

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560670

研究課題名(和文) 化学溶液法を用いた熱電酸化物の精密化学合成と微細組織形態制御による高変換効率化

研究課題名(英文) Precisely-controlled synthesis of thermoelectric oxides via chemical solution process and enhancement of their performance by microstructural regulation

研究代表者

井藤 幹夫 (ITO MIKIO)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00294033

研究成果の概要(和文)：錯体重合法などの化学溶液プロセスを利用して、熱電酸化物およびその複合体を合成，その微細組織形態を制御することによる熱電性能の向上ならびに合成プロセスの低温迅速化による高効率製造プロセスを実現した．特にn型SrTiO<sub>3</sub>材料ではTiB<sub>2</sub>との複合化により著しい電気抵抗率減少による熱電性能向上と，200K近い焼結温度の低減を同時に達成した．これにより，化学溶液法と併せて粉末合成から焼結体作製にいたる全プロセスの低温迅速化が可能となった．

研究成果の概要(英文)：The thermoelectric oxides and their composites were synthesized and their microstructures were controlled by using the chemical solution process, resulting in enhancement of thermoelectric performance and establishment of synthesis process at lower temperature and for shorter period of operating time. Especially in the case of the n-type SrTiO<sub>3</sub>, mixing with TiB<sub>2</sub> was found to be quite effective for enhancing thermoelectric performance due to reduction in electrical resistivity and decreasing temperature of sintering by about 200 K. As a result, the total synthesis process from powder preparation to final sintering at lower temperature and for shorter period of operating time was established by using the chemical solution process.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：熱電変換材料，電気伝導性酸化物，錯体重合法，電気抵抗率，出力因子，パルス通電焼結，粉末合成

### 1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料を利用した熱電発電は、メンテナンスフリーでクリーンなエネルギーリサイクルシステムとしてその実用化が期待されている。熱電変換材料としては金属間化合物系や酸化物系など多くの種類があるが、特に、大気中での安定性や優れた熱電性能から、酸化物系材料が注目を集めている。p型材料としては、高性能を示す  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  や  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  などの層状構造酸化物が知られているが、一方n型材料では、 $\text{ZnO}$ 系や $\text{SrTiO}_3$ 系が知られているものの、p型材料に比較して低い性能にとどまっております、その高性能化が課題となっている。これら酸化物系材料は一般に、キャリア濃度制御のため元素置換されたものを含め、原料酸化物粉末を混合後、高温長時間での仮焼・粉砕処理を繰り返して作製される。 $\text{SrTiO}_3$ 系材料は、従来の固相反応法では $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ あるいは $\text{Y}_2\text{O}_3$ といった原料粉末を混合、圧縮成形し、LaやYを固溶させるため1400–1600°Cといった比較的高温での仮焼、粉砕処理を繰り返し、その後同様の高温での焼結処理を施すことにより合成されてきており、その高性能化とともに試料作製プロセスの低温迅速化が強く求められてきた。一方、溶液プロセスの一種である錯体重合法やクエン酸錯体法による試料合成プロセスでは、構成金属元素の原子レベルでの混合が可能であり、ドーピング元素の固溶が促進されるとともに、組成の均質な試料が、より低温での処理により合成可能である。したがってこれら溶液プロセスの利用により、優れた熱電性能を有する熱電変換酸化物を、従来法に比較してより低温・短時間で合成できる可能性が期待される。

### 2. 研究の目的

主にYをドーピングしたn型 $\text{SrTiO}_3$ 系材料を対象に、錯体重合法およびパルス通電焼結を利用して試料合成を試み、合成プロセスの低温・短時間化に与える錯体重合法およびパルス通電焼結の効果について検討するとともに、熱電性能に及ぼす影響について調査する。また、電気抵抗率の低減を目的として $\text{TiB}_2$ を複合化させた焼結体を合成、その熱電性能に及ぼす影響ならびに焼結挙動について詳細に調査・検討し、そのメカニズムについても明らかにすることを研究目的とした。

### 3. 研究の方法

エチレングリコールにクエン酸およびTi源としてチタンテトライソプロポキシド、Sr源として硝酸ストロンチウム無水、ドーピング元素であるY源として酢酸イットリウム四水和物を、La源として硝酸ランタン六水和物をそれぞれ所定量混合・溶解し、ホットスターラーを用いて加熱し、錯体重合体を形成させた。その後大気中1073K、10hの仮焼を行

