

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560729

研究課題名(和文) アモルファス相微細分散ナノコンポジット化による熱電変換材料の高性能化

研究課題名(英文) High performance composite thermoelectric material with dispersed amorphous phase

研究代表者

勝山 茂 (KATSUYAMA SHIGERU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00224478

研究成果の概要(和文)： ハーフホイスラーZrNiSn 系合金の微細構造とその熱電特性の関係を検討した。ZrNiSn の Sn の一部を Sb で置換した  $ZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}$  についてメカニカルミリング処理を行ったところ、処理粉末から作製した焼結体試料の結晶粒径はミリング時間の増加に伴い微細になり、熱伝導率が減少して性能の向上が得られた。ZrNiSn 結晶相に ZrNi アモルファス相を添加して複合焼結体化した試料においても熱伝導率の低減が観察され、若干の性能の向上が見られた。アモルファス相の微細分散により更なる性能の向上が得られる可能性のあることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)： The relationship between the microscopic structure and thermoelectric properties of half-Heusler ZrNiSn intermetallic compound was investigated.  $ZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}$ , which was partially substituted by Sb for Sn in ZrNiSn, was mechanically milled. The crystal grain size of the sintered body prepared from the milled powder decreased with an increase of the milling time, and the sample with a longer milling time showed a smaller thermal conductivity resulting in higher figure of merit. The reduction of the thermal conductivity was also observed in the composite sample with ZrNiSn crystal grain and ZrNi amorphous grain, and a slight increase of the figure of merit was observed. It became clear that there was a possibility of the enhancement of the figure of merit in the sample with dispersed amorphous phase.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：メカニカルミリング、メルトスピニング、ハーフホイスラー合金、ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率

## 1. 研究開始当初の背景

一般に棒状の金属または半導体の一端を高温  $T_H$  に、他の一端を低温  $T_L$  に保った時、その両端に温度差に応じた起電力が発生するが、この現象をゼーベック効果、発生した起電力を熱起電力と呼ぶ。 $\Delta T = T_H - T_L$  とした時、起電力  $V$  は  $V = S \cdot \Delta T$  と表され、ここで  $S$  は  $1^\circ\text{C}$  の温度差に対する起電力であり、ゼーベック係数または熱電能と呼ばれる。一方、2種類の金属または半導体を接合し、その接合界面（温度  $T_j$ ）を通じて電流  $I$  を流すと、電流の向きに応じて  $Q = S \cdot T_j \cdot I$  に相当する熱の放出または吸収が起こるが、この現象をペルチェ効果と呼ぶ。このようなゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱と電気を相互に直接変換する材料を熱電変換材料と呼ぶ。

この材料を利用した熱電変換システムは、これまで僻地での電力供給システム、宇宙探査機の電源、エレクトロニクス素子の冷却および恒温制御システム、小型冷蔵庫などに用いられてきた。同様の他のシステムと比較した場合にコスト面やエネルギー効率の点で劣り、これまでその幅広い普及が妨げられていたが、近年、システムの改良、高い性能を持った材料の開発によりその性能の向上が図られ、また、最近のエネルギー・環境問題への取り組みの高揚と相まってその発展が大いに期待されている。

本研究は以上のような背景から、メカニカルミリングによる粉碎技術、メルトスピニングによる超急冷薄帯製造技術、放電プラズマによる低温焼結技術などを駆使して、熱電変換材料の微細構造制御を行い、その更なる性能の向上を図るものである。

## 2. 研究の目的

熱電変換材料の性能は一般に性能指数  $Z = S^2 / (\rho \cdot \kappa)$  またはこれに平均動作温度  $T$  を乗じた無次元性能指数  $ZT$  によって示される。ここで  $S$  は既出のゼーベック係数、 $\rho$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率である。この  $Z$  および  $ZT$  が大きいほど熱電変換材料としての性能が高いことになり、 $ZT=1$  が実用化レベルかどうかの目安となっている。 $Z$  および  $ZT$  を大きくするためには、 $S$  を大きく、 $\rho$  および  $\kappa$  を小さくする必要がある。これらのパラメータはその材料のキャリア密度と深い関係があるが、一方において、 $\rho$  および  $\kappa$  はキャリアおよびフォノンの散乱による影響を強く受けるため、結晶粒径や析出物などの微細組織の影響を受ける。

