

多元素組成空間における材料探索

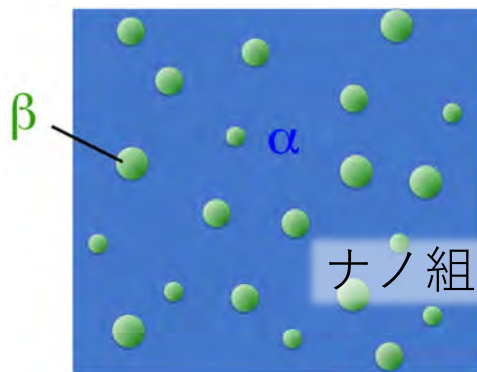
—環境調和型熱電材料の開発に向けて

茨城大学大学院理工学研究科

池田輝之

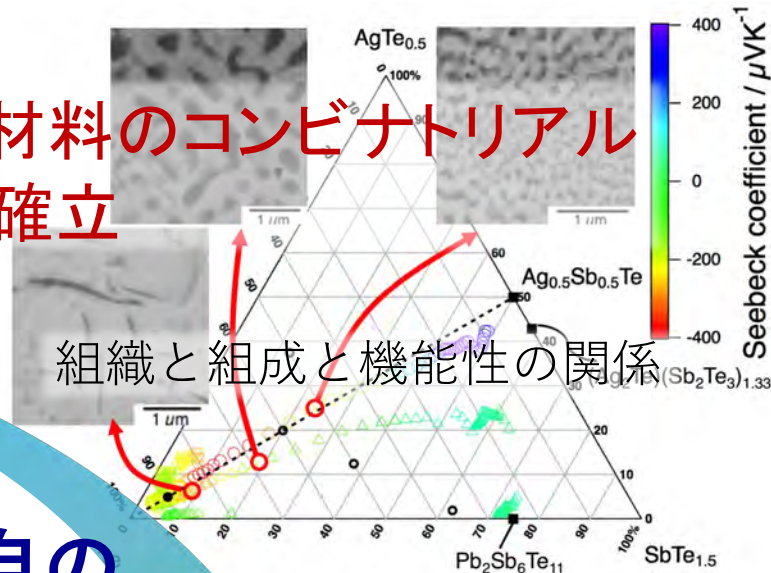
材料組織と機能の研究室 (池田Gr)

熱電材料のナノ構造化



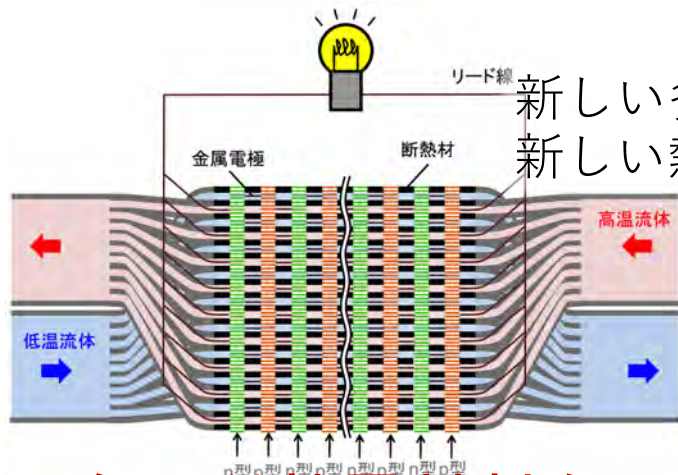
ナノ組織を制御する

バルク材料のコンビナトリアル法の確立

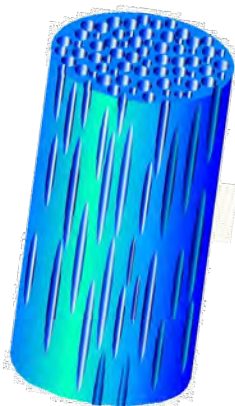


手づくりで独自の
新しい研究を!

新しい多孔質化法
新しい熱発電デバイス



多孔質熱電材料を用いた
新しい発電デバイスの創製



キーワード

電子や格子の性質

状態図
固相相変態
凝固
原子拡散

関係する科目

固体物性

材料組織学

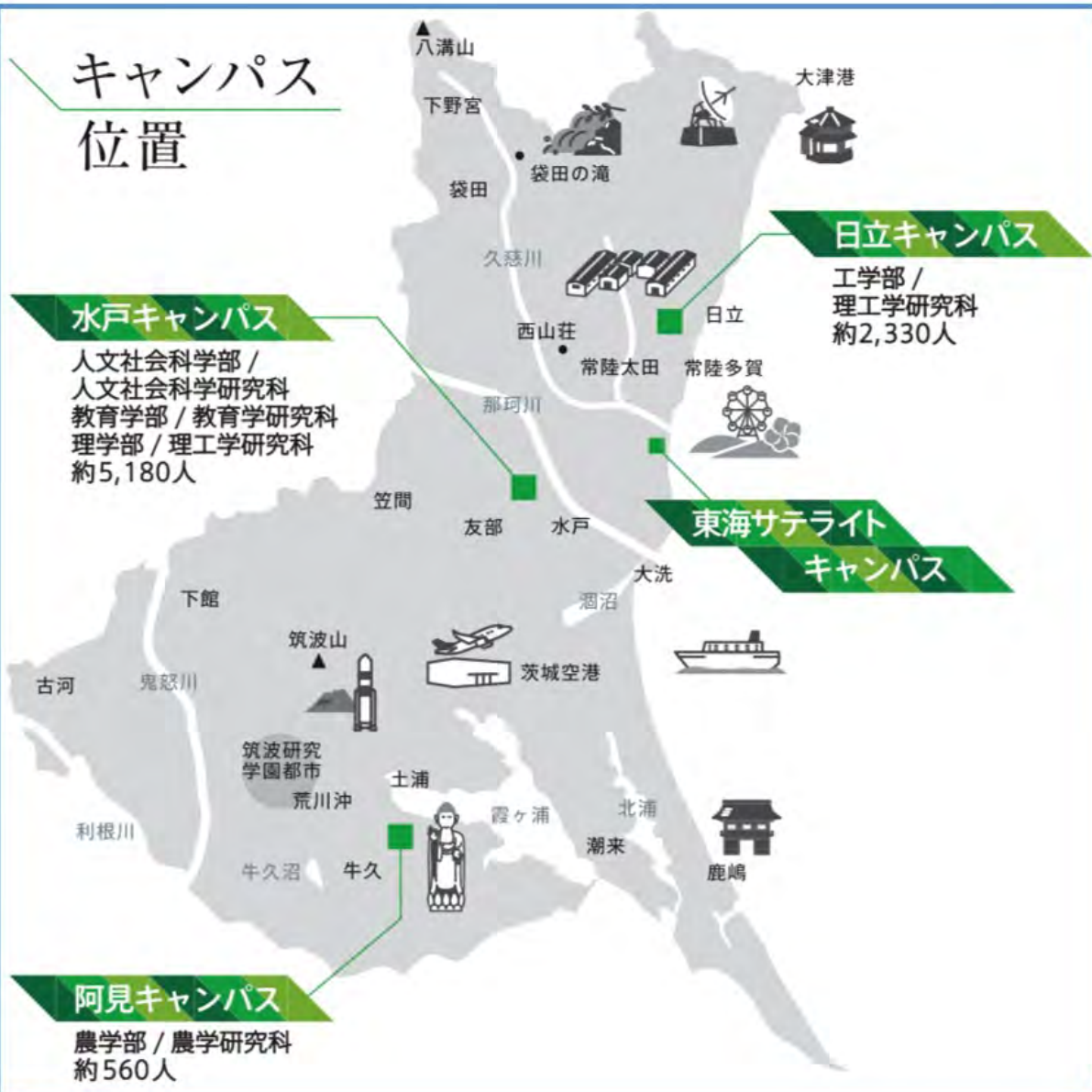
学部

- 人文社会学部
- 教育学部
- 理学部
- 工学部
- 農学部

大学院

- 人文社会学研究科
- 教育学研究科
- 理工学研究科
- 農学研究科

キャンパス位置



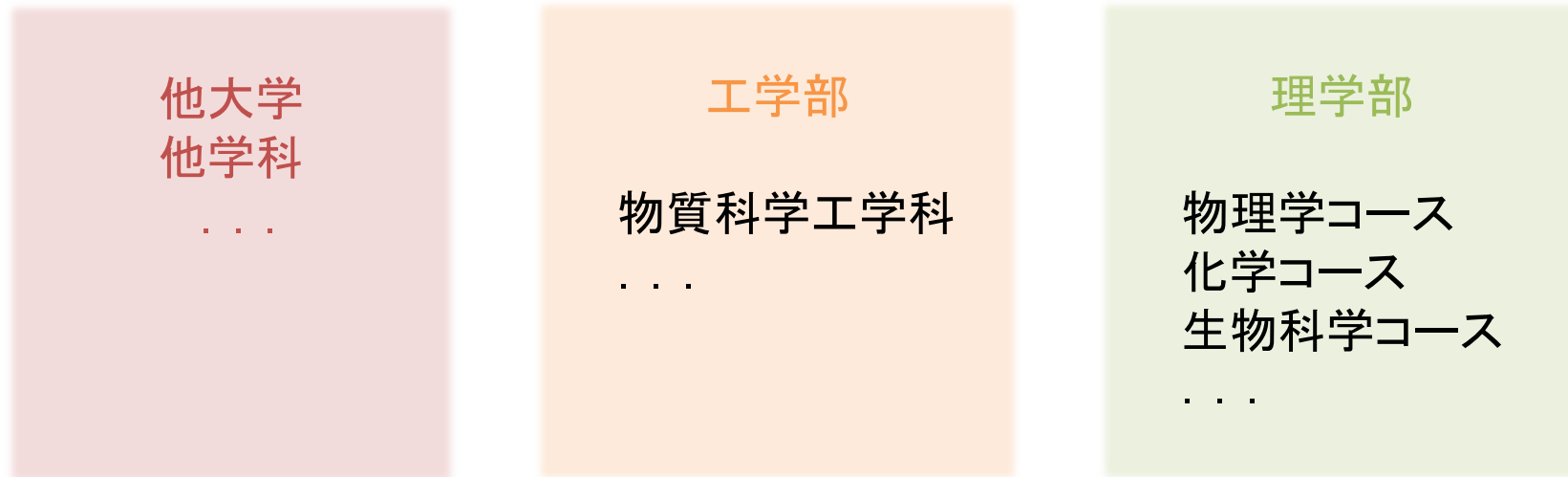
茨城大学大学院理工学研究科

量子線科学専攻

2016年4月開設

前期課程定員
教員

102名
約80名



生物, 物理, 化学, 材料科学, 生命科学, 加速器科学等の専門知識が身につけられると共に, 量子線の基礎から応用まで学ぶことができる, 国内で唯一の専攻

量子線科学関連機関との連携



Cross Appointment Professors from National Institutes



ホーム > 大学案内 > イバダイ・ビジョン2030

CONTENTS

イバダイ・ビジョン2030

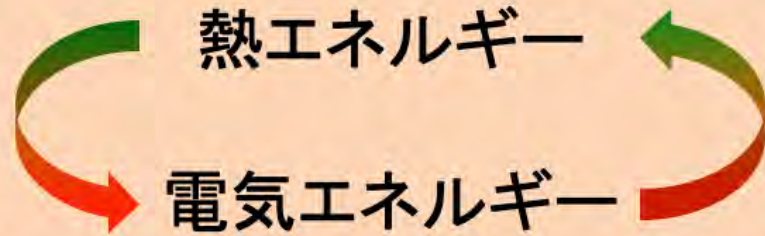
自律的でレジリエントな地域が基盤となる持続可能な社会の実現のために

- <世界の俯瞰的理解と多様な専門分野の知の追究>
- <多様な主体を結びつける結節点としての機能強化>
- <持続可能な環境づくりのための先進的行動の展開>

世界中を襲ったCOVID-19の拡大は、私たちの健康はもとより、社会のあり方についても多くの課題を投げかけました。日本においては、都市一極集中の脆さが露わとなり、デジタル技術の進展も伴って、社会機能の地方への分散がリスクの軽減と個人と社会の持続可能な発展をもたらし得ることが示唆されました。富とリスクが分散化する社会においては、多様な住民を支えるインフラの持続的発展と産業・文化の振興とをベースとした、自律的でレジリエントな地域社会の実現が不可欠です。

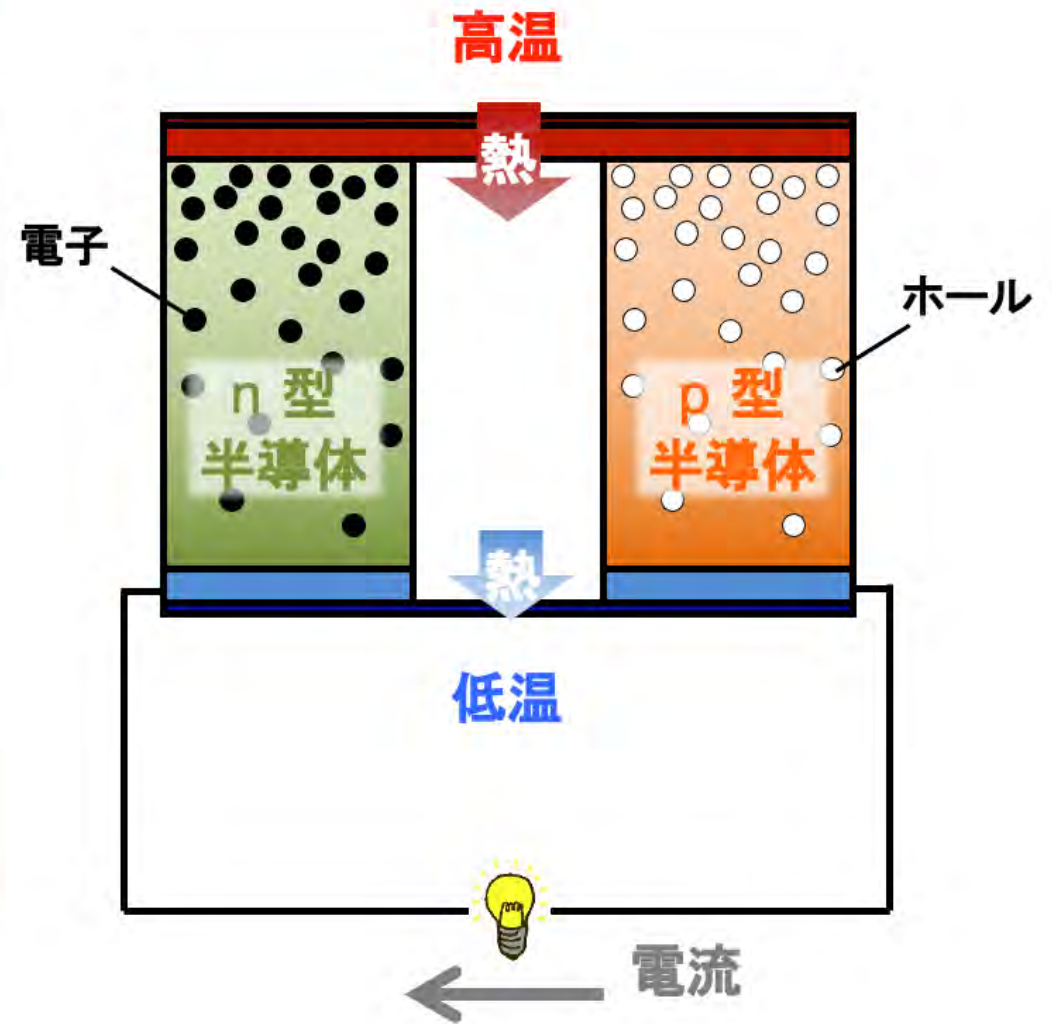
研究では
量子線科学
環境科学
が重点分野

熱電変換



$$V = S\Delta T$$

V: 電圧
S: ゼーベック係数
 ΔT : 温度差

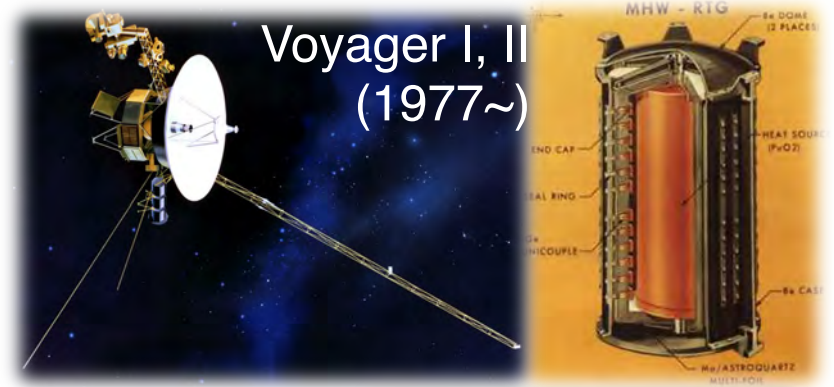


熱電変換技術の幅広い利用をめざして

メリット:

- 信頼性, メンテナンスフリー (宇宙開発)
- 静謐な動作 (小型冷蔵庫)
- 軽量・小型 (自動車, コンピュータ等)
- 廃熱利用 (発電所, 自動車等)

➔ エネルギーの有効利用に貢献



課題: 費用対効果

ヴィーデマン-フランツ則
 $\kappa_E = L\sigma T$

効率 = $\frac{\Delta T}{T_h} \times f(zT) \sim 10\%$

無次元性能指数 $zT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T = \frac{S^2}{L} \frac{1}{1 + \frac{\kappa_L}{\kappa_E}}$

S: ゼーベック係数

σ : 電気伝導率

κ : 熱伝導率 (= $\kappa_E + \kappa_L$)

電子 ← 格子

大きく

小さく



さまざまな熱源



地熱

温泉

焼却炉

発電所

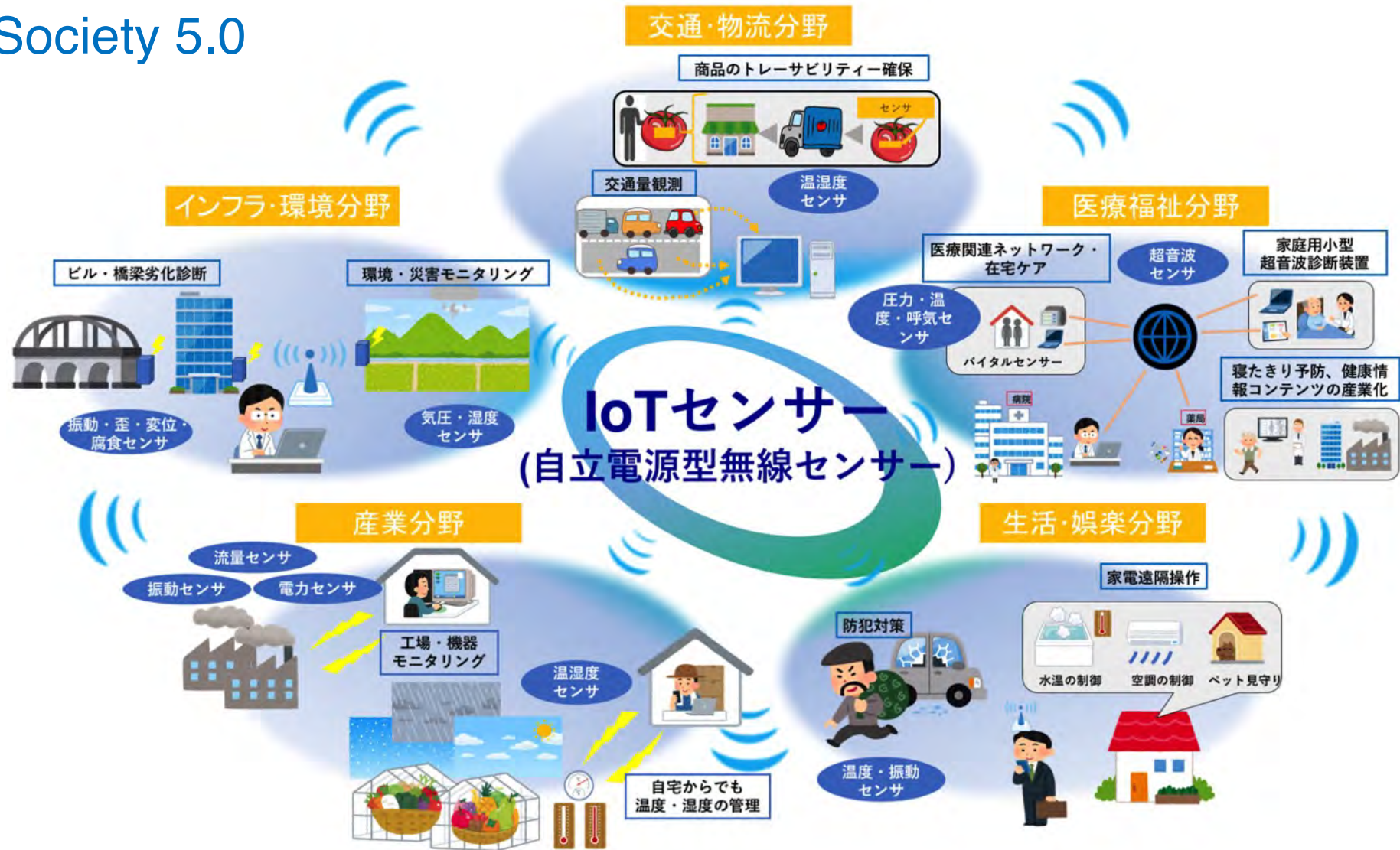
自動車

工場



研究開発の背景

Society 5.0



多数のIoT機器を駆動させる自立電源システムの開発

IoT社会を支える分散型独立電源の技術開発

化学組成 “ $Al_2Fe_3Si_3$ ”

FAST (Fe-Al-Si Thermoelectrics)



低温熱を利用し機器に電力を供給
外部電源・電池が不要



わずかな温度差で発電

物材機構など希少元素も使わず

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) と物質・材料研究機構、アイシン精機、茨城大学は21日、ありふれた材料のみで構成し、体温などわずかな温度差を使

って発電する技術の開発に成功したと発表した。鉄とアルミニウム、シリコンから構成し、従来のような希少元素や毒性のある元素は含まず、材料コストは5分の1以下に削減可能という。

センサーなどあらゆるモノがネットにつながる「IoT」関連機器に利用できる」とみている。

物材機構の高際良樹主任研究員らは人工知能 (AI) の機械学習と実験などを組み合わせ、地



体温などで生じた温度差でブレット端末にデータを送信

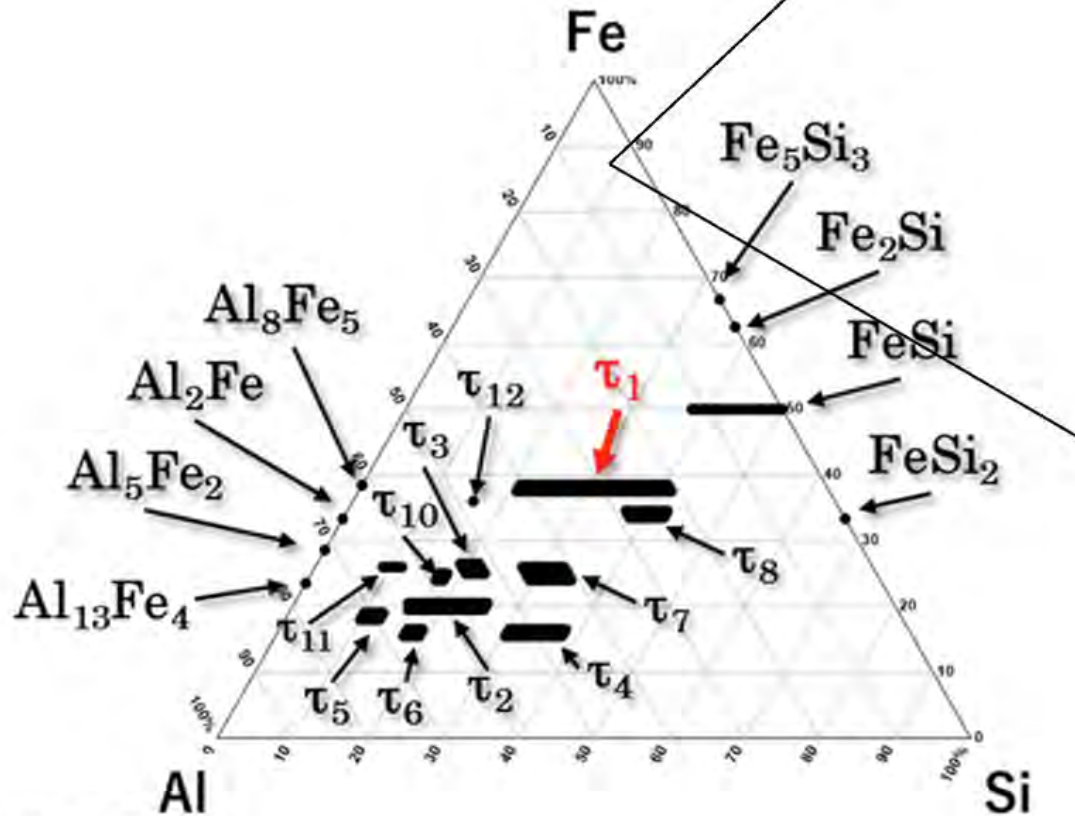
球上に存在する量が多い鉄とアルミニウム、シリコンで構成し、発電性能が高い材料を探索した。実際に合成したところ5度の温度差で1平方センチあたり85ワット (ワットは100万分の1) という発電性能が得られた。従来の材料に比べ、耐久性や熱に対する安定性なども優れているという。高際主任研究員は「鉄とアルミニウム、シリコンの組成だ」と話し、アイシン精機の登別事業所 (北海道登別市) で、四方の小型モジュールを製造した。体温で温度差を生じさせ得られた電力で近距離通信「Bluetooth」経由でデータをタブ

