

技 術 論 文

成膜条件を調整した導電性酸化亜鉛溶射膜の熱電特性

Thermoelectric Properties of Conductive Zinc Oxide Sprayed Film with Controlled Deposition Conditions



技術開発センター
基盤技術開発室 課長
増住 大地
Daichi Masuzumi



技術開発センター
基盤技術開発室 室長
野村 大志郎
Daishiro Nomura



技術開発センター
センター長付 係長
志賀 真
Makoto Shiga



技術開発センター
副センター長
博士(工学) 姜 孝京
Hyo-Gyoung Kang



技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要 旨

表面コーティング技術である溶射法を用いた酸化物熱電変換素子作製において、アルミナ基板上に作製した素子の性能向上を図った。溶射条件を最適化することにより、素子の発電性能を向上させ、発電量をおよそ 94 倍にすることに成功した。また、溶射条件と溶射皮膜の発電性能との相関性の調査を行い、性能向上の方向性を見出した。

EBSD による相分析により、アルミナ基板と素子の酸化亜鉛が反応していることが確認された。基板をジルコニアに変更することで、基板と素子の反応は見られず、さらなる性能向上の可能性を見出した。

Synopsis:

We aimed to improve the performance of the element fabricated on alumina substrate in oxide thermoelectric conversion element fabrication using thermal spraying method which is surface coating technology. By optimizing thermal spraying conditions, we succeeded in improving device performance and increasing the power generation by about 94 times. In addition, we investigated the correlation between thermal spraying conditions and power generation performance of thermal spray coating, and found the direction of performance improvement.

Using phase analysis by EBSD, it was confirmed that the alumina substrate reacted with the zinc oxide of the element. By changing the substrate to zirconia, no reaction between the substrate and the element was observed, and the possibility of further improvement in performance was found out.

1. 緒言

熱電変換材料とは、熱から電気へ、あるいは電気を熱へと直接変換する材料である。今まで棄てられていた廃熱を利用して発電できる上、発電の際に余計な排出物を出さないゼロエミッション技術のため、次世代の再生可能エネルギー分野や火力発電の

効率向上方法としての展開が期待され、研究が進んでいる。

熱電変換材料のひとつである Al ドープ導電性酸化亜鉛 (以下、Al-doped ZnO と記す) は、n 型の酸化物系材料として優れた発電性能を持つ材料として知られている¹⁾。また、酸化物であるため、耐

熱性、耐酸化性に優れ、産業炉やゴミ焼却場のような従来の熱電変換材料の利用が難しい600°Cを超える高温かつ大気雰囲気下で利用可能な材料として注目されている。

フジコーでは、技報「創る」20号²⁾において、Al-doped ZnO 溶射膜の成膜条件が発電性能に与える影響について報告した。熱電変換材料を実用化するにあたっては、溶射素子を多数接続してモジュール化する際に、モジュールを小型化させて面積あたりの発電量を増加させる必要がある。また、設置コストを低減化させる上で、軽量化も必要である。モジュールの小型化および軽量化のためには、溶射基板および溶射素子の小型化かつ軽量化が重要である。フジコーではすでに小型かつ軽量のアルミナ基板を用いた熱電変換素子およびモジュール作製を試みており^{3,4)}、n型材料のアルミナ基板上への作製を行っている。しかし、n型の材料について、十分な発電性能を得られていない状況である。

今報告では、アルミナ基板へのn型素子の溶射について、溶射条件を最適化することによる溶射素子の性能向上を試みた。

2. 実験方法

本研究では、n型材料としてAl-doped ZnO (23-K、ハクスイテック社製)を用いた。材料粉末を蒸留水と混合し、一定濃度の溶射スラリーを作製した。溶射対象の基板は60mm×25mm×0.47mmのアルミナ基板(フォノン明和社製)を用いた。従来の溶射条件を基準として、溶射距離、粒子速度および温度、スラリー供給量の4条件を変更して評価した。それぞれの溶射条件において4mm×25mmの範囲に5パスの溶射を行い、評価サンプルを作製した。

