

## 〔研究〕

# アルカリ金属熱電変換器のTiN電極膜に関する研究

## Study on Titanium Nitride Electrode for Alkali Metal Thermoelectric Converter

藤井孝博 本多武夫 増田俊久

T. FUJII

T. HONDA

T. MASUDA

The electrode performance is very important for alkali metal thermoelectric converter (AMTEC) to obtain high energy conversion efficiency. In this study, we made Titanium nitride (TiN) film on various substrate and examine the property of film. Resistivity of TiN film was slightly reduced by increasing the thickness of film, but temperature dependency of resistivity has changed depending on coefficient of thermal expansion of the substrate.

The AMTEC cell with TiN electrode is showed almost the same performance as the one with molybdenum electrode though the resistivity of the TiN electrode film is larger than that of Mo film.

### §1 はじめに

近年AMTEC(アルカリ金属熱電変換)が新しい宇宙用の発電技術として注目されている。AMTECは比較的小規模な発電装置でも高い出力密度と効率が期待でき、さらに可動部がなく信頼性、保守性の面でも優れた特徴を持っている。そのため、太陽熱を熱源とする人工衛星用発電器、放射性同位元素を熱源とする惑星探査機用発電器などへの応用が考えられている。

熱エネルギーによって発生させた金属ナトリウムの蒸気圧差を、 $\text{Na}^+$ イオン導電性のアルミナ固体電解質を用いて起電力に変換するというAMTECの基本原理解はFord Motor社のKummerらにより1968年に提案されたものである<sup>1)</sup>。その後研究・改良が進み、特にナトリウムの循環方式として電磁ポンプ方式に代わりウィックリターン方式<sup>2)</sup>、電気化学ポンプ方式<sup>3)</sup>が開発されたことで、AMTECのセル構造はより簡素で小型かつ制御の容易なものへと進化し、無重力条件への対応も可能となった。

一方、AMTECの高い発電性能や耐久性を実現するためには、高いイオン導電性をもつ安定したアル

ミナ固体電解質を用いることとともに、優れたカソード電極膜や集電構造<sup>4)</sup>を開発し発電部の内部抵抗をできるだけ低減する必要がある。特に、アルミナ固体電解質を通過してきたナトリウムイオンに電子を与える役割を持つカソード電極膜には、電極面積当たり最大  $2\text{Acm}^{-2}$  程になる電流密度に対して十分に集電抵抗が小さいこと、発生するナトリウム蒸気が容易に透過できる多孔質膜であること、が求められる。さらに1200K程度の高温・ナトリウム雰囲気下でも劣化せずアルミナから剥離しない安定性も必要である。これまで、この条件を満たす電極の開発を目的に様々な材料・作成法が検討されてきた<sup>5, 6)</sup>。その結果、当初多く用いられたMo電極にかわって、特に耐久性の面から最近ではTiNが有望とされている。

そこで、本研究では反応性スパッタ法によりアルミナ等の基板の上にTiN薄膜を試作し、SEMやXRDをもちいてその構造を調べた。つぎに、作成したTiN膜の抵抗率測定をおこない、膜厚や温度に対する依存性、基板の影響について検討した。さらに、作製した電極膜を用いて実際に発電実験を行い、出力特性や交流インピーダンス測定法による内部抵抗の解析を行ってその性能を評価した。

## §2 実験方法

### 2.1 TiN薄膜作成

TiN薄膜は高周波スパッタ装置（日電アネルバSPF-332）を用いて作成した。ターゲットには金属チタン（99.9%，80 mm）を用い、10%のN<sub>2</sub>を含むアルゴンガス中でスパッタ放電（スパッタ電力100 W）を行うことで反応性スパッタとし、TiNを"アルミナ、アルミナ-シリカ等の基板の上に蒸着させた。なお、これらの基板はあらかじめ表面を軽くサンドブラスト処理し、アセトンで洗浄後真空下で乾燥したものをを用いた。スパッタ時のN<sub>2</sub>分圧を増大させると生成する膜の色調は銀白色から暗褐色へ変化するが、TiN膜の本来の色調である金色の膜ができるようガス圧（0.8 Pa）を調整した。作製した膜は、その表面や破断面を走査型電子顕微鏡（明石製作所 ISI-DS130）で観察し、形態観察および膜厚の決定をおこなった。さらにX線回折装置（日本電子 JDX-10PA）を用いて膜の構造や配向性について検討した。

