

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01737

研究課題名(和文) 格子欠陥によるフォノン散乱の波長依存性測定と部分還元ルチル熱電材料の高性能化

研究課題名(英文) Improvement of thermoelectric properties on the bases of dispersion of phonon scattering by lattice defects

研究代表者

田中 克志 (Tanaka, Katsushi)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：30236575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：三価のイオンが安定であるCrと四価のイオンが安定であるZrを添加した材料では格子熱伝導率が低下したが、より大きな割合で電気抵抗を増加させ、熱電性能の向上には寄与しないことが明らかとなった。結晶中に複合酸化物を析出させる試みを行なった。結晶粒界上に析出した粗大な複合酸化物の低周波フォノンの散乱能はあまり大きくなかった。粒内への微小析出物の分散が実現できる熱処理条件は見出すことができなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電材料は排熱などの低品位の熱源から電気エネルギーを回収することができ、エネルギーの利用効率向上に大きく寄与することが期待されている。しかしながら、現在使用されている熱電材料は毒性を持っていたり希少であるような元素が用いられ、広く用いる上での障害となっている。部分還元ルチルは自然界にありふれた元素から成り立っており、添加元素によってこの材料の熱電性能を向上させることは安全な熱電材料を得るために重要である。

研究成果の概要(英文)：The lattice heat transfer rate decreased in the material to which Cr, which has stable trivalent ions, and Zr, which has stable tetravalent ions, decreased, but the electrical resistance increased at a larger rate. It became clear that the additions do not contribute to the improvement of thermoelectric performance.

An attempt was made to precipitate a composite oxide in the crystal. The scattering ability of low-frequency phonons of the coarse composite oxide precipitated at the grain boundaries was not very large. We could not find any heat treatment conditions that could realize the dispersion of fine precipitates in the grains.

研究分野：材料物性

キーワード：熱電材料 部分還元ルチル フォノン散乱源

1. 研究開始当初の背景

熱電材料は可動部を用いることなく熱エネルギーと電気エネルギーを直接相互変換することができる材料である。そのため、従来から宇宙探査機などの省スペース、高信頼性を必要とする部分で用いられてきた。さらに低品位(低温)の熱源からも発電が可能であることから、これまで捨てられていた熱エネルギー、例えば太陽熱、ゴミの焼却熱や自動車エンジンの廃熱などを、電気エネルギーとして回収することが検討されている。熱電材料の研究において最も効果的な方法は、温度勾配に伴う発電電圧を決定するゼーベック係数を大きくすること、および電気伝導率を低下させることなく熱伝導率を低下させる材料設計を行うことである。また現在用いられている熱電材料は Te のような毒性を持つ元素が主成分となっているため、汎用的とは言い難い。熱電材料が最も威力を発揮する低品位排熱のエネルギー回収や今後普及が見込まれる IoT 機器の電源に広く用いるためには、熱電特性が少々劣っていたとしても安価に多量に製造でき、かつ毒性を持たない元素による熱電材料開発が必要である。申請者は、ありふれた材料であるチタン酸化物(ルチル)を部分的に還元することで生成するマグネリ相について熱電特性を測定した結果、無次元性能指数 ZT が 0.13 という酸化物としては比較的良好な熱電特性を示す材料であることを見出した(S. Harada et al., J. Appl. Phys., 108(2010), 083703)。この部分的な還元による酸素欠損に伴い、結晶中に組成が Ti_2O_3 で表わされる単原子面の面欠陥がほぼ等間隔に生成することが知られている(図 1)。

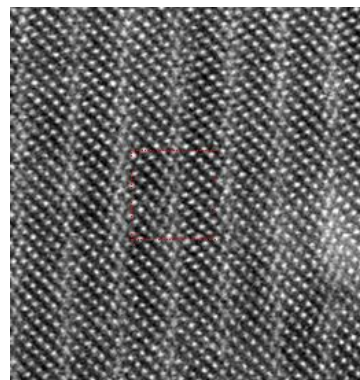


図 1 マグネリ相の HAADF-STEM 像。

ルチルをベースとする熱電材料の研究発表は上記の申請者らによるものが初めてであったが、最近ではいくつかの研究グループがその可能性に着目し、研究を開始している。

申請者らはマグネリ相が四価のチタンからなる絶縁体の TiO_2 層と三価のチタンからなる導電体の Ti_2O_3 層の積層からなっていることに着目し、四価の不純物元素である Zr を添加することで電気的な特性を変化させずに絶縁層のみの熱伝導率を低下させ、より良好な熱電特性を得ることを試みた(図 2)。しかしながら、四価の不純物添加による格子熱伝導率の低下は顕著ではなく、逆に変化しないと期待した電気抵抗が大きくなるという予想とは異なる結果となった(図 3)。

