

# ホイスラー型 $\text{Fe}_2\text{VAI}$ の 熱電材料設計と熱電モジュールの開発

西野 洋一\* 三上 祐史\*\*

## 1. はじめに

ホイスラー化合物は、F. Heusler の発見による  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  に代表されるように、元来は強磁性でない元素を組み合わせて強磁性を示すところに特徴がある。ところが、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  は強磁性の遷移金属を含むにもかかわらず、強磁性がまさに消失する境界にある。さらに、電気抵抗率は 2 K で  $30 \mu\Omega\text{m}$  にも達しており、半導体的な負の温度依存性を示すことが特徴である<sup>(1)</sup>。バンド計算によれば<sup>(2)</sup>、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  は典型的な擬ギャップ系である。擬ギャップ系とは、バンドギャップが開いていないので厳密には金属であるが、フェルミ準位における状態密度がきわめて小さい物質群のことである。この擬ギャップ型電子構造を巧みに利用して熱電材料設計を行うことにより、出力因子で比較する限り  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系を上回る性能を実現しており<sup>(3)(4)</sup>、熱電材料として高いポテンシャルをもつことが注目されている。

本稿では、ホイスラー化合物の擬ギャップ制御による熱電材料設計と熱電性能の現状を明らかにし、 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系熱電材料を利用して実現した熱電モジュールおよび自動二輪車に搭載するために開発した熱電発電ユニット<sup>(5)</sup>について紹介する。

## 2. 擬ギャップ制御による熱電材料設計

### (1) 元素部分置換の効果

Mott の理論<sup>(6)</sup>によれば、ゼーベック係数はフェルミ準位  $E_F$  における状態密度の絶対値に反比例し、そのエネルギー勾配に比例する。擬ギャップ系では  $E_F$  における状態密度が小さいだけでなく、さらに状態密度の立ち上がりも急峻になっている。このため、 $E_F$  のエネルギー位置が擬ギャップの中心からわずかにシフトすると、ゼーベック係数  $S$  が増大するとともに電気抵抗率  $\rho$  は減少することになる<sup>(3)(4)</sup>。このとき、擬ギャップ内で  $E_F$  が価電子帯側にシフトすると p

型、伝導帯側にシフトすると n 型の熱電材料が得られる。 $E_F$  を制御する方法としては元素置換が有効であり、ホイスラー構造における置換元素のサイト選択性を利用することができる。

各種元素で部分置換した  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  系化合物について、ゼーベック係数  $S$  の変化を図 1 にまとめて示した<sup>(3)(4)</sup>。図の横軸は置換元素の組成から換算した価電子濃度 (VEC) である。 $\text{Fe}_2\text{VAI}$  では化学式当たりの総価電子数は 24 であり、1 原子あたりの平均価電子数、つまり価電子濃度は  $\text{VEC}=6$  となる。元素置換により  $\text{VEC}<6$  となる場合は p 型、 $\text{VEC}>6$  では n 型の熱電材料になる。その結果、 $\text{VEC}=6$  を中心として  $S$  の符号が正から負に急変する。さらに図 1 のように VEC で整理すると、置換元素の種類によらず、すべてのデータがユニバーサルな 1 本の曲線上にのっていることがわ

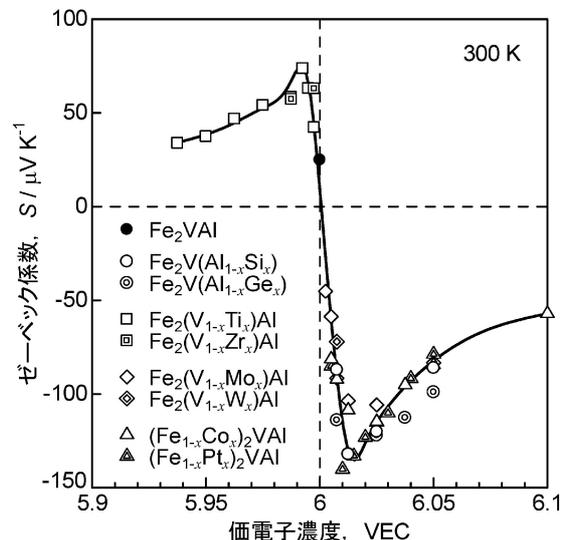


図 1 各種元素で置換した  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  基化合物におけるゼーベック係数の価電子濃度 (VEC) 依存性。  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  は  $\text{VEC}=6$  である。

\* 名古屋工業大学教授；大学院工学研究科(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

\*\* 産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門；研究員

Development of Thermoelectric Materials Based on  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  Heusler Compound and Application to Thermoelectric Module; Yoichi Nishino\*, Masashi Mikami\*\*(\*Department of Frontier Materials, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. \*\*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Material Research Institute for Sustainable Development, Nagoya)

