ナノ熱電材料の高圧焼結

High Pressure Sintering of Nano-polycrystalline Thermoelectric Materials

戸田 直大*

Naohiro TODA*

原田 高志

Takashi HARADA

角谷 均

Hitoshi SUMIYA

In this article we describe the possibility of the improvement of thermoelectric properties of polycrystalline materials through means of high pressure sintering. We made an attempt to reduce the thermal conductivity, which is one of the important parameter of thermoelectric properties, by the high pressure sintering of nano-crystalline particles. It was confirmed that the thermal conductivity of ZnO, CoSb₃, and Bi₂Te₃ are actually reduced by using this method and the dimensionless figure of merits of these materials efficiency at room temperature are improved remarkably.

[thermoelectric materials, high pressure sintering, figure of merits, thermal conductivity, nano-particles]

1. はじめに

京都議定書で示される CO₂ 排出量削減目標の達成のため、現在の火力を中心とする発電エネルギーから、環境負荷の低い新エネルギーへの代替が提案されている[1]。熱電変換材料は、熱エネルギーと電気エネルギーとを変換する材料であり、従来の冷却・温調以外に廃熱を利用した発電が可能であるため、地球温暖化防止に有効なエネルギー変換材料として実用化が期待されている。

最近この熱電材料を発電用として実用化すべく、様々な研究開発が行われている。量子構造による変換効率の向上の検討[2-5]あるいは、強相関系層状 Co 酸化物[6, 7]、クラスレート化合物[8]、スクッテルダイト化合物[9, 10]、ハーフホイスラー系金属間化合物[11]等の新しい材料系の開発が盛んに行われている。しかし、十分な変換効率を有する材料が得られず、未だ実用化には至っていない。

熱エネルギーと電気エネルギーとの間の変換率は、Seebeck 係数 α として表される。しかし、実際に素子として用いる場合、電気抵抗による Joule 発熱および材料自体の温度勾配に起因する熱伝導により熱電性能が低下し、現象として非常に複雑なものになっている。このため、熱電性能を適切に現すものとして次の性能指数と呼ばれる数値が用いられる。

$$ZT = \alpha^2 T / (\rho \kappa) \approx \alpha^2 T / (\rho \kappa_e + \rho \kappa_{ph})$$

ここで、 T は絶対温度、 ρ は抵抗率、 κ は熱伝導率である。熱伝導は発電システムの熱交換等の外部要因にも影響されることから、上記性能指数から熱伝導率 κ と温度 T を除いたパワーファクター ($= \alpha^2 / \rho$) と呼ばれる指標も用いられることがある。現行の冷却・温調用ペルチェ素子で実用化されている Bi₂Te₃ 系材料で ZT はほぼ 1 であることから、実用化の一つの指標として、 ZT が 1 を超える必要があると言われている[12]。 Z に含まれるパラメータである α , ρ , κ は独立しておらず、互いに影響しあう。同一材料では α と ρ が相反する関係にあり、最適なところ（半導体材料ではキャリア密度が約 $10^{17}/\text{cm}^3$ ）がある。一方 κ は、主として電子熱伝導率 κ_e 及び格子熱伝導率 κ_{ph} の和で表される。このうち電子熱伝導 κ_e は Wiedemann-Franz の法則により $\rho \kappa_e / T$ がほぼ一定 ($= 2.44 \times 10^{-8} \text{ (V/K)}^2$) となるのに対し、格子熱伝導率 κ_{ph} は電子伝導から独立したパラメータである。

格子熱伝導率 κ_{ph} は多結晶化することで下げられる[10, 13, 14]。例えば、Bi₂Te₃ 系熱電材料の場合、多結晶化して粒径を $0.5 \mu\text{m}$ 程度まで細かくすることで、性能指数が 20% 程度向上することが示されている[13]。さらに粒径を細かくした熱電材料の特性に興味あるところであるが、 $0.5 \mu\text{m}$ より小さい

〒664-0016 兵庫県伊丹市昆陽北 1-1-1 住友電気工業株式会社 エレクトロニクス・材料研究所
Electronics & Materials Laboratories, Sumitomo Electric Industries Ltd, 1-1-1 Koyakita, Itami, Hyogo 664-0016

*Electronic address: toda-naohiro@sei.co.jp

粒子からなる多結晶の熱電材料の例はほとんどない。これは、より粒径の小さい粒子を原料に用いたとしても、それを高温で焼結する際に粒成長してしまい、微細な組織のまま焼結するのが非常に困難であるからである。粒成長を抑制するために低温で焼結を試みると、十分な緻密性や粒子間の結合力が得られない。この他、特に非酸化物系の材料では、原料を細かくすると表面酸化が激しくなるという問題もある。