日本経済新聞
2019年8月22日

高際良樹氏 (NIMS) らの共同研究

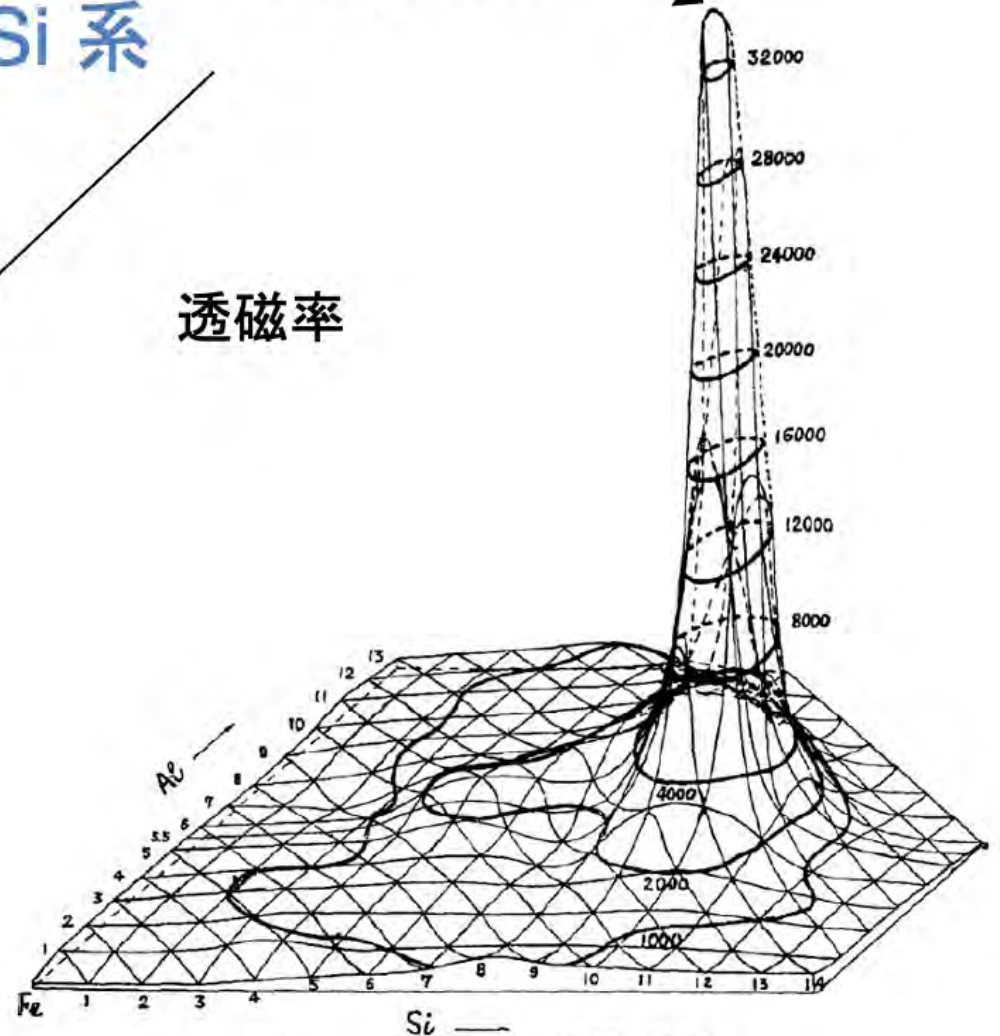


Al-Fe-Si 系



Fe-9.6Si-5.6Al

透磁率



第 2 圖 初導磁率

「センダスト」
増本・山本 (1937)

ハイスループットな研究手法の開発の必要性

バルク材料の効率的な研究推進のために

さまざまな先端材料で構成元素数は増加

- ▶熱電変換材料：Fe-Al-Si, $R(\text{Fe,Co})_4\text{Sb}_{12}$ (R: アルカリ土類金属)
- ▶ハイエントロピー合金：CrMnFeCoNi
- ▶耐熱材料 (Ni基)：添加元素Co, Cr, Mo, W, Al, Ta, Re, Ru

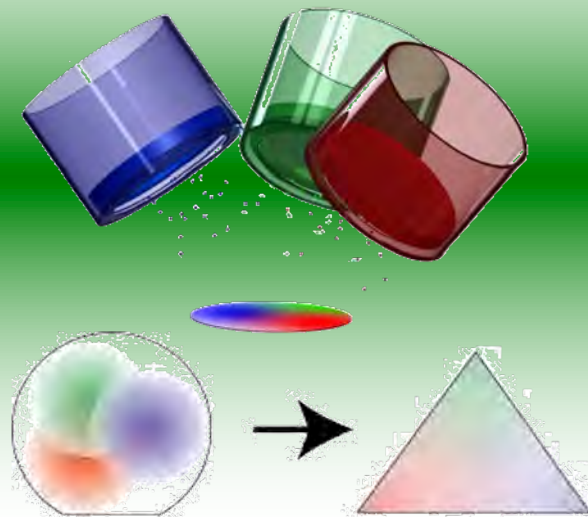
コンビナトリアル法

湿式化学

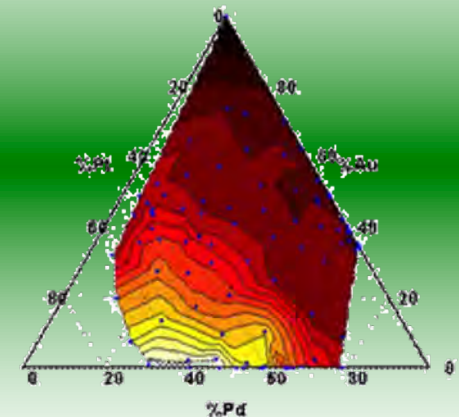


組成傾斜薄膜を利用する手法

Composition-graded thin films



Property measurements



ハイスループットな研究手法の開発の必要性

バルク材料の効率的な研究推進のために

バルク組成傾斜材料

作製法:

一方向凝固法

マルチプル拡散法 (接合法)

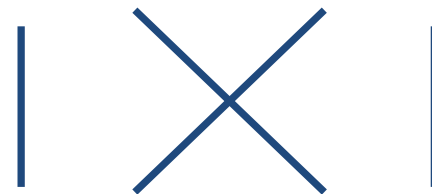
マルチプル拡散法 (焼結法)

多元素組成空間

連続的に

網羅的に

状態図 ——— 化学組成



材料組織 ——— 材料物性

アウトライン

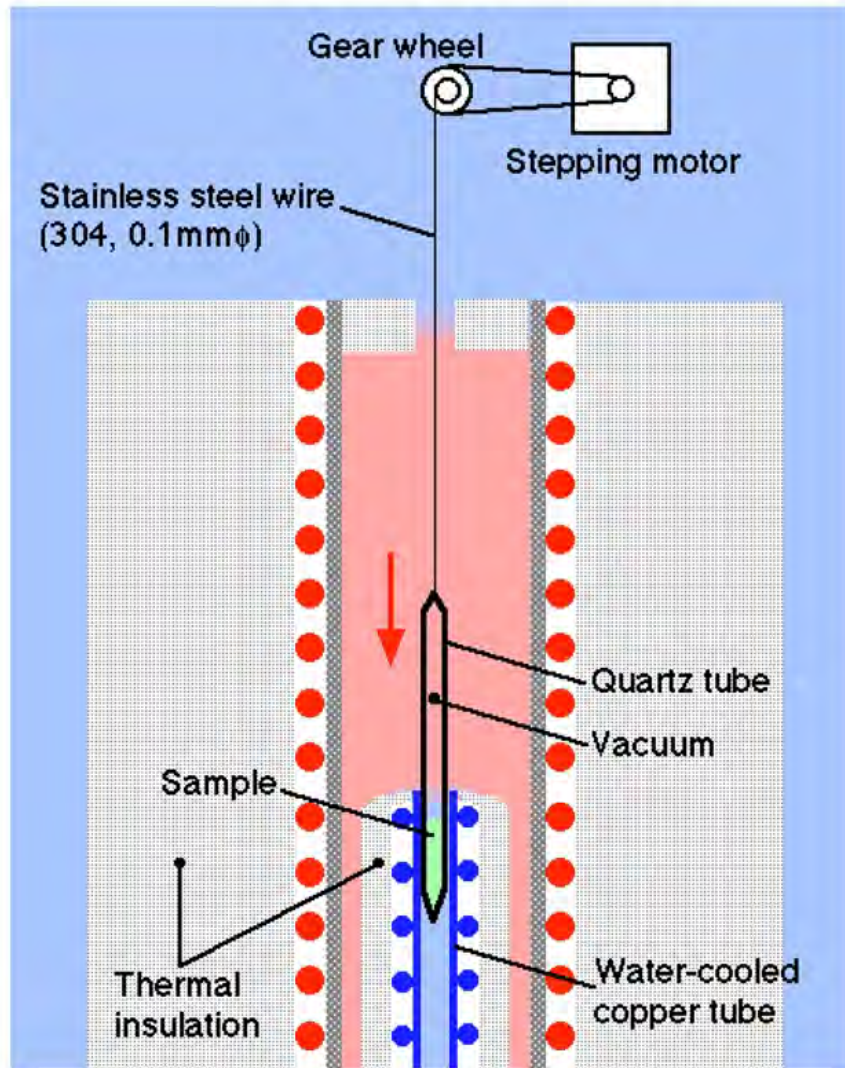
いくつかのハイスループット研究手法

1. 一方向凝固法で作製した組成傾斜試料の利用
2. マルチプル拡散法（焼結法）で作製した組成傾斜試料の利用
3. マルチプル拡散法（接合法）で作製した組成傾斜試料の利用
4. 温度の関数としてのハイスループット測定

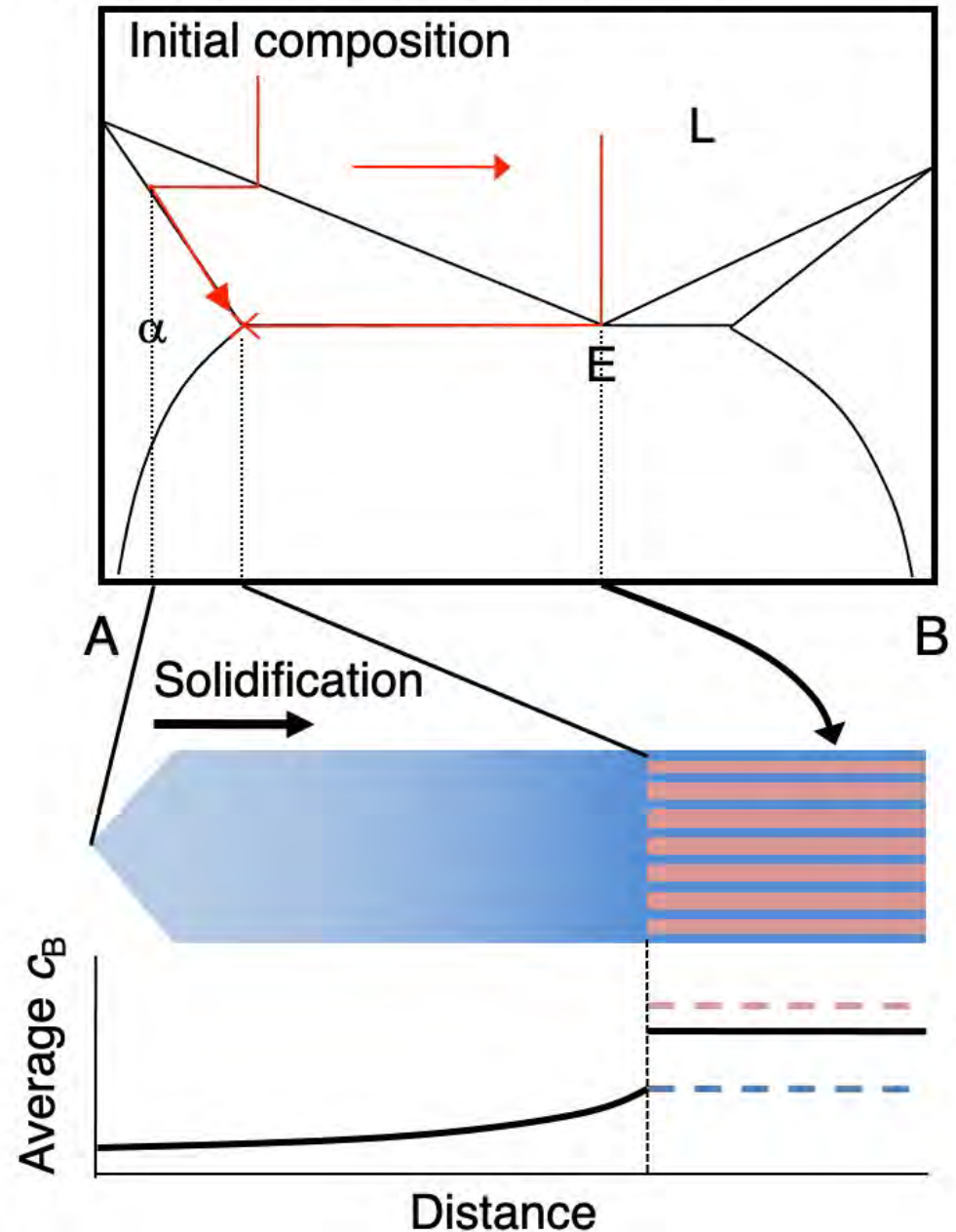
一方向凝固法で作製した組成傾斜試料の利用

Unidirectional solidification by the Bridgman method

as a tool to study
phase diagram-composition-microstructure-property relations



Large temperature gradient
Low velocity



Unidirectional solidification by the Bridgman method

as a tool to study

phase diagram-composition-microstructure-property relations

Phase diagram, microstructure

Quantitative information

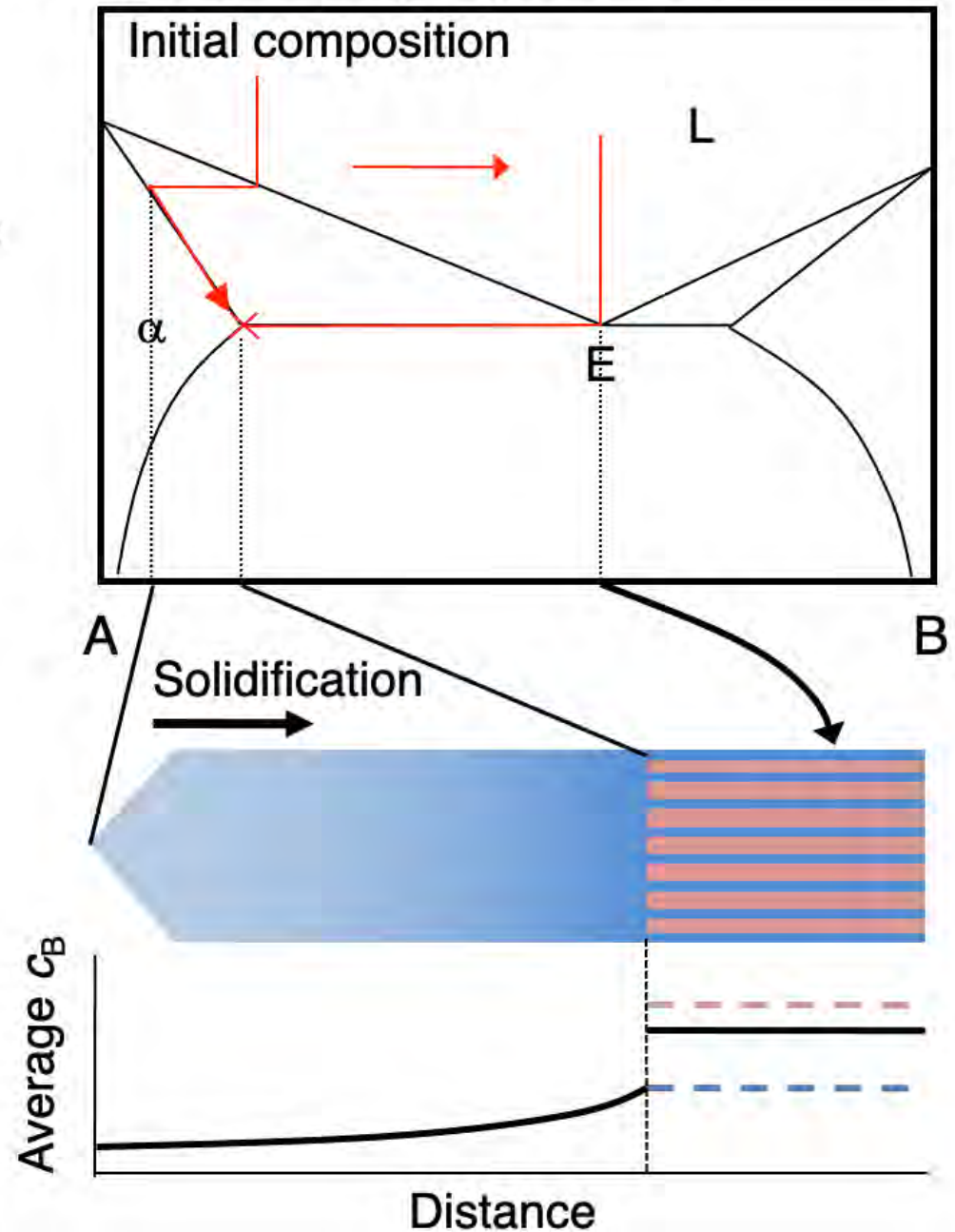
Compositions of invariant points
(Maximum solubility, Eutectic/peritectic composition, etc.)

Qualitative information

What sort of solidification reaction?
What sort of solid-state reaction?
(precipitation, eutectoid, etc.)

Single-phase extraction

Unknown phase discovery



Unidirectional solidification by the Bridgman method

as a tool to study

phase diagram-composition-microstructure-property relations

Phase diagram, microstructure

Quantitative information

Compositions of invariant points
(Maximum solubility, Eutectic/peritectic composition, etc.)

Qualitative information

What sort of solidification reaction?

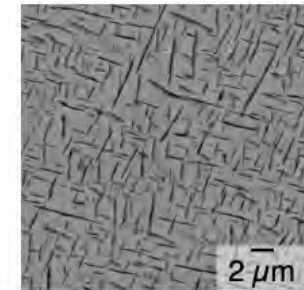
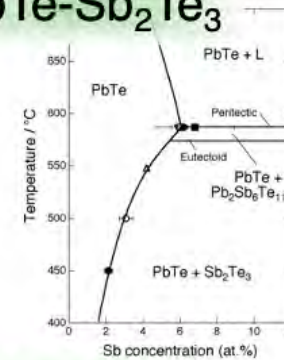
What sort of solid-state reaction?

(precipitation, eutectoid, etc.)

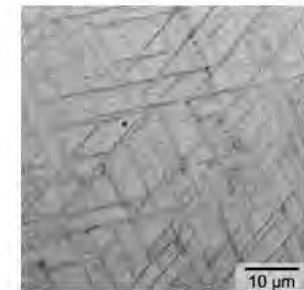
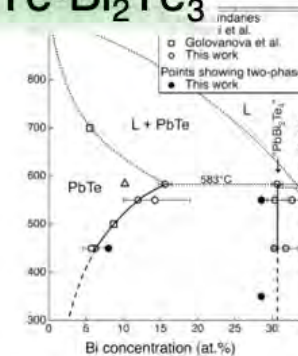
Single-phase extraction

Unknown phase discovery

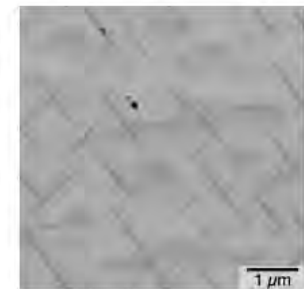
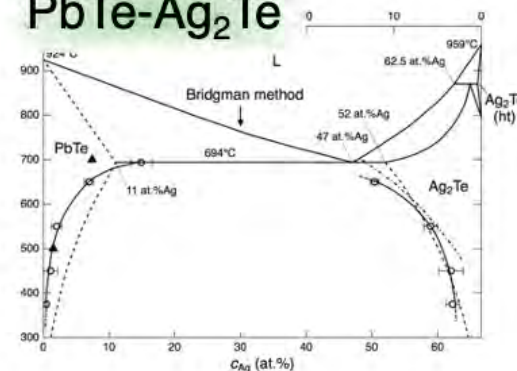
PbTe-Sb₂Te₃



PbTe-Bi₂Te₃



PbTe-Ag₂Te



Unidirectional solidification by the Bridgman method

as a tool to study

phase diagram-composition-microstructure-property relations

Phase diagram, microstructure

Quantitative information

Compositions of invariant points
(Maximum solubility, Eutectic/peritectic composition, etc.)

Qualitative information

What sort of solidification reaction?
What sort of solid-state reaction?
(precipitation, eutectoid, etc.)

