

Title	ナノ構造Cu-Fe-S熱電変換材料のコロイド化学的作成法に関する研究
Author(s)	Maninder, Singh
Citation	
Issue Date	2019-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/15802">http://hdl.handle.net/10119/15802</a>
Rights	
Description	Supervisor:前之園 信也, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	SINGH, Maninder		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 468 号		
学位授与年月日	平成 31 年 3 月 22 日		
論文題目	Colloid Chemical Approach to Fabricate Nanostructured Cu-Fe-S Thermoelectric Materials		
論文審査委員	主査	前之園 信也	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		水田 博	同 教授
		小矢野 幹夫	同 教授
		谷池 俊明	同 准教授
		バラチャンドラン ジヤデーラン	滋賀県立大学 教授

### 論文の内容の要旨

The research reported in this dissertation work is focused on the synthesis and characterization of the sustainable thermoelectric materials consisting of elements such as copper, iron and sulfur. These elements are earth abundant, less toxic, and inexpensive and acts as building blocks for the fabrication of copper sulfide, iron sulfide, and Cu-Fe-S nanobulk materials for thermoelectric use. These nanoparticles are fabricated using bottom-up/ wet chemical approach which offers the most versatility in terms of control over size, shape, composition and structure of the nanoparticles. Moreover, the bottom-up synthetic technique can be adequately scaled up to create large amount of nanoparticles or nanobulk material for the subsequent thermoelectric measurement. Research work presented in the thesis is based on the synthesis and characterization of chalcogenide, and Cu-Fe-S nanobulk thermoelectric materials.

In chapter 1, I have described background and information about thermoelectricity and choice of thermoelectric materials. A brief review of current status of various thermoelectric materials is given. Research objective will provide the brief information of the work done in this dissertation.

In chapter 2, I have discussed the fabrication of copper iron sulfide nanoparticles by a bottom-up chemical approach. Varying amounts of copper and iron were used to synthesize copper iron sulfide nanoparticles and these nanoparticles with varying composition of copper and iron were fabricated into nanobulk pellet by cold pressed method without applying any special techniques such as pulsed electric current sintering or thermal treatment. Subsequently, their thermoelectric properties were mapped as a function of composition at room temperature and it was observed that on increasing iron content, the power factor decreased. The Seebeck coefficient of the materials reveals p-type conductivity with a maximum value of 203  $\mu\text{V}/\text{K}$  at room temperature for Cu/Fe (mol % =30:70).

Chapter 3, I have discussed the fabrication of sustainable Cu-Fe-S nanobulk system for thermoelectrics using  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{FeS}$  nanoparticles as building blocks. Bottom-up/ wet chemical approach was followed to

synthesize Cu<sub>2</sub>S and FeS nanoparticles. Varying volume fraction of Cu<sub>2</sub>S and FeS nanoparticles were used to obtain different crystal structure of Cu-Fe-S nanobulk material with readily tunable p- to n- type conductivity. Nanobulk material leads to low lattice thermal conductivity ranging from 0.3 to 1.0 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. Blend of 9:1 volume fraction of Cu<sub>2</sub>S and FeS NPs gave nanocomposite consisting of bornite Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> as the main phase and other minor phases, including nukundamite, digenite, roxbyite, and CuO. This nanocomposite has a maximum dimensionless figure of merit (*ZT*) of 0.55 at 663 K, which is 45% higher than that of pristine bornite Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub> because of the enhanced power factor and low lattice thermal conductivity ( $\kappa_{\text{lat}}$ , 0.3 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

Chapter 4 describes the structural and thermoelectric property relationship of different Cu-Fe-S system and chapter 5 gives overall general conclusion, and future prospects of the presented research.

Keywords: Thermoelectric, Colloid Chemical Method, Nanoparticles, Sulfides, Sustainable

## 論文審査の結果の要旨

熱電材料は熱を電気に直接変換できる材料で、熱電材料を用いれば現在廃熱となっている多くのエネルギーを再利用可能なため実社会への適用が期待されている。熱電材料の性能は無次元性能指数 *ZT* で評価され、これまでに高い *ZT* を有する熱電材料の開発が行われてきた。しかし、一般に高い *ZT* を有することで知られる BiSbTe や PbTe のような熱電材料は、Te（地殻内存在量は Pt と同等）や Pb（RoHS 指令により厳しく規制）といった希少元素や毒性元素を含んでいるため、エネルギーハーベスティングのような大規模な民生用途には不向きである。従って、地球上に豊富に存在する低毒性元素のみからなる高効率の熱電材料の創製が求められており、近年金属硫化物熱電材料が注目されている。

本博士学位論文の要点は、希少元素や毒性元素を含まない含銅鉄硫化物（Cu-Fe-S）、硫化銅（Cu<sub>2</sub>S）および硫化鉄（FeS）ナノ粒子を化学合成し、それらのナノ粒子をビルディングブロックとして、従来の手法では作製することが困難な階層的欠陥構造を有するナノコンポジット Cu-Fe-S 熱電材料を迅速かつ簡便に創製する手法の提案にある。従来の熱電材料の製造法は、熔融法、粉末冶金法、物理気相成長など限定的である。これらの手法は、純度が高く結晶性の良い化学量論的な熱電材料を作製するのには向いているものの、階層的欠陥構造を有する熱電材料を作製するのに向いている方法とは言い難い。一方、本学位論文で提案するコロイド化学的手法は、階層的欠陥構造を有する熱電材料を作製するのに適している。例えば、原子スケール欠陥は、ナノ粒子への不純物ドーピングや不定比性制御によって容易に制御することができ、ナノスケール欠陥はナノ粒子の大きさや形状を変えることで精密に制御できる。メソスケール欠陥は、ホストとなるナノ粒子とインクルージョンとなるナノ粒子の組み合わせを選択したり、ナノ粒子凝集状態を調節したりすることで自在に制御できる。

本論文では、カルコパイライト（CuFeS<sub>2</sub>）ナノ粒子を化学合成し、それらをビルディングブロックとして Cu-Fe-S 熱電材料を作製する方法と、Cu<sub>2</sub>S ナノ粒子および FeS ナノ粒子を各々

化学合成し、それらを液相混合して得られた  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$  混合ナノ粉末をパルス通電加圧焼結することによって  $\text{Cu-Fe-S}$  熱電材料を作製する方法の 2 種類の方法を検討した。その結果、後者の方法で  $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}$  の比率を変えて焼結することで p 型と n 型の  $\text{Cu-Fe-S}$  熱電材料を容易に作り分けられるほか、 $\text{Cu}_2\text{S}:\text{FeS}=9:1$  vol/vol の場合では、主相の  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (bornite) 相に不純物相がナノレベルで析出したナノ構造熱電材料が得られ、 $ZT=0.55$  (@663K) という比較的高い性能指数を達成した ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  バルク結晶では  $ZT=0.38$ )。

以上、本論文は、ナノ構造  $\text{Cu-Fe-S}$  熱電材料の作製法として新たにコロイド化学的手法を提案したものであり、学術的にも産業応用的にも貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。