

エネルギー変換効率の高い機能性材料の創製と評価技術に関する研究

材料環境部

川上雄士

久留米工業高等専門学校

奥山哲也

熱電変換材料は熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できるため、環境低負荷エネルギー変換材料として注目を集めている。熱電変換材料の中でもハーフホイスラー合金は、特に高い変換効率を示すため、期待が大きい。しかしながら、本合金は熱伝導率が高いという欠点を有しており、熱伝導率の低下が実用化の鍵となっている。本研究では、熱伝導率の低下を目的に、TiNiSnハーフホイスラー合金のSnサイトを原子半径の小さいSb原子で置換させる研究を放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering: SPS)装置を用いて行った。得られた焼結体において、熱伝導率の低下は実現できなかったが、導電性の向上により、置換していないTiNiSn合金を超える無次元性指数(ZT)が得られた。

1. はじめに

将来の代替エネルギー開発や省エネルギー化に向けた技術の一つとして、熱エネルギーを直接電気エネルギーへと変換する熱電変換材料関連の技術がある。熱電変換効率の向上には、高性能かつ p および n 型を示す材料探索が必要不可欠であり、n 型を示す熱電変換材料の一つとしてハーフホイスラー合金が注目されている。この合金は高いゼーベック係数と高導電性の利点と高熱伝導率の欠点を有することを特徴としている。この欠点を克服するために副格子サイトを別の原子で置換することが有効であるといわれている¹⁾。本研究では、ハーフホイスラー構造を示すTiNiSn基合金に着目し、その結晶格子歪みを生じさせ、フォノン散乱による熱伝導率低減および、導電率の向上を図ることを目的として、図1に示すSnサイトを原子半径の小さいSb原子で置換²⁾させることを試みた。

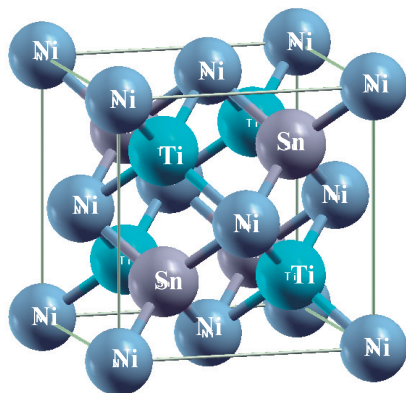


図1 TiNiSn ハーフホイスラー構造

2. 実験方法

用いた原材料は、高純度化学研究所製の純度99.9%、粒径 $45\mu\text{m}$ のTi、粒径 $63\mu\text{m}$ のNi、粒径 $63\mu\text{m}$ のSnおよび粒径 $150\mu\text{m}$ のSbの粉末である。TiNiSn、TiNiSbのエネルギーバンド構造より、TiNiSn $_{1-x}$ Sb $_x$ の組成を $x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$ とした。各組成に調整混合した粉末を、一軸加圧成形機を用いて成形圧力98MPa、保持時間60secの条件で $10 \times 7 \times 30\text{mm}^3$ の圧粉体を作製した。成形した圧粉体は、石英管に入れ石英管中に5%水素希釈Arガスを流しながらシリコニット炉に挿入し、1273Kで10.8ksec保持の条件で焼結後炉冷し、1次焼結体を得た。

その後、均質な試料を得るために1次焼結体を一旦粉砕した後、短時間で緻密な成型体を得ることが可能なSPS法によって二次焼結した。焼結実験には、SPSシンテックス製放電プラズマ焼結機SPS-3.20 MK-IV(平成13年度財団法人JKA補助物件)を用いた。SPSによる焼結体試料サイズは、 $\phi 20\text{mm} \times 10\text{mm}$ とした。SPSでの焼結は、粉末原料を予備焼結なしに直接焼結し、焼結温度は $1073\text{K} \times 600\text{sec}$ 、焼結圧力は40MPa一定とした。

焼結後の各試料はXRD, TEM(平成11年度電力資源移出県等交付金補助物件), 気孔率, 熱伝導率, 導電率, ゼーベック係数測定等により評価した。

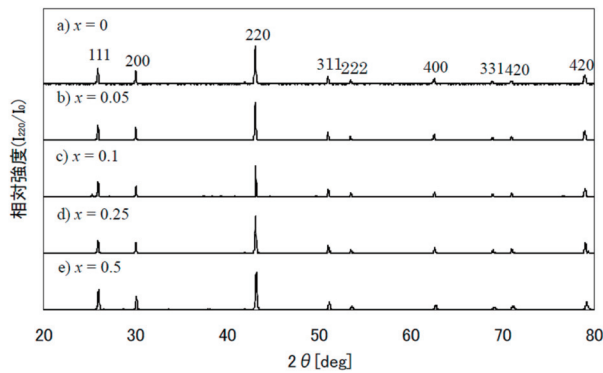


図 2 TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) SPS処理試料のXRD測定結果

3. 結果および考察

3.1 XRD測定結果

図 2 にSb置換量を変えた時のSPS処理試料のXRD測定結果を示す。図中、a) $x=0$ はSbを添加していないTiNiSnの三元系の結果を示している。各回折ピーク位置をみると、いずれの試料においてもハーフホイ슬ー合金を示す回折ピークが確認できる。本実験の手法によってもほぼ単一組成の合金が得られたことがわかる。

