

技 術 論 文

溶射法で作製した $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子の熱処理時間が 発電性能に及ぼす影響の調査

Investigation of the Power Generation Performance Effects by the Heat Treatment Time of $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ Element Manufactured by Thermal Spraying



技術開発センター
基盤技術開発室
係長 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
センター長付
係長 志賀 真
Makoto Shiga

技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

以前の技報¹⁾(技報 No. 19)において、溶射法を用いて作製した $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 熱電素子は、素子形成後に再加熱処理を行うことで p 型素子として利用可能であることを報告した。本報では、溶射形成した $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子の更なる発電性能向上に向けて、素子形成後の再加熱処理時間が発電性能に及ぼす影響について調査した。その結果、再加熱処理時間の変化により発電性能が大きく増減することと、その原因が加熱処理における素子の組成・構造の変化によるものであることを明らかにした。また、結果として、5 時間の加熱処理により最も高い発電性能が得られることを見出した。さらに、5 時間の加熱処理を繰り返すことで、高い発電性能とヒートサイクルに対する性能低下の無い $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ が形成できた。

溶射法により形成された $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子は、高温環境下での長寿命な発電システムとして有望であると考えられる。

Synopsis:

In a previous report¹⁾(Technical Report No.19), we reported that it was available as a p-type element as $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ thermoelectric element which was prepared using thermal spraying carried out re-heating processing after the element formation. In this report, we investigated the influence that the re-heating processing time after the element formation gave to power generation performance for the further power generation performance improvement of the $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ element formed by thermal spraying. As a result, we clarified that power generation performance greatly increase or decrease by a change of the re-heating processing time and the cause depended on a change of composition and structure of the element in the heat treatment. In addition, it was found that the highest power generation performance was provided by 5-hour heat treatment. It was also shown that $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ without the degradation for high power generation performance and heat cycle was formed by repeating 5-hour heat treatment.

We consider that the $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ element formed by thermal spraying is promising as a long life power generation system under high temperature environment.

1. 緒言

わが国では、国民生活と産業活動に必要なエネルギーについて、化石燃料に頼らない安定的な確保を

目指しており、長期的、総合的かつ計画的な視点に立ったエネルギー政策の遂行に向けて、エネルギー基本計画が立案された²⁾。その結果、太陽光や地熱

発電などの再生可能エネルギーの導入拡大や火力発電の効率化など、新しいエネルギー社会を目指した施策が行なわれている²⁾。

熱電変換材料とは、熱と電気とを直接変換する材料である。発電の際に余計な排出物を出さないゼロエミッション技術のため、今まで棄てられていた廃熱を利用できるエネルギー源として、次世代の再生可能エネルギーや火力発電の効率向上方法としての研究が進んでいる。

熱電変換材料のひとつであるコバルト酸カルシウム ($\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$) は、酸化物系の材料として優れた発電性能を持つ材料として知られている。また、酸化物であるため、耐熱性、耐酸化性に優れ、産業炉のような 600°C を超える高温かつ大気雰囲気下で利用可能な材料として注目されている^{3,4)}。

以前の技報において、溶射により作製されたコバルト酸カルシウム熱電素子について、溶射後に加熱処理を行なうことで溶射熱により分解されていた $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ を再組成できることを報じた¹⁾。この溶射後の加熱処理について、処理時間条件が発電性能に及ぼす影響は明らかにされていない。素子の量産・実用化のためには、短時間で効果の高い処理が求められる。そこで、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 素子の溶射形成後の加熱処理について、焼成時間による発電性能への影響を調査した。

2. 実験方法および評価方法

2.1 原料粉末の作製

熱電変換材料である $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ の出発原料として、 CaCO_3 と Co_3O_4 を用いた。これらの原料を混合し、 930°C で 10 時間の焼成を行い、固相反応により合成した。焼成した粉末をスプレードライヤー装置を用いて造粒作業を行うことで、粒径を整えると共に、材料のハンドリング性能を上げた。造粒された粉体のうち、穴径 $106\mu\text{m}$ のふるいを通った物のみを溶射材料として使用した。

