

機関番号：82626

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760571

研究課題名（和文） チタン系酸窒化物を用いた新規熱電変換材料の開発

研究課題名（英文） Development of the titanium oxynitride thermoelectric material

研究代表者

三上 祐史（MIKAMI MASASHI）

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：10415747

研究成果の概要（和文）：

TiO₂を部分的に窒化した酸窒化チタンをTiO₂粉末とTiN粉末の固相反応により作製した。出発原料の混合比を調節することにより、マグネリ相Ti_nO_{2n-1}（n=9～5）の各相に制御できることが分かった。このマグネリ相酸窒化チタンでは、酸化チタンに比べてゼーベック係数が減少するものの導電性が大幅に向上した。また、マグネリ相化により結晶構造に周期的な欠陥が導入された結果、フォノン散乱効果が増大し、熱伝導率が大幅に低減した。これらの効果により、TiO₂に比べて飛躍的に高い熱電性能が得られた。

研究成果の概要（英文）：

The partially nitrogen-substituted titanium oxide was synthesized by a solid state reaction of TiO₂ and TiN. It was confirmed that the single phase of each magneli structure, Ti_nO_{2n-1} (n=9~5), can be obtained by the adjustment of mixing ratio in raw powders. In the magneli titanium oxynitride, electrical conductivity was significantly improved compared to TiO₂ while Seebeck coefficient was decreased. In addition, the periodical defect in the crystal structure of magneli phase induces phonon scattering, resulting in the reduction of thermal conductivity. From these effects, the oxynitride titanium exhibits the much higher thermoelectric performance compared to TiO₂.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：電気・電子材料

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：熱電変換材料、酸化チタン、酸窒化物、マグネリ相、熱電特性

1. 研究開始当初の背景

あらゆる熱からの発電が可能な熱電変換技術は、省エネルギー技術として実用化が期待されている。例えば、現在の化石エネルギー資源の利用においては、6割以上もの1次

エネルギーが熱損失として利用されること無く大気中に排出されている。これを数%でも熱電発電により電力として回収・再利用できれば、エネルギー利用効率が向上する。しかし、廃熱は工場や自動車など小規模に分散

して発生しており、個々にエネルギー回収するためには大量の熱電デバイスが必要となる。これまでに開発されてきた金属間化合物に代表される熱電材料については、10%程度のエネルギー変換効率を示す発電デバイスが既に開発されている。しかし、BiやTe、Sb、Geなど希少元素を含むことから原料の大量消費は非現実的であり、また高コストであることから汎用的な普及は困難である。これに対して、近年開発が進んできた酸化物熱電材料は、従来の熱電材料と比べて地殻存在量の多い遷移金属の酸化物から構成され、また材料の作製方法は既存のセラミックス製造技術を利用することができることから安価に大量供給が可能であり、実用性が高い。実際にp型の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ に代表されるCo系酸化物は優れた熱電特性を示し、実用化に向けたバルク材料の製造方法や発電デバイス化の検討まで進んでいる。

一方、熱電デバイスにおいてp型と対になるn型酸化物材料については、まだ十分に高い熱電特性を示す材料は開発されていない。AlをドーブしたZnOなどは比較的高い熱電特性が報告されているが、高温で昇華する性質があることから実用的ではない。これに対して、チタン系の酸化物は比較的安定な材料であり、またペロブスカイト型の SrTiO_3 において高い熱電特性が報告されるなど、有望なn型酸化物材料として期待されている。

2. 研究の目的

チタン系酸化物 TiO_2 は大きなゼーベック係数を有するが、絶縁性であるために熱電性能が低い。そこで、電気伝導を担うキャリアをドーブし、導電性を与えることにより、熱電性能の向上を図る。その方法として、これまでは酸素の不定比性を利用した還元処理による酸素欠損の導入が検討されている。この酸素欠損 TiO_{2-x} では電子がドーブされることにより導電性が向上し、熱電性能が改善することが報告されている。一方、本研究では金属並みに高い導電性を有するTiNに着目した。すなわち、TiNそのものは金属的な伝導帯を形成するため高いゼーベック効果は期待できないが、酸素との大きな不定比性により酸窒化物 TiO_xN_y となった場合には、キャリア濃度の増減や結晶構造の変化により伝導を担うTi 3d軌道の状態に変化が現れるため、高い熱電性能が発現する可能性がある。

