

平成22年 6月 4日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19760523
 研究課題名（和文）エチレングリコール非水溶液からの電析法による熱電材料デバイスの作製

研究課題名（英文）Preparation of Thermoelectric Conversion Film by Electrodeposition Method in Ethylene Glycol Non-Aqueous Solution

研究代表者

山本 宏明 (YAMAMOTO HIROAKI)
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：40326301

研究成果の概要（和文）：熱エネルギーを電気エネルギーに変換することが可能な様々な熱電変換材料の内、亜鉛-アンチモン系合金およびコバルト-アンチモン系合金を、エチレングリコールを溶媒に用いた非水溶液からの電析法により薄膜状に作製した。溶液組成や電解条件と、得られる合金組成の関連を明らかにすることができた。また、本研究で得られた合金皮膜上に温度差を与えると起電力が生じ、熱電変換機能を有することが確認できた。

研究成果の概要（英文）：Thermoelectric conversion materials such as zinc-antimony alloy and cobalt-antimony alloy were prepared by the electrodeposition method from ethylene glycol non-aqueous solution. The relationships between the composition of the alloy films and the electrolysis conditions were clarified. Since the thermoelectric force was generated and increased with given temperature difference on the film, it was confirmed that the films obtained in this study have thermoelectric conversion function.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	330,000	3,430,000

研究分野：材料物理化学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：表面処理，電解析出，表面物性，亜鉛-アンチモン，コバルト-アンチモン，非水溶液電解，熱電変換，エチレングリコール

1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料は熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換できるため、省エネルギー技術、エネルギーの有効利用、環境問題などへの対策の一つとして注目されている。熱電材料として様々な材料が研究・開発され、

その製造法はバルク材としては主にホットプレス法や溶製により作製されるのが主流である。熱電材料は主に半導体であり、通常、n型材料とp型材料を多数組み合わせた熱電変換素子として利用されている。この熱電変換素子の軽量化・高容量化を図る一つの方法

として薄膜状の熱電材料を積層することが有効であると考えられる。本研究では安価で大量生産が可能であり、複雑な形状をもつ材料にも処理が可能という特長を有し、省エネルギーの観点においても低環境負荷な製造プロセスの構築が期待できる電析法による熱電変換材料の作製に着目した。

2. 研究の目的

水溶液からの金属・合金電析では、水素発生と競合するため、電流効率の低下や電析物中への水素の混入が懸念される。そこで、非水溶液電解を行うための溶媒として、高温の熔融塩や高価なイオン液体にかわり、電解質ではないが金属塩が比較的多く溶解すること、水より沸点が高く 393 K 前後で電析が可能であるという利点から、2 価のアルコールの一種であるエチレングリコールを用いることにした。本研究では、熱電変換素子の小型化・軽量化のため、膜状の熱電材料を積層したモジュールを開発することを目標に、高い熱電性能指数を有する p 型半導体：Zn-Sb 系合金 (Zn_4Sb_3) や第 3 元素の添加により n 型材料の作製が可能な Co-Sb 系合金 ($CoSb_3$) を電析法により作製することを試みた。そのために、溶液中からの各金属イオンの還元挙動の把握や電析条件 (浴組成、電解条件) と電析物の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 合金の析出挙動の把握

合金電析で重要なのは、合金を構成する各金属単体および合金の析出挙動を把握することである。そこで、参照電極を準備して、エチレングリコール (以下 EG と略記) 中でのカソード分極曲線などの電気化学測定を行った。参照電極には底部をフリットガラスで仕切ったパイレックスガラス管に EG-ZnCl₂ (85.0:15.0 mol%) 浴を入れ、Zn 線を浸漬したものを用いた。なお、本文中の電位は全てこの参照電極基準として、単に V と表記する。

(2) 合金電析

① Zn-Sb 合金電析

電解に用いた溶液は、溶媒に EG、亜鉛イオン源に ZnCl₂、アンチモンイオン源に酒石酸アンチモンカリウム (以後 APT と略記) を用いて構成し、所定濃度になるよう各試薬を秤量・混合し、真空ポンプにて減圧下で脱水処理を行って調製した。浴中の金属塩の総濃度を 15 mol% とした EG-(ZnCl₂-APT) (85.0-15.0 mol%) 浴を基本とし、ZnCl₂ と APT のモル比を変えて合金組成の制御を試みた。電析は定電流電解 (50~300 Am⁻²)、および定電位電解にて行い、電解温度は 393

