研究論文

通電加圧焼結を用いた TiO_2 - TiB_2 系熱電材料の調製における マグネリ相の形成と熱電特性への影響

菅原 靖^{1*}, 杉山 重彰¹, 布田 潔²

¹ 秋田県産業技術センター, 〒010-1623 秋田市新屋町字砂奴寄 4-11.

² 秋田大学大学院理工学研究科, 〒010-8502 秋田市手形学園町 1-1.

Formation of Magneli Phase and Its Influence on Thermoelectric Properties in Preparation of TiO_2 - TiB_2 Thermoelectric Compacts Fabricated by Spark Plasma Sintering

Yasushi SUGAWARA^{1*}, Shigeaki SUGIYAMA¹ and Kiyoshi FUDA²

¹ Akita Industrial Technology Center, 4-11 Sanuki, Arayamachi, Akita 010-1623, Japan.

² Graduate School of Science and Engineering, University of Akita, 1-1 Gakuenmachi, Tegata, Akita 010-8502, Japan.

Received March 23, 2019; Revised April 17, 2019; Accepted April 18, 2019

ABSTRACT

Powders of TiO_2 mixed with TiB_2 of mmol% ($m = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 20$) were prepared, and sintered by using a spark plasma sintering apparatus, the chemical reaction between TiO_2 and TiB_2 in the sintering process was investigated. In the case of $m = 2$ to 20, it was found TiO_2 was reduced by TiB_2 , to form and the Magneli phases ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($n = 3, 4, 5, 6$)). The maximum value of the dimensionless figure of merit ZT was 0.18 at 800°C for $m = 3$, and almost the same value as that of the TiO_2 - TiN sintered bodies was obtained. The effective carrier concentrations in the TiO_2 - TiB_2 sintered bodies were estimated from Heikes's formula was about 2.4 times larger than those of the TiO_2 - TiN , TiO_2 - TiC , TiO_2 - VC sintered bodies. The electron mobility μ tends to increase as m increases. The thermal conductivity was dominated by the lattice thermal conductivity at $m = 0$, while the electronic thermal conductivity was suggested at $m = 4$ and 5. It was confirmed that the formation of the magneli phase contributes to the improvement of ZT .

KEY WORDS

titanium oxide, titanium boride, reactive spark plasma sintering, thermoelectric properties, carrier concentration

1 緒 言

熱電変換は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する方法であり、熱電変換の利用により大気中等に廃棄されている工場廃熱、自動車廃熱等をはじめとする各種排熱の有効利用が期待される。熱を電気エネルギーに直接的に変換する方法としては、ゼーベック効果を用いる熱電発電、アルカリ金属熱電発電、熱電子発電の3つの方式があり、単位面積当たりの出力密度は、熱電発電とアルカリ金属熱電発電は 1 W/cm^2 、熱電子発電では $6 \sim 8 \text{ W/cm}^2$ となり、太陽電池の 100 W/m^2 と比較して2桁以上も高くなっている¹⁾。熱電変換材料の性能は、 $ZT = S^2 T / (\rho \kappa)$ (S : ゼーベック係数, ρ : 電気抵抗率, κ : 熱伝導率, T : 温度) で定義される無次元性能指数で評価され、高性能な熱電材料を作製するには高いゼーベック係数 S

と低い電気抵抗率 ρ , そして低い熱伝導率 κ の実現が求められる。 $ZT = 1$ が熱電材料の実用化の一つの目安とされている。

熱電材料は、使用温度領域により異なる組成の材料が用いられ、室温付近では BiTe 系、400~600°C 付近では PbTe 系、800°C 以上では SiGe 系が実用化されている。これらの熱電材料は優れた性能を有するが、 Bi , Te , Pb は人体に有害であり、また、 Bi , Te , Ge は地殻中の存在量が多いとはいえ資源の確保に制約がある。さらに、高温下での使用では、酸化分解による性能劣化にも注意を要する。こうした中、安全で、資源量が豊富で、高温安定性を有するという条件を満たす材料としては、酸化物が有望といえる。

酸化物系熱電材料は、従来の金属系熱電材料に対して熱電性能が著しく低いため、性能向上が望まれていた。寺崎らは、層状コバルト酸化物単結晶が PbTe , SiGe に比肩する $ZT = 1$ 以上の高い熱電性能を有することを発見し²⁾、酸化物熱電

