

## 錯体重合法により作製した酸化亜鉛系熱電変換材料の物性



勝山 茂\*

## Thermoelectric Properties of Al-substituted Zinc Oxide Prepared by the Polymerized Complex Method

Key Words : Polymerized Complex Method, Seebeck Coefficient, Electrical Resistivity, Thermal Conductivity, Crystal Grain Size

## 1. はじめに

エネルギー・環境問題への関心の高まりから、近年熱電変換材料が注目されている。熱電変換材料とはゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換できる材料であり、これを利用したエネルギーシステムは、(1)機械的動作部分がないため運転時に騒音がない、(2)小型軽量である、(3)クリーンである(動作時に環境を汚さない)などの特長を持っているが、現在のところ、実用化されている他のエネルギーシステムに比べてエネルギー変換効率および出力が低いのが現状である。

熱電変換材料の性能は性能指数  $Z(=S^2/(\rho \times \kappa))$  で表される。ここで  $S$  はゼーベック係数、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率である。また、性能指数に動作温度  $T$  (絶対温度) を乗じたもの  $ZT$  は無次元性能指数と呼ばれる。  $Z$  および  $ZT$  が大きいほど熱電変換材料としての性能は高いことになるが、そのためには  $S$  が大きく、 $\rho$  および  $\kappa$  が小さいことが必要である。これらのパラメータは物質のキャリア密度と密接な関係がある。キャリア密度の大きい物質は一般に  $\rho$  が小さいが、 $S$  も小さくなる。また熱伝導率  $\kappa$  はキャリアが熱を運ぶ成分  $\kappa_{\text{car}}$  と格子振動が熱を運ぶ成分  $\kappa_{\text{ph}}$  から成っているが、このうち、 $\kappa_{\text{car}}$  は

キャリア密度の影響を受け、キャリア密度の大きい物質ほど大きくなる。それに対し、 $\kappa_{\text{ph}}$  はキャリア密度の影響を受けず、結晶中の格子欠陥、置換原子、結晶粒界、析出不純物など材料の微細組織の影響を受ける。従って、熱電変換材料の性能指数を向上させるためには、キャリア密度を適度な値に保ちつつ、微細組織を制御することによって熱伝導率を減少させることが効果的である。

熱電変換材料としては Bi-Te 系<sup>1)</sup>、Si-Ge 系<sup>2)</sup>、Pb-Te 系<sup>3)</sup>、希土類カルコゲナイド系<sup>4)</sup>、遷移金属ダイシリサイド系<sup>5)</sup>などが以前より知られているが、最近になってスクッテルダイト系<sup>6)</sup>やボロン系<sup>7)</sup>など新しい材料も報告されるようになった。これらの材料の多くは大気中で使用する場合、酸化や成分元素揮発防止のため、その表面にコーティングなどの処理が必要となる。このような処理なしで高温大気中において安定に使用できる材料として最近、酸化物系の熱電変換材料が注目されている。酸化物はその強いイオン性のため、一般にキャリア易動度が小さく、大きいゼーベック係数と小さい電気抵抗率を同時に実現するのは難しいと考えられてきたが、最近いくつかの金属酸化物が熱電変換材料として優れた特性を持つことが示されている<sup>8-10)</sup>。

Ohtakiらは酸化亜鉛 ZnO の Zn の一部を Al で置換した系  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  が熱電変換材料として優れた特性を示すことを報告した<sup>9,10)</sup>。無置換の ZnO は約 3.5eV のバンドギャップを持つ半導体であるが、Zn の一部を Al で置換することにより電気伝導性が向上し、 $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$  は 1273K で約 0.30 の無次元性能指数  $ZT$  を持つことが示されている。また、一般に酸化物は p 型伝導を示すものが多い中で、この系は n 型伝導を示す。p-n 接合の状態で使用される熱電変換材料において、n 型伝導の酸化物の存在は重要な意味を持っている。しかしながらこの系における



\* Shigeru KATSUYAMA  
1960年10月生  
平成2年京都大学大学院理学研究科・  
化学専攻博士後期課程単位取得退学  
現在、大阪大学・大学院工学研究科・  
マテリアル応用工学専攻・原研究室、  
助手、博士(理学)、粉末冶金  
TEL 06-6879-7507  
FAX 06-6879-7507  
E-Mail katsuyama@mat.eng.  
osaka-u.ac.jp