本研究は、ハーフホイスラー合金  $\text{ZrNiSn}$  系熱電変換材料について、結晶粒径および添

加物の状態などの微細組織が、その熱電特性、特に熱伝導率にどのような影響を及ぼすかを検討することを目的としている。

$\text{ZrNiSn}$  に代表されるハーフホイスラー合金は、原料が比較的安価で低毒性であるため、熱電変換材料としての実用化が期待されている。 $\text{ZrNiSn}$  は、熱伝導率が他の熱電変換材料に比べてやや高い傾向があるため、その性能の向上には熱伝導率の低減が不可欠である。 $\text{ZrNiSn}$  の熱伝導はフォノン伝導が大部分を占めるが、焼結体の場合、フォノンは結晶粒界や異相界面で散乱されるため、熱伝導率の低減には一般に結晶粒径を微細にする、添加物を微細分散させることなどが有効である。そこで、本研究ではまず、 $\text{ZrNiSn}$  について結晶粒微細化により熱電特性が受ける影響について検討を行った。続いて、添加物として最も熱伝導率の低い物質形態であるアモルファス（ガラス）相を添加し、結晶相-アモルファス相の複合焼結体とすることにより、熱伝導率の低減および熱電性能の向上が達成できるかについて検討を行った。

## 3. 研究の方法

(1) ハーフホイスラー合金  $\text{ZrNiSn}$  の熱電特性に及ぼすメカニカルミリングの効果

試料は各元素の直接反応で合成した。 $\text{ZrNiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$  の組成比に秤量した  $\text{Zr}$  (板状)、 $\text{Ni}$  (粉末)、 $\text{Sn}$  (粉末) および  $\text{Sb}$  (粉末) をアルゴンガス中でアーク溶解し、ボタン状試料を得た。乳鉢にて粉碎した後、粉末約  $10\text{g}$  をメノウ製のポット (容量  $45\text{cm}^3$ ) にメノウ製ボール (直径  $7\text{mm}$ )  $20$  個とともに入れ、ミキサーミルを用いて真空中で  $1-5$  時間メカニカルミリング処理を行った。処理後の粉末はカーボンダイスに充填し、放電プラズマ焼結装置 (SPS) を用いて、真空中  $1373\text{K}$ 、 $40\text{MPa}$  の加圧下で  $10$  分間熱処理して焼結体試料を得た。焼結後の試料は石英管中に真空封入し  $1073\text{K}$  で  $168$  時間焼鈍した。

得られた試料の相同定は室温において X 線回折により行った。試料の微細構造組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) により、化学組成はエネルギー分散型蛍光 X 線分析器 (EDX) により調べた。アルゴンガス気流中、室温から  $573\text{K}$  の温度範囲において 2 端子法によりゼーベック係数  $S$  の測定を、4 端子法により電気抵抗率  $\rho$  の測定を行った。試料の熱拡散率  $D$  と比熱  $C_p$  をレーザーフラッシュ法で測定し、アルキメデス法で測定した密度  $d$  と合わせて  $\kappa = D \cdot C_p \cdot d$  の式から試料の熱伝導率  $\kappa$  を算出した。測定により得られた  $S$ 、 $\rho$ 、 $\kappa$  を用いて無次元性能指数  $ZT$  を計算し、試料の熱

電変換性能を評価した。

(2) ZrNiSn 結晶相-ZrNi アモルファス相複合焼結体の作製と熱電特性の評価

(1)と同様にアーク溶解により ZrNiSn および ZrNi ボタン状試料を作製した。ZrNi については液体急冷凝固装置を用いてメルトスピニングにより薄帯試料を得た。家庭用ミキサーで粒径  $180\mu\text{m}$  以下の粉末に粉碎し、乳鉢にて粉碎した ZrNiSn 粉末と合わせて、ZrNiSn:ZrNi=9:1 の重量比で混合し、カーボンダイスに充填して放電プラズマ焼結装置により  $100\text{K}/\text{min}$  の昇温速度で  $673\text{K}$  まで昇温して焼結させた。得られた試料について (1)と同様の方法により、試料の同定、熱電性能の評価を行った。