2.2 溶射による素子作製

メタノールを溶媒として、2.1 で作製した材料を用いてスラリーを作製し、そのスラリーを $50\text{mm} \times 60\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ サイズのアルミナ基板 (株式会社 フォノン明和製) 上に $15\text{mm} \times 50\text{mm}$ の範囲に溶射して熱電変換素子を作製した。焼成処理時間以外の条件を整えるため、溶射条件は統一した。作製した素子を、電気炉を用いて 930°C の大気雰囲気下で焼成処理を行なった。昇温および降温速度は $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ とした。焼成処理開始から 4.65 時間後、炉内温度 930°C での保持時間 a を処理時間条件と設定した (Fig.1)。

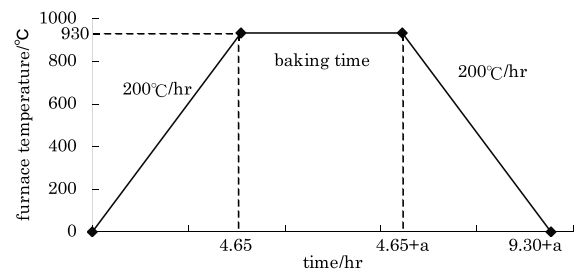


Fig.1 Sintering process conditions
(a is retention time at 930°C)

2.3 溶射素子の評価

2.2 で焼成処理を行なって得られた素子を、電熱ヒーターを用いて片方の端面を加熱して実際に温度差を付け、熱起電力と電気伝導度を測定し、発電性能の評価を行なった。発電性能評価試験の概略図を Fig.2 に示す。熱起電力と電気伝導度が大きいほど、発電性能は高いと言える。実際の使用を想定し、雰囲気は大気雰囲気、加熱温度は 800°C 、低温側は空冷により温度差をつけた。比較のため、溶射直後の加熱処理を行っていない素子についても測定を行なった。加熱時間を変えた各条件につき 3 回の測定を行い、その平均を発電性能とした。

各加熱時間を変えた条件の素子について、XRD (X-ray diffraction : X 線回折) を用いて組成の同定を、SEM (Scanning Electron Microscope : 走査型電子顕微鏡) を用いて表面形状の観察を行なった。

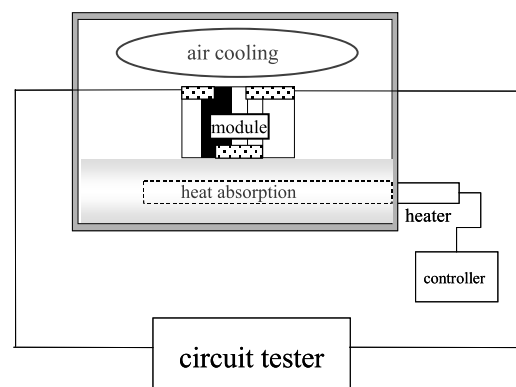


Fig.2 Schematic diagram of the power generation performance evaluation test

3. 焼成時間が発電性能に及ぼす影響

3.1 発電性能

溶射直後から 60 時間までの各処理条件における素子の熱起電力と電気伝導度を Fig.3 に示す。焼成処理を行なうことで、熱起電力と電気伝導度は上昇した。5 時間焼成した素子は 2 時間焼成したものと

比べ、電気伝導度は低下したが、熱起電力は向上した。10時間焼成した素子は5時間焼成したものと比べ、電気伝導度に変化は見られないが、熱起電力の低下が見られた。40時間焼成した素子は10時間焼成したものと比べ、電気伝導度の向上が見られた。60時間焼成した素子は40時間焼成したものと比べて熱起電力と電気伝導度の低下が見られた。