K、通電量は 1.5×10^5 Cm⁻² とした。

② Co-Sb 系合金電析

電解浴は、溶媒に EG、コバルトイオン源に CoCl₂、アンチモンイオン源に SbCl₃ を用いて、前述の Zn-Sb 合金電析と同様に脱水処理を行って調製した。浴中の金属塩の総濃度を 10 mol% とした EG-(CoCl₂-SbCl₃) (90.0-10.0 mol%) 浴を基本とし、CoCl₂ と SbCl₃ のモル比を変えて合金組成の制御を試みた。電析は定電流電解および定電位電解にて行った。

③ 電析物の評価

電解により得られた電析物は、X 線回折分析により結晶構造を同定し、X 線マイクロアナライザー (EPMA) により試料表面の SEM 観察、元素分析、および組成分析を行った。

(3) 熱電効果の確認

本研究で得られた電析膜試料上の任意の 2 点間に温度差を与え、そこに生じた起電力を測定することで熱電効果の確認、およびゼーベック係数を求めた。試料上の温度差は、試料の電析膜側をヒーターにより加熱した銅板と接触させ、試料の反対側となる Cu 基板側を室温のヒーター上に設置したガラス板と接触させて空冷することで与えた。熱電対を利用し任意の二点間の温度と同時に生じた起電力を測定した。

4. 研究成果

(1) Zn-Sb 系合金電析

① Zn-Sb 合金の析出挙動

Zn-Sb 合金電析のアンチモンイオン源の候補として SbCl₃ と APT が考えられた。そこでまず、これらをそれぞれ EG に溶解してカソード分極曲線を測定することで、合金電析への利用の有効性を比較検討した。その結果を図 1 に示す。錯イオンを形成する APT か

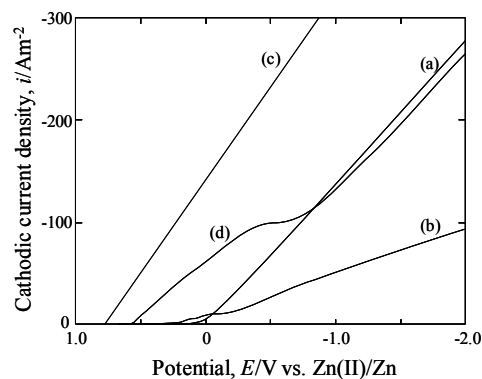


図 1 カソード分極曲線。(a)EG-ZnCl₂, (b)EG-APT, (c)EG-SbCl₃, (d)EG-ZnCl₂-APT

らの Sb 還元析出に対応したカソード分極曲線(b)は、SbCl₃からの Sb 還元析出に対応したカソード分極曲線(c)よりも大きく分極し、ZnCl₂からの Zn の還元に対応した分極曲線(a)に近接していることがわかった。このことから APT を利用する方が Zn と Sb の共析には有効であることが確認できた。

②定電流電解による Zn-Sb 系合金電析

次に、ZnCl₂と APT のモル比を種々に変化させて、定電流電解を行ったところ、ZnCl₂:APT(モル比)=10:1~30:1 のいずれの溶液においても、50~100 Am⁻²では Sb が、250~300 Am⁻²では Zn が優先的に析出し、電流密度が高くなるにつれ Zn-Sb 合金中の Zn 含有量が高くなる傾向がみられた。電解条件により、Zn-Sb 合金の組成が制御できることが示された。また、Zn 含有量が 40~60 mol%となる電析物では、X 線回折分析においてブロードな回折ピークが観察され、得られた電析物がアモルファスである可能性が示唆された。なお、定電流電解の実験範囲内で、Zn₄Sb₃ (Zn:57.1 mol%, Sb: 42.9 mol%)に近い組成の Zn-Sb 合金が得られたのは、EG-ZnCl₂-APT (85.0-14.5-0.5 mol%)溶液において電流密度 100 Am⁻²の条件であり、Zn-Sb (Zn:57.0 mol%, Sb: 43.0 mol%)合金が得られた。

③定電位電解による Zn-Sb 系合金電析

電解時の電極反応を制御し、得られる合金組成を厳密に制御するため定電位電解を試みた。電解に用いた浴は、定電流電解において目的組成に近い組成の電析物が得られた ZnCl₂と APT のモル比が 20:1, 25:1 および 30:1 であるものを用いた。一例として