3.2 TEM観察結果

本研究では組成 $x = 0.5$ の試料についてTEM観察を行った。その結果を図 3 に示す。図中の、a) は 1 次焼結処理後の観察結果である。a) の明視野像を詳細にみると、粒子は微粒子であり、また、リング状の電子線回折図形であることより、多結晶体であることがわかる。回折図形の同定を行ったところ、ハーフホイ슬ー構造を示す回折リングが存在した。しかし、ハーフホイ슬ー構造を示す回折位置とは異なる同定できない回折リングも多数みられた。この回折リングの存在は、今後の検討課題である。続いて、b) のSPS処理後の明視野像をみると、薄片状の物が多数重なっている様子が濃淡の違いによりわかる。電子線回折図形ではリング状ではなく回折斑点として現れているため、結晶性が向上したことがわかった。また回折図形より同定を行ったところ、ハーフホイ슬ー以外の回折斑点はほぼ消え、ハーフホイ슬ー構造を示す回折図形が 3 つ (A, B, C) 回転するように重なっていることがわかった。これより、ハ

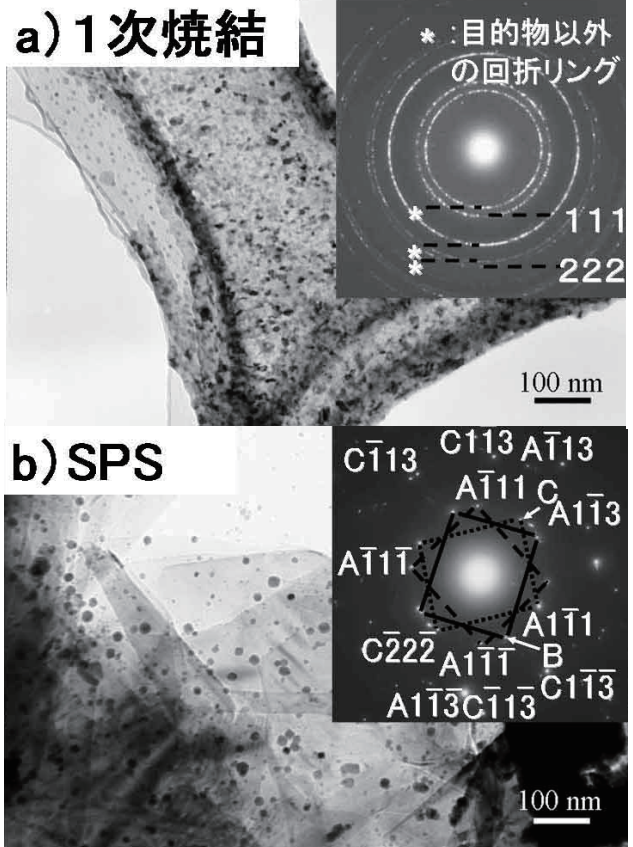


図 3 TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0.5$) の 1 次焼結および SPS 処理後の明視野像と回折図形

ーフホイ슬ー構造をもつ薄片状の物が 3 つ重なっていると考えられる。これらの結果より、SPS処理により結晶化が進行することがわかった。

3.3 気孔率・熱伝導率測定結果

図 4 に、TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) 合金のSPS処理後の、室温における気孔率 (赤線) ・熱伝導率 (青線) の測定結果を示す。気孔率に関してみると、本研究で作製した試料の気孔率はほぼ 20% で一定の値をとることがわかる。これより、SPS処理で試料作製を行うと合金組成によらず、同じように緻密化が進み、その結果、気孔率がほぼ一定となるものと考えられる。

一方、室温での熱伝導率に着目すると、期待されていたSb置換量に応じた減少はほとんどみられず、逆にSb置換量に応じ、増加する傾向がみられた。このことより、Sb置換による格子ひずみの導入により生じるフォノン散乱は、室温では熱伝導率の低下に