#### 4. 研究成果

(1) ハーフホイスラー合金 ZrNiSn の熱電特性に及ぼすメカニカルミリングの効果

アーク溶解により作製した ZrNiSn 試料の X 線回折パターンは MgAgAs 型構造を持つハーフホイスラー相の回折ピークを示した。ミリング時間の増加に伴い、X 線回折ピークは若干ブロードとなる傾向が見られたが、焼結後はシャープなハーフホイスラー相の回折ピークが得られた。

図 1 にミリング時間を変えた焼結体試料の SEM 写真を示す。ミリング未処理の焼結体試料の結晶粒径は数十  $\mu\text{m}$  であるが、ミリング 5 時間では  $10\mu\text{m}$  以下と微細になっているのが観察された。

図 2 に焼結体試料のゼーベック係数、電気抵抗率および熱伝導率の温度依存性を示す。ゼーベック係数の絶対値および電気抵抗率はミリング時間の増加に伴い若干増加する傾向が見られた。電気抵抗率の増加は、ミリング時間の増加に伴い結晶粒径が微細になり、結晶粒界におけるキャリアの散乱が増加した結果であると考えられる。熱伝導率はミリング処理により減少した。このことは結晶粒径の微細化がフォノンの散乱に有効であることを示している。

図 3 に  $ZT$  の温度依存性を示す。ミリング処理 3 時間の試料において、 $573\text{K}$  で約 0.67 の  $ZT$  が得られ、ミリング処理がハーフホイスラー-ZrNiSn 系熱電変換材料の熱電性能向上に有効であることが確認できた。

(2) ZrNiSn 結晶相-ZrNi アモルファス相複合焼結体の作製と熱電特性の評価

アーク溶解により作製した ZrNiSn 試料の X 線回折パターンは (1)と同様、ハーフホイスラー相の回折ピークを示した。一方、液体急冷後の ZrNi 試料の X 線回折パターンは、 $2\theta=40^\circ$  付近にブロードな回折ピークを示し、アモルファス相であることが確認された。この試料を SPS により  $673$ 、 $723\text{K}$  および  $773\text{K}$  の所定の温度で焼結させたところ、 $723\text{K}$  ま

