

令和 5 年 5 月 17 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05111

研究課題名(和文)非水溶液電析を用いる構造を制御した熱電変換薄膜の作製

研究課題名(英文)Preparation of Thermoelectric Conversion Films by Electrodeposition Method in Non-aqueous Solution

研究代表者

山本 宏明(Yamamoto, Hiroaki)

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)： $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-FeCl}_2$ 四成分系塩化物熔融塩におけるFe-Al合金の析出挙動を調べ、電解条件と得られる電析物の組成、さらには熱電特性との関係を明らかにすることができた。FeにAlが固溶する組成範囲内においてもゼーベック係数の符号が変化することが確認でき、それは材料の電子的構造の変化によるものであることが分かった。また、アルコールの一種であるエチレングリコール(EG)を用いたEG- $\text{ZnCl}_2\text{-SbCl}_3$ 非水溶液におけるZn-Sb合金の析出挙動を調べ、浴組成ならびに電解条件とZn-Sb系合金の組成との関係を明らかにし、p型熱電変換特性を有するZn-Sb系合金を作製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

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。本研究は、Fe-Al系およびZn-Sb系熱電変換材料を電析法により薄膜として作製する条件を明らかにした。Fe-Al合金電析では、組成を制御することでp型やn型の特性をもつ材料をどちらも作製でき、Zn-Sb合金電析では性能が高いことで知られる Zn_4Sb_3 を得ることができると条件を明らかにした。薄膜構造を活かした安価な熱電変換デバイスの創成が期待できる成果が得られたと考える。

研究成果の概要(英文)：The reduction behavior of Fe ion and Al ion in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-FeCl}_2$ quaternary chloride molten salts was investigated, and the relationships between the electrolytic conditions, the composition of the electrodeposit, and their thermoelectric properties were clarified. It was confirmed that the change in the sign of Seebeck coefficient within the composition range where Al and Fe form solid solutions, and this is due to the change in the electronic structure of the material. We also investigated the deposition behavior of Zn-Sb alloys in non-aqueous solutions of ethylene glycol (EG)- $\text{ZnCl}_2\text{-SbCl}_3$ and clarified the relationship between the bath composition, electrolysis conditions, and the composition of the Zn-Sb alloys. The Zn-Sb alloys with p-type thermoelectric conversion function could be prepared.

研究分野：物理化学，電気化学

キーワード：非水溶液電解 熱電変換材料 電析 熔融塩 鉄-アルミニウム合金 亜鉛-アンチモン合金

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本の一次供給エネルギーの大部分は化石燃料の燃焼に依存しているが、我々はそのようにして得たエネルギーの全てを有効に活用しているわけではない。エネルギー利用の過程で、熱として無駄に排出されるエネルギー量は、一次供給エネルギーの約 2/3 に相当するといわれている。低品位の排熱から電気エネルギーを創成・回収して利用することはエネルギーや資源の有効利用の観点から重要な課題である。本研究では、この廃熱の利用技術として熱電変換材料を利用した熱電発電に着目した。熱電変換は廃熱などから導入された材料内の温度差（熱エネルギー）を直接電気エネルギーに変換することが可能である。熱電変換材料を用いれば、これまで無駄に排出されてきた低品位な廃熱の有効利用が期待できる。

材料内に生じた温度差から起電力が生じるゼーベック効果は、どのような材料にもみられる現象であるが、金属と比較すると半導体材料の効果は大きい。また、p 型半導体（p 型材料）と n 型半導体（n 型材料）とでは材料内の温度勾配に対して生じる起電力の向きは逆となるため、一般の熱電変換デバイスでは、p 型材料と n 型材料を交互に、電気的には直列に接続して利用されている。そのため、熱電変換デバイスの高容量化には、材料の小型化・軽量化により単位面積（体積）あたりに設置する熱電変換材料の数を増やすことが有効と考える。一方、熱電変換材料に限らず機能性材料には希少金属（レアメタル）が使用されており、今後の世界的な産業の成長に伴う資源枯渇問題や価格の高騰は避けて通れず、製造コストは高くなる。そのため、熱電変換デバイスの高容量化を図りつつ熱電変換材料の製造コストを下げ、希少金属を使用しない、または使用量を削減できる安価な製造プロセスを構築することは重要である。

