

令和 3 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04777

研究課題名(和文) キャリアの変調ドーピングを行った粉末粒子複合化による高性能熱電変換材料創製の試み

研究課題名(英文) Attempt to create high performance thermoelectric conversion material by use of compositing powder particles with modulating doped carriers

研究代表者

勝山 茂 (Katsuyama, Shigeru)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00224478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：酸化亜鉛系焼結体熱電変換材料についてその微細構造制御によってキャリアの変調ドーピング構造を付与することにより、その高性能化の達成を図った。

高電気伝導率粒子である(Zn_{0.99}Al_{0.01})₀と低熱伝導率粒子である(Zn_{0.9}Mg_{0.1})₀粒子から成る複合焼結体を作製し、その熱電特性を評価した。(Zn_{0.9}Mg_{0.1})₀の添加によって複合焼結体の熱伝導率は低下したが、電気伝導率は維持された。結果、無次元性能指数はわずかに上昇したが大幅な向上には至らなかった。焼結時において両粒子間の原子拡散が生じたことが大幅な向上に至らなかった主な原因であることが推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、環境・エネルギー問題への関心の高まりから熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電変換材料が注目されている。本研究では酸化亜鉛系熱電変換材料について、電気伝導性および熱伝導性の異なる粒子を複合化させ、変調ドーピング構造を導入することにより熱電変換性能の向上を試みた。結果として、大幅な性能の向上には至らなかったが、複合焼結体における組織制御という粉末冶金的手法、変調ドーピング構造の導入という半導体工学的手法を組み合わせることによる性能向上の試みは独創的な着目点であり、今後の発展が大いに期待されるものである。

研究成果の概要(英文)： About the zinc oxide-based sintered thermoelectric conversion material, I have tried to achieve the high performance by introducing a carrier moderation-doped structure by controlling the microstructure.

Composited sintered bodies consisting of high electrical conductivity particle (Zn_{0.99}Al_{0.01})₀ and low thermal conductivity particle (Zn_{0.9}Mg_{0.1})₀ were prepared, and their thermoelectric properties were evaluated. The addition of (Zn_{0.9}Mg_{0.1})₀ decreased the thermal conductivity of the composite, but the electrical conductivity was maintained. As a result, the dimensionless figure of merit increased slightly, but did not improve significantly. It was speculated that the occurrence of atomic diffusion between the particles during sintering was the main reason for the lack of significant improvement.

研究分野：材料工学、特に粉末冶金

キーワード：熱電変換材料 変調ドーピング ゼーバック係数 電気伝導率 熱伝導率 酸化亜鉛 複合焼結体

1. 研究開始当初の背景

棒状の金属または半導体の一端を高温に、他の一端を低温に保った時、両端に電位差が生じる現象がゼーベック効果である。ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料を熱電変換材料と呼ぶ。この材料を利用した熱電変換システムは、産業活動で排出される廃熱や自然界に存在する未利用の熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができ、非常に環境にやさしいシステムと言える。これまで僻地での電力供給システム、冥王星探査機など深宇宙探査機の電源などに用いられてきたが、他のエネルギーシステムと比較した場合にコストや効率の点で劣り、その幅広い普及が妨げられてきた。しかしながら、近年のエネルギー・環境問題への取り組みの高揚と相まってその発展が大いに期待されている。

熱電変換材料の性能は一般に以下に示す無次元性能指数 ZT によって評価される。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa$$

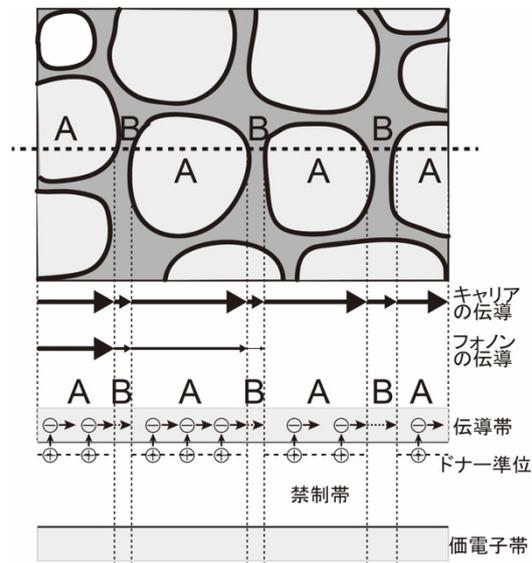
ここで S は温度差 1°C あたりの起電力であるゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は動作温度、 κ は熱伝導率である。 ZT が大きいほど熱電変換材料としての性能は高くなるが、そのためには S および σ を大きく、 κ を小さくする必要がある。これらのパラメータは材料のキャリア密度と深い関係があり、キャリア密度の大きい材料では σ は大きくなるが、 S は小さく、 κ は大きくなる傾向がある。すなわち、 ZT を最大にするキャリア密度が存在する。一方、 σ や κ は材料の微細組織の影響も強く受ける。