このような問題に対し、今回われわれは、高純度雰囲気中でナノレベルに粉碎した熱電材料粉末を原料とし、これを 1 GPa を越える高圧下にて、粒成長しない低温域で緻密固化（焼結）する方法を試みた。ここでは熱電材料として、高温域、中温域、低温域でそれぞれ高い熱電性能を示す ZnO[15], CoSb₃, Bi₂Te₃ を試料として用い、高圧焼結による熱電性能向上の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

2.1.1 ZnO

まず熱電半導体の原料作製を、以下のように行った。ZnO ナノパウダー（住友大阪セメント製 Zn350：粒径約 20 nm）にドーパントとして γ -Al₂O₃（タイミクロン：粒径 7-10 nm）を元素比率として Zn:Al = 98:2 となるように添加し、エタノール中で 24 時間

Fig. 1. Transmission electron microscope image of nano-particles of Al₂O₃ doped ZnO.

混合した後に、これを大気中 1673 K で 3 時間焼成した。Al をドーパントとした場合、ZnO 系材料では、ドーブ量が 2 at% を超えると、絶縁材料であるスピネル構造の ZnAl₂O₄ が発生[13] し、電気抵抗が極端に高くなるために、熱電材料として不適となる。今回の試料では ZnAl₂O₄ が生成していないことを X 線回折で確認した。得られた焼結材料は遊星ボールミルで 8 時間粉碎し、一次粒径として 10-20 nm の ZnO (Al ドープ, Zn:Al = 98:2) 粉末を得た。Fig. 1 にその粉末の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。得られたナノ ZnO 粉末を金属カプセルに充填し、高圧高温発生装置を用いて、2-3 GPa, 623-1373 K の各条件で 15 分焼結した。

2.1.2 CoSb₃

Ni ドープ (Co に対し 1 at%) したペレット ($\phi 30 \times 10$ mm) 状の CoSb₃ (株豊島製作所製) を原料として用いた。これを上記 (1) と同じく遊星ボールミルで 8 時間粉碎し、一次粒径 10-20 nm の粉末を得た。なお遊星ボールミル粉碎時には、高純度 N₂ で密閉し、酸化の影響を極力抑えた。CoSb₃ 粒子はミクロンサイズレベルではそれほど表面酸化が問題とならないが、遊星ボールミルでナノ粉碎した場合には表面の酸化が著しい。表面酸化は焼結を阻害し、また電気伝導特性の著しい低下を招く。参考のために、Fig. 2 に種々のガス雰囲気中でナノ粉碎した粉末の焼結実験結果を示す。大気中でナノ粉碎した場合には、5 GPa, 1400°C の処理でも十分焼結しない。高純度 N₂ 雰囲気中 (酸素濃度 20 ppm 以下) でナノ粉碎した CoSb₃ 粉末は、同様の高純度 N₂ 雰囲気中で金属カプセルに充填し、2-5.5 GPa, 623-1373 K で 15 分焼結した。

Fig. 2. Influence of oxygen concentration in environment gas for ball milling on the sintering behavior of nano particles of CoSb₃.

2.1.3 Bi₂Te₃

n 型の Bi₂Te₃ 焼結体 ((Bi₂Te₃)_{0.95}(Bi₂Se₃)_{0.05}; 約 60 × 60 × 20 mm³: 三井金属鉱山(株)製) を原料として用いた。Bi₂Te₃ も微細化すると非常に酸化しやすいため、上記 (2) と同様の高純度 N₂ ガス中で遊星ボールミルによる粉碎を行い、一次粒子径 10–20 nm の粉末を得た。得られた Bi₂Te₃ ナノ粉末を 3 GPa, 473–673 K の範囲で 15 分焼結した。Bi₂Te₃ では、特に歪みによる影響が見られたため、焼結後に Ar 雰囲気中、常圧 573 K で 30 分のアニール処理を行った。

2.2 評価方法

得られた試料の生成相を X 線回折で同定し、透過電子顕微鏡 (TEM) により焼結体の微細構造を観察した。また、機械加工により測定用試料片を作成し、熱伝導率測定 (レーザーフラッシュ法)、Seebeck 係数および抵抗率測定を行い、これらの結果から熱電性能を評価した。

