

平成 29 年 4 月 26 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420664

研究課題名(和文) ホイスラー化合物熱電材料の非化学量論組成を利用した性能向上とその機構解明

研究課題名(英文) Enhancement of thermoelectric properties of off-stoichiometric Heusler compounds and elucidation of its mechanism

研究代表者

西野 洋一 (NISHINO, Yoichi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50198488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：非化学量論組成 $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x-y}\text{Ta}_y\text{Al}_{1-x}$ 合金において、Vリッチ組成($x>0$)はn型、Alリッチ組成($x<0$)はp型になる。n型合金の出力因子は最高で $5.8 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ となり、熱伝導率は非化学量論組成とTa置換の相乗効果により 5.6 W/mK に減少する。そのため、無次元性能指数は400Kで $ZT=0.29$ に達した。また、p型合金の出力因子は $3.3 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ で、350Kで $ZT=0.13$ を示した。一方、n型の $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ 合金にTiドーピングしてp型に制御した結果、Ta置換をしなくても上記と同等の ZT が得られた。

研究成果の概要(英文)：Off-stoichiometric $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x-y}\text{Ta}_y\text{Al}_{1-x}$ alloys are of n-type for V-rich composition ($x>0$) but of p-type for Al-rich composition ($x<0$). The n-type alloy shows the power factor reaching $5.8 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$, in parallel with the possession of the thermal conductivity as low as 5.6 W/mK , because of the synergistic effect of off-stoichiometry and Ta substitution. Thus the dimensionless figure of merit leads to $ZT=0.29$ at 400K. In addition, the p-type alloy shows the power factor of $3.3 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ and $ZT=0.13$ at 350K. On the other hand, the p-type alloys derived from n-type $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ with Ti doping show a comparable value of the above ZT even without Ta substitution.

研究分野：工学

キーワード：熱電変換材料、ホイスラー化合物、擬ギャップ、ゼーベック効果、価電子濃度、非化学量論組成、電子構造、熱伝導率

1. 研究開始当初の背景

(1) 擬ギャップ系ホイスラー化合物では、擬ギャップ内でフェルミ準位のエネルギー位置を制御して状態密度曲線の急峻な部分にシフトさせることにより、ゼーベック係数の絶対値が大幅に増大することを明らかにした。フェルミ準位 E_F を最適化するには、第四元素で部分置換する方法が有効であり、置換元素のサイト選択性を利用して各種元素で置換した Fe_2VAl 合金のゼーベック係数を系統的に調べてきた。その結果、置換元素の種類によって p 型と n 型両方の熱電材料が得られることが分かった。

(2) Fe_2VAl 基熱電材料のゼーベック係数は、置換元素の種類によらず合金の価電子濃度 (VEC) に依存しており、ベースである Fe_2VAl のバンド構造によって決定される。言い換えれば、元素置換のみではゼーベック係数の VEC 依存性で決まる値以上の性能向上は困難である。さらに、ゼーベック係数がピークとなる温度は 250K~350K に限られていた。ところが最近になって、ベースの Fe_2VAl の V/Al 組成比を化学量論組成からわずかにずらすだけで、ゼーベック係数が増大すると同時にピーク温度も上昇することを見出した。

2. 研究の目的

(1) Fe_2VAl の V と Al を化学量論組成からずらした合金について、p 型、n 型ともにゼーベック係数の増大と同時にピーク温度の上昇が可能かどうかを調べる。また、これらをベース材料として、さらに第四元素置換を行なってフェルミ準位のエネルギー位置を最適化することや V と同族元素の Ta や Nb で置換することにより熱電性能の飛躍的な向上を目指す。具体的には、ゼーベック係数の絶対値として、p 型では 110 $\mu V/K$ 以上、n 型では 180 $\mu V/K$ 以上を目標とする。さらに、ゼーベック係数のピーク温度として、500~600 K まで高温化することを目標として性能向上を図る。

(2) ボルツマン輸送方程式を基礎におけば、ゼーベック係数はフェルミ準位における状態密度の傾きと絶対値の比に比例する。そこでバンド計算や高分解能光電子分光実験により、ゼーベック係数はフェルミ準位における擬ギャップ構造だけで決まると言ってもいいかどうかを見極める。とくに非化学量論組成の合金単結晶に対して、角度分解光電子分光を駆使してバンド構造やフェルミ面を実験的に描き出すことにより、ゼーベック係数の増大ならびにピーク温度上昇の機構を解明していく。