熱を運ぶフォノンが材料中の結晶粒界や添加物により散乱されるため、結晶粒の微細化や添加物の微細分散化は κ の低減に有効である。一方で、これらの微細構造は電気を運ぶキャリアも散乱するため、 σ を低下させる可能性がある。高性能な熱電変換材料の設計指針の一つとして PBET (Phonon Blocking Electron Transmitting) 的特性を示す材料の開発が提案されている¹⁾。これは熱を伝搬するフォノンをブロック(遮断)し、電気を伝搬する電子を透過させるような構造を持った材料が優れた熱電変換材料となり得るといえるものである。このような構造を如何にして実現するかが高性能な熱電変換材料を創製する際の課題である。

これまで熱電変換材料には様々なものが報告されているが、熱電発電として幅広く実用化されるためには大気中で安定して使用できることが望ましい。また、熱電変換材料から実際に熱電発電に供するモジュールを構築するには p 型のほか n 型素子材料が必要である。酸化物系熱電変換材料のうち、 p 型についてはコバルト酸化物系など優れた性能を示すものが見出されているが、 n 型については報告が少なく、高性能な n 型酸化物熱電変換材料の開発が望まれている。

2. 研究の目的

以上述べた背景から、PBET 的特性を示す材料の実現を目的として、半導体工学で用いられているキャリアの変調ドーピングに着目した。電子キャリアをドーピングした比較的幅の広いバンドギャップを持つ半導体 (A) と、キャリアをドーピングしていない同半導体 (B) が交互に並んだ構造を考える。図 1 はそのバンド構造を模式的に示したものである。今、図中の左側から電流を流す場合を考えると、A の領域ではドナー準位にあった電子は伝導帯に励起され、A の領域を流れていく。B の領域に入った電子は B の伝導帯を移動することができるため、最初 B の領域にキャリアが存在していなかったにもかかわらず、電気伝導性を示すことになる。同様にして電流は図の右端まで流れることができる。このような構造は変調ドーピング構造と呼ばれる。熱電変換材料において A の領域にはキャリア密度を最適化した材料を、B の領域にはキャリアをドーピングせず、 κ が小さくなるように制御した材料を用いて複合体を作製すれば、複合体全体として σ を大きな値に保ったまま、 S を大きく、 κ を小さくすることができると考えられ、熱電変換材料としての性能向上が期待できる。



A: キャリアドーピングした熱電材料 (高 σ 、高 κ)
 B: キャリアドーピングしていない熱電材料 (低 σ 、低 κ)

図 1 変調ドーピング構造を持った複合体の模式図

酸化亜鉛は約 3.2eV の比較的大きなバンドギャップを持つ半導体であり、そのままではほとんど電気伝導性を示さないが、Zn の一部を Al で置換することにより適度な n 型の電気伝導性を示すようになり、熱電変換材料としての特性を持つ。しかしながら、熱伝導率が比較的大きいため、 p 型酸化物系熱電変換材料に比べてその熱電変換性能は低い値に留まっている。

本研究は酸化亜鉛系焼結体熱電変換材料についてその微細構造制御により、キャリアの変調

ドーピング構造を導入することにより PBET 的特性を実現し、その高性能化をはかることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は試料の作製、微細組織観察および熱電特性評価から成っている。