### 2.2 抵抗率測定

"アルミナ等のディスク上に作製したTiN電極膜の抵抗率は、電極の集電方向すなわちディスクの表面に沿った方向について直流四端子法で測定した。試料は切断して幅4mm程度の短冊状とし、その両端に導電ペーストを用いて電流端子を取り付けた。これに定電流電源（横河2553）を用いて1~19 mAの電流を流しつつ、試料の中間部分に端子間距離5.05 mmの電圧プローブを押し当て、端子間電圧をデジタルマルチメータ（HEWLETT PACKARD 3458A）で計測した。抵抗率の膜厚に対する依存性は、"アルミナ上に作成した試料について室温で測定した。また、抵抗率の温度依存性は、"アルミナのナトリウムイオン導電性の影響をさけるため、アルミナ-シリカ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 76%, SiO<sub>2</sub> 23%）上に作製したTiN膜を用いて測定した。温度範囲はAMTECの発電時の電極温度に見合う1200Kまでとした。なお測定は、湿気や二酸化炭素により"アルミナが劣化しないよう、あるいは高温下でTiNが酸化されないように、すべて真空容器中でおこなった。

### 2.3 発電実験

発電実験に使用した"アルミナは袋管状(Ceramatec社製、外径15.2mm、厚さ1.2mm、長さ300mm)のもので、TiN成膜前に表面を軽くサンドブラストし、アセトンで洗浄、乾燥した。TiN薄膜電極は管の先端から20mmの所より幅15mmの帯状に作製した。成膜は、高周波スパッタ装置内で"アルミナ管を回転させつつおこない、6hのスパッタ時間で厚さ3.8 μmの電極膜を作成した。TiN電極膜上にMo網（100mesh/inch）を挟んでMo線を巻き付け、これを銅のリード棒に結び付けることで集電できるようにした。

発電試験装置の概要は既報<sup>7)</sup>のものと同様で、"アルミナ管内には約10gのナトリウムを充填した。ナトリウム凝縮側（真空側）は油拡散ポンプを用いて連続的に排気したため、その圧力は凝縮側温度におけるナトリウム蒸気圧とは異なっている。

電圧・電流特性、インピーダンス測定には北斗電工HZ-1A（ポテンシオノガルバノスタットHA-320、FRAアナライザNF-5090）を用いた。インピーダンス測定はポテンシオスタットモードで行い、周波数範囲は5000Hzから0.1Hzとした。

## §3 結果と考察

### 3.1 TiN薄膜

Fig.1に"アルミナディスク（日本特殊陶業製、16×2.1tの焼結体）上に作成したTiN膜のSEM写真を示す。表面を見るとTiN膜は2~4 μm程度の粒状となっており、粒間に隙間もみられる。しかしその隙間が埋まっている部分もあり、AMTEC用電極として

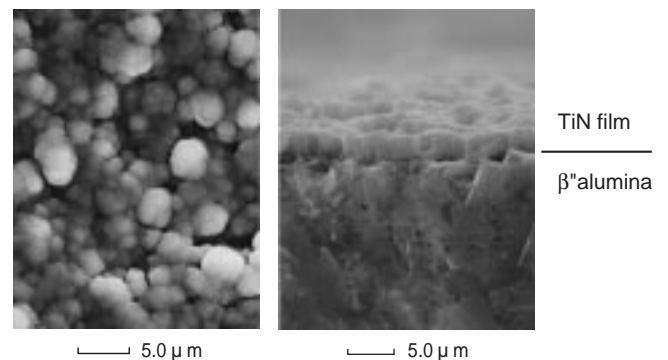


Fig.1 Microstructure of TiN/β"-alumina surface and cutting side.

用いた場合には、集電抵抗は低下しても Na 蒸気の通過を妨げる可能性がある。一方、断面を見ると柱状に結晶が成長している様子が分かる。また、Fig.2 に示すようにTiN膜の膜厚はスパッタ時間にほぼ比例して増大した。

また、<sup>11</sup>B-アルミナディスク上に作製した膜のX線回折パターン (Fig.3) のピークはTiNのものと同定され、TiN膜ができていることが確認された。<sup>12</sup>アルミナ基板に由来するピークに比べるとTiN各結晶面のピークはかなりブロードであったが、その強度比は粉末の回折パターンと類似しており特別な配向性は無いようである。これは、同一のスパッタ条件下で、表面が平滑な石英ガラス基板上に作製したTiN膜に強い配向性がみられたのとは対照的である。

