

Title	鉄を用いた環境調和熱電材料の開発
Author(s)	潮田, 康隆
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/76570">https://doi.org/10.18910/76570</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 潮田 康隆 )

論文題名

鉄を用いた環境調和熱電材料の開発

## 論文内容の要旨

本論文では、環境負荷の小さい熱電変換デバイスを実現するため、急峻な電子状態を有しかつ無毒・安価なFeに着目し、同元素を含む新規材料の開発と既存材料の熱電性能向上を行った。

1章では社会情勢と熱電変換の必要性を述べた。熱電変換の応用が特に期待されるセンサー電源用、車載用の材料を想定し、その実現に必要な条件と課題を示した。センサー電源用には室温で $ZT = 0.05$ の熱電性能と、無毒かつ安価であることが求められ、既存材料には適当な物質が存在しなかった。そこで熱電現象の理論についてまとめるとともに、新規熱電変換材料の探索指針を示した。車載用には $400^\circ\text{C}$ で $ZT = 1$ が必要であり、既存材料のうち比較的無害かつ $400^\circ\text{C}$ で高い熱電性能を示すスキュテルダイトに着目した。いずれも、3d軌道に由来する高いゼーベック係数が見込まれる点と、元素が無毒かつ安価な点から、Feを含む化合物を選定することとした。

2章ではデータベースと電子状態計算を用いて新規材料の探索を行った。候補材料のうち $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ は約 $0.2\text{ eV}$ のバンドギャップを有し、価電子帯、伝導帯端にそれぞれFeの3d軌道に由来する急峻な電子状態をもつことを明らかにした。輸送方程式で算出した出力因子は既存の高性能熱電性能材料に匹敵し、さらに低い格子熱伝導率に必要な複雑な結晶構造を有することを示した。

3章では2章で見出した $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ の作製を行った。 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ は単相の合成例がなく、物性が全く未知であった。この実験ではAlの仕込み組成を調整しつつ、アーク溶解、放電プラズマ焼結、熱処理を駆使した合成プロセスを確立し、初めて $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ 単相を得た。 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ 単相試料は物性測定に十分なサイズを有し、四端子法、定常法、フラッシュ法により熱電特性を評価した。 $ZT$ は室温で $0.03$ を示し、センサー電源に適応しうる熱電性能をもつことを明らかにした。Slackのモデルを用いた解析から、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ の複雑な結晶構造が格子熱伝導率の低さに寄与していることが判明した。弾性率の測定や破壊靱性試験を行い、既存熱電変換材料と比較して優れた機械的特性をもつことも明らかにした。

$\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ の熱電性能向上のため、Co、Mnを添加しn型、p型にキャリア調整された $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ を作製した。Co添加 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ は出力因子の増加だけでなく、合金化散乱に伴う格子熱伝導率の低減により熱電性能が向上し、 $ZT = 0.04$ に達した。またホール効果測定からキャリア濃度を求め、有効質量を算出し、電子状態計算で予測した電子構造との対応を評価した。

4章ではFe系スキュテルダイトの熱電性能向上を行った。n型で $ZT > 1$ を示すスキュテルダイトは、p型 $\text{FeSb}_3$ の性能が低いことが課題であった。ここではCeの充填とCo添加によって相を安定化させ、液体急冷法により組成を均一に分散させることでスキュテルダイト相の単相化を促進した。この上にSn添加を行うことで、過剰であった正孔濃度を減少させ、電子熱伝導率が低減、出力因子が向上した。Sn添加に伴い、添加していない場合と比較し $ZT$ は30%向上し、 $400^\circ\text{C}$ で $ZT = 0.9$ に達した。

5章では全体の結論と展望を述べた。センサー用熱電変換材料としては触れても安全で廃棄も容易な $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$ を見出した。車載用材料には無害かつ高い熱電性能を有するSnドープFe系スキュテルダイトを開発した。これらの材料がどのように実用化されるか、また実験を通じて得た課題を今後の展望に示した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 潮 田 康 隆 )	
論文審査担当者	(職) 氏 名
	主 査 (准教授) 牟田 浩明
	副 査 (教 授) 山本 孝夫
	副 査 (教 授) 北田 孝典
	副 査 (准教授) 秋山 庸子
副 査 (教 授) 黒崎 健 (京都大学複合原子力科学研究所)	

