

不定比酸化物 TiO_x の作製と熱電特性に関する研究

藤代・内藤研究室 22212034 渡辺卓真

○序論

近年、クリーンエネルギーとして注目いる熱電発電は、ゼーベック効果を利用して、発電所や自動車などの排熱を回収し、電気エネルギーに直接変換する技術である。温度差あたりの起電力はゼーベック係数 S と呼ばれる。発電に用いられる熱電材料は無次元性能指数 $ZT (= S^2 T / \rho \kappa)$ や出力因子 $P (= S^2 / \rho)$ を用いて評価することができ、 $ZT > 1$ および $P > 10^3 \text{ W/mK}^2$ が実用化の目標値とされている。

不定比酸化物 TiO_x は、酸素量 x の値に応じて多様な結晶構造を取り、中でも Magneli 相と呼ばれる組成 ($1.75 \leq x \leq 1.89$) は、 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n: 4, 5, \dots, 9$) という組成式で表される。この結晶相は、せん断構造と呼ばれる平面欠陥を有した構造に起因する、低い熱伝導率 κ を持ち、 $\sim 1 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度の低い電気抵抗率 ρ と $\sim 100 \mu\text{V/K}$ の大きなゼーベック係数 S を示し、比較的高い ZT を示す。

これまでに、 TiO と TiO_2 の混合粉末を石英管中で仮焼きし、Hot Press 法で焼結した試料で、 $ZT = 0.12$ ($x = 1.90$, at 773 K) を示した報告^[1] や、 TiO を加熱して得た TiO_x 粉末を Hot Press 法で焼結した試料で、 $ZT = 0.23$ ($x = 1.83$, at 1073 K) を示した報告^[2] 等がある。

ZT の向上のひとつの手法に格子熱伝導率の低減がある。これには点欠陥および粒界の増加が効果的である。不純物を添加することで点欠陥は増加するが、電気的特性を損なわない必要がある。

本研究では、 TiO と TiO_2 をボールミルで混合・粉碎した粉末を、そのまま放電プラズマ焼結 (SPS) 法で焼結するという簡易な方法で TiO_x の作製を行い、熱電性能の向上を目指した。さらに、 Si^{4+} を T^{4+} に置換することで、電荷のバランスを変えないまま、点欠陥を導入して熱伝導率を低減し、 ZT のさらなる向上を目指して実験を行った。

○実験方法

原料粉末には TiO_2 、 TiO 、 SiO_2 を用いた。化学量論比に基づいて秤量し、これらの混合粉を遊星ボールミルで、エタノールを溶媒として 4h の間混合を行った。その後、粉末を乾燥させて、SPS 法を用いて焼結 (~1573 K) を行った。構造評価には粉末 XRD 法を用いた。酸素量 x の決定には熱重量 (TG) 分析を用いた。物性評価は $10 \text{ K} < T < 723 \text{ K}$ の温度範囲で、電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ について行い、熱電特性を評価した。

○実験結果と考察 TiO_x

作製した試料の XRD パターン及び構成相を図 1 に示す。酸素量によって異なる構成相をとり、単相または二相の Magneli 相から構成された。原料粉末である TiO_2 および TiO の残留は見られず、構成相から予測される x (Ti_5O_9 であれば $x = 1.80$) は TG 方で推定した x とおよそ一致した。充填率はいずれも 95% 以上であった。以上から良質な試料を作製できたと言える。

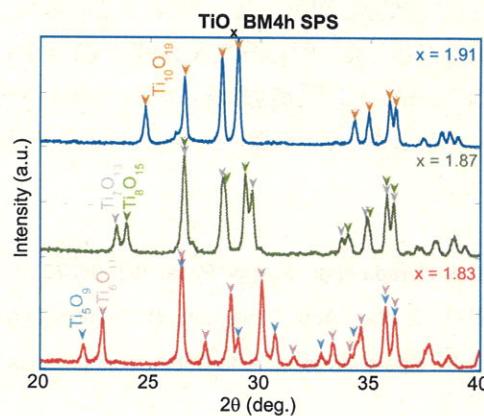


図 1 TiO_x の XRD パターン及び構成相

作製した試料および報告例のZTの温度依存性を図2に示す。本研究での最高値はZT = 0.12 ($x = 1.87$, at 736 K)であり、簡易な作製方法を用いて、報告例と同等の性能を得ることができた。

○実験結果と考察 $Ti_{1-y}Si_yO_{1.87}$

図2に示した結果から、 $TiO_{1.87}$ がおよそ最も高い性能を持つ組成だと判断し、酸素量xを固定したままSiの添加量を変えて試料を作製した。XRDパターン及び構成相を図3に示す。すべてのSi添加試料で、原料粉末の SiO_2 のピークが見られたため、Siが TiO_x 中に固溶しなかったと考えられる。このため、実際の組成は $TiO_{1.87-\alpha} + ySiO_2$ ($\alpha > 0$)となり、 SiO_2 の添加に伴って、酸素量は減少し、 Ti_8O_{15} は Ti_7O_{13} に変化した。