本研究では電析法に着目した。電析法は、金属塩を溶解した溶液中で電気分解を行うことで溶液中の金属イオンを還元し、陰極上に金属・合金薄膜を得る方法である。一般的な水溶液を用いる電析法では、水素イオンの還元による水素発生との競合により Al などの卑金属を電析することは不可能であるが、熔融塩やイオン液体などの非水溶液を溶媒として選択すると、卑金属も電析の対象となり、様々な金属・合金が電解作製可能となる。本研究では、非水溶液電解により熱電変換材料を薄膜として作製することにした。

2. 研究の目的

本研究では、熱電変換材料として、Fe-Al 系合金と Zn-Sb 系合金に着目した。Fe-Al 系合金は、ホイスラー型熱電材料の基本系であり、性能指数は低いですが、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。また、Fe-Al 系合金は、その組成によって p 型熱電変換材料にも、n 型熱電変換材料にもなる興味深い特性を持ち、室温付近においても動作するため適用温度範囲は広い。一方、Zn-Sb 系の Zn_4Sb_3 は、高い熱電変換特性を持つことが知られており、廃熱の熱エネルギーを効率よく電気エネルギーに変換することが期待できる。薄膜状の熱電変換薄膜を作製するため、Fe-Al 系合金は $AlCl_3$ -NaCl-KCl- $FeCl_2$ 熔融塩における電析法を、Zn-Sb 系合金はアルコールの一種で扱いやすいエチレングリコールを非水溶液溶媒として用いた電析法を用いることにした。浴組成や電解条件（電流密度または電解電位）を詳細に検討し、得られる電析物の組成さらには熱電変換特性を制御することを目的とした。

3. 研究の方法

3. 1. $AlCl_3$ -NaCl-KCl- $FeCl_2$ 熔融塩における電析

Fe-Al 合金電析に用いた熔融塩は、塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ 、純度：99.99%）、塩化ナトリウム（NaCl、純度：99.5%以上）、塩化カリウム（KCl、純度：99.5%以上）、塩化鉄(II)（ $FeCl_2$ 、純度：99.99%）を用いた。本研究で用いた熔融塩の基本組成は、64.00 mol% $AlCl_3$ -26.00 mol% NaCl-10.00 mol% KCl とした。 $AlCl_3$ -NaCl-KCl- $FeCl_2$ 四成分系熔融塩中の $AlCl_3/FeCl_2$ モル比が 100、200、および 300 となるよう、基本塩に $FeCl_2$ を添加した。これらの金属塩を入れた電解セルを密閉して 413 K に昇温して熔融した。

Fe-Al 合金の電析および電気化学測定には、アセトンで脱脂しオルトリン酸で電解研磨した Cu 板（純度 99.96%、0.3 mm × 30 mm × 10 mm）を陰極として、アセトンで脱脂した Fe 板（純度 99.9%、0.3 mm × 30 mm × 10 mm）を陽極として用いた。参照電極は、底面をフリットガラスで仕切ったガラス管に 64.00 mol% $AlCl_3$ -26.00 mol% NaCl-10.00 mol% KCl 熔融塩を入れ、Al 線（純度 99.99%、直径 0.4 mm）を浸漬したものを用いた。Fe-Al 合金は、 $AlCl_3$ -NaCl-KCl- $FeCl_2$ 熔融塩中で 413K、 2.5×10^5 C m⁻² の条件で定電位電解を行い作製した。本研究の電解・電気化学実験に関する電位は、この参照電極を基準とした。熔融塩の調製と電析は、Ar ガスが循環するグローブボックス内で行った。