Alの固溶域はかなり狭く( $x < 0.02$ ), 固溶域を越えて添加すればスピネル型構造を持った絶縁性の $ZnAl_2O_4$ が析出する。また, 熱伝導率が他の熱電変換材料に比べてやや大きい傾向がある。

通常,  $Zn_{1-x}Al_xO$ は固相反応により $ZnO$ と $Al_2O_3$ 粉末を空気中約1673Kで10時間程度常圧焼結させて合成される。しかしながら, 固相反応は原子の拡散により進行するため反応に時間がかかるうえ, 原子レベルでのZnとAlの混合が十分行われない可能性がある。このような固相法における問題点を解決する方法として筆者は錯体重合法に着目した<sup>11-13)</sup>。錯体重合法は, 目標とするセラミックスと同じ元素組成を持つ高分子錯体を前駆体として出発し, その後の熱処理によって所望の組成を持ったセラミックスを合成するというもので, 構成元素が均一に原子レベルで混合された物質を合成することができる。このことは, 錯体重合法では試料のキャリア数の調整が容易に行えることを示している。さらに錯体重合法によって得られた前駆体粉末は非常に微細であって, これから得られる焼結体はその微細な結晶粒によって, 結晶粒界におけるフォノン散乱による熱伝導率の減少が期待できる。本解説では以上のような錯体重合法を熱電変換材料の作製に適用する有効性について議論する。

## 2. 錯体重合法による試料作製とその同定

カルボキシル基を3個持つクエン酸と多価アルコールのエチレングリコールを150℃程度の温度で加熱すると, カルボキシル基と水酸基の間で脱水エステル化縮合が連鎖的に起こり, ポリエステル高分子が得られる。このポリエステル化反応を複数種の金属イオンが存在する下で行うと, 金属イオンとクエン酸の間でキレート錯体が形成されるため, 金属イオンが3次的に広がった高分子鎖中に均一に取り込まれた高分子ゲル, すなわち錯体重合体が形成される。この3次元のネットワーク構造は非常に安定であるため, 金属-クエン酸錯体が安定であれば高分子鎖中における金属イオンの均一な分布は凍結される。従って, その後の高温での高分子分解過程において金属元素が偏析する程度は低く抑えられ, 所望の組成を持った均質なセラミックス粉末を得ることができる。この錯体重合法は, その基本がPechiniによって開発され<sup>11)</sup>, Kakihanaらにより高温酸化物超伝導体の合成に適用され, 発展した<sup>12, 13)</sup>。

酸化亜鉛系熱電変換材料 $Zn_{1-x}Al_xO$ の作製に錯体重合法を適用した場合, その手順は次のようになる。エチレングリコールにクエン酸を溶かし, さらに所定量の $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $3Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を加え, 約400Kに加熱して完全に溶解させる。ここで, 金属イオン1モルあたりクエン酸は約4モル, エチレングリコールは約180モル加えた。このクエン酸とエチレングリコールの量については一般に±10%程度ずれても結果にはほとんど影響しないことが報告されている<sup>13)</sup>。溶液を攪拌しながら温度を徐々に上げていくとエステル化の進行とともに溶液の粘度は徐々に上昇し, やがて褐色の高分子ポリマー, 錯体重合体が得られる。さらに723Kで約4時間加熱すると, 余分な溶媒やポリマーを形成していた有機物が分解除去され, 灰白色の粉末, 微粉末前駆体を得られる。

この微粉末前駆体のX線回折パターンは, 幾分ブロードであるが, ウルツ鉱型の $ZnO$ の回折ピークから成っており, この段階で既に $ZnO$ 結晶格子が形成されているのがわかる。熱電変換材料としての特性を評価するためには, 焼結体を作製する必要がある。既述したように, 通常この焼結は大気中約1673Kで10時間程度という, 高温, 長時間の条件で行われるが, 結晶粒界でのフォノン散乱による熱伝導率低減の効果を考えた場合, できるだけ低温, 短時間で行うことが望ましい。そこで放電プラズマ焼結装置(SPS)により焼結を行った。SPSは加圧下の粉末試料に低電圧でパルス状の直流大電流を流し, 粉末粒子間において局所的に発生する放電プラズマの高エネルギーを熱拡散, 電界拡散などへ効果的に利用して焼結を行う方法であり, 通常の焼結法に比べて200~500℃低い温度域で, 5分から20分という非常に短い時間で焼結を行うことができる。この酸化亜鉛系の場合, 1373K, 30MPaで5分間という条件で焼結させた。