Keywords: Heusler compound, thermoelectric material, pseudogap engineering, Seebeck effect, thermoelectric module, motorcycle thermoelectric generator

2010年11月26日受理

かる。つまり、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 系化合物のゼーベック係数は置換元素の種類によらず、ベースの $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のバンド構造によって決定される。このことから、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ 系化合物では元素置換により電子構造の大きな変化がなく、価電子濃度により $E_F$ のみが変化しており、剛体バンドの特徴を有する電子化合物であるといえる。

## (2) 非化学量論組成の効果

$\text{Fe}_2\text{VAl}$ において元素置換した場合、 $E_F$ が剛体バンド的に変化するだけであるため、熱電特性を飛躍的に向上させることは困難である。ところが、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$ のFeとVを化学量論組成からずらすことにより、擬ギャップ構造を大きく崩すことなく $E_F$ 近傍のバンド構造を変化させることができる。このため、元素置換を行なって $E_F$ を最適化することにより、図1に示したゼーベック係数よりも増大する可能性がある<sup>(7)(8)</sup>。

非化学量論組成の効果を明らかにするために、図2に $(\text{Fe}_{2-x-y}\text{M}_y)\text{V}_{1+x}\text{Al}$ 合金( $M=\text{Ir}, \text{Rh}$ )のゼーベック係数 $S$ を置換元素 $M$ の組成 $y$ に対して整理した結果を示す<sup>(7)</sup>。化学量論組成よりVリッチの合金( $x=0.02, 0.05$ )に対してIrやRhで部分置換すると、化学量論組成の合金( $x=0$ )と比べて $S$ の絶対値が大きくなっており、とくに $x=0.05, y=0.03$ の合金では $S=-170\ \mu\text{V/K}$ にも達している。また、IrとRhは同属元素であり、 $S$ に対する元素置換の効果はほぼ一致している。したがって、非化学量論組成の効果により $E_F$ 近傍のバンド構造が変化し、さらに元素置換の効果により $E_F$ が剛体バンド的にシフトしていると考えられる。さらに、Irのように原子量の大きい元素で置換すると熱伝導率 $\kappa$ は大幅に減少し、置換量 $y=0.10$ の合金では室温で $\kappa=7\ \text{W/mK}$ まで低下した<sup>(7)</sup>。その結果、室温の性能指数( $Z=S^2/\rho\kappa$ )は $Z=8.6\times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}$ という大きな値を示しており<sup>(7)</sup>、n型性能の向上に極めて有効である。

一方、p型性能については、 $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金におけるゼーベック係数 $S$ のTi組成依存性を比較することにより、非化学量論組成の効果を検討した<sup>(8)</sup>。図3に示すように、化学量論組成よりFeリッチの合金( $x=-0.04$ )の $S$ はすべてのTi組成 $y$ でVリッチの合金( $x=0.02$ )を上回っており、 $y=0.03$ において $S=110\ \mu\text{V/K}$ に達している。また、300 Kにおける出力因子( $S^2/\rho$ )は $3.9\times 10^{-3}\ \text{W/mK}^2$ であり、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系に匹敵する大きさである。なお、Vリッチの合金では、Ti置換により $S$ は負から正へ急変しており、 $E_F$ における状態密度のエネルギー勾配の符号が反転したことを表している。つまり、ベースの $\text{Fe}_{1.98}\text{V}_{1.02}\text{Al}$ ではバンド構造の変化により $E_F$ が伝導帯側に位置しているが、Ti置換による価電子濃度の減少とともに擬ギャップの中心を通過して価電子帯側へシフトしたと考えられる。

以上のように、化学量論組成の $\text{Fe}_2\text{VAl}$ に元素置換した場合と比べて、非化学量論組成をベースとする合金ではゼーベック係数の絶対値は飛躍的に増大する。とくにn型性能の向上にはVリッチの合金に元素置換する方法が効果的であり、p型についてはFeリッチの合金をベースとする材料設