い、有機物を分解・除去し、Yドーピング $\text{SrTiO}_3$ 前駆体粉末を得た。これらの各種粉末をパルス通電焼結装置を用いて真空雰囲気中40MPaの圧力下、1573Kまでの各種温度で5分間の焼結処理を行った。また、錯体重合前駆体粉末に $\text{TiB}_2$ を添加した試料の合成も行った。得られた各種試料について、X線回折による相同定、ゼーベック係数、電気抵抗率および熱伝導率など各種熱電性能の評価、およびSEMによる組織観察などを行った。さらに焼結中の温度-変位曲線から成型体の緻密化挙動を観察した。その他、緻密化過程中的相変化を検討するために焼結温度や保持時間といった焼結条件の異なる試料や比較実験として $\text{BaTiO}_3$ 粉末を母相とした試料、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 粉末を添加相とした試料なども作製し、緻密化挙動の比較および各種考察を行った。

### 4. 研究成果

錯体重合法にて $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiO}_3$ 組成の前駆体粉末の作製を試みたところ、第2相の析出なども見られず、 $\text{SrTiO}_3$ 相の単相が得られていることが確認され、錯体重合法によってYドーピング $\text{SrTiO}_3$ 相の合成が可能であることが確かめられた。一方 $\text{Sr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{TiO}_3$ 組成ではわずかに $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 相の析出が認められ、本組成ではYの固溶限を超えているものと思われる。得られた $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiO}_3$ 組成の前駆体粉末を1573Kでパルス通電焼結した試料においても $\text{SrTiO}_3$ 単相が得られることを確認した。得られた焼結体の熱電測定を試みた結果、電気抵抗率が極めて高い試料となっており、今回用いた測定装置では測定が困難であることがわかった。そこで焼結体の電気抵抗率を低減させる目的で、電気抵抗率の小さな $\text{TiB}_2$ 粉末を10mass%、 $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiO}_3$ 前駆体粉末に添加・混合し、同様のパルス通電焼結により $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiO}_3/\text{TiB}_2$ 複合焼結体の合成を試みた。図1に得られた焼結体のSEM組織観察写真を示す。試料はグレーの $\text{SrTiO}_3$ 相および黒色の $\text{TiB}_2$ 相の2相からなっており、特に反応相の

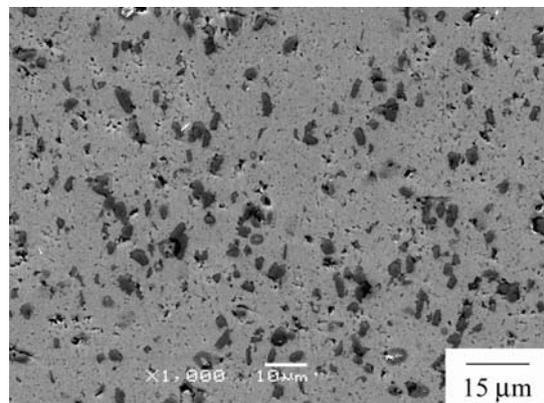


図1  $\text{Sr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{TiO}_3/\text{TiB}_2$ 複合焼結体のSEM組織観察写真。

存在は確認されなかった。この結果はXRDによる相同定の結果にも一致しており、両相が反応することなく目的とした複合焼結体が合成できることが明らかとなった。TiB<sub>2</sub>の添加により試料全体の電気抵抗率を著しく減少させることができ、熱電性能の評価が可能となった。そこでYドーピング量やTiB<sub>2</sub>添加量を変化させた試料を作製し、熱電性能を評価した。得られた各サンプルの出力因子の温度依存性を図2に示す。ゼーベック係数の絶対値および電気抵抗率はYドーピング量あるいはTiB<sub>2</sub>添加量の増加とともに減少し、これにより電気的特性の制御が可能であることがわかった。得られた出力因子は従来の固相反応法により作製されたYドーピングSrTiO<sub>3</sub>材料と比較して低温側では低くなるものの、高温側では高い値となり、従来法にほぼ匹敵する出力因子が得られた。このことから、従来法で必要であった、高温での仮焼・粉砕の繰り返し処理を施すことなく、より低温短時間でYドーピングSrTiO<sub>3</sub>相の合成が可能であることが明らかとなった。