本研究では、新規な熱電材料としてチタン系酸窒化物 TiO_xN_y について、組成比を制御した試料を作製し、熱電特性に与える影響を調べた。熱電材料の性能は $Z = S^2 \sigma / \kappa$ (S :ゼーベック係数、 σ :導電率、 κ :熱伝導率)で評価される。すなわち、熱電材料にはゼーベック係数と導電率がともに大きく、熱伝導率が低い材料が求められる。 TiO_2 は絶縁性であり、またTiNは高い導電性を有するのみでゼーベック係数が低い。そのため、両材料ともそのままでは良い熱電材料ではない。しかし、両材料の機能を複合化したチタン系酸窒化物 TiO_xN_y では、その組成比を制御することにより、金属並みに導電性の高いTiNから、絶縁性であるもののゼーベック効果が高い TiO_2 まで電気特性を制御することが可能であると考えられる。

酸素と窒素の組成比は結晶構造やキャリア濃度に影響を与え、その結果としてTi 3d軌道の状態に影響されるゼーベック係数や導電性に対して変化を与えると予想される。また、熱伝導率についても不定比な酸素と窒素によって結晶構造に乱れを導入し、フォノンの伝導を抑制することが可能であると考えられる。つまり、チタン系酸窒化物において酸素と窒素の組成比は3つの熱電特性いずれにも影響を及ぼすことが予想される。本研究では、実際に酸窒化チタン試料を作製し結晶構造や物性について評価を行い、それらの相関関係について考察を行うことにより、Ti系酸化物材料において熱電性能を最大化するための材料設計指針を明らかにする。

3. 研究の方法

酸窒化チタンの作製方法としては、 TiO_2 とTiNを出発原料とする固相反応を用いた。エタノールを溶媒とする湿式法を用いて、遊星型ボールミルにより原料粉末を混合した。得られた混合粉末を黒鉛型に充填し、通電焼結法により固化成形した。

得られた焼結体について下記の評価を行った。焼結体の結晶相の同定については、X線回折法を用いた。焼結体の微細組織については走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、結晶構造の詳細な観察は透過電子顕微鏡を用いて行った。

焼結体の熱電特性については、ゼーベック係数・導電率同時測定装置、およびレーザフラッシュ法による熱伝導率測定装置を用い

て行った。

4. 研究成果

チタン系酸窒化物の単相試料の作製方法について検討を行った。その結果、ナノメートルサイズの TiO_2 粉末とTiN粉末を出発原料とし、遊星型ボールミルにより十分に混合し、均質化した粉末を固相反応させることで単相試料が得られることが分かった。

まず、原料粉末の混合には可能な限り均質化することが求められる。金属粉末の混合の場合には、メカニカルアロイング効果などによる機械的な合金化が可能であるが、 TiO_2 とTiNとの場合には、そのような効果は得られない。そのため、出発原料には可能な限り微細な粉末を用いることが求められた。そこで、ナノメートルサイズの粉末を出発原料とした。一方、粉末の粒子径が細かい場合には、粒子が凝集しやすい。このような場合には、混合による均質化が妨げられる。そこで、湿式法による混合を検討した。その結果、遊星型ボールミルにより、ナノメートルサイズの微細な原料粉末を用いて、エタノールを溶媒とした湿式法により混合を行うことで、十分に均質化された混合粉末が得られた。

つぎに、焼結には TiO_2 とTiNを反応させ、酸窒化物への単相化が求められる。とくにTiNに対しては、高温で酸化する性質があるため、真空もしくは還元雰囲気下での焼結が求められる。一方、 TiO_2 は還元雰囲気下では酸素を失う。そこで、真空雰囲気下で焼結を行った。また、高い導電性を得るためには焼結体の緻密化が求められる。そこで、粉末を黒鉛型に充填し、加圧下で焼結を行う通電焼結法により焼結体を作製した。

その結果、図1に示すように、十分に緻密化された焼結体を得られた。焼結体は数十 μm 程度の結晶粒から構成されており、ナノメートルサイズの出発原料に比べて非常に大きくなっていることから、焼結中に大幅な粒成長が起こったことが分かる。また、焼結体のX線回折パターンから、結晶相の同定を行った(図2)。TiNを混合せずに、 TiO_2 のみを焼結した場合には、ルチル型の酸化チタンと一致した(図2のa))。このことから、焼結時に大幅な酸素の脱離による結晶相の遷移は起こっていないことがわかる。一方、 TiO_2 とTiNの混合粉を焼結した場合には、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n=9\sim 5$)で表されるマグネリ相と