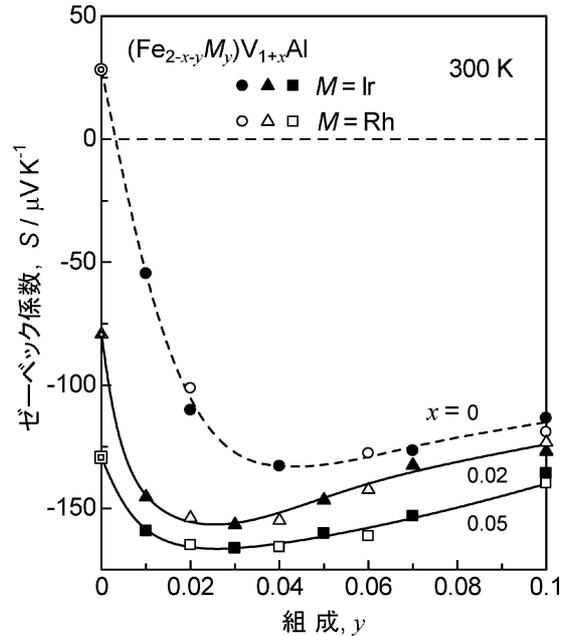


図2  $(\text{Fe}_{2-x-y}\text{M}_y)\text{V}_{1+x}\text{Al}$ 合金( $x=0, 0.02, 0.05$ )におけるゼーベック係数の置換元素( $M=\text{Ir}, \text{Rh}$ )組成依存性。

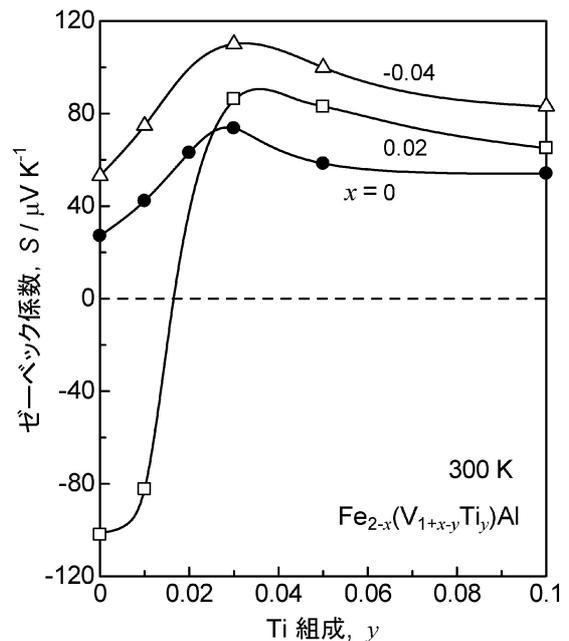


図3  $\text{Fe}_{2-x}(\text{V}_{1+x-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ 合金( $x=0, 0.02, -0.04$ )におけるゼーベック係数のTi組成依存性。

計が有効である。非化学量論組成の合金におけるゼーベック係数増大の起源を明らかにするために、最近になって軟X線光電子分光法による電子構造の研究が行われている<sup>(9)</sup>。

## 3. 熱電モジュールの開発

$\text{Fe}_2\text{VAl}$ 系熱電材料について電極接合方法を検討し、熱電モジュールを開発した。熱電モジュールを構成する素子の組成はn型 $\text{Fe}_2\text{V}(\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1})$ およびp型 $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.9}\text{Ti}_{0.1})\text{Al}$ と

し、粉末冶金法により作製した焼結体を用いた<sup>(10)</sup>。Fe<sub>2</sub>VAl焼結体は抗折強度が800 MPaであり、熱電材料としては高い機械的強度を有することが特徴であるので、実用化においては振動や衝撃に対する高い耐久性が期待できる。熱電モジュールとしての耐久性を確保するためには、高強度な電極接合方法を検討する必要がある。一般的に熱電モジュールを作製する場合には、熱電材料と電極間の接合に接合材が用いられることが多いが、接合材は基本的に低融点材料であり、必然的に接合部の耐熱性や強度が低下する。そこで、Fe<sub>2</sub>VAl焼結体と銅電極との直接接合について検討した結果、加圧下で加熱することによって接触界面に拡散層が形成され、良好に接合されることが分かった。せん断強度試験により評価した接合強度は100 MPa程度であり、はんだなどの接合材を用いた一般的な接合に比べて数倍以上の強度を有する。この接合方法を用いて、図4に示すような18対のp-n対からなる熱電モジュールを作製した<sup>(11)</sup>。このモジュールは4.5 mm角で高さが5 mmの素子で構成され、大きさがおおよそ35×35 mmであるが、このような比較的大面積においてもすべての素子と電極間で良好な接合が得られている。

この熱電モジュールについて、表面温度573 Kのホットプレート上に設置して片方を加熱し、他方を293 Kの水冷ヒートシンクにより冷却した場合の発電試験結果を図5に示す。無負荷時の起電力は0.48 Vであり、最高出力は1.7 Wであった。また、I-V特性から求めたモジュールの内部抵抗は34 mΩであった。Fe<sub>2</sub>VAl系合金は数μmオーダーの低い電気抵抗率を有する材料であり、素子そのものの電気抵抗が小さいため、相対的に接合界面での電気抵抗による影響を大きく受ける。しかし、測定された熱電モジュールの電気抵抗はFe<sub>2</sub>VAl焼結体の電気抵抗率から求めた値とほぼ同程度であり、電極接合界面での電気抵抗が十分に抑えられていることから、電気的にも良好な接合が得られていることが分かった。

