

令和元年6月14日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14392

研究課題名(和文) 構造-電子相転移の併発による動的サーマルインシュレーション材料の開発

研究課題名(英文) Dynamic thermal insulation materials driven by concurrence of structural-electronic phase transitions

研究代表者

大瀧 倫卓 (Ohtaki, Michitaka)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：50223847

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低温で熱を蓄え、高温では熱を急速に放散するような大きな熱伝導率変化を示す熱制御材料の探索を目的とした。

200℃付近で金属-絶縁体転移を示すTi₂O₃の熱伝導率は400℃から800℃にかけて約3倍程度増大したが、導電率の温度依存性は大きなヒステリシス挙動を示し、原因は内部の微細なクラックが開閉するメカニカルな変化にあると推定された。出発原料に微粒化したTi₂O₃を用い、焼結時の温度プログラムを最適化することで、導電率のヒステリシスを解消できた。熱伝導率は400℃から800℃の間で0.69～2.49 W/m Kと3.6倍の増大が得られ、熱制御材料として有望であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱エネルギーの蓄積と放散を自律的に制御可能な「熱制御材料」への注目が高まっている。例えば、自動車用排ガス浄化触媒は、エンジン始動時には触媒の温度が十分に上がっていないため排ガス浄化率が低く、触媒の速やかな暖機が必要とされる一方で、自動車走行条件によっては触媒が1000℃近い高温の排気に曝されることがあり、迅速な熱の放散が必要という相反した課題がある。低温では熱を蓄積し、高温では迅速に熱を放散して過熱を防止する熱制御材料を用いれば、対象物質を自律的に適正温度範囲に収めることが可能となる。本研究では、構造相転移と金属-絶縁体転移の併発により熱伝導率の急峻な変化の実現に挑戦した。

研究成果の概要(英文)：Dynamic control of the thermal conductivity in solids was studied to develop thermal switching materials.

The thermal conductivity of Ti₂O₃ showing a metal-insulator (M-I) transition with sharp electrical conductivity changes was investigated with an aim to develop oxide materials capable of switching the thermal conductivity by the M-I transition. Bulk ceramic samples of Ti₂O₃ were prepared by spark plasma sintering. A large thermal conductivity change of ca. 3 times from 400℃ to 800℃ was observed for Ti₂O₃ with its M-I transition.

研究分野：無機材料化学、工業物理化学

キーワード：熱制御材料 熱スイッチ 熱伝導率可変材料 三酸化二チタン 金属-絶縁体転移 構造相転移 電子熱伝導率 異方性熱膨張

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 二酸化炭素排出削減問題やエネルギー・環境問題を背景に、熱エネルギーの蓄積と放散を自律的に制御可能な「熱制御材料」への注目が高まっている。例えば、自動車用排ガス浄化触媒は、排ガス中のCOや炭化水素などを清浄化する一連の化学反応を常圧下、300～600 程度の温度範囲で促進するが、エンジン始動時には触媒の温度が十分に上がっていないため排ガス浄化率が低く、触媒の速やかな暖機が必要とされる。一方で、自動車走行条件によっては触媒が1000 近い高温の排気に曝されることがあり、触媒や筐体を保護するためには迅速な熱の放散が必要という相反した課題がある。ここに、低温では熱を蓄積して速やかに温度を上昇させ、高温では迅速に熱を放散して過熱を防止するような熱制御材料を用いれば、対象物質(ここでは触媒)を自律的に適正温度範囲に収めることが可能となる。

(2) 熱伝導率を可変させる材料の開発例は皆無ではないが、その多くは多孔質材料へ異種材料を添加することによって細孔構造を温度可変させるもので、母相と異種材料間での化学反応が起きやすく可逆性や耐久性に問題がある上、熱伝導率の変化率はたかだか数倍に過ぎない。本研究では、単一相の無機材料、特に金属酸化物の構造相転移とそれに伴う電子系の金属-絶縁体転移に着目し、構造相転移による可逆的な格子熱伝導率変化と、金属-絶縁体転移によるやはり可逆的な電子熱伝導率変化を併発させることにより、大きな熱伝導率変化を所望の温度で示すような熱制御材料の開発を目的とした。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、低温で熱を蓄え、高温で金属-絶縁体(M-I)転移により熱を急速に放散するような熱制御材料を探索することを目的とする。本研究の目標は、10 倍程度の熱伝導率変化を示す酸化物材料の開発とその転移温度制御である。