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、環境負荷の小さい熱電変換デバイスを実現するため、急峻な電子状態を有しかつ無毒・安価な Fe に着目し、同元素を含む新規材料の開発と既存材料の熱電性能向上を行った。

1 章では社会情勢と熱電変換の必要性を述べた。熱電変換の応用が特に期待されるセンサー電源用、車載用の材料を想定し、その実現に必要な条件と課題を示した。センサー電源用には室温で  $ZT = 0.05$  の熱電性能と、無毒かつ安価であることが求められ、既存材料には適当な物質が存在しなかった。そこで熱電現象の理論についてまとめるとともに、新規熱電変換材料の探索指針を示した。車載用には  $400^\circ\text{C}$  で  $ZT = 1$  が必要であり、既存材料のうち比較的無害かつ  $400^\circ\text{C}$  で高い熱電性能を示すスクッテルダイトに着目した。いずれも、3d 軌道に由来する高いゼーベック係数が見込まれる点と、元素が無毒かつ安価な点から、Fe を含む化合物を選定することとした。

2 章ではデータベースと電子状態計算を用いて新規材料の探索を行った。候補材料のうち  $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  は約 0.2 eV のバンドギャップを有し、価電子帯、伝導帯端にそれぞれ Fe の 3d 軌道に由来する急峻な電子状態をもつことを明らかにした。輸送方程式で算出した出力因子は既存の高性能熱電性能材料に匹敵し、さらに低い格子熱伝導率に必要な複雑な結晶構造を有することを示した。3 章では 2 章で見出した  $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  の作製を行った。 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  は単相の合成例がなく、物性が全く未知であった。この実験では Al の仕込み組成を調整しつつ、アーク溶解、放電プラズマ焼結、熱処理を駆使した合成プロセスを確立し、初めて  $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  単相を得た。 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  単相試料は物性測定に十分なサイズを有し、四端子法、定常法、フラッシュ法により熱電特性を評価した。 $ZT$  は室温で 0.03 を示し、センサー電源に適応しうる熱電性能をもつことを明らかにした。Slack のモデルを用いた解析から、 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  の複雑な結晶構造が格子熱伝導率の低さに寄与していることが判明した。弾性率の測定や破壊靱性試験を行い、既存熱電変換材料と比較して優れた機械的特性をもつことも明らかにした。 $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  の熱電性能向上のため、Co、Mn を添加し  $n$  型、 $p$  型にキャリア調整された  $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  を作製した。Co 添加  $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  は出力因子の増加だけでなく、合金化散乱に伴う格子熱伝導率の低減により熱電性能が向上し、 $ZT = 0.04$  に達した。またホール効果測定からキャリア濃度を求め、有効質量を算出し、電子状態計算で予測した電子構造との対応を評価した。

4 章では Fe 系スクッテルダイトの熱電性能向上を行った。 $n$  型で  $ZT > 1$  を示すスクッテルダイトは、 $p$  型  $\text{FeSb}_3$  の性能が低いことが課題であった。ここでは Ce の充填と Co 添加によって相を安定化させ、液体急冷法により組成を均一に分散させることでスクッテルダイト相の単相化を促進した。この上に Sn 添加を行うことで、過剰であった正孔濃度を減少させ、電子熱伝導率が低減、出力因子が向上した。Sn 添加に伴い、添加していない場合と比較し  $ZT$  は 30% 向上し、 $400^\circ\text{C}$  で  $ZT = 0.9$  に達した。

5 章では全体の結論と展望を述べた。センサー用熱電変換材料としては触れても安全で廃棄も容易な  $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_3$  を見出した。車載用材料には無害かつ高い熱電性能を有する Sn ドープ Fe 系スクッテルダイトを開発した。これらの材料がどのように実用化されるか、また実験を通じて得た課題を今後の展望に示した。

以上のように、本論文は環境調和型熱電変換材料の探索とその理解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。