* Corresponding author, E-mail: y_suga@rdc.pref.akita.jp

材料の有効利用の可能性を見出した。大瀧らは、*n* 型酸化物系熱電材料の ZnO 系において、熱伝導率が大幅に高いにもかかわらず *ZT* は 1000°C で 0.3 に達することを示し³⁾、また、少量の Al と Ga を共ドーブした ZnO 系において、*ZT* は 1000°C で 0.65 に達することを報告している⁴⁾。ホモロガス化合物の ZnO-In₂O₃ 系複合酸化物は、透明導電性材料として知られているが、河本らは、この系において優れた熱電性能を得ている⁵⁾。

酸化物系熱電材料として、Ti 系材料に着目すると、SrTiO₃ 系や不定比酸化チタン TiO_{2-x}、マグネリ相 Ti_nO_{2n-1} について研究が行われている。SrTiO₃ 系では、太田らが、Nb ドープ SrTiO₃ の *ZT* は 700°C で 0.37 を示す⁶⁾ ことや Nb ドープ SrTiO₃ シートを絶縁体 SrTiO₃ で挟み込んだ試料において、超格子構造の効果を報告している⁷⁾。マグネリ相 Ti_nO_{2n-1} は、ルチル構造 TiO₂ の酸素原子の一部が欠損し、周期的な面欠陥を有する物質である⁸⁾。不定比酸化チタンやマグネリ相について、山本らは、TiO_{2-x} を作製し、O/M 比（材料の組成における金属原子 1 つあたりに対応する酸素原子の数）と欠陥構造について検討し、TiO_{2-x} の欠陥構造は O/M < 1.97 では面状欠陥となり、O/M > 1.97 では点欠陥になると説明している⁹⁾。Yun らは、Ti 板の酸化と還元¹⁰⁾、ルチル型 TiO₂ 粉末の SPS 焼結¹¹⁾、ルチル型 TiO₂ 粉末の SPS 焼結とその後の還元¹²⁾ 等で不定比酸化チタンやマグネリ相を生成させ、熱電性能を評価している。布田らは、湿式法で調製した Nb, Sr, La 添加 TiO₂ 系微粒子を SPS 装置で焼結して作製したバルク試料を評価し、全ての試料は *n* 型を示し、*ZT* の最大値は Sr と Nb を添加した系で 0.34 (800°C) となることを報告している¹³⁾。

通電加圧焼結法は、パルスエネルギーによる瞬間的な局所の高温度場と放電衝撃圧力、ジュール加熱を利用する焼結法であり、ホットプレス焼結法 (HP)、熱間等方圧焼結法 (HIP)、雰囲気炉等の従来焼結法と比較して、ハイスピード焼結が可能で、再現性、安全性、省スペース、省エネルギー、および設備コスト等の点で優れた特徴を有している。粒成長抑制による緻密な焼結体の作製、異種材料の接合焼結、傾斜機能材料の合成、多孔質体の作製等が可能で、セラミックスや金属等をはじめとする様々な材料の用途開発に利用されている^{14,15)}。また、通電加圧焼結法は、粉末の焼結による賦形化に留まらず、反応と焼結を同時に行うことが可能であり、他の方法では別々に行っている反応プロセスと焼結プロセスを一度に実施できることから、時間短縮やコスト削減が期待でき、合成プロセスとしての優位性が期待される^{16,17)}。

ところで、TiB₂ は、高融点、高硬度で、金属と同等の高い電気伝導性を有し、耐熱性や耐薬品性に優れた材料であり¹⁸⁾、耐摩耗材料やコーティング原料等として利用されている。空気中で 1329 K 以上に加熱すると、焼結体表面に TiO₂ (ルチル型) や B₂O₃ の生成が起こるという報告もあることから¹⁸⁾、焼結温度によっては TiB₂ が酸化され、共存成分を還元する可能性が示唆される。

我々は、TiO₂ 系の酸化物に着目し、非酸化物系無機粉末との共存下で、通電加圧焼結装置を用いて反応焼結を行い、焼

結体の生成相や熱電性能について検討を行っている。Nb, Sr, La を添加した TiO₂ 系微粒子に TiN を添加した系¹³⁾ や、酸化チタン (ルチル型) に TiN を添加した系¹⁹⁾ において、TiN は還元剤として作用し、TiO₂ 系微粒子や酸化チタン (ルチル型) を還元することが確認されており、非酸化物系無機粉末として TiB₂ を添加した系においても還元反応の進行が期待される。そこで、本研究では、酸化チタン (ルチル型) に TiB₂ を添加した組成の混合粉末を調合し、通電加圧焼結装置を用いて反応焼結を試み、TiO₂-TiB₂ 系熱電材料の調製におけるマグネリ相の形成と熱電特性への影響を調べた。

