研 究

PCS 法により作製した ZnO-TiO₂-CoO-Al₂O₃ セラミックスの熱電特性と微細構造鹿谷 昇^{☆1}, 三沢 達也^{☆1}, 大津 康德^{☆1}, 藤田 寛治^{☆1}, 川上 雄士^{☆2}, 円城寺隆志^{☆2}^{☆1} 佐賀大学理工学部, 〒 840-8502 佐賀市本庄町 1.^{☆2} 佐賀県工業技術センター, 〒 849-0932 佐賀市鍋島町八戸溝 114.Thermoelectric Property and Microstructure of ZnO-TiO₂-CoO-Al₂O₃ System Ceramics Produced by the PCS MethodNoboru Shikatani^{☆1}, Tatsuya Misawa^{☆1}, Yasunori Ohtsu^{☆1}, Hiroharu Fujita^{☆1},
Yuji Kawakami^{☆2} and Takashi Enjoji^{☆2}^{☆1} Saga University, 1 Honjo-machi, Saga 849-0932, Japan.^{☆2} Industrial Technology Center of Saga, 114 Yaemizo, Nabeshima-machi, Saga 849-0932, Japan.

Received July 28, 2006

SYNOPSIS

We sintered a material composed of the raw material ZnO, the doping agent Al₂O₃ for resistivity reduction, and a sintering aid in which TiO₂ and CoO are mixed at a predetermined ratio by pulse current sintering at 80 MPa and 1373–1423 K for 10 min, and studied its thermoelectric properties and microstructure. From the microstructures of a sintered material, we confirmed that TiO₂ suppresses the grain growth, CoO promotes the grain growth and the development of intergrain neck connections. Because a decrease in resistivity of the material was observed when CoO was added to the specimen, the decrease in resistivity is considered to be caused by intergrain neck connections which seem to form a conduction channel. Moreover, from the analysis of EPMA, Al₂O₃ was localized in 100ZnO-2Al₂O₃ (ZA); however, Al₂O₃ was observed in the entire region of 100ZnO-2TiO₂-2CoO-2Al₂O₃ (ZTCA). From the XRD analysis of these two specimens, the spinel phase of ZnAl₂O₄, which causes high resistivity, was more prominent in ZA than in ZTCA. Among the materials studied, ZTCA showed the best thermoelectric properties and a dimensionless figure of merit (*ZT*) of approximately 0.28 was obtained at 1073 K.

KEY WORDS

ZnO thermoelectric materials, ZnO-TiO₂-CoO-Al₂O₃, pulse-current-sintering, thermoelectric property, crystal grain size

1 緒 言

近年、電気エネルギー源として安価で環境に優しい原料を使用した高い性能指数 Z を有する熱電材料が期待されている。また、熱電材料としては、耐熱性が金属間化合物に比べ顕著に高い酸化物材料が有望視されている。例えば、M. Ohtaki等^{1,2)}は Zn_{0.98}Al_{0.02}O 組成を 1673 K-10 時間で焼成した試料に於いて 1273 K で 0.3 の無次元性能指数 ZT を得ている。また、H. Ohta等³⁾は、(ZnO)_{m=5.7}In₂O₃ 組成を 1823 K-2 時間で焼成することにより得られた粒内層状構造の試料に於いて、熱伝導率 κ が 500 ~ 1100 K で 4 W m⁻¹ K⁻¹ 程度と小さく、また、熱伝導率の温度依存性が少ないことを示した。しかしながら、これら ZnO 系熱電材料の実用化に向けての課題が有り、それは ZnO に三価の金属酸化物をドーピングして焼成した試料は焼結性が悪いことである。例えば Al₂O₃ ドープの ZnO 系試料は通常

