

平成22年 3月 31日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19206073
 研究課題名（和文） 環境フレンドリーなハーフホイスラー型熱電材料の高性能化と作製プロセス
 研究課題名（英文） Improvement of Thermoelectric Properties and Development of Fabrication Processes for Environmental-friendly Half-Heusler Thermoelectric Materials
 研究代表者
 木村 好里（KIMURA YOSHISATO）
 東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授
 研究者番号：90262295

研究成果の概要（和文）：

低環境負荷元素に基づく材料設計ができる環境フレンドリーな熱電変換材料としてハーフホイスラー型化合物 $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$) に着目し、物性値として固有の熱電特性を評価する一方で、 $TiNiSn$ は同じ結晶構造にも関わらず $ZrNiSn$ と $HfNiSn$ から相分離することを相平衡と共に明らかにした。低融点 Sn 液相と $TiNi$ の固液反応および SnO_2 の還元反応を利用した新しい合金作製プロセスを考案し、 $TiNiSn/Ti$ 酸化物からなる複合組織を制御して熱電特性を評価した。

研究成果の概要（英文）：

We have focused on half-Heusler type compounds $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$) as environmental-friendly thermoelectric materials which allow us the materials design without depending on toxic elements. Thermoelectric properties of $MNiSn$ were evaluated as their intrinsic physical properties, and the phase separation of $TiNiSn$ from $ZrNiSn$ and $HfNiSn$, i.e. between the same half-Heusler ordered structure, was determined with related phase equilibria. New fabrication processes were proposed based on the reaction between Sn (liquid) and $TiNi$ (solid) as well as based on the reduction of SnO_2 and oxidation of Ti . Thermoelectric properties were evaluated for $TiNiSn/Ti$ -oxides composite alloys.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	19,600,000円	5,880,000円	25,480,000円
2008年度	7,800,000円	2,340,000円	10,140,000円
2009年度	8,000,000円	2,400,000円	10,400,000円
年度			
年度			
総計	35,400,000円	10,620,000円	46,020,000円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：金属物性、環境材料、廃熱利用、相平衡・状態図、材料加工・処理

1. 研究開始当初の背景

人類は大自然から豊かな恩恵を受け続けている一方で、自らの英知と努力で培ってきた科学技術によって便利な生活を手に入れている。しかし現状のペースでの過度な開発

を進めていくと、代償として資源は枯渇し、環境は破壊される。生産活動の中で排出され未利用のまま捨てられる廃熱のエネルギーをクリーンで使いやすい電気エネルギーとして回収できる熱電変換発電は、材料科学・

工学の分野がエネルギー環境問題の解決に貢献できる技術である。発電所やゴミ焼却施設など大型プラントおよび自動車や航空機など移動体の廃熱から、太陽光に代表される自然界の熱源まで、地球上には広く分散して熱エネルギーが存在している。熱は輸送し難く、電気は貯め難いことから、熱が存在するその場で発電するオンサイト (on-site) 発電システムを社会に浸透させることがエネルギー有効利用と地球環境保全に有効である。熱量によらず温度差に応じて熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換は、まさにオンサイト発電に最適である。熱電変換材料研究の歴史は長く、これまでに国内外で盛んに行われてきたが、変換効率を実用レベルに引き上げることが永年の課題として残されている。さらに安全性や経済性を重視する観点から、希少元素と有害元素には頼らない低環境負荷型の材料設計と開発が重要課題になっている。

本研究では廃熱を電気エネルギーとして回収するために 500 から 1000 K の高温域で利用できる熱電変換材料として、ハーフホイスラー (Half-Heusler) 型化合物半導体に着目した。熱電特性の飛躍的な向上を追求することはもちろん、環境負荷を極力抑えた構成元素の選択が両立できるような熱電変換材料を創製することを目指した。

2. 研究の目的

環境フレンドリーな高温用熱電変換材料として n 型のハーフホイスラー型化合物 $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$) に着眼し、①単相合金を作製して固有の熱電特性を相安定性と一併に評価および理解すること、②高性能化と省エネルギー化を両立できる作製プロセス基盤を構築することが本研究の目的である。後者②に対しては「 $TiNiSn/Ti$ 酸化物」複合型熱電変換材料の創製に挑戦する基礎研究として取り組む。