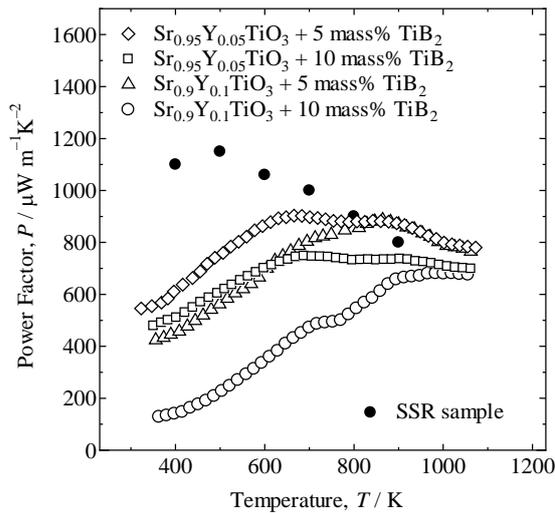


図2 各組成・添加量での出力因子の温度依存性。

焼結処理中の試料の収縮挙動を調査した結果、TiB<sub>2</sub>添加試料の収縮速度が無添加試料に比較して大きいことがわかった。この収縮速度増加効果と熱電性能との関連についてLaドーピング系試料に対し、詳細に検討を行った。図3にはTiB<sub>2</sub>添加および無添加Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>試料の収縮曲線を示す。図から明らかなようにTiB<sub>2</sub>添加により緻密化が250°C程度低温にて終了することがわかった。Yドーピング系試料でもほぼ同様の効果が得られた。このことから、焼結温度を1473K、1373K、1273Kおよび1173Kと変化させた4種類の試料を作製し、その熱電性能を評価した。その結果、ゼーベック係数は焼結温度によらず各試料ともほ

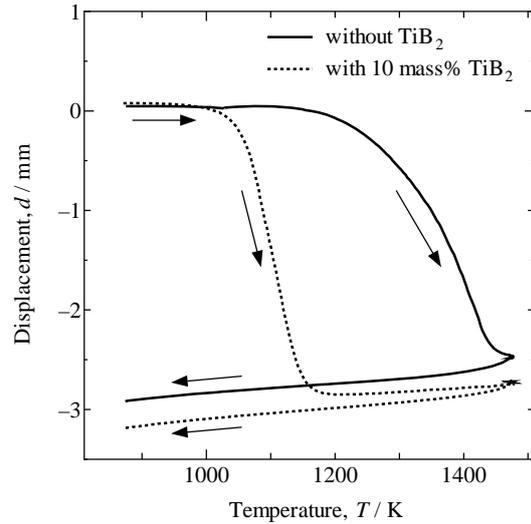


図3 TiB<sub>2</sub>添加および無添加Sr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>試料の焼結時収縮曲線。

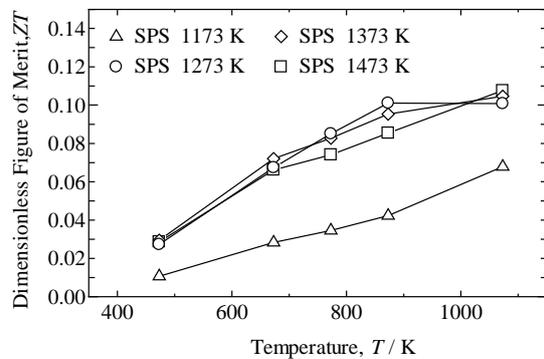


図4 各温度で焼結処理したSr<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>TiO<sub>3</sub>/TiB<sub>2</sub>複合焼結体の無次元性能指数の温度依存性。

ぼ同等の値を示す一方、電気抵抗率は1173Kの試料で高い値を示した。SEM組織観察の結果、当該試料では母相とTiB<sub>2</sub>相との密着性が不十分な部分が観察され、これが高い電気抵抗率の一因となっていると思われる。熱伝導率を評価した結果、焼結温度の上昇に伴いやや高い値を示す傾向がみられた。これは母相の粒成長に起因すると思われる。以上の結果から無次元性能指数を算出した結果を図4に示す。1173Kで低い値となったほかは、1273Kまで焼結温度を下げて性能の劣化はほとんど見られないことが確かめられ、これらの結果から、錯体重合法、TiB<sub>2</sub>添加およびパルス通電焼結の組み合わせが、従来法に比して極めて低温かつ短時間でのY、LaドーピングSrTiO<sub>3</sub>材料合成プロセスとして有望であることが明らかとなった。