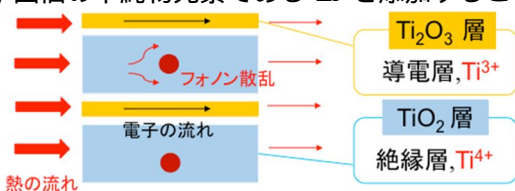


図 2 四価不純物添加による熱伝導率低減法の概念図。

元素分析結果より電気抵抗の増加は Ti_2O_3 層への不純物元素の固溶で説明することができる

が、不純物元素が添加されているにも拘らず熱伝導率が低下しなかったことを説明することは困難である。一般的に不純物元素、特に重い元素の添加により格子熱伝導率が低下することは広く知られており、実際、酸素欠損の無いルチルに Zr を添加した時には熱伝導率が大きく低下する。今回、格子熱伝導率の低下が小さかった理由として、後に詳述する考察に基づき、新たに添加した不純物元素が散乱に寄与するフォノンの波長域ではすでにマグネリ相中の面状欠陥によって十分に散乱が起こっており、残留している比較的大きい熱伝導率に寄与しているのは散乱されていない別の波長域のフォノンとなっているのではないかと考えている。しかしながら、実際にどのような格子欠陥によってどのような波長のフォノンが散乱され、どのような波長のフォノンが透過しているのが明らかにされていないため、現段階ではこの機構は想像の域を出ない。今回申請者が直面した問題はおそらく同様の研究を行っている多くの研究者に共通のものであるが、これを打破する理論的な方法論は確立されていないことから多くの試行錯誤が行なわれている。

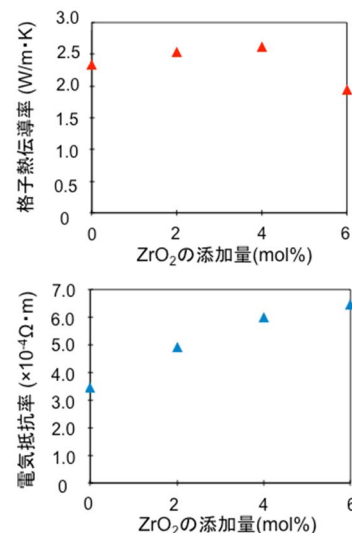


図 3 ZrO₂ 添加による $TiO_{1.9}$ マグネリ相の熱伝導率と電気抵抗率の変化。

2. 研究の目的

結晶中に導入される種々の格子欠陥を全て網羅することは不可能であるため、本研究ではこれまで申請者が研究を行ってきた、ルチルを部分的に還元したマグネリ相に関する格子欠陥に絞って、それらを導入したルチルにおけるフォノン散乱強度の波長依存性を測定する。具体的には(a)ルチルに固溶させた不純物元素、(b)ルチルの部分還元によって生じる面欠陥、(c)結晶内

に析出させた微細析出物，(d)結晶粒微細化，によるフォノン散乱の波長依存性を測定する．格子欠陥の大きさから(a)および(b)は短波長のフォノンを(c)および(d)は長波長のフォノンを強く散乱することが予想される格子欠陥であるが，実測することでその予想を確かめる．

3．研究の方法

導入された格子欠陥の分布から，これまでに申請者らが行った格子欠陥は全て波長の短いフォノンを強く散乱する一方で，波長が長く音速の速いフォノンに対しては小さな散乱能しか有していないことが考えられた．したがって，波長の長いフォノンを散乱させることができる第二相を析出させる熱処理条件を明らかにし，析出物を含む試料について熱伝導率がどの程度低下しているかを測定する．

4．研究成果

まず，固溶させた添加元素の分布を明らかにするためにマグネリ相に Zr を固溶させた試料を作製した．図 4 に Zr を固溶させた試料と元々の試料の粉末 X 線回折図形を示す．観測された回折ピーク位置は典型的なマグネリ相のものと一致した．ただし，Zr が固溶した試料では各ピークがわずかに低角側へシフトし，Zr の固溶によって格子定数が増加したことが明らかとなった．

