

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289260

研究課題名(和文) 自然超格子熱電材料における電気と熱伝導特性の独立制御

研究課題名(英文) Exclusive control of electric and thermal conductivities of thermoelectric materials having a natural superlattice structure

研究代表者

田中 克志 (TANAKA, Katsushi)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30236575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：部分還元されたTiO<sub>2-x</sub>(x=0.1:マグネリ相)はTiO<sub>2</sub>層とTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が規則的に配列した自然超格子である。電気特性を変化させずに熱伝導率を低下させるため4価のZrとSnの添加を試みた。Zrは期待通り固溶したが、Snは固溶しなかった。しかしながらZrを固溶させることで熱伝導率はそれほど低下せず、電気的な特性が劣化する結果となり熱電特性を改善することはできなかった。

研究成果の概要(英文)：Partially reduced TiO<sub>2-x</sub> (x=0.1: Magnelli phase) consists of a regular stacking of TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers as a natural superlattice structure. To reduce the thermal conductivity without changing electrical properties, quadrivalent impurities of Zr or Sn are added to the crystal. Zr makes solid solution as expected but Sn does not make solid solution. Thermal conductivity of Magnelli phase does not significantly change upon alloying with Zr. On the other hand, the alloying lowers electric conductivity. As a result, thermoelectric properties are not improved by the alloying with Zr.

研究分野：材料物性

キーワード：熱電材料 酸化物 マグネリ相 層状化合物 不純物元素

### 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に広く用いるためには、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。最近、二次元電気伝導体である  $\text{Na}_2\text{CoO}_4$  のような層状酸化物において優れた電気伝導と  $100\mu\text{V/K}$  を超えるようなゼーベック係数が両立している (K. Koumoto *et al.*, CRC Handbook of Thermoelectrics など) ことや、同様な二次元電気伝導体を人工超格子によって作製することで、実用レベルといわれる  $ZT=1.0$  を大きく超える材料を創製する (R. Venkatasubramanian *et al.*, Nature, 413(2001), 597) ことが可能であり、低次元の電気伝導状態を用いることで優れた熱電特性が得られると考えられている。

### 2. 研究の目的

ありふれた材料であるチタン酸化物(ルチル)を減圧下で熱処理し、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)。この熱処理による部分的な還元では、酸素欠損に伴い組成を  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  で表すことのできる単原子面の面欠陥が、ルチル結晶中にほぼ等間隔に生成することが知られている。

さらに良好な熱電特性を得るために、まずこの特徴的な結晶構造と良好な熱電特性との関係について理論的な解析を進めた。バンド計算からはこのマグネリ相は伝導電子が  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層に局在した二次元電導体と考えるのが妥当であることが明らかになった。一方、電子状態密度からマグネリ相中の  $\text{TiO}_2$  層はフェルミ面にほとんど状態密度を持たず、電気伝導に寄与していないと予想されるが、熱伝導率は大きいことからマグネリ相全体の熱伝導を大きなものにし、熱電特性を低下させている。

上記のような研究を踏まえ、チタン酸化物

マグネリ相の非電気伝導層である  $\text{TiO}_2$  層に熱伝導を妨げるような格子欠陥を導入することによって熱伝導率を低下させれば、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層の電気伝導特性に影響を与えることなく結晶全体の熱電特性が向上するのではないかと考えた。そこで、チタン酸化物マグネリ相の電気伝導に寄与している  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層の密度制御による電気的特性の制御と、熱伝導に大きく寄与している  $\text{TiO}_2$  層への選択的な格子欠陥の導入による熱伝導特性の制御を独立に行うことが可能であるかを明らかにすること。またそれが可能であるならば、その手法によってチタン酸化物マグネリ相の熱電特性を最大限に向上させることを目的とした。