3. 研究の方法

(1) 溶解凝固法によるハーフホイスラー型化合物合金の作製

$(M_x^a, M_{1-x}^b)NiSn$ ($M^a, M^b = Ti, Zr, Hf$) 合金を Ar 雰囲気中でアーク溶解炉により溶製した。熱電特性測定に使用する単相合金は光学式浮遊帯域熔融装置 (OFZ) を用いた一方向凝固法 (DS) によって作製した。2~10 $mm \cdot h^{-1}$ の範囲で凝固速度を制御し、組成的過冷却を防ぐために育成側と供給側のロッド状試料を 20~30 rpm で互いに反対向きに回転させて攪拌した。金属蒸気の石英管内壁への付着および作製試料の酸化を防止するため、陽圧下の Ar ガスフロー雰囲気を選択した。

(2) 粉末冶金法によるハーフホイスラー型化合物合金の作製

OFZ-DS 法による単相合金作製が困難である $TiNiSn$ 系に対して、粉末冶金法をベースとする 3 通りの作製プロセスを考案した。

① $TiNi$ 化合物の粉末 (平均粒径 20 または 45 μm 以下) を Ar ガスアトマイズ法によって作製し、Sn 粉末 (32 μm) と合わせて遊星ボールミルを用いて混合した。凝着を防ぐためにエタノールを溶媒として用い、合金化が進行しないよう回転条件 (速度とインターバル) を調整した。次いで 1073K で 1 h の熱処理 $TiNi$ (固相)/Sn (液相) の反応焼結により $TiNiSn$ 合金を作製した。

② SnO_2 粉末 (10 μm)、Ti 粉末 (38 μm) および Ni 粉末 (10 μm) を $Ti:Ni:SnO_2 = 1+n:1:1$ ($0 < n < 1$) の組成比 (mol%) になるよう均一に混合し、Ar-(2% or 4%) H_2 還元ガス雰囲気において反応焼結を行った。Ti の組成比によって形成される Ti 酸化物の種類と体積率の制御を試みた。反応焼結の条件として、昇温速度 10 K/min、保持温度 873~1373 K、保持時間 0~240 min の範囲で最適化を行い、高純度 Ar 雰囲気を用いて酸素分圧の影響を調べた。

③ 上記方法①で作製したほぼ単相の $TiNiSn$ 合金を再度粉砕して 45 μm 以下の粉末として調整し、 TiO_2 粉末 (2 μm) と均一に混合して焼結を行う。また、酸化状態を TiO_{2-x} のように酸素欠損状態として調整するために、 TiO_2 と TiO の粉末を混合して熱処理を施すことで原料粉末として合成する。

熱電特性を測定する試料として、それぞれの焼結体を再度粉砕して粉末に調整し、ホットプレスを用いて真空中、1273K、50~70 MPa の条件で再焼結することにより十分に緻密な合金試料を作製した。

(3) 組織観察、相同定および相平衡

ハーフホイスラー型化合物合金の組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) の背面反射電子組成像 (BEI) および透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。SEM 用試料表面は研磨により鏡面に仕上げ、TEM 観察用薄膜試料はメタノール-過塩素酸溶液を電解液として用いた Twin-Jet 法により作製した。組織観察と合わせて電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いた定量化学分析を各合金の構成相に対して行い、X 線回折 (XRD) による結晶構造の解析と合わせて構成相を同定した。

「Sn (液相)/Ti-Ni 二元系化合物 (固相)」の拡散対を作製し、Ar 雰囲気、773~1273 K の温度範囲、1 h の保持時間で拡散の熱処理を行った。界面に垂直な断面に対して BEI による組織観察を行い、EPMA により定量分析した各元素の濃度プロファイルから拡散経路を Ti-Ni-Sn 三元系組成図上に決定した。

(4) 熱電特性の測定

各種のハーフホイスラー型化合物合金の熱電特性を室温から 1073 K の温度範囲で測定および評価した。

ゼーベック係数 S (熱電能) を直流通常法、電気抵抗率 ρ を直流 4 端子 (探針) 法で同時に測定した。 S の値は R タイプ熱電対プローブ間隔を 6 mm とし温度勾配 $\Delta T = 5, 10, 20$ K に対する測定結果を基に算出した。

