

Title	Development of titanium based high performance thermoelectric material
Author(s)	牟田, 浩明
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48474
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	む た ひろ あき 牟 田 浩 明
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 2 0 6 3 6 号
学位授与年月日	平成 18 年 7 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	Development of titanium based high performance thermoelectric material (高性能チタン基熱電材料の開発)
論文審査委員	(主査) 教授 山中 伸介 (副査) 教授 山本 孝夫 教授 竹田 敏一 助教授 宇埜 正美 助教授 下田 吉之

論 文 内 容 の 要 旨

熱電変換は希薄に分散した廃熱の利用方法として期待されている。本論文では既存熱電材料に比べ毒性、コストの小さいチタンをベースとした熱電変換材料の探索を行い、二つの化合物に関してそれぞれ行われた研究結果をまとめた。本論文は、以下の四章から構成されている。

第一章では、序論として、熱電変換材料の現状ならびに変換効率、また輸送理論に基づいた熱電特性の評価式について述べるとともに、既存材料における設計指針について論じた。

第二章では、チタン酸ストロンチウムを中心とするペロブスカイト型チタン酸化物の熱電特性を評価した。ドナーとしてランタンを添加したチタン酸ストロンチウムは、その低いキャリア移動度にも関わらず広い温度域で既存材料に匹敵する高い電気的特性を示した。最適キャリア濃度および有効質量は従来のものに比べ1桁以上大きい値をとり、*d* 軌道を伝導帯とする低移動度熱電変換材料の可能性が示された。また様々な元素置換が熱電特性に与える影響を評価し、電気的・熱的特性ともに第三元素の種類に強く依存せず、伝導を担うチタン-酸素間結合距離が重要であることを明らかにした。適切な置換により、*n* 型熱電酸化物材料の中では最高クラスの性能が得られた。

第三章では、同じく伝導帯がチタンあるいは同族のジルコニウムの *d* 軌道で構成される Half-Heusler 化合物の熱電特性を評価した。これらは *n* 型半導体的挙動を示し、ニオブの添加により既存材料の数倍もの出力因子を示した。また熱伝導率の低減のため同族元素の置換による影響を評価し、定量的に予測するためのパラメータを得るとともに、この過程において 700 K 以上で特異的に見られる熱伝導率の増加は両極性拡散によるものであることを明らかにした。置換による熱伝導率の低減により、中温度域において既存材料と同程度の性能が得られた。

第四章は結論であり、本研究で得られた二つの化合物を既存材料と比較し新規熱電材料のための指針について論じた。従来の方向性と異なり、大きい有効質量および高いイオン性を持つ化合物においても既存材料に比肩できる性能が得られることを示した。

論文審査の結果の要旨

熱電変換デバイスは信頼性が高く小型化が可能であり、自動車等の分散した廃熱の回収用システムとして期待されるが、既存材料は Ge、Pb、Te などコストおよび毒性が高い元素から構成されており、より広範囲における利用のためにはコスト・環境負荷の小さい元素からなる熱電材料の探索が不可欠である。本論文ではチタンをベースとした二つの化合物に着目し、その輸送特性を明らかにするとともに熱電材料としての性能を評価している。本論文の内容を要約すると以下ようになる。

- (1) ペロブスカイト型チタン酸化物はその高いイオン性にも関わらず、室温以上で既存熱電材料に匹敵する高い電気伝導率と熱起電力を持つことを明らかにしている。Hall 係数測定よりそのキャリア濃度および有効質量は既存材料に比べ桁違いに大きく、これが高い電気的特性の原因であることを見出している。また実験およびバンド計算からその結晶構造の歪みとチタン-酸素間距離が熱および電気キャリアの輸送特性に強く影響することを明らかにしており、これらの結果から適切な元素置換を行うことで性能を向上させ、Sr、Ti から構成される安価かつ低毒性の熱電材料を得ている。
- (2) MNiSn (M=Ti, Zr, Hf) をベースとする Half-Heusler 化合物の熱電特性とこれまで報告例のない熱・機械的特性を評価し、上記酸化物と同様に大きい有効質量に基づく高い電気的特性を持つことを見出している。また熱電特性は試料の微細構造およびわずかな組成のずれに大きく依存し、これが主に母相中の過剰 Ni によるものであることを明らかにしている。またこの化合物系で一般に見られる高温での熱伝導率の増加はキャリアの両極性拡散効果によるものであり、これはキャリア濃度の制御によって抑制できることを明らかにしている。元素置換による熱伝導率の低減を定量的に評価し、複合置換を行うことで PbTe などの既存材料に匹敵する性能が得られている。
- (3) 最後にこれら化合物および既存材料の移動度、有効質量などのパラメータを整理し、その材料性能の比較を行っており、これらチタン化合物が低い移動度にも関わらず大きい有効質量により既存材料と比肩できる性能をもつことを示している。

以上のように、本論文は安価な軽元素からなる熱電材料において不可避である比較的高い熱伝導率を持ちながらも、大きいキャリア有効質量によって既存材料に匹敵する性能が得られることを実証しており、廃熱回収用熱電材料の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。