

Synthesis and Thermoelectric Properties of P-type Si-based Clathrates

劉, 浜

<https://hdl.handle.net/2324/1441180>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

論文要旨

区分	甲	氏名	劉 浜 (Liu Bin)
論文題名 Synthesis and Thermoelectric Properties of <i>P</i> -type Si-based Clathrates (和訳: P型Si系クラスレートの熱電特性)			

論文内容の要旨

近年、環境対策として再生可能エネルギーあるいは自然エネルギー開発が世界規模で検討され、その中の1つである熱電変換に関する研究が注目されている。とくにエンジンなどの排熱温度(500~800°C)付近の熱回収のニーズは、自動車業界での喫緊の課題である。

熱電変換はゼーベック効果を利用した発電であり、使用材料にはゼーベック係数が高く、比抵抗が低く、かつ、熱伝導度が低いことが求められる。工業的には、これらの3つの特性値から算出される Power Factor が特性の指標として用いられ、 $1 \times 10^{-3} \text{V}^2/\text{K}^2 \cdot \Omega\text{m}$ 以上が開発目標値になっている。

一方、熱電機器として製品化するにあたり、キャリアが電子である n 型とキャリアがホール (正孔) である p 型材料を組み合わせモジュール化される。これまで、熱電材料として BiTe が多く研究され実用されているが、融点が低いため、この材料は 200°C 以下での使用に限定される。また、800°C 近傍の高温でも使用できる材料として PbTe 系材料が開発されたが、Pb を含むため環境問題上実用化されていない。それに対し、本研究で対象としているクラスレート材料は融点が 1000°C 以上であり、高温用熱電材料として有望視されている。しかし、クラスレート材料は p 型の作製が困難であるため、製品化に到っていない。したがって、p 型クラスレート材料の早急な材料開発が自動車業界から熱望されている。

本論文は、クラスレート材料の熱電特性に及ぼす添加元素の組成および焼鈍条件の影響を明らかにし、これらの研究成果を基に、既存の n 型 BaSi クラスレートに対して添加元素をドープし、これまで成功例がなかった p 型シリコンクラスレートの合成とその熱電性能評価についてまとめたものであり、6 章から構成されている。

第 1 章では、クラスレート熱電材料の特徴と社会との係わり、および、熱電特性向上に関する過去の研究知見と問題点を整理し、p 型クラスレート材料の開発を目的とした研究方針を述べた。

第 2 章では、クラスレート熱電材料の合成プロセスについて、従来法との違いについて述べた。このような材料は、一般的にアーク溶融プロセスにより合成されているが、本研究ではクラスレート材料の Power Factor 向上とモジュール化を目指した脆性破壊特性改善のため、アーク溶融後に焼鈍とスパークプラズマ焼結 (SPS) プロセスを付与することを特徴としている。

第 3 章では、BaSi クラスレートに Au、Ag、Ni、Cu を添加元素して材料合成を行い、キャリアタイプに及ぼす組成の影響について研究を行った。その結果、これらの添加元素は BaSi クラスレート結晶において 3 価のアクセプターとして作用すること、さらに、2 価のドナーとして作用する Ba が放出する電子を全て享受すること、および、p 型化するには $\text{Ba}_8\text{Tm}_x\text{Si}_{46-x}$ クラスレートにおいて x が 5.33 以上のクラスレート材料の合成が必要であるとの新たな知見を得た。さらに、Au および Cu 系材料において 100 時間の長時間焼鈍を施すことで p 型材料の合成に成功した。なお、Au および Cu のみ p 型化した機構は、固相拡散によりこれらの添加元素の固容量の増加であることも明らかにした。

。

第4章では、第3章においてp型クラスレートが得られた材料において、熱処理条件および組成の最適化による熱電性能向上に関する研究を行った。その結果、添加元素の組成を増量し、アーク溶融後に行う熱処理の焼鈍時間を適正化することにより、添加元素の固相拡散が促進され、アクセプター濃度が上昇することを見出した。焼鈍時間が1時間までは、アクセプター濃度が上昇し熱電特性は向上するが、それ以上の長時間焼鈍では主キャリアの正孔の濃度が過剰になるためにゼーベック係数が低下した。以上の結果より、最適な組成がxが5.47、焼鈍時間は1時間であり、その材料においてPower Factorの目標値を超える $2.4 \times 10^{-3} \text{V}^2/\text{K}^2 \cdot \Omega\text{m}$ の特性を得た。しかし、アーク溶融-焼鈍処理ままのこのプロセスでは高性能なクラスレート熱電材料が得られたものの、空孔率が約5%と高いため非常に脆く、脆性改善が問題点として明らかになった。

第5章では、クラスレート材料の脆性特性を改善するためのプロセスとして、空孔率を減少できるSPS処理の有用性を研究した。その結果、SPS処理を施すことにより、脆性破壊特性値、 K_c が1.63倍向上することを明らかにした。

第6章では、本研究の総括を行った。