レーザーフラッシュ法により熱拡散率と比熱 (C_p) を測定し、実測の試料密度と合わせて熱伝導率を導出した。比熱のより精密な測定として示差走査熱分析 (DSC) を行い、測定結果を比較して用いた。

キャリア濃度と移動度を見積もるために、van der Pauw 法による Hall 効果測定を室温において印加磁場 0.6 T で行った。

4. 研究成果

(1) ハーフホイスラー型化合物 MNiSn

($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) の相安定性と相平衡

これまでハーフホイスラー (以下文中では HH と表記) 型化合物 MNiSn の M サイトには同族元素である Ti, Zr, Hf が互いに全率で固溶すると信じられてきた。そこで多くの研究者が固溶体効果による格子熱伝導率の低減を試みている。ところが本研究では、Zr と Hf すなわち ZrNiSn と HfNiSn が全率固溶する一方で、TiNiSn だけは同じ結晶構造にもかかわらず相分離することを明らかにした。

($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}$)NiSn および ($\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}$)NiSn 合金 ($x=0\sim 1$) を Arc 溶解により作製し、組織観察と XRD 測定を行った。 $x=0.4\sim 0.6$ の合金では Ti-rich と Zr-または Hf-rich の HH 相が分離して存在することが組織観察と EPMA の組成分析により示される。XRD プロファイルには HH 相の回折ピークにブロードニングやスプリッティングが観察され、同じ結晶構造において TiNiSn と ZrNiSn, TiNiSn と HfNiSn は相分離することを明らかにした。原子半径を比べると Zr と Hf がほぼ同じ値で Ti だけは小さい。これに起因して TiNiSn の格子定数は他の二つに比べて小さいことから、サイズ因子が相分離の主要因であると考えられる。

MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 間の相平衡を定量的に求めた固溶限と一緒に模式図として Fig. 1 に示す。TiNiSn に対する Zr および Hf の固溶限はそれぞれおよそ 9.0 at% および 8.5 at% であり、ZrNiSn および HfNiSn に対する Ti の固溶限はそれぞれ約 5.5 at% および 7.8 at% である。

(2) (M^a, M^b)NiSn ($M^{a,b} = \text{Ti, Zr, Hf}$) 合金の

熱電特性

熱電変換材料の特性は性能指数 $Z = (\alpha^2 \sigma / \kappa)$ で評価され、熱電能 α (ゼーベック係数) と電気伝導度 σ (電気抵抗率 ρ の逆数) を増大し、熱伝導率 κ を低減することで Z を向上できる。

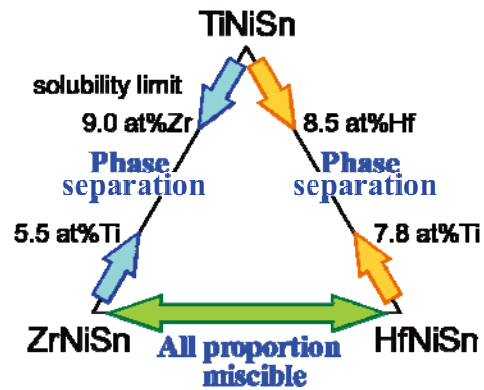


Fig. 1 ハーフホイスラー型 MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) 間の相平衡と固溶限の模式図。

これらの物性値は独立には制御できないため、一般にはキャリア濃度の最適化によって電気特性を改善し、フォノン散乱源の導入によって格子熱伝導率を低減する。電気的な輸送特性に優れることが HH 型化合物の魅力であり、一方で比較的の高い熱伝導率を低減することが課題である。M サイトを同族元素の Ti, Zr, Hf で相互に固溶置換して格子熱伝導を効果的に低減することにより性能向上が期待できる。前節で述べたように全率で連続固溶する (Zr, Hf)NiSn から TiNiSn は相分離するため、これまで考えられていた以上に、実際の組織制御は複雑である。

