

# 新しい不定比酸化チタンを利用した熱電変換素子の開発

## Development of thermoelectric transducers using new nonstoichiometric titanium oxides

研究代表者 金沢工業大学工学部環境システム工学科 助教授 露本 伊佐男  
Associate Professor, Department of Environmental Systems Engineering,  
Kanazawa Institute of Technology, Isao TSUYUMOTO

Thermoelectric properties were investigated for new orthorhombic titanium oxides with nonstoichiometric compositions,  $\text{TiO}_x$  ( $x=1.86-1.94$ ). Seebeck coefficient,  $S$ ; resistivity,  $\rho$ ; and thermal conductivity,  $\kappa$  were measured for three kinds of samples with different compositions,  $\text{TiO}_{1.86}$ ,  $\text{TiO}_{1.88}$  and  $\text{TiO}_{1.94}$ , which were prepared by changing the reducing time. Capabilities as thermoelectric material were evaluated at 20, 40 and 70 °C. Seebeck coefficients were mostly greater than the conventional thermoelectric materials using complex oxides. The Seebeck coefficient of  $\text{TiO}_{1.94}$  at 70 °C was 0.373 mV/K, and  $Z (= S^2/\rho)$  was  $4.63 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . It was shown that the new orthorhombic titanium oxides were applicable to thermoelectric transducer.

### 1. 研究目的

酸化チタンは近年、光触媒、光電極材料のみならず、親水材料、撥水材料などの新しい用途が開拓され、基礎、応用の両面から研究が盛んに行われている。酸化チタンにはアナターゼ、ルチル、ブルッカイトの3つの構造に加えて、O/Ti比が2でない不定比化合物としてマグネリ相が古くから知られている。我々はこれまでに酸化チタンの不定比化合物として、新しい斜方晶構造を有するものを見出し報告してきた。一方、温度で反射率が変化するサーモクロミック材料を窓ガラスに利用し、温度変化に伴って自動的に入射光量を調整する自動調光ガ

ラスが提案されている。我々は第27回日産学術研究助成(2002年度 課題名『新しい不定比酸化チタンの創製とサーモクロミック特性の制御』)の成果として、新しい不定比酸化チタンをサーモクロミック材料として応用することに成功し、温度上昇に伴ってその近赤外領域の反射率が增大することを報告してきた。サーモクロミック材料としての研究については、現在、薄膜化の研究が順調に進展し、屋根に使う遮熱塗料としての応用へと展開している。このサーモクロミズムの研究過程で、温度上昇時の電気伝導率変化を調べていたところ、新しい不定比酸化チタンが高い熱電変換特性を有

していることを発見した。試料に温度勾配を与え、電気伝導率測定時に流す直流電流の極性を反転させたときに見出したものである。そこで、不定比酸化チタンの熱電変換材料としての応用を着想した。本研究の目的は、不定比酸化チタンの熱電変換材料としての特性を明らかにした上で、高効率のものを開発することである。低コストで高効率のものが開発できれば温度差発電への応用が可能であり、廃熱が有効利用できるようになる。

## 2. 研究経過

### 2.1 試料調製

既に報告したとおり、新しい斜方晶構造を有する不定比酸化チタン  $\text{TiO}_x$  ( $1.85 < x < 2$ ) は、アナターゼ型酸化チタンを水素雰囲気 ( $\text{H}_2$  100%) 中、950 で還元焼成することにより調製した。

還元時間を調整することで、 $x$  を変化させることが可能である。本実験では還元時間を1時間、3時間、5時間と変化させることにより、 $x$  がそれぞれ 1.94、1.88、1.86 の試料を調製した。これまでの研究でルチル型単結晶を原料とすることにより、単結晶の不定比酸化チタンを得ることに成功しているが、本実験では円柱状に加圧成形したペレットを原料に用い、多結晶試料を使用した。

### 2.2 熱電特性の評価

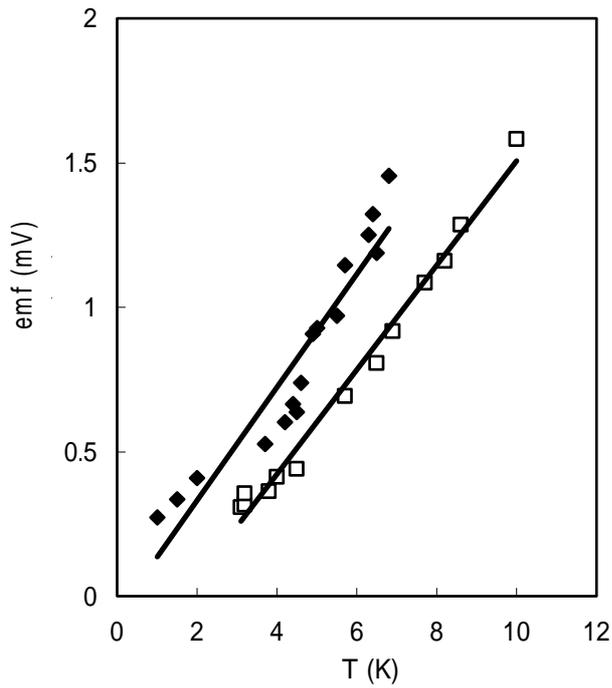
温度差発電に用いられる熱電変換材料の性能はゼーベック係数  $S$  (温度差 1 K 当たりの熱起電力 ( $\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ )) が高いほどよい。発