SrTiO<sub>3</sub>にTiB<sub>2</sub>を添加することで緻密化温度が低減するが、緻密化が促進される要因の一つとして液相の生成が考えられる。しかしながらTiB<sub>2</sub>添加SrTiO<sub>3</sub>焼結後試料のXRDパターンやSEM観察からは反応生成物の出現が認め

られず、焼結後試料から直接、液相の形成を確認することはできない。しかしながら、TiB<sub>2</sub>添加 SrTiO<sub>3</sub>粉末の緻密化過程において、図5に示すように焼結の進行に伴って TiB<sub>2</sub>相量がわずかに減少することが分かり、焼結途中で TiB<sub>2</sub>が反応により消費されている可能性が示唆された。そこで、焼結体の SrTiO<sub>3</sub>/TiB<sub>2</sub>界面における反応相の有無について、SEMにより組織観察を行ったところ、図6に示すように反応によって生じたと思われる界面相の生成が認められた。この反応相の相同定はできていないが、TiB<sub>2</sub>相は酸素と反応することによって TiO<sub>2</sub>あるいは TiBO<sub>3</sub>、および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成することが知られている。このような反応が本試料において起こっているとすると、SrTiO<sub>3</sub>相は TiB<sub>2</sub>相との反応により酸素を奪われ、酸素欠損が導入されることが予想される。n型熱電酸化物である SrTiO<sub>3</sub>相は酸素欠損導入により電気抵抗率が低減するため、これが SrTiO<sub>3</sub>+TiB<sub>2</sub>複合体の著しい電気抵抗率低減の原因となっていることが考えられる。

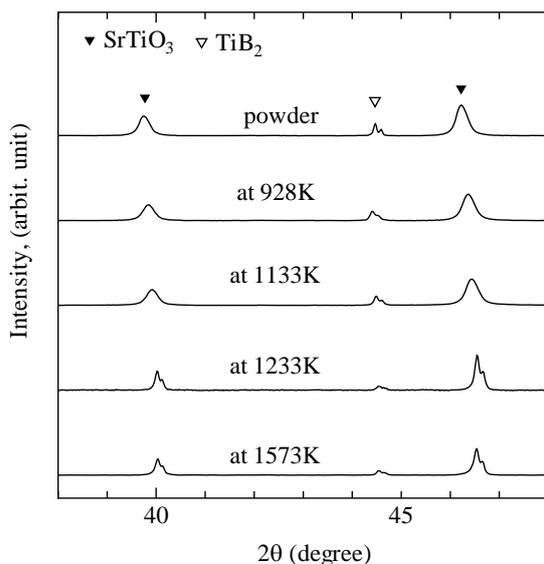


図5 各温度で焼結処理を中断した試料のXRDパターン。

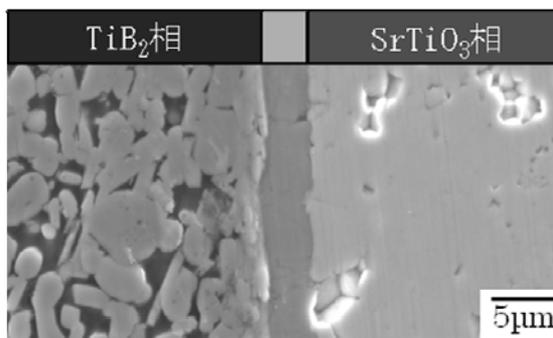


図6 SrTiO<sub>3</sub>/TiB<sub>2</sub>界面のSEM観察写真。

TiB<sub>2</sub>添加による電気抵抗の著しい低下が、SrTiO<sub>3</sub>相への酸素欠損導入によるものかを検討するために、焼結体の電気抵抗率を測定し、J. C. Maxwellの式に基づいた粒子分散型複合則による計算値と比較を行った。複合則によれば、SrTiO<sub>3</sub>+TiB<sub>2</sub>複合体の電気抵抗率は次のように表される。

$$\rho = \frac{2\rho_{TB} + \rho_{STO} + f(\rho_{TB} - \rho_{STO})}{2\rho_{TB} + \rho_{STO} - 2f(\rho_{TB} - \rho_{STO})} \rho_{STO}$$