3. 研究の方法

(1) Fe_2VAl の非化学量論組成としては Fe/V、V/Al および Al/Fe の 3 種類があるが、このうち、V/Al の場合においてゼーベック係数の増

大と同時にピーク温度が上昇する可能性がある。さらに、V と同族元素の Ta や Nb で Al または V サイトを置換することにより、非化学量論組成の効果を実現すると同時に重元素置換による熱伝導率の低減効果を図る。V/Al 非化学量論組成や Ta, Nb 置換では、置換元素のサイト選択性について詳細に調べる必要がある。

(2) 非化学量論組成 Fe_2VAl についてゼーベック係数の増大機構とピーク温度の上昇機構を見極めるには、高分解能光電子分光実験が有力な方法である。そこで、非化学量論組成 Fe_2VAl について良質の単結晶試料を作製して、3 次元角度分解光電子分光の実験によりバンド構造やフェルミ面を実験的に描き出すことで熱電性能向上の起源を明らかにする。

4. 研究成果

(1) $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$ の Al リッチ合金 ($x < 0$) は p 型でゼーベック係数は最高 100 $\mu V/K$ を超えており、V リッチ合金 ($x > 0$) は n 型で最高 160 $\mu V/K$ にも達する。いずれも組成のずれ x の絶対値が大きくなると、ゼーベック係数のピーク温度が 600K 程度の高温までシフトするが、ピーク形状は緩やかになる傾向がある。V/Al 非化学量論組成の合金では、ゼーベック係数の増大と同時に電気抵抗率も減少するため、元素置換をしなくても出力因子は n 型で $6.8 \times 10^{-3} W/mK^2$ 、p 型で $4.3 \times 10^{-3} W/mK^2$ を示す。図1、は V-リッチの n 型合金の結果である。これらの値は、600-700K 以下の温度範囲では ZrNiSn ハーフホイスラー化合物や Mg_2Si 化合物よりも大きいという特徴がある。

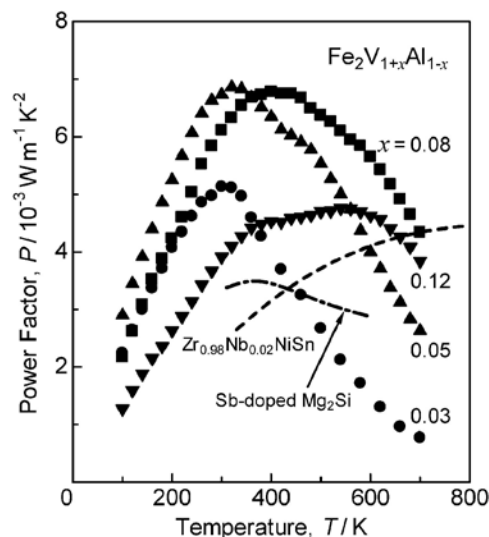


図1. n型 $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$ 合金の出力因子の温度依存性. 700K 以下では、ZrNiSn 系や Mg_2Si 系よりも大きい。

(2) Ta で部分置換した合金 $Fe_2VTa_xAl_{1-x}$ において、ゼーベック係数や電気抵抗率については V リッチ合金の場合とほぼ同様の変化を示す。しかし、熱伝導率は Fe_2VAl の 27 W/mK から Ta

置換により約7 W/mKまで低下した。その結果、図2に示すように400-500 Kで $ZT=0.21-0.22$ が得られている。 $Fe_2VTa_xAl_{1-x}$ について、リートベルト法によりFe, V, Al原子の各サイト占有について調べた結果、Ta原子はAlサイトではなくVサイトを占有しており、そのために押し出されたV原子がAlサイトを占有する。したがって、V/Al非化学量論効果により出力因子が向上するとともに重元素のTa置換により熱伝導率が低減しており、これらの相乗効果により優れた熱電特性を示すことが明らかとなった。