一致した。例えば、 TiO_2 とTiNを8:1の比で混合した場合には、 Ti_8O_{15} ($n=8$)と一致した(図2のb))。仮に、完全に窒素が酸素を置換した場合には、 $\text{Ti}:(\text{O}+\text{N})=9:17$ であるため、 $n=9$ のマグネリ相 Ti_9O_{17} が生成するはずである。これに対して、本研究では Ti_8O_{15} が得られたことから、焼結時における酸素もしくは窒素の脱離、または酸素と窒素のイオン半径の違いが、マグネリ相のn数の違いに影響を与えているものと考えられる。

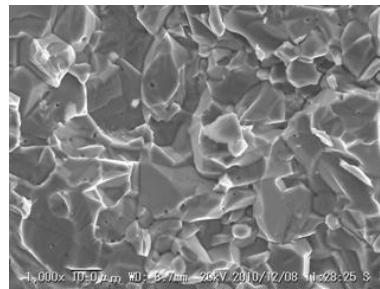


図1 酸窒化チタン焼結体の微細構造

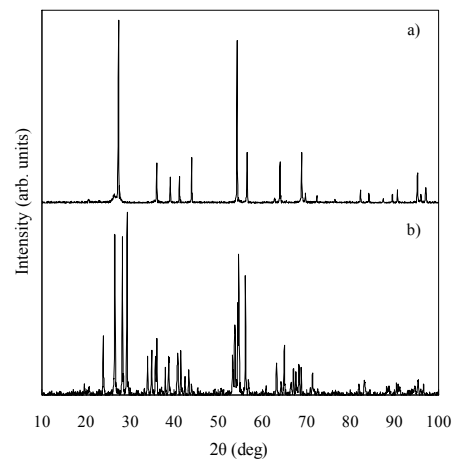


図2 a) TiO_2 焼結体およびb) 酸窒化チタン焼結体のX線回折パターン

作製した焼結体の熱電特性を評価した。図3に TiO_2 焼結体と Ti_8O_{15} 焼結体の電気抵抗率の温度依存性を示す。いずれの試料においても温度とともに電気抵抗率が減少することから、半導体的な電気特性を有することが分かる。本研究で作製した TiO_2 焼結体の電気抵抗率は一般的な絶縁性の酸化チタンに比べて非常に小さい。これは、焼結時の酸素の脱離により酸素欠損が導入され、電子がドーピングされたことが原因であると考えられる。結晶構造がルチル型を保持しており、大幅な酸素

欠損ではないことから、酸素欠損が電気抵抗に与える影響は非常に大きいと考えられる。一方、 Ti_8O_{15} 焼結体では、さらに小さい電気抵抗率が得られた。これは、チタンに対して窒素が一つの窒化チタン TiN と反応させたことにより、酸素サイトを占める陰イオンの数が減少し、より多くの酸素欠損が導入され、その結果として、より多くの電子が導入された結果であると考えられる。

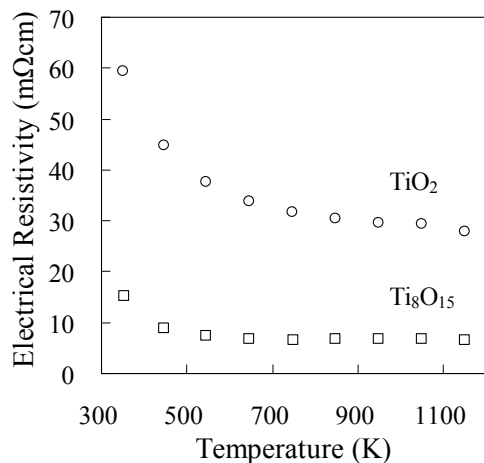


図3 酸窒化チタン焼結体の電気抵抗率の温度依存性

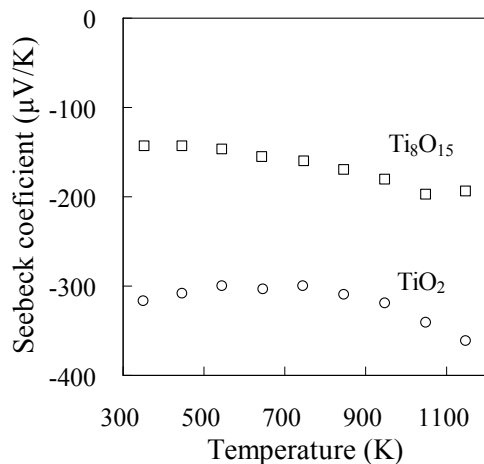


図4 酸窒化チタン焼結体のゼーベック係数の温度依存性

図4に TiO_2 焼結体と Ti_8O_{15} 焼結体のゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数の絶対値は温度とともに大きくなった。電気抵抗が温度とともに減少することに加えて、ゼーベック係数も高温で増大することから、酸窒化チタンは高温でより優れた熱電性能を示すことが示唆される。ゼーベック係