得られた焼結体についてX線回折による相同定を行ったところ, シャープなウルツ鉱型の $ZnO$ の回折パターンが得られた。Al添加量 $x < 0.05$ の試料では $ZnO$ 相のみの回折ピークが観察されたが,  $x = 0.05$ の試料では $ZnO$ 相の回折ピークのほか, ごくわずかではあるがスピネル型構造の $ZnAl_2O_4$ の回折ピークが観察された。

図1に錯体重合法および固相法により作製した $Zn_{0.95}Al_{0.05}O$ のSEM写真を示す。固相法による試

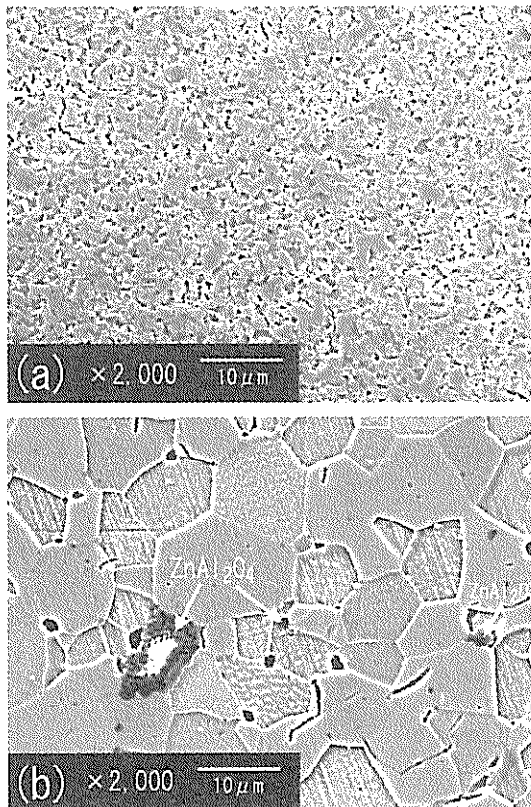


図1 (a)錯体重合法と(b)固相法により作製した  $\text{Zn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}$  焼結体試料のSEM写真.

料は $\text{ZnO}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を空气中1623Kで10時間加熱して合成した. 錯体重合法で作製した試料の結晶粒径は固相法による試料に比べて非常に小さいのがわかる. また, 固相法による試料ではスピネル型構造の $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ が大きく析出しているのが観察されるが, 錯体重合法による試料では $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ の結晶粒をはっきりと見出すことはできなかった. X線回折では $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ の回折ピークが認められたこと, EDXによる分析では両試料における総Al量の差はなかったことから, 錯体重合法による試料においては $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ は $\text{ZnO}$ マトリックス中に非常に微細に分散しているものと思われる.

錯体重合法による試料におけるAlの固溶域をさらに詳しく検討するため,  $^{27}\text{Al}$ のNMRスペクトルを測定した. 自然界に一般に存在するAlの原子量は27であるが, この核種は核スピニ $I=5/2$ を持ち, 核磁気共鳴が観測される. 図2は $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ と $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ の測定温度10K, 外部磁場3.586Tにおける $^{27}\text{Al}$  NMRスペクトルである.  $x=0.0025$ の試料のNMRスペクトルは, 約39.79MHz付近の弱い1本の

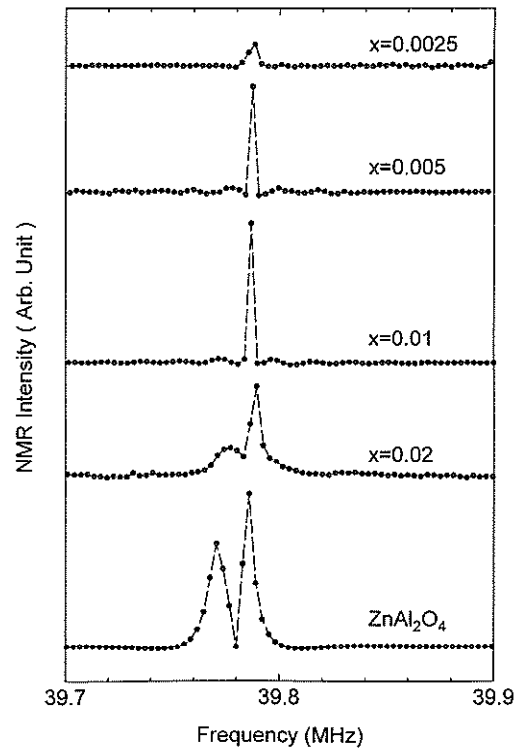


図2  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ と $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ の $^{27}\text{Al}$  NMRスペクトル.