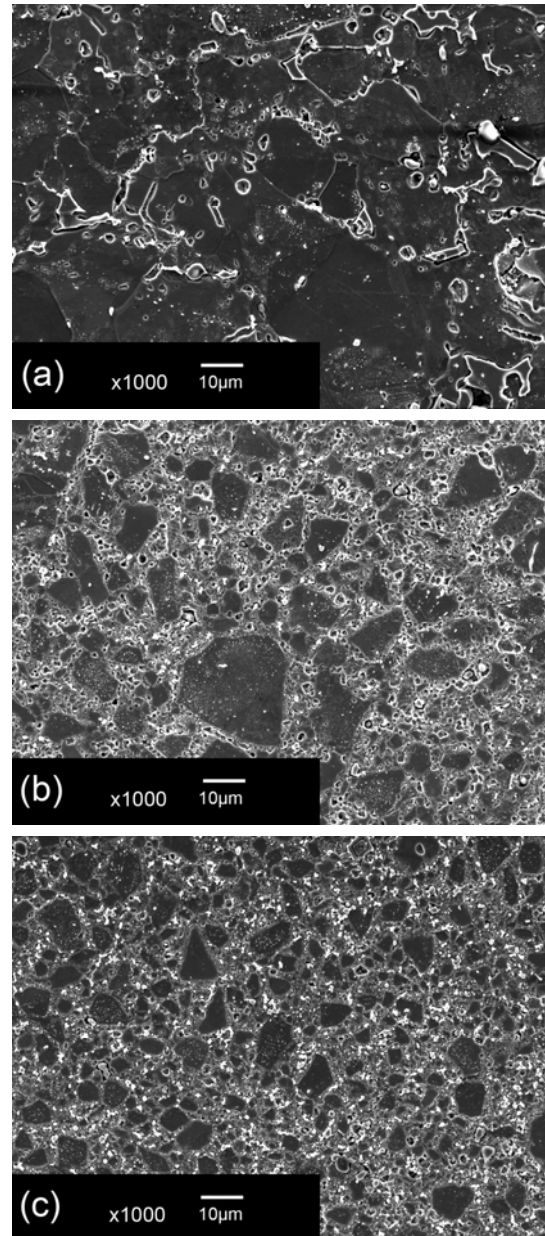


図 1 ZrNiSn<sub>0.98</sub>Sb<sub>0.02</sub> 焼結体試料の SEM 写真。ミリング時間は (a) 0 時間、(b) 3 時間、(c) 5 時間。

での試料の X 線回折パターンはブロードなアモルファス相の回折ピークを示したが、 $773\text{K}$  の試料では ZrNi および Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> 結晶相の回折ピークが観察され、一部結晶化していることが確認された。以上の結果より、ZrNiSn-ZrNi 複合焼結体作製時の焼結温度を  $673\text{K}$  とした。

ZrNiSn 結晶粉末と ZrNi アモルファス粉末を重量比 9 : 1 で混合した粉末を SPS により  $673\text{K}$  で焼結させた試料の X 線回折パターンは、ほぼハーフホイスラー-ZrNiSn 単相の X 線回折ピークを示したが、 $2\theta=40^\circ$  付近にごく弱いものの、アモルファス相を示すブロードな回折ピークも観察された。図 4 に焼結体試

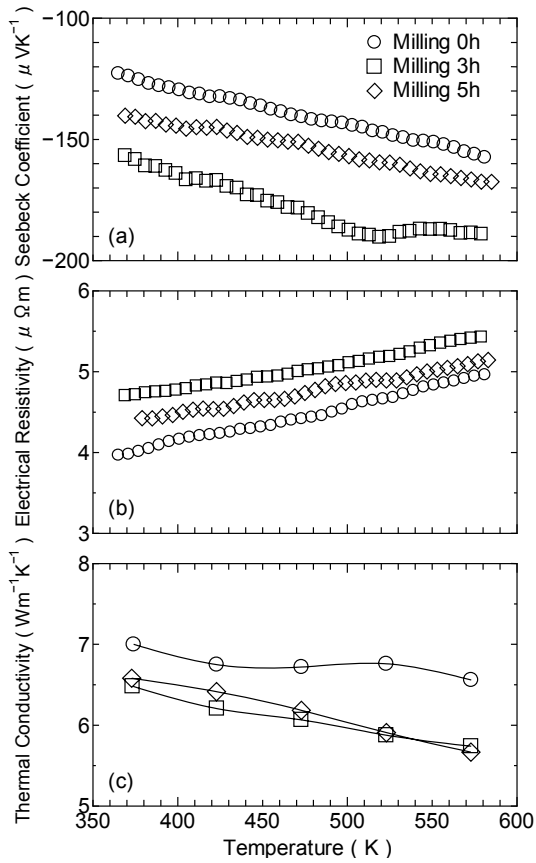


図 2 ZrNiSn<sub>0.98</sub>Sb<sub>0.02</sub> の(a)ゼーベック係数、(b)電気抵抗率および(c)熱伝導率の温度依存性。

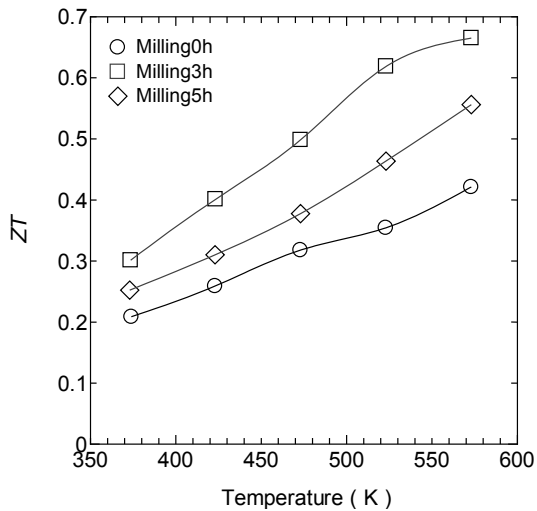


図 3 ZrNiSn<sub>0.98</sub>Sb<sub>0.02</sub> の ZT の温度依存性。

料の SEM 写真を示す。ZrNiSn の結晶粒の中に、やや細長い形状の ZrNi 粉末粒が分布しているのが観察される。アルキメデス法による密度測定の結果、複合焼結体の相対密度は約 87% であった。