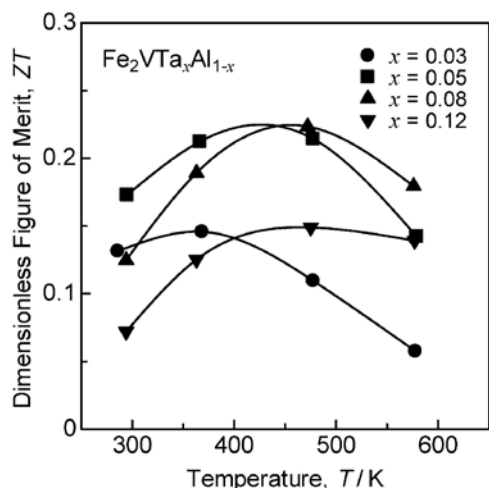


図2. $Fe_2VTa_xAl_{1-x}$ の無次元性能指数 ZT の温度依存性

(3) $Fe_2V_{1+x}Ta_yAl_{1-x}$ 合金におけるゼーベック係数と電気抵抗率はTa置換量には依存せず、V/Al組成比のみに依存する。また、Vリッチ合金はn型となり、Alリッチにするとp型に制御することができた。いずれもV/Al組成比の変化にともない、ゼーベック係数の絶対値が増大すると同時に温度依存性のピークは高温側にシフトする。とくに、Vリッチのn型合金の出力因子は最大で $5.8 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ となり、熱伝導率はTa置換量およびV/Al組成比の変化量の増加とともに減少し、最小で5.6 W/mKとなった結果、無次元性能指数は400Kで $ZT=0.29$ を達成した。また、Alリッチのp型合金の出力因子は最大で $3.27 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ となり、熱伝導率は8.5 W/mKまで低減できたので、350Kで $ZT=0.13$ に達した。これはp型の Fe_2VAl 合金の中では最大である。

さらに、電子構造計算と放射光による光電子分光測定により Fe_2VAl 系合金の熱電特性に及ぼすTa置換の効果を調べた結果、Fe-3dとV-3dの混成効果が弱くなるため、価電子帯がわずかに低結合エネルギー側にシフトするとともに擬ギャップ幅が減少することが分かった。このようなTa置換による電子構造の変化は、n型性能が低下する要因と考えられるが、p型性能の向上には有利である。

(4) $Fe_2V_{1+x}Al_{1-x}$ 単結晶をチョクラルスキー法

により作製し、放射光を利用した三次元角度分解光電子分光 (3D-ARPES) により電子構造を直接観察した結果、Vリッチ合金ではVがAlサイトに入ったことにより軌道の混成が増大しており、擬ギャップ幅の増大が示唆された。このため、ゼーベック係数が増大すると同時にピーク温度が高温側にシフトした可能性がある。

(5) Fe/VおよびV/Al 組成比の2種類を組み合わせた非化学量論組成 Fe_2VAl 合金において、ゼーベック係数の符号はVリッチ組成ではn型、Alリッチ組成ではp型を示す。図3に、400 K, 500Kおよび600 Kにおけるゼーベック係数の組成三角形を示す。 Fe_2VAl 系合金を用いた熱電素子を大量生産する際には、目標となる熱電性能を有する組成の許容範囲を予め明らかにしておくことが重要となる。500 Kで最も高い出力因子は、n型では $Fe_{1.97}V_{1.12}Al_{0.91}$ の $4.0 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ 、p型では $Fe_{2.03}V_{0.89}Al_{1.08}$ の $2.5 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ であった。n型とp型のいずれにおいても、ゼーベック係数の絶対値が最大となる組成から $\pm 1.0 \text{ at.}\%$ の範囲内では最大値の0.9倍以上の出力因子が得られており、組成がわずかにずれても高い出力因子を保持できる。Fe/VおよびV/Al組成比の2種類の非化学量論組成を組み合わせることにより、一方のみの非化学量論組成の合金と比べて熱電性能が向上することが明らかになった。

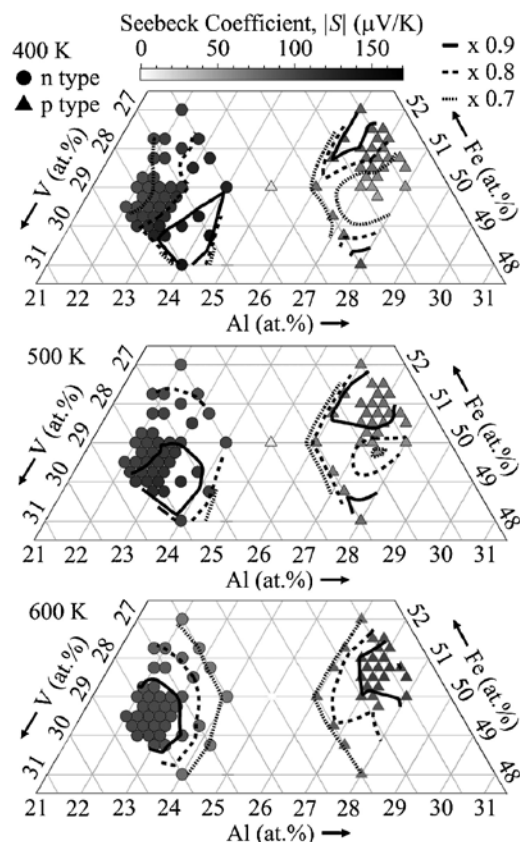


図3. $Fe_2-yV_{1+x+y}Al_{1-x}$ の400K, 500K, 600Kのゼーベック係数の組成三角形。実線、破線、点線は最高値の90%、80%、70%の等高線を示す。

