

令和元年6月13日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06525

研究課題名(和文) 溶融塩電解を用いたFe-Al系低次元熱電変換デバイスの新規作製プロセス

研究課題名(英文) Preparation of Fe-Al Low Dimensional Thermoelectric Material by Molten Salts Electrolysis

研究代表者

山本 宏明(Hiroaki, YAMAMOTO)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40326301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換機能を有するFe-Al合金薄膜を作製するため、塩化物溶融塩における電析析出を用いた製造プロセスを研究した。Fe-Al合金は組成によって熱電変換特性が変化するため、合金組成を制御することに主眼を置き、電解条件を検討した。各金属の析出挙動を電気化学的に調べ、電析物の組成や構造を調べることで、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-FeCl}_2$ 溶融塩の組成、特に AlCl_3 と FeCl_2 のモル比、電解温度や定電流電解における電流密度、定電位電解における電解電位、さらには添加剤がFe-Al合金の組成に与える影響について明らかにし、Fe-Al合金電析膜の熱電変換特性を制御する条件を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的で安価な金属である鉄とアルミニウムから成る熱電変換材料は、性能指数は低いものの、資源枯渇が懸念されるレアメタルを使用しておらず、将来的において重要な材料となる可能性がある。熱電変換デバイスはp型およびn型熱電変換材料を交互に接続して構成されるため、薄膜状の熱電変換材料を用いて熱電変換デバイスを構成すれば軽量化・高容量化が期待できる。本研究では、鉄-アルミニウム系熱電変換デバイスに利用する鉄-アルミニウム合金薄膜の作製条件を明らかにしており、基礎的ではあるが重要な成果が得られたと考える。

研究成果の概要(英文)：Electrodeposition process in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-FeCl}_2$ molten chlorides was studied to prepare the iron-aluminum alloy films having thermoelectric conversion function. Since the thermoelectric conversion properties of the Fe-Al alloy depend on its composition, the conditions of electrolysis was examined to control the composition of the electrodeposit. The following factors were investigated; the composition of $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-FeCl}_2$ molten salt, in particular the molar ratio of AlCl_3 to FeCl_2 , the electrolysis temperature, the current densities in the galvanostatic electrolysis, the electrolytic potential in the potentiostatic electrolysis, and the influence of the additive. The detailed electrolysis conditions for controlling the Fe-Al alloy film and the thermoelectric conversion properties were clarified.

研究分野：物理化学，電気化学

キーワード：溶融塩電解 鉄-アルミニウム合金 熱電変換材料 電解作製 合金薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料は、材料内に生じた温度差(熱エネルギー)を直接起電力(電気エネルギー)に変換することができ、二酸化炭素や硫酸化物・窒素酸化物などの排出がなく、また、タービンなどの駆動部品を必要としないことから、小型で簡単な構造のクリーンなエネルギー変換システムを構築することが可能である。熱電変換を用いることで、これまで無駄に排出されていた低品位の熱や地熱・太陽熱などの自然エネルギーの有効利用・エネルギー創出利用が期待できる。熱電変換素子として多種多様な材料が研究されているが、それらの多くに希少金属(レアアース)が使用されている。そのため、今後の世界的な産業の成長に伴い資源枯渇の問題は避けて通れず、需要と供給あるいは政治的な理由からこれらの金属の価格がさらに高騰する可能性がある。そこで着目したのが鉄-アルミニウム(Fe-Al)系合金である。Fe-Al系合金は、ホイスラー型熱電材料の基本形であり、性能指数は低いが、材料となるFeとAlは資源が圧倒的に豊富であり、将来的にも安価な材料の作製を維持することができる。

熱電材料は主に半導体であり、通常、n型材料とp型材料を直列に多数接続して熱電変換モジュールとして使用される。この熱電変換モジュールの高容量化には、個々の熱電変換材料の性能向上が求められる他、材料の小型化・軽量化により単位面積当たり設置する熱電変換材料の数を増やすことも有効と考える。そこで、本研究では簡便な成膜法としてアルミニウムを析出させることが可能な非水溶液である熔融塩を用いる電析法に着目し、軽量化・高容量化が期待できる低次元な薄膜状の熱電変換材料を作製し利用することに着目した。