電時の電力のロスを少なくするために抵抗率 ( $\rho \cdot \text{m}$ ) は小さいほうがよく、温度勾配を大きくするために熱伝導率 ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) は小さいほうがよい。これらを総合的に評価するため性能指数  $Z = S^2 / (\rho \cdot \kappa)$  が用いられる。この性能指数に温度  $T$  を乗じた  $ZT$  は無次元性能指数と呼ばれ、熱電変換効率の指標となる。実用化の目安が  $ZT > 1$  とされている。

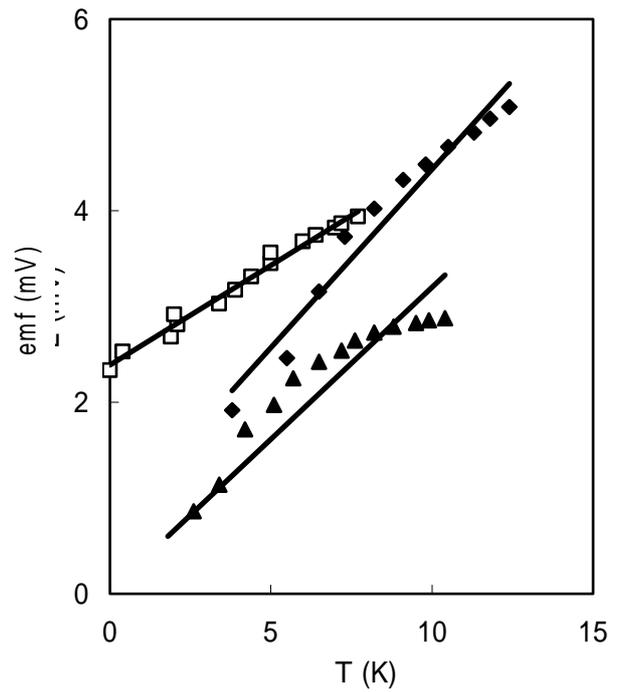
本実験ではゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率の測定をそれぞれ行い、性能を評価した。温度差発電では廃熱利用が念頭に置かれるため、常温の 25 だけでなく、40、70 の温度帯でもゼーベック係数を測定した。

### 2.3 ゼーベック係数の測定結果

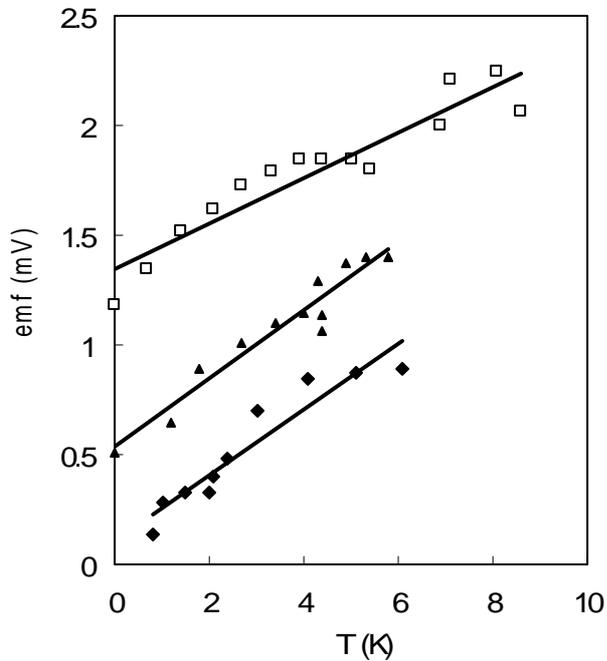
円柱状試料の両端に温度勾配を与え、熱起電力を測定した結果を Figure 1 ~ Figure 3 に示す。Figure 1 ~ Figure 3 はそれぞれ 25、40、70 における測定結果である。この測定結果を用いてグラフの傾きを最小二乗法で算出しゼーベック係数を求めた。その結果を Table 1 に示す。70 (343 K) における  $\text{TiO}_{1.94}$  のゼーベック係数は 0.373 mV/K となり、熱電材料として実用化が期待されている [(Ca, Sr, Bi) $_2$ CoO $_3$ ] $_x$ CoO $_2$  の同じ温度帯における 0.14 mV/K に比較して非常に高いゼーベック係数を有することがわかった。ほとんどの測定結果において、およそ 0.1 mV/K 以上のゼーベック係数を示していたので、低い熱伝導性と高い電気伝導率が付与できれば極めて高性能の熱電変換材料として実用化することが期待できる。



**Figure 1** Relationship between thermo-electromotive force and temperature difference at 25 °C. : x=1.94, : x=1.88.



**Figure 3** Relationship between thermo-electromotive force and temperature difference at 70 °C. : x=1.94, : x=1.88, : x=1.86.