Single-phase extraction

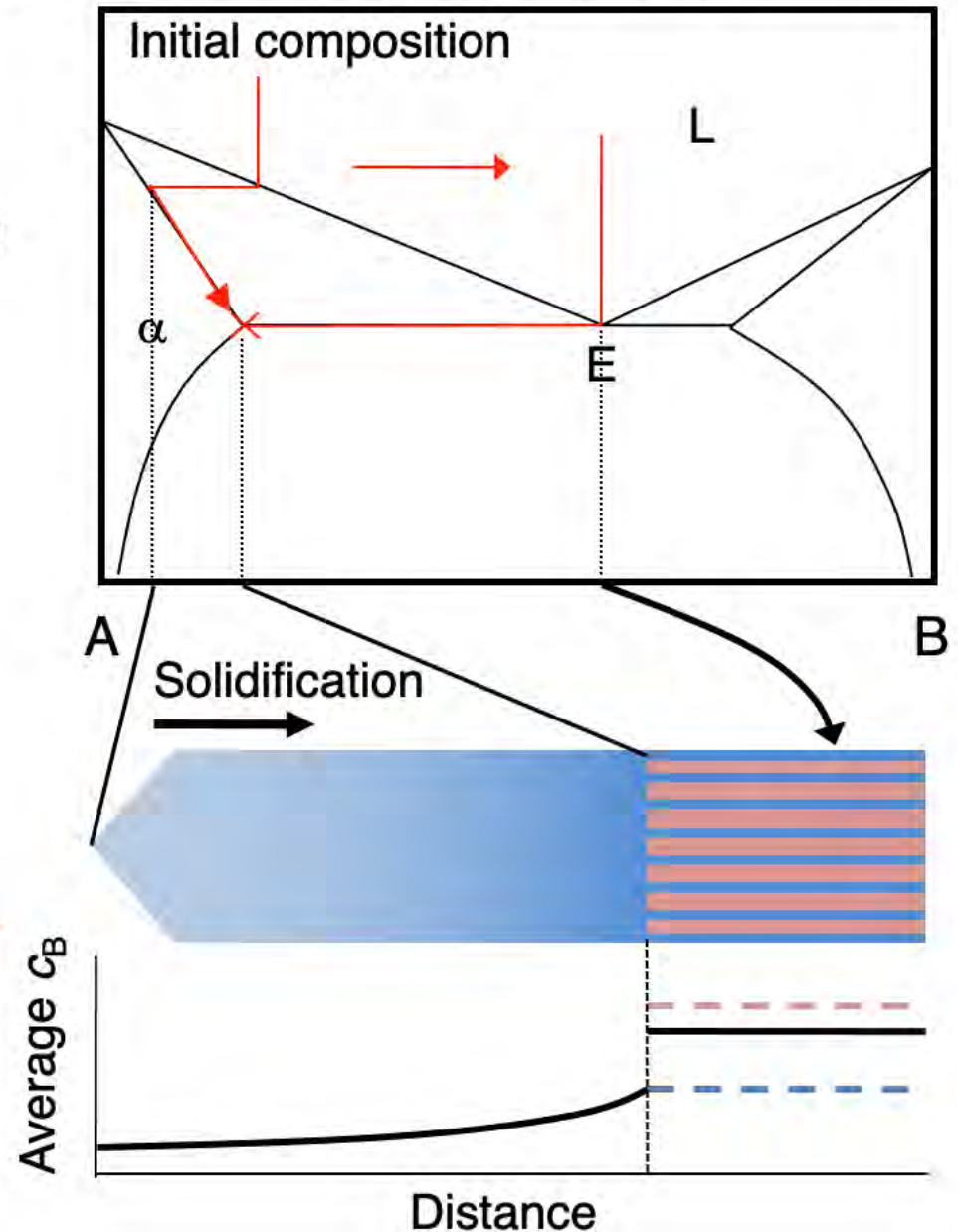
Unknown phase discovery

Combinatorial studies

Microstructure

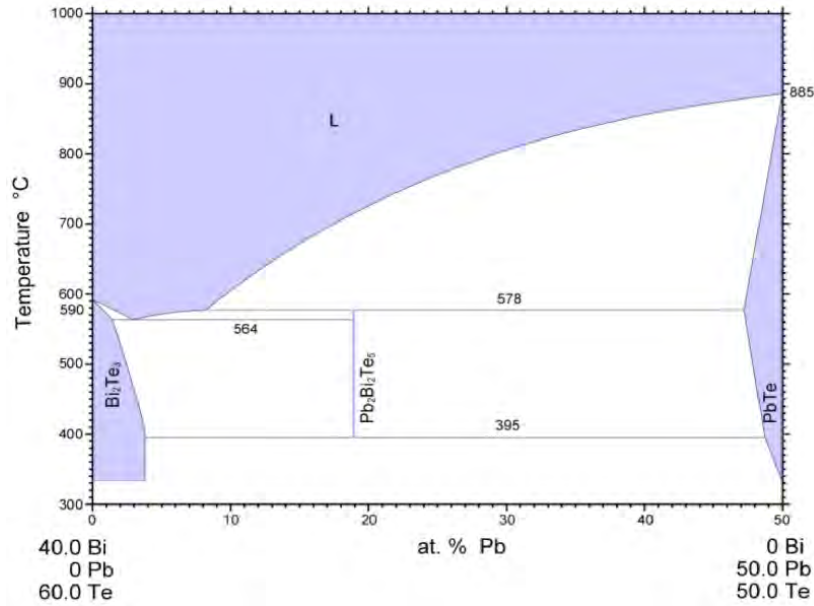
TE properties

“phase diagram-composition-microstructure-property” relations

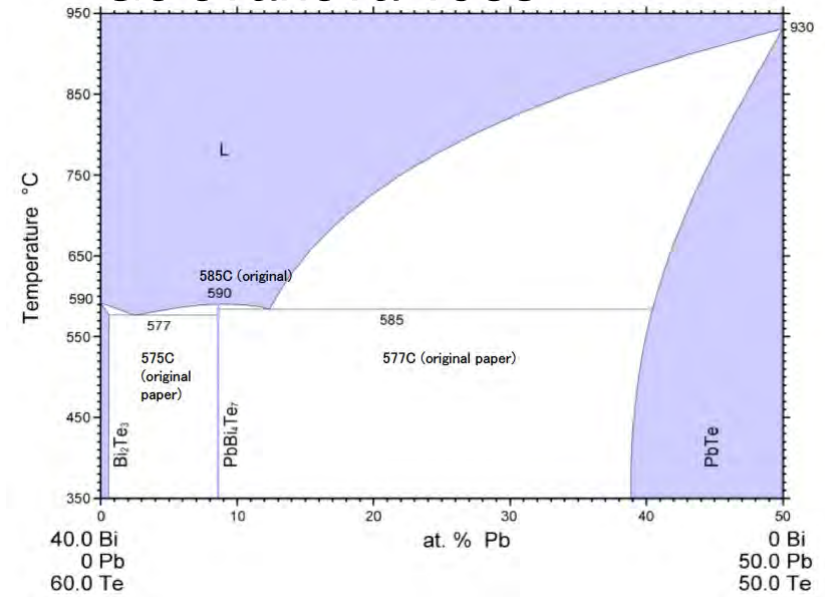


The PbTe-Bi₂Te₃ system

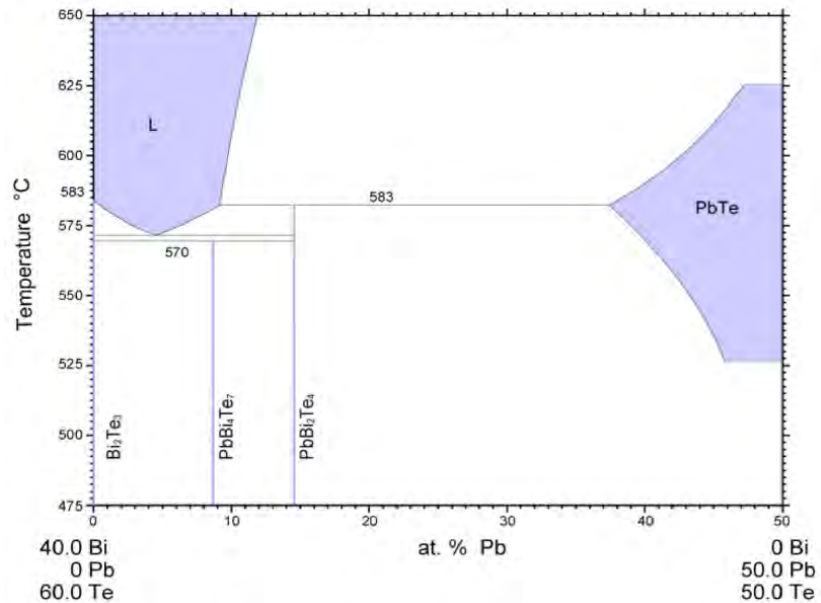
Hirai 1967



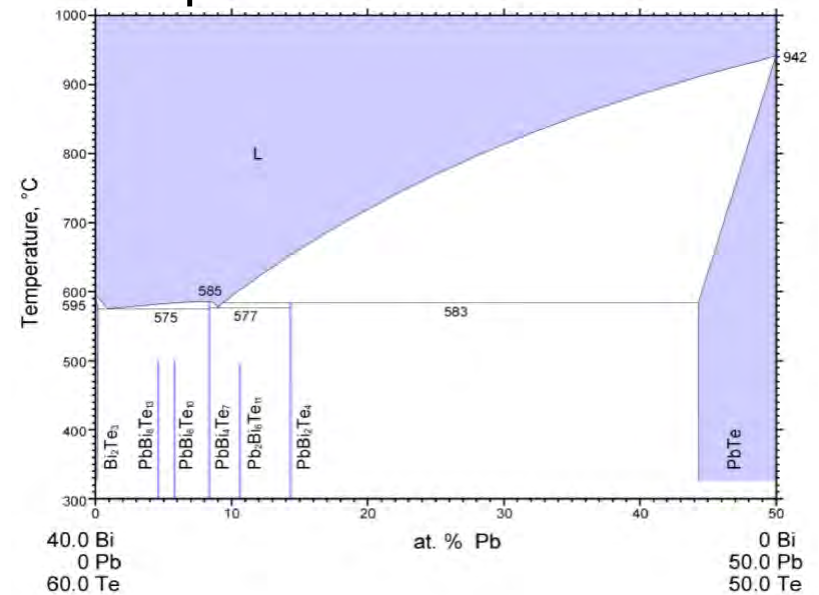
Golovanova 1983



Chami 1983

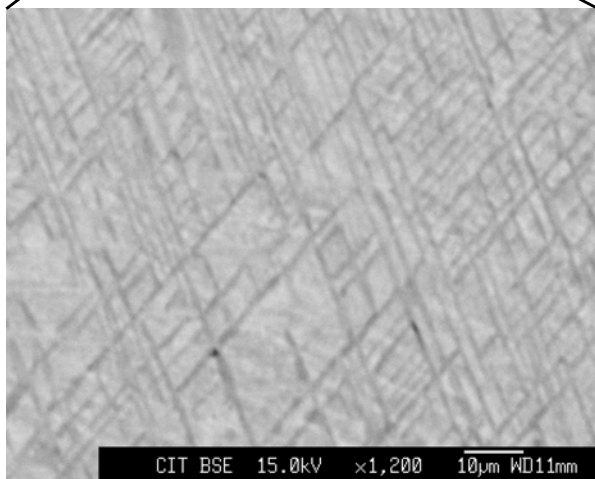
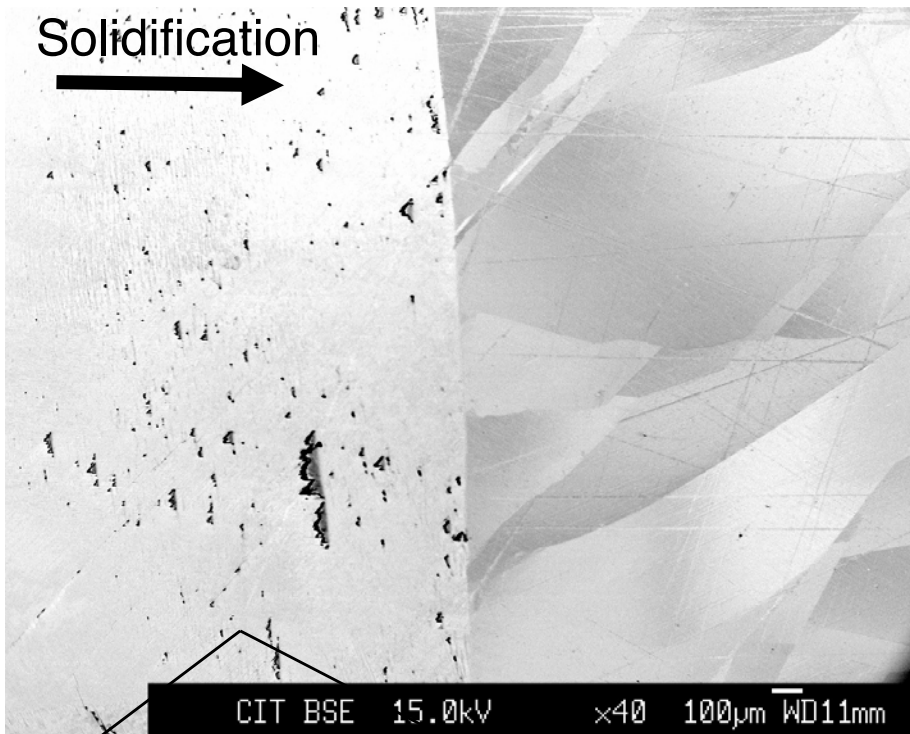


Karpinski 2002



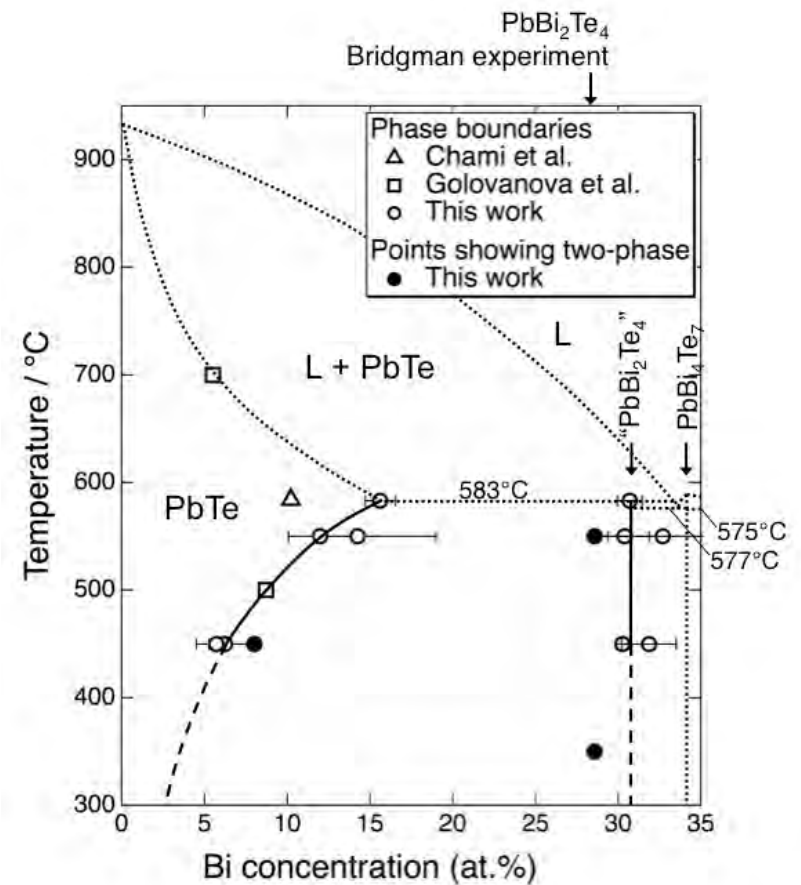
PbTe-Bi₂Te₃

PbTe/PbBi₂Te₄



$v \sim 0.3 \text{ mmh}^{-1}$
 $G \sim 26.5 \text{ Kmm}^{-1}$

- Sharp interface
- PbBi₂Te₄ formed by the peritectic reaction
- Solubility of PbBi₂Te₄ decreases with decreasing temperature
- Maximum solubility determined



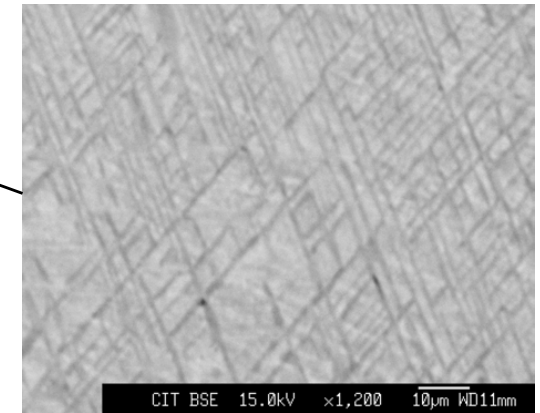
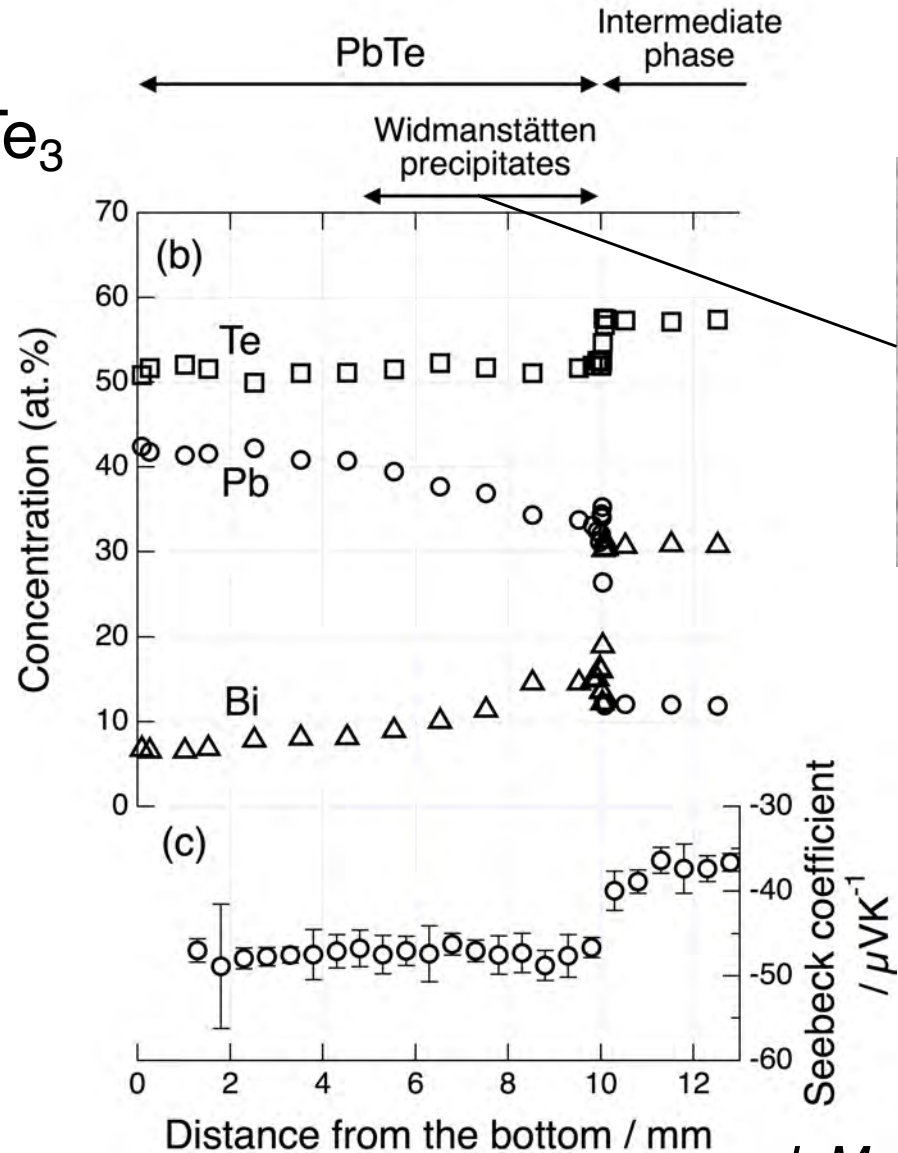
J. Mater. Sci. 46 (2011), 3846

Composition dependence

Scanning Seebeck measurements



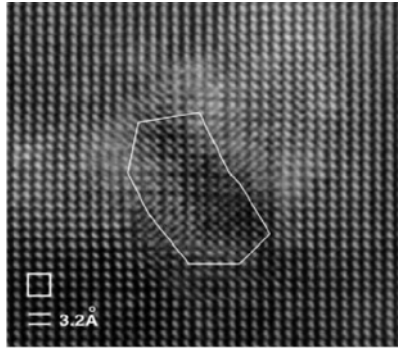
Collaboration with
Prof. Jeff Snyder
(Caltech, present at
Northwestern U)



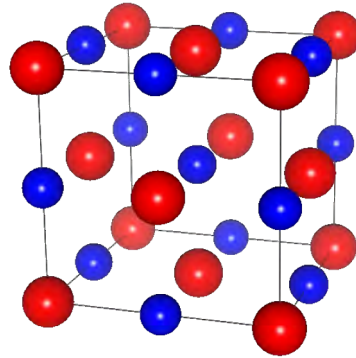
Exploration in the pseudo-ternary system

"LAST-18"
"Nano-dot"

Hsu et al.
(2004)

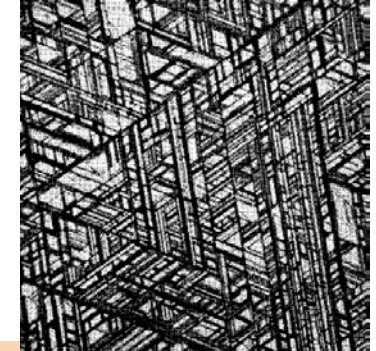


High zT



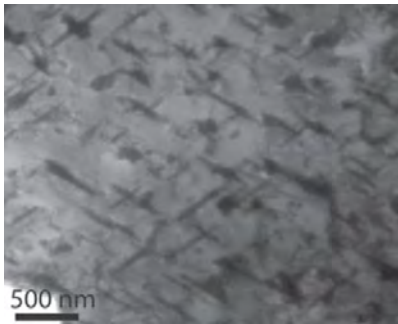
Ag_2Te

"Widmanstätten struct."
Armstrong (1960)



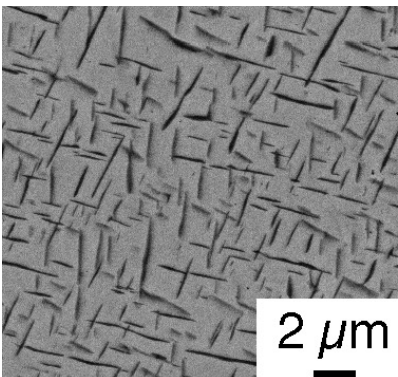
Ag_2Te
precipitates

Pei et al.
(2011)

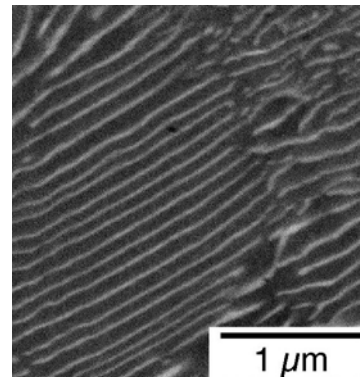


Sb_2Te_3
precipitates

Ikeda et al.
(2009)



PbTe



$\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$
lamellae

Ikeda et al.
(2007)

$\text{AgTe}_{0.5}$

$\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}$

AgSbTe_2 phase
existence range

694°C T_E 548°C

PbTe

" $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$ "

$\text{SbTe}_{1.5}$

Sb_2Te_3

100% 0

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

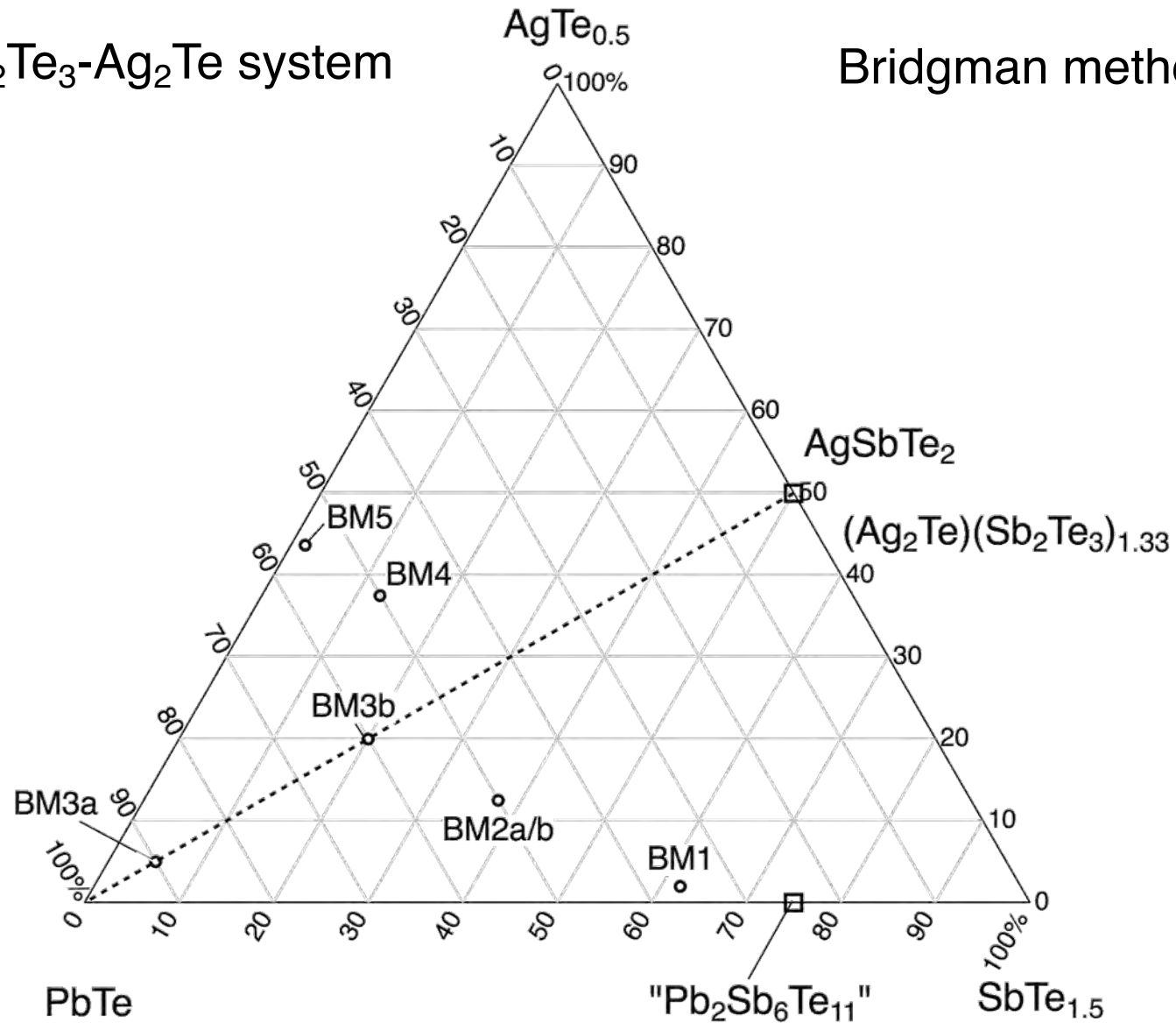
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100%

Unidirectional solidification experiments

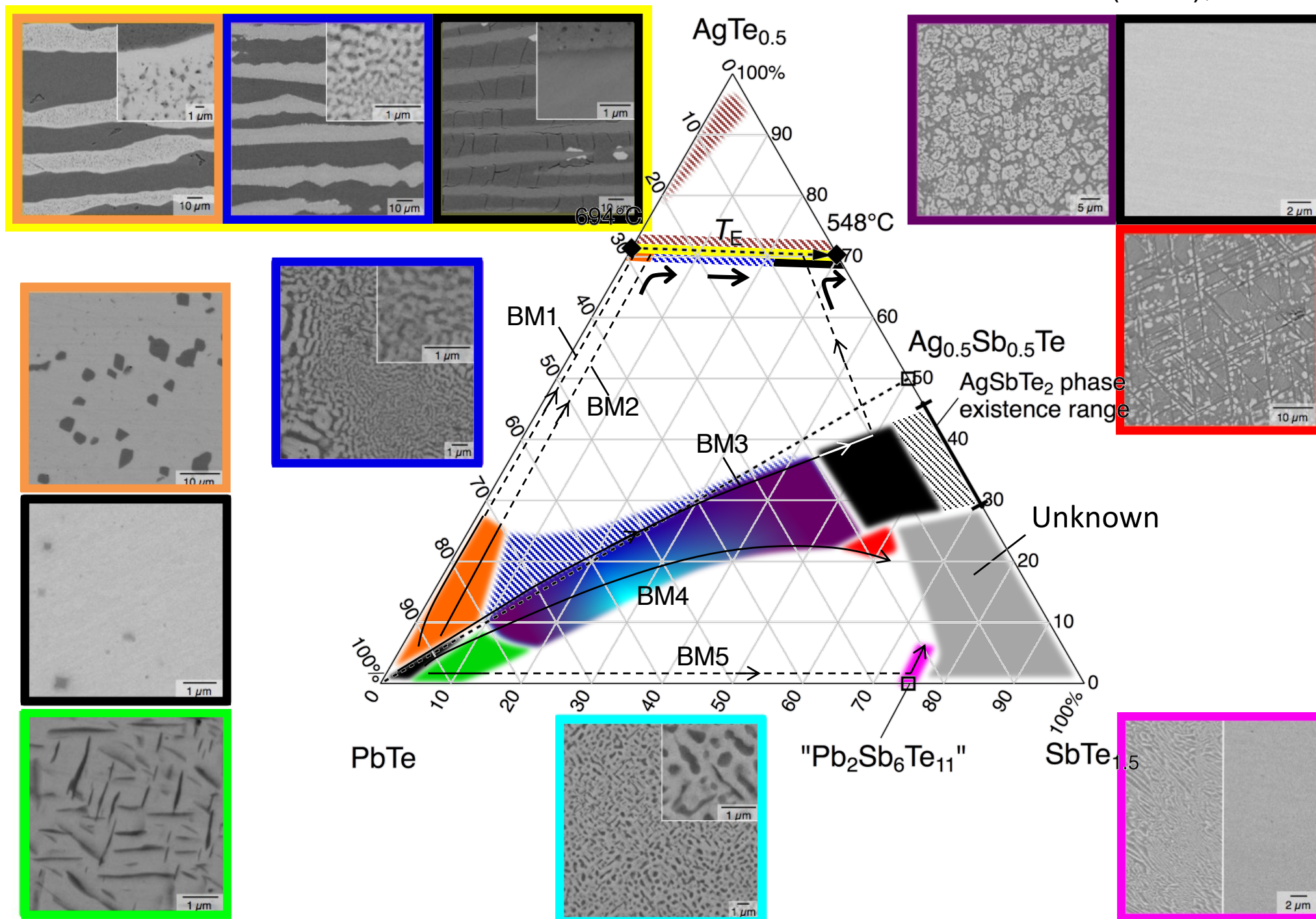
The PbTe-Sb₂Te₃-Ag₂Te system

Bridgman method



'Microstructure map'