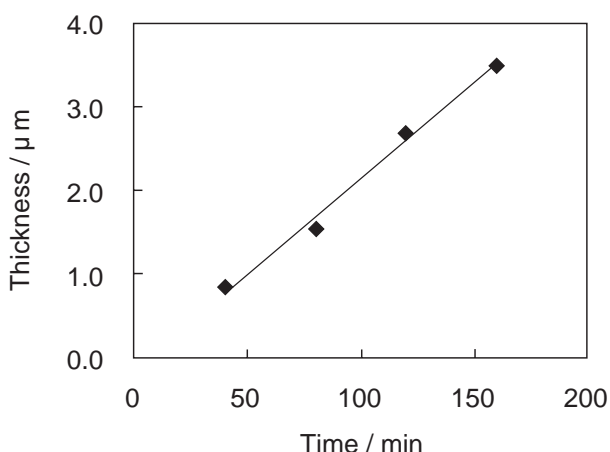


Fig.2 Deposition rate of TiN film.

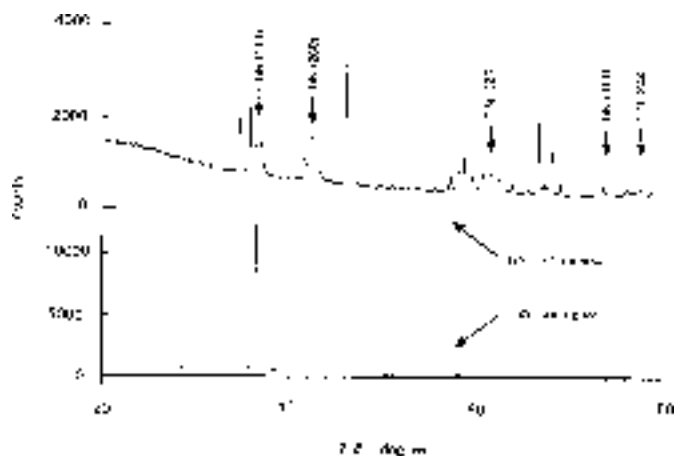


Fig.3 X-ray diffraction spectra of TiN films on  $\beta''$ -alumina and silica-glass.

### 3.2 抵抗率測定

<sup>13</sup>アルミナ上に作成したTiN膜の抵抗率を室温で測定した結果を Fig.4 に示す。膜厚が0.85  $\mu\text{m}$  から3.5  $\mu\text{m}$  へ増大すると抵抗率は334  $\mu\Omega\text{cm}$  から185  $\mu\Omega\text{cm}$  へと減少した。膜厚の増大に伴って抵抗率が減少する傾向は Mo膜をスパッタ法で作成した場合にも認められている<sup>8)</sup>。厚さが数  $\mu\text{m}$  程度以下の場合、膜を構成する粒子は柱状に成長するとしても、膜厚が増大するにつれ粒子間の空隙が徐々に埋められるなどの微視的な構造変化が起こることは十分考えられる。その場合粒子間の導通が改善するなどして抵抗率が低下することも起こり得るであろう。

一般にはTiNの抵抗率は室温において22 ~ 130  $\mu\Omega\text{cm}$  程度とされているのに比べると、今回作成した膜の抵抗率はかなり大きい。多孔質膜であることがその理由の一つであるが、一方でTiNの抵抗率は製法や Ti / N比のわずかな変化によって大きく変化することが知られている<sup>9)</sup>。TiN膜成膜時のガス圧や $\text{N}_2$ 分圧などを更に最適化することにより、抵抗率をより小さくする余地があると思われる。

また、Mo薄膜電極では膜厚 5  $\mu\text{m}$ の時の抵抗率が9  $\mu\Omega\text{cm}$ 程であった<sup>8)</sup>。これと比較しても、今回作成されたTiN電極膜の抵抗率はかなり高い値となっている。したがってTiNをAMTEC用電極として用いて十分な出力密度を得るためには、Na蒸気の通過を大きく妨げない範囲でなるべく厚い膜とし、電極上の集電材による集電ピッチを細かくするなど、集電抵抗を増大させない工夫が重要と考えられる。