### 3. 研究の方法

1). 四価元素添加( $\text{Ti}_2\text{M})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相の作製  
チタン酸化物マグネリ相において  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層における Ti の価数は 3 価であり、 $\text{TiO}_2$  層では 4 価であるとされている。したがって 4 価のイオンが安定で 3 価のイオンが不安定であるような遷移金属酸化物を添加すると、そのほとんどが  $\text{TiO}_2$  層に固溶し点欠陥を形成することが期待される。そのような酸化物の中で  $\text{TiO}_2$  と固溶体を形成することが知られている  $\text{ZrO}_2$  (U. Troitzsch *et al.*, J. Mater. Sci. 40(2005) 4571),  $\text{SnO}_2$  (H.P. Naidu *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. 81(1998) 2176) を 6mol% 程度まで添加した ( $\text{Ti}_2\text{M})\text{O}_2$  を作製した。実際に期待するように添加元素が  $\text{TiO}_2$  層に固溶するかどうかは不明であったが、予備的に行った第一原理計算とモンテカルロ法を組み合わせた理論計算では、Zr は、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層に固溶した状態は不安定であり  $\text{TiO}_2$  層にのみ固溶することが示されている。Zr, Sn とともに原子量が Ti と大きく異なるため、これらの点欠陥の生成によって  $\text{TiO}_2$  層における熱伝導率が低下することが期待された。

目的とする ( $\text{Ti}_2\text{M})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相の酸素欠損量の調整は、原料粉末に所定量の TiO を混合することにより行った。

混合物を焼結する際、 $\text{TiO}_2$  は単体では比較的焼結性が良い酸化物であるが、 $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  粉末を混合すると焼結性が著しく低下することが予想された。均一に固溶した緻密焼結体を作製するため、遊星型ボールミルを用いて粉砕・混合を行うとともに、焼結時に HIP 処理を行うことで焼結体の緻密化を図った。

酸素欠損量は超格子周期を決定する重要なパラメータである。酸素欠損量は直接面欠陥量に対応するため面欠陥の平均周期を測定することで決定することができる。X 線回折装置を用いて超格子構造に由来する回折ピークの回折角を測定することで決定した。

#### 2). 熱電特性の測定

作製した焼結材からダイヤモンドホイールソーで試料を切り出す。その電気抵抗とゼーベック係数のは現有の熱電特性評価装置を用いて行った。

#### 4). 添加元素の占有位置の特定

作製した焼結材から薄板を切り出した後、イオンスライサーを用いて透過電子顕微鏡観察用の薄片を作製した。透過型分析電子顕微鏡を用いることで、原子分解能で添加元素の分布を調べた。

#### 4. 研究成果

##### 1). 四価元素添加( $(\text{Ti},\text{M})\text{O}_{2-x}$ ) マグネリ相の作製

添加する四価元素として Zr と Sn を選択し、マグネリ相への固溶状態を X 線回折測定によって調べた。Zr を添加した  $(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相の X 線回折プロファイルを図 1 に示す。今回作製した全ての試料において  $\text{ZrO}_2$  や複合酸化物などの回折ピークは観察されず、添加した Zr が全てマグネリ相に固溶することが明らかとなった。また、X 線回折プロファイルにおける回折ピーク間隔も変化していないことから、酸素欠損に伴う面欠陥の間隔も変わらないことが示された。

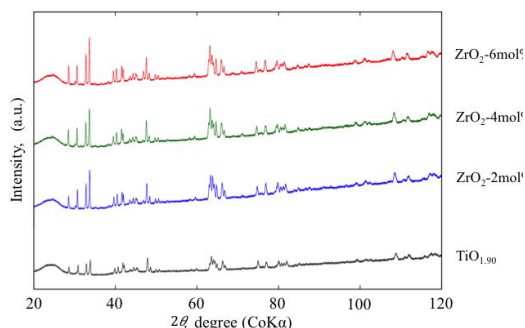


図 1  $(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相の X 線回折プロファイル

$(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相中の Zr 原子の固溶状態を詳しく調べるために透過電子顕微鏡観察を行った。図 2 に  $\text{ZrO}_2$ -6mol% 添加試料の HREM 像を示す。無添加材と同様、規則正しく面欠陥が導入されていることが直接観察された。