2 試料および実験方法

酸化チタン粉末 (ルチル型、粒径 2~4 μm、関東化学) および TiB₂ 粉末 (平均粒径 1.75 μm、日本新金属) を出発原料として、TiO₂-*m*mol% TiB₂ 組成 (*m* = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 20) になるように秤量し、乳鉢で十分に混合して均一な混合粉末を得た。次に、混合粉末をグラファイト型 (内径 20 mm, 外径 50 mm, 高さ 40 mm) に充填し、断熱のためにグラファイト型の周囲をグラファイトウールで保持した後、通電加圧焼結装置 (SPS シンテックス, SPS-2080) に設置した。焼結は、温度 1000°C、圧力 50 MPa、昇温速度 50°C min⁻¹、保持時間 10 min、真空中の条件で行い、直径 20 mm の焼結体を作製した。焼結体は、研削の後、研磨装置で 1 μm のダイヤモンドペーストを用いて研磨し、評価した。

焼結体の結晶相は、X 線回折装置 (リガク, RINT2500) を用いて、40 kV、300 mA、2θ = 20~50° の条件で測定し、決定した。焼結体の組織は、電子プローブマイクロアナライザー (日本電子, JXA-8200) を用いて、加速電圧 15 kV の条件で観察した。焼結体の電気伝導率 σ 、ゼーベック係数 *S* は、熱電特性評価装置 (アルバック理工, ZEM-1) を用い、ヘリウムガス気流中で室温から 800°C の温度範囲において測定した。熱伝導率 κ は、熱特性測定装置 (NETZSCH, LFA457 Microflash) を用いて、窒素気流中で室温から 800°C までの範囲で熱拡散率 α と比熱容量 *C_p* を測定し、密度 *d* を用いて $\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot d$ から算出した。なお、測定精度は、電気伝導率が ±10%、ゼーベック係数が ±7%、熱伝導率が ±5% である。

3 結果および考察

Fig. 1 に、TiO₂-*m*mol% TiB₂ 組成 (*m* = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 20) 焼結体の X 線回折図を示す。また、Table 1 に、X 線回折分析により同定された焼結体の結晶相を示す。TiB₂ 未添加の *m* = 0、および TiB₂ 添加率の小さな *m* = 1 では、原料の TiO₂ (ルチル型) のピークのみが検出されたが、*m* = 2 以上になると不定比酸化チタンのマグネリ相 (Ti_nO_{2n-1}) の生成がみられるようになった。このことから、*m* = 2 以上では、TiB₂ により TiO₂ (ルチル型) が還元されてマグネリ相が生成したと推察される。生成したマグネリ相は、*m* = 2 および 3 では Ti₆O₁₁ (*n* = 6)、*m* = 4 および 5 では Ti₄O₇ (*n* = 4)、Ti₅O₉ (*n* = 5)、Ti₆O₁₁ (*n* = 6)、*m* = 10 以上では Ti₃O₅ (*n* = 3) となり、TiB₂ 添加率により *n* 値の異なるマグネリ相が生成した。

Fig. 1 XRD patterns of TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 compacts prepared by reactive SPS.Table 1 Detected phases of TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 compacts identified by XRD.

$m = \text{TiB}_2/(\text{TiO}_2 + \text{TiB}_2) \times 100 \text{ (mol}\%)$	Detected phases
0	$\text{TiO}_2(\text{rutile})$
1	$\text{TiO}_2(\text{rutile})$
2	$\text{TiO}_2(\text{rutile}), \text{Ti}_6\text{O}_{11}(\text{TiO}_{1.83})$
3	$\text{TiO}_2(\text{rutile}), \text{Ti}_6\text{O}_{11}(\text{TiO}_{1.83})$
4	$\text{Ti}_4\text{O}_7(\text{TiO}_{1.75}), \text{Ti}_5\text{O}_9(\text{TiO}_{1.80}), \text{Ti}_6\text{O}_{11}(\text{TiO}_{1.83})$
5	$\text{Ti}_4\text{O}_7(\text{TiO}_{1.75}), \text{Ti}_5\text{O}_9(\text{TiO}_{1.80}), \text{Ti}_6\text{O}_{11}(\text{TiO}_{1.83})$
10	$\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{TiO}_{1.67}), \text{TiBO}_3, \text{TiB}_2$
12	$\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{TiO}_{1.67}), \text{TiBO}_3, \text{TiB}_2$
20	$\text{Ti}_3\text{O}_5(\text{TiO}_{1.67}), \text{TiBO}_3, \text{TiB}_2$