ピークから成っている. このピークは $x=0.01$ まで $x$ の増加に伴いその強度が強くなる. X線回折やSEM観察では $x \leq 0.01$ の試料において不純物相は認められなかったため, 39.79MHz付近のピークは $\text{ZnO}$ のZnサイトに置換したAlに帰属するものであると考えられる.  $x=0.02$ の試料においては約39.77MHz付近にもう一つブロードなピークが出現する. 一方,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ では約39.77と39.79MHz付近に非対称に分裂したダブルレットピークが観察される. このピークは $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 中のAlに帰属するピークであることから,  $x=0.02$ の試料において観察される39.77MHz付近のブロードなピークは, 試料中に不純物として析出した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ によるものであると考えられる( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ の39.79MHz付近のピークは, Znサイトに置換したAlのピークと重なっている). 以上の結果から,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$ におけるAlの固溶域はほぼ $x=0.01$ であると結論できる. X線回折やSEM観察では $x=0.02$ の試料において $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ の存在は認められなかったが,  $\text{ZnO}$ マトリックス中に非常に微細に分散しているものと思われる. NMRスペクトルはすべての核種に対して適用できるわけではないが, このように置換原子の固溶域を

調べる際には非常に有効な手段である。

### 3. 錯体重合法により作製した試料の熱電特性

焼結体試料の熱電特性を評価するため、ゼーベック係数および電気抵抗率を直流四端子法により室温から約1273Kまでの温度範囲で測定した。図3に  $Zn_{1-x}Al_xO$  のゼーベック係数および電気抵抗率の温度、Al添加量依存性を示す。図中にはTsubotaらによって報告された固相法により作製した試料についての結果も示してある<sup>10)</sup>。すべての試料のゼーベック係数は負であり、この系がn型伝導であることがわかる。錯体重合法による試料のゼーベック係数の絶対値は  $x=0.01$  まで  $x$  の増加に伴い減少するが、 $x=0.01$  以上ではほとんど変化しない傾向がある。電気抵抗率についても、 $x=0.01$  まで  $x$  の増加に伴い減少するが、 $x=0.01$  以上ではほとんど変化しない傾向が見られる。また、Tsubotaらの固相法による試料と比較した場合、ゼーベック係数の絶対値、電気抵抗率ともに、同じAl添加量では、筆者らの錯体重合法による試料の方がずっと小さくなっている。

既述したように、ゼーベック係数と電気抵抗率は

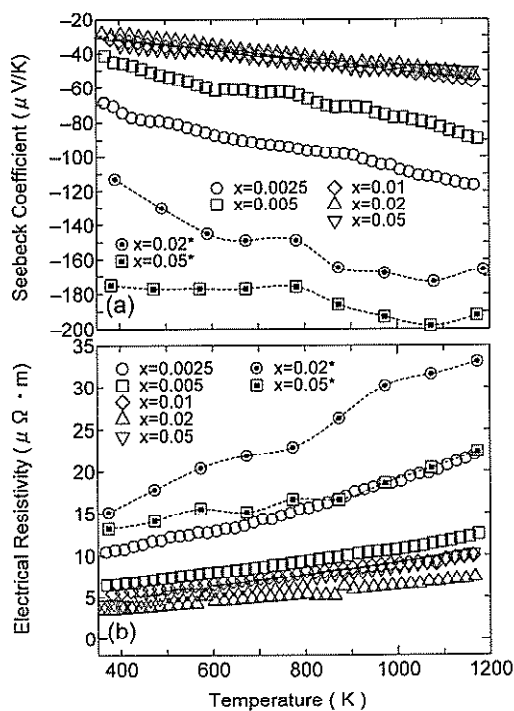


図3  $Zn_{1-x}Al_xO$  の(a)ゼーベック係数、(b)電気抵抗率の温度およびAl添加量依存性。  
\*は固相法による試料の値。

物質のキャリア密度に依存する。キャリア密度の大きい物質は一般に小さいゼーベック係数と電気抵抗率を示す。図3の結果は、同じキャリアドープ効果が得られるAl添加量が錯体重合法による試料の方が小さいこと、すなわち錯体重合法の方がマトリックスへのキャリアの注入が効率的に行えることを示している。このことは、錯体重合法の方がより均質な試料を作製することができることを示している。また、錯体重合法による試料で、 $x=0.01$  においてゼーベック係数および電気抵抗率の値が飽和するのは、ZnサイトへのAlの固溶域がほぼ  $x=0.01$  であることを示すものであり、<sup>27</sup>Al NMRスペクトル測定の結果と一致する。