2. 研究の目的

本研究は、熔融塩電析を用いたFe-Al系合金薄膜の安価な作製法、並びに軽量で高容量化を図った熱電変換デバイスの作製プロセスの構築を目的とした。FeとAlを共析させるため、熔融塩中の各イオン種の析出挙動を電気化学的に把握しながら、Fe-Al合金電析に有効なAlイオン源とFeイオン源の添加比率(熔融塩組成)を検討した。また、Fe-Al合金はその組成によって熱電変換特性が変化するため、電析物の組成制御は重要である。そこで、綿密に検討した組成の熔融塩を用いて、定電流電解における電流密度または定電位電解における電位といったシンプルな電解条件をパラメータとして、熱電変換特性を制御したFe-Al合金薄膜を電解作製するための電解条件を探索した。さらに、Fe-Al合金の組成制御を容易にするような添加剤の検討も行った。

3. 研究の方法

AlCl_3 -NaCl-KCl系熔融塩は、AlおよびAl合金を電析するための代表的な熔融塩であり、数多くの研究例が報告されている。また、平滑なAl電析物を得るためには、電子対受容体である AlCl_3 の濃度が50 mol%以上となるルイス酸性組成の AlCl_3 -NaCl-KCl系熔融塩を用いる必要があることが知られている。本研究では、ルイス酸性組成の AlCl_3 -NaCl-KCl系における共晶組成近傍の組成を基本熔融塩組成とし、これにFeイオン源(FeCl_2)を添加した熔融塩を用いた。

Feイオン源を導入した AlCl_3 -NaCl-KCl- FeCl_2 系熔融塩においてFe-Al合金電析を行うためには、FeおよびAlの析出を制御する必要がある。そのため、熔融塩中におけるAlイオン種およびFeイオン種の還元析出挙動を把握するため、サイクリックボルタメトリーを行った。

前述したように、Fe-Al合金はその組成によって熱電変換特性が変化するため、電析物の組成制御は重要である。そのため、定電流電解または定電位電解における詳細な電解条件を検討し、Fe-Al合金電析物の組成制御を試みた。

得られた電析物は、X線回折分析により結晶構造を同定し、X線マイクロアナライザー(EPMA)により試料表面のSEM観察、元素分析、および組成分析を行った。また、本研究で得られた電析膜試料上の任意の2点間に温度差を与え、そこに生じた起電力を測定することで熱電効果の確認、およびゼーベック係数を算出した。

4. 研究成果

(1) 定電流電解

AlCl_3 -NaCl-KCl系熔融塩には、366 K(93)で溶融する共晶組成(61.0 mol% AlCl_3 -26.0 mol% NaCl-13.0 mol% KCl)が存在する。本研究では、この共晶組成近傍で AlCl_3 濃度が高い64.0 mol% AlCl_3 -26.0 mol% NaCl-10.0 mol% KClを基本組成として採用し、鉄イオン源に FeCl_2 を選択し、 AlCl_3 と FeCl_2 のモル比を変化させてFe-Al合金の電解作製を試みた。

図1に、 AlCl_3 と FeCl_2 のモル比を100:1とした63.59 mol% AlCl_3 -25.83 mol% NaCl-9.94 mol% KCl-0.64 mol% FeCl_2 熔融塩において実施したサイクリックボ

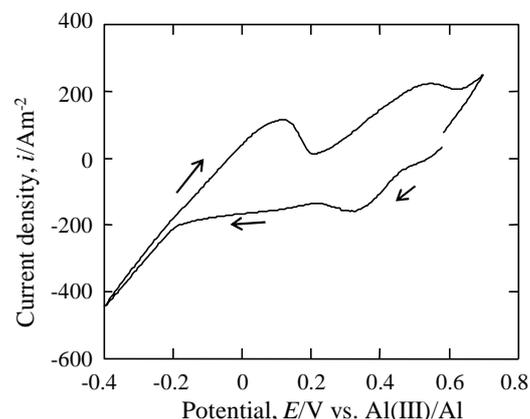


図1 63.59 mol% AlCl_3 -25.83 mol% NaCl-9.94 mol% KCl-0.64 mol% FeCl_2 熔融塩において測定したサイクリックボルタモグラム。