我々が先に報告した TiO_2 - TiN 組成焼結体の場合、 $n = 5, 6, 7, 8, 9, 10$ のマグネリ相が生成した¹⁹⁾ことから、 TiO_2 に添加する非酸化物系無機粉末の種類と添加量を選択することにより、マグネリ相の n 値の制御が可能になると考えられる。一方、マグネリ相以外の結晶相に着目すると、 $m = 2$ および 3 では原料の TiO_2 (ルチル型) が残存し、 $m = 10, 12, 20$ では TiBO_3 の生成と TiB_2 の残存が確認された。

Fig. 2 に、 TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 組成 ($m = 0, 5, 20$) 焼結体の二次電子像を示す。 TiO_2 (ルチル型) 単味の $m = 0$ では、全体的に TiO_2 の平滑な面が形成されており、粒子の凝集や空隙はみられなかった。一方、 TiB_2 を添加した $m = 5$ では、 TiO_2 (ルチル型) 単味の $m = 0$ と異なり、全体的に空隙の生成がみられた。X線回折結果から、結晶相はマグネリ相 (Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , Ti_6O_{11}) であることから、これらの空隙はマグネリ相が生成される際に生じたものと推察される。また、 $m = 20$ では、平滑な面の所々に $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の粒子状物質が認められた。EPMA 分析および X線回折分析の結果から、粒子状物質は原料の TiB_2 であることが確認されたため、一部の TiB_2 が未反応物質のまま残存したと考えられる。

Fig. 3 (a) に、 TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 組成焼結体の電気伝導率 σ の温度依存性を示す。電気伝導率 σ は、 TiO_2 (ルチル型) 単味の $m = 0$ では測定温度にかかわらず低い値であったが、 m が大きくなるとともに増加し、 $m = 5$ (結晶相: $\text{TiO}_{1.75}$ 相, $\text{TiO}_{1.80}$ 相, $\text{TiO}_{1.83}$ 相) で高い値を示し、最大値は $5.4 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ (200°C) であった。 TiO_2 - TiN 組成焼結体の電気伝導率 σ は、 TiN 添加率が大きくなるとともに増加し、 $m = 12$ で最大値 $6.6 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ を示している¹⁹⁾が、最大値は TiO_2 - TiB_2 組成と TiO_2 - TiN 組成ではほぼ同様の値であった。Qinyu らは、 TiO 粉末を酸化させて作製した不定比酸化チタンの電気伝導率 σ の最大値は $\text{TiO}_{1.77}$ 相、 300°C において $6.5 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ と報告しているが²⁰⁾、この値は本結果と類似している。また、乾らは、ホットプレスで作製した不定比酸化チタンの電気抵抗率 ρ は、 $\text{TiO}_{1.80}$ 相、 323 K において $1 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ (電気伝導率 σ 換算で $1 \times 10^5 \text{ Sm}^{-1}$) と報告している²¹⁾。

Fig. 3 (b) に、 TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 組成焼結体のゼーベック係数 S の温度依存性を示す。ゼーベック係数 S は、 $m = 0 \sim 20$ の全ての焼結体において負の値を示し、 TiO_2 - TiB_2 組成焼結体は n 型であることが確認された。また、ゼーベック係数 S の絶対値は、 TiO_2 (ルチル型) 単味の $m = 0$ では各測定温度で比較的大きな値を示し、 200°C で最大値 $766 \mu\text{VK}^{-1}$ を得たが、 $m = 1$ になると急激に低下し、 $m = 2 \sim 20$ では m が大きくなるにつれて小さくなった。この傾向は、 TiO_2 - TiN 組成焼結体においても見られた¹⁹⁾。

Fig. 3 (c) に、 TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 組成焼結体の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。 TiO_2 (ルチル型) 単味の $m = 0$ と TiB_2 を添加した $m = 1 \sim 20$ では、 400°C 以下の熱伝導率 κ に違いがみられ、特に 200°C 以下では違いが顕著であった。これは $m = 0$ の点欠陥に対して、 $m = 1 \sim 20$ ではマグネリ相の発現にとも

Fig. 2 SEM images of the surface of TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 compacts prepared by reactive SPS.

