率 $\rho$ とCo-349 単結晶の  $ab$  面内の電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性を示す。

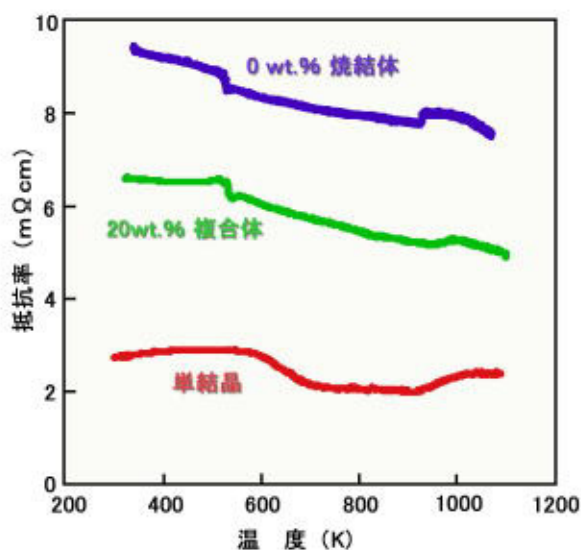


図 3 抵抗率の温度依存性

単結晶の複合は Co-349 多結晶焼結体の抵抗率を低減するのに効果があることが分かった。この原因として単結晶近傍の結晶粒の高配向化や、単結晶に電流が流れることによる粒界の影響の低減(バイパス効果)が考えられる。

図 4 に全ての試料の熱電性能指数  $ZT$  を示す。

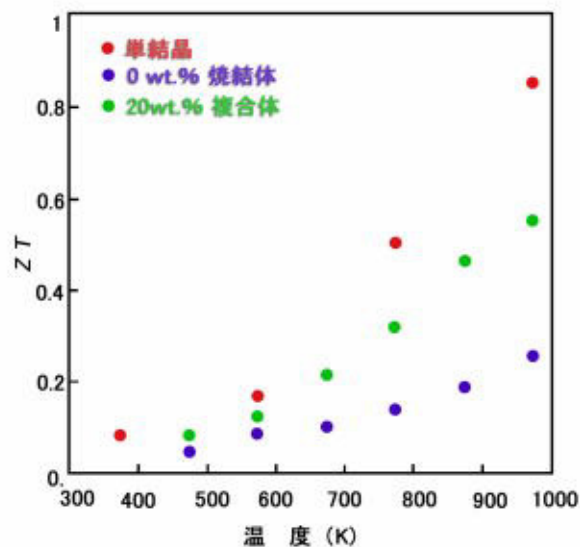


図 4 性能指数  $ZT$  の温度依存性

単結晶の  $ZT$  は 700°Cにおいて約 0.9 と高い値となったが、0 wt.%焼結体の  $ZT$  は単結晶の 1/3 程度しかなかった。これは 0 wt.%焼結体の高い抵抗率が原因である。20 wt.%複合体の 700°Cにおける  $ZT$  は抵抗率の低減により、0 wt.%焼結体の約 2 倍の値である 0.56 となった。これは Co-349 多結晶焼結体ではこれまでに報告例の無い高い高い値である。