(2) 固体の熱伝導率 κ は、主として電子熱伝導率 κ_{el} と格子熱伝導率 κ_{ph} から成る。いくつかの酸化物では、結晶構造の規則-不規則構造相転移に伴って格子熱伝導率 κ_{ph} が急峻に変化する。例えば我々は、Sr-Co-O系ペロブスカイト型酸化物が800 付近の狭い温度域でペロブスカイト-ブラウンライト構造相転移を起こし、これに伴って κ_{ph} が約2倍変化することを見出している[1]。また、自発分極を持つ強誘電体BaTiO₃の室温での κ は室温で約1.8 W/mKであり、自発分極を持たないSrTiO₃の7.2 W/mKに比べて1/4しかない。このことは、キュリー温度における強誘電性-常誘電性転移に伴って高温側で κ が4倍程度増大する可能性を示唆している。しかし、有機物や誘電体のように格子熱伝導率が支配的な系で10倍以上の可逆的な熱伝導率変化を実現することは相当に困難と考えられる。例えば非晶質と結晶質で κ が10倍程度異なる系はおそらく存在するが、結晶化によって κ が増加しても、それが可逆的に非晶質に戻ることは考えにくい。

一方、酸化物の金属-絶縁体(M-I)転移に伴う導電率の変化は3桁以上に及ぶことも珍しくない。電子熱伝導率 κ_{el} は、Wiedemann-Franz 則により $\kappa_{el} = L_0 \sigma T$ で与えられ、固体の導電率 σ に比例する。ここで、 L_0 はLorenz 数と呼ばれる定数($2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$)、 T は絶対温度である。そこで本研究ではまず、構造相転移による可逆的な格子熱伝導率変化と、M-I転移によるやはり可逆的な電子熱伝導率変化を併発させることにより、10倍以上に及ぶ可逆的な熱伝導率変化の達成を目指した。導電率 σ が絶縁体(I)相で30 S/cm、金属(M)相で3000 S/cmであれば、800 程度でI相の $\kappa_{el} \sim 0.08 \text{ W/m K}$ 、M相の $\kappa_{el} = 7.8 \text{ W/m K}$ となる。従って、800 前後で、例えば κ_{ph} が低温側で1 W/m Kから高温側で4 W/m K、 κ_{el} が低温側で0.1 W/m Kから7.8 W/m Kという変化が得られれば、 $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{el}$ の変化は1.1～11.8 W/m Kとなり、10倍以上の熱伝導率変化が達成できると期待される。

(3) 本研究においては、導電率変化の文献値から500 Kで電子熱伝導率に0.1～10 W/m Kという変化が期待されるTi₂O₃ [2]について、当該酸化物の緻密焼結体の作製とその電気的・熱的物性の温度に対する応答特性を中心に研究を推進した。導電率 σ が上記例の2倍、すなわち絶縁体(I)相で60 S/cm、金属(M)相で6000 S/cmであれば、上記のWiedemann-Franz 則より、800 程度でI相の $\kappa_{el} \sim 0.157 \text{ W/m K}$ 、M相の $\kappa_{el} = 15.7 \text{ W/m K}$ となる。従って、800 前後で、例えば格子熱伝導率 κ_{ph} が1 W/m K程度ならば、全熱伝導率 $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_{el}$ の変化は、約1.2～約17 W/m Kとなり、電子熱伝導率の変化のみでも10倍以上の全熱伝導率変化が達成できると期待される。

研究期間の前半は当該酸化物へのドーピングによる電気的・熱的物性の温度応答特性の向上を中心に、研究期間の後半は、Ti₂O₃ 焼結体の導電率・熱伝導率の温度依存性に著しいヒステリシスが観測される原因の究明と、ヒステリシスの解消による熱制御特性の改善を中心に研究を推進した。

[1] S. Teraoka, T. Sugahara, M. Ohtaki, "Anomalous Reduction in the Thermal Conductivity of Perovskite-type Oxide on a Structural Phase Transition between the Perovskite and Brownmillerite Structures", *Proc. 11th Cross Straits Symp. Mater. Ener. Environ. Sci.*, pp. 91 (2009).

