

## 学位論文及び審査結果の要旨

氏名 SAM SOPHEAP

学位の種類 博士(工学)

学位記番号 理工博甲第93号

学位授与年月日 令和5年9月15日

学位授与の根拠 学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第1項

学府・専攻名 理工学府・機械・材料・海洋系工学専攻

学位論文題目 Thermoelectric properties of cobalt and nickel doped  $\beta$ -iron silicides  
(コバルト及びニッケルを添加した $\beta$ -鉄珪化物の熱電特性に関する研究)

論文審査委員	主査	横浜国立大学	准教授	中津川 博
		横浜国立大学	教授	向井 剛輝
		横浜国立大学	教授	廣澤 渉一
		横浜国立大学	准教授	大竹 充
		横浜国立大学	准教授	大野 直子

## 論文及び審査結果の要旨

## (論文審査要旨)

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。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 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>は熱電材料としても注目されている。但し、純粋な $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>は、低いキャリア密度 $n_H$ に起因する高い電気抵抗率 $\rho$ 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、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>の熱電特性向上には、元素添加によって、キャリア密度 $n_H$ 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 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>のキャリア密度 $n_H$ 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 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、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の熱電特性向上には、元素添加によって、キャリア密度  $n_H$  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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 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(1489 K)と包析温度(1259 K)の間では  $\epsilon$ -FeSi と  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>Si<sub>5</sub> のラメラ構造(共晶合金)であるが、1259 K 以下では  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> が生成するので、石英管に真空封入して 1259 K 以下で熱処理する工程は  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 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  $\rho$  とゼーベック係数  $S$  は 80~800 K の温度範囲で、熱伝導率  $\kappa$  は室温~600 K の温度範囲で、Hall 係数  $R_H$  は室温測定し、室温でのキャリア密度  $n_H$  と移動度  $\mu_H$  を評価した。

第 3 章では、Co 添加した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の熱電特性について検討した。 $\beta$ -Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.06$ ) は、全試料で  $\epsilon$  相の析出が確認されるが、 $x \geq 0.07$  では  $\alpha$  相の析出も確認される。試料の相対密度は 96.6~98.5% の範囲である。Co 添加によるキャリア密度  $n_H$  の増加により、電気抵抗率  $\rho$  とゼーベック係数  $|S|$  は低減した。但し、 $|S|$  は、バイポーラ効果の低減により、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の  $|S|$  よりも増加している。熱伝導率  $\kappa$  は Co 添加に伴い僅かに低下した。無次元性能指数  $ZT$  は  $x=0.03$  で  $ZT=0.099$  の最大値が 720~800 K で得られた。

第 4 章では、Ni 添加した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の熱電特性について検討した。 $\beta$ -Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.03$ ) は、結晶構造解析の結果、全試料で大部分が  $\beta$  相であるが、微量の  $\epsilon$  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、 $\beta$  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  $n_H$  は増加するが、移動度  $\mu_H$  は減少し、電気抵抗率  $\rho$  とゼーベック係数  $|S|$  は低減した。但し、 $|S|$  は、バイポーラ効果の低減により、 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の  $|S|$  よりも増加している。熱伝導率  $\kappa$  は Ni 添加により僅かに減少するが、これは  $\epsilon$  相の増加によるものであると考えられる。無次元性能指数  $ZT$  は  $x=0.001$  で  $ZT=0.019$  の最大値が 600 K で得られた。

第 5 章では、Co 及び Ni 添加した  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> の熱電特性について検討した。 $\beta$ -Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>0.03</sub>Si<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.03$ ) は、結晶構造解析の結果、全試料で大部分が  $\beta$  相であるが、Ni 添加に伴い微量の  $\epsilon$  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  $\epsilon$  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 97.2~98.0% 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  $n_H$  は減少するが、移動度  $\mu_H$  は増加し、電気抵抗率  $\rho$  は高温で低下した。ゼーベック係数  $|S|$  は  $\epsilon$  相形成により減少した。熱伝導率  $\kappa$  は、気孔増加により僅かに低下した。無次元性能指数  $ZT$  は  $x=0.01$  で  $ZT=0.31$  の最大値が 720 K 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。

(試験の結果の要旨)

学位論文発表会を令和 5 年 7 月 6 日(木)8 時 50 分から、審査委員会を同日 9 時 50 分から、いずれも機械工学・材料棟 2 階 228 号室において、全審査委員出席のもとに開催し、提出論文の内容、論文を構成する査読付き投稿論文の内容、並びに単位取得状況について審査を行った。論文内容の発表と質疑応答を通して、本学位論文が博士(工学)論文として十分な内容を有しており合格と判定した。同時に、博士課程後期修了に必要な単位を修得している事、及び、本人が博士(工学)の学位を得るに相応しい学力を有する事を確認した。外国語については、3 報の英文論文が公表されている事、2 回の国際会議で口頭発表を行っている事から、十分な語学力を有するものと判定した。著作権保護への配慮は十分である。以上を勘案し、審査委員全員が一致して本課程博士申請者の最終試験は合格であると判定した。