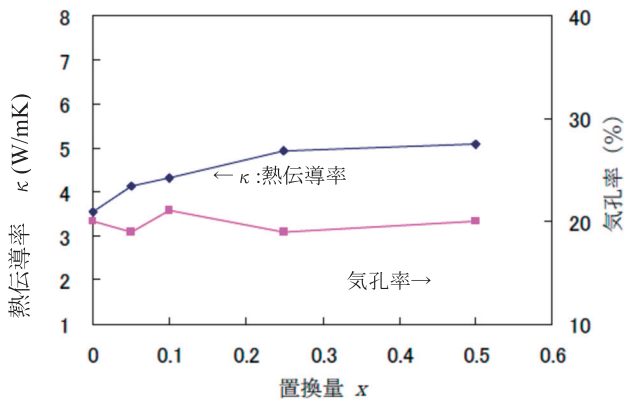


図 4 TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) の SPS 処理後の室温での気孔率・熱伝導率測定結果

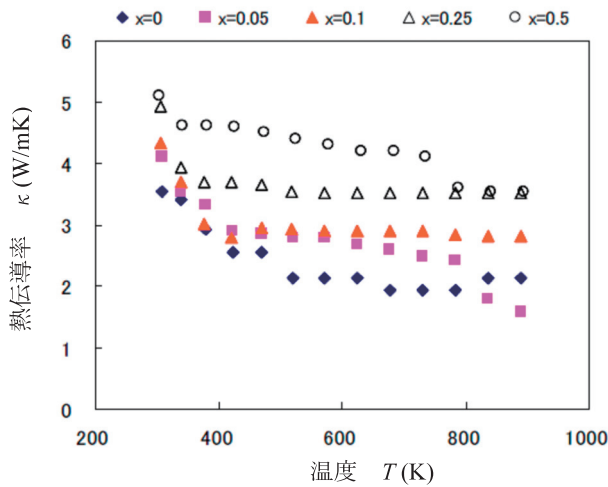


図 5 TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) における SPS 処理後の熱伝導率温度依存性

あまり影響しないことがわかった。また、原子価が 4 価の Sn を 5 価の Sb で置換することで価電子が 1 個余り、ドナーとなるため、Sb 置換に伴い熱伝導率が増加する傾向が現れたと考えられる。

図 5 に、TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) における SPS 処理後の、熱伝導率の室温～900K 範囲での温度依存性の測定結果を示す。今回の測定結果では、各組成ともに温度 600～900K の中温～高温領域において熱伝導率の低下が得られた。これより、中温～高温領域で利用できる熱電変換材料の作製が可能であると考えられる。

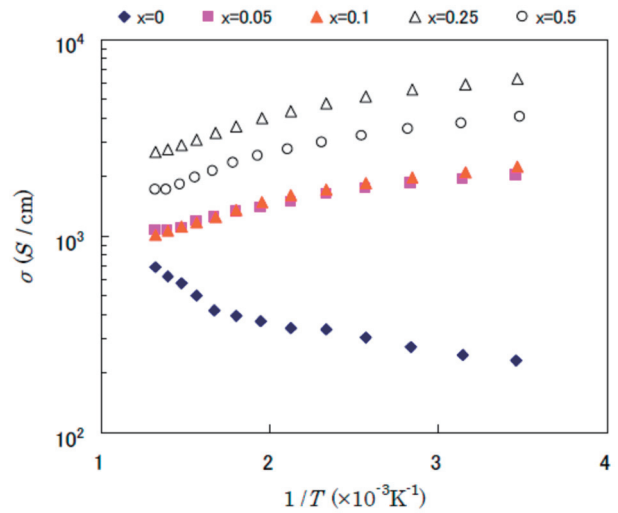


図 6 TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) における SPS 処理後の導電率温度依存性

3.4 導電率、ゼーベック係数測定結果

(1) 導電率測定結果

図 6 に TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) における SPS 処理後の導電率測定を行った結果を示す。測定温度範囲は、室温～900K である。横軸は絶対温度の逆数、縦軸は導電率の対数を表示し、プロットした。ここで、室温では各組成ともに導電率が 10³ S/cm 程度の値を示す。図 6 を詳細にみると、組成 $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.5$ において温度上昇に伴い導電率が低下する金属的性質を示すのに対し、組成 $x = 0$ では温度上昇に伴って導電率が上昇しており、半導体的な温度依存性を示している。これは、Sb 置換によりフェルミエネルギーが伝導帯に位置していることによるためと考えられる。

(2) ゼーベック係数測定結果

図 7 に TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) における SPS 処理後のゼーベック係数測定を行った結果を示す。測定温度範囲は室温～900K である。

