緻密なマンガン酸カルシウム焼結体の作成

Manufacturing of High Density Sintered Body of Manganese Calcium Oxide

仲岡 泰裕

Yasuhiro NAKAOKA

## 1 はじめに

近年のエネルギー問題,環境問題を背景にして,再生可能エ ネルギーや省エネルギーに関する技術開発が活発になされてい る。その中で,熱を電気に直接変換することができる熱電変換 技術にも注目が集まっている。日本では、一次供給エネルギーの 3分の2が未利用のまま廃熱として環境中に放出されているといわ れている<sup>10</sup>。この廃熱を熱電変換技術により電気エネルギーとし て回収することを目指して実用化に向けた研究開発がなされてい る。

これまでに, ビスマス-テルル系に代表される金属系の熱電変 換材料が多く開発されてきている<sup>2</sup>。 これらの金属系の材料は一 般的に耐酸化性が低く, 比較的低温度領域での使用に限られて きた。一方, 近年になり酸化物系で高い熱電変換性能を示す材 料が相次いで見出された<sup>2</sup>。 これらの酸化物系材料は高温の大 気中で比較的安定であるため, 高温の廃熱を利用した高効率熱 電変換への適用が可能となってきた。

これまでに見出されている酸化物系材料としては、コバルト酸ナ トリウム<sup>33</sup>やコバルト酸カルシウム<sup>44</sup>などの層状コバルト化合物が知 られている。これらはp型の高い熱電性能を示すことから、実用 化に向けて有望視されている。またn型材料としては、チタン酸ス トロンチウム<sup>50</sup>やニッケル酸ランタン<sup>60</sup>、マンガン酸カルシウム<sup>70</sup>など の化合物が報告されている。しかし、チタン酸ストロンチウムは高 温での電気伝導率の低下、ニッケル酸ランタンは熱起電力が比 較的低い、などの問題を抱えている。

一方マンガン酸カルシウムは、素材としては高温の大気中でも 安定で比較的高いn型の熱電性能を示す材料であるが、焼結体 の素子を形成したときに緻密で高強度のものが得られにくく、素子 としての耐久性が悪いという課題がある<sup>8</sup>。そこでここではマンガ ン酸カルシウム粉末の合成方法に湿式プロセスを適用し、緻密な 焼結体の作成を試みた。

#### 2 実験

マンガン酸カルシウムの原料混合工程として, 乾式混合法と湿 式混合法を用いた。一次原料として, 炭酸カルシウムと酸化マン ガンを用い, カルシウムとマンガンのモル比が出になるように秤量 した。乾式混合法では、これらの一次原料をヘンシェルミキサー で5分間混合したものを焼成用原料とした。 湿式混合では、これ らの一次原料を分散剤を添加した水溶液に投入して30 %のスラ リーとし、 φ05 mmのジルコニアビーズを用いてビーズミルで90分 間混合した後、200℃に設定したスプレードライヤーで乾燥処理 を行い、焼成用原料とした。 これらの焼成用原料の粒度分布を 湿式レーザー法により測定した。

これらの焼成用原料を電気炉に仕込み, 850 ℃および1250 ℃ の温度で5時間焼成した。 焼成物に対してX線回折測定を行 い, 結晶相の同定を行った。 また, 焼成物に対して電子顕微鏡 観察を行い, 視野内の50個の一次粒子の直径を測定して平均 値を取り, 一次粒子の大きさを見積もった。

また, 焼成物を φ5 mmの金型に仕込み, 2 tf/cm<sup>2</sup>の圧力で加 圧して, 成型体を作成した。 この成型体を電気炉に仕込み, 1250 ℃で12時間の加熱処理を行い, 焼結体を得た。 得られた 焼結体のサイズと重量を測定し, 焼結密度を算出した。

# 3 結果と考察

Fig1に乾式混合, 湿式混合, それぞれの方法で混合した一次原料の粒度分布を示す。乾式混合した原料は, 0.3 μmから 18 μmにわたるブロードな粒度分布を示したのに対し, 湿式混合 した原料は, 平均粒径か0.4 μm程度のシャープな粒度分布を示 した。ビーズミルによる湿式混合操作により, 一次原料粒子が均 ーに粉砕・混合されていることが確認された。



Fig.1 Particle size distribution of mixed raw materials obtained from (a) dry and (b) wet mixing processes.