[2] I. Veremchuk, *et al.*, "Diffusion-Controlled Formation of Ti₂O₃ during Spark-Plasma Synthesis", *Inorg. Chem.*, **52**, 4458 (2013).

3. 研究の方法

Ti₂O₃の焼結体合成実験全体のフローチャートを図1に示す。

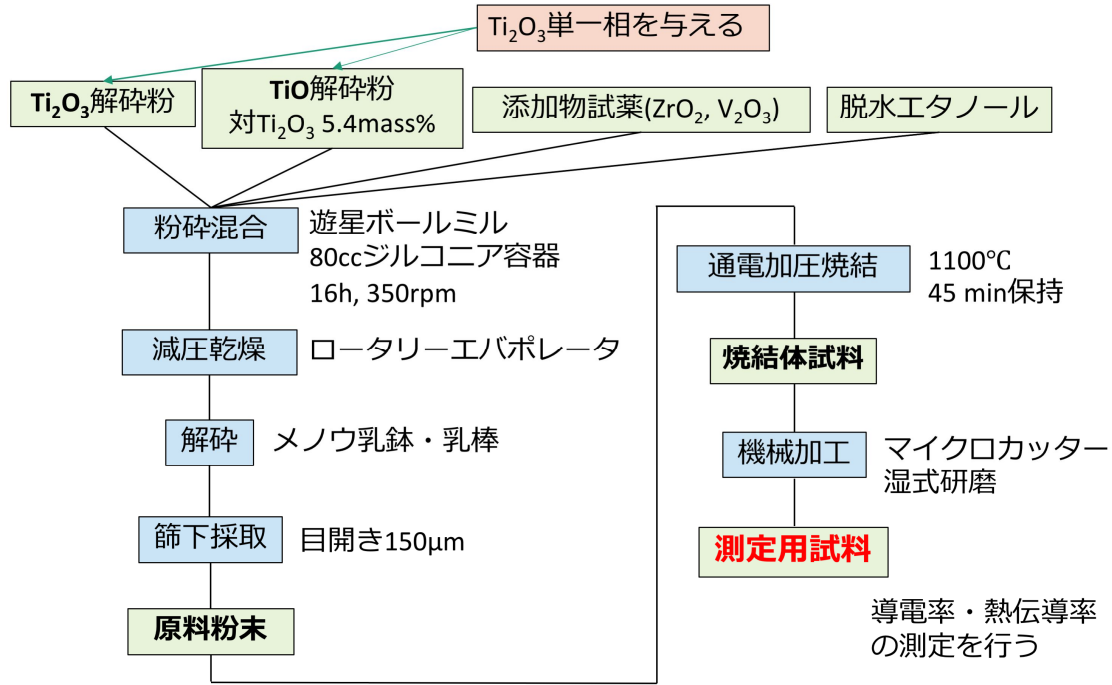


図1. Ti₂O₃焼結体合成実験のフローチャート.

単相焼結体を合成するため、以下のように SPS 焼結条件を検討した。出発原料には中国 ATS 社の Ti₂O₃ タブレットを用いた。Ti₂O₃ タブレットをアルミナ乳鉢で解砕し、これを 20g 秤量して脱水エタノールと市販の TiO (出発原料が Ti₂O₃ のみだと酸化した異相が生成するので、酸化分を還元する量を加えた) を加え、乾式ボールミル(15mm のナイロンボール×20個)にかけた後、150 µm の篩を通過したものを秤量して 15mm のグラファイトダイに充填し、焼結前に 5kN の荷重で 15 分間一軸加圧した。これを以下の温度・圧力条件で SPS 焼結した。100 /min で 1000 まで昇温後、25 /min で 1100 まで昇温して 45min 保持、その後 5 /min で 600 まで降温し、45 程度まで自然放冷した。圧力は焼結開始時に 1min かけて 3.2kN から 7.8kN に荷重をかけ、600 まで降温した時点で 1min かけて 7.8kN から 3.2kN に荷重を除去した。試料の焼結時の面圧は約 44MPa となる。典型的な温度-電流プロファイルと焼結変位曲線を図2に示す。