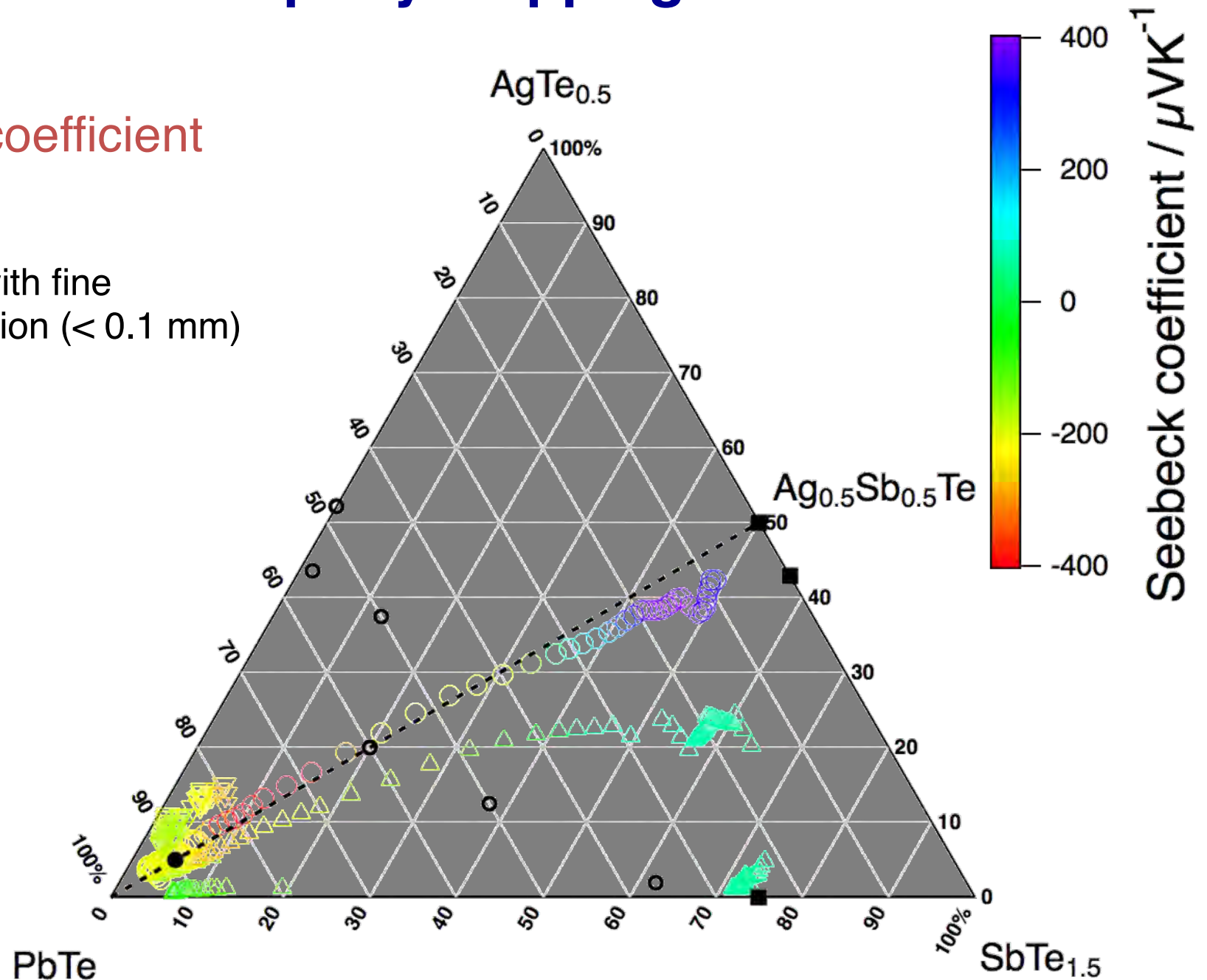
J. Mater. Chem.,
22 (2012), 24335.



Property mapping

Seebeck coefficient

Measurable with fine spatial resolution (< 0.1 mm)

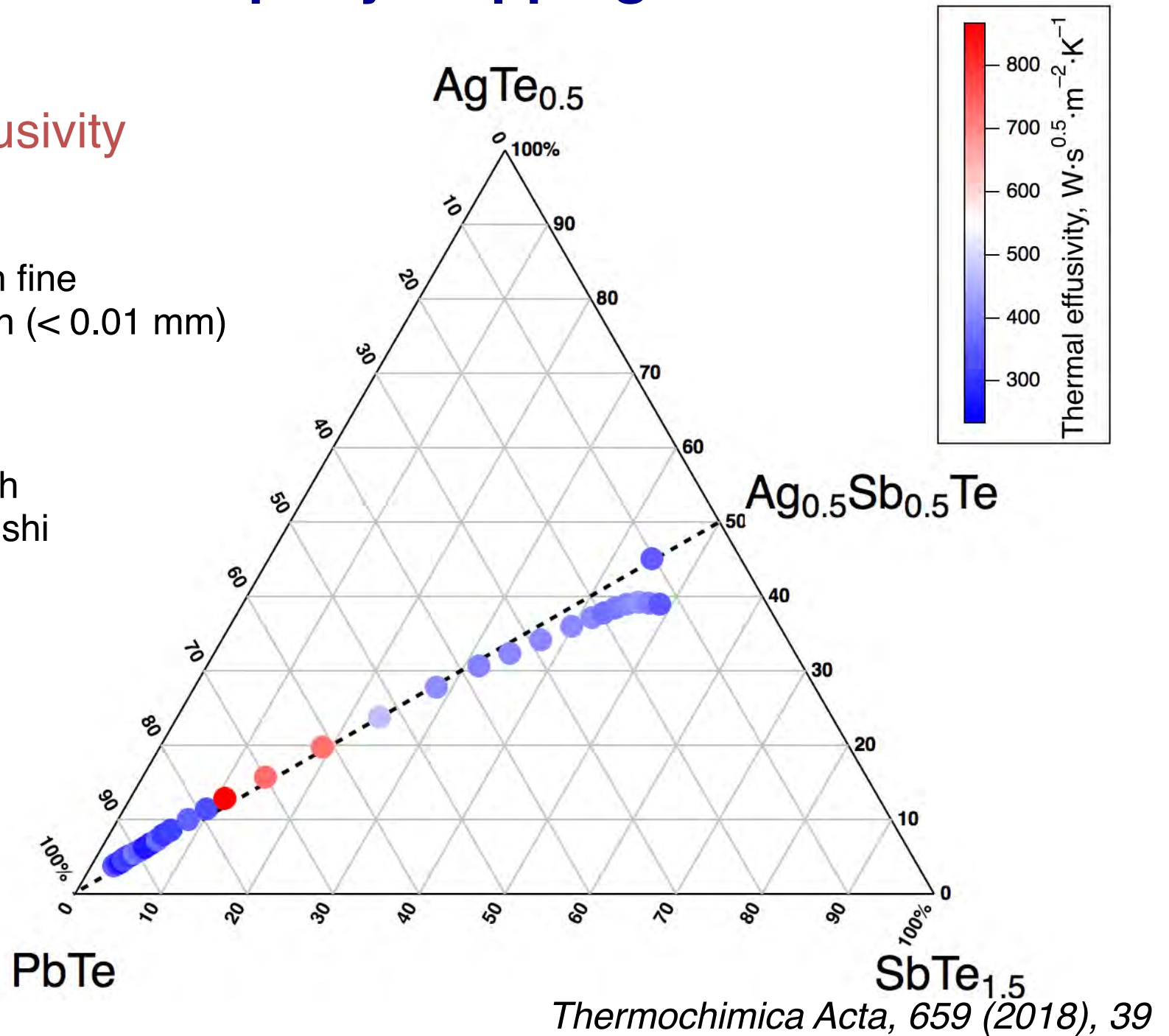


Property mapping

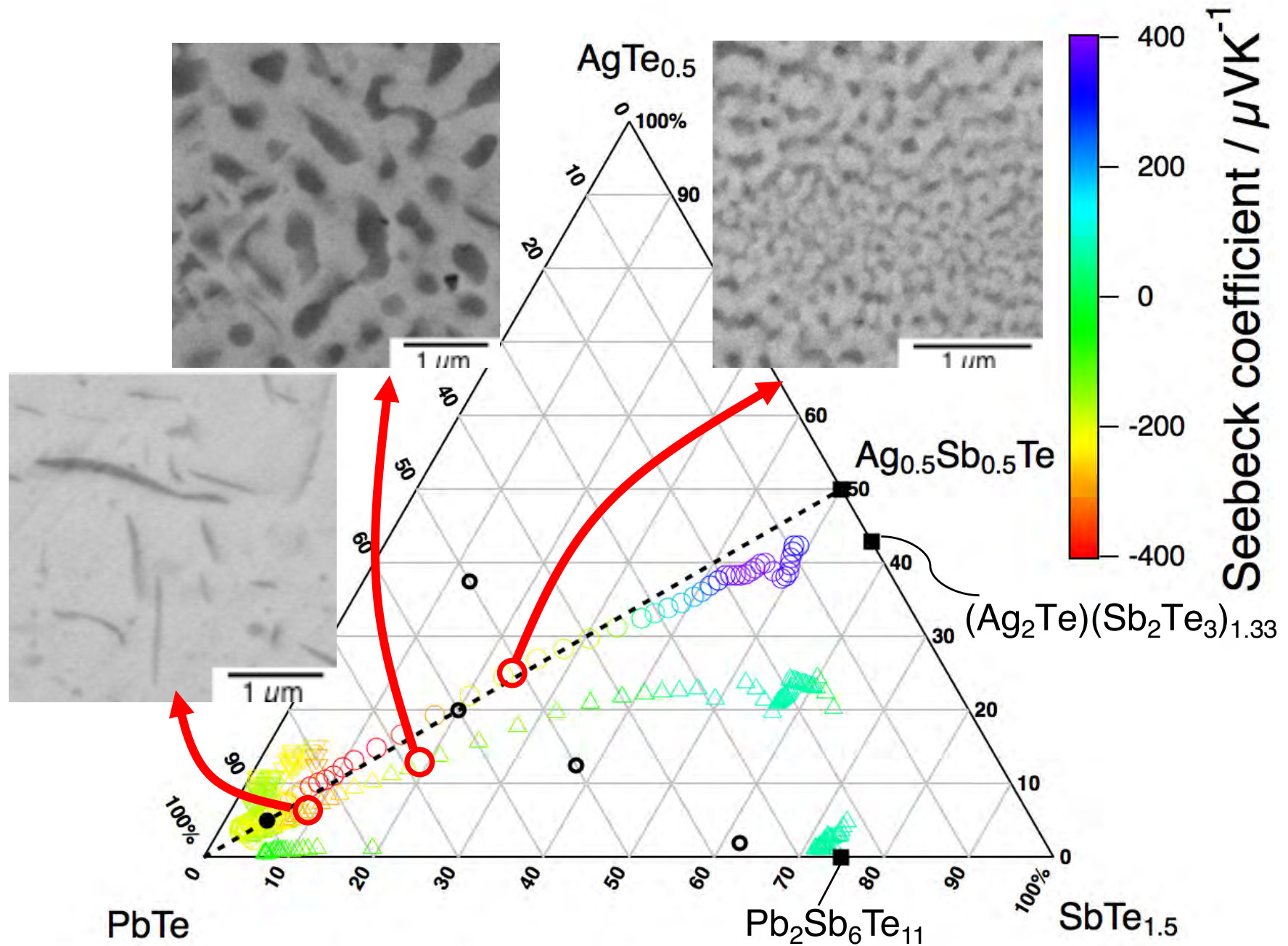
Thermal effusivity

Measurable with fine spatial resolution (< 0.01 mm)

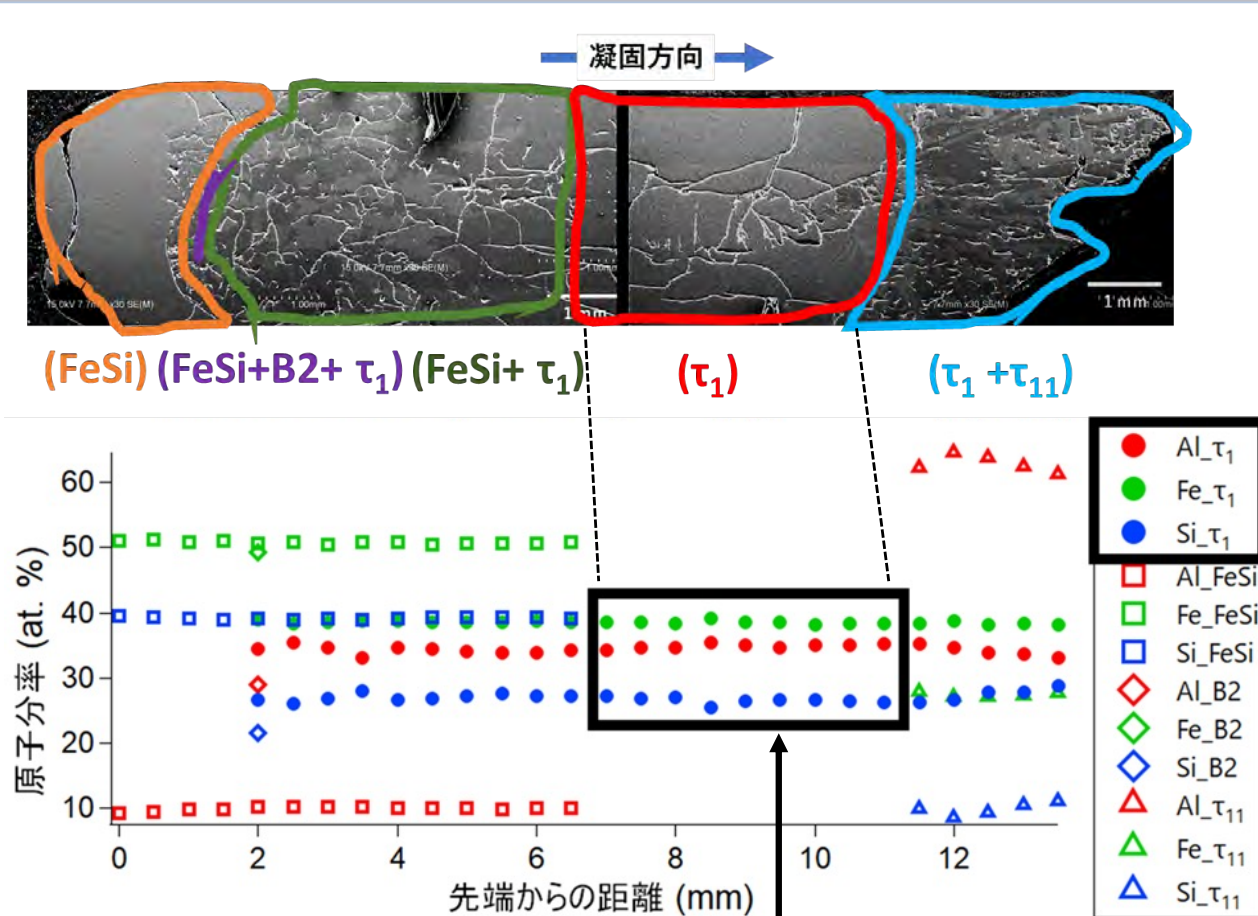
Collaboration with Prof. Tsuyoshi Nishi (Ibaraki U)



Spinodal in the PbTe-AgSbTe₂ system?

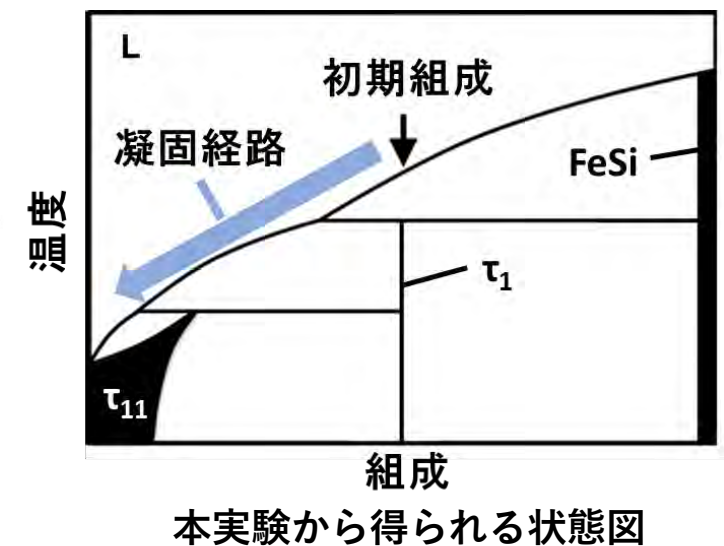
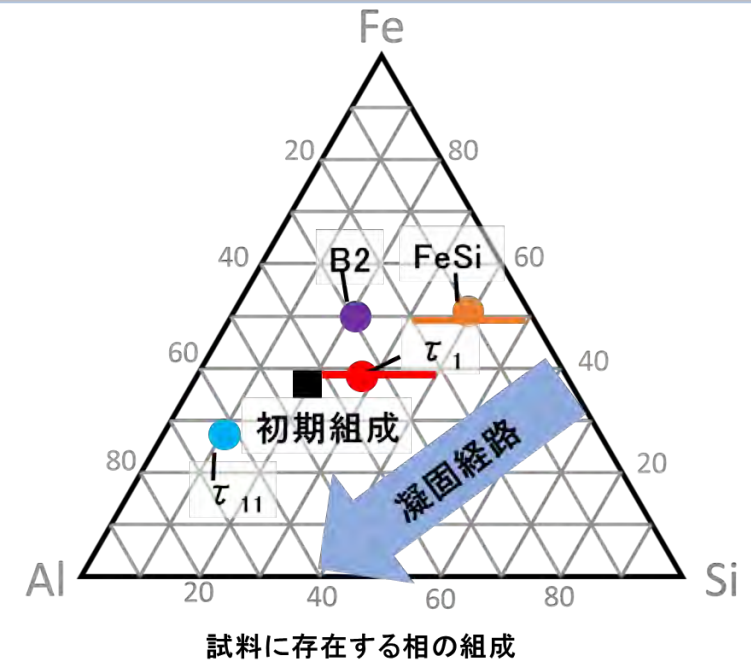


一方向凝固を利用した組成傾斜試料—Fe—Al—Si 系の場合

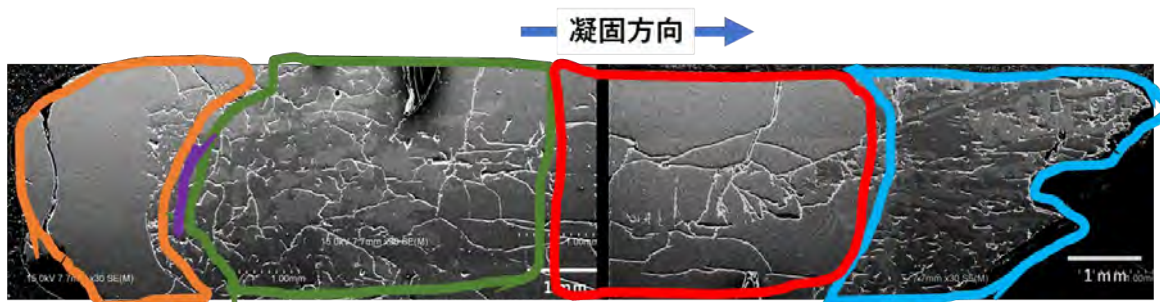


τ_1 相内で組成は傾斜していない

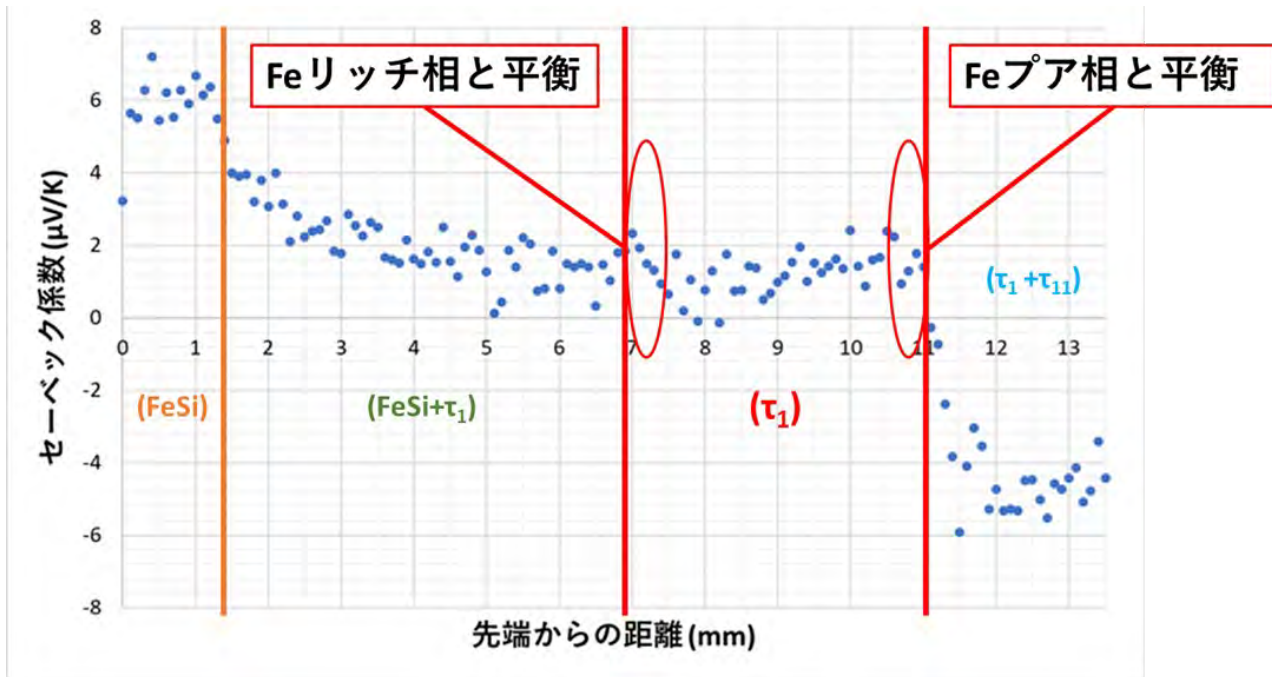
凝固経路は τ_1 相の組成範囲を横切っている
 $\Rightarrow \tau_1$ 相はFe方向の組成幅がない



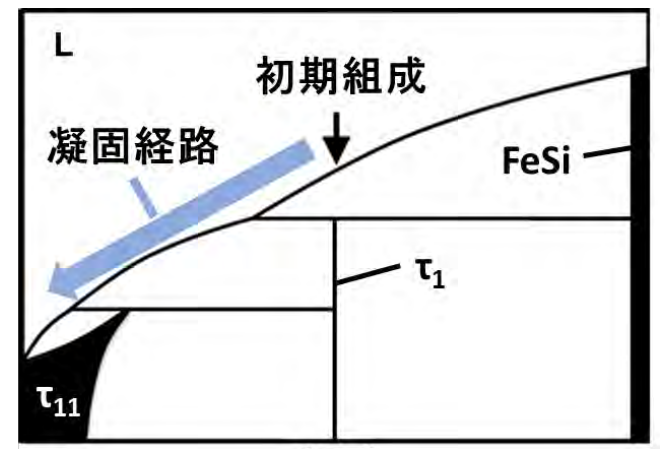
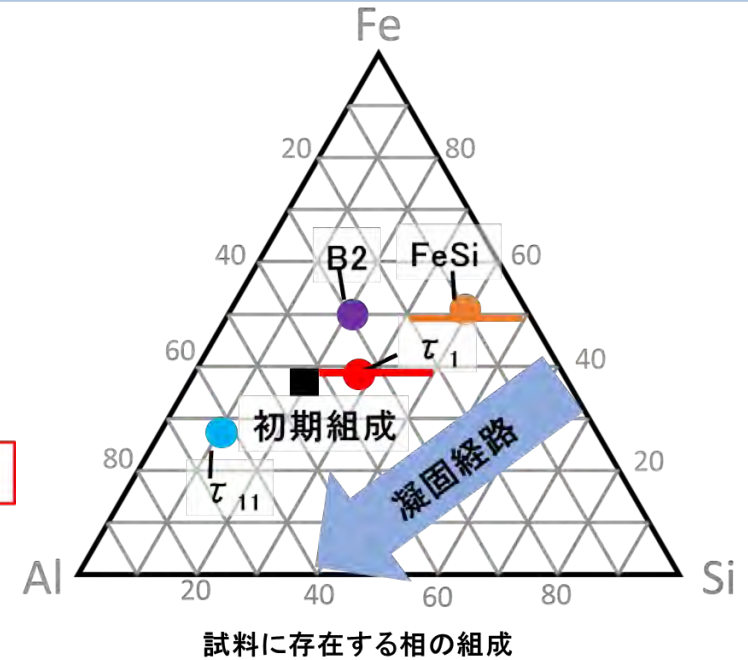
一方向凝固試料のセーベック係数