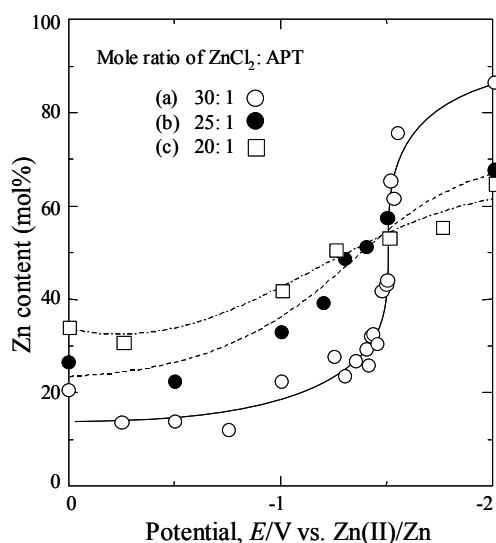


図2 EG-ZnCl₂-APT 浴から得られた電析物の Zn 含有量。

ZnCl₂と APT のモル比が 25:1 の浴中で測定したカソード分極曲線を図1の(d)に示した。Zn の析出は、図1(a)の EG-ZnCl₂浴の分極曲線から分かるように、0 V よりも卑な電位で生じる。そのため、EG-ZnCl₂-APT 浴からの Zn-Sb 合金電析では 0 V よりも卑な電位で Zn の含有量が増加すると考えられる。そこで、0 ~ -2.0 V の範囲の種々の電位において、定電位電解を試みた。その結果、得られた電析物の組成分析結果を図2に示した。いずれの浴組成においても、電解時の電位によって様々な組成 (Zn 含有量が 10~90 mol%) の Zn-Sb 合金が得られることがわかった。また、分極曲線から推測されたように、電位が卑になるほど Zn-Sb 合金中の Zn 含有量が増加することも確認できた。電解電位の変化に対して得られる合金組成の変化は、浴中の ZnCl₂濃度の減少に伴い緩やかになっている。さらに、目的とする Zn₄Sb₃ (Zn 含有量: 57.1 mol%) に近い組成の Zn-Sb 合金が得られる電解電位については、浴組成に依存せずほぼ -1.5 V であることが明かとなった。このことは、連続電解などにより浴中の濃度が多少変化しても、-1.5 V で電解することでほぼ同じ組成の電析物が得られることを意味し、Zn-Sb 合金組成の制御が容易になると考えられる。

(2) Co-Sb 系合金電析

①定電流電解による Co-Sb 系合金電析

EG 中からの Co の析出電位は、図3(a)に示した EG-CoCl₂浴で測定したカソード分極曲線からわかるように、約 0.3 V であり、前述した Zn の析出電位より貴である。SbCl₃から生じる Sb と Co との共析は比較的容易であると判断し、Co-Sb 合金電析においては、アンチモンイオン源に SbCl₃を用いることとした。

定電流電解法を用いて、EG-(CoCl₂-SbCl₃) (90.0-10.0 mol%)浴を基本とし、種々の浴組成・電流密度において Co-Sb 合金電析を試みたところ、Co を 0~90 mol%含有した様々な

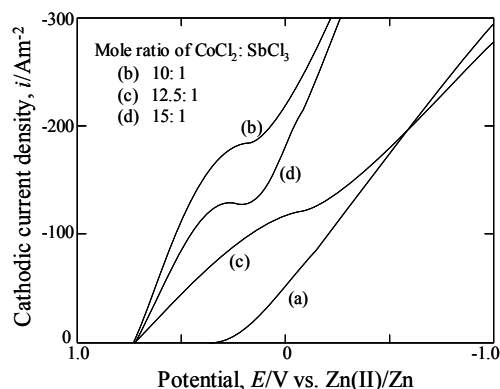


図3 カソード分極曲線。(a)EG-CoCl₂, (b)-(d)EG-CoCl₂-SbCl₃。

組成の Co-Sb 合金が得られる条件を明らかにすることができた。浴中の CoCl_2 と SbCl_3 のモル比を 10:1~15:1 とすると、目的とした組成 (CoSb_3 , Co 含有量:25 mol%) に近い Co-Sb 合金が得られることがわかった。