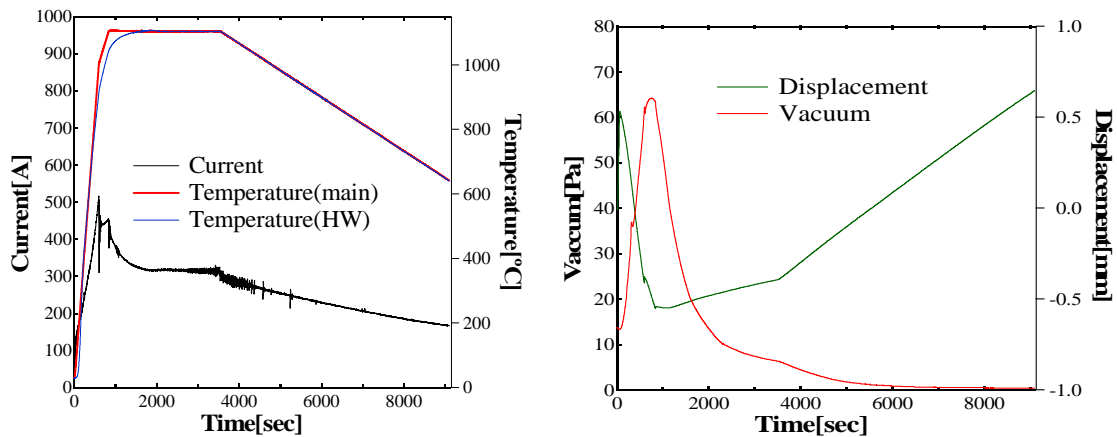


図2. SPS 焼結の温度-電流プロファイルと焼結変位曲線.

4. 研究成果

(1) 各試料の熱伝導率 κ と導電率 σ をそれぞれレーザーフラッシュ法、直流四端子法によって測定し、熱伝導率の各成分を評価した。各試料の導電率および熱伝導率の測定結果を図3にまとめた。

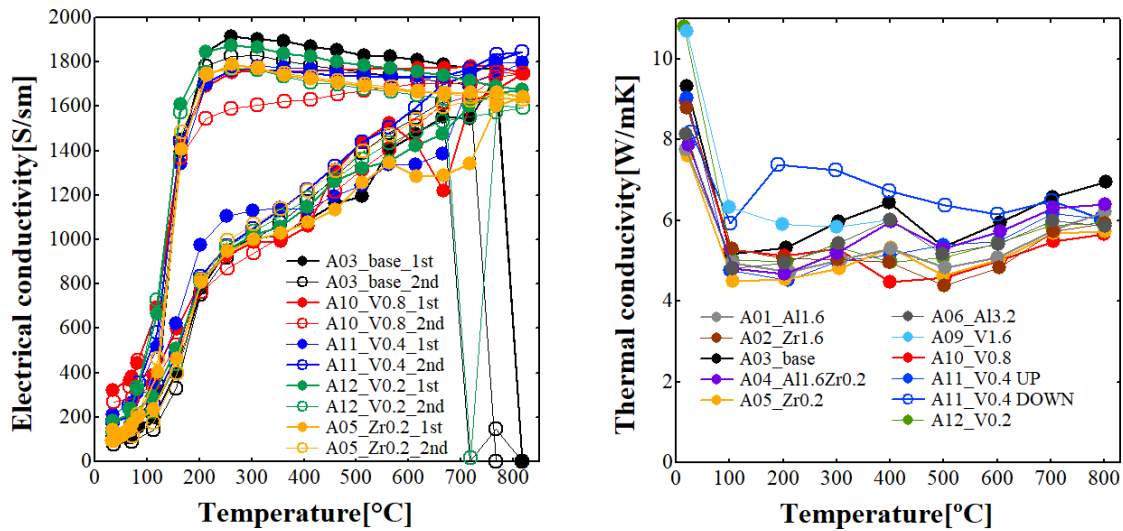


図3. Al, Zr, V ドープ Ti_2O_3 焼結体の導電率と熱伝導率.