の電気炉で焼成して電気抵抗を下げるができるが、顕著に電気抵抗を下げるには高温焼成(1673 K 程度以上)を行って焼結性を高める必要がある。しかしながら、この高温焼成は粒成長を伴って熱伝導率を高める問題がある。更に、高温での焼成は省エネルギーの観点から問題がある。一方、これらの問題の解決法として、超微粒子の ZnO 原料を Hot Press (HP) 法⁴⁾ 或いは Pulse Current Sintering (PCS) 法^{5,6)} で低温焼成して粒成長抑制する報告もあるが、応用面から考慮すると超微粒子使用による原料コストの問題がある。本研究では、一般に使用される微粒子サイズの ZnO と添加物である Al₂O₃, TiO₂, CoO の所定量を PCS 法で焼成して検討したところ、粒成長抑制による結晶粒の細粒化と粒間ネックが形成した組織の試料が得られることが分かった。本報では、これら微細組織と熱電特性の関係について述べる。

2 実験方法

出発原料であるZnO (99.9%, $1\mu\text{m}$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.9%, $0.36\mu\text{m}$), TiO_2 (99.9%, $1\sim 2\mu\text{m}$), CoO (99.9%, $1.5\mu\text{m}$) の所定量を精秤した後, 配合原料をポリエチレン製ポットと硬質ジルコニア製ボールを用いたボールミルによってメタノール中で24時間の湿式混合を行った。次に, 混練した試料を乾燥させるが, この乾燥試料は塊状を呈していることから同じボールミルを用い10時間の乾式混合により粉砕を行った。得られた混合粉の所定量を放電プラズマ焼結機 (SPS SYNTEX製SPS-3.20MK-4) の黒鉛型 (内径10 mm, 30 mm) に充填し, 加圧下 (10~80 MPa), 大気中に於いて 1273~1423 K で10分のパルス通電焼成を行った。なお, 抵抗率およびゼーベック係数の測定には直径30 mm, 熱伝導率の測定試料には直径10 mmの焼成体を用いた。試料温度は黒鉛型中央部の深さ10 mmにKタイプシース熱電対 (直径1.6 mm) を挿入して測定した。得られた焼成体の表面は黒鉛が付着していることから, その黒鉛の除去のために電気炉を用い大気中, 1173 K-1時間の加熱による試料の酸化を行った。

得られた焼成体の微細構造状態はアルキメデス法による見掛け密度の測定, SEM (HITACHI 製 S-3000N) による組織観察, EPMA (日本電子製JXA-8900RLS) による面分析および粉末X線回折 (Rigaku製RINT2000) による相同定から調べた。抵抗率およびゼーベック係数測定用の試料については, 円板状焼成体を直方体状に切り出したが, その焼成体試料が黒鉛型使用により還元されている可能性を有していることから, 再度電気炉で1173 K-20時間の加熱による酸化処理を行った。酸化処理した試料の抵抗率は直流四端子法による測定, ゼーベック係数は直方体試料の両端に4~8 Kの温度差を与えたときの起電力から求めた。なお, 起電力測定に於ける試料両端の温度はRタイプシース熱電対で検知した。熱伝導率はレーザーフラッシュ法 (京都電子製LFA-502, 参照標準試料Mo) により求めた。上記の測定で得られた熱電特性の評価は, 熱電特性のパラメータである抵抗率 (ρ), ゼーベック係数 (S) の関係から求まるパワーファクター ($P=S^2/\rho$) と熱伝導率 (κ) を加えた無次元性能指数 ($ZT=S^2T/\rho\kappa$) により行った。