②定電位電解による Co-Sb 系合金電析

定電流電解において目的組成に近い組成の電析物が得られた CoCl_2 と SbCl_3 のモル比が 10:1~15:1 である浴において、Co-Sb 合金の還元析出挙動を把握するため、カソード分極曲線を測定した。図 3 (b)~(d)にその結果を示した。図 3 (b)に示した CoCl_2 と SbCl_3 のモル比が 10:1 の浴と、図 3 (d)に示した 15:1 の浴では同様の分極曲線が得られたのに対し、濃度的にはその中間に当たる図 3 (c)に示した 12.5:1 の浴では、測定した分極曲線に大きな分極挙動が観察された。これは、析出する Co-Sb 合金の組成が p 型半導体である CoSb_3 の組成に近いために生じた抵抗分極と考えられる。

これらの溶液中において、より厳密に電極反応を制御して電解することが可能な定電位電解を試みた。その結果を図 4 に示した。図 3 に示した分極曲線において類似した挙動を示した CoCl_2 と SbCl_3 のモル比が 10:1 および 15:1 の浴から得られた電析物は、Co の析出電位に対応する約 0.3 V を境界にして、卑な電位では急激に Co 含有量が増加することがわかった。これに対し、半導体の析出に起因すると推測した分極挙動が観察された 12.5:1 の浴では、電位に対する電析物の組成の変化は前者とは異なり緩やかであり、組成制御がしやすいことがわかった。同浴において、電解電位を 0.1 V として電解することにより、p 型半導体である CoSb_3 の目的組成に最も近い Co-Sb 合金 (27.1 mol%Co-72.9

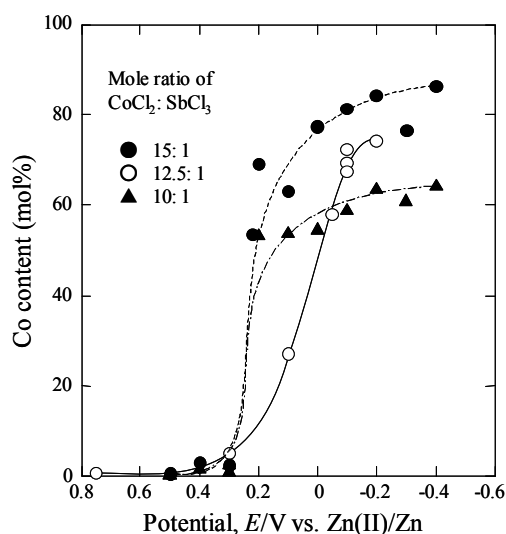


図 4 EG- CoCl_2 - SbCl_3 浴から得られた電析物のコバルト含有量。

mol%Sb) が得られることが明らかとなった。この浴では、p 型半導体が析出したということが要因で析出物の組成の制御が容易になったともいえる。

(3)熱電効果の確認

本研究において定電流電解および定電位電解から得られた Zn-Sb 系および Co-Sb 系合金膜の表面上の任意の 2 点間に温度差を与えて、生じる熱起電力を測定することで熱電性能の有無を確認した。一例として、図 5 に、EG- ZnCl_2 -APT (85.0: 14.5: 0.5 mol%)浴において、電流密度 100 Am^{-2} 、通電量 $1.5 \times 10^5 \text{ Cm}^{-2}$ の条件で得られた電析物 (Zn 含有量: 57.0 mol%) に対して得られた熱起電力測定結果を示した。与えた温度差の増加に伴い、起電力も増加していることがわかった。図 5 において、温度差に対する起電力の傾きからゼーベック係数を算出したところ、 $159 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ であることがわかった。ゼーベック係数の符号が正であることから、この電析物が p 型半導体であることが確認できた。また、本