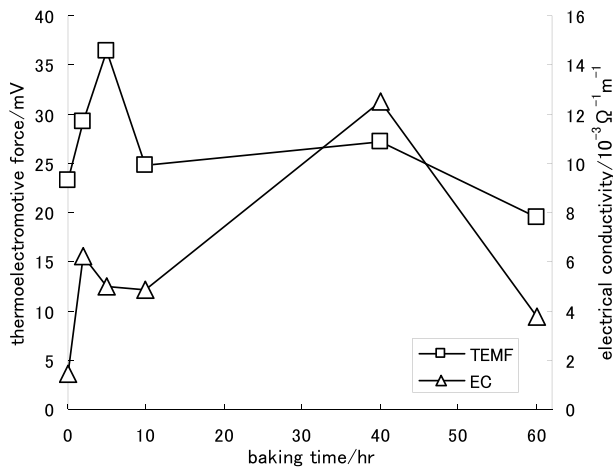


Fig.3 Comparison of thermoelectromotive force (TEMF) and electrical conductivity (EC) in the thermal spraying devices with different baking times

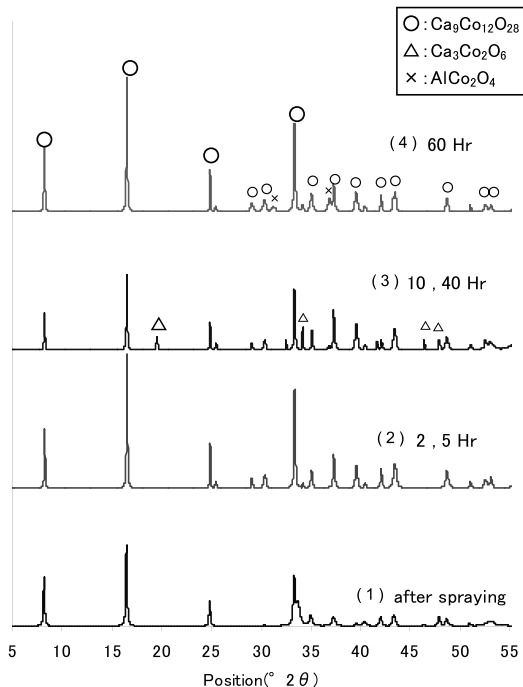


Fig.4 XRD patterns of thermal spraying devices with different baking time

3.2 組成分析

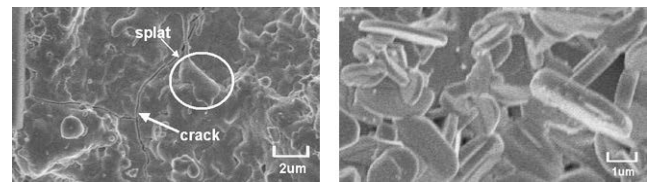
(1)溶射直後、(2)2, 5 時間、(3)10, 40 時間、(4)60 時間の各処理条件について、XRD による組成分析

結果を Fig.4 に示す。

10,40 時間加熱した素子からは、 $Ca_3Co_2O_6$ を示すピークが検出された。一方、60 時間加熱した素子からは、 $Ca_3Co_2O_6$ のピークが検出されず、 $AlCo_2O_4$ の存在を示すピークが検出された。

3.3 表面構造

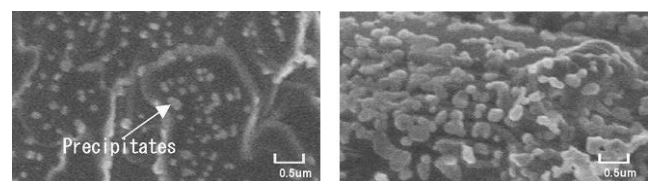
SEM による表面構造の観察画像を Fig.5~Fig.7 に示す。溶射直後の加熱前の素子表面 Fig.5(a)では、潰れた粒子が広がったスプラット構造とセラミックの急冷による微小なクラックが観察された。加熱処理を行なった素子の表面 Fig.5(b)では、板状の結晶粒が生成され、微小なクラックは観察されなかった。



