

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05053

研究課題名（和文）Ni-Ti-Al系ホイスラー合金の新規熱電材料の設計・作製と高性能化

研究課題名（英文）Design, preparation and performance enhancement of a new thermoelectric material of Ni-Ti-Al system Heusler alloy

研究代表者

魯云（Lu, Yun）

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50251179

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、Ni-Ti-Al系ホイスラー合金を対象に第一原理計算による電子構造・状態密度とモンテカルロ有限要素法による熱電特性へのナノ・マイクロ複合効果を解析し高い熱起電力の発現と最適ナノ・マイクロ複合効果を探索し、高性能化への検討を行った。第一原理計算により、Ni量によってNiMnTiAlのDOSよりフェルミ準位近傍に擬ギャップが形成しており、フェルミ準位の最適化によって高いゼーベック係数が期待される。続いて、モンテカルロ有限要素法によるマイクロ解析について、その結果よりTiO_{2-x}/Niランダム分散モデルでは、Niの体積率50%付近にパーコレーション閾値が存在し、電気抵抗率が大きく軽減できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高温構造材料としてのNi-Ti-Al系ホイスラー合金を対象に第一原理計算の解析と不定比組成の材料創製による高い熱起電力の解析、およびナノ・マイクロ複合構造の導入による熱伝導率の軽減とモンテカルロ有限要素法によるマイクロ解析は、構造材料の新たな展開として重要である。電子構造・状態密度から、ナノ・マイクロ複合へとマルチスケールにおいて相乗効果を発現させる材料創製および機構解明によって実用可能な高性能Ni-Ti-Al系ホイスラー合金熱電材料を実現することに知見を得ている。

研究成果の概要（英文）：In the present study, the electronic structure and the density of state were analyzed by the first principle calculation for the Heusler alloy of the Ni-Ti-Al system. Also, the effect of the nano and micro structures on a thermoelectric properties was fabricated by the Monte Carlo finite element method. The nano and micro structures were examined and discussed for high thermoelectric force and high performance.

A pseudo-gap forms near the fermi level on the DOS of NiMnTiAl from the first principle calculation and large Seebeck coefficient is expected by optimizing Fermi level by changing the adding amount of Ni.

From micro structure analysis by the Monte Carlo finite element method, the percolation threshold existed in the volume rate about 50%Ni, and the electrical resistivity was reduced greatly in random distribution model of the TiO_{2-x}/Ni

研究分野：材料工学

キーワード：ホイスラー合金 熱電材料 第一原理計算 複合 モンテカルロ有限要素法

1. 研究開始当初の背景

近年、環境やエネルギー問題を改善・解決する対策の一つとして 廃熱、地熱または太陽熱をエネルギー源として温度差によって発電できる熱電材料・素子に関する研究開発に注目が集まっている。一方、実用されている熱電材料には Bi, Te, Pb, Ge といった有毒・希少な元素から構成され、使用できる温度範囲も高々 R.T. ~ 600 (例えば, Bi₂Te₃, PbTe) に限られるなど課題が残されている。工場廃熱などを含む広範な実用化・産業化のためには、有毒・希少な元素を含まず、より高温域で安定に使用できる熱電材料が求められている。そのため金属シリサイド (Mg₂Si), スクッテルダイト化合物, クラスレート化合物, 層状構造酸化物, ホイスラー合金などに関する研究開発が進められている。とりわけホイスラー合金は、上述した熱電材料の課題を突破できる、有望な熱電材料として注目されている。

ホイスラー合金には、一般に XY₂Z (X, Y: 遷移金属元素, Z: sp 元素) で表記されるフルホイスラー合金と XYZ で表記されるハーフホイスラー合金の二種類がある。その中で、耐高温腐食、耐高温酸化性および高温強度に優れる高温構造材料 Ni-Ti-Al 基超耐熱合金もある。熱電材料としてのホイスラー合金には、特異な電子構造による材料設計と高性能化が進められている。熱電材料としてよく知られているフルホイスラー合金 Fe₂VAl に擬ギャップと呼ばれる電子密度構造には、フェルミ準位 EF における状態密度が小さく、なお EF 近傍の状態密度に急峻な変化がある。また、ハーフホイスラー合金 ZrNiSn にごく僅かなバンドギャップが存在するが、フルホイスラー合金と同様にフェルミ準位 EF における状態密度が小さく、EF 近傍の状態密度に急峻な変化がある。Mott の理論によれば、擬ギャップ内でフェルミ準位の最適化によって熱起電力 (ゼーベック係数) の増大と電気抵抗率の軽減が可能である。これまで非化学量論組成と重元素置換などを利用した材料設計と創製によって、既存熱電材料 Bi₂Te₃, PbTe に凌駕するほど、高い出力因子が達成されている。そして、ナノ構造の析出や Hf, Co, Zr, Nb などの置換によるキャリア密度の最適化と熱伝導率の軽減で ZT > 1 に達成できたと報告されているが、実用化・産業化のためには、更なる熱伝導率の軽減や重元素使用の回避など課題として残されている。