ルタンメトリーの結果を示した。自然浸漬電位から電位を卑な方向へ掃引すると、約 0.3 V にカソード電流ピークが観察された後、-0.2 V 付近からカソード電流が大きく増加した。-0.4 V において電位の掃引を折り返すと、0.1 V および 0.5 V にアノード電流ピークが観測された。0.3 V のカソード電流ピークおよび 0.5 V のアノード電流ピークは基本組成の溶融塩に FeCl_2 を添加したことに起因して生じたため、これらはそれぞれ Fe の還元析出およびアノード溶解に対応すると考えられる。また、Al の析出によるカソード電流の増加は -0.2 V にみられた溶融塩中の AlCl_3 と FeCl_2 のモル比が 100:1 前後で、0.3 ~ -0.2 V の電位、またはそれに相当する電流密度において Fe-Al 合金が得られると考え、電解を実施した。

図 2 に、 AlCl_3 と FeCl_2 のモル比を 50:1 ~ 400:1 とし、定電流密度 100 Am^{-2} において得られた電析物の Al 含有量を、溶融塩中の FeCl_2 濃度の関数として示した。溶融塩中の FeCl_2 濃度の減少に伴い、得られた電析物の Al 含有量は増加することが確認できた。特に、溶融塩中の FeCl_2 濃度が 0.5 mol % 以下 (AlCl_3 と FeCl_2 のモル比が 100:1 より大きい) では、得られた電析物中の Al 含有量が著しく増加することが分かった。このことから、 FeCl_2 添加量によって様々な組成の Fe-Al 合金が電解作製可能であることが明らかになった。

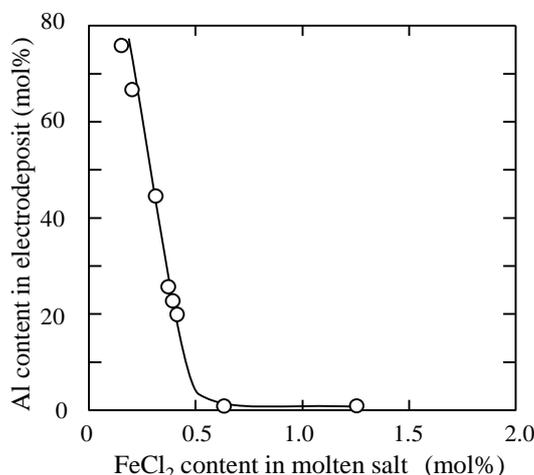


図 2 AlCl_3 - NaCl - KCl - FeCl_2 溶融塩から 100 Am^{-2} において得られた電析物の Al 含有量。

(2) 添加剤の効果

Fe-Al 系熱電変換材料は、組成によって熱電変換特性が変化することから、電析物の組成制御が重要である。本研究では、電析物の組成制御を容易にする手段として、 AlCl_3 - NaCl - KCl - FeCl_2 溶融塩への多価アルコール(エチレングリコール(EG)、グリセリン(G))の添加を検討した。共晶組成近傍の 64.0 mol% AlCl_3 -26.0 mol% NaCl -10.0 mol% KCl 溶融塩に、 AlCl_3 と FeCl_2 のモル比が 40:1 ~ 200:1 となるよう FeCl_2 を添加し、これに、EG または G を 0 ~ 5.96 mol% 添加して、 100 Am^{-2} における定電流電解により Fe-Al 合金電析を試みた。

EG および G を添加して得られた Fe-Al 合金中の Al 含有量は、これらが無添加の場合と比較して増加することが明らかとなった。特に EG の添加は、Al 含有量を増加させる効果大きいことが分かった。EG 添加量の増加に伴い、Al 含有量は増加したが、EG を 5.96 mol% 以上添加すると溶融塩が凝固するため、電解が実施できなくなった。このことから、EG 添加による電析物中の Al 含有量増加の効果は、EG 添加量 4.84 mol% が最適であることが分かった。

図 3 に、EG 無添加の場合と EG 4.84 mol% 添加した場合において、 AlCl_3 - NaCl - KCl - FeCl_2 溶融塩から 100 Am^{-2} の定電流電解により得られた電析物中の Al 含有量を、溶融塩中の $\text{AlCl}_3/\text{FeCl}_2$ モル比の関数として示した。溶融塩中の $\text{AlCl}_3/\text{FeCl}_2$ モル比を 40 ~ 200 に制御することで 2.6 ~ 88.0 mol% の Al を含有する Fe-Al 合金が得られることが明らかとなった。EG 無添加の溶融塩では Al が共析しない溶融塩組成 ($\text{AlCl}_3/\text{FeCl}_2$ モル比が 100 以下) であっても、EG を添加することで様々な組成の Fe-Al 合金が電析できるようになり、Fe-Al 合金の組成制御が容易になることが見出された。