図 5 に ZrNiSn 焼結体および ZrNiSn-ZrNi

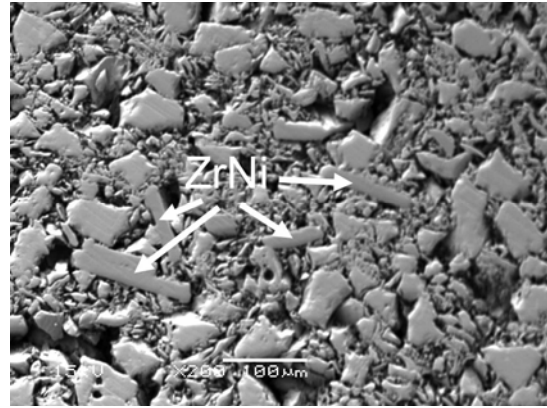


図 4 ZrNiSn 結晶相-ZrNi アモルファス相複合焼結体の SEM 写真。

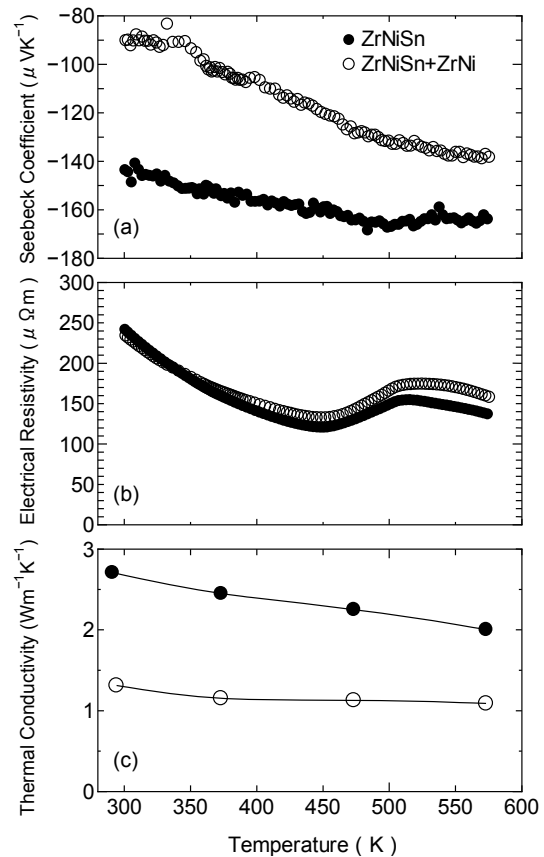


図 5 ZrNiSn および ZrNiSn-ZrNi 複合焼結体の(a)ゼーベック係数、(b)電気抵抗率、(c)熱伝導率の温度依存性。

複合焼結体のゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率の温度依存性を示す。ゼーベック係数の絶対値は複合焼結体の方がやや小さい値を示したが、電気抵抗率にはほとんど差は見られなかった。熱伝導率は複合焼結体の方が小さい値を示した。複合焼結体のゼーベック係数が小さくなったのは、アモルファス ZrNi 相のゼーベック係数がハーフホイストラ