3 結果および考察

本研究での試料は, 主成分のZnOに添加物として TiO_2 , CoO , Al_2O_3 の所定量を介在させ, PCS法で焼成したものである。これら試料組成は, モル比で100ZnO-2 Al_2O_3 (以下ZAと記す), 100ZnO-2 TiO_2 -2 Al_2O_3 (以下ZTAと記す), 100ZnO-2 CoO -2 Al_2O_3 (以下ZCAと記す) および100ZnO-2 TiO_2 -2 CoO -2 Al_2O_3 (以下ZTCAと記す) である。まず, ZA, ZTA, ZCA, ZTCA組成に於けるPCS法焼成時の加圧力と見掛け比重の関係をFig.1に示す。図から分かるように, 加圧開始とともに見掛け比重は急激に上昇し, 約40 MPaで飽和傾向を示し, 更に加圧すると見掛け比重は低下する。すなわち, 10 MPaの低加圧焼成体の見掛け比重はZAが 5.05 g/cm^3 , ZTAが 5.29 g/cm^3 , ZCAが 5.09 g/cm^3 , ZTCAが 5.39 g/cm^3 であった。この中, ZnO

に Al_2O_3 を単味添加したZA試料は見掛け比重の低下が顕著である。ZA試料の表面は未焼結の白色粉が肉眼で観察される。これら4組成の試料のうち見掛け比重が高かったのはZTCA試料であり, この試料はZA試料に見られるような試料表面での未焼結粉は無かった。焼結時の加圧力を40 MPaと高くした場合, 4組成の試料とも見掛け比重が 5.56 g/cm^3 近傍を示しており, 見掛け比重の向上が認められる。更に, 加圧力を80 MPaと高くした場合は4組成の試料とも見掛け比重の低下が認められる。これらの結果から, 本系組成のPCS法による焼成体密度は加圧力に大きく影響し, その依存性は興味ある結果を示しており, 詳細は検討中である。

ZA, ZTA, ZCA, ZTCA組成を加圧力80 MPa, 焼成温度1373 K-10分で焼結した試料表面の微細組織をFig.2に示す。これから, ZA試料は $0.5\mu\text{m}$ 程度の微細な粒子のものから $3\mu\text{m}$ 程度の成長した粒子で形成されており, それら粒子間には多くの気孔が認められる。このZA組成に TiO_2 を2 mol添加したZTA試料は $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 程度の大きさの微細粒子で形成されている。次に, ZA組成に CoO を2 mol添加したZCA試料は, $0.5\mu\text{m}$ 程度の微細粒子のものから $3\mu\text{m}$ 程度の成長した粒子で形成されており, それら粒間は太いネックで結合されている。次に, ZA組成に TiO_2 , CoO をそれぞれ2 mol添加したZTCA試料は, $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 程度の微細な結晶粒で, それら粒間には多くのネック結合部が認められる。以上の微細組織の結果から, 本系組成に於ける TiO_2 の介在は粒成長の抑制, CoO の介在は粒間ネックの形成にそれぞれ作用すると言える。

更に, ZTCA組成を1423 Kで焼成した試料の表面および断面の微細組織を調べた。その結果をFig.3に示す。Fig.3(a)から, 表面組織は $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 程度の結晶粒が粒間ネック結合の状態のままで塊状に凝集した組織体になっている。また, この焼結体の破断面をダイヤモンド砥粒で鏡面研磨した試料の

Fig.1 The apparent density of several compositions as a function of pressure for PCS.

Fig.2 SEM photographs of several compositions of firing at 80 MPa and 1373 K for 10 min.

Fig.3 SEM photographs of ZTCA composition of firing at 80 MPa and 1423 K for 10 min.

微細組織をFig.3 (b)に示す。これから、本系試料は太い粒間ネックの形成と種々の大きさの気孔とを有する多孔体であることが分かる。

一方、加圧力40 MPaで緻密化した場合のZTCA試料の組織状態を調べた。その結果をFig.4に示す。Fig.4 (a)に示すように1273 K-10分で焼成を行った試料は、0.5~1 μm程度の微細粒子とそれら微細粒子が2~3 μm程度に成長した結晶粒がそれぞれ認められる。この試料より、焼結温度が高い1373 K

Fig.4 SEM photographs of ZTCA compositions of firing at 40 MPa and 1273 K, 1373 K for 10 min.