ZrNiSn および HfNiSn に固溶限内で Ti を微量添加した HH 単相合金 ($\text{Ti}_{0.03}, \text{Zr}_{0.97}$)NiSn, ($\text{Ti}_{0.15}, \text{Zr}_{0.85}$)NiSn, ($\text{Ti}_{0.04}, \text{Hf}_{0.96}$)NiSn, また HH 同士の二相分離組織を有する ($\text{Ti}_{0.5}, \text{Zr}_{0.5}$)NiSn, ($\text{Ti}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5}$)NiSn 合金、そして HH 連続固溶体 ($\text{Zr}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5}$)NiSn 単相合金を OFZ-DS 法により作製し、熱電特性を測定した。結果の一例として熱伝導率および電気的出力因子 (Power Factor) の温度依存性を Figs. 2, 3 に示す。フォノン散乱因子として考えると、互いに固溶置換する異種原子の質量差と半径差が大きいほど、また固溶置換の量が多いほど熱伝導率の低減効果が大きくなる。($\text{Ti}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5}$)、($\text{Zr}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5}$) の順に低い熱伝導率を示し、固溶量が少ない合金では低減効果は小さい。出力因子で評価すると、Seebeck 係数が大きい ($\text{Zr}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5}$)、電気抵抗率が最小の ($\text{Ti}_{0.5}, \text{Zr}_{0.5}$)、そして ($\text{Ti}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5}$) の順番である。特筆すべきは ($\text{Ti}_{0.15}, \text{Zr}_{0.85}$) の最大値が 750 K 付近において $5.0 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^2$ を超えることである。大きな Seebeck 係数と低い電気抵抗率に起因している。最後に無次元性能指数 ZT で評価すると、Seebeck 係数、出力因子、熱伝導率のバランスに最も優れる ($\text{Ti}_{0.5}, \text{Hf}_{0.5}$) が最大の ZT 値 0.9 を 900 K 付近で示す。優れた出力因子の ($\text{Ti}_{0.15}, \text{Zr}_{0.85}$) は 750 K 付近で ZT 値 0.8 を実現できる。

(3) Ti-Ni-Sn 三元系における TiNiSn 相形成の拡散経路と固液反応焼結法への応用

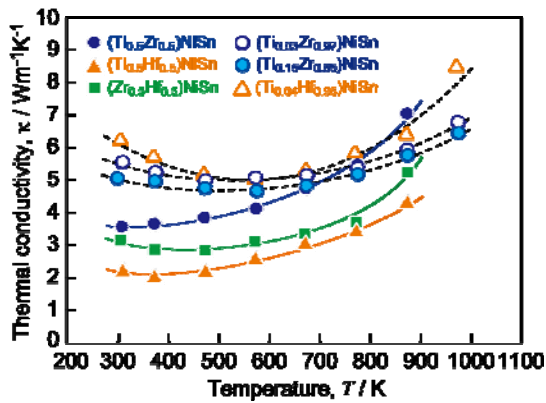


Fig. 2 (M^a, M^b)NiSn (M^{a,b} = Ti, Zr, Hf)合金の熱伝導率の温度依存性.

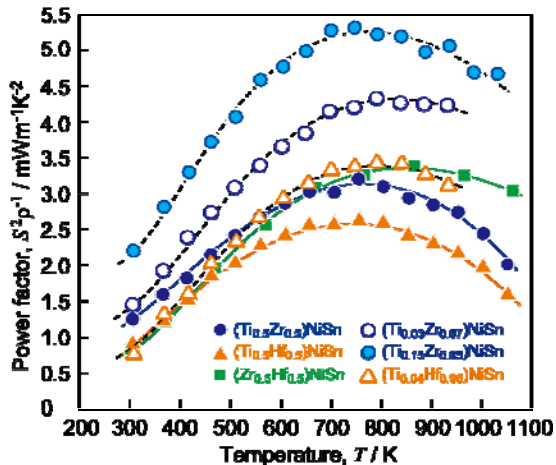


Fig. 3 (M^a, M^b)NiSn (M^{a,b} = Ti, Zr, Hf)合金の出力因子(Power Factor)の温度依存性.