図4に $Ti_{1-y}Si_yO_{1.87}$ の(a)P、(b) κ 、(c)ZTの温度依存性を示す。出力因子は熱電特性の電気的寄与を表す。 Ti_8O_{15} ($x = 1.88$)と比べて Ti_7O_{13} ($x = 1.86$)は、 ρ が小さくSも小さい。これに加えて、 ρ が大きい SiO_2 が残留した。これらの結果として、添加量の増加に伴ってPは減少した。 κ は、 $y = 0.02$ では減少が見られず、 $y = 0.05$ ではわずかに減少し、 $y = 0.07$ で15-20%の減少を示した。Si添加試料のZTは $y = 0.00$ よりも減少し、 $300 K < T < 600 K$ の範囲で同程度の値を示した。 $T > 600 K$ では $y = 0.07$ の値が急増し、736 Kで $y = 0.00$ と同程度の値を示した。

○結論

TiO_x 前駆体を作製してから焼結した報告例よりも、 TiO_x と TiO をボールミル混合してSPS法で焼結するという、簡易な方法で試料を作製した。作製した試料は、報告例と同程度の性能を示した。得られた最大値はZT = 0.12 ($x = 1.87$, at 736 K)であった。Si添加試料は κ の減少が見られたが、Pの減少が著しく、 $y = 0.00$ と比べて性能の向上は達成できなかった。

- [1] S. Harada et al., J. Appl. Phys. 108, 083703 (2010)
- [2] Q. He et al., Appl. Phys. Lett. 91, 052505 (2007)
- [3] S. Andersson et al., Acta Chem. Scandinavica 11(1957) 1641

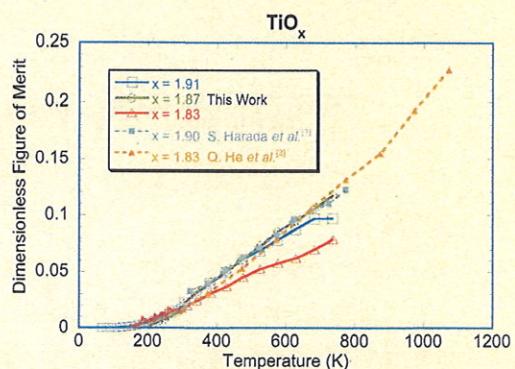


図2 TiO_x のZTの温度依存性

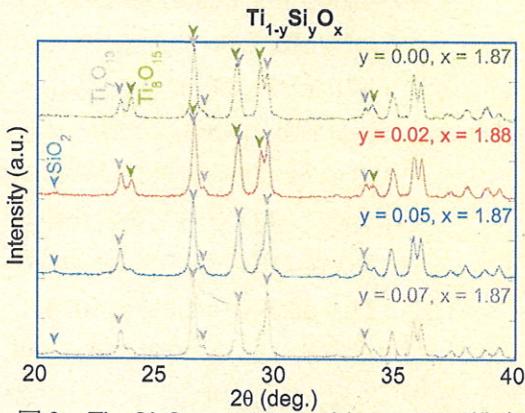


図3 $Ti_{1-y}Si_yO_{1.87}$ のXRDパターン及び構成相

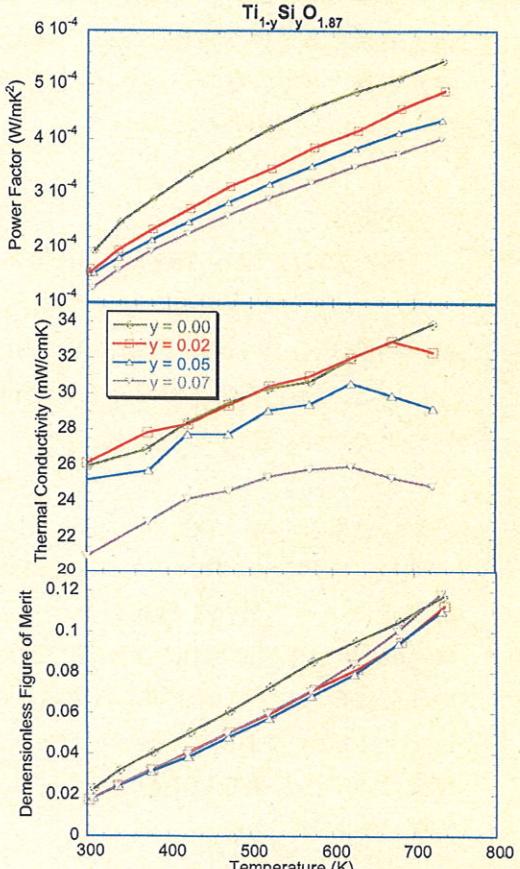


図4 $Ti_{1-y}Si_yO_{1.87}$ の(a)P、(b) κ 、(c)ZTの温度依存性