(FeSi) (FeSi+B2+ τ_1) (FeSi+ τ_1) (τ_1) ($\tau_1 + \tau_{11}$)



τ_1 相単相領域におけるセーベック係数は隣接している相によって変化しない



本実験から得られる状態図

一方向凝固法により作製した組成傾斜試料の ハイスループット研究への適用

- 定量的データ
不変系反応組成の組成, 固溶度など
- 定性的データ
凝固反応の種類, 固相反応の種類
- 単相試料の作製
- 未知の相の発見 (?)
- コンビナトリアル的な特性データも取得可能
(ただし, 凝固経路内に限られる)

マルチプル拡散法（焼結法）で作製した組成傾斜試料の利用

状態図とその調査方法の必要性

研究対象材料の多元化

例えば,

熱電変換材料

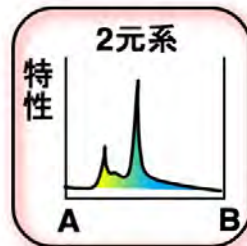
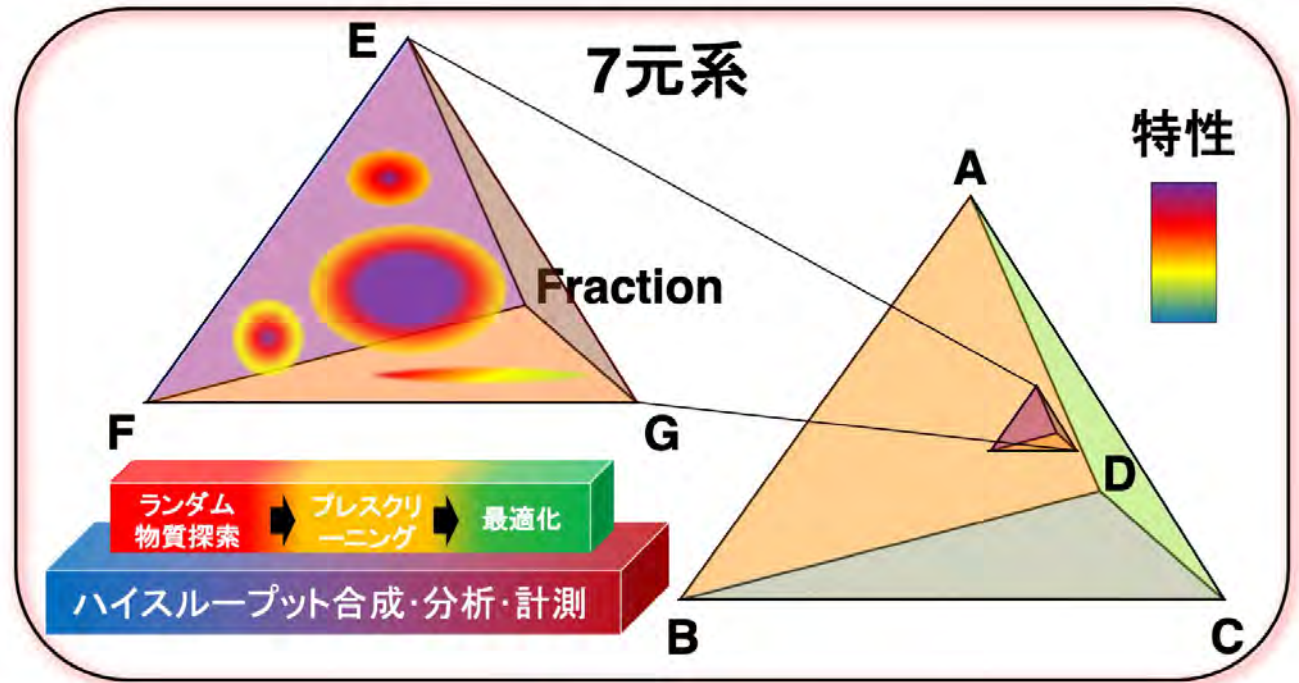
Fe-Al-Si, $R(\text{Fe,Co})_4\text{Sb}_{12}$
(R: アルカリ土類金属)

ハイエントロピー合金

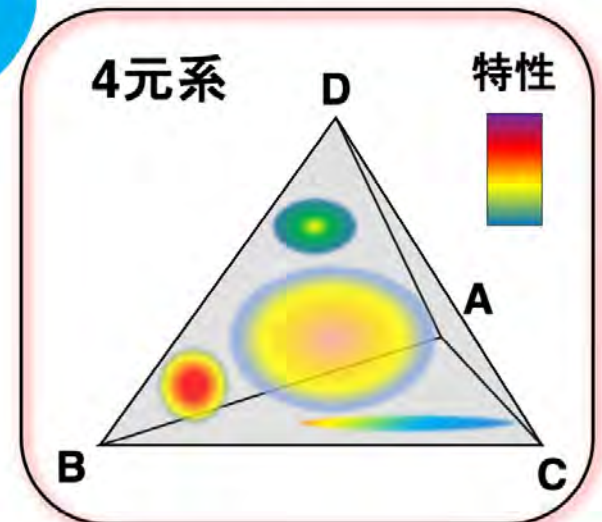
CrMnFeCoNi

耐熱材料 (Ni基)

添加元素Co, Cr, Mo, W, Al, Ta, Re, Ru



多元素化
高性能化
新機能



状態図とその調査方法の必要性

構成元素数の増加 \uparrow \Rightarrow 状態図を調査する労力の増加 \uparrow

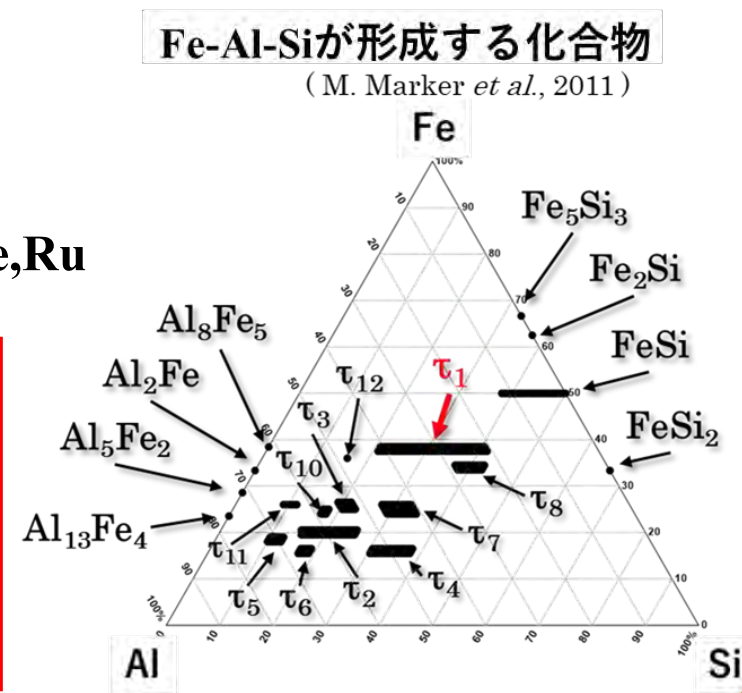
例えば . . .

- ▶ 熱電変換材料：Fe-Al-Si, $R(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{Sb}_{12}$
(R: アルカリ土類金属)
- ▶ ハイエントロピー合金：CrMnFeCoNi
- ▶ 耐熱材料 (Ni基)：添加元素Co, Cr, Mo, W, Al, Ta, Re, Ru

構成元素増加 $\left[\Rightarrow \text{化合物が増加} \right]$

\Rightarrow 必要な試料数が増加

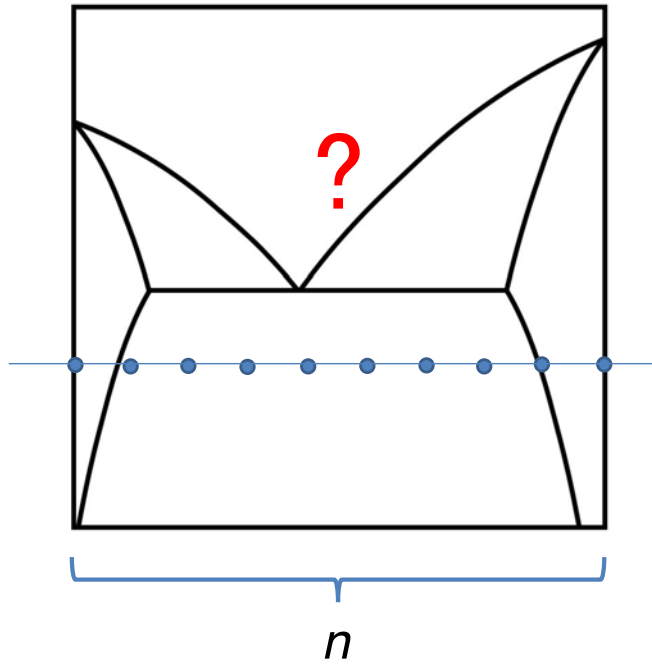
\Rightarrow 状態図調査の労力増加



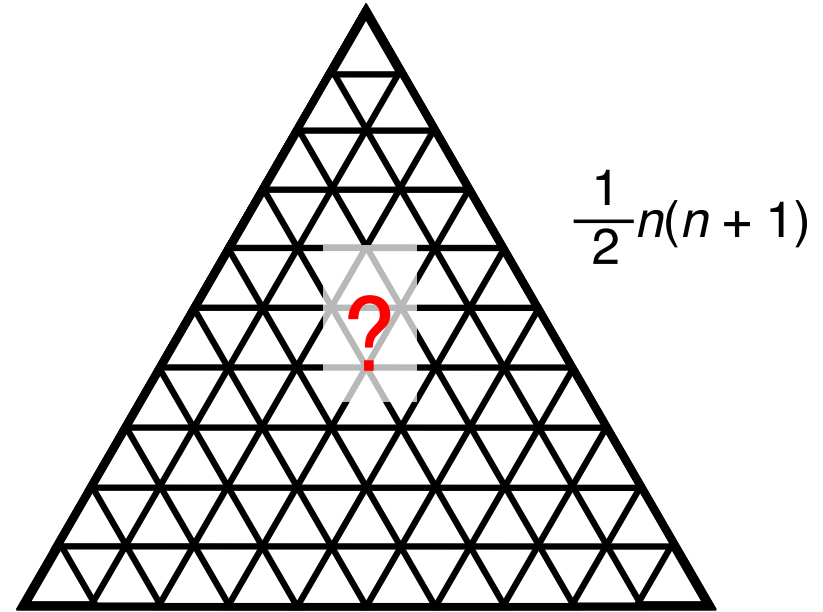
簡便に状態図を調査できる方法

多角化と必要試料数の増加

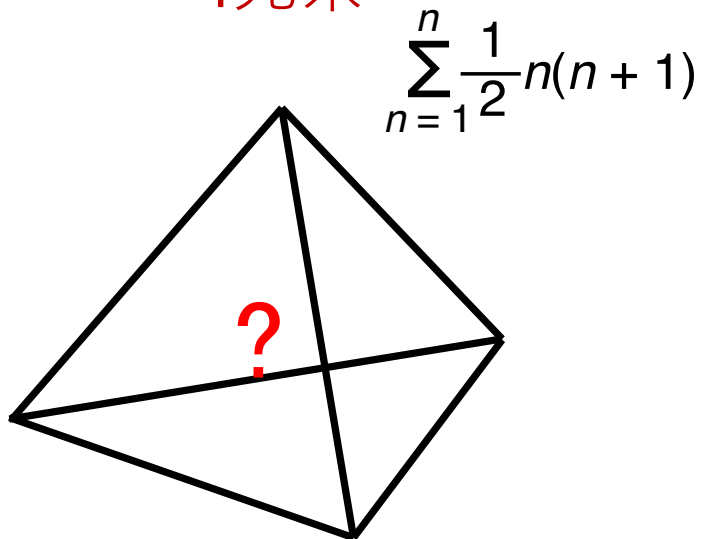
2元系



3元系



4元系



5元系

?

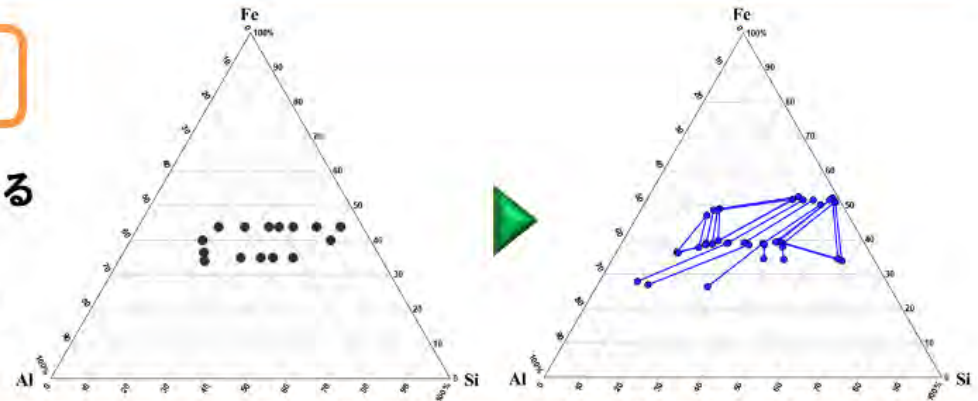
等温断面図の調査方法

平衡法

試料作製 ▶ アニール ▶ 組成分析 ▶ 相の同定

メリット タイラインと共に正確な状態図を作成できる

デメリット 多くの試料が必要なため、時間がかかる

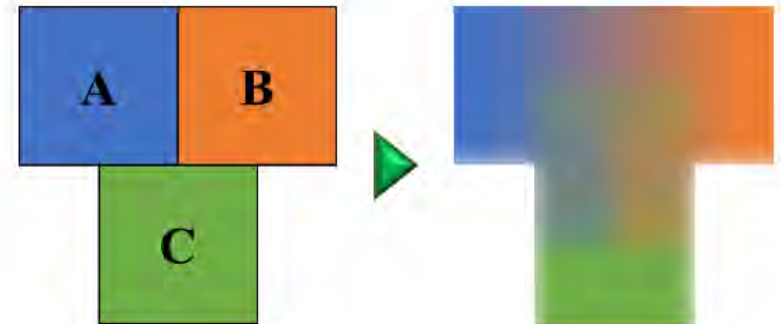


マルチプル拡散法（接合法）

試料作製 ▶ アニール ▶ 組成分析 ▶ 解析

メリット 状態図全体の情報を効率的に得ることができる

デメリット 試料作製に手間がかかる



マルチプル拡散法（焼結法）

試料作製 ▶ アニール ▶ 組成分析 ▶ 解析

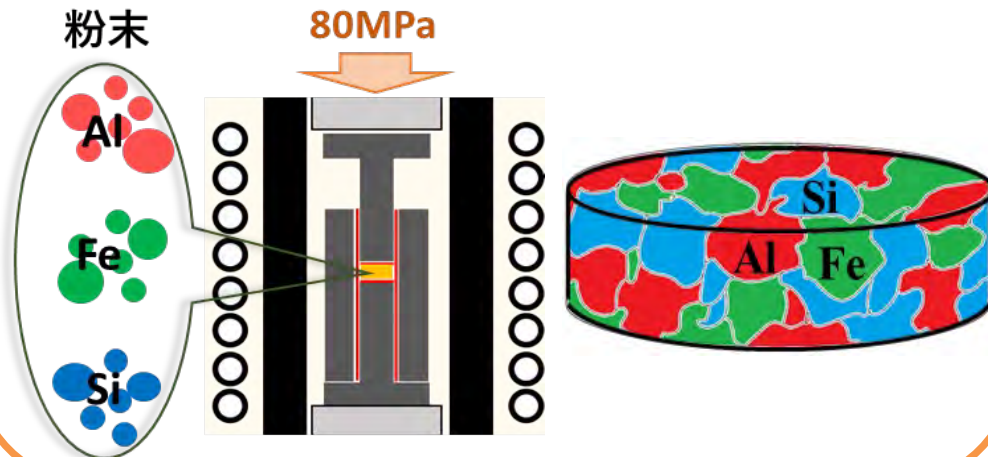
メリット 試料作製が容易
状態図全体の情報を効率的に得ることができる

デメリット 解析方法の問題

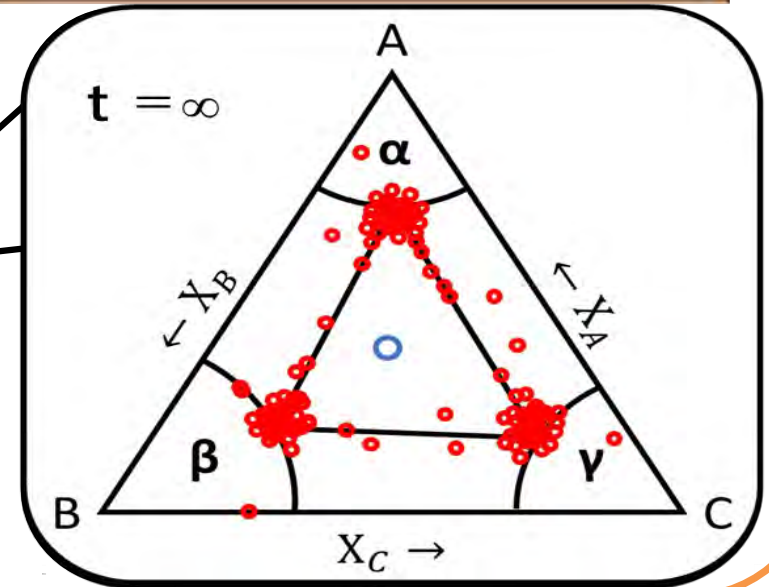


マルチプル拡散法 (焼結法)

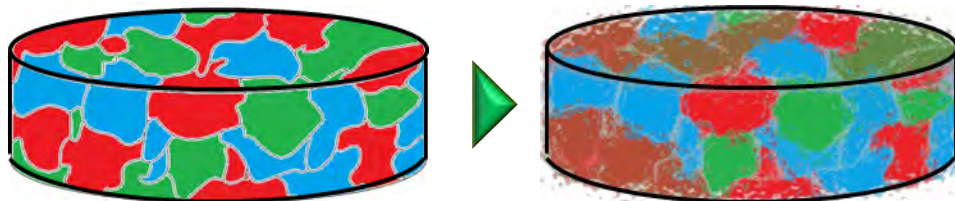
Al, Fe, Si粉末の体積比が1 : 1 : 1となる焼結体をホットプレスで作製



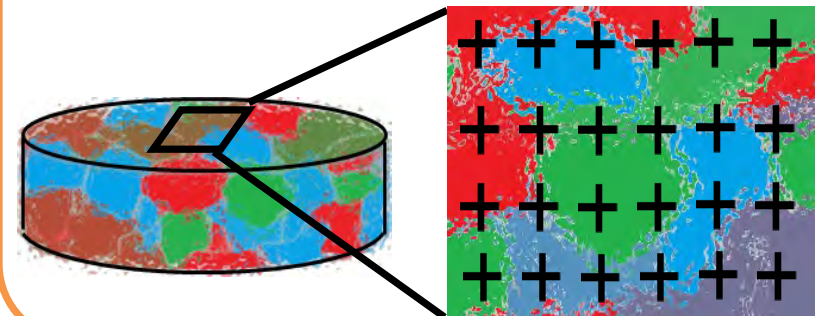
局所平衡を仮定し解析を行い結果をプロット



焼結体を任意の温度と時間でアニール



EPMAにより組成分析



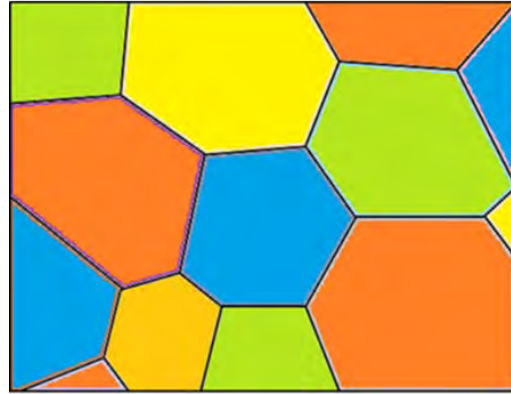


池田亜矢子氏(NIMS)
との共同研究

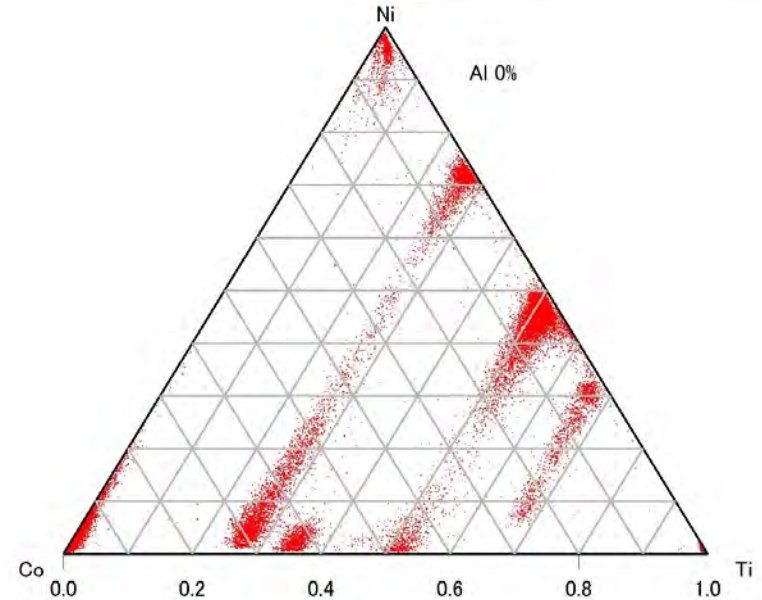
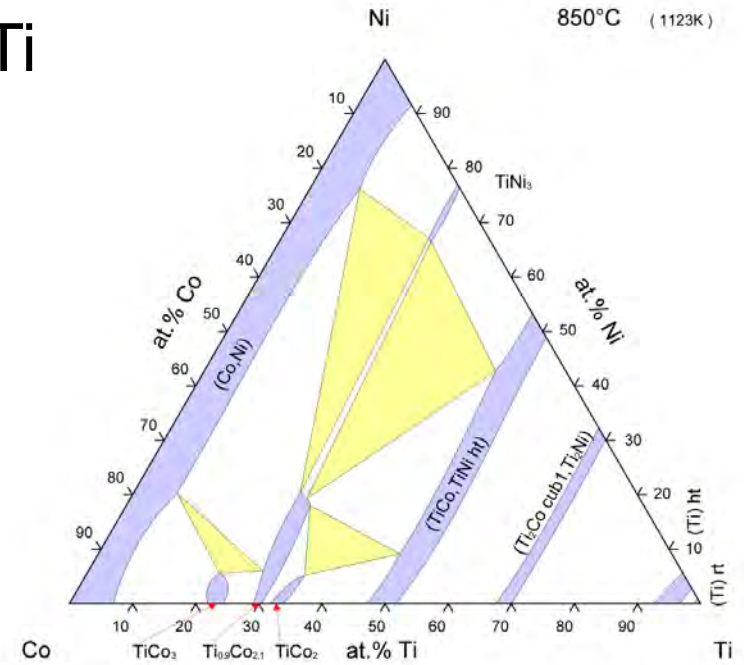
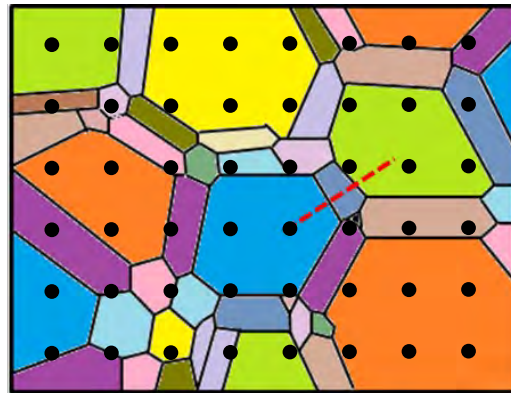
Multiple diffusion