開発した熱電モジュールについて、熱電発電ユニットとして自動二輪車に搭載して実車走行試験を行った<sup>(12)</sup>。熱電ユニットの搭載箇所は、温度や取り付け可能面積などを考慮して排気管マフラー部とした。また、温度差を得るための低温側の冷却方法として、二輪車走行時の向かい風を利用する空冷機構とした。このように空冷効果を利用して温度差を得る仕組みとすることにより、熱電発電ユニットを構成する部品としては熱電モジュールと空冷フィンおよび配線のみでよく、比較的簡単な構造とすることが可能である。

この熱電発電ユニットの実車搭載試験では、60 km/hの走行時に7 V-10 Wの出力が安定的に得られることを確認した。この発電量は、モジュール発電試験結果やマフラー部の温度などを考慮すると非常に小さい。この原因はFe<sub>2</sub>VAl系の熱伝導率が比較的高いため、熱電素子に十分な温度差を与えられていないことによると考えられる。熱伝導率の低減だけでなく、より大きな温度差が得られるように熱電ユニットの熱伝達構造の最適化設計を行うことにより、さらに大きな電力が得られると考えられる。一方、二輪車のマフラー部はエンジンや走行している路面の凹凸などからの振動を受け

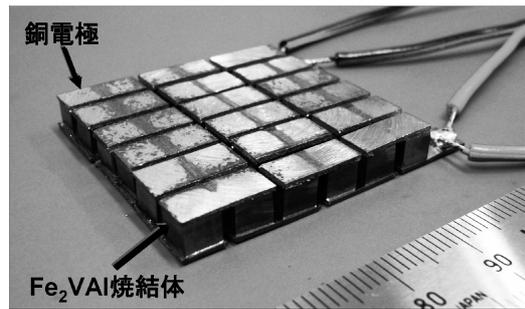


図4 拡散接合法により作製した18対熱電モジュール。

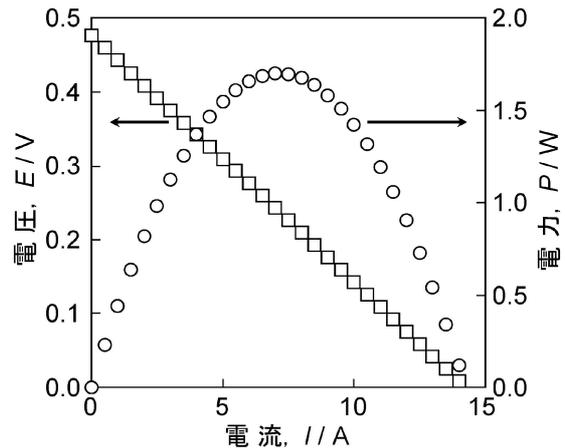


図5 18対熱電モジュールの発電特性。573 Kのホットプレートと273 Kの水冷ヒートシンクで温度差を付与した。

るため、熱電モジュールには過酷な環境である。今回開発した熱電発電ユニットについては、すでに2000 km以上の実車走行試験を行っているが、破損することなく安定して動作することを確認している。このように高い耐久性を実証できたことから、将来的に二輪車だけでなく自動車や飛行機を含めた内燃機関を有するすべての移動体に搭載できる可能性がある。

## 文 献

- (1) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett., **79**(1997), 1909-1912.
- (2) G.Y. Guo, G.A. Botton and Y. Nishino: J. Phys.: Condens. Matter, **10**(1998), L119-L126.
- (3) Y. Nishino: The Science of Complex Alloy Phases, ed. by T. B. Massalski and P. E. A. Turch, TMS, (2005), 325-344.
- (4) 西野洋一: までりあ, **44**(2005), 648-653.
- (5) 西野洋一, 三上祐史: 金属, **79**(2009), 231-236.
- (6) N. F. Mott and H. Jones: The Theory of the Properties of Metals, Clarendon Press, Oxford, (1936).
- (7) 杉浦隆寛, 西野洋一: 日本金属学会誌, **73**(2009), 846-851.
- (8) 三大寺悠介, 井手直樹, 西野洋一, 大和田 毅, 原田翔太, 曾田一雄: 粉体および粉末冶金, **57**(2010), 207-212.
- (9) 原田翔太他: 粉体および粉末冶金, **57**(2010), 213-217.
- (10) M. Mikami, et al.: J. Alloys Compd., **461**(2008), 423-426.
- (11) M. Mikami, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., **47**(2008), 1512-1516.
- (12) M. Mikami, et al.: J. Electron. Mater., **38**(2009), 1121-1126.