3. 2. エチレングリコール-ZnCl₂-SbCl₃ 非水溶液における電析

この実験では、エチレングリコール（EG、純度 99.5%以上、含水量 0.2%以下）を非水溶液電解の溶媒に用いた。Zn イオン源には塩化亜鉛（ $ZnCl_2$ 、純度 99.999%）を、Sb イオン源には無水塩化アンチモン（ $SbCl_3$ 、純度 99.9%）を用いた。これらの試料を、所定の組成となるよう秤量・混合

し、パイレックスガラス製の電解セルに入れた。電解セルは密封し、真空ポンプ(ULVAC, G-50DA)により減圧下で24h以上脱水処理を行って電解浴を調製した。電解浴の脱水処理温度は、EGの蒸発損失を避けるため、323 Kとした。

電解は、陰極にPt板(純度99.95%, 0.1 mm×25 mm×10 mm)、陽極に炭素棒(クラッシーカーボン, φ6mm)を用い、393 Kにおいて、電流密度50~500 A・m⁻²の条件で行った。通電量は1.0×10⁵ C・m⁻²とした。

4. 研究成果

4. 1. Fe-Al 合金電析とその熱電変換特性

図1に、以下の溶融塩中のAlCl₃とFeCl₂のモル比を有する溶融塩を用いて定電位電解し得られた電析物中のAl含有量を示した:(a) AlCl₃/FeCl₂モル比100(FeCl₂: 65.2 mmol L⁻¹)(b) AlCl₃/FeCl₂モル比200(FeCl₂: 32.6 mmol L⁻¹),(c) AlCl₃/FeCl₂モル比300(FeCl₂: 21.7 mmol L⁻¹)。これらの溶融塩では、いずれも電解電位が卑になるにつれ電析物中のAl含有量は増加した。電解条件と電析物の組成の関係を明らかにすることができた。

図2に、本研究で得られたFe-9.4 mol% Al, Fe-11.5 mol% Al, Fe-16.8 mol% Al, および Fe-31.7 mol% Al 合金膜に温度差を与え生じた起電力を示した。起電力は、温度差に比例し増加した。Fe-9.4 mol% Al および Fe-31.7 mol% Al 合金膜からは正の起電力が生じたため、p型熱電変換機能を有することが分かった。一方、Fe-11.5 mol% Al および Fe-16.8 mol% Al 合金膜からは負の起電力が生じたため、n型熱電変換機能を有することが分かった。熱電変換特性がFe-Al合金の組成に依存して変化することが確認できた。ゼーベック係数は、温度差と熱起電力の関係を原点を通る一次関数として最小二乗法を用いて評価し、その傾きから算出した。

図3に、Fe-Al合金膜のゼーベック係数をAl含有量の関数として示した。本研究で測定した純Fe(純度:99.9%)のゼーベック係数は、約19 μVK⁻¹であった。電析物中のAl含有量が増加するにつれてゼーベック係数は増加し、3.7 mol%で極大値を示した。10-20 mol%のAlを含む電析物ではゼーベック係数の符号は負となり、Al含有量16.8 mol%で極小値を示した。413KにおけるFeに対するAlの固溶限は20 mol%程度であるため、このゼーベック係数の変化はFe-Al固溶体を形成するAl組成範囲内で生じていることになる。金属間化合物Fe₃Alが形成される20 mol%以上のAlを含む電析物では、ゼーベック係数の値は生となり、27.7 mol%で極大値となった。3.7 mol% Alでのゼーベック係数の局所極大は、高周波誘導溶解で作製したFe-Al合金バルクでは観測されない。さらに、ゼーベック係数の局所的な極小値および極大値における絶対値は、Fe-Al合金バルクのそれよりも高い。Fe-Al電析物の表面は、溶融塩中のClが混入し、粉状状になりやすい。このような電析物とバルク合金の表面形態の違いが、ゼーベック係数の差異を引き起こしていると考えられる。