電子キャリアをドーピングし、キャリア密度を最適化した試料(上記 A に対応)として $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ を、キャリアをドーピングせず、 κ が小さくなるように制御した試料(上記 B に対応)として $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ を用意した。これらの粉末試料は錯体重合法で作製した。構成元素の硝酸塩水和物およびクエン酸をエチレングリコールに溶解させ、 $400\sim 623\text{K}$ にて加熱濃縮した。さらに 723K で熱分解して微粉末前駆体を得た。試料中に微量残存したカーボンを除去するため大気中 1173K で 20 時間焙焼して $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ および $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 粉末を得た。得られた $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ および $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 粉末を $100-x:x$ ($x=0,20,40,60$) のモル比に秤量、混合し、カーボンダイスに充填してホットプレスによりアルゴンガス中 1373K 、 100MPa の加圧下 1 時間加熱して $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ - $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 複合焼結体を得た。

得られた複合焼結体について X 線回折による相同定、SEM による組織観察、EDX による組成分析を行った。

真空中、室温 $\sim 1073\text{K}$ の温度範囲で二端子法および四端子法によりゼーベック係数、電気伝導率の測定を行い、レーザーフラッシュ法により測定した熱伝導率の値と合わせて無次元性能指数 ZT の評価を行った。さらに室温においてホール効果測定を行い、複合焼結体中のキャリア密度を評価した。

また、 ZnO 中への Al の固溶域を検討するため、 ^{27}Al NMR 測定を行った。測定は温度 10K 、印加磁場 7.9967T で行った。

4. 研究成果

錯体重合法で作製した試料粉末は粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の微細な粉末であり、焼結体試料では結晶粒径は $1\mu\text{m}$ から数 μm と若干粒成長していた。焼結体試料についての EDX による元素マッピングでは、 Zn が試料全体に均一に分散しているのが確認された。 Al および Mg については明確ではないものの、濃度分布に不均一が観察された。粒成長が起きていることから推測されるように、 $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ 結晶粒と $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 結晶粒間で若干の元素拡散が生じたものと考えられる。

図 2 に複合焼結体試料の 1073K におけるゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ および熱伝導率 κ の $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 添加量依存性を示す。 κ は低熱伝導率粒子である $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ の添加量の増加に伴い単調に減少する傾向がある。これは既述したように低熱伝導粒子によるフォノン散乱による効果であると考えられる。

一方、 S および σ は $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ の添加によりそれぞれ若干減少または増加した後、添加量の増加に伴いそれぞれ増加または減少する傾向が見られた。変調ドーピング構造が形成されているとすれば σ は $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ の添加量が増加しても変化しないこと、また S は若干増加することが予測される。そこで複合焼結体のキャリア密度をホール効果測定により評価した。結果を図 3 に示す。キャリア密度は $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ を 20 モル%添加すると増加し、それ以上添加すれば添加量の増加につれて若干減少する傾向が見られた。この結果は S および κ の変化と矛盾しない。低電気伝導粒子である $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ の添加によりキャリア密度が増加する原因としては以下のようなことが考えられる。

以前の研究から $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ における Al の固溶域は $x=0.01$ 程度であり、それ以上 x が大きくなると不純物として ZnAl_2O_4 が不純物として析出することが明らかとなっている²⁾。今回作製した複合焼結体では $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ 粒子を用いたため、 ZnAl_2O_4 が不純物として存在していると考えられるが、上述したように $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ 粒子と $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 粒子間では若干の原子拡散が起きているため、 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 粒子内に Al が固溶し、キャリアが発生したのではないかと考えられる。 $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 添加量の多い試料で電気伝導率が低下したのは低電気伝導粒子である $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ の添加による効果が相対的に強く現れたためと思われる。