Ex. Co-Ni-Ti

Sintered

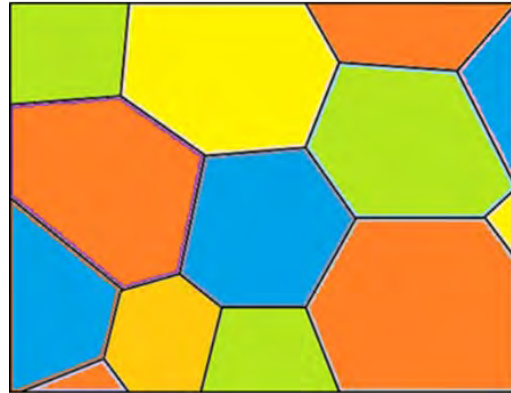


Annealed

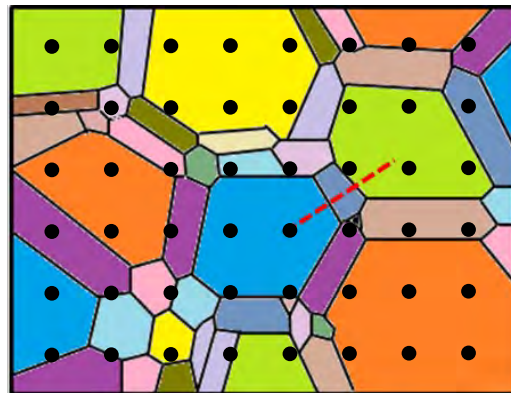


A trial of a quaternary system

Sintered

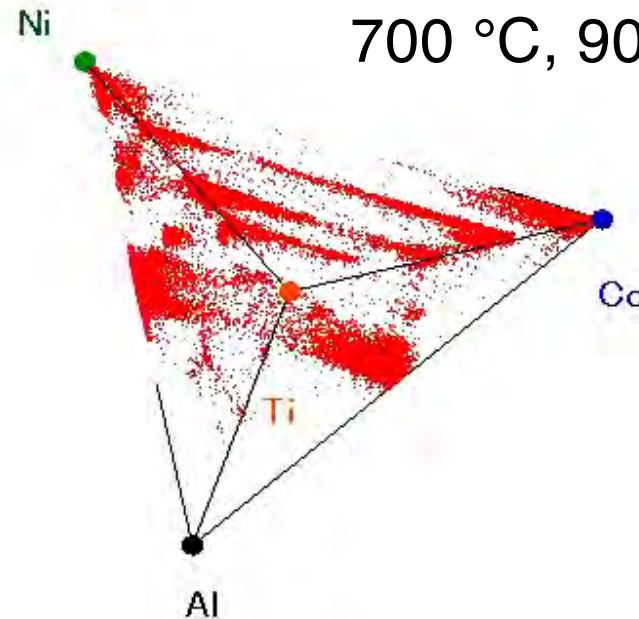


Annealed



Al-Co-Ni-Ti

700 °C, 90 days

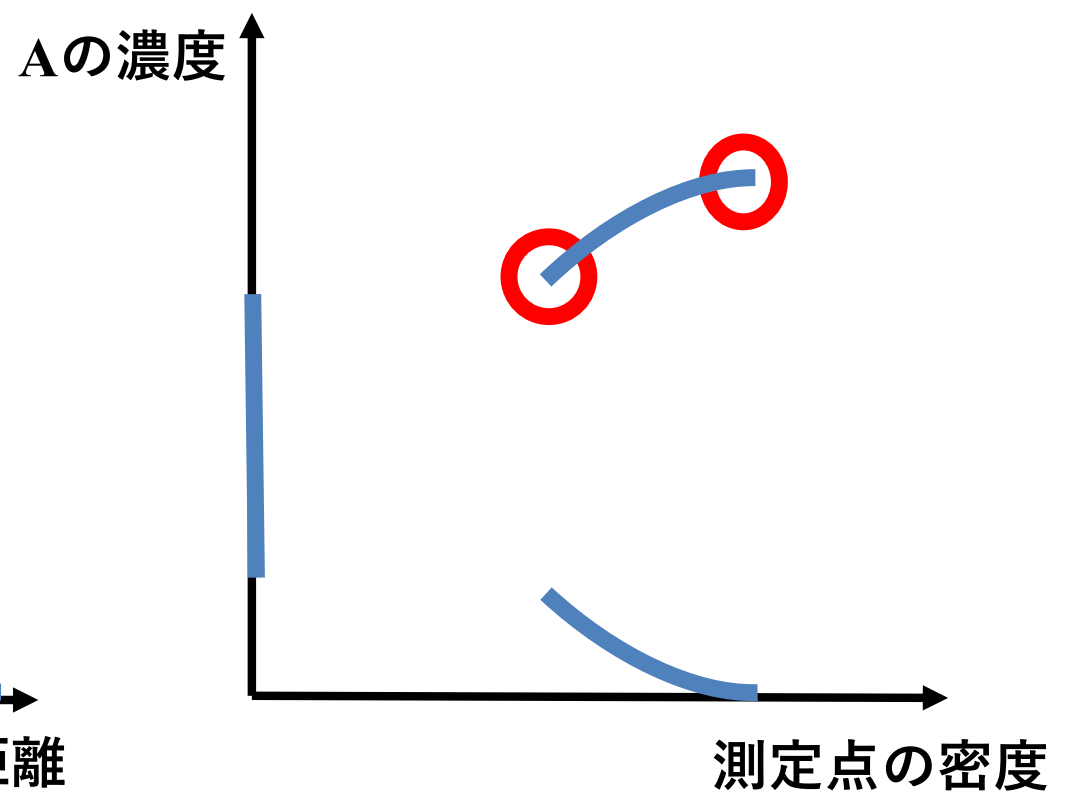
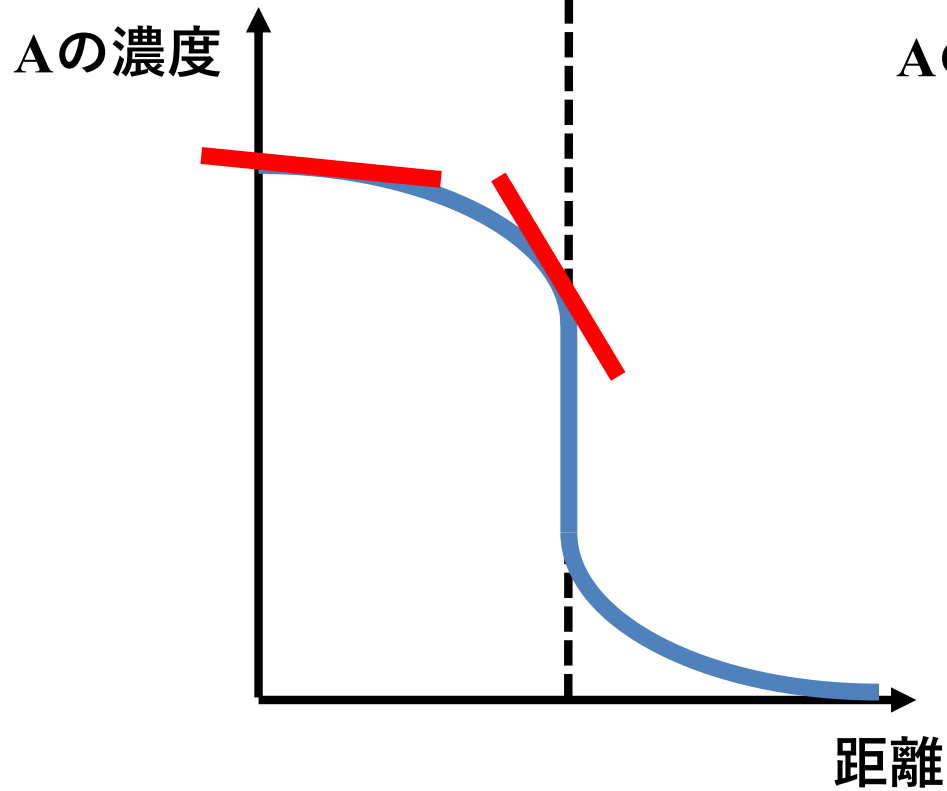
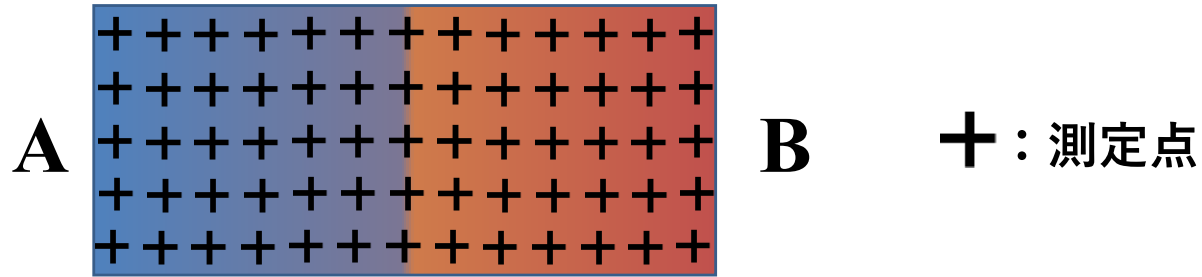


A. Ikeda & T. Ikeda, JIM (2016)
(NIMS)

- ▶ 測定点の密度による解析
- ▶ タイラインの抽出

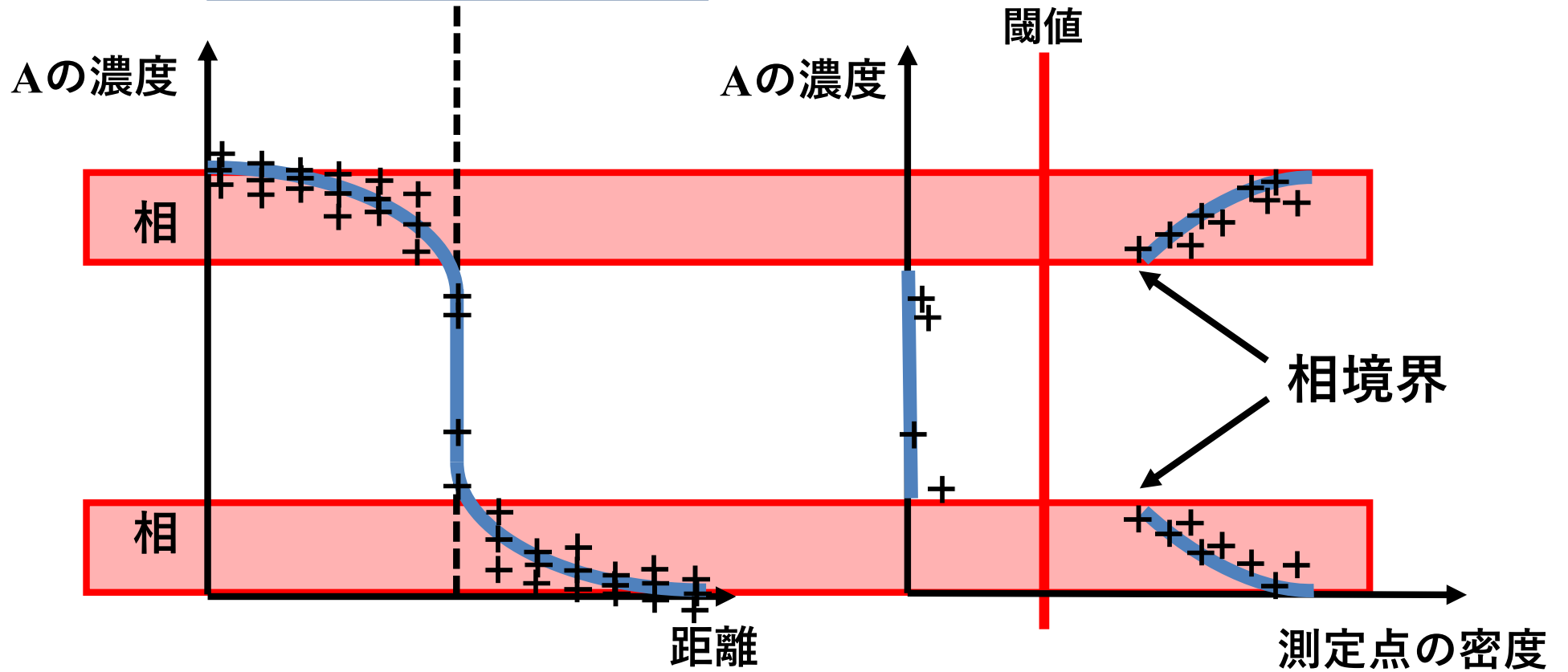
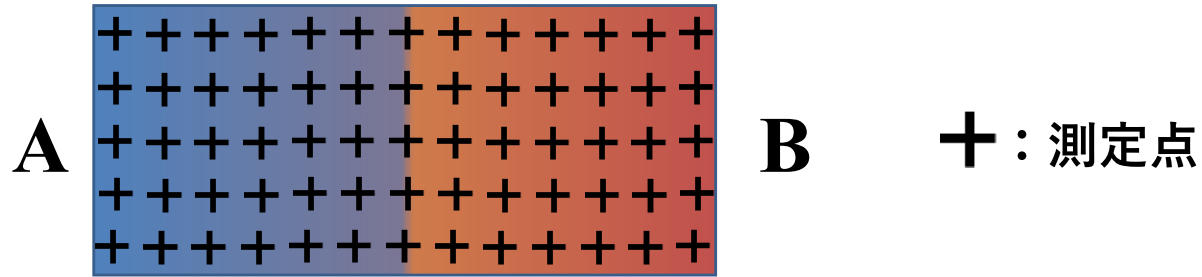
測定点の密度による解析

$t = t_1$



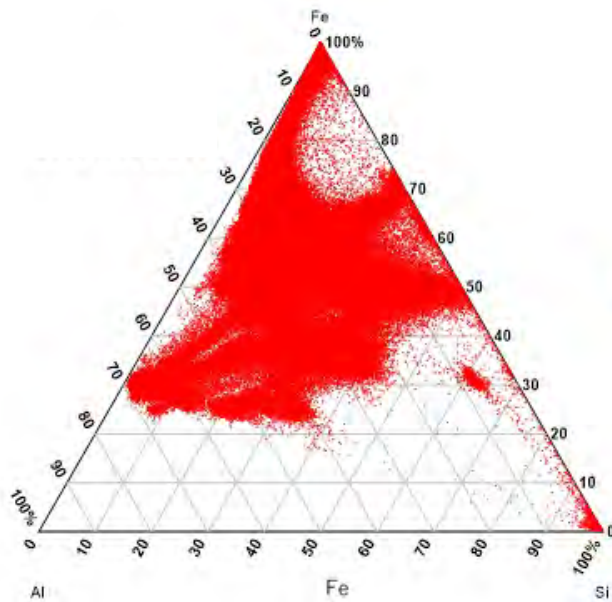
測定点の密度による解析

$t = t_1$

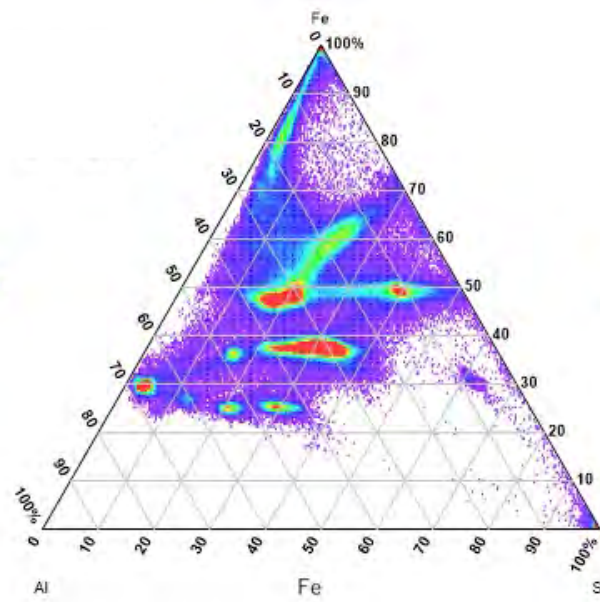


Application to the Al-Fe-Si system (I)

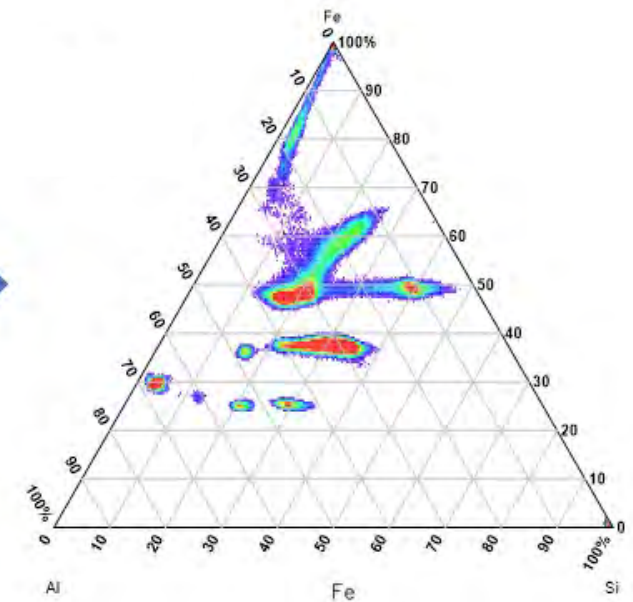
Can determine existence range of each phase using point density?



Raw data
(all data points plotted)



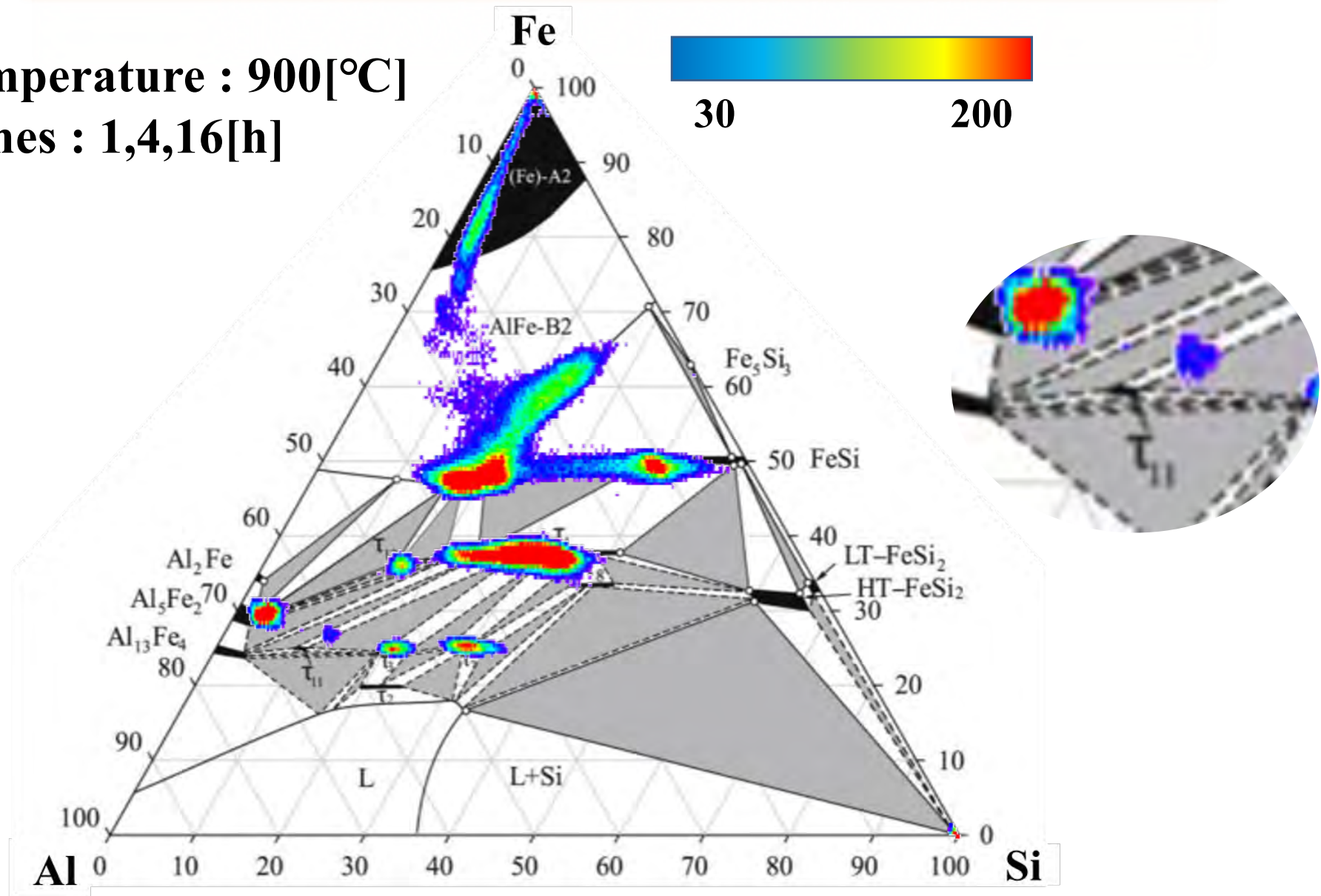
Converted to density
(in the phase diagram space)



Low density points
removed

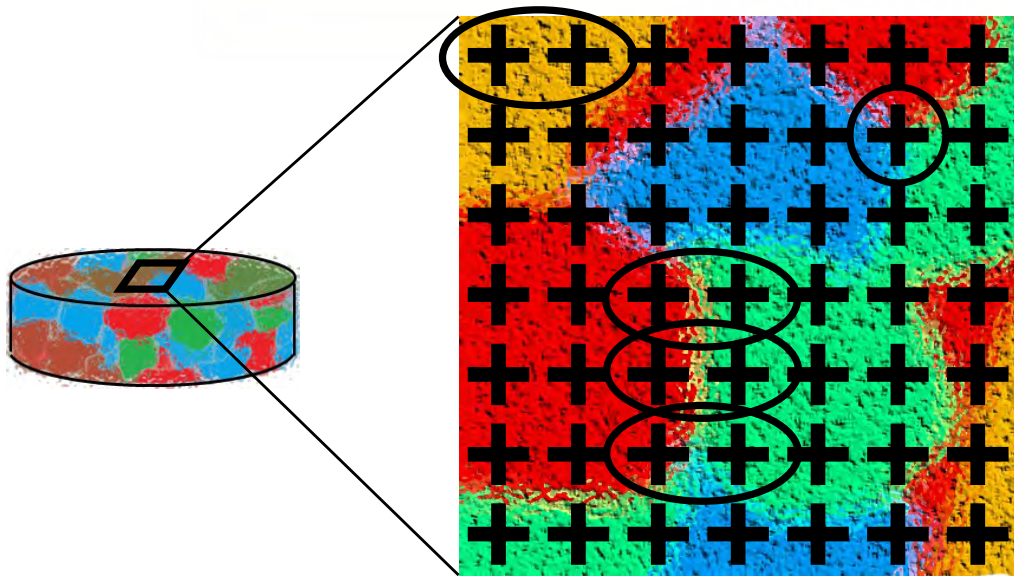
測定点の密度による解析の結果

Temperature : 900[°C]
Times : 1,4,16[h]

