



Title	NaxCo204 系熱電変換材料の作製及びその熱電特性に関する研究
Author(s)	柳樂, 知也
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44990
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	な ぎ 柳 楽 知 也
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 6 9 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学 位 論 文 名	$\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系熱電変換材料の作製及びその熱電特性に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 茂太 (副査) 教 授 松尾 伸也 教 授 野城 清 教 授 山本 雅彦 助教授 勝山 茂

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、熱を直接電気に変換する有望な材料として注目されている $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系熱電変換材料の固相反応法に代わる新たな合成法や熱電特性の向上を目指した最適な焼結方法について検討を加えた成果をまとめたものであり、以下に示す 8 章から構成されている。

第 1 章は、序章であり本研究の背景および本研究の目的について述べている。

第 2 章では、固相反応法によって作製した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 焼結体試料の熱電特性を評価した結果および Na サイトを元素 (K, Sr, Y, Nd, Sm, Yb) で部分置換、また Co サイトを 3d 遷移金属元素 (Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) で部分置換した場合の熱電特性について述べている。

第 3 章では、固相反応法の問題点と熱電特性向上の方針について述べている。

第 4 章では、錯体重合法と常圧焼結法で作製した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 試料の熱電特性を測定し、固相反応法による試料の熱電性能とを比較検討している。

第 5 章では、錯体重合法により作製した粉末をホットプレスして微細な結晶粒を持つ焼結体を作製し、固相反応法や錯体重合法で作製した粉末を無加圧焼結した試料とその熱電性能を比較検討している。

第 6 章では、錯体重合法により作製した粉末を放電プラズマ焼結し、微細な結晶粒を持ち緻密な焼結体を得る方法、ならびにその方法で作製された試料の熱電性能について述べている。

第 7 章では、錯体重合法を用いて、固相反応法では元素置換が困難であった希土類金属元素や 3d 遷移金属元素の置換量増大を試みた結果、ならびに Na サイトや Co サイトの部分置換が試料の微細構造や熱電特性に及ぼす影響を調べ、固相反応法による試料と比較検討している。

第 8 章では、本研究で得られた結果を総括している。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

地球環境問題に対処してゆくためには、エネルギー変換材料やエネルギー貯蔵材料などエネルギー関連材料の開発

が急務である。本論文は、大気雰囲気のもとで安定な酸化物であり、将来の熱電気変換材料としての利用が有望視されている $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系材料の熱電性能の向上のための方策に関するものである。通常、このような酸化物試料の作成には、原料粉末を混合して加熱し、さらに圧粉焼結する手法がとられる。本論文では、従来から行われてきた固相反応法とともに、新たな錯体重合法による均質な $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系粉末の合成方法の開発、更に Na サイトや Co サイトの元素置換や結晶の組織制御法による熱電性能の向上に検討を加えたものである。さまざまな方法で作製された試料について、詳細に熱電特性を測定し、試料の性状と熱電特性との関連について検討を加えた研究成果をまとめたものである。以下に示す多くの興味深い成果を得ている。

1. 固相反応法によって $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ の Na サイトを他の元素で置換することを試み、Sr では 10% までの置換は可能で、その熱電性能指数を向上させるが、K や希土類金属元素である Y、Nd、Sm、Yb での置換では、置換量 1% 以下と困難であり、置換により性能指数も低下することを明らかにしている。さらに、Co サイトを他の元素で置換した場合、Mn で 15%、Fe で 4%、Ni で 3.5% の置換が可能であり、Ni による一部置換が性能指数の向上に寄与することを見出している。
2. $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 結晶が構造異方性を持つという特性を生かし、組成均一性に富んだ $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 粉末試料を作成する方法として錯体重合法を試みている。錯体重合法で作製した $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 粉末を常圧焼結した試料は、C 軸配向性の向上は得られないが、均質で微細な結晶粒を有し、固相反応法による試料よりも高い性能指数を得ている。
3. 錯体重合法と放電プラズマ焼結法を組み合わせる $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ バルク焼結体を作成する方法は、錯体重合法と常圧焼結法を組み合わせる方法と比べて、さらに微細な結晶粒を持つ試料作成法であることを明らかにしている。
4. 錯体重合法で均一な組成の試料が得られる特徴を生かし、従来の固相反応法では置換が困難であった Na サイトへの希土類金属元素の置換、および Co サイトへの 3d 遷移金属元素の置換量の増大を試みている。Na サイトの Yb 置換、Co サイトの Ni 置換では、固相反応法による試料と比べて母相への置換量は著しく増大しており、錯体重合法は元素置換法としても有効な方法であることを明らかにしている。特に Ni 置換においては、955K での性能指数は、 $8.8 \times 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$ を示し、固相反応法による試料の性能指数の 1.5 倍にも達している。

以上のように、 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ 系熱電変換材料のバルク焼結体の作製においては、粉末合成の方法と焼結方法の選択によっては、同一配合組成であっても出現する熱電性能は大きく変化することを明らかにしており、熱電変換材料の新たな製造方法の展開や熱電変換材料の組織制御と熱電特性の視点からも、材料工学の発展に寄与するところが大である。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。