3. 結果および考察

3.1 ZnO

3 GPa, 873 K の高圧焼結により得られた材料の TEM 像を Fig. 3 に示す。原料粉の粒径は 10–20 nm であった (Fig. 1) のに対し、高圧焼結後の粒径は 20–30 nm とそれほど粒成長していないことがわかる。粒子の形状や粒界がはっきりしないのは、遊星ボールミル粉碎時の歪みが残っているためである。

次に得られた焼結体の熱電特性として、種々の温度で焼結された ZnO 焼結体の室温熱伝導率 κ を Fig. 4 に示す。高圧下で焼結された試料の熱伝導率は、常圧で焼結された試料 (0.1 MPa, 1673 K) の熱伝導率と比べ、2/3 ~ 1/7 になっている。焼結温度が低いほど熱伝導率の低下が著しいことがわかる。

熱を伝えるフォノンの伝導を考えた場合、フォノンは粒界や欠陥などにより散乱され、平均自由行程が小さくなる。高圧焼結体では、粒径がナノ化されたことにより、単位体積あたりの粒界面積が増大し、フォノンの平均自由行程が小さくなるために熱伝導率が低下したと考えられる。Fig. 5 に焼結体の熱伝導率の温度依存性を示す。常圧焼結体では、 κ は測定温度が高くなるにつれて下がるが、高圧焼結品はほとんど変わらない。 κ が高温で低下する理由は、熱を量子化したフォノンの波長が高温ほど短くなり、

粒界・欠陥で散乱される確率が上昇すること[16] による。しかし高圧焼結体では、室温において既にフォ

Fig. 3. Transmission electron microscope image of Al₂O₃ doped ZnO sintered at 3 GPa, 873 K.

Fig. 4. Thermal conductivity of Al₂O₃ doped ZnO nanopolycrystalline materials at room temperature plotted against sintering temperature.

Fig. 5. Temperature dependence of thermal conductivity of Al₂O₃ doped ZnO nanopolycrystalline materials.

ノンの平均自由行程が十分短くなっているために、高温になっても大して影響を受けないと考えられる。

他の熱電性能パラメータである Seebeck 係数 α と抵抗率 ρ の温度依存性をそれぞれ Fig. 6 および Fig. 7 に示す。Fig. 6 より、Seebeck 係数は高压焼結条件にそれほど依存しないことがわかる。また測定温度が上がるにつれ、絶対値が大きくなっている。一方、抵抗率 ρ は高压焼結条件により大きく異なる。Fig. 7 からわかるように、焼結温度が低いほど、室温近傍での抵抗率は高くなっているが、測定温度が高くなると、いずれも約 $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ とほぼ同じ抵抗率となる。Fig. 8 に、1073 K まで加熱測定した後の試料の TEM 像を示す。Fig. 8 からは、ZnO 粒子が約 50 nm と加熱測定前 (20–30 nm : Fig. 3 参照) より成長していることがわかる。また、粒界や粒子形状が加熱測定前のもの (Fig. 3) よりはっきりし

Fig. 6. Temperature dependence of the Seebeck coefficient of Al_2O_3 doped ZnO nano-polycrystalline materials.

Fig. 7. Temperature dependence of the resistivity of Al_2O_3 doped ZnO nano-polycrystalline materials.

ている。これは遊星ボールミル時のひずみが除去されたためと考えられる。623 K 以上の高压焼結品では、密度がほとんど変わらないこと、また焼結温度が加熱測定温度より高い 1173 K でも室温の抵抗率が約 $5 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ であることから、低温焼結品の室温抵抗率 ρ が高くなる理由としては、焼結が不十分なためではなく、遊星ボールミルによって生じた、粉碎 ZnO 粉末の歪みや粒子界面の不整合などの欠陥が、十分回復していないためと考えられる。

これら Seebeck 係数と抵抗率の結果から、Fig. 9 に示すようにパワーファクターは温度上昇と共に大きくなる傾向を示す。熱伝導率まで考慮した無次元性能指数 ZT を Fig. 10 に示す。3 GPa, 627–1173 K で焼結した試料を比べると、今回の実験範囲では焼結温度が高くなるほど、高い熱電性能を示すことがわかる。最も高い性能を示した 2 GPa, 1373 K での焼結体の性能指数の挙動を見ると、特に室温近傍でも性能向上が著しい。これは粒径の微細化による熱伝導率低下が、低温ほど顕著になることから得られた結果である。

3.2 CoSb_3

Fig. 11 に、 CoSb_3 の粉碎後のナノ粉末、および 5.5 GPa で種々の温度にて焼結した試料の X 線回折

Fig. 8. Transmission electron microscope image of Al_2O_3 doped ZnO nano-polycrystalline material after annealing treatment at 1073 K.