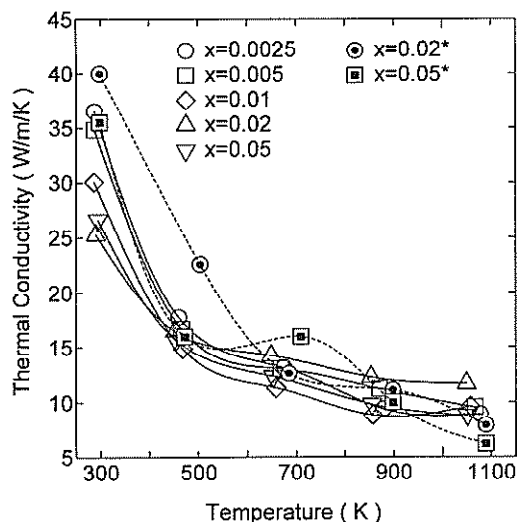


図4  $Zn_{1-x}Al_xO$  の熱伝導率の温度およびAl添加量依存性。  
\*は固相法による試料の値。

図4に  $Zn_{1-x}Al_xO$  の熱伝導率の温度、Al添加量依存性を示す。低温において熱伝導率はAl添加量  $x$  の増加に伴い減少するが、高温においては変化が小さくなる傾向がある。また、錯体重合法による試料の熱伝導率は固相法による試料に比べて特に低温において小さくなっている。低エネルギーフォノンが結晶粒界において散乱される傾向が強いことから<sup>14)</sup>、この結果は錯体重合法による試料の微細な結晶粒が熱伝導率低減に寄与していること示していると思われる。

図5に以上の結果より求めた  $Zn_{1-x}Al_xO$  の無次元性能指数  $ZT$  の温度およびAl添加量依存性を示す。錯体重合法により作製した試料では  $x=0.0025$  の試料において約1073Kにおいて最大0.074の無次元性

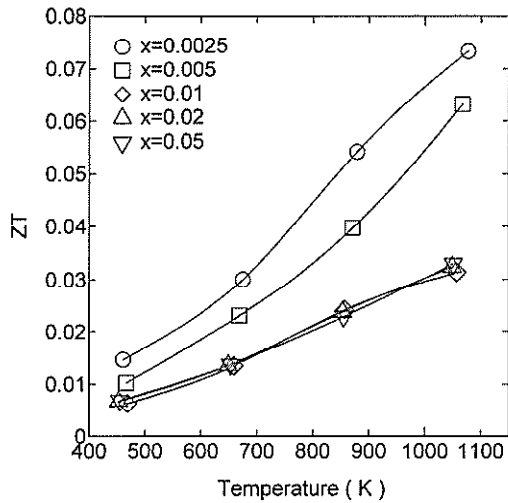


図5  $Zn_{1-x}Al_xO$  の無次元性能指数の温度およびAl添加量依存性.

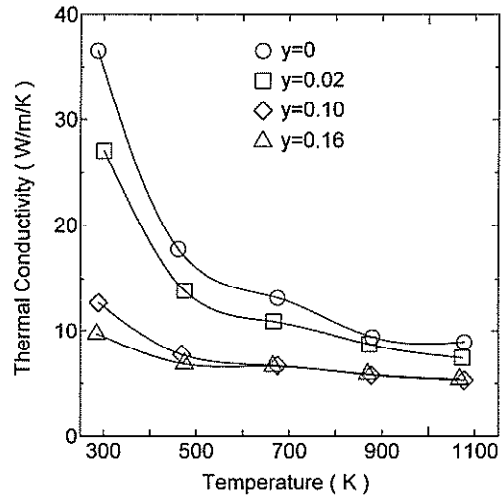


図6  $(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.9975}Al_{0.0025}O$  の熱伝導率の温度およびMg添加量依存性.