Fig. 3 Temperature dependence of (a) the electrical conductivity σ , (b) the Seebeck coefficient S , (c) the thermal conductivity κ , and (d) the dimensionless figure of merit ZT in TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 compacts prepared by reactive SPS.

なう面状欠陥の生成が起こり、効果的にフォノンを散乱させることが一因⁹⁾と推察される。熱伝導率 κ の最小値は、 $m=3$ (結晶相: $\text{TiO}_{1.83}$ 相), 26°C において $2.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であったが、この値は TiO_2 - TiN 組成焼結体の最小値である $m=5$ (結晶相: $\text{TiO}_{1.89}$ 相, $\text{TiO}_{1.90}$ 相) および 8 (結晶相: $\text{TiO}_{1.83}$ 相, $\text{TiO}_{1.86}$ 相), 50°C における $2.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とほぼ同等であった¹⁹⁾。また, Qinyu らは, $\text{TiO}_{1.83}$ 相, 室温において熱伝導率 κ の最小値 $2.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を得ているが²⁰⁾, TiO_2 - TiB_2 組成焼結体の値はこの結果ともほぼ一致している。

Fig. 3 (d) に、ゼーベック係数 S , 電気伝導率 σ , 熱伝導率 κ の測定値を用いて算出した TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 組成焼結体の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す。測定温度 800°C における無次元性能指数 ZT は, TiO_2 (ルチル型) 単味の $m=0$ では 0.01 以下と小さな値であったが, $m=1$ では 0.15 まで急激に増加し, $m=3$ において最大値 0.18 を示した後, $m=4 \sim 20$ では m が大きくなるとともに減少した。 TiO_2 - TiN 組成焼結体の ZT の最大値は, $m=10$ (結晶相: $\text{TiO}_{1.80}$ 相, $\text{TiO}_{1.83}$ 相), 800°C において 0.24 であることから¹⁹⁾, TiO_2 - TiB_2 組成焼結体 ($m=3$, 結晶相: $\text{TiO}_{1.83}$ 相) は TiO_2 - TiN 組成焼結体と比べやや低いもののこれに近い値を有することが確認された。Qinyu らは, $\text{TiO}_{1.83}$ 相, 800°C において ZT の最大値 0.23 を得ているが²⁰⁾, この値は TiO_2 - TiB_2 組成焼結体の結果と類似している。

Fig. 4 に、Heikes の式を用いて推算した有効キャリア濃度と組成依存性の関係を示す。Heikes の式は、

Fig. 4 Relationship between carrier concentration x and additive content m of compacts prepared by reactive SPS.

$$S = -\frac{k}{e} \ln \left(2 \frac{(1-x)}{x} \right)$$

k : ボルツマン定数

e : 電荷

x : 有効キャリア濃度 (全 Ti サイトに占める Ti^{3+} の割合) と表され, 高温極限における熱起電力の値を示し, 化学反応で生成する電子の量の推定が可能となる。キャリア濃度の推定においては, 多重度や散乱項の影響についても考慮すべきであり, Heikes の式のみで推定する方法は完全とは言えないが, 小林らは立方晶ペロブスカイト構造を有するチタン酸塩の熱起電力について Heikes の式の妥当性を検証しているこ

とから²²⁾、本研究で対象としている系においても適用できると考え、推定を行った。

我々は、TiO₂にTiN、TiC、VCを添加した組成の焼結体を作製し、熱電性能評価の一環としてゼーベック係数 S の測定を行っている^{19,23,24)}。測定温度800°Cにおけるゼーベック係数 S の実測値を用いて、有効キャリア濃度 x を算出し、TiN、TiC、VCおよびTiB₂の添加率 $m/100$ と有効キャリア濃度 x をプロットし、TiN、TiC、VCおよびTiB₂のそれぞれについて最小二乗法を用いて直線を引き、直線の傾きを求めた。なお、 x 軸の添加率 $m/100$ の上限を0.1に設定しているが、これは、 $m/100$ が0.1よりも大きな領域では、未反応成分の残存があり、正確な解析が困難になるため、0.1以下に設定している。なお、TiO₂に添加する物質として、TiN、TiC、VCを用いた場合は、ほぼ同様のプロットとなることから、これらについては1本の直線を引き、傾きを求めた。グラフの傾きは、TiN、TiC、VCを添加した焼結体では3.2で、TiB₂を添加した焼結体では7.7となった。これらのグラフの傾きの比を求めると2.4となり、TiO₂-TiB₂組成焼結体の有効キャリア濃度は、TiO₂-TiN、TiO₂-TiC、TiO₂-VC組成焼結体の2.4倍になったと推察される。