MNiSn 中で最も環境フレンドリーな組成である TiNiSn の場合は、残念ながら OFZ-DS 法による単相合金の作製が困難である。不均一な凝固過程の影響を大きく受けて非平衡 4 相組織が形成され、1073 K で 2 週間の熱処理を施しても単相組織にはならない。溶融凝固法にとらわれず TiNiSn 相を形成できる反応経路の可能性を探るため、Sn 液相と Ti-Ni 二元系化合物相の液相/固相拡散対を用いて、TiNiSn 相の形成に関わる相平衡を系統的に調べた。1073 K で 1 h の拡散熱処理によって TiNi/Sn(L)界面に TiNiSn 相が直接形成することを明らかにした。初期界面から TiNi 側には微細粒からなる層として、Sn(L)側には単結晶に近い粗大粒からなる層として TiNiSn 相が成長する。Sn(L)領域ではファセット状の TiNiSn 単結晶粒が等温凝固により成長する。

TiNi/Sn(L)界面における TiNiSn 相形成のための固液拡散反応を粉末冶金法に展開することを考え、TiNi 化合物粉末をガスアトマイズ法により作製し、市販の Sn 粉末と均一に攪拌混合した。1273 K, 1 h の固液反応焼結の後に、1273 K, 50 MPa の条件でホットプレスによる緻密化の熱処理を行った。その結果、ほぼ TiNiSn 単相の合金作製に成功し、極めて

優れた熱電特性を有することを明らかにした (Figs. 6, 7)。今後、TEM を用いた詳細な組織解析により、熱電特性と組織因子の関連を理解することが重要な課題である。

(4) 「TiNiSn/Ti 酸化物」複合型熱電変換材料の作製プロセス

① SnO₂ 還元反応と Ti 酸化反応の利用

低融点 Sn (T_m = 505 K) の代わりに比較的高融点の SnO₂ (T_m = 1400 K) を原料粉末として用い、高温における還元反応によって TiNiSn 相を生成させる方法を考案した。還元の状態により液相を経由せずに固相反応焼結できる可能性がある。還元雰囲気には安全性を考慮して Ar+4% H₂ 混合ガスを用いる。元素の酸化物が生成するときの標準ギブスエネルギー変化を示したエリンガム図によれば SnO₂ の還元反応と同時に Ti の酸化反応が進行することは不可避である。酸素分圧の制御によって Ti の酸化を防ぐことは困難であるため、Ti 酸化物を積極的に第 2 相として複合化する材料設計を考えた。形成される Ti 酸化物が TiO_{2-x} であれば TiNiSn と同じ n 型熱電特性、Ti₂O₃ であれば優れた電気伝導を示すことが知られている。さらに還元反応および化合物相形成に伴う体積収縮が試料全体で均一に進行すれば、均質な多孔質組織が同時に形成できる。Ti 酸化物微粒子と多孔質組織にはフォノン散乱による格子熱伝導率の低減効果が期待できるため、熱電変換特性の高性能化に極めて有効である。

組成比 Ti:Ni:SnO₂ = 1:1:1 (mol%) の場合、粉末の混合状態による TiNiSn 相は形成せず、複数種類の Ni-Sn 二元系化合物と TiO₂ が形成する。TiNiSn 相が形成しない原因は Ti の酸化による Ti 量の欠乏と考えられる。そこで組成比を Ti:Ni:SnO₂ = 1+n:1:1 (0 < n < 1) の範囲として保持温度と時間を変えて反応焼結挙動を調べた。組織観察と XRD による相同定の結果、組成比 Ti:Ni:SnO₂ = 2:1:1 (mol)、昇温速度 10 K/min、保持温度 1173 K、保持時間 60 min、Ar-4% H₂ ガス還元雰囲気の下において、ほぼ TiNiSn/Ti₂O₃ 二相の合金を作製することができた。Fig. 4 に組織と XRD プロファイルを示す。形成される Ti 酸化物は TiO₂ ではなく Ti₂O₃ であるため、熱電特性を考慮すると将来的に酸素分圧の制御により TiO₂ 形成を目指すことが望まれる。