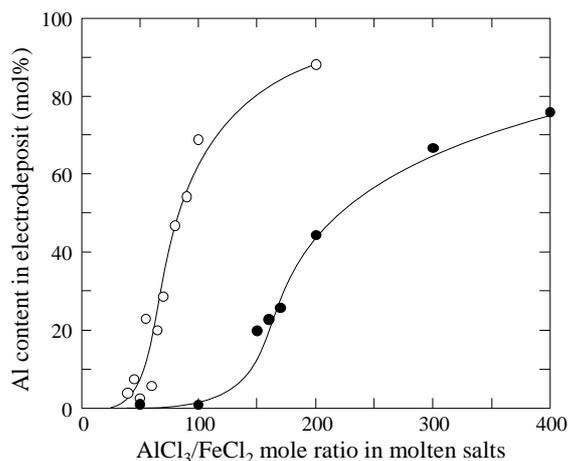


図 3 Fe-Al 電析物中の Al 含有量に与えるエチレングリコール (EG) 添加の効果。

(3) 定電位電解による Fe-Al 合金の組成制御

図 4 に、413 K (140) において AlCl_3 と FeCl_2 のモル比を 100:1 (63.59 mol% AlCl_3 -25.83 mol% NaCl -9.94 mol% KCl -0.64 mol% FeCl_2 溶融塩)、および 150:1 (63.73 mol% AlCl_3 -25.89 mol% NaCl -9.96 mol% KCl -0.42 mol% FeCl_2 溶融塩) としての溶融塩で定電位電解により得られた電析物中の Al 含有量を電解電位の関数として示した。いずれの組成の溶融塩においても、電解電位が卑になるにつれ、電析物中の Al 含有量は増加し、0 V より卑な電位では Al の共析量は大きく増加することが分かった。150:1 の溶融塩から得られた電析物の Al 含有量は、100:1 と比較して大きいことが分かった。なお、 AlCl_3 と FeCl_2 のモル比を 70:1 とした溶融塩では電

析物の組成制御が困難であった。

得られた電析物の X 線回折分析を行った結果、電解電位が 0.2 ~ 0 V では Al が固溶した Fe が得られ、電解電位 -0.1 ~ -0.3 V では Fe-Al 系中間化合物が得られることが分かった。通常、純 Al の電析は 0 V よりも卑な電位において生じる。しかしながら、図 4 の結果をみると、純 Al の電析電位である 0 V よりも卑な電位において Al が共析していることが分かった。Fe-Al 合金として析出する場合、純 Al よりも低エネルギー（卑な電位）で Al が還元・析出可能であることが示された。

以上の結果から、熔融塩組成を精査し、電解電位を制御することで電析する Fe-Al 合金の組成を容易に制御できることが分かった。

(4) Fe-Al 合金電析物の熱電変換特性

図 5 に、本研究で得られた Fe-Al 合金電析物のゼーベック係数を、電析物の Al 含有量の関数として示した。純鉄のゼーベック係数は約 $20 \mu\text{VK}^{-1}$ で p 型の熱電変換特性を示すが、Al 含有量が増加するとゼーベック係数は大きくなり、約 6 mol% Al においてゼーベック係数は極大値を示した。さらに Al 含有量が増加すると、ゼーベック係数は負に転じ n 型の熱電変換特性を示し約 15 mol% Al において負の極大値を示した。Al 含有量が約 25.0 mol% になると再び p 型の熱電変換特性を示し、約 28 mol% Al 組成においてゼーベック係数は極大値を示すことが分かった。このような Fe-Al 合金の熱電変換特製の変化は、バルク材においても報告されているが、本研究で得られた電析膜ではゼーベック係数がバルク材より数%程度大きく、また符号が転じる組成が若干異なっていることが分かった。バルク材と異なり、電析物は薄膜であること、表面が平滑ではなく粉末状になりやすいこと、凹凸が生じやすいことなどの要因で熱電変換特性に違いが生じたと考えられる。

熔融塩組成や電解条件（電解電位、電流密度）や添加剤を検討することで、電析物の組成を制御する方法が明らかとなり、同時に熱電変換特性も制御できることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

H. Yamamoto, M. Morishita, and A. Isoya, ECS Transactions, 査読有, Vol. 75, Issue 52, 2017, 17-26. doi:10.1149/07552.0011ecst

H. Yamamoto, M. Masao, Y. Kukimoto, and T. Hagio, Preparation of Cobalt-Antimony Thermoelectric Film using Pulse electrolysis in Ethylene Glycol-CoCl₂-SbCl₃ Non-Aqueous Solution, 表面技術, 査読有, Vol. 67, No. 1, 2016, 40-45.