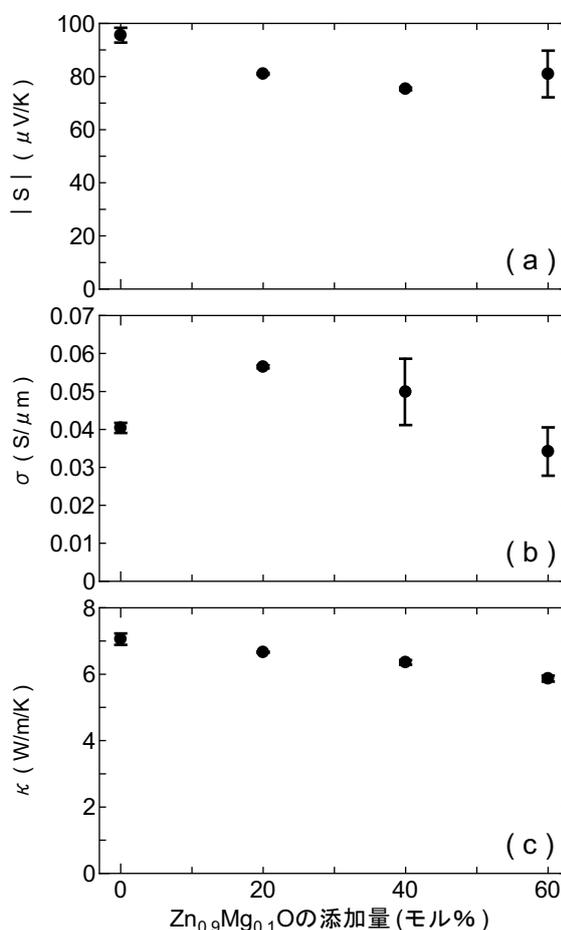


図 2 $(\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}$ - $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 複合焼結体の (a) S 、(b) σ 、(c) κ の $(\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{O}$ 添加量依存性

($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) への Al の固溶域を調べるため、($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{0.99}Al_{0.01}O$ の ^{27}Al NMR 測定を行った。図 4 に ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{0.99}Al_{0.01}O$ および $ZnAl_2O_4$ の ^{27}Al NMR スペクトルを示す。($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{0.99}Al_{0.01}O$ のスペクトルにおいては共鳴周波数 88MHz および 88.8MHz 付近に 2 本のピークが観察された。一方、 $ZnAl_2O_4$ には 87.9MHz および 88.8MHz 付近に 2 本のピークが観察された。 $ZnAl_2O_4$ は正スピネルであるため、基本的に Al は酸素 6 配位の八面体サイトを占める。従ってピーク強度の強い 88.8MHz のピークは酸素 6 配位の Al、ピーク強度の弱い 87.9MHz のピークは酸素 4 配位の Al に帰属するものと考えられる。 ZnO 中では固溶した Al は酸素 4 配位をとるものと考えられることから、($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{0.99}Al_{0.01}O$ のスペクトル中に観察される 88MHz のピークは ZnO 中に固溶した Al に帰属すると考えられる。一方、($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{0.99}Al_{0.01}O$ のスペクトルには $ZnAl_2O_4$ に帰属すると思われる 88.8MHz のピークも観察されることから、($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{0.99}Al_{0.01}O$ では Al は完全に Zn サイトには置換していない、すなわち ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) への Al の固溶域は ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{1-y}Al_yO$ において $y < 0.01$ であることが確認できた。

以上の結果から、図 3 における複合焼結体におけるキャリア密度の ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) の添加量依存性については、($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) の添加量が少ない時は ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) への Al の固溶によりキャリア密度が増加したものの、その固溶量には限界があるため、それ以上の添加では複合焼結体全体としてキャリア密度が減少したものと考えられる。

図 5 に複合焼結体の ZT の ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) 添加量依存性を示す。($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) 20 モル%添加においてわずかに ZT の上昇が見られたものの、それ以上の添加では ZT は下降し、大幅な ZT の向上には至らなかった。

本研究においては低電気、低熱伝導率の ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) の添加により複合焼結体全体として熱伝導率の低下および電気伝導率の維持が達成できたが、($Zn_{0.98}Al_{0.02}O$) 粒子および ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) 粒子間の原子拡散が生じたため、変調ドーピング構造の導入が熱電変換性能向上に有効であるかどうかは結論することはできなかった。今後、粒子間での原子拡散が起こりにくい粒子の組み合わせ、および焼結方法の採用による検討が必要であると考えられる。

<引用文献>

- 1) N.L.Okamoto, T.Koyama, K.Kishida, K.Tanaka, H.Inui, Acta Mater., **57**(2009)5036-5045.
- 2) S.Katsuyama, Y.Takagi, M.Ito, K.Majima, H.Nagai, H.Sakai, K.Yoshimura, K.Kosuge, J. Appl. Phys., **92**(2002)1391-1398.