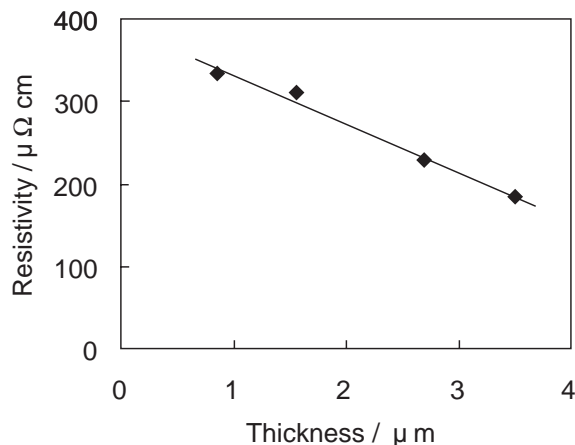


Fig.4 Variation in the resistivity of TiN with film thickness.

Fig.5 にアルミナ - シリカ上に作製したTiN膜の抵抗率の温度変化を示す。一般にTiNの抵抗率は温度とともに単調に増大するが、今回作製した薄膜の場合では、室温で $250 \mu \Omega \text{ cm}$ を示した抵抗率は、温度を上昇させると550 K付近まで緩やかに上昇したあと一旦低下し、800 K付近から再び上昇した。しかしながら、抵抗率は室温から1200 Kの温度領域で $240 \sim 310 \mu \Omega \text{ cm}$ の範囲にあり、温度による変化は比較的小さい。このような挙動の原因は明らかではないが、一因として、TiN膜とアルミナ - シリカ基板の熱膨張係数の違いがかかわっていることが考えられる。導電体膜の抵抗率の温度依存性は基板の熱膨張係数により影響を受けることが知られている<sup>10)</sup>。TiNの線膨張係数 $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であるのに対し、アルミナ - シリカ基板の線膨張係数は $6.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ である。温度が上昇するとTiNが基板よりも大きく膨張するため、TiN粒子間の接触がより密になり、温度に対する抵抗率の上昇が抑制されることが考えられる。

また、これとは別にマグネシア（線膨張係数： $13.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）、アルミナ（ $8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ）、アルミナ - シリカの各基板上にTiN膜を作成し、室温から873Kまで昇温した時の抵抗率の変化を測定した。その結果、抵抗率は室温での測定値に対してそれぞれ+50%、-12%、-46%の増減を示した。線膨張係数がTiNより大きいマグネシア基板では抵抗率が大きく上昇し、小さいアルミナ - シリカ基板では低下するなど、基板の熱膨張係数と膜の抵抗率温度変化の相関が確認された。

このように、基板を変えた時に起こる電極膜の抵抗率温度依存性の変化が、主に電極膜と基板の熱膨

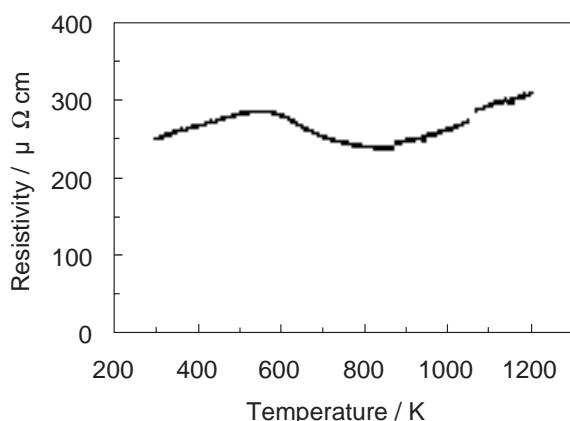


Fig.5 Temperature dependency of resistivity of TiN film.

張係数の相対関係で決定されると仮定すれば、"アルミナ上のTiN膜のように高温で直接測定することが困難な場合でも抵抗率温度変化を推定することができる。たとえば、"アルミナの線膨張係数は $6.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (573K)とアルミナ - シリカの値に近い。またSEM像で比較してもアルミナ - シリカ基板上の膜は"アルミナの場合に比較的近い形態であった。したがって、"アルミナ上のTiN膜の抵抗率温度依存性はアルミナ - シリカの場合と同様な傾向を示すものと考えられる。

このような電極膜と基板の線熱膨張係数の違いは、くり返し温度変化を与えた時に電極膜にひび割れなどの劣化をもたらす原因になる可能性がある。昇温試験後のTiN / アルミナ - シリカのSEM像をFig.6に示す。特に粒子が互いに融着している部分でひび割れが生じていることが観察される。これは、抵抗率の温度変化が複雑な挙動を示したり、昇温時と降温時で抵抗率が異なる原因の一つと考えられる。