② TiO₂ 粉末の利用と酸素欠損状態の考慮

SnO₂ の還元反応に伴い形成する Ti の酸化物を TiO_{2-x} に制御することができれば、フォノン散乱源として熱伝導を低減する役割だけではなく、TiNiSn と同じ n 型熱電特性を有することから複合型の熱電変換材料として興味深い。①で述べたように本研究の現状では酸素が欠損した状態の Ti₂O₃ が形成され、キャリア濃度が高い状態にある。前節 (3) の

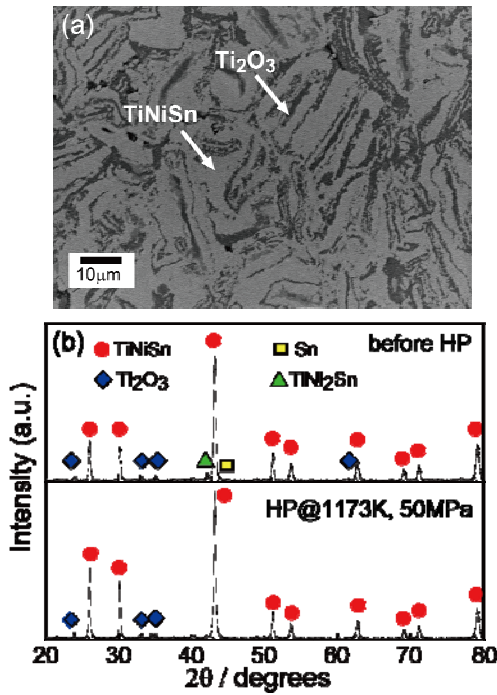


Fig. 4 SnO₂還元反応とTi酸化反応を利用して作製したTiNiSn/Ti₂O₃二相合金; (a)組織(BEI), (b)XRDプロファイル.

固液反応焼結法で作製したTiNiSn単相合金を粉末としてTiO₂粉末と混合することによりTiNiSn/TiO₂複合組織の創製に挑戦した。やや酸素欠損状態のTiO_{2-x}が熱電特性向上に望ましいことから、TiO₂とTiOの粉末調整によりTiO_{2-x}の制御を同時に試みることにした。

TiNiSnとTiO₂の粉末を攪拌混合してホットプレスを用いて1173Kで焼結した試料の組織とXRDプロファイルの一例をFig.5に示す。作製された焼結体はTiNiSn/Ti₂O₃二相組織を有しており、不純物相としてTiNi₂Snが存在している。重要な知見として、TiO₂粉末を利用するにもかかわらず、焼結過程において還元されてTi₂O₃に変化することを明らかにした。Ti₂O₃の結晶構造はルチル型TiO₂の結晶構造を基本格子として類似していることから、結晶構造の再構築を要せずTiO₂から容易にTi₂O₃の還元状態に変化すると考えられる。複合化させるTiNiSnとTiO₂の相平衡において、TiNiSn相中のTiが還元剤として働くことが原因として示唆される。一方、酸素欠損状態をTiO_{1.9}に制御した粉末を作製して混合する場合にも、同様にTi₂O₃の形成が観察される。従って雰囲気ガスを用いた酸素分圧調整などにより積極的にTiO₂の酸素欠損状態を制御する手法を考えることが将来的な課題として示される。

(5) 「TiNiSn/Ti 酸化物」複合型熱電変換材料の可能性

熱電特性の高性能化と作製プロセスの省エネルギー化を目指して本研究で提案した

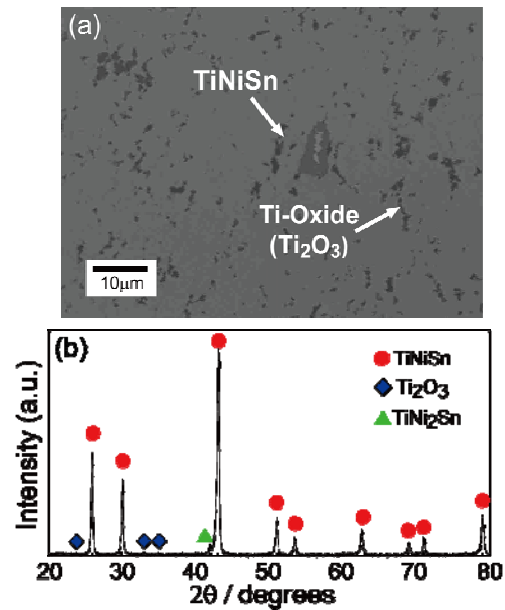


Fig. 5 TiNi+Sn混合粉末を固液反応焼結後に粉碎し、TiO₂粉末を加えて再焼結したTiNiSn/Ti₂O₃二相合金; (a)組織(BEI), (b)XRDプロファイル.