Fe-Al合金の組成によって、熱電変換特性が変化する要因についてDV-Xα法で計算した電子状態密度(DOS)を基に考察した。

図4に、DV-Xα法で計算した(a)Fe15 および (b)Fe14Al クラスタ・モデルの部分状態密度(PDOS)を示した。Feは強磁性体であるため、電子スピン偏極を考慮してDOSを算出した。図4(a)に示すように、Fe15クラスタの全DOSはFeの3d電子が主体で構成されており、その局在性を反映して急峻な揺らぎを示す。E_f(E=0)

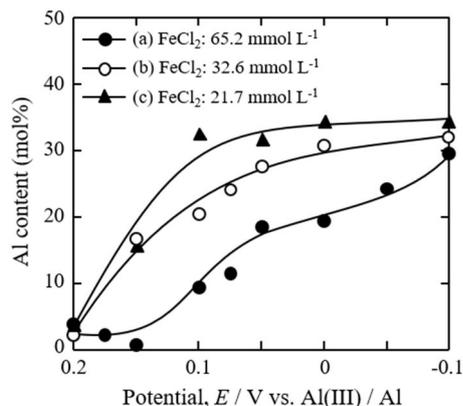


図1 電析物中のAl含有量。

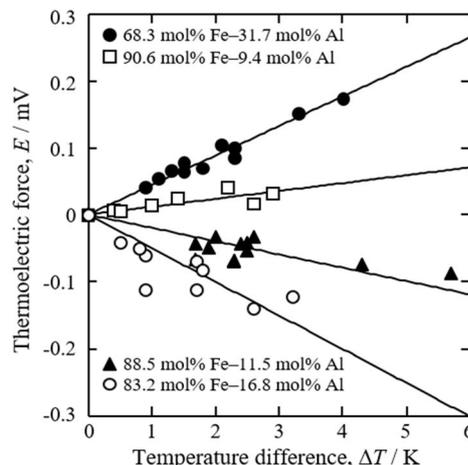


図2 Fe-Al電析物の熱電効果。

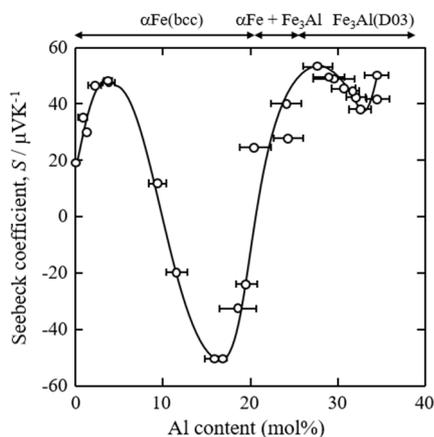


図3 Fe-Al電析物のゼーベック係数

における純 Fe のアップスピンとダウンスピンの DOS 勾配はともに負，すなわちゼーベック係数の符号は正であり，Fe は p 型熱電変換を示すことになる．一方，図 10 (b) に示すように，Fe₁₄Al クラスターの全 DOS の配置は，Fe₁₅ クラスターの配置とほぼ同じであるが， E_f の位置が高エネルギー側にシフトしている．アップスピンの E_f における DOS 勾配はまだ負であるが，ダウンスピンのそれは Al の添加により正に変化している．Fe の電子配置は [Ar]3d⁶4s² であり，3d 軌道は完全には占有されていない．Al と Fe のポーリングスケールによる電気陰性度はそれぞれ 1.5 と 1.8 であるため，Al が Fe サイトに置換されると，Al の電荷は Fe の空の 3d 準位にシフトする．その結果， E_f における DOS は負の勾配となり n 型熱電変換を示すようになる．なお，Fe-Al 合金が 25 mol% 以上の Al を含むと金属間化合物 Fe₃Al が生成するため，Fe-Al 合金の電子構造が再配列され，DOS が変化するものと考えられる．

AlCl₃-NaCl-KCl-FeCl₂ 溶融塩における定電位電解により，電解電位を制御することで Fe-Al 合金の組成や析出状態，さらには熱電変換特性を制御することが可能であることを明らかにした．電解条件により同一電解浴(溶融塩)から p 型材料も n 型材料も作製できることは，デバイスの作製にとって材料作製の効率を向上させるものと考えられる．