ここで  $\rho$  は複合体の電気抵抗率、 $\rho_{TB}$  および  $\rho_{STO}$  はそれぞれ SrTiO<sub>3</sub> と TiB<sub>2</sub> の電気抵抗率、 $f$  は TiB<sub>2</sub> の体積分率である。図7に複合則により求めた SrTiO<sub>3</sub>+TiB<sub>2</sub>複合体の電気抵抗率を本実験で得られた焼結体の実測値と比較して示す。電気抵抗率の小さな TiB<sub>2</sub> を添加することによって、単純複合化を仮定した理論値も SrTiO<sub>3</sub> 相より小さな値となるが、本研究で作製した複合焼結体の電気抵抗率の実測値は、測定全温度範囲において複合体の理論値を著しく下回っており、この結果は上述の SrTiO<sub>3</sub> 相への酸素欠損導入を強く支持するものであると考えられる。この TiB<sub>2</sub> 添加による SrTiO<sub>3</sub> 相への酸素欠損導入に関連して、BaTiO<sub>3</sub> へ TiB<sub>2</sub> を添加した焼結体を作製した。図8には 1473K での PCS 焼結により作製した BaTiO<sub>3</sub> の TiB<sub>2</sub> 添加および無添加焼結体の XRD パターンを示す。TiB<sub>2</sub> 無添加の BaTiO<sub>3</sub> では、1673K でパルス通電焼結することにより、それまでの正方晶から高温安定相である六方晶への変態が生ずる。しかしながら TiB<sub>2</sub> を添加した場合には、図に示すように 1473K という低温での焼結により六方晶への変態が生じていることが分かる。BaTiO<sub>3</sub> におけるこの高温安定相への変態温度は、BaTiO<sub>3</sub> へ酸素欠損が導入されることにより低下することが報告されている。すなわち図8で観察された変態温度の低下は BaTiO<sub>3</sub> と TiB<sub>2</sub> との反

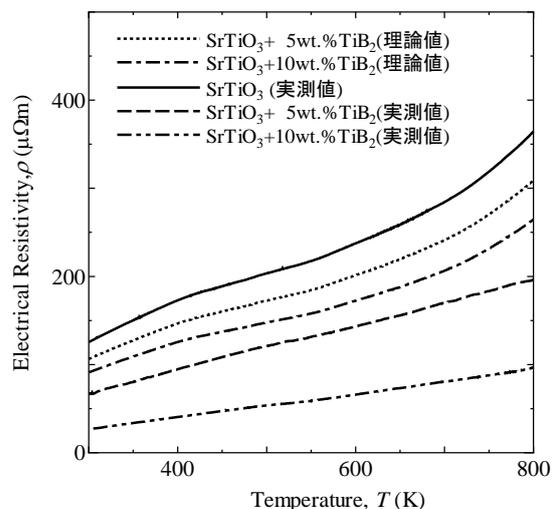


図7 TiB<sub>2</sub>添加 SrTiO<sub>3</sub> 焼結体試料の電気抵抗率の理論値および実測値。

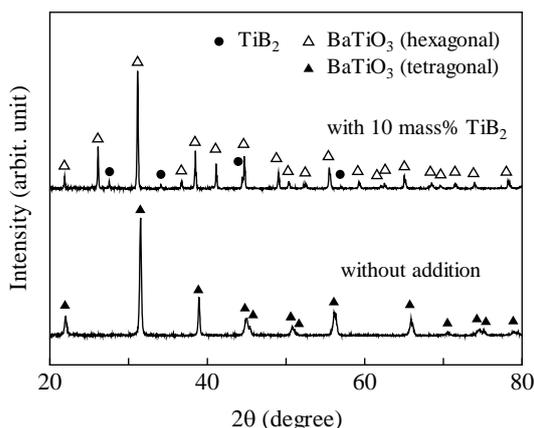


図 8 TiB<sub>2</sub> 添加および無添加 BaTiO<sub>3</sub> 試料 (1473K 焼結後) の XRD パターン.