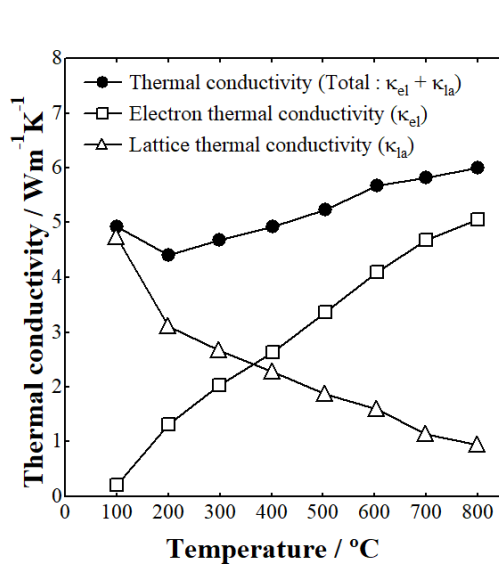


図4. Ti_2O_3 の熱伝導率の各成分.

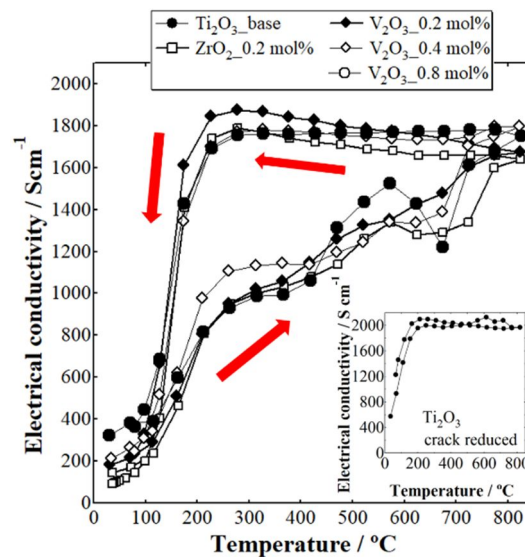


図5. 昇降温に伴う導電率の温度変化.

(2) 一般に結晶性固体の熱伝導率は室温以上では温度上昇に伴い低下するが、図3に見られるように Ti_2O_3 試料の熱伝導率は室温から 100 まで一旦低下したあと、高温側で増大した。Wiedemann-Franz 則を用いて κ_{el} と κ_{la} を分離したところ、図4に示すように、格子熱伝導率 κ_{la} は一般的な結晶質固体と同様に温度上昇に伴って単調に低下しているが、高温側では M-I 転移による κ_{el} の増大が κ_{la} の減少を卓越していることが確認された。しかし、図5に示す導電率の温度依存性には、昇温時には緩やかに増大するが降温時には高い値を維持した後で急激に低下するという顕著なヒステリシスが見られた。

(3) 室温における SEM 観察を行ったところ、多数の微小なクラックと思われる箇所が確認された。このことから、昇温時には熱膨張によりクラックが閉じながら結晶子同士が密着していき、降温時にはその密着が維持されているため高い導電率が保たれるが、ある温度以下ではクラックが開いて導電率が急峻に低下しているのではないかと考えた。

Ti_2O_3 の微細構造と導電率の温度依存性に見られるヒステリシスとの関係を調査するため、線膨張率の 5 サイクル測定を行った結果を図6に示す。 Ti_2O_3 は 400 °C 付近まで負の熱膨張を示

し、その後は正の熱膨張をするという特異な挙動を示した。また測定毎に室温における体積が膨張し、残存膨張が累積していることが分かった。線膨張率測定前後の組織を光学顕微鏡により観察した結果を図 7 に示す。線膨張率測定後の試料は測定前の試料と比較して粒内に多くのマイクロクラックが生成しており、また粒界も僅かに広がっている様子が観察された。