電気抵抗率 ρ は次式で表される。

$$\rho = \frac{1}{ne\mu}$$

ρ ：電気抵抗率 n ：電子濃度

e ：電荷 μ ：移動度

Table 2に、この式より算出した800°Cにおける移動度 μ をTiB₂添加率 m 、有効キャリア濃度 x とともに示す。移動度 μ は、 $m=0$ （結晶相TiO₂）では0.22 cm²V⁻¹S⁻¹であるが、 m が大きくなるにつれて増加する傾向がみられ、 $m=4, 5$ （結晶相TiO_{1.75}, TiO_{1.80}, TiO_{1.83}）ではそれぞれ0.44 cm²V⁻¹S⁻¹、0.43 cm²V⁻¹S⁻¹となった。移動度 μ は、マグネリ相の生成、すなわち酸素欠陥の生成により大きくなったことから、シア面はフォノン散乱とは異なり電子散乱の起源にはならないことが示唆される。乾らは、TiO_{1.90}、TiO_{1.85}、TiO_{1.80}組成焼結体の電子移動度 μ について、酸素欠陥の増加とともに大きくなることを報告しており²¹⁾、本結果はこの報告とほぼ整合している。

Table 2 Evaluated electron mobility for TiO₂- m mol%TiB₂ compacts prepared by reactive SPS.

TiB ₂ , m (mol%)	Carrier concentration x (-)	Electron mobility, μ (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)
0	0	0.22
1	0.09	0.30
2	0.18	0.29
3	0.27	0.38
4	0.32	0.44
5	0.35	0.43

Wiedemann-Franzの法則は次式で示され、金属の熱伝導率 κ と電気伝導率 σ の比は温度に比例することを表している。

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT$$

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2$$

K ：熱伝導率 σ ：電気伝導率 T ：温度

L ：ローレンツ定数 k_B ：ボルツマン定数 e ：電荷

熱伝導率 K_{total} は、電子熱伝導率 K_{electron} と格子熱伝導率 K_{lattice} からなり、格子熱伝導率 K_{lattice} は次式により求められる。

$$\begin{aligned} K_{\text{lattice}} &= K_{\text{total}} - K_{\text{electron}} \\ &= K_{\text{total}} - \sigma T \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \end{aligned}$$

Table 3に、60°Cおよび800°Cにおける格子熱伝導率 K_{lattice} を熱伝導率 K_{total} とともに示す。60°Cの場合、格子熱伝導率 K_{lattice} は、 $m=0$ （結晶相TiO₂）では6.9 Wm⁻¹K⁻¹と比較的高い値を示したが、マグネリ相Ti₆O₁₁（TiO_{1.83}）の確認された $m=2$ では3.0 Wm⁻¹K⁻¹まで大きく低下した。 $m=4, 5$ ではマグネリ相としてTi₄O₇（TiO_{1.75}）、Ti₅O₉（TiO_{1.80}）、Ti₆O₁₁（TiO_{1.83}）が生成したが、格子熱伝導率 K_{lattice} はそれぞれ2.7 Wm⁻¹K⁻¹、3.1 Wm⁻¹K⁻¹となり、 $m=2$ とほぼ同様の値であった。一方800°Cの場合、 $m=0$ （結晶相TiO₂）の格子熱伝導率 K_{lattice} は3.6 Wm⁻¹K⁻¹となり、60°Cの6.9 Wm⁻¹K⁻¹よりも小さな値を示した。 $m=2$ では3.0 Wm⁻¹K⁻¹まで低下し、 $m=4, 5$ では

Table 3 Values of thermal conductivity and lattice thermal conductivity at 60°C and 800°C.