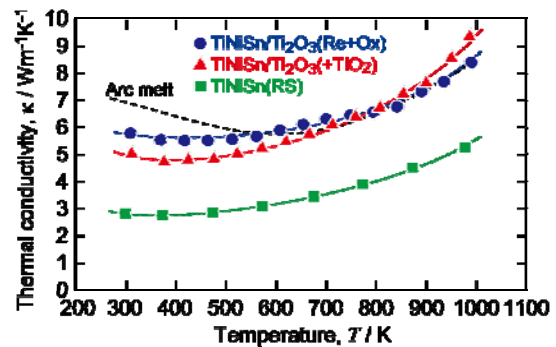


Fig. 6 本研究の粉末冶金プロセスで作製したTiNiSn/Ti₂O₃二相合金とTiNiSn単相合金の熱伝導率の温度依存性.

「TiNiSn/Ti 酸化物」複合型熱電材料の作製プロセスを築き上げる基礎研究として、前項(4)①、②で述べた2通りのプロセスに挑戦した。熱電特性の向上には、やや酸素が欠損したTiO₂の形成が望ましいが、本研究ではTi₂O₃をTiNiSnと共存できた。実際に本プロセスで作製した試料の熱電特性を測定することでプロセスの有用性を評価し、改善点をフィードバックすることにした。

TiNiSn/Ti₂O₃複合組織を持つ合金の熱伝導率の温度依存性をFig.6に示す。Arc溶解によるTiNiSn複相合金(破線)、TiNi+Snの反応焼結によるTiNiSn単相合金(RS)と比較してある。SnO₂の還元反応とTiの酸化反応を利用するプロセス(Re+Ox)、TiNiSnとTiO₂の混合粉末を焼結するプロセス(+TiO₂)、どちらの場合も熱伝導率はArc溶解合金に比べて低減できる。いずれの場合でも、形成されるTi₂O₃相が分散した組織形態となるため、格子熱伝導がフォノン散乱効果によって低減す

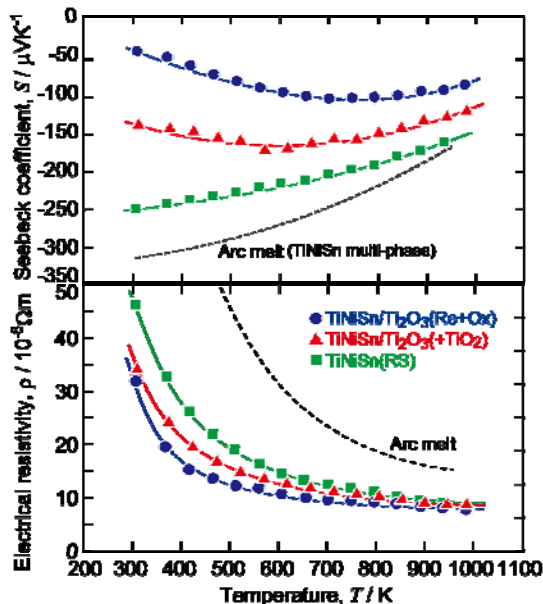


Fig. 7 本研究の粉末冶金プロセスで作製した TiNiSn/Ti₂O₃ 二相合金と TiNiSn 単相合金のゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性。