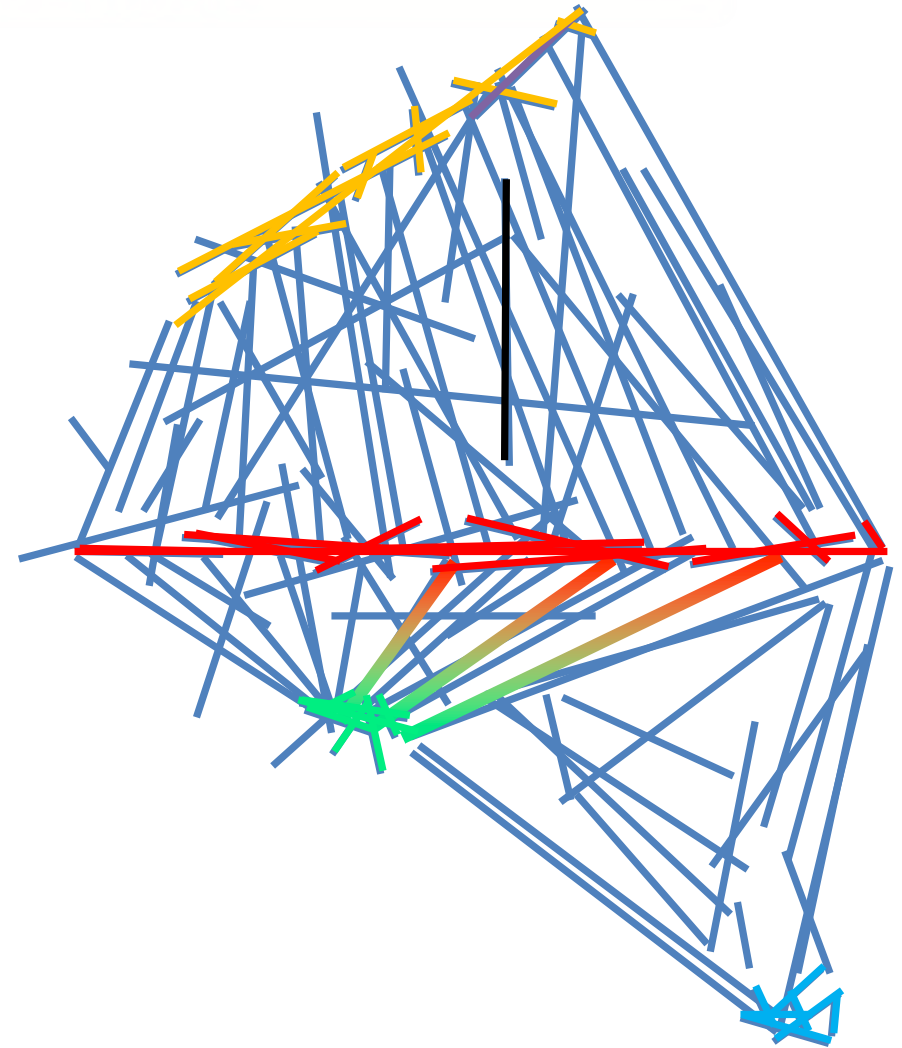


- ▶ 測定点の密度による解析
- ▶ タイラインの抽出

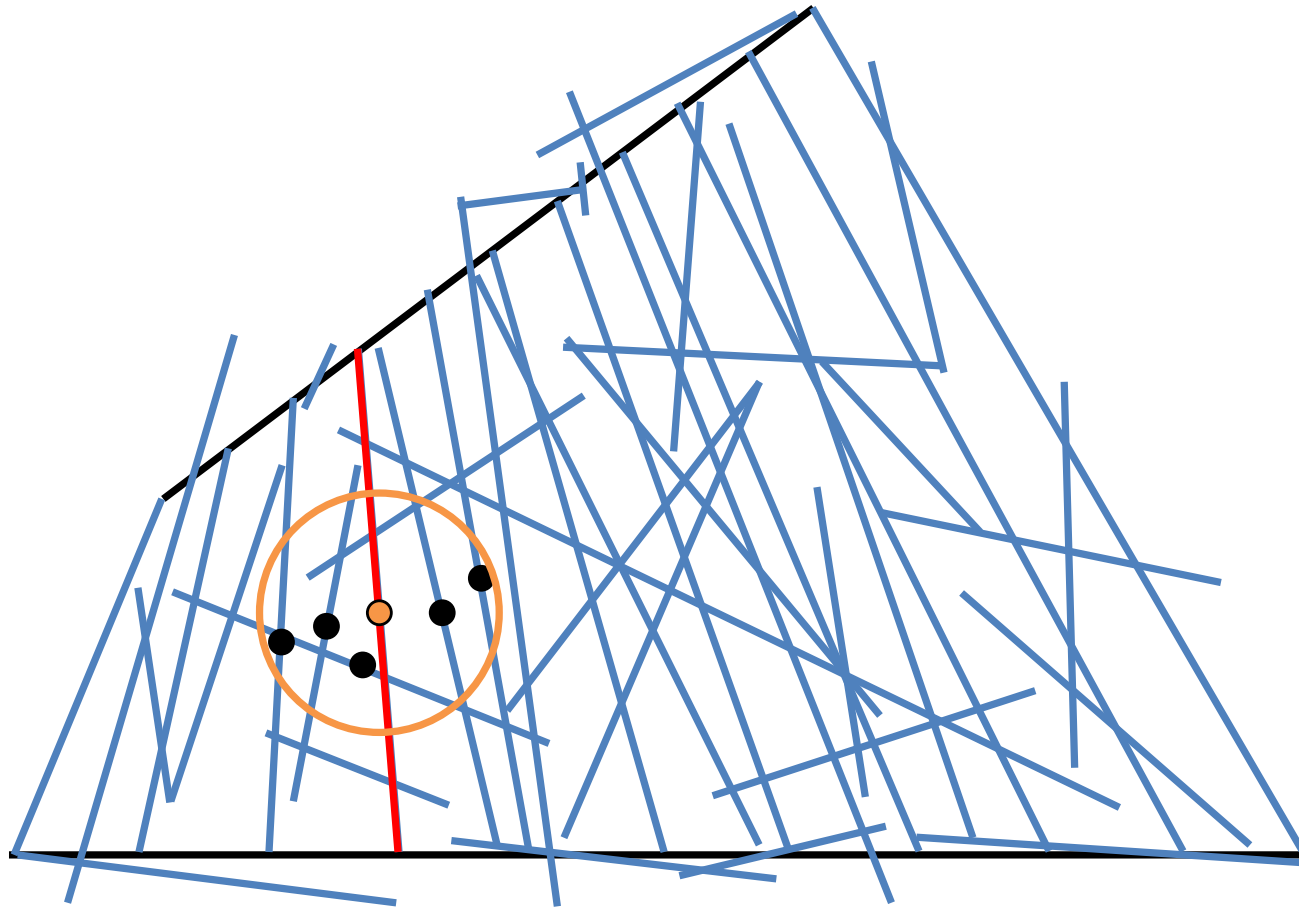
タイラインの抽出



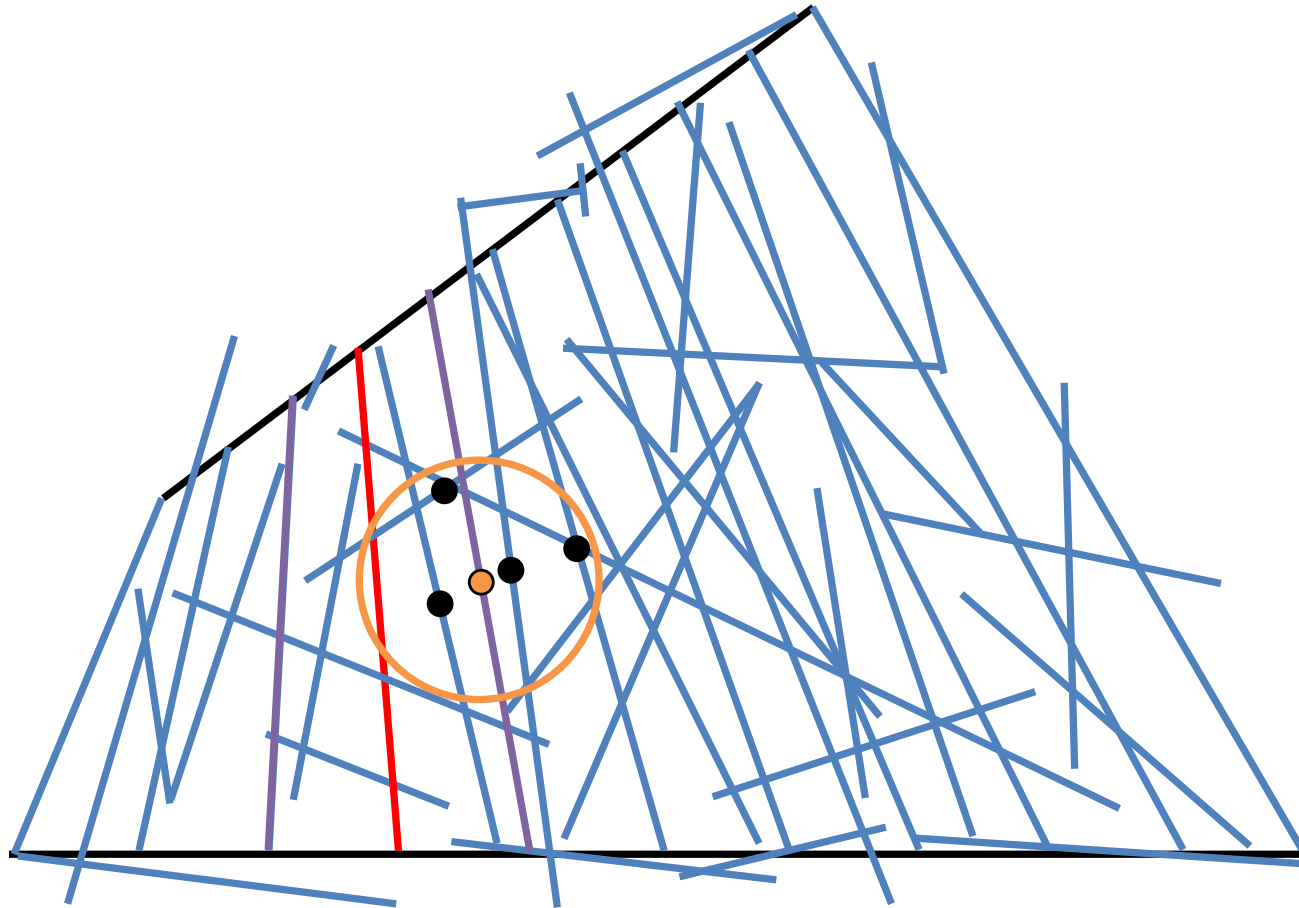
十：測定点



隣り合う相 → タイライン
(存在組成範囲、相境界)

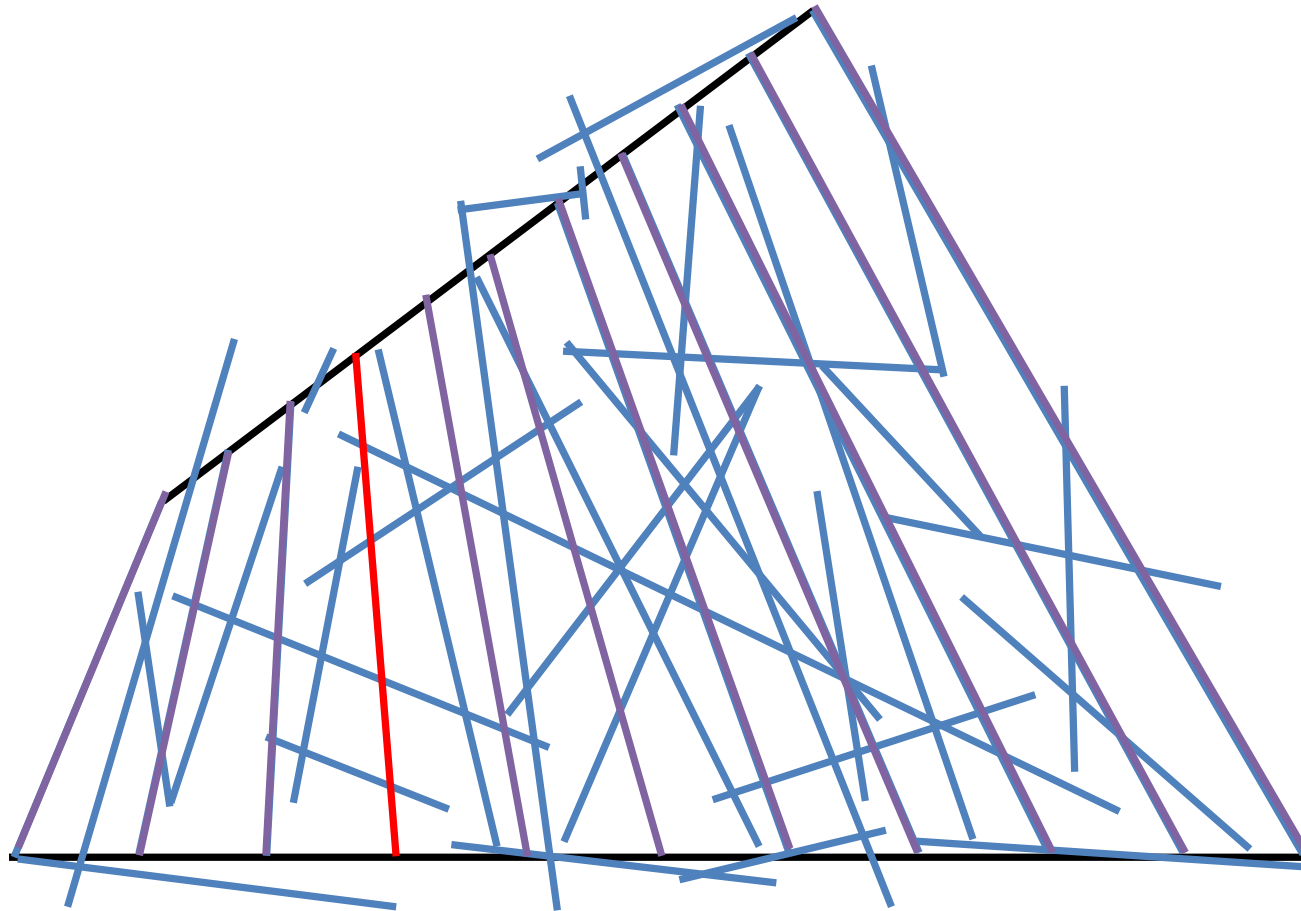


注目した線分に対して長さや傾きを比較

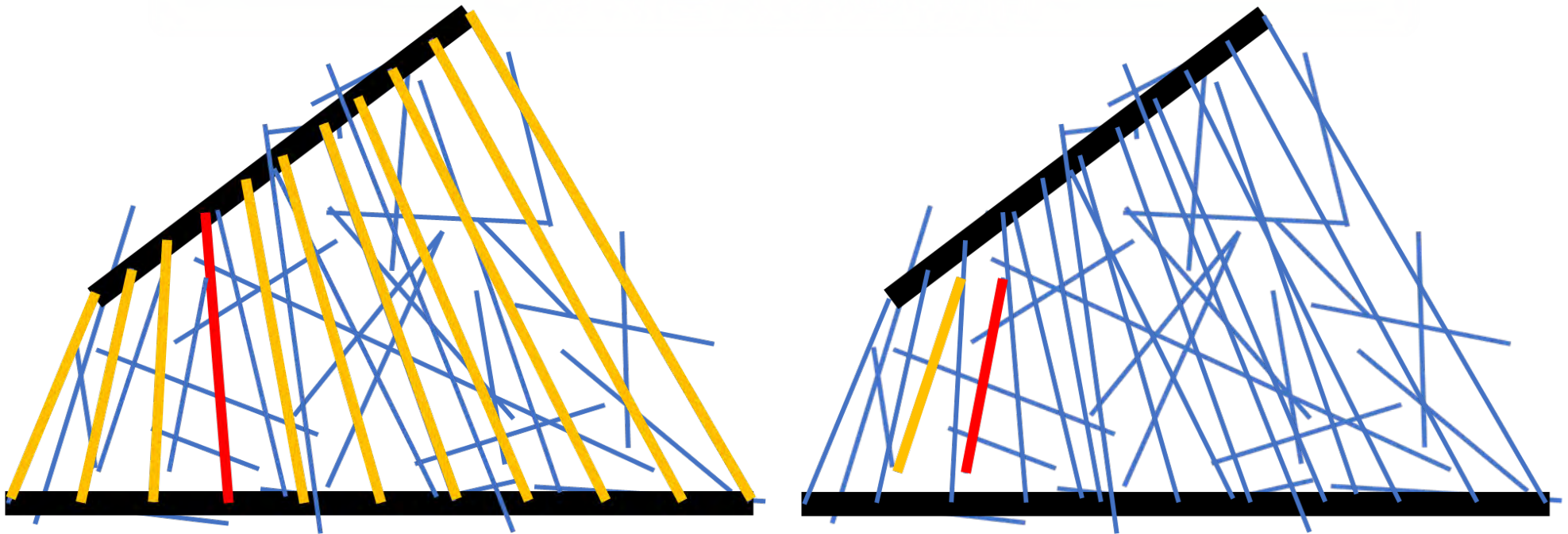


同様な動作により、長さや傾きを比較

タイラインの抽出



選択される線分が多い



最終的に選択された線分

多い



注目した線分は
タイラインである

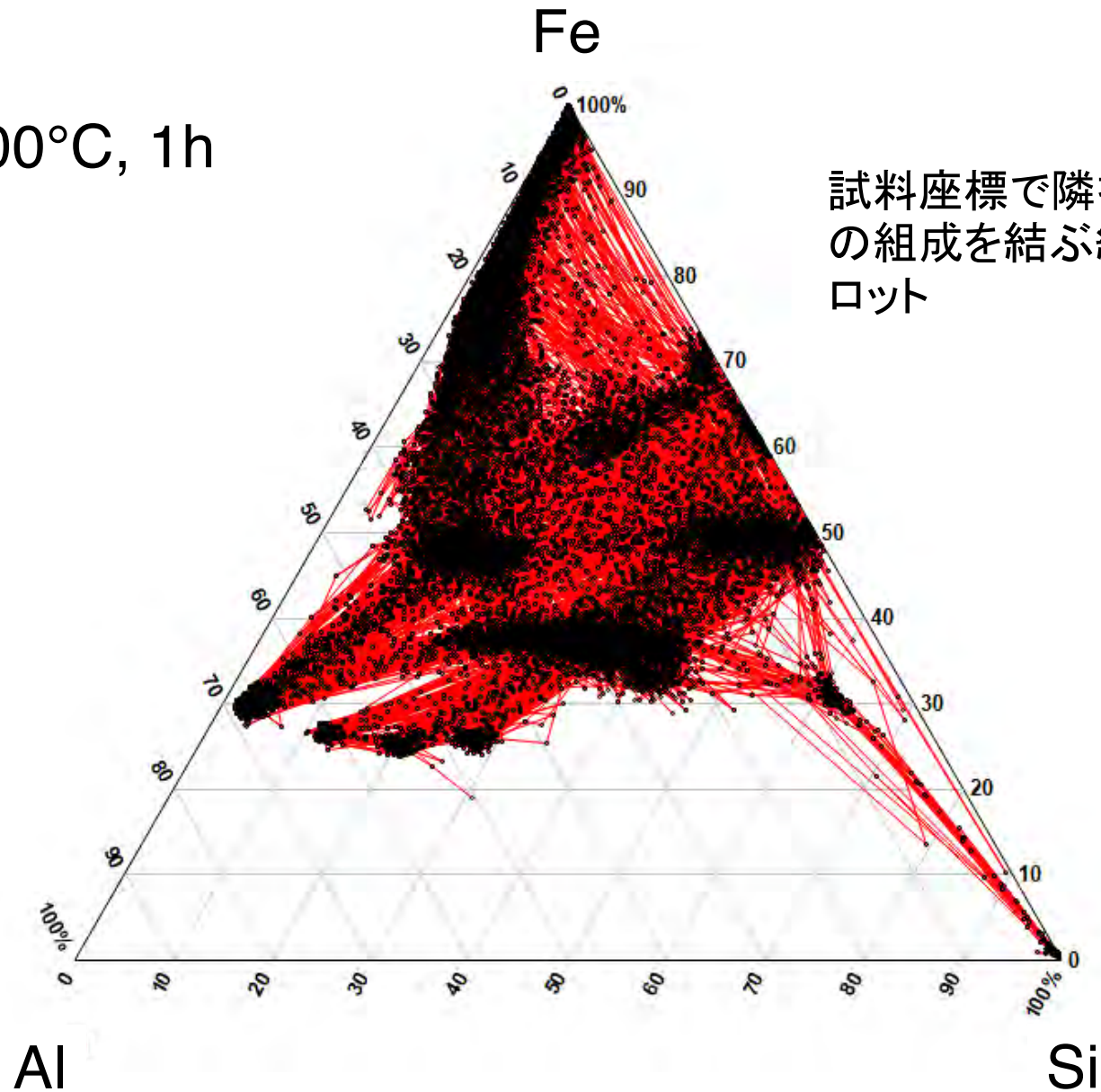
少ない



注目した線分は
タイラインではない

実験データ (未解析)

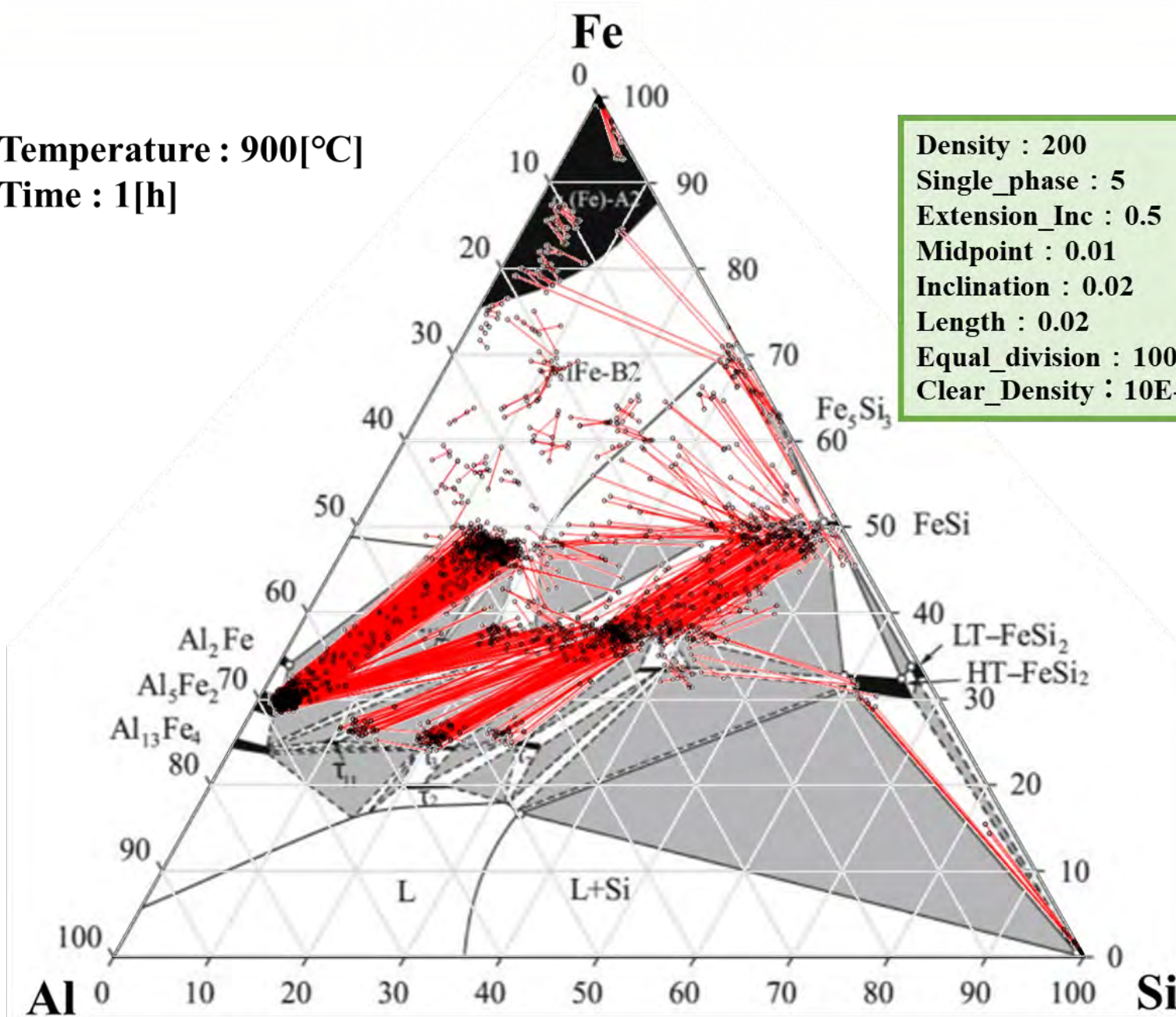
900°C, 1h



粒径不均一試料

Temperature : 900[°C]
Time : 1[h]

Density : 200
Single_phase : 5
Extension_Inc : 0.5
Midpoint : 0.01
Inclination : 0.02
Length : 0.02
Equal_division : 100
Clear_Density : 10E-5