(6) Fe_2VAl 系熱電材料は、p型の熱電性能がn型に比べて低いという問題がある。そこで、V/Al非化学量論組成の合金のうちVリッチのn型合金に対してTi置換を施すことにより、フェルミ準位が伝導帯側から価電子帯側にシフトするように価電子濃度を調整した結果、Vリッチ合金についてp型の無次元性能指数は $ZT=0.133$ まで増加した。これは、Ta置換していない場合の結果であるが、V/Al非化学量論組成のp型合金に対してTa置換した場合と同等以上の性能である。

(7) 鋳造法により作製した Fe_2VAl 系熱電材料についてp-n組成制御に成功し、鋳造組織特有の効果により熱伝導率がアーク溶解材に比べて約20%低下した。これは、結晶粒微細化のほか、鋳造用原材料に含まれる不純物の影響によるものと考えられる。その結果、鋳造材の ZT はアーク溶解材の約103%に増加した。

(8) Fe_2VAl 系熱電材料について、高圧ねじり(HPT)加工による超微細粒組織を形成と熱伝導率の大幅な低減を検討した。HPT加工により結晶性が低下してゼーベック係数も低下するが、HPT加工後に900Kまで熱処理するとアーク溶解材の格子定数と一致した。つまり、熱処理により粒径100nm程度に微細化するとともに粒内の歪が減少し、ホイスラー型規則構造が回復したことを示唆している。

(9) 粉末冶金法を用いて $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$ 焼結体を作製し、V/Al組成比を変化させた結果、価電子濃度の増減によるフェルミ準位シフトおよびキャリアドープ効果により、ゼーベック係数の増加および電気抵抗率の低減効果が得られ、出力因子が増大した。また、図4のように非化学量論的な組成制御による格子欠陥の導入により熱伝導率が低減し、総合的な熱電性能が改善した。

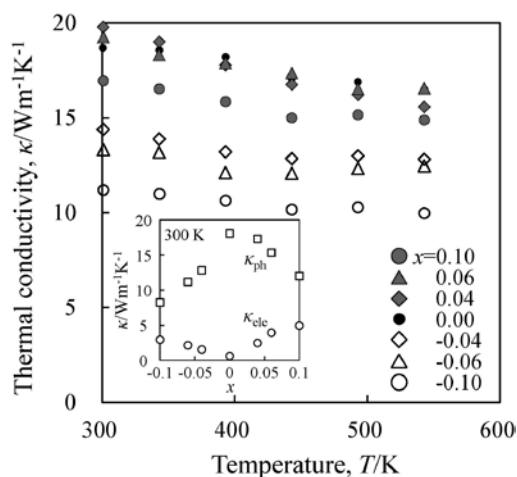


図4. $\text{Fe}_2\text{V}_{1-x}\text{Al}_{1+x}$ 焼結体の熱伝導率の温度依存性。挿入図は、300Kの熱伝導率の電子成分と格子成分の組成 x による変化

焼結体の熱電特性をもとに熱電モジュールの発電性能を検討した結果、最大で2%程度の変換効率が得られた。また、高温排気ガスを熱源とした熱電発電システムの性能を検討し、理想的には50W程度の出力が得られることが分かった。今回の検討条件は、熱電発電による排熱回収の実用化が有望な自動二輪車の高温排気ガスを熱源とする場合を想定して諸条件を決定した。自動二輪車の走行時の排熱量はおよそ数kWのオーダーであり、今回の検討から求めた4kW程度の熱流量と同程度の熱量が排出されている。今後は、自動二輪車の排気系統について詳細な熱解析を進めるとともに、ホイスラー型 Fe_2VAl 合金を用いて熱電発電システムを実際に試作し、自動二輪車の走行燃費の改善効果などの実用性を含めた発電性能の検証を行う。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17件)