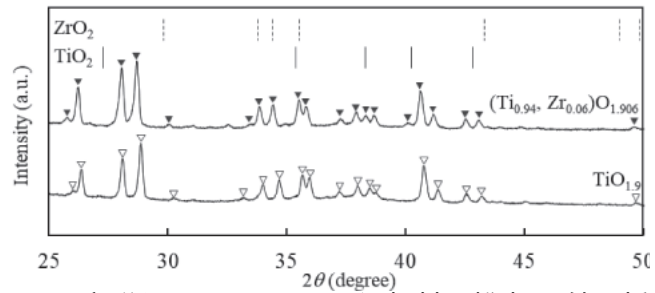


図 4 部分還元ルチルと Zr 添加材の粉末 X 線回折図形

従来の研究で Zr 原子が均等に分布していることが明らかになっていたが，なぜ図 2 のような偏析が起こらなかったのかを明らかにするために，この試料について Ti の電子状態を知るため STEM を用いた分析を行った．その結果を図 5 に示す．

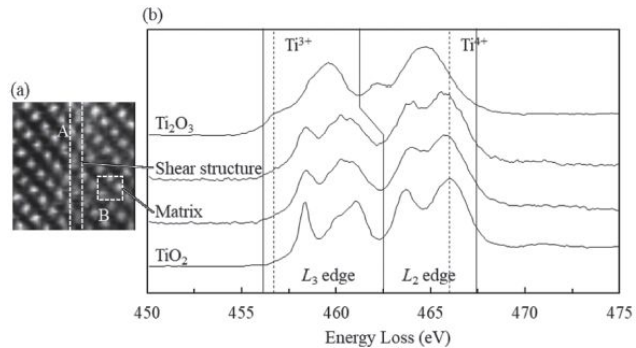


図 5 Ti 原子の EELS スペクトル

得られた EELS スペクトルを解析することで，結晶学的シア面上の Ti 原子の価数は 3.78 価，マトリクス内の Ti 原子の価数は 3.84 価と決定された．これは酸素欠損に伴う Ti の平均的な価数の 3.83 価とほぼ同じ値であり，部分的に Ti_2O_3 の構造を取っていても Ti 原子の価数はほとんど変化がないことが明らかとなった．この価数分布により固溶元素である Zr も均等に固溶したと考えられる．Zr の価数については固溶濃度が低く，また EELS スペクトルのエネルギーが高いため残念ながら分析するに至っていない．

固溶 Zr による熱伝導率低減の効果がほとんど見られなかったことから，析出物生成による長波長フォノンの散乱源の生成を試みた．Zr の固溶度が低温で低下することに着目し，固溶 Zr が低温で複合酸化物 $ZrTiO_4$ を形成する析出反応を利用することとした．1200 で Zr を固溶させた後，1000 で熱処理することで図 6 のような複合酸化物が粒界に析出した複合材料を得ることができた．しかしながらこの材料の熱伝導率はそれほど低下しておらず，この内部組織では長波長フォノンの散乱強度があまり大きくないことが明らかとなった．この原因として，析出物が粒界に局在しており，フォノンの散乱にあまり有効に作用していなかったことが考えられる．

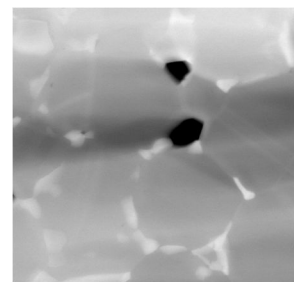


図 6 結晶粒界に析出した $ZrTiO_4$ (白色部分)．

粒内に均等に複合酸化物を析出させるために，析出の駆動力を大きくすることが有効であると考えられたため，より低温での析出を試みた．しかしながら，900°C以下の温度では析出が極端に遅くなり，粒内での均等な析出物の生成を見ることはできなかった．これについては Zr 濃度を変化させるなどさらに実験を継続中である．

以上のように，短波長のフォノンを有効に散乱させる格子欠陥の導入と，長波長フォノンを有効に散乱させる析出物の導入を同時に行うことでより効果的な格子熱伝導率の低下を試みた．その結果，格子欠陥がどのように導入されるかについての原理を見出すことに成功した．一方，効果的な析出相の導入を行うには至らず，複合的な効果を見出せなかったが，析出相の生成は確認できたことから，より効果的な内部組織の作製条件を見出すことでさらに熱伝導率の低減が期待できる．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Teramoto Takeshi, Takai Yutaka, Hashiguchi Hiroki, Okunishi Eiji, Tanaka Katsushi	4. 巻 60
2. 論文標題 Distribution of Alloying Quadrivalent Zirconium in TiO ₂ Magn [?] li Phase	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 2199 ~ 2203
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019155	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田中克志, 寺本武司, 黄瀬真人, 高井優
2. 発表標題 元素添加による酸素欠損型チタン酸化物の熱電性能向上の試み
3. 学会等名 日本金属学会2019年春季講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	寺本 武司 (Teramoto Takeshi) (10781833)	神戸大学・工学研究科・助教 (14501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------