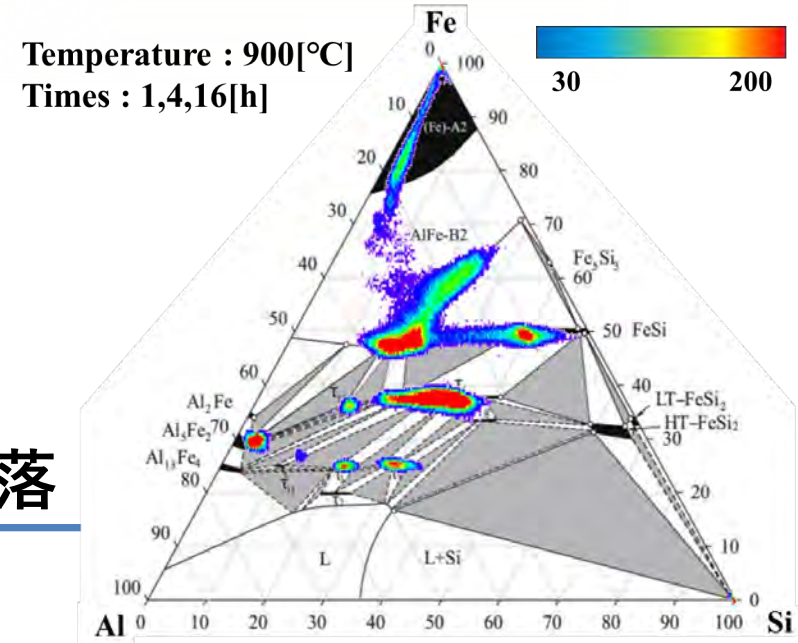
▶ 測定点の密度による解析

メリット

解析方法が単純

デメリット

相平衡（タイライン）の情報が欠落



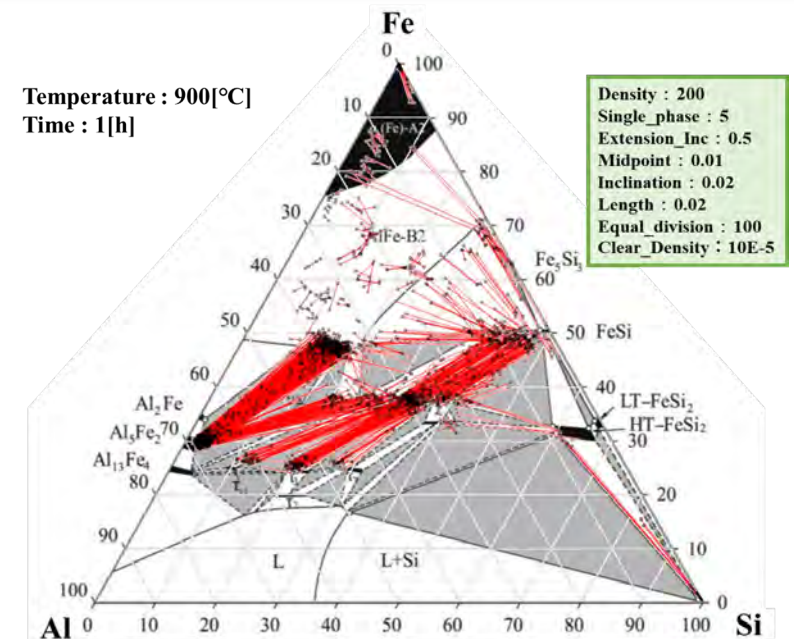
▶ タイラインの抽出による解析

メリット

相平衡の情報が得られる

注意点

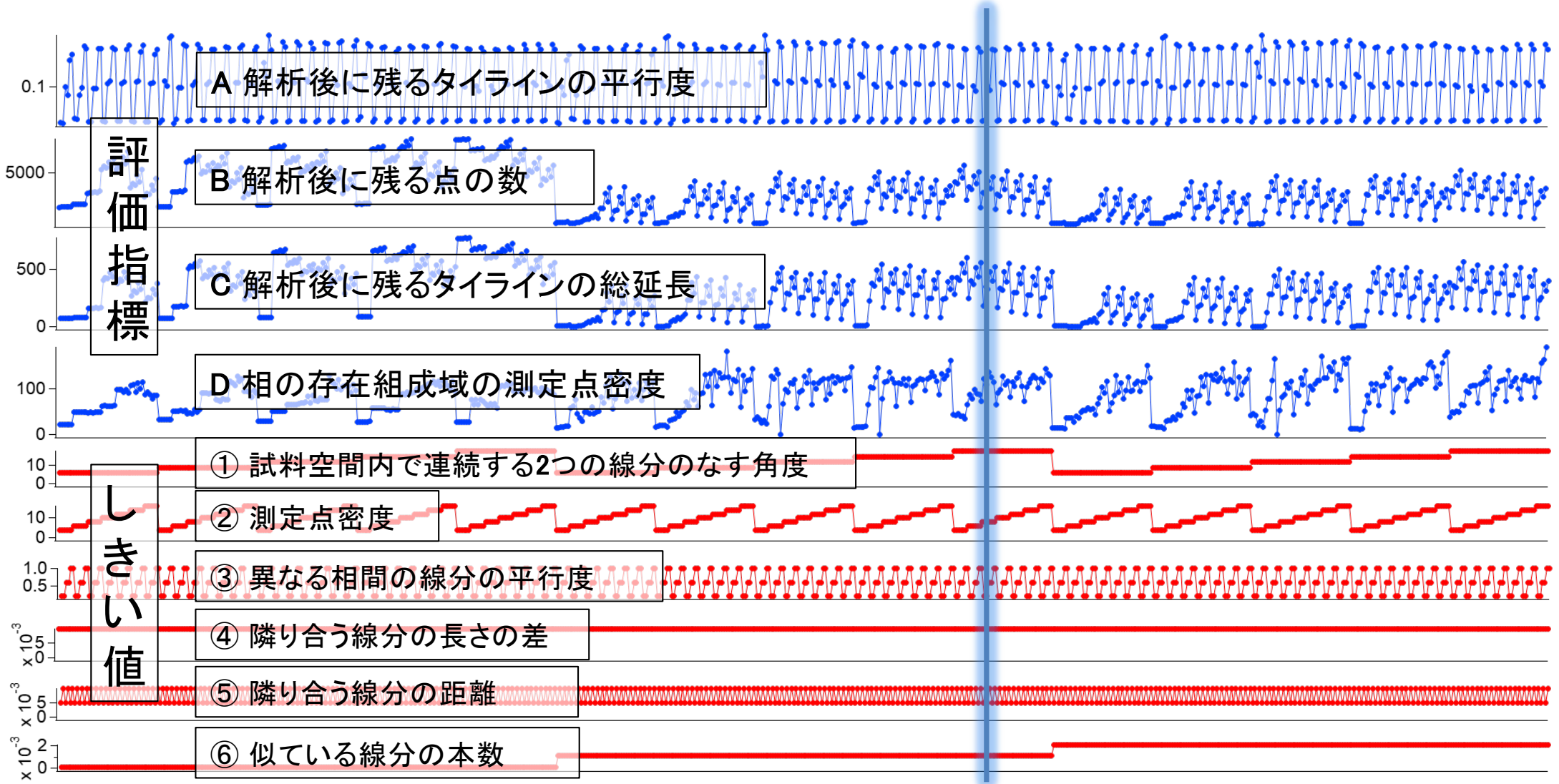
非平衡性を考慮する



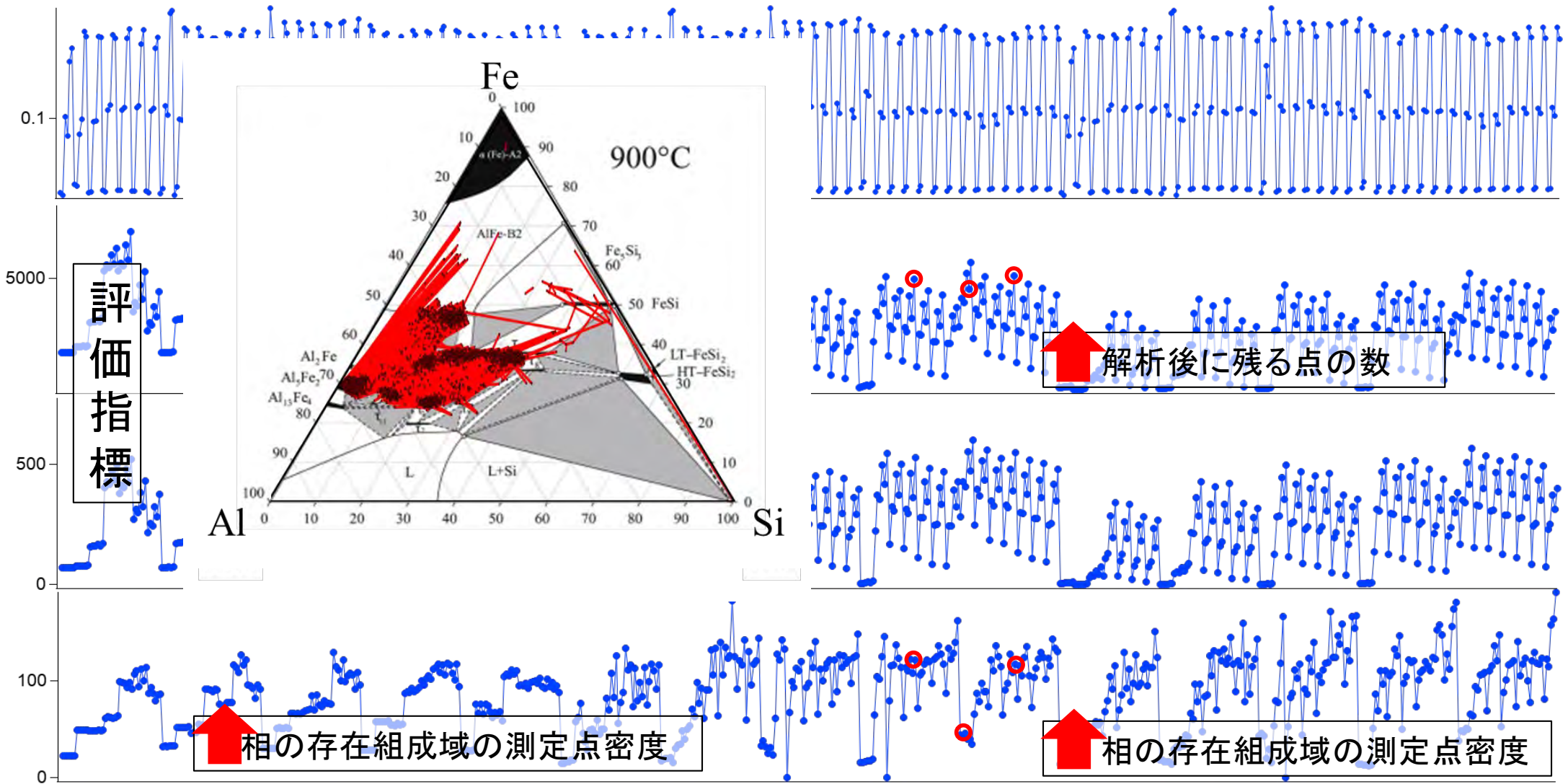
マルチプル拡散法（焼結法）による状態図の概観把握

- 多元系の相の存在組成範囲，タイラインの全体像を把握するために有効
- 解析法として
 - ・状態図上での測定点密度
 - ・タイラインの性質（タイラインの長さ，方向の類似性）を利用する方法が考えられる。

解析で用いたパラメーター一覧



評価指標と決定されたタイラインの関係



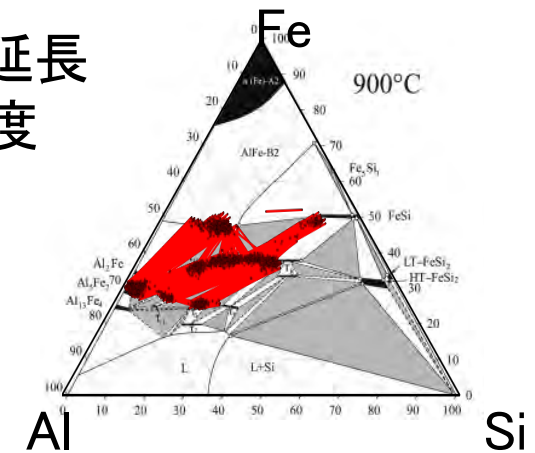
解析のしきい値と評価指標の関係 (暫定的なまとめ)

解析のしきい値

- ① 試料空間内で連続する2つの線分のなす角度
- ② 測定点密度
- ③ 異なる相間の線分の平行度
- ④ 隣り合う線分の長さの差
- ⑤ 隣り合う線分の距離
- ⑥ 似ている線分の本数

評価指標

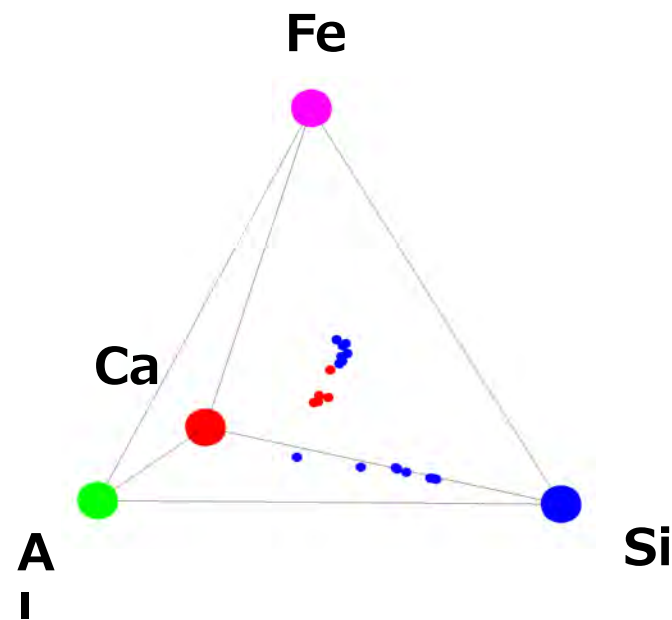
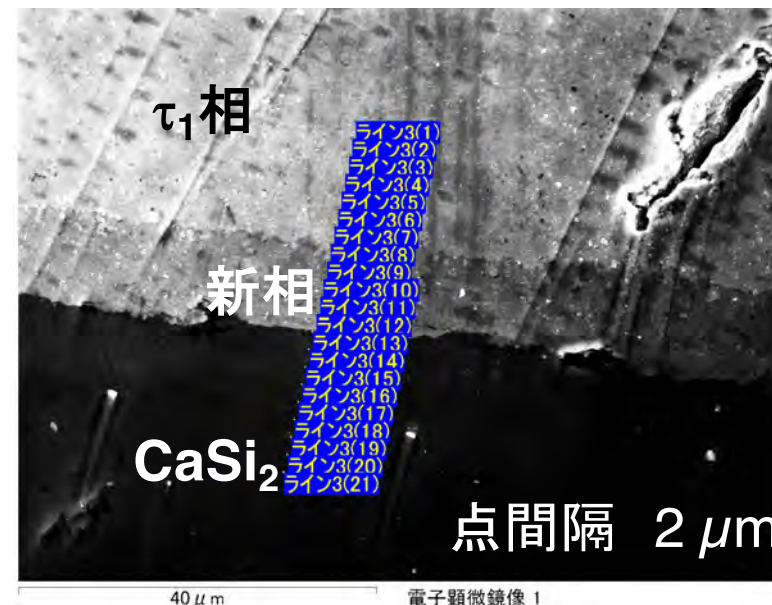
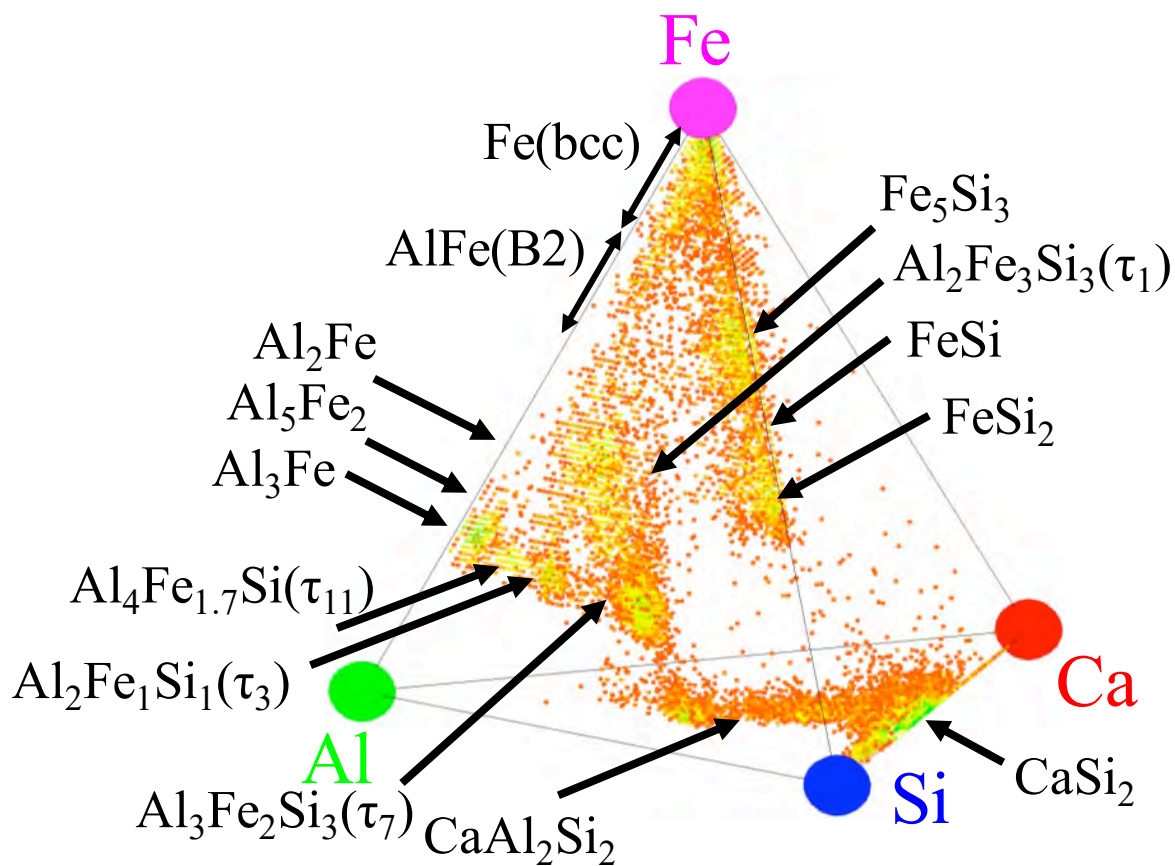
- A 解析後に残るタイラインの平行度
- B 解析後に残る点の数
- C 解析後に残るタイラインの総延長
- D 相の存在組成域の測定点密度



1. 6種のパラメーターを変化させ、パラメーターに応じて決定したタイラインを4種の指標により評価
2. 評価指標としてB解析後に残る点の数、D相の存在組成域の測定点密度が共に高くなる解析が望ましい

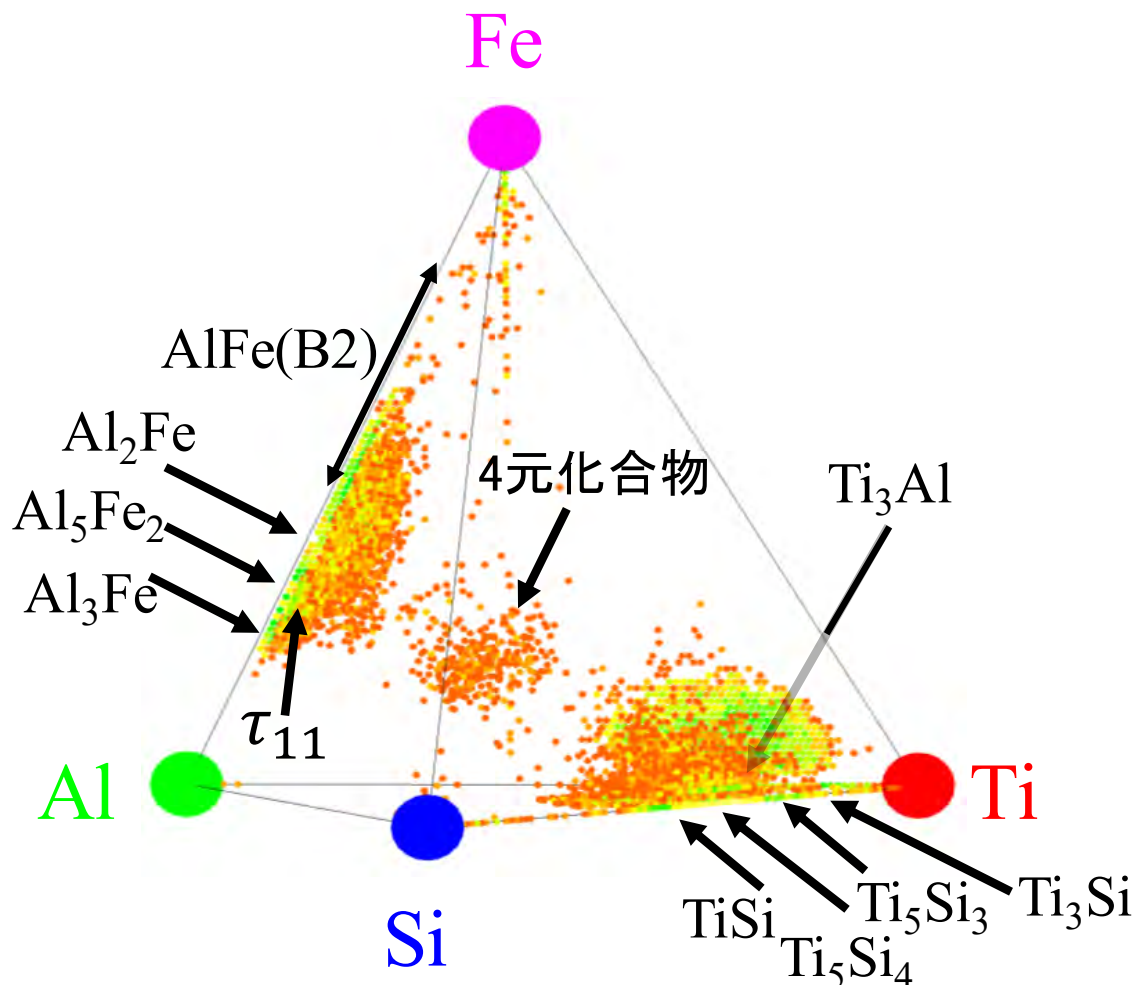
4元素空間における新規物質探索 (1)

Al-Fe-Si-Ca

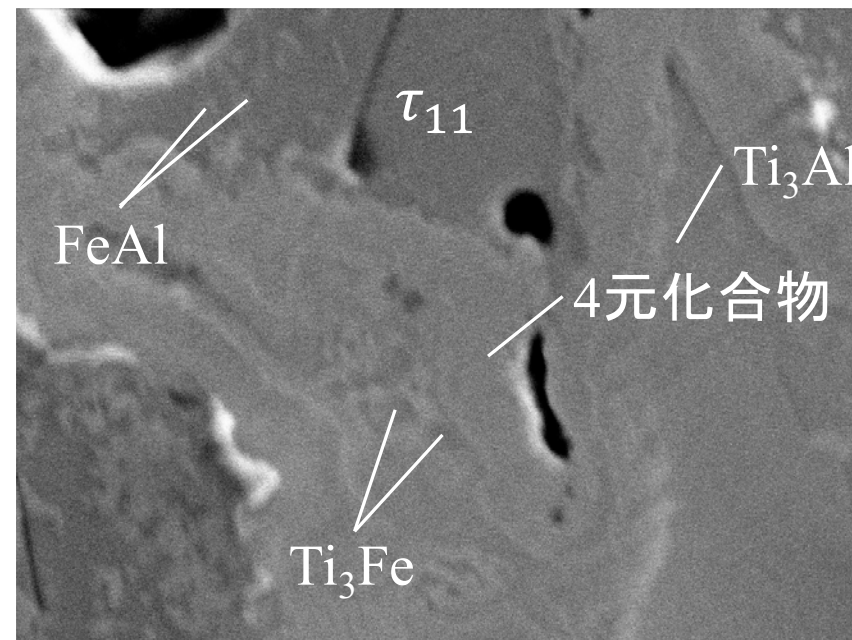


4元素空間における新規物質探索 (2)

Al-Fe-Si-Ti



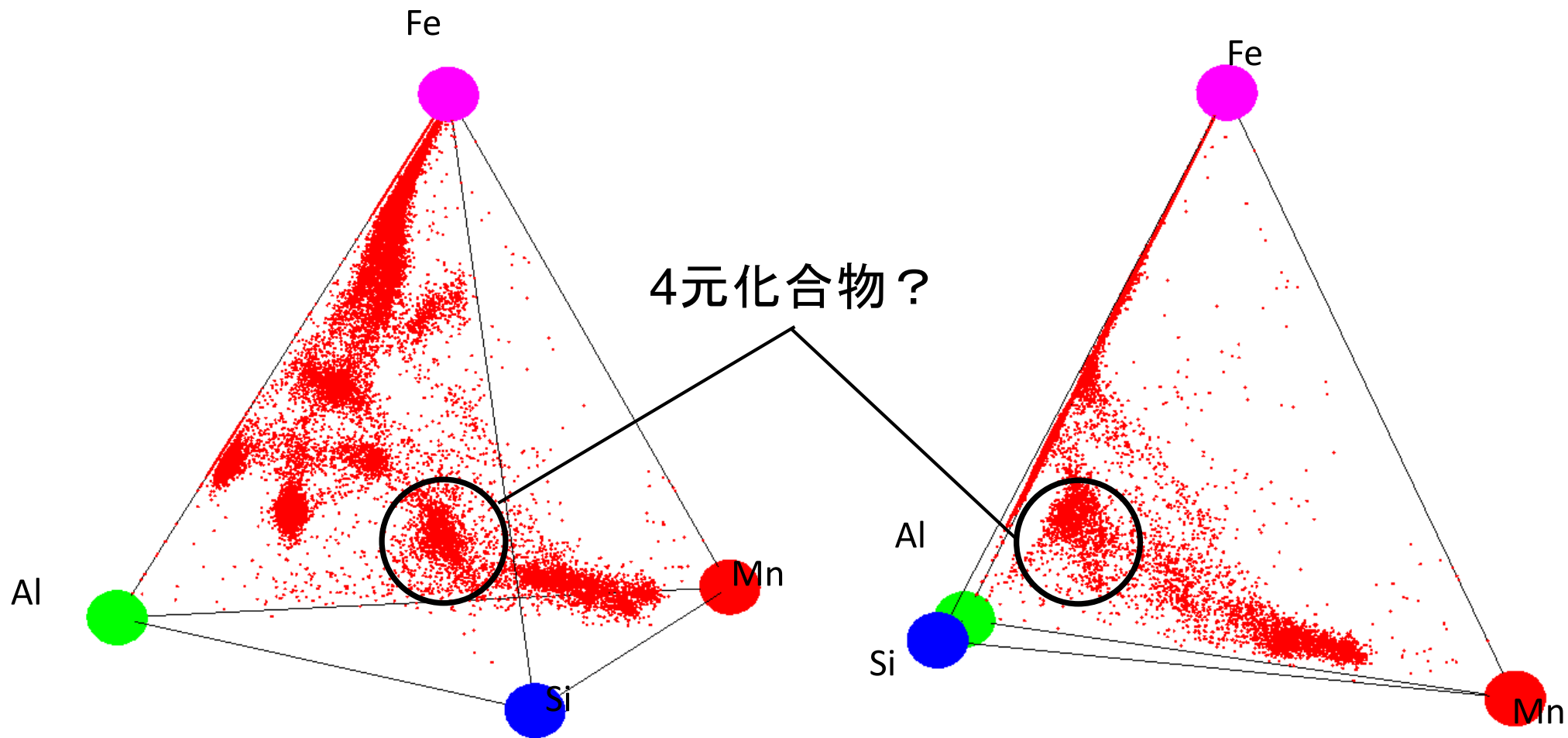
新相の発見



Fe-Al-Si-Ti 900°C 16h
焼鈍後の組織写真

4元素空間における新規物質探索 (3)

Al-Fe-Si-Mn



まとめ

多元系は組成空間が広大であるため

- ・状態図
- ・化学組成-材料組織-材料物性の相関

を調べるには、多くの労力が必要.

これに対処するために、...

組成傾斜試料/温度傾斜測定により概観を把握



必要な/面白そうな部分を詳細に調べれば効率的

謝辞

共同研究者

西剛史 (茨大)

太田弘道 (茨大)

高際良樹 (NIMS)

池田亜矢子 (NIMS)

池田Gr. のメンバー