- ① K. Soda, S. Osawa, M. Kato, H. Miyazaki, Y. Nishino, Semiconducting Transport Properties in Off-stoichiometric $\text{Fe}_{2-x}\text{VAl}_{1+x}$, JPS Conference Proceedings, 査読有, 3巻, 2014, 017036/1-6
DOI: 10.75666/JPSCP.3.017036
- ② H. Miyazaki, K. Renard, M. Inukai, K. Soda, Y. Nishino, Electronic Structure of Heusler-type $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$ Thermoelectric Materials, 査読有, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 195巻, 2014, 185-188
DOI: 10.1016/j.elspec.2014.07.007
- ③ H. Miyazaki, T. Nakano, M. Inukai, K. Soda, Y. Izumi, T. Muro, J. Kim, M. Takata, M. Matsunami, S. Kimura, Y. Nishino, Electronic and Local Crystal Structures of the ZrNiSn Half-Heusler Thermoelectric Material, 査読有, Materials Transactions, 55巻, 2014, 1209-1214【日本熱電学会第10回欧文論文賞受賞】
DOI: 10.2320/matertrans.E-M2014803
- ④ U. Mizutani, H. Sato, M. Inukai, Y. Nishino, E. S. Zijlstra, Electrons per Atom Ratio Determination and Hume-Rothery Electron Concentration Rule for P-Based Polar Compounds Studied by FLAPW-Fourier Calculations, 査読有, Inorganic Chemistry, 54巻, 2014, 930-946
DOI: 10.1021/ic502286q
- ⑤ K. Hattori, H. Miyazaki, K. Yoshida, M. Inukai, Y. Nishino, Direct Observation of the Electronic Structure in Thermoelectric Half-Heusler Alloys $\text{Zr}_{1-x}\text{M}_x\text{NiSn}$ ($M = \text{Y}$ and Nb), 査読有, Journal of Applied Physics, 117巻, 2015, 205102/1-6
DOI: 10.1063/1.4921812
- ⑥ H. Miyazaki, M. Inukai, K. Soda, N. Miyazaki, N. Adachi, Y. Todaka, Y. Nishino,

Electronic and Crystal Structures of Thermoelectric CaMgSi Intermetallic Compound, 査読有, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 206巻, 2016, 18-23
DOI: 10.1016/j.elspec.2015.11.002

- ⑦ M. Mikami, M. Inukai, H. Miyazaki, Y. Nishino, Effect of Off-Stoichiometry on the Thermoelectric Properties of Heusler-type Fe₂VAl Sintered Alloys, 査読有, Journal of Electronic Materials, 45巻, 2016, 1284-1289
DOI: 10.1007/s11664-015-3999-7
- ⑧ 西野洋一, ホイスラー化合物熱電材料の新展開, 査読有, 日本金属学会誌, 79巻, 2015, 548-554
DOI: 10.2320/jinstmet.JA201503
- ⑨ 西野洋一, ホイスラー合金系熱電材料の進展, 査読有, 金属, 86巻, 2016, 206-212
- ⑩ H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, Effect of Ta Substitution on the Electronic Structure of Heusler-type Fe₂VAl-based Alloy, 査読有, Journal of Applied Physics, 120巻, 2016, 12506/1-5
DOI: 10.1063/1.4962973
- ⑪ Y. Todaka, N. Miyazaki N. Adachi, H. Miyazaki, Y. Nishino, Thermoelectric Property of Bulk CaMgSi Intermetallic Compound, 査読有, Journal of Alloys and Compounds, 691巻, 2017, 914-918
DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.227

[学会発表] (計 46 件)

- ① K. Renard, H. Miyazaki, Y. Nishino, Micro-Structure Investigation on the Sintered Fe₂VTa_{0.05}Al_{0.95} alloy, 日本金属学会2014年秋期(第155回)大会, 2014年09月24日~2014年09月26日, 名古屋
- ② 西野洋一, ホイスラー化合物熱電材料の開発と排熱発電への応用【招待講演】, 第23回排熱発電コンソーシアム, 2014年10月30日, 名古屋
- ③ M. Mikami, Y. Nishino, N. Uchiyama, Development of Heusler Fe₂VAl Alloy and Thermoelectric Module for Power Generation Device【招待講演】, Materials Challenges in Alternative & Renewable Energy 2015, 2015年02月24日~2015年02月27日, Jeju, Korea
- ④ M. Mikami, M. Inukai, H. Miyazaki, Y. Nishino, Thermoelectric Properties of Heusler-type Fe₂VAl Sintered Alloys with Off-Stoichiometric Composition, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2015), 2015年06月28日~2015年07月02日, Dresden, Germany
- ⑤ 西野洋一, ホイスラー化合物熱電材料の新展開【基調講演】, 日本金属学会2015年秋期(第157回)講演大会, 2015年09月16日~2015年09月18日, 博多
- ⑥ 西野洋一, ホイスラー化合物熱電材料の現状と将来【招待講演】, 第13回日本熱電学会学術講演会, 2016年09月05日~2016