応により BaTiO<sub>3</sub> 母相中へ酸素欠損が導入されたことを示唆していると考えられ、この結果もまた SrTiO<sub>3</sub>+TiB<sub>2</sub> 複合体において SrTiO<sub>3</sub> 相中へ酸素欠損が導入されていることを支持している. 上述のように TiB<sub>2</sub> と SrTiO<sub>3</sub> の反応に伴い B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が副生成物として形成される. これまでに SrTiO<sub>3</sub> に B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を添加した試料を焼結すると、TiB<sub>2</sub> 粉末を添加した場合と同様に緻密化温度の低下が観察され、また他相の生成も観察されないことが明らかとなっている. 以上の結果から、焼結中に SrTiO<sub>3</sub> と TiB<sub>2</sub> が反応することにより B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相が形成され、緻密化温度が低減されると同時に母相中に酸素欠損が導入されることにより単純複合化以上に著しい電気抵抗率の低下がもたらされたものと考えられる.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

① Mikio Ito and Junji Sumiyoshi, Enhancement of thermoelectric performance of Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Ag<sup>+</sup> dispersion by precipitation from Ag<sup>+</sup> aqueous solution, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 査読有, Vol. 55, (2010), 354-359.

② Mikio Ito, Naoki Hasegawa and Takayoshi Nakano, Reduction in densification temperature by TiB<sub>2</sub> addition during sintering of oxides, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 232, (2010), 12006.

③ Mikio Ito and Naoto Ohira, Transport properties of thermoelectric SrTiO<sub>3</sub> synthesized by polymerized complex method and spark plasma sintering, Journal of Physics: Conference Series, 査読有,

Vol. 232, (2010), 12005.

④ 井藤幹夫, 柳楽知也, 勝山 茂, 溶液プロセスを利用した熱電酸化物多結晶焼結体の微細構造制御と高性能化プロセスの開発, 粉体および粉末冶金, 査読有, Vol. 57, No. 4, (2010), 224-231.

⑤ 井藤幹夫, 錯体重合法およびパルス通電焼結法を利用した SrTiO<sub>3</sub> 系熱電変換材料の合成, 粉体および粉末冶金, 査読有, Vol. 56, No. 6 (2009), 371-376.

[学会発表] (計 9 件)

① 井藤幹夫, TiB<sub>2</sub> を添加した SrTiO<sub>3</sub> 粉末の焼結挙動, 第 15 回 SPS 研究会, 2010. 12. 2, 大阪市立工業研究所.

② 長谷川直輝, 井藤幹夫, SrTiO<sub>3</sub> 焼結体の緻密化挙動に及ぼす TiB<sub>2</sub> 複合化効果, 日本金属学会, 2010. 9. 27, 北海道大学.

③ 長谷川直輝, 井藤幹夫, 中野貴由, パルス通電焼結により合成した SrTiO<sub>3</sub>+TiB<sub>2</sub> 複合体の緻密化挙動, 粉体粉末冶金協会, 2010. 5. 26, 早稲田大学.

④ 井藤幹夫, SPS を利用した SrTiO<sub>3</sub> 系熱電変換材料の低温迅速合成, 第 14 回 SPS 研究会, 2009. 11. 20, 東北大学.

⑤ 長谷川直輝, 井藤幹夫, 中野貴由, Reduction in densification temperature by TiB<sub>2</sub> addition during sintering of oxides, The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4), 2009. 11. 19, 舞子ビラ神戸.

⑥ 井藤幹夫, 大平直人, Transport properties of thermoelectric SrTiO<sub>3</sub> synthesized by polymerized complex method and spark plasma sintering, The 4th International Symposium on Atomic Technology (ISAT-4), 2009. 11. 19, 舞子ビラ神戸.

⑦ 長谷川直輝, 井藤幹夫, 中野貴由, SrTiO<sub>3</sub> 粉末の焼結挙動に及ぼす TiB<sub>2</sub> 添加効果, 日本金属学会, 2009. 9. 15, 京都大学.

⑧ 井藤幹夫, 川田健太郎, 長谷川直輝, 中野貴由, SrTiO<sub>3</sub> 熱電材料の焼結挙動に及ぼす TiB<sub>2</sub> 添加の影響, 日本金属学会, 2009. 3. 29, 東京工業大学.

⑨ 井藤幹夫, 錯体重合法およびパルス通電焼結法を利用した SrTiO<sub>3</sub> 系熱電変換材料の合成, 粉体粉末冶金協会, 2008. 11. 5, 九州大学.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

井藤 幹夫 (ITO MIKIO)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 00294033