山本 宏明, 森下 政夫, 山田 耕平, 柏木 勇一郎, AlCl₃-NaCl-KCl-FeCl₂ 四成分系熔融塩を用いた Fe-Al 二成分系熱電変換材料の電解作製, 表面技術, 査読有, Vol. 66, No. 11, 2015, 521-526.

〔学会発表〕(計 5 件)

高馬祐基, 山本宏明, 野崎安衣, 森下政夫, 塩化物熔融塩を用いた Fe-Al 系熱電変換材料の定電位電解作製, 表面技術協会第 139 回講演大会, 2019.

高馬祐基, 山本宏明, 野崎安衣, 森下政夫, 塩化物熔融塩を用いた Fe-Al 系合金電析に与える電解条件の影響, 表面技術協会第 138 回講演大会, 2018.

岸野りさ, 山本宏明, 野崎安衣, 森下政夫, Fe-Al 系合金の熔融塩電解作製とその熱電変換特性, 平成 29 年度材料化学研究会, 2017.

岸野りさ, 山本宏明, 野崎安衣, 森下政夫, AlCl₃-NaCl-KCl-FeCl₂ 塩化物熔融塩からの

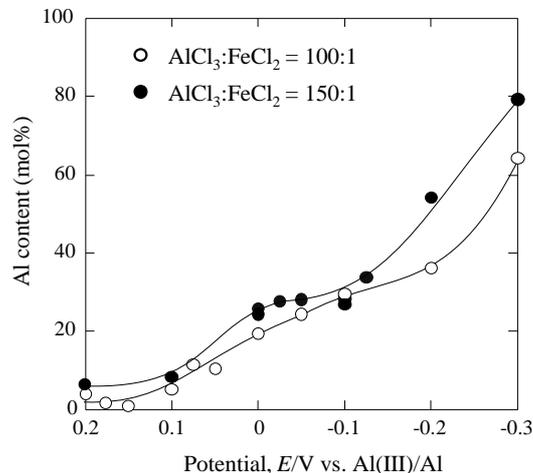


図 4 AlCl₃-NaCl-KCl-FeCl₂ 熔融塩から定電位電解により得られた電析物の Al 含有量。

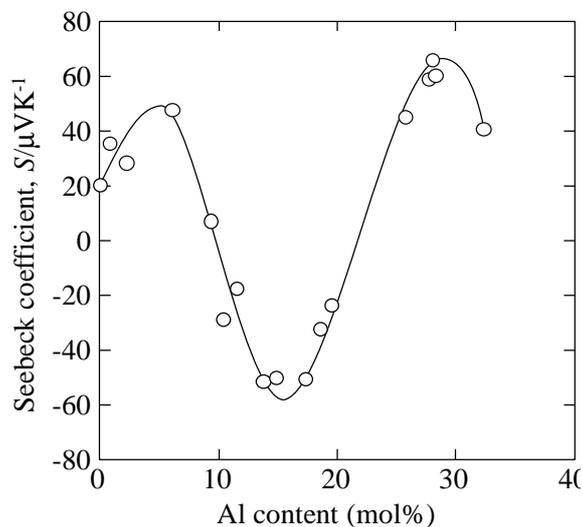


図 5 Fe-Al 合金電析物のゼーベック係数。

Fe-Al 合金の定電位電解作製，表面技術協会第 135 回講演大会，2017 .

H. Yamamoto, M. Morishita, and A. Isoya , Effect of Polyhydric Alcohol Addition on Electrodeposition of Fe-Al alloy in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-FeCl}_2$ Molten Salts , PRiME 2016 , 2016.

〔その他〕

ホームページ http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/pre_works.html

6 . 研究組織

研究協力者

研究協力者氏名：森下 政夫

ローマ字氏名：MORISHITA MASAO

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。