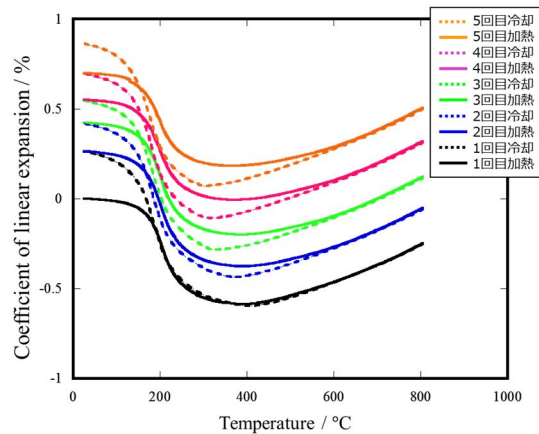


図 6. Ti_2O_3 の線膨張率の繰り返し測定結果.

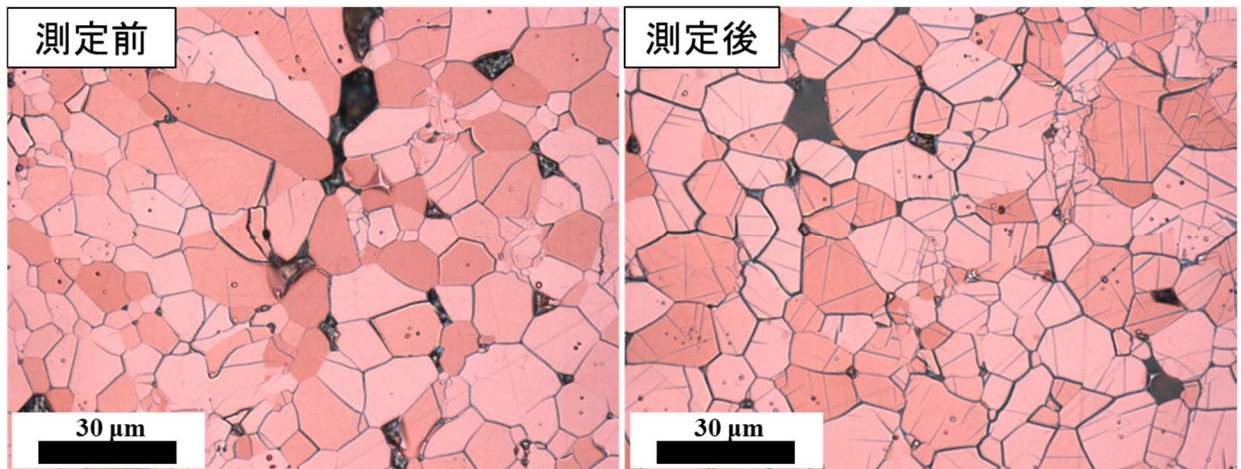


図 7. 線膨張率測定前後の内部組織の光学顕微鏡像.

単結晶における熱膨張測定の結果から、 Ti_2O_3 は温度上昇に伴って c 軸は膨張するが a 軸は縮み、格子体積は増大するという特異な挙動を示すことが知られている。図 6、7 の線膨張率測定の結果と測定前後の試料の組織観察から、図 8 のような内部組織のメカニカルな変化が推定された。まず加熱過程の 400 °C 付近までは c 軸の膨張は粒界の隙間に吸収され、a 軸は縮むため、全体として体積が減少し、負の膨張が生じる。この温度域で電子系には金属-絶縁体転移が生じて導電率が急峻に増大するが、粒同士の接触が少ないため測定される導電率の増大は緩慢になる。加熱過程の 400 °C 以上では膨張した粒同士が強く接合し始めるため、導電率が大きく増大し、この接合は冷却過程の 200 °C 付近まで保持されることにより、冷却過程では加熱過程よりも高い導電率が保たれて大きなヒステリシスが生じる。冷却過程の 200 °C 付近で金属絶縁体転移が生じると同時に、粒子間の接合が解けて粒内にマイクロクラックが生じるため、導電率が急激に低下するとともに残存膨張が生じる、と考えられた。