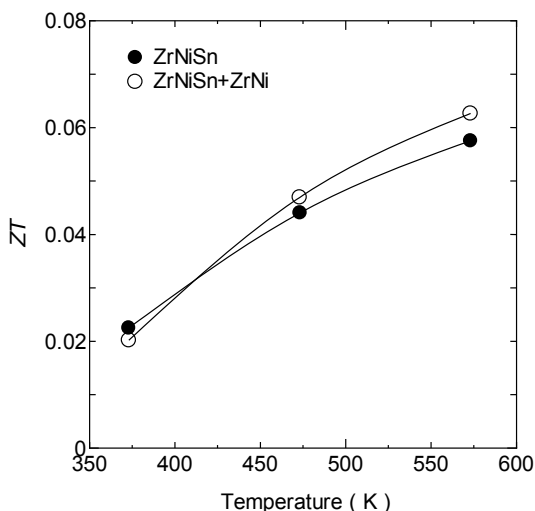


図6 ZrNiSnおよびZrNiSn-ZrNi複合焼結体のZTの温度依存性。

一ZrNiSn相より小さいためであると考えられる。複合焼結体の熱伝導率が小さくなったことは結晶相—アモルファス相の複合体化が熱伝導率の低減に有効であることを示している。

図6にZTの温度依存性を示す。複合焼結体の方が若干ZTが大きくなる傾向は見られるものの、複合体化による大幅な性能の向上は得られなかった。しかしながら、(1)の実験結果からアモルファス相を微細分散化させれば熱伝導率の更なる低減が予想され、性能の向上が期待でき、今後の検討課題であるといえる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① 井藤幹夫、柳楽知也、勝山茂；“溶液プロセスを利用した熱電酸化物多結晶焼結体の微細構造制御と高性能化プロセスの開発”、粉体および粉末冶金、57巻、p224-231、2010、査読有。
- ② S.Katsuyama and T.Kobayashi; “Effect of mechanical milling on thermoelectric properties of half-Heusler  $ZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}$ ”, Materials Science and Engineering B, Vol.166, p99-103, 2010, 査読有。
- ③ 勝山茂；“環境にやさしい熱電材料”、金属、79巻、p223-230、2009、査読無。
- ④ S.Katsuyama, Y.Takiguchi and M.Ito; “Synthesis of  $Ca_3Co_4O_9$  ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and investigation of its thermoelectric properties”, J. Mat. Sci., Vol.43, p3553-3559, 2008, 査読有。

⑤ S.Katsuyama, Y.Takiguchi and M.Ito; “Synthesis of  $Ca_3Co_4O_9$  ceramics by citric acid complex and hydrothermal hot-pressing and investigation of its thermoelectric properties”, Materials Transactions, Vol.48, p2073-2078, 2007, 査読有。

⑥ S.Katsuyama, R.Matsuo and M.Ito; “Thermoelectric properties of half-Heusler alloys  $Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y$ ”, J. Alloys and Compounds, Vol.428, p262-267, 2007, 査読有。

[学会発表] (計6件)

① 勝山茂、田中敏宏；“ $YbAl_3$ の熱電特性に及ぼす元素添加効果”、日本金属学会2009年秋期大会、2009年9月16日、京都大学。

② 勝山茂、田中敏宏；“ $Cu_3Au$ 型構造を持つ希土類ヘビーフェルミオン金属間化合物の熱電特性に及ぼす元素添加効果”、日本熱電学会学術講演会、2009年8月10日、東北大学。

③ 勝山茂、小林哲也；“ハーフホイスラー合金ZrNiSnの熱電特性に及ぼす元素置換およびメカニカルミリングの効果”、日本熱電学会学術講演会、2008年8月22日、早稲田大学。

④ 勝山茂、小林哲也；“ハーフホイスラー合金ZrNiSnの熱電特性に及ぼすメカニカルミリングの効果”、粉体粉末冶金協会平成20年春季大会、2008年5月28日、早稲田大学。

⑤ 勝山茂、小林哲也；“ハーフホイスラー合金 $ZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}$ の熱電特性に及ぼすメカニカルミリングの効果”、日本金属学会2008年春季大会、2008年3月27日、武蔵工業大学。

⑥ S.Katsuyama, Y.Takiguchi and M.Ito; “Synthesis of  $Ca_3Co_4O_9$  ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and investigation of its thermoelectric properties”, 26th International Conference on Thermoelectrics, 2007年6月5日、Cheju, South Korea.

[図書] (計1件)

① 勝山茂ほか、エヌ・ティー・エス、熱電変換技術ハンドブック、p67-74、2008。

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

勝山茂 (KATSUYAMA SHIGERU)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00224478

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし