

学位論文要旨

コバルト及びニッケルを添加した β -鉄珪化物の熱電特性に関する研究

SAM SOPHEAP

熱電材料とは、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料である。熱電変換とは、固体中の電子を媒介として熱エネルギーと電気エネルギーの間の直接変換であるので、機械的可動部がなく、廃熱などの未利用熱からの発電が期待されている。しかし、Bi-Te 系や Pb-Te 系に代表される従来の熱電材料は、希少元素や毒性元素を含み、高温利用時の耐久性に問題があるため高コストである。一方、耐熱材料として知られる鉄珪化物は環境に優しい材料であり、特に、半導体相の β -FeSi₂ は熱電材料としても注目されている。但し、純粋な β -FeSi₂ は、低いキャリア密度に起因する高い電気抵抗率 ρ とバイポーラ効果に起因する低いゼーベック係数 S のため熱電特性が低いことが課題として認識されている。先行研究において、 β -FeSi₂ の熱電特性向上には、元素添加によって、キャリア密度の増大とバイポーラ効果の低減を図ることが必要であると報告されている。本学位論文では、Fe サイトに Co 及び Ni を添加することによって β -FeSi₂ のキャリア密度の増大とバイポーラ効果の低減を図り、熱電特性向上の最適条件について検討を行った。本研究の目的は、アーク溶解法で作製した試料の結晶構造や熱電特性を測定し、Co 及び Ni の添加による β -FeSi₂ の熱電特性向上の為の最適化を図ることである。

本学位論文は全 6 章で構成される。第 1 章は序論であり、本研究に関連する先行研究を概観し、 β -FeSi₂ の熱電特性向上には、元素添加によって、キャリア密度の増大とバイポーラ効果の低減を図ることが必要であること、また、重元素を添加することで熱伝導率が低減することが見出されている。従って、より多くの価電子を持つ元素や重元素を添加することで β -FeSi₂ の熱電特性向上が期待されることから、本研究の目的を示した。第 2 章では、試料の作製と同定、及び、熱電特性の測定方法について述べた。鉄珪化物のインゴットは、Ar 雰囲気中でのアーク溶解により作製した。熱電特性測定に適した大きさにスライスするために NC ワイヤークット工程を導入した。鉄珪化物は、共晶温度(1,489K)と包析温度(1,259K)の間では ϵ -FeSi と α -Fe₂Si₅ のラメラ構造(共晶合金)であるが、1,259K 以下では β -FeSi₂ が生成するので、石英管に真空封入して 1,259K 以下で熱処理する工程は β -FeSi₂ 単相試料を作製する為の必要条件である。結晶構造の同定は、粉末 X 線回折データをリートベルト解析することで最適化した。微細構造は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察し、元素組成はエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)を用いて室温で定量分析を行った。試料密度はアルキメデス法により測定した。電気抵抗率とゼーベック係数は 80~800K の温度範囲で、熱伝導率は室温~600K の温度範囲で、Hall 係数は室温測定し、室温でのキャリア密度と移動度を評価した。第 3 章では、Co 添加した β -FeSi₂ の熱電特性について考察した。 β -Fe_{1-x}Co_xSi₂ ($0 \leq x \leq 0.06$) は、全試料で ϵ 相の析出が確認されるが、 $x \geq 0.07$ では α 相の析出も確認される。試料の相対密度は 96.6(1)~98.5(2)% の範囲である。Co 添加によるキャリア密度の増加により、電気抵抗率とゼーベック係数は低減した。但し、ゼーベック係数は、バイポーラ効果の低減により、 β -FeSi₂ のよりも増加している。熱伝導率は Co 添加に伴い僅かに低下した。従って、無次元性能指数 ZT は $x=0.03$ で $ZT=0.099$ の最大値が 720~800K で得られた。第 4 章では、Ni 添加した β -FeSi₂ の熱電特性について考察した。 β -Fe_{1-x}Ni_xSi₂ ($0 \leq x \leq 0.03$)は、結晶構造解析の結果、全試料で大部分が β 相であるが、微量の ϵ 相の結晶化もピーク強度の増加より判明した。SEM-EDS 分析より、 β 相への Ni の溶解度は約 1%以下である。Ni 添加に伴い、キャリア密度は増加するが移動度は減少し、電気抵抗率とゼーベック係数は低減した。但し、ゼーベック係数は、バイポーラ効果の低減により、 β -FeSi₂ のよりも増加している。熱伝導率は Ni 添加により僅かに減少するが、これは ϵ 相の増加によるものであると考えられる。従って、無次元性能指数 ZT は $x=0.001$ で $ZT=0.019$ の最大値が 600K で得られた。第 5 章では、Co 及び Ni 添加した β -FeSi₂ の熱電特性について考察した。 β -Fe_{1-x}Ni_xCo_{0.03}Si₂ ($0 \leq x \leq 0.03$)は、結晶構造解析の結果、全試料で大部分が β 相であるが、Ni 添加に伴い微量の ϵ 相の結晶化もピーク強度の増加より判明した。微細構造観察より、Ni 添加により ϵ 相の結晶粒増大と気孔の形成が確認された。ただし、相対密度は 97.2(1)~98.0(1)% の範囲である。SEM-EDS 分析から Ni の溶解度は約 1%であることが判明した。Ni 添加に伴い、キャリア密度は減少するが移動度は増加し、電気抵抗率は高温で低下した。ゼーベック係数は ϵ 相形成により減少した。熱伝導率は、気孔増加により僅かに低下した。従って、無次元性能指数 ZT は $x=0.01$ で $ZT=0.31$ の最大値が 720K で得られた。第 6 章は全体の総括であり、各章で得られた結果を纏め、今後の課題を述べている。