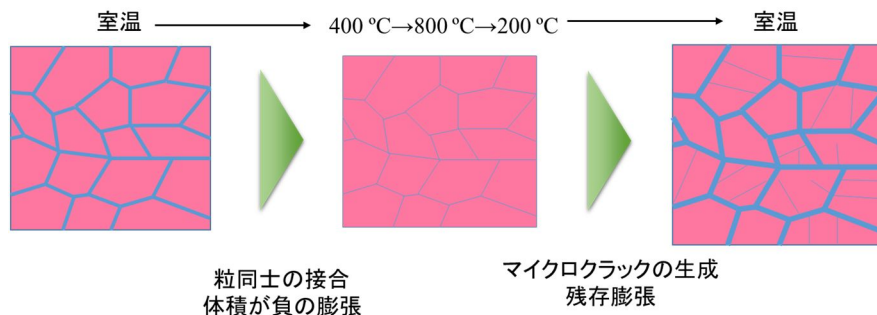


図 8. 加熱による内部組織のメカニカルな変化の推測

そこで、視野を固定して微細構造の高温 in situ SEM 観察を行ったところ、温度上昇とともに粒界が閉じる様子がある場で観察でき、昇降温に伴う粒界・クラックの機械的な変化を確認でき、導電率のヒステリシスをこの変化によって説明できた(ファイルサイズの制限により図は省略)。

(4) これらの結果を受けて、試料中の微小なクラックの発生を抑制することにより、ヒステリシスの解消を検討した。 Ti_2O_3 の熱膨張には異方性があるため、1100 の高温だと焼結体に大きな応力がかかって亀裂が生じるが、焼結が完了したと思われる時点で冷却を始めればクラックの無い試料が得られるのではないかと考えた。

そこで、変位をモニターしながら焼結を行い、変位がピークになった時点で焼結が完了したとみなし、冷却を始めた。その結果、保持時間は2分以内と45分間からかなり短くなっているが、得られた試料は相対密度97%で加工に耐え得るものであった。

得られた試料の導電率測定結果を図5の挿入図に示す。導電率の大きなヒステリシスはほぼ完全に消失しており、焼結プロセスの改良によるクラック発生の抑制によって機械的な微細構造変化に起因するヒステリシスが解消されたと考えられる。

(5) Ti_2O_3 焼結体の M-I 転移により温度上昇に伴う κ の増大を確認し、導電率のヒステリシスも解消することに成功した。 Ti_2O_3 の焼結体の熱伝導率変化に要する温度幅や時間幅はまだ広いものの、当初の予想以上の結果が得られた。ただし、導電率の最大値は低下しており、微粒化試料中に生成する Ti_3O_5 などの不純物相の抑制が必要と考えられる。構造相転移と金属-絶縁体転移を併発させるという当初の目標は実現していないが、M-I 転移の寄与のみで所望の結果が得られる可能性が示唆される。これらより、 Ti_2O_3 は熱伝導率可変材料として有望であると考えられる。実用化のためには κ の変化幅の増大が必須であり、これは高価なチオンや金属ナノ粒子のドーピングなどによる κ_{el} の増大と κ_{la} の減少の両立によって実現できると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

渡部啓、大瀧倫卓、戸村信雄、北岡賢治、篠崎泰夫、酸化セラミックスの相転移現象に伴う熱伝導率変化、日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、2016

西山滉一郎、大瀧倫卓、相転移によって熱伝導率が急峻に増大する酸化物材料の開発、第55回化学関連支部合同九州大会、2018

西山滉一郎、大瀧倫卓、 Ti_2O_3 の金属-絶縁体転移を利用した熱伝導率可変材料の開発、第8回九州若手セラミックフォーラム、2018

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：三酸化二チタン質セラミックスバルク体およびその製造方法

発明者：戸村信雄、篠崎康夫、大瀧倫卓、渡部啓

権利者：戸村信雄、篠崎康夫、大瀧倫卓、渡部啓

種類：特許

番号：特願 2016-511264 (平成 28 年 8 月 26 日出願)

出願年：2016

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

(2)研究協力者

研究協力者氏名：渡部 啓

ローマ字氏名：Kei WATANABE

研究協力者氏名：西山 滉一郎

ローマ字氏名：Koichiro NISHIYAMA

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。