### 3.3 発電実験結果

Fig.7 にTiN電極を用いたAMTECでの発電実験で得られた電流密度に対する電圧、出力密度の特性を示す。"アルミナ管内のNa液温 994, 1039, 1087, 1134 K に対し、得られた開放電圧はそれぞれ 1.07, 1.18, 1.20, 1.29 V, また最大出力密度は 0.23, 0.29, 0.39, 0.47  $\text{W cm}^{-2}$  となり、いずれも高温ほど大きくなった。TiN電極膜の抵抗率がMo電極膜に比べ大きいにもかかわらず、ここで得られた出力特性はMo電極と比較して遜色の無いものであった。これはTiN電極表面に巻き付けたMo網の集電ピッチが十分小さく、内部抵抗全体に占

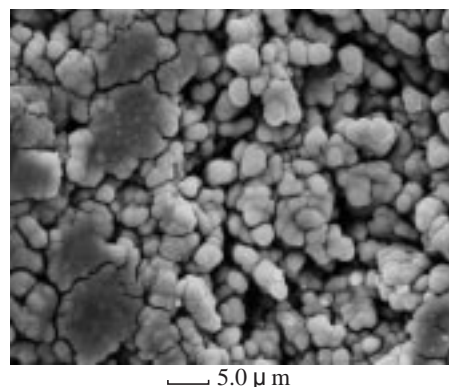


Fig.6 Surface microstructure of TiN/alumina-silica after resistance measurement at high temperature.

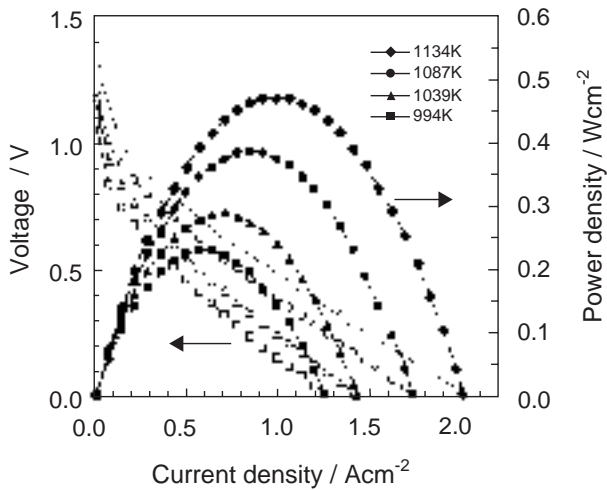


Fig.7 Current density - voltage - power density relation on TiN electrode cell.

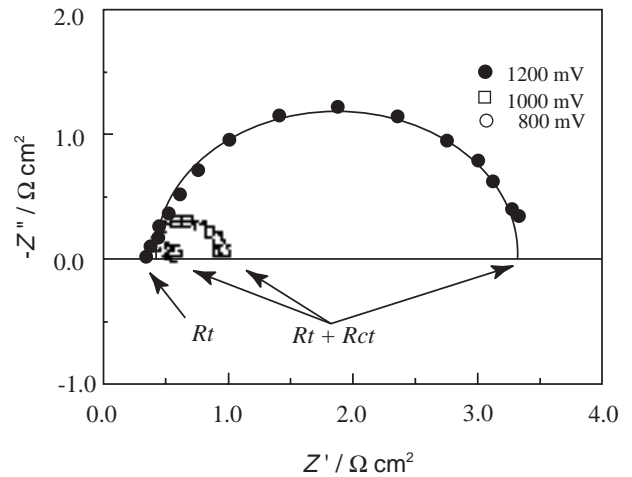


Fig.8 Complex impedance plots of AMTEC with TiN electrode at 1133K.