パターンを示す。回折幅から見積もった粒径は、873 K で 28 nm, 973 K で 37 nm である。一方、1073 K まで加熱すると、若干 X 線回折ピークがブロードになると共に CoSb_2 のピークが認められる。これは、 $\text{CoSb}_3 \rightarrow \text{CoSb}_2 + \text{Sb}$ の分解反応により、結晶子サイズが小さくなるとともに、金属相の CoSb_2 が生成したことを示している。

Fig. 12 に、室温での Seebeck 係数および抵抗率の焼結温度依存性を示す。973 K を超えた場合、Seebeck 係数、抵抗率の両方が急激に下がっている。Fig. 11 の X 線回折の結果とあわせると、急激な変化は金属相 CoSb_2 による影響によるものと考えられる。これらの実験から、焼結温度は 973 K 以下が好ましいと考えられる。

Fig. 13 に、 $\text{Co}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Sb}_3$ を 5.5 GPa, 973 K で焼結した試料の Seebeck 係数および抵抗率の温度依存性

Fig. 9. Temperature dependence of power factor of Al_2O_3 doped ZnO nano-polycrystalline materials.

Fig. 10. Dimensionless figure of merits of Al_2O_3 doped ZnO nano-polycrystalline materials.

を示す。ZnO 焼結体の場合と同様、高压焼結品は常圧焼結品に比べて抵抗率が高くなるため、パワーファクターは低くなる。しかし、熱伝導率は室温で $3.45 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ から $1.34 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ まで大きく減少するため、Table 1 に示すように性能指数 ZT は室温で 40% 向上する。

3.3 Bi_2Te_3

ナノ粉碎した Bi_2Te_3 粉末を 3 GPa, 473 K で高压低温固化した焼結体、および粒子結晶中の歪を除去するため、その後 573 K でアニールした焼結体の TEM 像を Fig. 14 に示す。なお観察用試料は焼結体を細かく砕いて得たものである。一次粒径はいずれも 10–40 nm と小さく、遊星ボールミルで粉碎後のナノ粉末 (10–40 nm) と比較して、ほとんど粒子成長していないことがわかる。 Bi_2Te_3 は板状結晶であるが、いずれもほぼ丸い形状をしており、形状の

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of $\text{Co}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Sb}_3$; (a) raw material after ball milling, (b) sintered at 873 K under 5.5 GPa, (c) sintered at 973 K under 5.5 GPa, (d) sintered at 1073 K under 5.5 GPa.

Fig. 12. Thermoelectric parameters of $\text{Co}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Sb}_3$ at room temperature plotted against sintering temperature; (a) Seebeck coefficient, (b) resistivity.

Fig. 13. Temperature dependence of thermoelectric parameters of $\text{Co}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Sb}_3$: (a) Seebeck coefficient, (b) resistivity.

Fig. 14. Transmission electron microscope image of n-type bismuth telluride material: (a) as-sintered at 3 GPa, 473 K, (b) after annealing treatment at 573 K.

異方性は小さい。

Fig. 15 に、上記高圧焼結とアニールを施した焼結体の X 線回折図形を示す。 Bi_2Te_3 以外のピークは見られない。 Bi_2Te_3 は、一軸圧縮すると各粒子結晶が配向し、熱電性能が向上することが知られている[17]。そこで、今回得られた Bi_2Te_3 焼結体の配向性を X 線回折強度比 $I_{(006)}/I_{(015)}$ の値で評価した。配向の高い場合[18]、この値は 0.5 以上であるのに対し、本焼結体は 0.03~0.05 とかなり小さい。高圧焼結品では配向性が低下するという報告[18] があるが、粒子をさらにナノ化すると、より配向性が低下するものと考えられる。

得られたナノ焼結 Bi_2Te_3 の熱電性能を Table 2 にまとめて記す。Seebeck 係数には変化がないが、抵抗率が約 3.5 倍と非常に大きくなっている。抵抗率が大きくなる原因として、 Bi_2Te_3 の配向性の低下

Table 1. Thermoelectric parameters of $\text{Co}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{Sb}_3$ at room temperature.