4. 2. Zn-Sb 合金電析とその熱電変換特性

図 5 に，EG に ZnCl₂ のみを添加した(a) 85.00 mol% EG-15.00 mol% ZnCl₂ 浴，および EG に SbCl₃ のみを添加した(b) 97.55 mol% EG-2.45 mol% SbCl₃ 浴，(c) 99.78 mol% EG-0.22 mol% SbCl₃ 浴，(d) 99.88 mol% EG-0.12 mol% SbCl₃ 浴，および (e) 99.97 mol% EG-0.03 mol% SbCl₃ 浴において測定したカソード分極曲線を示した．(a)浴において測定したカソード分極曲線では，0 V 付近からカソード電流が生じることが分かった．EG 中に ZnCl₂ のみを溶解した浴であるため，このカソード電流は Zn イオン種の還元によるものだと考えられる．また，(b)~(e)浴で測定したカソード分極曲線では，いずれの組成においても約 0.8 V 付近からカソード電流が生じることが分かった．EG に SbCl₃ のみを溶解した浴であるため，これらのカソード電流は Sb イオン種の還元によるものだと考えられる．また，EG 中の SbCl₃ 濃度が減少するにつれて，カソード電流の増加は緩やかになること，すなわち Sb の析出速度を抑制できることが分かった．これらの結果から，Zn と Sb を共析させるためには，浴中の SbCl₃ 濃度を低くすることが有効であると考えられる．

図 6 に，ZnCl₂ と SbCl₃ のモル比を 500:1 とした浴において得られた電析物の組成分析結果を電流密度の関数として示した．電流密度 50 A · m⁻² において得られた電析物の組成は 19.34 mol% Zn-80.66 mol% Sb であり，電流密度の増加に伴い電析物中の Sb 含有量は低下し Zn 含有量は増加することが分かった．この浴では，浴中の ZnCl₂ 濃度が高く SbCl₃ 濃度が極めて低いいため，Sb の析出が抑制され，高い電流密度になるほど，Zn 共析量が増加したと考えられる．電流密度 325 A · m⁻² において電解すると，目的とした Zn₄Sb₃ の組成に最も近い 57.34