能指数が得られた. この値はTsubotaらにより報告されている固相法による試料  $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$  の1073Kにおける最大値0.19に比べればかなり小さな値となっている<sup>10)</sup>. その原因として, Al添加量が  $x=0.0025$  と非常に少ない場合, Al添加による格子歪みに伴うフォノン散乱増加が顕著でないことを挙げる事ができる. 結晶中に導入された置換原子は格子歪みを引き起こし, それがフォノンの散乱中心となって熱伝導率の減少に結びつく. 従って, 一般に置換原子濃度が高いほど熱伝導率は減少する傾向が見られる. また, 錯体重合法による試料ではキャリアの注入が効率よく行われるためゼーベック係数の絶対値がAl添加量の増加に伴い急速に減少してしまうことなどもその一因であろう.

格子歪みによるフォノン散乱増加に伴う熱伝導率減少の効果をさらに引き出すため,  $Zn_{1-x}Al_xO$  のZnサイトをZnと同じ2価であるMgにより置換することを試みた. Alの添加量は  $Zn_{1-x}Al_xO$  で最大の性能指数が得られた  $x=0.0025$  とした.  $(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.9975}Al_{0.0025}O$  ( $0 \leq y \leq 0.16$ ) のゼーベック係数はMg添加量を変化させてもほとんど変化しなかった. 一方, 電気抵抗率は添加量の増加に伴い若干増加した. Mg添加によっても試料中におけるキャリア密度は変化しないと考えられることから, 電気抵抗率の上昇はキャリアの散乱による易動度の減少によるものと考えられる.

図6に  $(Zn_{1-y}Mg_y)_{0.9975}Al_{0.0025}O$  の熱伝導率の測定結果を示す. Mgを添加することにより特に低温

においてAlのみ添加の場合に比べて大きな熱伝導率の減少が確認できた. この結果,  $y=0.10$  の試料において約1073Kで最大0.10の無次元性能指数を得ることができ, これはMg無添加の試料に比べてやや大きな値となっている.

#### 4. おわりに

錯体重合法を酸化亜鉛系熱電変換材料の作製に適用した結果について, 従来の固相法による結果と比較しながら述べてきた. 錯体重合法では, 構成元素が均一に混合された試料を作製することができ, その粉末の結晶粒は非常に微細である. この酸化亜鉛系熱電変換材料の場合, 必ずしも固相法による試料に比べて熱電変換材料としての性能の向上には至らなかったが, キャリア注入量の微制御が可能であるなど, 錯体重合法は従来の固相法に比べて優れた特長を持っている. 錯体重合法は基本的にすべての酸化物について適用可能であることから, 最近相次いで提案されている新規な酸化物系熱電変換材料について, 今後適用していきたいと考えている.

#### 参考文献

- 1) H.J.Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Pion Ltd., London, 1986.
- 2) C.M.Bhandari and D.M.Rowe, *Contemp. Phys.* 21, 219(1980).
- 3) R.F.Brebrick and R.S.Allgaier, *J. Chem. Phys.* 32, 1826(1960).

- 4) T.Takeshita, K.A.Gshneider, Jr. and B.J. Beaudry, J.Appl.Phys. 57, 4633(1985).
- 5) I.Nishida, Phys.Rev. B7, 2710(1973).
- 6) T.Caillat, A.Borshchevsky and J.-P. Fleurial, Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, Japan, 1993, p.132.
- 7) M.Bouchacourt and F.Thevenot, J.Mater. Sci. 20, 1237(1985).
- 8) I.Terasaki, Y.Sasago and K.Uchinokura, Phy.Rev. B56, R12685(1997).
- 9) M.Ohtaki, T.Tsubota, K.Eguchi and H.Arai, J.Appl.Phys. 79, 1816(1996).
- 10) T.Tsubota, M.Ohtaki, K.Eguchi and H.Arai, J.Mater.Chem. 7, 85(1997).
- 11) M.Pechini, U.S.Pat. No.3, July 11, 330697(1967).
- 12) M.Kakahana, M.Yoshimura, H.Mazaki, H.Yasuoka and L.Borjesson, J.Appl.Phys. 71, 3904(1992).
- 13) 垣花真人, 化学と教育, 43巻3号, 146(1995).
- 14) C.Wood, Rep. Prog. Phys. 51, 459(1988).