Sample	α $\mu \text{ V/K}$	ρ $\Omega \text{ m}$	κ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	ZT
Original	300	0.83×10^{-4}	3.45	0.097
3 GPa 873 K	303	1.42×10^{-1}	1.34	0.149

Fig. 15. X-ray diffraction patterns of n-type bismuth telluride sintering material.

Table 2. Thermoelectric parameters of n-type bismuth telluride at room temperature.

Sample	α $\mu\text{V/K}$	ρ Ωm	κ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	ZT
Original	206	1.38×10^{-5}	1.32	0.71
3 GPa 573 K	224	4.36×10^{-5}	1.01	0.35

(結晶方位により、抵抗率は最大で3倍の差が見られる[18])の他、ナノ化による粒界面積の増大が考えられる。この抵抗率の増大は、熱伝導率の低下(40%減)よりも大きいため、熱電性能としては悪化してしまう。 Bi_2Te_3 のように、結晶の方位による熱電性能差が大きい材料では、ナノ化によって等方化する結果、熱電特性が低下する傾向にあり、ナノ粉碎粉を高圧焼結する方法は適切でないことがわかった。

4. おわりに

焼結時の粒成長を抑制し、微細構造を制御して熱伝導率を低減させることにより熱電性能を向上させる方法を、遊星ボールミルによるナノ粉碎と高圧低温焼結の組み合わせにより検討した。ナノ粉碎粉と同等のナノオーダー粒子からなる焼結体を得ることに成功し、粒径低減による熱伝導率を大幅に低減できることを確認した。たとえばZnO系では、室温で2/3から1/7の熱伝導率低下を確認した。こうして、特にZnOやCoSb₃など異方性のない材料系では、適切な高圧低温焼結により熱電性能を向上させることがわかった。熱電材料の発電用途への実用化

を考えた場合、室温から目的とする温度まで全温度域で高い性能指数が必要であるが、熱電性能が低くなりがちな低温(この場合は室温近傍)での性能向上に、この方法が非常に有効であることを示した。一方で、 Bi_2Te_3 のように配向組織の方が高い熱電性能を示す材料に関しては、ナノ化することにより、配向性が低下するため、逆に性能が低下してしまう場合もあることが判明した。また、ナノ粉碎によって粒子の結晶性が低下して熱電特性の一部が低下する問題も明らかになり、今後の課題として取り組んでいきたい。

参考文献

- [1] 資源エネルギー庁:
<http://www.meti.go.jp/topic-j/e71106aj.html>.
- [2] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus: Phys. Rev. B, **47**, 16631 (1993).
- [3] G.D. Mahan: Solid State Phys., **51**, 81 (1998).
- [4] T. Koga, X. Sun, S.B. Cronin, M.S. Dresselhaus: Appl. Phys. Lett., **73**, 2950 (1998).
- [5] R. Venkatasubramanian, E. Sillvola, T. Colpitts, B. O'Quinn: Nature, **413**, 597 (2001).
- [6] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura: Phys. Rev. B, **56**, R12685 (1997).
- [7] Y. Miyazaki, K. Kudo, M. Akoshima, Y. Ono, Y. Koike, T. Kajitani: Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L531 (2000).
- [8] D. Huo, T. Sasakawa, Y. Muro, T. Takabatake: Appl. Phys. Lett., **82**, 2640 (2003).
- [9] G.S. Nolas, M. Kaeser, R.T. Littleton IV, T.M. Tritt: Appl. Phys. Lett., **77**, 1855 (2000).
- [10] L. Bertini, C. Stiewe, M. Toprak, S. Williams, D. Platzek, A. Mrozek, Y. Zhang, C. Gatti, E. Mueller, M. Muhammed, M. Rowe: J. Appl. Phys., **93**, 438 (2003).
- [11] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, C. Uher: Appl. Phys. Lett., **79**, 4165 (2001).
- [12] 木島式倫: セラミックス, **40**, 498 (2005).
- [13] 草野大介: 電力中央研究所報告 W99025 (2000).
- [14] K. Kishimoto, T. Koyanagi: J. Appl. Phys., **92**, 2544 (2002).
- [15] M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai: J. Appl. Phys., **79**, 1816 (1996).
- [16] 西田勲夫: 熱電変換工学 — 基礎と応用 —, 坂田亮編 (リアライズ社, 東京, 2001), p. 118.
- [17] 西田勲夫: 電気・情報関連学会連合大会講演論文集, **1990**, p. 45 (1990).
- [18] 八島勇, 佐藤哲仁, 梶尾征広: J. Ceram. Soc. Japan, **105**, 152 (1997).

[2005年9月26日受理]