得られたサンプルは膜厚測定機(サーフコム130A、ACCRETECH社製)で膜厚の測定を、発電性能については、高温側としてヒーター(八光電機社製)を取り付けたホットプレートで加熱、低温側を水冷治具で行う簡易測定装置(Fig.1参照)で高温側を300°C、低温側を20°Cに設定し、 $\Delta T = 280^\circ\text{C}$ の温度差を掛けた状態で電圧および電流の測定を行い、発電量を算出し、算出した発電量を膜厚で割ることで膜厚あたりの発電量の算出を行った。また、溶射したAl-doped ZnO 評価サンプルについて、SEM/EBSDを用いて結晶相分析を行った。

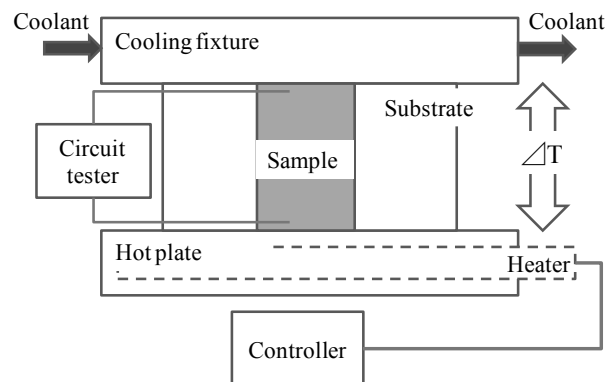


Fig.1 Schematic illustration showing structure of simple equipment for power generation evaluation

3. 結果と考察

3.1 溶射距離による性能評価

溶射距離を変更したときの膜厚と膜厚あたりの発電量の関係を Fig.2 に示す。溶射距離が短いほど、溶射皮膜の膜厚および膜厚あたりの発電量が増加した。溶射プロセスにおいて、飛行中の粒子は一定の距離までで加速および過熱が完了しており、それ以上の距離では粒子は減速および冷却過程に入る⁵⁾。溶射距離150mm以上の条件では、溶射された粒子が減速したため、皮膜の密着性および歩留まりが大幅に低下、膜厚の低下に繋がったものと思われる。また、溶融していた粒子が冷却過程に入り凝固した結果、基板衝突時に粒子同士が十分に密着せず緻密化が行われなかったため、発電量が低下したものと推察する。

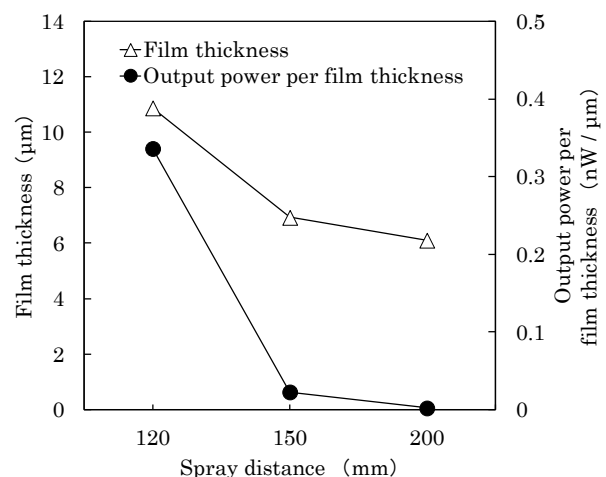


Fig.2 Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by the conditions of spray distance

3. 2 粒子速度による性能評価

溶射距離条件 120mm において溶射時の粒子速度条件を変更したときの膜厚と膜厚あたりの発電量の関係を Fig.3 に示す。粒子速度が高速になるにつれ、膜厚及び膜厚あたりの発電量は増加した。粒子速度の高速化により、膜厚あたりの発電量の増加が目立った。Fig.4 に各粒子速度条件における素子の電気伝導度の結果を示す。粒子速度の向上により、通常条件から高速条件にかけて素子の電気伝導度が大幅に向上しているのが確認できた。酸化亜鉛素子の電気伝導度は素子の緻密さと密接に関係しているため⁶⁾、粒子速度の高速化により皮膜内粒子の緻密性が向上、それにより皮膜の電気伝導率が増加したため、膜厚あたりの発電量が向上したものと考えられる。

