



Title	Study on Microstructure Control and Thermoelectric Properties of $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> /Si Composites
Author(s)	Mohd Redzuan, Farah Liana Binti
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/73565">https://doi.org/10.18910/73565</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

## Abstract of Thesis

Name ( MOHD REDZUAN FARAH LIANA BINTI )	
Title	Study on Microstructure Control and Thermoelectric Properties of $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> /Si Composites ( $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> /Siコンポジット材料の微細組織制御および熱電特性に関する研究)
<b>Abstract of Thesis</b>	
<p>Thermoelectricity is one of the promising concept significant to the waste heat recovery system towards managing issues on energy resources. It allows the wasted heat to be directly converted to electricity. This thesis focuses on the newly introduced semiconducting <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si based composites as a potential thermoelectric (TE) material. The new idea is initiated by utilizing eutectoid decomposition process of high temperature <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> phase producing <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si duplex phase. This counters the issue on the long production process of <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub> originated from the peritectoid reaction of <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> and <math>\epsilon</math>-FeSi phases. At the same time, the coexisting of Si is expected to precipitate finely, small enough to help reduce thermal conductivity (<math>\kappa</math>). The aim to clarify the process viable in improving both electrical and thermal properties is focused towards enhancing the thermoelectric (TE) performance of <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si based composites.</p> <p><b>Chapter 1</b> introduces this work by discussing the (1) the fundamentals of TE, (2) selection of TE material and (3) strategies constructed towards enhancing TE performance value (ZT value).</p> <p><b>Chapter 2</b> initiates the attempt of synthesizing <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si composite. The annealing conditions viable for decomposition of <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> producing <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si composites is observed at 800°C for 4 h. The evaluation from electrical and thermal properties of <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si composite shows a high value of electrical resistivity (<math>\rho</math>) and <math>\kappa</math>, unfavorable for TE performance enhancement. This is possibly due to the precipitations of Si. However, the ZT value is significantly enhanced when compared to the single phase <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub> and Co doped <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub> because of the scattering character in <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si composites. Furthermore, Si phase itself has a high value of Seebeck coefficient (S).</p> <p><b>Chapter 3</b> discusses the attempt to improve <math>\rho</math> of <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si composite by introducing Co as dopant within the main phase of <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>. We found that doping of Co did not affect the fine precipitations of Si within the main <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub> phase and Co helps reduce <math>\rho</math> value significantly. However, both <math>\rho</math> and <math>\kappa</math> values of composite are still higher than that of the Co doped <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub> single phase ones.</p> <p><b>Chapter 4</b> discusses the attempt to further improve <math>\rho</math> of Co doped <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si composite by doping of P in secondary phase Si. We found that P could not be distributed uniformly within the Si secondary phase. However, the <math>\rho</math> is greatly reduced when P is doped. The intervention of P in Si phase also helps reduce <math>\kappa</math> of this composite.</p> <p>Then, efforts to further reduce <math>\kappa</math> of composite by minimizing the size of Si is discussed in <b>chapter 5</b>. We added Cu to Co doped <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si composite resulting to the reduction of Si size reaching less than 100 nm in size, thus reducing its <math>\kappa</math> value.</p> <p>We tried to clarify the effects on annealing conditions towards phase transformation rate of <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si based composites in <b>chapter 6</b>. We found that composites with Cu transformed more rapidly than composites without Cu in them. These findings will be useful for future attempts in setting the best annealing conditions to obtain <math>\beta</math>-FeSi<sub>2</sub>/Si based composite with the most significant microstructure towards enhancing its TE performance attributed by the distinct reduction of <math>\kappa</math>.</p> <p>In <b>chapter 7</b>, we conclude that - (1) jointly doping of Co and P improves electrical properties, (2) adding Cu reduces <math>\kappa</math> from the reduction of Si size, (3) quantitative evaluation on annealing conditions may help achieve microstructure essential for further reduction of <math>\kappa</math>. This enables us to provide significant indications of the process achievable towards enhancing TE performance.</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( FARAH LIANA BINTI MOHD REDZUAN )	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主査 准教授 井藤 幹夫
	副査 教授 中谷 亮一
	副査 教授 荒木 秀樹

## 論文審査の結果の要旨

現在、自動車や各種工場、焼却炉などから大量の未利用熱が大気中に排出されており、熱一電気直接変換が可能な熱電発電が、これら排熱を有用な電気エネルギーとして回収するリサイクルシステムの一つとして注目されている。本研究では、当該システムにおいて実用化が期待されている  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>系材料に対し、Si相を複合化した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Siコンポジット材料の微細組織最適化による熱電特性の向上を目的としている。特に、元素ドーピングやコンポジット相形成反応制御による高性能化の可能性を追求している。本研究で得られた主たる知見を以下に総括する。

第1章では、本研究の背景および目的について述べている。 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>系材料を中心とした熱電変換材料に関する従来の知見について概説するとともに、本コンポジット材料の高性能化を実現するための研究指針について述べている。

第2章では、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>相からの共析分解を利用することにより  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Siコンポジット材料を合成し、その微細組織構造および熱電特性の評価結果を示している。Siが微細に均一分散した複合組織が得られ、高いゼーベック係数が得られることを示し、従来の  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>系単相材料に対して熱電性能指数が大きく向上することを明らかにしている。一方、Si相に由来して生じると予想された高い熱伝導率と電気抵抗率を低減する必要性についても指摘している。

第3章では、電気抵抗率を低減する手法として  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>相へCoドーピングを試み、コンポジット材の微細組織構造を保ちながら電気抵抗率を低下できることを示している。さらに複合側に基づく理論的考察から、Si相の微細均一分散がフォノン散乱を効果的に誘起し熱伝導率低下に寄与していることを明らかにしている。

第4章では、Pドーピングがコンポジット材の熱電特性に及ぼす影響について議論している。Si相へ優先的にPが置換され、Si相の高い電気抵抗率および熱伝導率を低減できることを示し、通常プロセスでは困難とされる電気抵抗率・熱伝導率の同時低減が可能となることを明らかにしている。

第5章では、Cu添加により $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>相からの共析分解が加速されることを利用し、その微細組織および熱電特性に及ぼす影響について議論している。これにより、析出Si粒子を微細化できることを示し、熱伝導率低減による高性能化が可能となることを明らかにしている。

第6章では、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>相からの共析分解と熱処理条件との関係性について系統的な調査を行い、TTT曲線の作成を行った。Cu添加効果を含めたSi相微粒子化を実現するのに適した熱処理温度・時間を提案し、熱物性の最適化による将来的な熱電特性向上の可能性を見出している。

第7章では、本研究で得られた結果を総括するとともに、高性能化開発における今後の展望について示している。

以上のように、本論文は $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>/Siコンポジット材料の微細組織制御と熱電特性の向上を図る上で重要な知見を得ており、材料工学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。