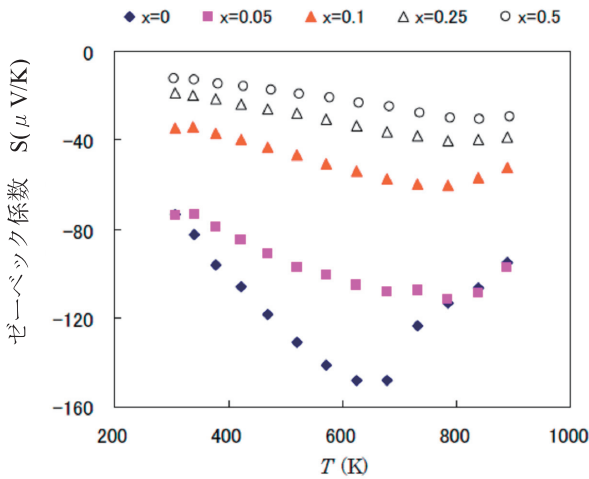


図 7 TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$)における SPS 処理後のゼーベック係数温度依存性

ここで横軸は温度，縦軸はゼーベック係数である。各組成ともにゼーベック係数が負の値を示しており，キャリアは電子優勢と考えられる。ここで，ゼーベック係数の大きさに着目すると，Sb 置換量の増加に伴い絶対値が減少する傾向がある。これより，Sb 置換量が少ない低組成側において熱電変換特性の改善が期待できる。

3.5 無次元性能指数 ZT

以上の測定結果をもとに，TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$) SPS 処理後の無次元性能指数 ZT を式 (1) を用い，各測定温度において計算した。図 8 に ZT の温度依存性の結果を示す。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad \dots (1)$$

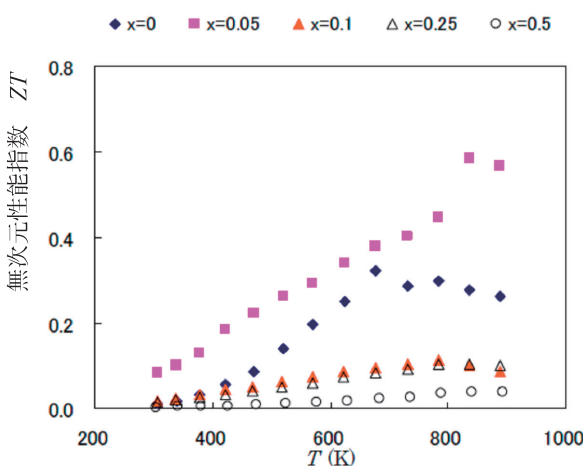


図 8 TiNiSn_{1-x}Sb_x ($x = 0, 0.05, 0.25, 0.5$)における SPS 処理後の無次元性能指数温度依存性

ここで横軸は温度，縦軸は無次元性能指数である。各組成ともに，温度上昇とともに ZT は大きくなり，700～900K ではほぼ一定の最大値をとる。これより，中温～高温領域における熱電変換材料の作製が可能であると考えられる。ここで，組成 $x = 0.05$ に着目すると，組成 $x = 0$ の ZT 値を超える値が得られ，800K で $ZT = 0.58$ が得られた。これは，導電性の向上が影響したと考えられる。よって，Sn サイトの微量 Sb 置換により，無次元性能指数の向上が期待できる。

4. おわりに

熱電変換材料として優れた特性を有する TiNiSn ハーフホイスラー合金熱電変換材料の欠点である高熱伝導率を改善するために，Sn の一部を Sb で置換する方法について検討した結果，以下のようなことがわかった。

- 1) 今回の試料作製では，いずれの組成についてもハーフホイスラー構造を有していることが確認された。
- 2) SPS による焼結によって，気孔率の揃った TiNiSn_{1-x}Sb_x 緻密な焼結体を得られた。
- 3) 熱伝導率測定結果より，室温では Sb 置換量が増加するにつれて，熱伝導率が上昇する。また，各組成ともに，温度上昇に伴い熱伝導率が低下する傾向がみられた。
- 4) 各組成ともに，常温での導電率が 10^3 S/cm 程度の値を示す。組成 $x = 0.05, 0.10, 0.25, 0.5$ では温度上昇に伴い導電率が減少する金属的性質を示したのに対し，組成 $x = 0$ では半導体的な温度依存性を示した。
- 5) 各組成ともにゼーベック係数が負の値を示し，キャリアは電子優勢である。ゼーベック係数は Sb 置換量が増加するに伴い減少する傾向がある。
- 6) TiNiSn ハーフホイスラー合金中の Sn サイトの微量な Sb 置換は，導電性の向上により，置換していない TiNiSn 合金を超える無次元性能指数が得られ，熱電変換特性の向上が期待できる。

参考文献

- 1) 日本セラミックス協会・日本熱電学会：熱電変換材料，日本工業新聞社，pp. 115-119.
- 2) S.-W. Kim and Y. Kimura. et al. : Intermetallics 15 (2007), pp. 349-356.