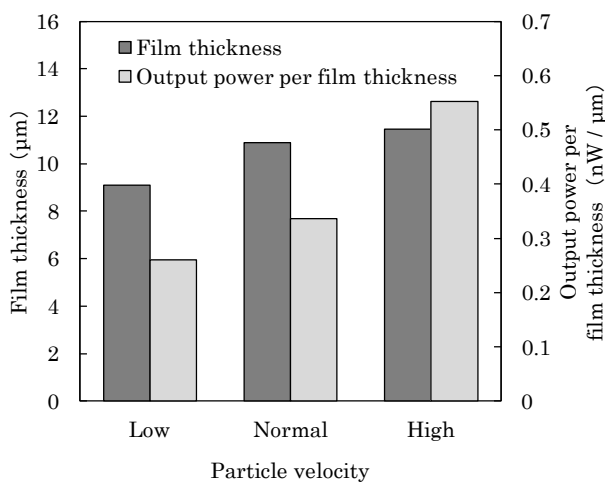


Fig.3 Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by the conditions of particle velocity

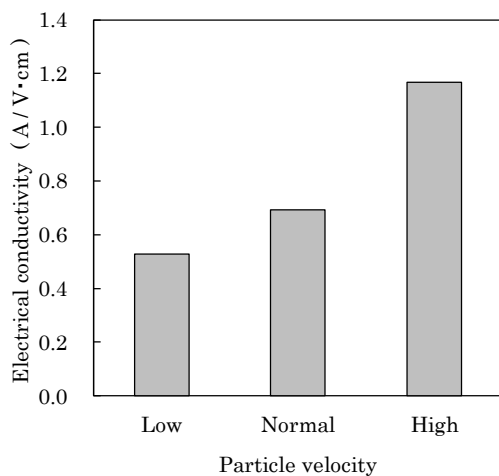


Fig.4 Comparison of the electrical conductivity by conditions of particle velocity

3. 3 粒子温度条件による性能評価

3.1 および 3.2 の結果を踏まえた上で溶射距離を 120mm、粒子速度を高速条件に固定し、粒子温度を変更したときの膜厚と膜厚あたりの発電量の関係を Fig.5 に示す。高温になるにつれ、膜厚及び膜厚あたりの発電量が増加した。3.2 での調査結果と比べ、条件変更による膜厚の変動量が著しかった。粒子の高温化により粒子の軟化が進んだため、溶射歩留まりの向上に至ったと考えられる。また、膜厚あたりの発電量も増加していることから、皮膜内粒子の緻密さも向上していると推察できる。

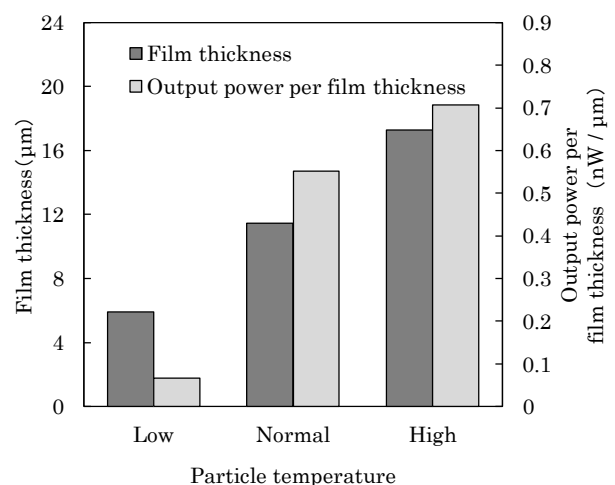


Fig.5 Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by conditions of particle temperature

3. 4 スラリー供給量による性能評価

スラリー供給量を変化させたときの膜厚と膜厚あたりの発電量の測定結果を Fig.6 に示す。供給量を 2 倍にすることで、膜厚は低下したが、溶射皮膜の発電量は通常供給条件での皮膜と同等であったため、膜厚あたりの発電量はおよそ 2 倍まで向上した。

スラリー供給量を 2 倍にしたことで溶射フレームによる粒子への加熱量が減少したため粒子温度が低下、3.3 の結果と同様に歩留まりおよび膜厚の減少に繋がったと思われる。しかし、膜厚あたりの発電量は粒子温度が低下している可能性があるにもかかわらず向上していた。この点については、今後溶射皮膜構造の観察など精査を行っていく必要がある。