める電極面内の抵抗の割合が比較的小さかったためと思われる。

いずれの温度においても電流密度が  $0.1 \text{ A cm}^{-2}$  以下と小さい領域では電流の増大につれて電圧が大きく低下し、その後は電圧の低下の度合いが小さくなった。このような電圧特性は、"アルミナや集電機構の内部抵抗による電圧降下と、Na蒸気の圧力損失および電極界面での分極抵抗で説明される<sup>10)</sup>。

1133 Kにおけるインピーダンス測定結果を、インピーダンスの実数成分 $Z'$ を横軸、虚数成分 $Z''$ を縦軸とするコール・コールプロットとしてFig.8に示す。周波数を変化させて得られる軌跡は半円弧状となり、電圧を1200mVから800mVへと低下させると半円の大きさは小さくなった。高周波端の実数成分 $R_t$ は、"アルミナ固体電解質の抵抗、電極膜の抵抗、リード線など集電材の抵抗およびそれらの間の接触抵抗の合計に

相当し、半円の直径に当たる $R_{ct}$ は分極による抵抗成分と考えられる。なお、固体電解質とNa液相界面のインピーダンスが十分小さいことは別に確認した<sup>11)</sup>。

各温度において複素インピーダンス解析の結果得られた $R_t$ ,  $R_{ct}$  (電圧: 800mV), および推算式<sup>12)</sup>より求めた"アルミナ固体電解質の抵抗 $R_e$ をTable1に示す。 $R_t$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_e$ のいずれの値も温度上昇につれて減少した。 $R_e$ は $R_t$ に対して50 - 61%の値となっており内部抵抗の過半を"アルミナ固体電解質の抵抗が占めていることが分かる。固体電解質以外の抵抗の合計値に当たる $R_t - R_e$ の値も温度上昇につれて減少している。このような現象はMo電極のケースでも報告されている<sup>7)</sup>。しかしその理由については、固体電解質抵抗の推算誤差、接触抵抗の変化などが指摘されるものの、十分に明らかではない。

Table 1 Series resistance ( $R_t$ ), charge-transfer resistance ( $R_{ct}$ ) obtained by AC impedance measurement (Voltage:800mV), and resistance of electrolyte ( $R_e$ ).

$T/K$	$R_t/\Omega\text{cm}^2$	$R_e/\Omega\text{cm}^2$	$R_t-R_e/\Omega\text{cm}^2$	$R_{ct}/\Omega\text{cm}^2$
994	0.411	0.205	0.206	0.383
1040	0.373	0.200	0.173	0.316
1087	0.327	0.197	0.130	0.199
1133	0.317	0.194	0.123	0.178

## §4 結 論

反応性スパッタにより TiN 多孔質薄膜を "アルミナ上に形成することができた。この膜の抵抗率はTiNの物性値から予想される値よりも大きく、スパッタ条件など成膜法に更なる改善の余地があると思われる。

"アルミナ上のTiN膜の抵抗率は、"アルミナのナトリウムイオン導電性のため高温下で直接測定することは容易でない。しかし、電極膜と基板の熱膨張係数の相対関係から膜の抵抗率の温度変化をある程度推定できることが明らかになった。

AMTECの電極膜としてTiNを用いた場合、電極膜の抵抗率は高いもののMo電極の場合とほぼ同等の出力特性が得られることがわかった。

## 参 考 文 献

- 1) Kummer, J. T. and Weber, N. : U. S. Patent 3, 458, 356(1968).
- 2) M. Sayer, M. F. Bell, B. A. Judd, and S. Sherrit : J.Appl. Phys., **67**, (1990) 832.
- 3) 藤井, 本多, 根岸, 増田 : 平成9年電気学会電力エネルギー部門大会, (1997) No.230.
- 4) 田中, 根岸, 野崎, 増田 : 日本機械学会論文集B,**58**, 548 (1992) 1240.
- 5) T.K.Hunt and N.Weber : DOE/ER/10347-T1 (1982).
- 6) M. A. Ryan, B. J. Nakamura, R. M. Williams, M. L. Underwood, D. O'Connor and S. Kikkert : Proc. 27th IECEC, 3 (1992) 209.
- 7) 田中, 根岸, 野崎, 増田 : 日本機械学会論文集B,**57**, 544 (1991) 4229.
- 8) 増田, 根岸, 田中, 本多 : 電気学会論文誌B, **110**, 2 (1990) 147.
- 9) M.Wittmer, B.Studer, H.Melchior : J. Appl. Phys., **52** (1981) 5722.
- 10) T. Inokuma, Y. Taketa, and M. Haradome : Active and Passive Elec. Comp., 12 (1987) 251.
- 11) 本多, 藤井 : 平成11年電気学会電力エネルギー部門大会, (1999) No.447.
- 12) C.P.Bankston et al. : J.Energy, 7, 5, (1983) 442.

(2000.2.24受付)