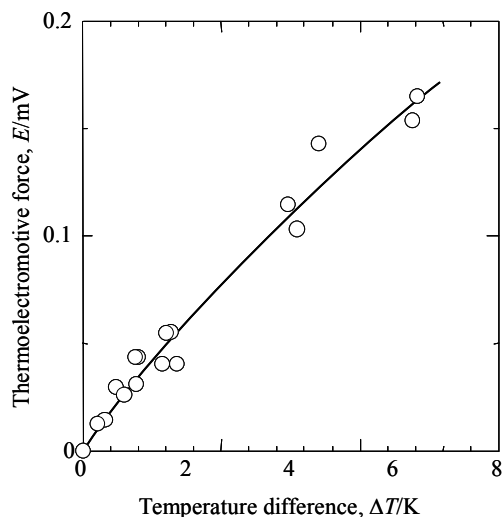


図 5 Zn-Sb(57.0: 43.0 mol%)電析物の熱起電力。

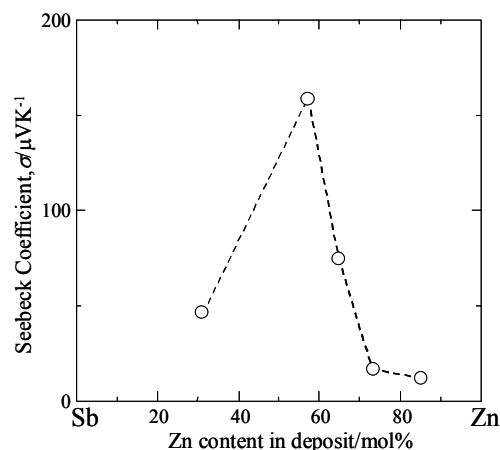


図 6 Zn-Sb 合金組成とゼーベック係数の関係。

研究で得られた種々の組成の Zn-Sb 電析物に対しても同様の測定を行い、図 6 に、Zn-Sb 合金組成とゼーベック係数の関係を示した。p 型半導体である ZnSb (Zn 組成：50 mol%) ならびに Zn₄Sb₃ (Zn 組成：57.1 mol%) よりも、Zn リッチなほど、または Sb リッチなほどゼーベック係数は小さい値を示すことがわかった。これは、純金属のゼーベック係数は $\sim 10 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 程度であるため、金属的な性質を反映したためと考えられる。

本研究で得られた Co-Sb 合金 (27.1 mol%Co-72.9 mol%Sb) についても、試料上に温度差を与えたところ起電力が生じることが確認でき、そのゼーベック係数は約 $42 \mu\text{VK}^{-1}$ であった。

本研究において、エチレングリコールを非水溶液の溶媒に用いた電析法により得られた Zn-Sb 合金および Co-Sb 合金皮膜は熱電変換機能を有することが確認できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① H. Yamamoto, R. Iguchi, and M. Morishita, Electrodeposition of Zn-Sb Thermoelectric Semiconductor Film in Ethylene Glycol Non-Aqueous Solution Containing Zn(II) and Sb(III), ECS Transactions, Vol. 16, pp.191-201 (2009), 査読有。

[学会発表] (計 7 件)

- ① 増淵晶夫, 山本宏明, 森下政夫, エチレングリコール非水溶液における Co-Sb 系熱電半導体膜の電解作製, 表面技術協会第 121 回講演大会要旨集 p.18, 成蹊大学, 2010 年 3 月 15 日
- ② 水田泰弘, 山本宏明, 森下政夫, エチレングリコールを用いた非水溶液電析法による Co-Sb 系熱電材料の作製, 材料化学研究会, 京都大学, 2009 年 11 月 30 日
- ③ 井口涼平, 山本宏明, 森下政夫, エチレングリコールを用いた非水溶液電析法による Zn-Sb 系熱電材料の作製, 材料化学研究会, 京都大学, 2009 年 11 月 30 日
- ④ 井口涼平, 山本宏明, 森下政夫, エチレングリコールを溶媒に用いた電析法による熱電半導体 Zn-Sb 合金の作製, 表面技術協会第 119 回講演大会要旨集 p.6, 山梨大学, 2009 年 3 月 16 日
- ⑤ 水田泰弘, 山本宏明, 森下政夫, エチレングリコールを溶媒に用いた電析法による熱電半導体 Co-Sb 合金の作製, 表面技術協会第 119 回講演大会要旨集 p.7, 山梨大学, 2009 年 3 月 16 日

- ⑥ H. Yamamoto, R. Iguchi, and M. Morishita, Electrodeposition of Zn-Sb Thermoelectric Semiconductor Film in Ethylene Glycol Non-Aqueous Solution Containing Zn(II) and Sb(III), PRiME 2008 Meeting Abstract of The Electrochemical Society, p. 210, Honolulu, Hawaii, USA, Oct. 12-17 (2008).

- ⑦ 井口涼平, 山本宏明, 森下政夫, エチレングリコールを用いた電析法による Zn-Sb 熱電半導体の電析, 材料化学研究会, 兵庫県立大学, 2007 年 12 月 10 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 宏明 (YAMAMOTO HIROAKI)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：40326301

(2) 研究協力者

森下 政夫 (MORISHITA MASAO)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60244696