ABSTRACT

Thermoelectric Properties of Cobalt and Nickel Doped β -Iron Silicides

SAM SOPHEAP

A thermoelectric (TE) generator is a promising solid-state device that could harvest waste heat and directly convert it as electricity without any moving parts and with no mechanical or gas pollution to the environment. The TE performance of the device is mainly based on the TE materials. However, the materials that could generate an acceptable conversion efficiency such as Bi and Pb compounds are high-cost and toxic. β -FeSi₂ is an abundant and eco-friendly material and it is considered a potential candidate for high-temperature application due to its ability to withstand oxidation and good thermal stability. However, the TE performance of pure β -FeSi₂ is still limited because of high electrical resistivity (ρ) and low Seebeck coefficient (S) owing to low carrier density (n_H) and bipolar effect. The increase in n_H and the reduction of the bipolar effect can be simultaneously achieved by doping with impurities having more valence electrons. Since Cobalt (Co) and Nickel (Ni) have more valence electrons than Fe, the increase in n_H of β -FeSi₂ can be obtained by substituting Co and Ni to the Fe site. However, the carrier mobility (μ_H) decreases with increasing n_H . Therefore, the purpose of this doctoral thesis is to optimize the electrical properties for enhancing the TE performance of β -FeSi₂-based material by the addition of Co and Ni. The effect of Co and Ni on the structures and electrical and TE properties of β -FeSi₂ prepared by the arc melting method and followed by the heat treatment process are reported in this study. The optimum doping levels of Co and Ni for improving TE performance are reported.

This dissertation consists of six chapters. **Chapter 1** is the introduction part that describes the background of the research, the TE effect and structure of β -FeSi₂, reviews of related studies, and the objectives of the research. **Chapter 2** is the experimental part that describes the fabrication and measurement process. The phase identification was analyzed by the X-ray diffraction patterns at room temperature and the crystal structure parameters were calculated by Rietveld refinement. The microstructures were observed by scanning electron microscopy (SEM) and elemental compositions were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) at room temperature. The electrical properties such as n_H and mobility (μ_H) were measured at room temperature. The thermal conductivity (κ) was characterized from 300 to 600 K. The S and ρ were measured from 80 to 800 K. **Chapter 3** reports the effect of Co addition on the structure, electrical, and TE properties of β -Fe_{1-x}Co_xSi₂. The metallic phase (ϵ

and α -phases) increases with Co doping. The S of Co-doped samples is more uniform than the pure sample due to the reduction in bipolar effect. The ρ and $|S|$ decrease with increasing Co content due to the increase in n_H . The κ slightly decreases with Co probably due to electron-phonon interaction. As a result, for the Co-doped β -FeSi₂, the highest $ZT = 0.099$ at 720-800 K is obtained in 3% Co doping. **Chapter 4** reports the effect of Ni substitution on the structural, electrical, and TE properties of β -Fe_{1-x}Ni_xSi₂. The Ni addition causes the formation of metallic ε -phase and the solubility limit of Ni in the β -phase is about 1%. The S of Ni-doped samples is more uniform than the non-doped sample due to the reduction in bipolar effect. Both ρ and $|S|$ decrease with increasing Ni doping due to the increase in n_H . The κ slightly decreases with Ni substitution probably due to the increase in ε -phase. As a result, for the Ni-doped β -FeSi₂, the highest $ZT = 0.019$ at 600 K is obtained in 0.1% Ni doping. **Chapter 5** reports the effect of co-doping of Co and Ni on the structural, electrical, and TE properties of β -FeSi₂. By introducing Ni to the 3% Co-doped β -Fe_{0.97-x}Ni_xCo_{0.03}Si₂, the μ_H is improved and the ρ is further decreased, especially at high temperatures. The $|S|$ decreases because of the presence of the ε -phase and the κ is slightly reduced probably due to the increase in porosity. As a result, the highest ZT is enhanced to 0.31 at 720 K. Therefore, co-doping of Co and Ni is effective to optimize the electrical properties and consequently improves the TE performance of β -FeSi₂. **Chapter 6** is an overall summary, summarizing the results obtained in each chapter and describing future issues.