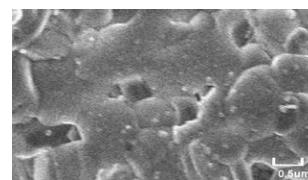
(a) before baking (b) 2hr baking

Fig.5 SEM images of the surface structure of the element before baking and 2hour baking

また、焼成処理を行なった素子の表面に微小な物質が析出しているのが見られた(Fig6.(a))。この析出物は、処理時間が長くなるにつれて増加し(Fig6(b))、処理時間 10 時間の素子表面(Fig.6(c))では、析出物が互いに融合し、表面を被覆する様子が観察された。



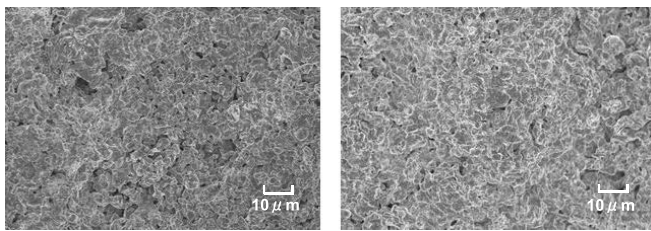
(a) 2hr baking (b) 5hr baking



(c) 10hr baking

Fig.6 SEM images of appearance of the surface of the precipitates

処理時間 10 時間の素子表面(Fig.7(a))に比べ、処理時間 40 時間の素子表面(Fig.7(b))では粒同士の間隙が小さくなっているのが観察された。画像解析による気孔率は、処理時間 10 時間の素子は 5.05%、処理時間 40 時間の素子は 2.48%であった。



(a) 10hr baking

(b) 40hr baking

Fig.7 Comparison of SEM images of the surface of thermal sprayed samples

3.4 考察

3.1~3.3の結果を基に、溶射素子の加熱による影響について考察する。

溶射直後の素子は、溶射フレームによる加熱からの急冷による微小なクラックが入った素子が形成される。溶射直後の素子の電気伝導度が小さいのは、素子に含まれる微小なクラックの影響のためである。溶射皮膜の加熱を行なうと、表面に $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の微小粒が析出される。また、加熱により微小なクラックも解消される。素子の加熱による微小クラックの解消が、電気伝導度の向上に繋がっている。

加熱により析出した $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ は、10時間の加熱で粒表面を被覆する。XRDの測定において $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ を示すピークが検出されたのはこのためである。 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ は結晶の方向により熱起電力が大きく変化するという異方性を持つ⁵⁾。そのため、結晶の方向を揃える事が困難な溶射皮膜においては、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の生成は熱起電力の低下に繋がる。

10時間以上の加熱を行うと、粒の成長または粒の凝集により、粒子間の間隙が埋まり焼結密度が増加する。熱電素子において焼結密度の増加は、素子の電気伝導度の向上に繋がっている⁶⁾。

60時間加熱した素子のXRDパターン上で $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ のピークが消滅し、 AlCo_2O_4 のピークが発生していることから、60時間の加熱でアルミナ基板と $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ が反応した結果 AlCo_2O_4 が生成され、その結果熱起電力と電気伝導度が低下したと考えられる。

溶射後の加熱処理において、加熱処理の時間と発電性能には相関性は見られなかった。素子の量産および実用化を視野に入れた場合、溶射後の5時間の加熱処理が、短時間で高性能な素子を作製する最適な処理条件だと考えられる。

4. 加熱処理回数が素子の性能に及ぼす影響

3.1~3.4の結果考察をふまえ、5時間の加熱処理を繰り返した際の素子の発電量の変化について調査した。加熱処理の繰り返し回数に対する熱起電力・電気伝導度について Fig.8 に示す。

