

金属ナノ粒子の析出反応を利用した酸化物系ナノコンポジットの合成と熱電特性

平田, 慎治

<https://hdl.handle.net/2324/4110531>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 平田 慎治

Name

論 文 名 : 金属ナノ粒子の析出反応を利用した酸化物系ナノコンポジットの合成と熱電特性

Title

区 分 : 甲

Category

論 文 内 容 の 要 旨

Thesis Summary

本研究では、「導電率の増大とフォノン熱伝導率の低減を両立したナノコンポジット構造を導入することにより、優れた酸化物系熱電材料を更に改良すること」を大きなテーマとし、ナノコンポジット構造を導入する手法の確立や、その手法の適用による優れた酸化物系熱電材料の更なる改良について検討した。

初めに、「電気的特性の改善」と「フォノン熱伝導率の大幅な低減」を同時に実現するナノ構造制御手法の確立を試みた。モデル材料として CuFe_2O_4 を出発物質としたナノコンポジット Fe_3O_4 に着目し、そのナノ構造と熱電特性の関係について系統的に検討し、上記のナノ構造制御手法の有効性について調査した。出発物質の CuFe_2O_4 粉末に対して、「還元処理による金属 Cu ナノ粒子の析出」と「析出した金属 Cu ナノ粒子の選択溶出によるナノ多孔質化」を組み合わせることにより、金属 Cu ナノ粒子とナノ細孔が共存した Fe_3O_4 ナノコンポジット粉末の合成に成功した。SEM 観察の結果や ICP 発光分析の結果から、ナノ多孔質構造のサイズや Fe_3O_4 母相中に残存する Cu 量は、還元・溶出処理の繰り返しによりコントロールできることが示唆された。また、焼結処理によってナノ多孔質構造は消失したが、母相 Fe_3O_4 内の金属 Cu ナノ粒子は残存しており、これが電気的特性と熱物性の両方を改善した。母相 Fe_3O_4 内に残存する Cu 量が多くなるほど、導電率 σ はより増大し、フォノン熱伝導率 κ_{ph} はより低減した。これらの結果は、母相 Fe_3O_4 内に残存した金属 Cu ナノ粒子による「電子の導電パスの形成」や「フォノン散乱の増強」を示唆する。結果として、金属 Cu ナノ粒子を導入した Fe_3O_4 の ZT 値は金属ナノ粒子を含まない Fe_3O_4 の ZT 値よりも 10 倍以上改善することができた。これらの結果から、還元処理により金属ナノ粒子を導入する手法によって、 σ の増大と κ_{ph} の低減を同時に達成し得ることが確認された。

次に、第2章で確立したナノ構造制御手法を、熱電特性が比較的高い材料系に適用することにより、熱電特性をさらに向上させることを試みた。そのために、比較的熱電特性を示す Nb ドープ SrTiO_3 (以下 STO) に対してナノコンポジット構造を導入し、そのナノ構造と熱電特性について系統的に検討した。

多孔質構造を持つ $\text{Sr}_{0.95}[(\text{Ti}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})_{0.95}\text{Ni}_{0.05}]\text{O}_3$ (以下 STNNO) を $x\% \text{H}_2/\text{N}_2$ 雰囲気下 ($x=0, 2, 5, 20$) で還元することにより、金属 Ni ナノ粒子を析出させた。水素濃度 2, 5, 20% で還元した STNNO では、格子定数を増大させる還元反応 ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$) が示唆された。また、XRD 測定や SEM 観察の結果から、還元時の水素濃度を増大させることにより、金属 Ni ナノ粒子のサイズをより小さく、かつ粒子数をより多く析出したことが示唆された。多孔質 STNNO は還元時の水素濃度に因らず同程度のゼーベック係数を示したが、導電率は水素濃度が高い試料ほど増大した。この測定結果と XRD パターン、SEM 像を合わせて考慮すると、3 試料が同程度に還元されたことによってキャリア濃度が等しくなったこと、かつ水素濃度を高めることにより数多く析出した金属 Ni ナノ粒子がより多くの導電パスを形成したことが原因として考えられる。各 STNNO 試料の κ_{ph} は非常に低く、最小で $0.91 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (800 °C) まで減少した。これは多孔質 STNNO により小さい、かつ数多くの金属 Ni ナノ粒子を導入したことにより、STNNO 母相-金属 Ni ナノ粒子間の界面が増大し、フォノン散

乱の頻度が高まったことが原因として考えられる。したがって、還元時の水素濃度の制御による金属 Ni ナノ粒子の微小化から、 κ_{ph} の更なる低減と σ の増大を同時に実現できることが確認された。また、多孔質構造 (κ_{ph} の低減) と金属 Ni ナノ粒子 (κ_{ph} の低減と σ の増大) の共存による相乗効果もあり、20% H_2/N_2 雰囲気下で還元した STNNO 試料 (Red-20% H_2) の ZT は最大で 0.60 (800 °C)まで改善した。

最後に、本研究で作製した多孔質 STNNO ナノコンポジット (Red-20% H_2) と、近年に比較的高い熱電特性が報告されている STO 系を比較した。Red-20% H_2 は低密度試料であるにも関わらず、その σ 値は室温で他の高密度な STO 系の約 3 倍、800 °C 付近では同程度であった。また、Red-20% H_2 の κ_{ph} は全温度域で他の STO 系の半分程度であった。これらの結果は金属ナノ粒子や細孔構造の導入によって、電子伝導の改善とフォノン伝導の抑制を両立したことによるものである。これにより、Red-20% H_2 の ZT は近年の STO 系の中でも最も高い水準まで増大した。

本研究全体の結果から明らかになったことは、以下の通りにまとめられる。

- ① 本研究で確立したナノ構造制御の手法は、還元処理により金属ナノ粒子を析出する材料系であれば、いずれの系でも金属ナノ粒子を析出させたナノコンポジット構造を導入することが可能である。特に、良熱電材料である、且つ母相の還元耐性が高い STO 系とは相性が良いナノ構造制御手法である。
- ② 還元処理による金属ナノ粒子の導入は、 σ の増大と κ_{ph} の低減を同時に実現できる。さらに、金属ナノ粒子と細孔が共存したナノコンポジット構造では、それらのフォノン散乱の増強によって、 κ_{ph} を大幅に低減することができる。
- ③ 還元条件のコントロールにより、母相中に導入される金属ナノ粒子のサイズや粒子数は制御することができる。特に、金属ナノ粒子のサイズの微小化はフォノン散乱の増強による κ_{ph} の低減を、粒子数の増大はキャリア導電パスの形成による σ の増大を為すことが期待される。

以上から、金属ナノ粒子や細孔構造を内包するナノコンポジット構造を酸化物系の良熱電材料に導入することにより、導電率の増大とフォノン熱伝導率の低減を同時に達成し、より高性能な酸化物系熱電材料を開発することができたとと言える。