**Figure 2** Relationship between thermo-electromotive force and temperature difference at 40 °C. : x=1.94, : x=1.88, : x=1.86.

**Table 1** Seebeck coefficient (mV / K) of  $\text{TiO}_x$  at 25 °C, 40 °C, and 70 °C.

x in $\text{TiO}_x$	25	40	70
1.86	0.181	0.156	0.317
1.88	0.196	0.104	0.209
1.94	0.060	0.150	0.373

#### 2.4 電気伝導率の測定結果

$\text{TiO}_{1.94}$  の電気抵抗率の温度依存性を Figure 4 に示す。 $\text{TiO}_{1.94}$  の 25 °C, 40 °C, 70 °C における電気抵抗率 (  $\Omega \cdot \text{cm}$  ) は 0.0646、0.0590、0.0519 である。 $\text{TiO}_{1.88}$  は同様に 0.761、0.755、0.736 である。温度上昇とともに、電気抵抗率が低下する半導体的傾向が見ら

れた。

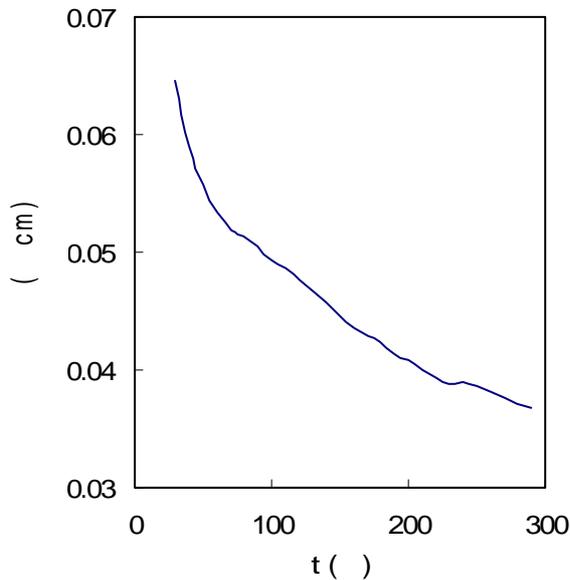


Figure 5 Resistivity vs. temperature of TiO<sub>1.94</sub>.

### 2.5 熱伝導率の測定結果

TiO<sub>1.86</sub>, TiO<sub>1.88</sub>, TiO<sub>1.94</sub> の熱伝導率はそれぞれ 0.0502、0.0710、0.0579 と求められた。

Table 2 Z (K<sup>-1</sup>) for TiO<sub>x</sub> at 25 , 40 , and 70 . ( × 10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup> )

x in TiO <sub>x</sub>	25	40	70
1.86	8.58	6.42	27.2
1.88	7.11	2.02	8.36
1.94	9.62	65.9	463

### 2.6 熱電変換性能の評価

性能指数  $Z = S^2 / (\rho \kappa)$  を求めた結果を Table 2 に示す。Table 2 から分かるように、70 °C での TiO<sub>1.94</sub> は  $ZT = 1.59$  となり、実用レベルの性能指数となることがわかった。我々が着目した不定比酸化チタンは組成、温度などの条件を制御することで、近年数

多く報告されている熱電変換材料を上回る性能を発揮することがわかった。

### 3. 研究成果

斜方晶構造を有する新しい不定比酸化チタンに注目し、TiO<sub>1.86</sub>、TiO<sub>1.88</sub>、TiO<sub>1.94</sub> の3種類の組成の試料についてゼーベック係数、抵抗率、熱伝導度の測定を行い、熱電変換性能を総合的に評価した。その結果、不定比酸化チタンは、従来の熱電変換材料に比較して、全体的に高いゼーベック係数を示し、性能指数は 70 °C での TiO<sub>1.94</sub> が実用レベルにあることがわかった。

### 4. 今後の課題と発展

本研究では低品位 (100 °C 以下) での廃熱利用を念頭におき、25 ~ 70 °C での熱電変換性能の評価を行ったが、実用化に際しては広い温度範囲での使用が想定されるため、高温領域での性能評価が課題となる。デバイス化に当たっては材料の耐久性が必須となるが、これまでの実験から材料の耐久性には問題なく、安定した使用が期待できると言える。

### 5. 発表論文リスト

1. New Orthorhombic Titanium Oxide, TiO<sub>1.94</sub>. Tsuyumoto I., Uchikawa, H. *J. Mat. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 2075-2076
2. Thermoelectric Properties of Nonstoichiometric Titanium Oxides, Tsuyumoto I., Uchikawa, H. (投稿中)