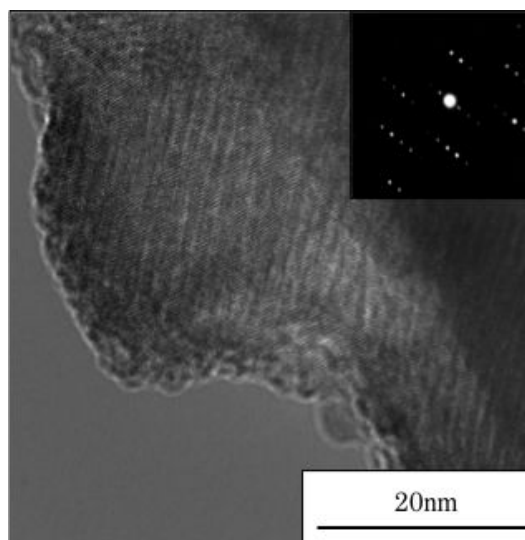


図 2  $\text{ZrO}_2$ -6mol% 添加試料の HREM 像

さらに、原子分解能で組成分析を行った結果を図 3 に示す。面欠陥面（シアー面）上の遷移金属サイトにおいて Zr 原子濃度が低下しているような分析結果が得られ、予想どおり四価の添加元素は  $\text{TiO}_2$  層に固溶していると考えられる。ただし、この分析では分析精度が十分で無いため、さらに確認のための実験が必要であると考えている。

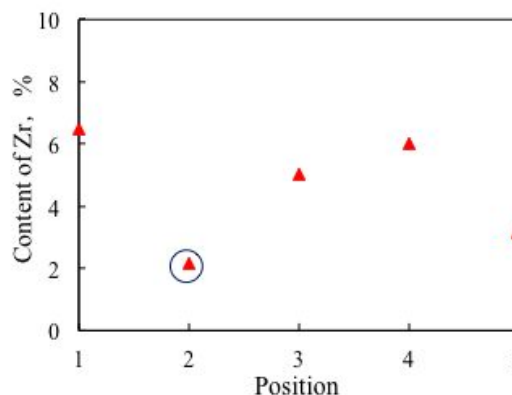
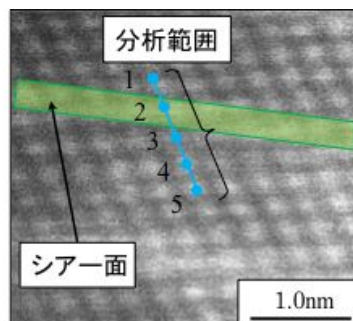


図 3 STEM による  $(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相の組成分析結果

一方、Sn を添加した  $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相の X 線回折プロファイルは図 4 に示すように添加量の増加に伴い、プロファイル形状は  $\text{TiO}_2$  のものに近づいていき、4mol% 以上の添加では  $\text{TiO}_2$  のものに一致した。これは酸素欠損量が低下していることを示している。

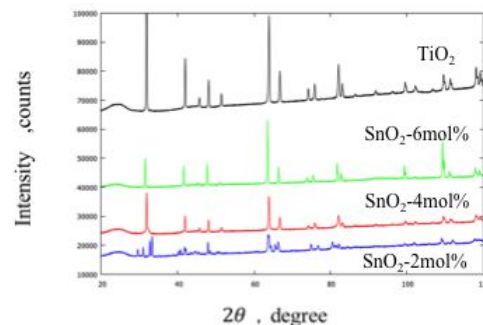


図 4  $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_{2-x}$  マグネリ相の X 線回折プロファイル

この変化の原因を明らかにするため、試料の表面を機械研磨後 SEM で観察した。その結果を図 5 に示す。図 5 に見られる白い部分は、分析の結果金属 Sn であることが明らかになった。以上のことから、 $\text{SnO}_2$  の形で添加しても Sn はマグネリ相には固溶することが

できず、マグネリ相中の  $Ti_2O_3$  層によって還元され金属 Sn となり、その結果、 $Ti_2O_3$  層が酸化されることで全体に  $TiO_2$  相になったと考えられる。

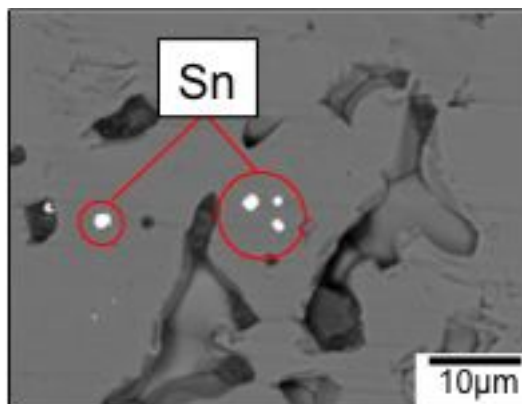


図 5  $SnO_2$ -4mol% 添加試料の SEM 像

以上のように同じ四価元素でも Zr はマグネリ相に固溶し、Sn は固溶しないことが明らかになった。この両元素の挙動の違いは酸化物の安定性を示すエリンガムダイアグラムによって説明できる。マグネリ相に固溶する元素を探索する場合は、酸化物の安定性にも十分な注意を払わないといけないことが明らかとなった。