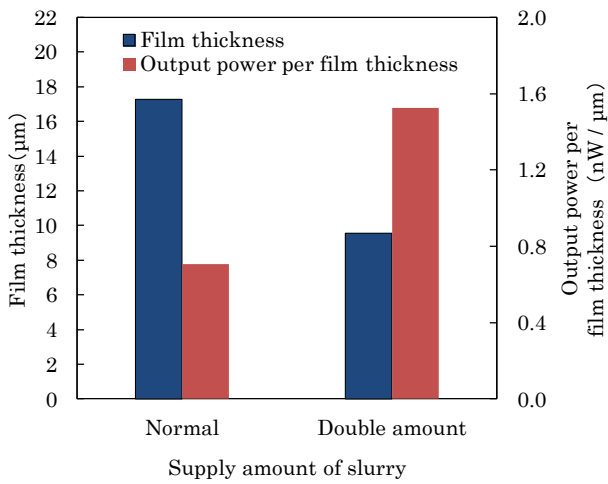


Fig.6 Comparison of the thin film thickness and output power per film thickness by the conditions of supply amount of slurry

各溶射条件の調整による、性能の比較結果を Fig.7 に示す。条件調整の前と比べ、膜厚は 1.38 倍、発電量は 93.6 倍、膜厚あたりの発電量は 67.7 倍向上した結果が得られた。

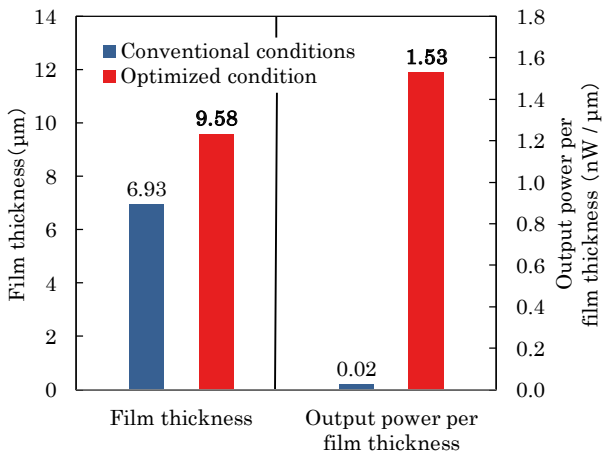


Fig.7 Performance comparison before and after condition setting

4. 基板材料を変更した場合の ZnO 溶射

アルミナ基板に溶射した皮膜について、SEM/EBSD による結晶相分析結果を Fig.8 に示す。相分析において、スピネル相である $ZnAl_2O_4$ の生成が見られた。基板である Al_2O_3 と、溶射した Al-doped ZnO 皮膜との間で反応した結果で生成されたものと思われる。バルク体においても、過剰な Al のドーピングにより電気伝導性の低い $ZnAl_2O_4$ が生成され、電導を妨げることが知られている¹⁾。皮膜内に存在している $ZnAl_2O_4$ により、Al-doped ZnO 溶射素子の導電性の低下が懸念される。

この分析結果を受け、溶射基板を ZrO_2 に変更し、Al-doped ZnO の溶射を行った。 ZrO_2 上へ溶射した皮膜の SEM/EBSD 組成分析結果を Fig.9 に示す。結果として、 Al_2O_3 基板へ溶射した際に見られたスピネル相の発生は見られなかった。

$ZnAl_2O_4$ 相が見られないことから、基板を Al_2O_3 基板から ZrO_2 基板へと変更することで、Al-doped ZnO 溶射皮膜の更なる電気伝導性および発電性能の向上が見込まれる。

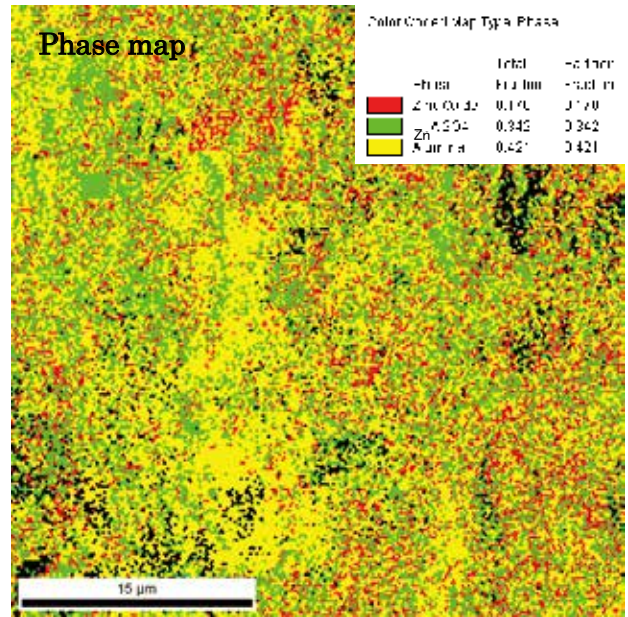


Fig.8 Results of composition analysis by EBSD for Al-doped ZnO film on Al_2O_3 substrate