ると考えられる。TiO₂ ルチル型の結晶格子を基本として酸素が欠損した状態が Ti₂O₃ の結晶構造であり、酸素欠損が電気伝導を担うため、酸素欠損量と共にキャリア濃度が增大する。したがってキャリア熱伝導は比較的大くなり、固液反応焼結で作製した TiNiSn 単相合金に比べると熱伝導率は高くなる。Fig. 7 にゼーベック係数と電気抵抗率の温度依存性を示す。Ti₂O₃ が共存することにより、キャリア濃度の上昇を介してゼーベック係数と電気抵抗率はどちらも低下する。ここで両プロセスを比較すると TiO₂ 粉末利用プロセスの方が大きなゼーベック係数の値である。これは Ti₂O₃ の酸素欠損状態または体積率の違いによると考えられ、今後、電気的な出力因子を改善できる可能性を示唆している。

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 3 件)

① Yoshisato Kimura, Chihiro Asami, Yaw.-Wang, Chai and Yoshinao Mishima, Thermoelectric Performance of Half-Heusler TiNiSn Alloys Fabricated by Solid-Liquid Reaction Sintering, Materials Science Forum, 査読有, (2010), in press.

② Yoshisato Kimura, Hazuki Ueno, Yoshinao Mishima, Thermoelectric Properties of Directionally Solidified Half-Heusler (M^a_{0.5}, M^b_{0.5})NiSn (M^a, M^b = Hf, Zr, Ti) Alloys, Journal of Electronic Materials, 査読有, 38(2009), pp. 934-939.

[学会発表] (計 9 件)

① 大谷真也, 木村好里, 三島良直, Half-Heusler

型 TiNiSn 合金の作製プロセス構築のための相平衡, 日本金属学会 (第 146 回大会), 筑波大学 (つくば市), 2010 年 3 月 29 日

② Takahiro Kenjo, Yoshisato Kimura, et al., Phase stability and thermoelectric properties of half-Heusler compounds (Ti,M)NiSn (M = Zr, Hf), 2010 MRS Fall Meeting, December 1st, 2009, Boston MA, USA

③ 加藤秀樹, 木村好里, 三島良直, SnO₂ の還元反応を利用した粉末冶金法による TiNiSn 熱電材料の作製プロセスと熱電特性, 日本金属学会 (第 145 回大会), 京都大学 (京都), 2009 年 9 月 17 日

④ 木村好里, 浅見千裕, 三島良直ら, Half-Heusler 型 TiNiSn 合金の液相反応焼結による作製と熱電特性評価, 日本金属学会 (第 145 回大会), 京都大学 (京都), 2009 年 9 月 17 日

⑤ 加藤秀樹, 木村好里, 三島良直, SnO₂ の還元反応を利用した粉末冶金法による Half-Heusler 型 TiNiSn 熱電材料の作製プロセス, 日本金属学会 (第 144 回大会), 東京工業大学 (大岡山), 2009 年 3 月 29 日

⑥ Yoshisato Kimura, Hazuki Ueno, Takahiro Kenjo, Chihiro Asami and Yoshinao Mishima, Phase Stability and Thermoelectric Properties of Half-Heusler (M^a, M^b)NiSn (M^a, M^b = Hf, Zr, Ti), 2008 MRS Fall Meeting, December 1st, 2008, Boston MA, USA

⑦ 権丈孝弘, 木村好里, 三島良直, Half-Heusler 型 (Ti,Zr)NiSn 固溶体における二相分離傾向と熱電特性, 日本金属学会 (第 143 回大会), 熊本大学 (熊本), 2008 年 9 月 24 日

⑧ 浅見千裕, 木村好里, 中谷昌史, 寺西利治, 還元反応を利用した粉末冶金法の金属間化合物作製プロセスへの応用, 日本金属学会 (第 141 回大会), 岐阜大学 (岐阜), 2007 年 9 月 19 日.

⑨ 木村好里, 浅見千裕, 上野葉月, 田村幸雄, half-Heusler 型化合物熱電材料の相平衡と単相合金作製プロセス, 日本金属学会 (第 141 回大会), 岐阜大学 (岐阜), 2007 年 9 月 19 日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 好里 (KIMURA YOSHISATO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・准教授
研究者番号：9 0 2 6 2 2 9 5

(2) 研究分担者

三島 良直 (MISHIMA YOSHINAO)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授
研究者番号：0 0 1 4 3 6 6 0

(3) 連携研究者

なし