## 2). 熱電特性の測定

マグネリ相へ固溶することが明らかになった  $(Ti,Zr)O_{2-x}$  マグネリ相について熱電特性の測定を行った。以下に結果を示す。

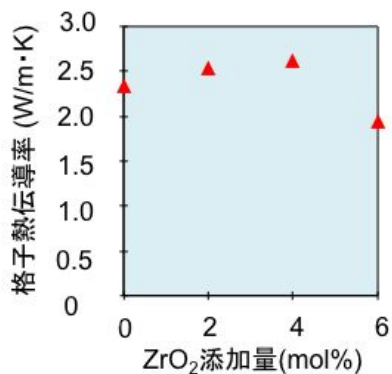


図 6  $(Ti,Zr)O_{2-x}$  マグネリ相の格子熱伝導率の組成依存性。

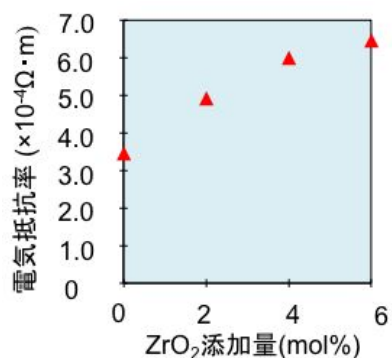


図 7  $(Ti,Zr)O_{2-x}$  マグネリ相の電気抵抗率の組成依存性

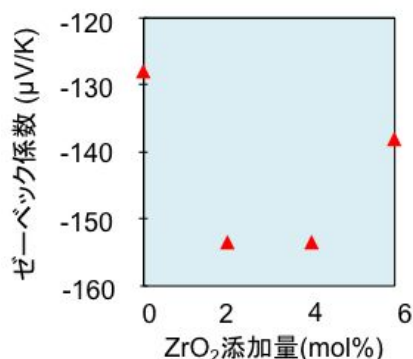


図 8  $(Ti,Zr)O_{2-x}$  マグネリ相のゼーベック係数の組成依存性

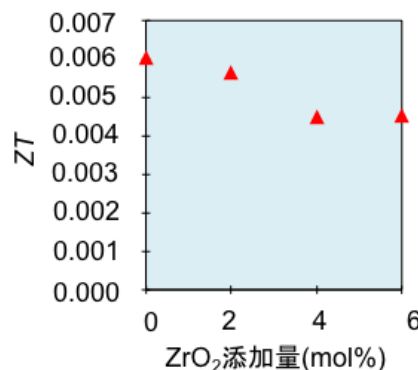


図 9  $(Ti,Zr)O_{2-x}$  マグネリ相の無次元性能指数の組成依存性

本研究では Zr 添加により電気的な特性を変えることなく熱的な特性が向上することを期待していたが、実際には期待どおりにはならなかった。このような結果となった原因として結晶中の電気伝導が三次元伝導になっていることが考えられる。今後、マグネリ相の単結晶を作製することで、マグネリ相中の伝導特性の詳細を明らかにする必要がある。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

高井優, 佐藤博紀, 田中克志

"酸素欠損型チタン酸化物の熱電特性における四価不純物の効果"

日本金属学会 2016 春期大会, 2016/3/24, 東京.

Y. Takai, H. Satoh and K. Tanaka;

"Thermoelectric Properties in Titanium Oxides Doped with Quadrivalent Impurities", 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 2016/8/2, Kyoto.

〔その他〕

ホームページ等

<http://mm4.scitec.kobe-u.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

田中 克志 ( TANAKA, Katsushi )  
神戸大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号 : 3 0 2 3 6 5 7 5

### (2)研究分担者

### (3)連携研究者

### (4)研究協力者

佐藤 博紀 ( SATO, Hiroki )  
高井 優 ( TAKAI, Yutaka )