数の絶対値は、 TiO_2 焼結体に比べて Ti_8O_{15} 焼結体では小さくなった。これは、上記のように酸素欠損量の増大によって電子がドーブされ、キャリア濃度が増加したことが原因と考えられる。しかし、全ての測定温度範囲において、 $-140 \sim -200 \mu\text{V}/\text{K}$ の大きなゼーベック係数を保つことから、 TiO_2 焼結体に比べて Ti_8O_{15} 焼結体ではパワーファクタが向上した。

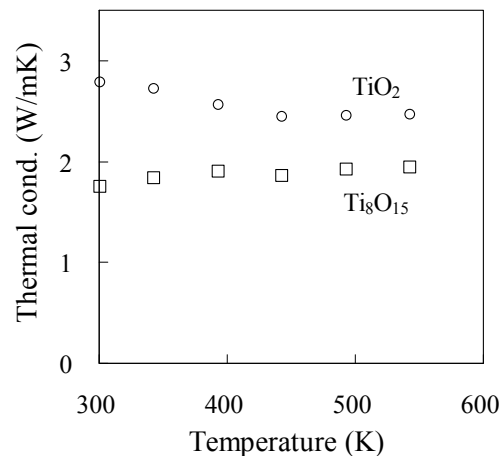


図5 酸窒化チタン焼結体の熱伝導率の温度依存性

図5に TiO_2 焼結体と Ti_8O_{15} 焼結体の熱伝導率の温度依存性を示す。 TiO_2 焼結体の熱伝導率は、これまでに報告されている酸化チタンの熱伝導率に比べて小さい。これは、結晶粒界におけるフォノン散乱の効果に加えて、酸素欠損の導入による結晶構造内での点欠陥が、フォノン散乱効果を増大させ、熱伝導率を低減させていると考えられる。一方、 Ti_8O_{15} 焼結体ではさらに熱伝導率が低減された。これは、結晶構造がマグネリ相化されたことにより、単位ユニットが増大したことが原因と考えられる。また、TEM観察において、電子線回折パターンに TiO_2 には無い副次的な回折スポットが観察された。このことから、 Ti_8O_{15} 焼結体では周期的な面欠陥構造など、超周期的な構造が導入されているものと考えられる。このような、構造の変化が熱伝導率の低減に寄与したものと考えられる。

以上の熱電特性の測定結果から、熱電性能指数を算出した(図6)。いずれの焼結体においても、温度とともに電気抵抗が低減し、ゼーベック係数が増大したことから、熱電性能指数は温度とともに増大した。 Ti_8O_{15} 焼結

体では、 TiO_2 焼結体に比べてゼーベック係数の絶対値が減少したものの、電気抵抗率と熱伝導率が大幅に低減されたことから、より大きな熱電性能指数が得られた。

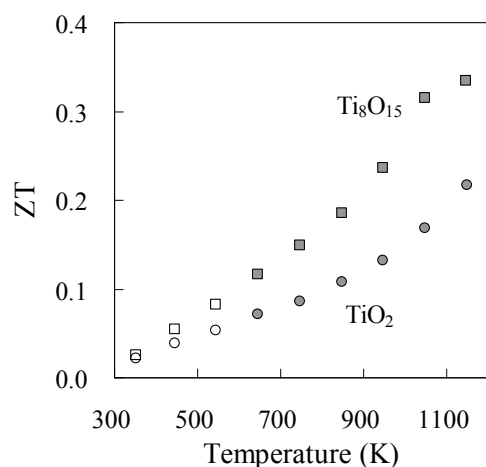


図6 酸窒化チタン焼結体の熱電性能指数の温度依存性（灰色で塗りつぶした点では、熱伝導率は外挿値を用いた）

以上の結果から、 TiO_2 とTiNを固相反応させた酸窒化チタンでは、酸素欠損によるキャリアドーピングが導電性を向上させ、電気的な熱電特性を改善することが分かった。また、マグネリ相化されることにより、結晶構造に周期的な欠陥構造が導入され、熱伝導率が大幅に低減することが分かった。このように、キャリア濃度制御による電気的な特性の制御に加えて、結晶構造を制御することでさらに熱的な特性を改善することが、総合的な熱電性能の向上に効果的な方法であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計1件）

① 三上祐史、尾崎公洋、小林慶三、Thermoelectric Properties of TiO_2 -based Materials、招待講演、THERMEC' 2009、2009年8月27日、ベルリン。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三上 祐史 (MIKAMI MASASHI)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：10415747