TiB ₂ (mol%)	Thermal conductivity 60°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Lattice thermal conductivity 60°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Thermal conductivity 800°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	Lattice thermal conductivity 800°C (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
0	6.9	6.9	3.6	3.6
1	3.9	3.9	3.3	3.2
2	3.1	3.0	3.3	3.0
3	2.7	2.6	3.3	2.6
4	3.0	2.7	3.6	2.7
5	3.5	3.1	4.1	3.1
10	3.1	3.1	3.2	2.6
12	3.7	3.7	3.7	3.1
20	3.9	3.6	3.9	3.1

$2.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $3.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と $m=2$ とほぼ同様の値を示した。60°C および 800°C のいずれにおいても、酸素欠陥のみられない $m=0, 1$ では電子熱伝導率 K_{electron} の値は小さく、格子熱伝導率 K_{lattice} が支配的であるが、マグネリ相の生成により酸素欠陥の生じた $m=4, 5$ では電子熱伝導率 K_{electron} の寄与が示唆された。乾らは、 TiO_{2-x} 組成焼結体の室温における格子熱伝導率について、酸素欠陥 x が大きくなるにつれて格子熱伝導率は低下することを報告しているが²¹⁾、温度に違いはあるものの、解析結果はこの報告と整合性を有している。

これまで用いた添加剤の構成元素の単体成分である Ti, B, V, C, N について、酸化平衡反応における酸素の化学ポテンシャルを温度の関数としてプロットしたエリンガム図を Fig. 5 に示す。また、 TiO_2 がマグネリ相のひとつである Ti_3O_5 に変化する値（点線）も同時に示す。化学ポテンシャルは、B が低く、V, C, N の順に高くなることから、 TiB_2 は TiN, TiC, VC よりも強い還元性を発現すると考えられる。この点線よりも下にある元素は共存することで、 TiO_2 から Ti_3O_5 への自発的变化を促し、これより上にある元素は Ti_3O_5 を生成しないことが予想される。特に、非金属元素である B, C, N に着目すると、B は全温度領域でマグネリ相を生成するが、C と N では、C の 1100°C 以上を除き大部分の温度領域でマグネリ相を生成しないことがわかる。通電加圧焼結において、ホウ化物原料の共存下では Ti_3O_5 の生成がみられ、炭化物では 1200°C のみ Ti_3O_5 が生成し 1000°C ではみられなかったこと、一方窒化物では Ti_3O_5 の生成はみられなかったこととよく整合している。

TiO_2 に添加した物質の電子供与性の違いについて考察する。添加物として、TiN と TiC を用いた場合は、Ti のみが

反応にかかわると考えられるためそれぞれ最大 4 電子供与 (Ti: 4 電子) となるのに対し、 TiB_2 は Ti と B の両方が関与するため最大 10 電子供与 (Ti: 4 電子, B_2 : 3 電子 $\times$ 2 個 = 6 電子) となる。これらの数値は、前述の実験値よりやや高いが、Heikes の式が高温極限での近似であることを考慮するとよく整合しているといえる。また、それらの比 2.5 は、実験から求めた値 2.4 と良い一致を示している。本反応系では、短時間の反応にもかかわらず TiB_2 の Ti の価電子 4 個、B の価電子 3 個が固体中に放出されて有効キャリアを形成し、同時に TiO_2 を還元してマグネリ相を生成しているとみなすことができる。

酸化物系熱電材料の無次元性能指数 ZT を向上させるには、熱伝導率 κ を低下させることが重要といえる。本研究では、非金属粉末の TiO_2 や TiB_2 を用いて、通電加圧焼結により平衡反応と焼結反応を同時に行い、短時間で効果的にマグネリ相を形成し、マグネリ相が ZT 向上の一因になっていることを確認できた。