での焼成体の場合は、Fig.4 (b)に示すように粒成長の促進が認められる。

次に、ZA組成、ZTCA組成を加圧力80 MPa、焼成温度1373 K-10分で焼結した試料表面のEPMA分析を行った。この分析結果をFig.5に示す。これは、加速電圧20 KVのステージスキャンで得られたZn, Al, Co, およびTiの元素のカラーマッピングを示しており、それら元素濃度は濃青色側から白色側に向かうほど高レベル値となり、高濃度となることを表している。これから、ZA試料はFig.5 (a)で観察されるように、Alの存在を示す赤色、黄色、緑色の部分がZn中に局部的に認められる。従って、ZA焼結体中にはAl₂O₃が偏在しているものと言える。一方、ZTCA試料はFig.5 (b)に示すように、Ti, Co, Alが全体的に分布している。次に、これら介在物の相状態を調べるためにXRD分析を行った。Fig.6に示す粉末X線回折パターンのピークから、ZAはZnOの単相とZnAl₂O₄のスピンル相、ZTCAはZnOの単相とZn₂TiO₄相およびZnAl₂O₄、CoZnTiO₄の混相が同定される。また、このZnAl₂O₄のスピンル相の生成は、X線強度からみてZAに比べTiO₂、CoOにそれぞれ2 molを介在させたZTCAの方が少ないことが分かる。なお、ZTCAのX線パターンに示すように、ZnAl₂O₄相とCoZnTiO₄相では回折角2θが同位置であることから、ZTCAにZnAl₂O₄相の存在の有無については明らかではない。

一方、電気炉による焼成体に於いて、ZnOにAl₂O₃を2 mol%程度までの添加では不純物相はほとんどなく、ZnOの単相に帰属されるピークのみが観察されるが、添加量を増やすとZnAl₂O₄相に帰属するピークが現れるという報告²⁾がある。このZA組成を電気炉法とPCS法で焼成した試料で共通して言えることは結晶粒が粗大化していることである。この結晶粒の粗大化は、EPMA分析の結果で述べたように、Al成分がZnOの粒界面に多く偏在したことから、このAlの偏在がZnAl₂O₄相を形成させたと考えられる。これに関連して、S. Katsuyama等⁴⁾は錯体重合法で得られるZn_{0.98}Al_{0.02}O組成の前駆体微粉末のHP法焼成による焼結体が、通常の固相反応法の焼結体に

Fig.5 EPMA photographs of several compositions of firing at 80 MPa and 1373 K for 10 min.

比べて微細な結晶粒で、キャリア密度が高く、高抵抗化に作用する ZnAl_2O_4 相の生成が少ないことを示した。以上のことから、 ZnAl_2O_4 相の生成を抑制するには、微細粒子で整粒した組織での ZnO の結晶粒界層に Al 成分を均一に分散させることが必要であると言える。

Fig.6 XRD patterns of several compositions of firing at 80 MPa and 1373 K for 10 min.

次に、1373 K で焼成した ZA, ZTA, ZCA, ZTCA の各試料の抵抗率を 298 ~ 1073 K の温度領域で調べた。その結果を Fig.7 に示す。これから、ZA, ZTA は抵抗率が室温で $1\Omega\text{cm}$ 程度、1073 K で $2.5 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ 程度を示しており、これら抵抗温度特性は温度上昇に従って、ほぼ直線的に減少している。ZCA, ZTCA の抵抗率は室温で ZCA が $3 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 程度、ZTCA が $7 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 程度、1073 K で両者とも $2 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 程度を示しており、これら試料に於いて ZCA では温度上昇過程で局部的に抵抗率が高くなるが、全体的には温度上昇に従って減少傾向を示している。これら 4 試料は Al_2O_3 添加による原子価制御で低抵抗化しているが、この抵抗減少は ZCA, ZTCA で大きいのが分かる。このように低抵抗化が CoO を添加した試料で顕著であったことから、低抵抗化の要因として、 CoO の介在で得られる粒間ネックの形成が導電パスとなり、それが試料の導電性を高めたことを挙げることができる。また、微細粒子である ZTCA が顕著に低抵抗化したのは、Fig.5 (b) の EPMA 元素マッピングに示すように、 Co の点在箇所にも Al が多く観察されることから、 CoO 添加で Al の Zn サイトへの固溶域が広がり高抵抗化に作用する ZnAl_2O_4 相の生成を少なくしたことも要因として挙げられる。そこで焼成温度を 1423 K と高くなった場合の抵抗温度特性を調べた。この試料は 450 K 近傍で局所的な抵抗の増加は認められるが、500 K 近くから抵抗率が急峻に減少しており、この変化は一桁半程度認められる。