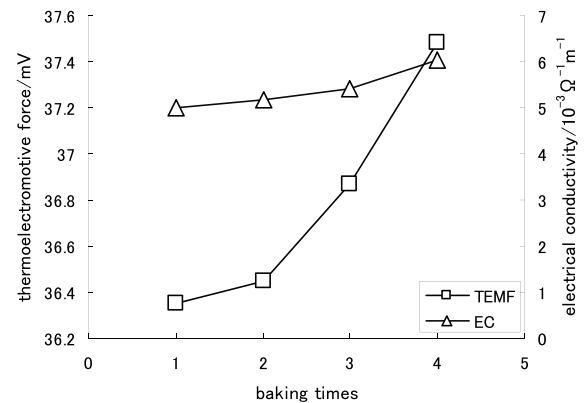


Fig.8 Comparison of the baking times and the thermoelectromotive force (TEMF) and electrical conductivity (EC)

5時間の加熱処理を繰り返した場合、処理回数に応じて熱起電力・電気伝導度の向上が見られ、長時間加熱した際に見られた発電性能の低下は見られなかった。

加熱処理を繰り返した素子と繰り返さなかった素子について、XRDによる組成の分析結果の比較を Fig.9 に示す。

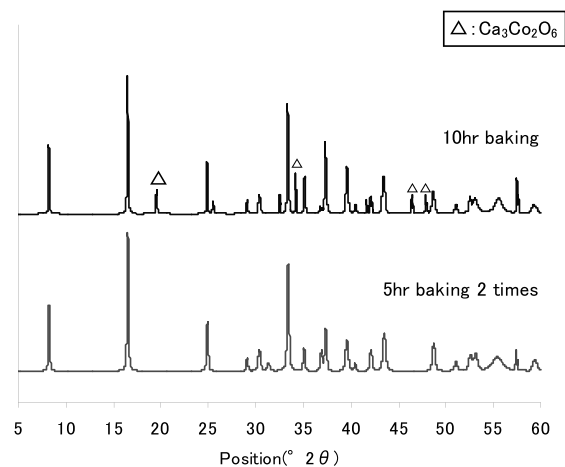


Fig.9 Comparison of XRD pattern amount of 10 hours baking elements and elements which performed 2-times of 5-hour baking

5時間の加熱を2回繰り返し、合計10時間分の加熱を行った場合のXRDパターンは、10時間の加熱を1度に行ったときと異なり、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ のピークのみが検出され、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ のピークは検出されなかった。

5時間の加熱処理を繰り返すことにより、素子の性能低下の原因となっている $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の生成を抑え、発電性能を向上させることができた。加熱と冷却を繰り返しても発電性能の劣化が見られない

ことから、この素子は、加熱と冷却の繰り返しによるヒートサイクルに対する耐久性が期待できる。

5. まとめ

酸化物系熱電変換素子であるコバルト酸カルシウムについて、溶射を用いた素子形成の後に加熱処理を行い、処理時間と性能との関係性を調査した。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) コバルト酸カルシウムを溶射した後、加熱を行うことで表面のクラックが解消され性能が向上する。
- 2) 加熱を続けると、析出された $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の粒子が増加し、発電性能が低下する。
- 3) 10 時間以上の加熱により、素子の焼結密度が増加し、素子の導電性が向上する。
- 4) 長時間の加熱により、アルミナ基板と Co との反応物が生成され、発電性能が低下する。
- 5) 溶射による素子形成の後、最適な加熱処理時間は 5 時間である。
- 6) 5 時間の加熱処理を繰り返すことで、性能低下の原因となる $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ の生成を抑え、素子の発電性能を向上させることができる。

参考文献

- 1) 増住、野村、坂口、藤田、永吉：フジコー技報 No.19(2011)66
- 2) 「平成 25 年度エネルギーに関する年次報告」(エネルギー白書 2014) HTML 版：経済産業省資源エネルギー庁 (<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014html/>)
- 3) S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamada et al.: *Ceramics International*, 27(2001)321-324.
- 4) 長濱大介, 増田佳丈, 米澤徹, 河本邦仁：第 40 回セラミックス基礎化学討論会 講演要旨集, (2002)178-179.
- 5) M. Mikami et al.: *J. Appl. Phys.*, 94 (2003) 6579-6582.
- 6) K. Iwasaki et al.: *J. Alloys Comp.*, 377 (2004) 272-276.