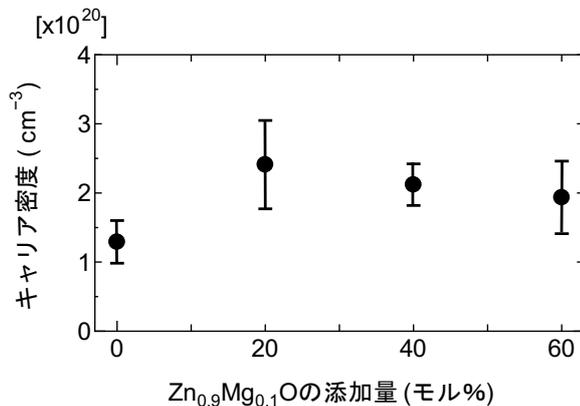


図 3 ($Zn_{0.98}Al_{0.02}O$)-($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) 複合焼結体のキャリア密度の ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) 添加量依存性

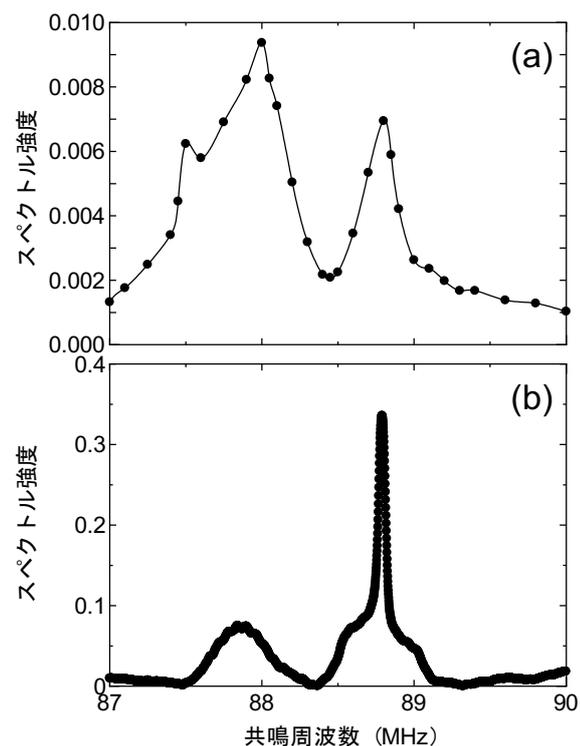


図 4 (a) ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) $_{0.99}Al_{0.01}O$ および (b) $ZnAl_2O_4$ の ^{27}Al NMR スペクトル

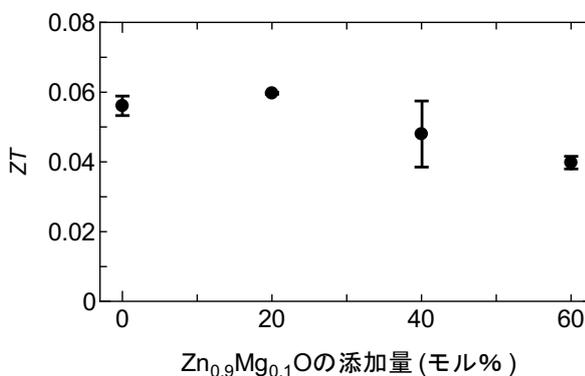


図 5 ($Zn_{0.98}Al_{0.02}O$)-($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) 複合焼結体のキャリア密度の ($Zn_{0.9}Mg_{0.1}O$) 添加量依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shigeru Katsuyama, Kohei Kamoya	4. 巻 860
2. 論文標題 Possible enhancement of thermoelectric performance for Si-SiO ₂ sintered composite by percolation effect	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 157919
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2020.157919	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 勝山茂、森嶋茂樹
2. 発表標題 Al添加ZnOおよびMg添加ZnO粒子から成る複合焼結体の熱電特性
3. 学会等名 粉体粉末冶金2019年春季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 勝山茂、高田健太郎
2. 発表標題 スクッテルライト系熱電変換材料の高温大気中における酸化挙動
3. 学会等名 粉体粉末冶金2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------