Fig.7 The electrical resistivity of several compositions as a function of temperature.

この特性の中で最も低い抵抗率を示したのは1100 Kに於ける $3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ のものである。このような急峻な抵抗減少については興味深く、原因については今後明らかにしたい。

これら試料のゼーベック係数をFig.8に示す。これから、温度上昇に伴うゼーベック係数の絶対値は、ZAでは1073 Kの高温域まで顕著に減少する傾向、ZTAとZTCAでは700 K程度まで減少した後に飽和する傾向、ZCAでは300～500 Kの温度領域に於いて局所的な凹凸の変化があるが概ね増加傾向にある。この試料で認められる抵抗温度特性の局所的な変化についても今後明らかにしたい。また、これら特性から、1073 Kに於けるZTA, ZCA, ZTCAのゼーベック係数が $130 \mu \text{VK}^{-1}$ 近傍を示している。なお、これら試料のゼーベック係数が1073 Kで同程度の大きさになったことについては不明であり、今後検討する予定である。1423 Kで焼成したZTCAのゼーベック係数については、温度上昇につれゼーベック係数の絶対値の減少が顕著であり、この傾向は上述の抵抗減少と概ね対応する。

次に、これら試料の抵抗率とゼーベック係数の関係で得られるパワーファクターを求めた。その結果をFig.9に示す。いずれの試料も、温度上昇とともにパワーファクターは高くなる傾向を示している。それら試料の内、パワーファクターが高いのはZCA, ZTCAであり、両者とも1073 Kで $7 \sim 8 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を示している。一方、1423 Kで焼成したZTCAの場合のパワーファクターは、他の試料ものよりも測定温度全域に於いて高い値が得られる。このZTCA試料で得られるパワーファクターの最大値は773 Kに於ける $12.83 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ のものである。

Fig.8 The Seebeck coefficient of several compositions as a function of temperature.

Fig.9 The power factor of several compositions as a function of temperature.

次に、これら試料の熱伝導率の結果をFig.10に示す。室温から1100 Kまでの温度領域に於いて、全て試料は温度上昇につれ熱伝導率が減少するのが分かる。また、熱伝導率特性の

Fig.10 The thermal conductivity of several compositions as a function of temperature.

傾向から、熱伝導率がZA試料で高く、ZTA、ZTCAで低くなっているのが認められる。この内、特に低い熱伝導率が得られたのは1373 Kで焼成したZTCAで、その最小値は1043 Kに於ける $5.96 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ のものであるが、ZTCAを1423 Kで焼成した試料との熱伝導率の顕著な差異は無かった。このようにZTCA組成の試料で熱伝導率が低減化されたことについては、Fig.2の微細組織から明らかなように結晶粒が微細化されていることによるものと考えられる^{6,7)}。

上記した抵抗率、ゼーベック係数および熱伝導率の結果から求めた性能指数 ZT をFig.11に示す。全て試料は温度上昇に従って ZT が大きくなるのが分かる。この内、特に ZT が大きかったのはZTCAで、その最大値は1373 Kで焼成したものでは1100 Kで0.123、一方、1423 Kで焼成したものでは1073 Kで0.28であり、この ZT はZnO系の材料としては大きいと言える。このように、焼成温度の上昇によって良好な ZT が得られた要因としては、粒間ネックの成長によるZnOへの Al_2O_3 の固溶域の広がりからの試料の低抵抗化が挙げられる。