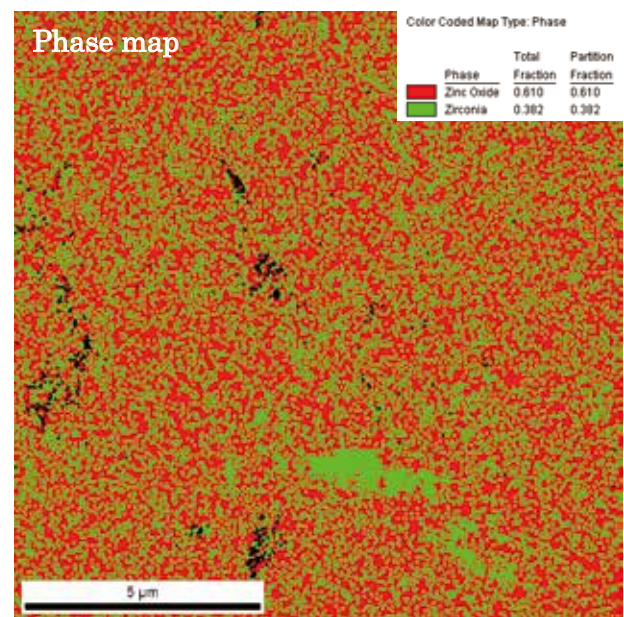


Fig.9 Results of composition analysis by EBSD for Al-doped ZnO film on ZrO_2 substrate

5. まとめ

アルミナ基板上への導電性酸化亜鉛溶射について各種溶射条件を設定して素子の溶射作製を行い、以下の知見が得られた。

- 1) Al-doped ZnO の溶射において、溶射条件の調整により、溶射素子皮膜の膜厚および発電量の向上が可能である。
- 2) Al-doped ZnO の溶射距離を近づけることで、溶射皮膜の膜厚と膜厚あたりの発電量が向上する。
- 3) Al-doped ZnO の粒子速度を上げることで、皮膜の緻密さが向上し、溶射皮膜の膜厚あたりの発電量が大幅に向上する。
- 4) Al-doped ZnO の粒子温度を上げることで、溶射皮膜の膜厚が大幅に向上する。
- 5) Al₂O₃ 基板上に Al-doped ZnO を溶射すると非導電性のスピネル相 (ZnAl₂O₄) が生成される。基板材料を ZrO₂ に変更することで ZnAl₂O₄ の生成を抑えることが可能である。

今後は、n 型素子の更なる性能向上のため、スラリー濃度などの本報告で行わなかった溶射条件の調整、および ZrO₂ 基板への溶射試験を行う。また、実用化を見据えたモジュール設計、とりわけ、溶射の特徴を利用した従来では作製が困難な特殊形状のモジュール作製などを行っていく。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果得られたものです。また、本研究は、九州大学総合理工学府 大瀧研究室と九州工業大学工学部機械知能工学科 宮崎研究室の多大なるご協力をいただいております。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M.Ohtaki et al : J.Appl.Phys. ,79,1816(1996)
- 2) 増住大地, 野村大志郎, 坂口昇平, 藤田和憲, 永吉英昭 : フジコー技報 20 (2012) 45
- 3) 増住大地, 野村大志郎, 志賀真, 永吉英昭 : フジコー技報 22 (2014) 39
- 4) 増住大地, 野村大志郎, 志賀真, 永吉英昭 : フジコー技報 24 (2016) 30
- 5) 田中泰徳, 福本昌宏 : 溶接学会論文集 第 19 巻 第 3 号 (2001) p.440
- 6) 安達 智彦ほか: 滋賀県工業技術総合センター研究報告 p.37 (2010)