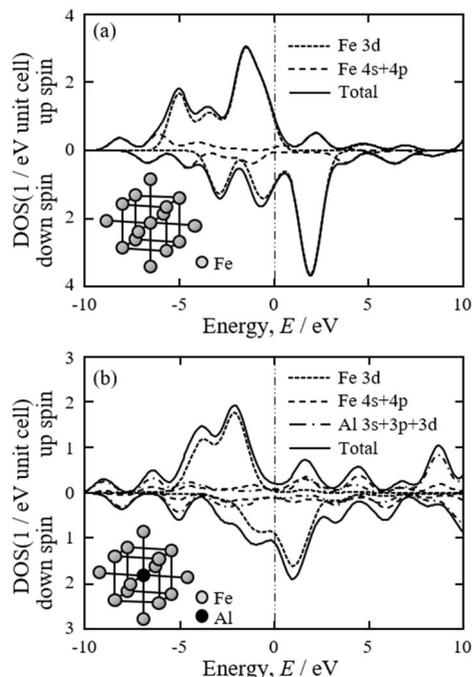


図 4 電子状態密度．

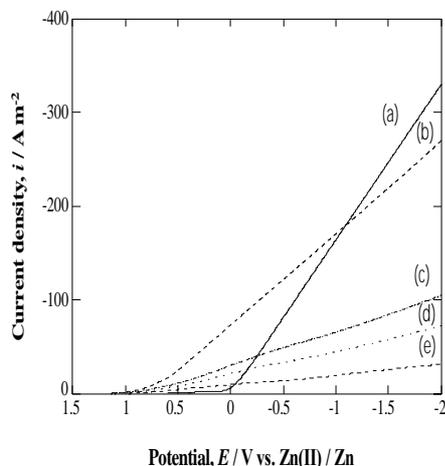


図 5 カソード分極曲線

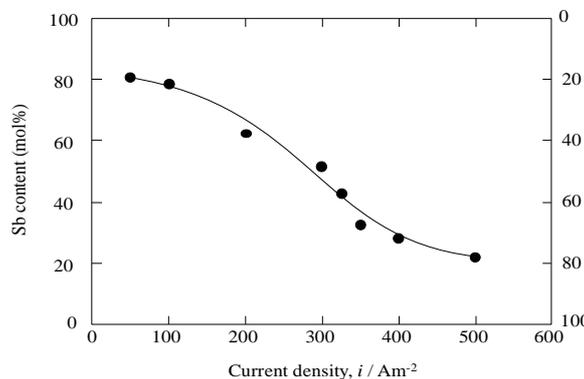


図 6 電析物の組成．

mol%Zn-42.66 mol%Sb 組成の電析物が得られることが分かった。

図7に $ZnCl_2$ と $SbCl_3$ のモル比を 500:1 とした 85.00 mol%EG-14.97 mol% $ZnCl_2$ -0.03 mol% $SbCl_3$ 浴において、電流密度 $325 A \cdot m^{-2}$ で得られた 57.3 mol%Zn-42.7 mol%Sb 合金膜上に温度差を与え、生じた起電力を測定した結果を示した。試料に与えた温度差に比例して起電力が生じたことから、本研究において得られた電析物は熱電変換機能を有することが確認できた。正の起電力が生じたことから、p 型の熱電変換特性を有することが確認できた。さらに、温度差と起電力の関係を原点の通る一次式で近似し、その傾きからゼーベック係数を算出したところ、 $55 \mu VK^{-1}$ であった。本研究で得られた電析物は一部が粉末状で密着性が低い傾向があった。電析条件を詳細に検討し、 Zn_4Sb_3 の組成に近い平滑な電析物が得られれば、ゼーベック係数が向上すると考えられる。

電解中に電流密度または電解電位を変化させると、成膜過程において異なる組成の材料が析出することになり、濃度勾配を有する電析薄膜や多層膜を容易に作製することができる。このような構造は従来のバルク材料では実現が困難であり、電析法の特徴をいかした独自性のある熱電変換薄膜を作製できると考える。本研究はそのような発展した熱電変換材料の作製のための重要な基礎データになると考える。

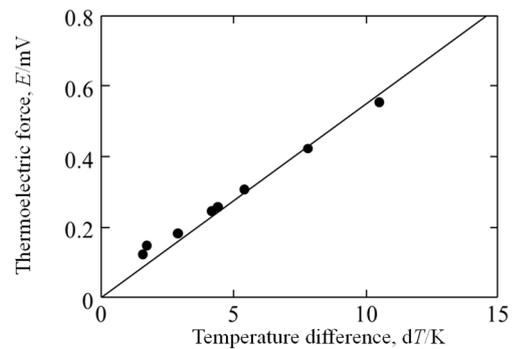


図7 Zn-Sb 合金膜の熱電効果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 H. Yamamoto, Y. Koma, R. Kishino, A. Nozaki, and M. Morishita	4. 巻 168
2. 論文標題 Preparation of Fe-Al Binary Thermoelectric Conversion Films by Electrodeposition in AlCl ₃ -NaCl-KCl-FeCl ₂ Quaternary Molten Salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 12503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/1945-7111/abdafd	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小湊大輝, 山本宏明, 野崎安衣, 森下政夫
2. 発表標題 エチレングリコール非水溶液を用いたBi-Te系熱電変換材料の電解作製
3. 学会等名 表面技術協会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山本宏明
2. 発表標題 エチレングリコールを溶媒に用いた非水溶液電解による熱電変換材料の作製
3. 学会等名 日本金属学会（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

兵庫県立大学大学院工学研究科熱化学研究グループホームページ
<https://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group40/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------