年09月07日, 東京

- ⑦ 水谷史仁, 宮崎秀俊, 西野洋一, 環境調和型の新規熱電変換材料TiNiSnの作製と熱電特性評価, 日本金属学会2016年秋期(第159回)講演大会【優秀ポスター賞受賞】, 2016年09月21日~2016年09月23日, 大阪
- ⑧ 内山直樹, 久保和哉, 三上祐史, 宮崎秀俊, 西野洋一, ホイスラー系熱電材料の実用化展開【基調講演】, 日本金属学会2016年秋期(第159回)講演大会, 2016年09月21日~2016年09月23日, 大阪
- ⑨ 増田真也, 宮崎秀俊, 西野洋一, 土谷浩一, 高圧ねじり加工を施したFe₂VTa_xAl_{1-x}合金の超微細粒組織と熱電特性に及ぼす熱処理の影響, 日本金属学会2017年春期(第160回)講演大会【優秀ポスター賞受賞】, 2017年03月15日~2017年03月17日, 東京
- ⑩ Y. Nishino, New Development of Thermoelectric Materials based on Heusler Compounds【招待講演】, XVII International Forum on Thermoelectricity, 2017年05月15日~2017年05月18日, Belfast, UK
- ⑪ M. Mikami, K. Kubo, N. Uchiyama, H. Miyazaki, Y. Nishino, 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2017年05月21日~2017年05月26日, Hawaii, USA

[図書] (計 5 件)

- ① 三上祐史, 内山直樹, 西野洋一, 2015 熱電変換材料&デバイス技術大全, 電子ジャーナル (2014) 108 (50-53)
- ② 西野洋一, 三上祐史, 未利用熱エネルギー活用の新開発と採算性を重視した熱省エネ新素材・新製品設計/採用のポイント, 技術情報協会 (2014) 785 (25-34)
- ③ 宮崎秀俊, 西野洋一, 三上祐史, 熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発, (株)情報機構 (2014) 249 (102-109)
- ④ 三上祐史, 西野洋一, 内山直樹, 自動車排熱回生技術 搭載・実用化に向けたデバイス開発・システム化技術, サイエンス&テクノロジー (2014) 199 (89-104)
- ⑤ 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一, 宮崎 亨, 小坂井孝生, 西野洋一, 若い技術者のための機械・金属材料 第3版, 丸善出版 (2017) 377

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 熱電変換材料

発明者: 西野洋一, 宮崎秀俊, 山田友一郎

権利者: 国立大学法人名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願2014-099117, 特開2015-216280

出願年月日: 2014年05月13日

国内外の別: 国内

○取得状況（計 4 件）

名称：熱電変換材料および発電方法
発明者：西野洋一, 田中 優
権利者：国立大学法人名古屋工業大学
種類：特許
番号：特許第 5688815 号
取得年月日：2015 年 2 月 6 日
国内外の別：国内

名称：熱電変換材料
発明者：西野洋一, 宮崎秀俊, 田中優
権利者：国立大学法人名古屋工業大学
種類：特許
番号：特許第 5773483 号
取得年月日：2015 年 07 月 10 日
国内外の別：国内

名称：Thermoelectric Conversion Material
発明者：Y. Nishino, S. Tanaka
権利者：国立大学法人名古屋工業大学
種類：特許
番号：欧州特許第 2615654 号
取得年月日：2016 年 01 月 06 日
国内外の別：国外

名称：Thermoelectric Material and Method for
Generating Electricity
発明者：Y. Nishino, S. Tanaka
権利者：国立大学法人名古屋工業大学
種類：特許
番号：米国特許第 9276189 号
取得年月日：2016 年 03 月 01 日
国内外の別：国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://enemat.web.nitech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西野 洋一 (NISHINO, Yoichi)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：5 0 1 9 8 4 8 8

(3) 連携研究者

宮崎 秀俊 (MIYAZAKI, Hidetoshi)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：1 0 5 4 8 9 6 0