4 結 言

PCS法によりZnOに TiO_2 、 CoO 、 Al_2O_3 を添加した焼成体試料の熱電特性と微細組織の相関について調査検討を行った。その結果を以下にまとめた。

- (1) $100\text{ZnO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $100\text{ZnO}-2\text{TiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $100\text{ZnO}-2\text{CoO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $100\text{ZnO}-2\text{TiO}_2-2\text{CoO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ の焼成体の緻密化度合いは、PCS法に於ける加圧力の大きさに顕著に依存する。また、緻密化特性に於いて、10 MPaの低加圧力では

Fig.11 The dimensionless figure of merit of several compositions as a function of temperature.

$100\text{ZnO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼成体試料の見掛け比重が低く、未焼結粉が認められることから、低加圧力での本系試料の緻密化には TiO_2 、 CoO が焼結助剤として寄与する。

- (2) EPMA分析から、 $100\text{ZnO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼成体試料は、組織中にAl成分が不均一に偏在しており、その偏在はスピネル ZnAl_2O_4 相を形成して高抵抗化に作用するが、 $100\text{ZnO}-2\text{TiO}_2-2\text{CoO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 焼成体試料はAl成分が組織中に均一に分布しており、これが低抵抗化に作用する。
- (3) $100\text{ZnO}-2\text{TiO}_2-2\text{CoO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ 組成を1423 Kで10分の焼成を行った試料は、無次元性能指数 ZT が1073 Kで0.28程度を示し、ZnO系としては比較的高い値を示した。この良好な ZT が得られた要因として、本系試料の TiO_2 介在による粒成長抑制からの熱伝導率の低減化と CoO 介在による粒間ネック結合からの低抵抗化を挙げた。

文 献

- 1) M.Ohtaki, T.Tsubota, K.Eguchi and H.Arai: "High-temperature Thermoelectric Properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ ", J. Appl. Phys., **79** (1996)1816-1818.
- 2) T.Tsubota, M.Ohtaki, K.Eguchi and H.Arai: "Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO as a Promising Oxide material for High-temperature Thermoelectric Conversion", J. Mater. Chem., **7**(1997)85-90.
- 3) H.Ohta, W.S.Seon and K.Koumoto: "Thermoelectric Properties of Homologous Compounds in the $\text{ZnO}-\text{In}_2\text{O}_3$ System", J. Am.

- Ceram. Soc., 79(1996)2193-2196.
- 4) S.Katsuyama, H.Yoshioka, M.Ito, K.Majima and H.Nagai: "Thermoelectric Properties of Zn_{1-x}Al_xO Prepared by the Polymerized Complex Method", J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, 50(2000)619-624.
 - 5) S.Katsuyama, Y.Takagi, M.Ito and S.Hara: "Microscopic Structure and Thermoelectric Properties of ZnO Ceramics with Various Added Element Prepared by the Polymerized Complex Method", J. Jpn. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)944-947.
 - 6) S.Katsuyama, Y.Takagi, M.Ito, K.Majima, H.Nagai, H.Sakai, K.Yoshimura and K.Kosuge: "Thermoelectric Properties of (Zn_{1-y}Mg_y)_{1-x}Al_xO Ceramics Prepared by the Polymerized Complex Method", J. Appl. Phys., 92(2002)1391-1398.
 - 7) C.M.Bhandari and D.M.Rowe: "Fine Grained Silicon Germanium Alloys as Superior Thermoelectric Materials", Proc, 2nd International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, (1978)32-35.
 - 8) G.A.Slack and M.A.Hussain: "The Maximum Possible Conversion Efficiency of Silicon-germanium Thermoelectric Generators", J. Appl. Phys., 70(1991)2694-2718.