2. 研究の目的

本研究では、高温構造材料として研究開発経験のある Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金を対象に第一原理計算を用いる電子構造・状態密度の解析とモンテカルロ有限要素法を用いる熱電特性へのナノ・ミクロ複合効果の解析によって、高い熱起電力の発現と最適ナノ・ミクロ複合効果を探索する。これらの解析・探索をもとに、材料実験で不定比組成とナノ・複合構造を導入した材料創製と材料解析を行う計画である。電子構造・状態密度から、ナノ・ミクロ複合へとマルチスケールにおける材料設計によって複合的相乗効果を発現させる材料探索と機構解明によって実用可能な高性能 Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金熱電材料を実現することを目標としている。

3. 研究の方法

本研究では、電子構造・状態密度から、ナノ・ミクロ複合へとマルチスケールにおける材料設計によって複合的相乗効果を発現させる材料探索と機構解明によって実用可能な高性能 Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金の新規熱電材料を実現することを目標としている。目標達成のため、まず、第一原理計算による Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金について詳細に解析した。既に進めている Ni₂TiAl フルホイスラー合金と NiTiAl ハーフホイスラー合金の電子構造・状態密度の計算・解析を展開して、Ni₂Ti_{1±x}Al_{1±x} と NiTi_{1±x}Al_{1±x}, Ni₂(TiM)_{1±x}Al_{1±x} と Ni(TiM)_{1±x}Al_{1±x}, (M=Cr, Cu など) について解析を行い、フェルミ準位 EF における最適の電子構造・状態密度を形成する組成(不定比と置換元素の量)を見出す予定である。続いて、

これまで開発・確立したモンテカルロ有限要素法を用いて、ナノ Al₂O₃ 粉末、またはミクロ Al₂O₃ ビーズ (直径 < φ0.1mm) を複合した Al₂O₃/Ni₂TiAl と Al₂O₃/NiTiAl ホイスラー合金について熱電特性 (S, ρ, κ) への複合添加量と複合パターンの影響・効果の解明を行った。そして、電子構造・状態密度から、ナノ・ミクロ複合へのマルチスケールにおける材料設計によって複合的相乗効果を発現させる材料探索を行った。そして、これらの解析・探索をもとに Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金について熱電材料の設計と作製に進んだ。これまでの Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金の反応焼結プロセスに関する知見を活かし、放電プラズマ焼結法 (SPS) を用いて Ni₂TiAl と NiTiAl 合金, Ni₂Ti_{1±x}Al_{1±x} と NiTi_{1±x}Al_{1±x}, Ni₂(TiM)_{1±x}Al_{1±x} と Ni(TiM)_{1±x}Al_{1±x} (M=Cr, Cu など) 合金、および Al₂O₃/Ni₂TiAl と Al₂O₃/NiTiAl ホイスラー合金複合材料を作製する。それから、材料解析と熱電特性の計測を行った。

4. 研究成果

初年度では、第一原理計算による Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金の状態密度とバンド構造について詳細に解析し、Ni₂TiAl の状態密度を求めることができ、擬ギャップの存在を確認できた。フェルミ準位より離れたエネルギー準位に存在しているため、高性能化にはフェルミ準位近傍で状態密度の変化が大きいエネルギー準位へのフェルミ準位の移動が必要である。また、ゼーベック係数は温度の上昇と共に増加し、800K において -0.33μV/K となることが推定された。フェルミ準位の調整のために非化学量論組成と他元素置換をした Ni-Ti-Al 系の状態密度を求めたが、非化学量論組成ではフェルミ準位の調整が困難であることを明らかにした。Ti を一部 V 置換した Ni-Ti-V-Al 系ではゼーベック係数が 300K 付近で極値を持

ち、 Ni_2AlTi と比べて大きい値となったため、室温でのゼーベック係数の向上には有効であることが示唆された。初年度の結果をまとめ学会で2件の研究発表が行った。

初年度に続き、SPSを用いて Ni_2TiAl と NiMnTiAl の焼結体を作製して熱電特性を測定し第一原理計算の結果と併せて検討を行った。その結果、第一原理計算により、 Ni_2AlTi および $\text{Ni}_{1.875}\text{AlTi}_{1.125}$ のDOSを計算することができた。 Ni 量を減らし、 Ti 量を増やすことによりフェルミ準位が低エネルギー側に移動することが明らかになった。また、 Ni_2AlTi と $\text{Ni}_{1.875}\text{AlTi}_{1.125}$ の両方において擬ギャップの存在が確認できた。SPS焼結を用いて保持温度1273Kで Ni_2AlTi の单相焼結体を作製することができた。 Ni_2AlTi と $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{Ti}$ の複相の試料の熱電特性測定より、電気抵抗率は軽減できたが、ゼーベック係数も小さかった。これらの結果をまとめ学会での研究発表が行った。また、本研究に関連して学術論文が1件あった。