Fig2に乾式, 湿式, それぞれの方法で作成した混合原料の 焼成物のX線回折パターンを示す。 乾式混合原料を1250℃で 焼成した場合には, 焼成物の結晶相はマンガン酸カルシウムの 単相となった。 同じ乾式混合原料を850℃で焼成した場合に は、マンガン酸カルシウム相以外に未反応の原料に由来するピー クが多数確認された。 一方, 湿式混合原料を850℃で焼成した 場合, 焼成物の結晶相は目的とするマンガン酸カルシウムの単相 となった。

これらのことから, 湿式混合により一次原料を微細化すると同 時に十分に混合・分散させておくことで, より低い焼成温度で目的 物への反応を完結させることができることがわかる。 固相反応で は原子が固体中を拡散することで反応が進行するが, 原料粒子 が微細化・均一分散されていることで, 反応点が多くなると同時 に固体中での原子の拡散距離が短くなり, 原子の拡散速度が比 較的遅い低温焼成の状況下においても, 現実的な時間範囲内 で反応を完結することができたと考えられる。一方, 乾式混合の 場合のように原料粒子が大きく分散が不十分な場合には, 原子 が長距離に渡って拡散する必要があるため, 拡散速度が遅い低 温では反応の進行が不十分となり, 未反応原料が残留したと考 えられる。また, 高温で焼成して原子の拡散速度を速くすれば, 同じ時間内でも反応を完結させることはできることがわかる。



Fig.2 X-ray diffraction patterns of CaMnO<sub>3</sub> synthesized by calcining (a) at 1250  $^{\circ}$ C and (b) at 850  $^{\circ}$ C from dry mixing material, and (c) at 850  $^{\circ}$ C from wet mixing material.

Fig.3に, 乾式混合した原料を1250℃で焼成して得られた焼 成物と, 湿式混合した原料を850℃で焼成して得られた焼成物 の電子顕微鏡写真を示す。 乾式混合原料の高温焼成物では平 均粒子径は41 µmとなったのに対し, 湿式混合原料の低温焼成 物では平均粒径は021 µmであった。 目的物の合成に高温焼成 を必要とする乾式混合法では、反応の進行と同時に粒子径の成 長が進み比較的大きな粒子となってしまうが、湿式混合法では低 温で目的物の単相が得られることから、過度に粒子を成長させる ことなく反応を完結させることができることがわかる。



Fig.3 Scanning electron micrographs of CaMnO<sub>3</sub> synthesized by calcining (a) at 1250  $^{\circ}$ C from dry mixing material and (b) at 850  $^{\circ}$ C from wet mixing material.

Table 1に, 今回行った混合・焼成条件, 焼成物の一次粒子 径, および焼成物を加圧成型し1250℃にて加熱処理をして得ら れた焼結体の密度をまとめた。 乾式混合原料を用いた場合, 850℃と1250℃の温度で得た焼成物を焼結させたときの密度は それぞれ3.34 g/cm<sup>3</sup>, 3.93 g/cm<sup>3</sup>となった。 一方, 湿式混合原 料を用いて850℃で得た焼成物を焼結させたときの密度は4.19 g/cm<sup>3</sup>となり, 前者2つよりも高い値を示した。 マンガン酸カルシウ ムの真密度は458 g/cm<sup>3</sup>であるので, 湿式混合法を適用することで, 90%以上の焼結密度を持つ焼結体を得ることができた。

焼結の進行は成型体を構成する粒子の表面エネルギーが小さ くなるように原子が移動して界面が結合していく動きであるが、 表 面エネルギーの大きい微粒子からなる成型体を構成することで焼 結が進行しやすくなり、 密度の高い焼結体を得ることができること がわかる。

Table 1 Primary particle size and sintered density of CaMnO<sub>3</sub> obtained from dry and wet mixing processes.

mixing process	calcination temp. / $^{\circ}$ C	primary particle size / $\mu$ m	sintered density / g/cm <sup>3</sup>
dry	1250	4.1	3.93
dry	850	1.6	3.34
wet	850	0.21	4.19

# 4 おわりに

マンガン酸カルシウムの原料混合に湿式混合工程を適用するこ とで、一次原料の微細化と均一分散が達成され、低温焼成によ り微粒子のマンガン酸カルシウムを得ることができた。その結果 高密度の焼結体を作成することが可能となった。 焼結体の緻密 化には構成粒子の微粒子化が有効であることが示された。

微粒子化の手段として粗大粒子を粉砕する方法も考えられる が,特に複合酸化物の場合,その合成には高温が必要な場合 が多く,得られた酸化物の硬度が高くなる傾向にあるため,その 粉砕には苦労を伴う。したがって,酸化物の固相反応において は,様々な合成プロセスを検討して適切に選択し,目的に合致し た粉体物性を持つ材料を作成することが大切である。

## 引用文献

- 梶川武信監修、"熱電変換技術ハンドブック", NST (2008), p. 669.
- 日本セラミックス協会・日本熱電学会編 "熱電変換材料",日 刊工業新聞社 (2005), p. 5-8.
- I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura , *Phys. Rev. B*, 56, R12685 (1997).
- R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, S. Sodeoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1127 (2000).
- T. Okuda, K. Nakanishi, S. Miyasaka, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 63, 113104 (2001).

- R. Funahashi, S. Urata, T. Kouuchi, M. Mikami, International Conference on Thermoelectrics, 22<sup>nd</sup>, 184 (2003).
- M. Ohtaki, H. Koga, T. Tokunaga, K. Eguchi and H. Arai, *J. Solid State Chem.*, **120**, 105 (1995).
- S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S. Sodeoka, T. Tanaka, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 4, 535 (2007).



 著
 者

 氏名
 仲岡泰裕

 Yasuhiro NAKAOKA

 所属
 研究開発本部

 機能品第二研究部