4 結 言

本研究では、通電加圧焼結法の反応焼結性に着目し、通電加圧焼結装置を用いて TiO_2 - $m\text{mol}\%$ TiB_2 組成 ($m=0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 12, 20$) の混合粉末の反応焼結を試み、 TiO_2 - TiB_2 系熱電材料の調製におけるマグネリ相の形成と熱電特性への影響について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 焼結体の結晶相は、初期混合比 $m=0$ と 1 では TiO_2 (ルチル型) であったが、 $m=2$ 以上では TiB_2 の作用により TiO_2 (ルチル型) の還元反応が進行し、マグネリ相 ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) の生成がみられ、 $m=2, 3$ では Ti_6O_{11} 相、 $m=4, 5$ では Ti_4O_7 相、 Ti_3O_5 相、 Ti_6O_{11} 相、 $m=10, 12, 20$ では Ti_3O_5 相が確認された。
- (2) 焼結体の無次元性能指数 ZT は、 $m=3$ で最大値 0.18 (800°C) を示し、この値は TiO_2 -TiN 組成焼結体の最大値 0.24 (800°C) に対してやや低い近い値であった。
- (3) Heikes の式から推算した TiO_2 - TiB_2 組成焼結体の有効キャリア濃度 x は、 TiO_2 -TiN, TiO_2 -TiC, TiO_2 -VC 組成焼結体の 2.4 倍となり、この値は添加物の電子供与性から推定した値と良い一致を示した。
- (4) 焼結体の移動度 μ は、マグネリ相形成に起因する TiO_2 の酸素欠陥の増加とともに大きくなった。
- (5) 焼結体の熱伝導率は、 $m=0$ では格子熱伝導率が支配的であったが、 $m=4, 5$ では電子熱伝導率の寄与が示唆された。
- (6) エリンガム図から TiO_2 と TiB_2 の反応では全温度領域においてマグネリ相 Ti_3O_5 の生成が予想されるが、この熱力学的考察と X 線回折分析で検出された結晶相はほぼ対応していた。
- (7) 通電加圧焼結により TiO_2 と TiB_2 の反応焼結が進行し、マグネリ相の生成が ZT 向上の一因になっていることを確認した。

Fig. 5 Ellingham diagram of oxide.

文 献

- 1) K. Matsubara: J. Plasma Fusion Res, **87** (2011) 818-824.
- 2) I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura: Phys. Rev. B., **56** (1997) R12685-R12687.
- 3) M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai: J. Appl. Phys., **79** (1996) 1816-1818.
- 4) M. Ohtaki, K. Arai, K. Yamamoto: J. Electron. Mater., **38** (2009) 1234-1238.
- 5) H. Ohta, W-S. Seo, K. Koumoto: J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 2193-2196.
- 6) H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto: Appl. Phys. Lett., **87** (2005) 092108.
- 7) H. Ohta, S-W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, K. Koumoto: Nature Materials., **6** (2007) 129-134.
- 8) L. Liborio, N. Harrison: Phys. Rev. B., **77** (2008) 104104.
- 9) T. Yamamoto, Y. Ohishi, K. Kurosaki, H. Muta, S. Yamanaka: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59** (2012) 196-200.
- 10) Y. Lu, M. Hirohashi, K. Sato: Materials Transactions, **47** (2006) 1449-1452.
- 11) Y. Lu, K. Sagara, L. Hao, Z. Ji, H. Yoshida: Materials Transactions, **53** (2012) 1208-1211.
- 12) L. Hao, Y. Kikuchi, H. Yoshida, Y. Jin, Y. Lu: J. Alloy Compd., **722** (2017) 846-851.
- 13) K. Fuda, T. Shoji, S. Kikuchi, Y. Kunihiro, S. Sugiyama: J. Elec. Mater., **7** (2013) 2209-2213.
- 14) M. Tokita: Huntai Kougaku Kaishi, **30** (1993) 790-804.
- 15) M. Tokita: Yousetsu Gakkaishi, **73** (2004) 238-245.
- 16) S. Sugiyama, K. Asari, H. Taimatsu: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **47** (2000) 308-314.
- 17) S. Sugiyama, K. Asari, H. Taimatsu: J. Ceram. Soc. Japan, **108** (2000) 747-752.
- 18) T. Watanabe, Y. Tokunaga: Nihon Kinzokugakkai Kaihou, **25** (1986) 1018-1025.
- 19) Y. Sugawara, Y. Kunihiro, S. Sugiyama, K. Huda: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **60** (2013) 60-65.
- 20) Q. He, Q. Hao, G. Chen, B. Poudel, X. Wang, D. Wang, Z. Ren: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 052505.
- 21) S. Harada, K. Tanaka, H. Inui: J. Appl. Phys., **108** (2010) 837031-837036.
- 22) K. Kobayashi, S. Yamaguchi, M. Mukaida, T. Tsunoda: Solid State Ionics, **144** (2001) 315-320.
- 23) Y. Sugawara, S. Sugiyama, K. Huda: Abstracts of 2013 Annual Meeting of the Thermoelectrics Society of Japan (2013) 66.
- 24) Y. Sugawara, K. Ise, S. Sugiyama, K. Huda: Abstracts of 2014 Annual Meeting of the Thermoelectrics Society of Japan (2014) 109.