これまで、第一原理計算による電子構造を解析し、フェルミ準位における状態密度が小さく、フェルミ準位近傍の状態密度に急峻な変化がある組成の Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金および Ni 原子を他元素で置換した Ni-M-Ti-Al 系ホイスラー合金を探索し、その熱電特性の解析を行い、高性能化への検討を行った。その結果、(1)第一原理計算により、 Ni 量を減らすことによりフェルミ準位が価電子帯側、 Ni 量を増やすことにより伝導帯側に移動することが明らかになった。(2) NiMnTiAl のDOSよりフェルミ準位近傍に擬ギャップが形成しており、フェルミ準位を最適化することで高いゼーベック係数が期待されることが明らかになった。(3) Ni_2TiAl と NiMnTiAl のゼーベック係数とZTが計算できた。続いて、モンテカルロ有限要素法によるマイクロ解析について、有限要素解析結果と複合則との比較では、直列複合則とはよく一致した。 $\text{TiO}_{2-x}/\text{Ni}$ ランダム分散モデルでは、 Ni の体積率50%付近にパーコレーション閾値が存在し、電気抵抗率が大きく低下した。また $\text{TiO}_{2-x}/\text{Ni}$ ランダム分散モデルでは、無次元性能指数は Ni の体積率を増加させるほど大きくなった。これまでの研究結果をまとめ、学会で6件(熱電材料関連計10件)の研究発表、および2件の査読付き学術論文があった。

本研究によって、高温構造材料としての Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金を対象に第一原理計算を用いる電子構造・状態密度の解析とモンテカルロ有限要素法を用いる熱電特性へのナノ・マイクロ複合効果の解析から、高い熱起電力の発現する組成が明らかになり、電子構造・状態密度から、ナノ・マイクロ複合へとマルチスケールにおける材料設計によって複合的相乗効果によって実用可能な高性能 Ni-Ti-Al 系ホイスラー合金熱電材料を実現すること知見を得ている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Liang Hao, Yan Zhan, Ryota Kubomura, Shingo Ozek, Shiqi Liu, Hiroyuki Yoshid, Yingrong Jin, Yun Lu	4. 巻 853
2. 論文標題 Preparation and thermoelectric properties of CuAlO ₂ compacts by tape casting followed by SPS	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 157086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2020.157086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Lijun Wang, Zhengxu Li, Shingo Ohira, Takaomi Itoi, Hiroyuki Yoshida, and Yun Lu	4. 巻 32
2. 論文標題 Study on the fabricated non-stoichiometric titanium dioxide by in-situ reduction with carbon powder via spark plasma sintering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J Mater Sci: Mater Electron	6. 最初と最後の頁 24698-24709
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10854-021-06861-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 李正旭, 黄嘉一, 上間啓祐, 千島大周, 吉田浩之, 魯云
2. 発表標題 Ni-Ti-Al系ホイスラー合金の熱電特性解析と高性能化への検討
3. 学会等名 日本材料学会第6回材料WEEK材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 黄嘉一, 上間啓祐, 李正旭, 吉田浩之, 魯云
2. 発表標題 Ni-Al-Ti系ホイスラー合金の熱電特性と解析
3. 学会等名 日本材料学会第5回材料WEEK材料シンポジウム (ワークショップ)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 黄嘉一、蒋毅男、LIU SHIQI、吉田浩之、魯云
2. 発表標題 ナノ複合TiO ₂ -x熱電材料の高性能化と解析
3. 学会等名 日本材料学会第5回材料WEEK材料シンポジウム(ワークショップ)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上間啓佑, 李正旭, 千島大周, 吉田浩之, 魯云
2. 発表標題 有限要素法を用いたTiO ₂ -x-Ni複合熱電材料の特性解析
3. 学会等名 日本材料学会第6回材料WEEK材料シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 千島大周, Zhengxu Li, 吉田浩之, 糸井貴臣, 魯云
2. 発表標題 新たなNi系ホイスラー合金熱電材料の作製及び解析
3. 学会等名 第29回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李正旭、上間啓佑、吉田浩之、糸井貴臣、魯云
2. 発表標題 モンテカルロ有限要素法を用いたNi/TiO ₂ -x複合熱電材料の特性解析
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 正旭、黄 嘉一、千島 大周、吉田 浩之、糸井 貴臣、魯 云
2. 発表標題 Ni-Ti-Al系ホイスラー合金の熱電の作製と高性能化
3. 学会等名 日本機械学会 2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

千葉大学 大学院工学研究院融合理工学府機械工学コース 材料・強度・変形教育研究領域 魯研究室 https://apei.tu.chiba-u.ac.jp/Luyun-HP.html Journal of Alloys and Compounds https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820334502?via%3Dihub 千葉大学 大学院工学研究院融合理工学府機械工学コース 材料・強度・変形教育研究領域 魯研究室 http://apei.tu.chiba-u.jp/Luyun-HP.html
--

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
研究分担者	糸井 貴臣 (ITOI TAKAOMI) (50333670)	千葉大学・大学院工学研究院・教授 (12501)	

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
---------	---------