

ハーフホイスラー系合金(ZrNiSn)の作製プロセスの検討

Synthesis of ZrNiSn Half Heusler Alloy

津谷 大輔¹⁾

指導教員 桑折 仁¹⁾

研究協力者 加藤 雅彦²⁾ 井上 裕之³⁾

- 1) 工学院大学 先進工学部 環境化学科 関・桑折研究室
- 2) サレジオ工業高等専門学校 電気工学科
- 3) 株式会社 テックスイージー

近年、排熱利用の需要が高まってきている。熱電材料であるハーフホイスラー(HH)合金は様々な作製手法が存在するが、詳細にハーフホイスラーの構造を解析し確認した研究例は少ない。そこで、作製プロセスの最適化を目的とし、各作製段階での分析を行い、状態変化を確認する。今回はアーク溶解後のインゴットの分析を行った。得られたHHおよびフルホイスラー(FH)のXRDパターンから、主相は目的通りの合金であることを確認できたが第二相による弱いピークも確認された。EDX分析の結果、FH合金およびHH合金は組成比のずれはほぼ確認されなかった。

キーワード：排熱利用，機能材料，熱電材料，ハーフホイスラー合金

1. 緒言

現在日本では、一次エネルギーの3分の2が排熱として棄てられている。したがって、社会全体での排熱利用は大きな省エネルギー効果が期待でき、CO₂削減による気候変動解決の有効な手段となる。性能が高く環境に優しい熱電材料の開発が国内外で進められている。

熱電発電は、温度差を固体素子により直接的に電気エネルギーに変換する方法である。熱電材料の性能評価には、無次元性能指数 ZT が使われ、 $ZT = \alpha^2 \rho^{-1} \kappa^{-1} T = \alpha^2 \sigma \kappa^{-1} T$ で示される¹⁾。ここで α はゼーベック係数 [$V K^{-1}$]、 ρ は比抵抗 [Ωm]、 κ は熱伝導率 [$W m^{-1} K^{-1}$]、 T は絶対温度[K]、 σ は電気伝導率 [$\Omega^{-1} m^{-1}$]である。 ZT の向上にはパワーファクター ($\alpha^2 \rho^{-1} = \alpha^2 \sigma$) を大きくし、 κ を小さくする必要がある。

ホイスラー合金には、一般的に、化学式がXY₂Zで表記されるフルホイスラー(FH)合金と、化学式がXYZで表記されるハーフホイスラー(HH)合金の二つがある。どちらも立方晶の構造となる。いずれの構造においても、X原子とZ原子で岩塩構造を構成し、Y原子は構造内にある八つの副格子内の中

心を占める。FH合金の場合すべての副格子内をY原子は占有するが、HH合金の場合は八つのうち四つを占有することになる。代表的なFH合金、HH合金としては、それぞれ、Fe₂VAIやZrNiSnがよく知られている²⁾。しかし、HH合金は半導体的特性により大きな α が期待されるが、 κ も高いという課題がある。熱電材料における熱伝導は、格子振動に起因するフォノンによる伝達が支配的である。そのため、フォノンを散乱させ、熱伝導率を低減させることで性能向上が見込まれる。

本研究では、ZrNiSnHHおよびZrNi₂SnFH合金の作製プロセスにおいて、各段階での分析を試み、プロセスの最適化を試みる。

2. 実験方法

原料には、Zr箔、Ni粉末、Snショットを使用した。これらの原料をZr:Ni:Snが1:1:1(HH)および1:2:1(FH)の組成比で合計4.0[g]となるように秤量した。秤量した原料はAr雰囲気下でアーク溶解を行い、得られた合金は乳鉢と乳棒を用いてへき開させ、その破断面の結晶構造の分析はX-ray Diffraction(XRD)、元素分析はEnergy dispersive

X-ray(EDX)で行った。

3. 結果および考察

HH および FH の XRD パターンを Fig.1 および Fig.2 にそれぞれ示す。それぞれ 40 度付近の主ピークは目的の合金の主ピークと一致した。しかし、他の弱いピークは主相のピークと一致しないため、第二相が析出したと考えられる。次に、HH および FH の EDX による元素分析結果では、FH の元素分析では特定の元素が偏ったような形跡はなく、Ni の存在も明瞭に観察されていた。組成比もほぼ Zr:Ni:Sn が 1:2:1 となっていた。HH の元素分析においても Ni の存在を明瞭に観察されていた。組成比においてもほぼ Zr:Ni:Sn が 1:1:1 となった。

4. 結言

本研究では、HH および FH インゴットを作製した。得られたインゴットをへき開し、結晶構造の分析と元素分析を行った。HH および FH の主ピークは確認することができたが、第二相のピークも現れていた。FH および HH の組成比のずれはほぼ確認されなかった。今後はホットプレス焼結または放電プラズマ焼結後の分析、また、各焼結後の熱処理したインゴットの分析および熱電特性の測定を行っていく。

参考文献

- 1) J.E. Douglas, C. S. Birkel, M. Miao, C. J. Torbet, G. D. Stucky, T. M. Pollock, R. Seshadri, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 183902 (2012).
- 2) K. Kurosaki, *et al.*, *Netsu Sokutei* **43** (3), 91-98 (2016)

謝辞

本研究は公益財団法人 精密測定技術振興財団, JSPS 科研費 JP18K04732 の助成を受けたものである。

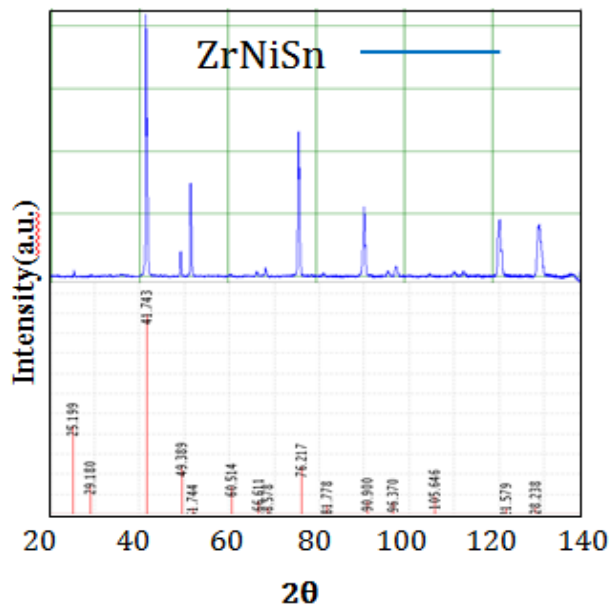


Fig.1 HH の XRD パターン

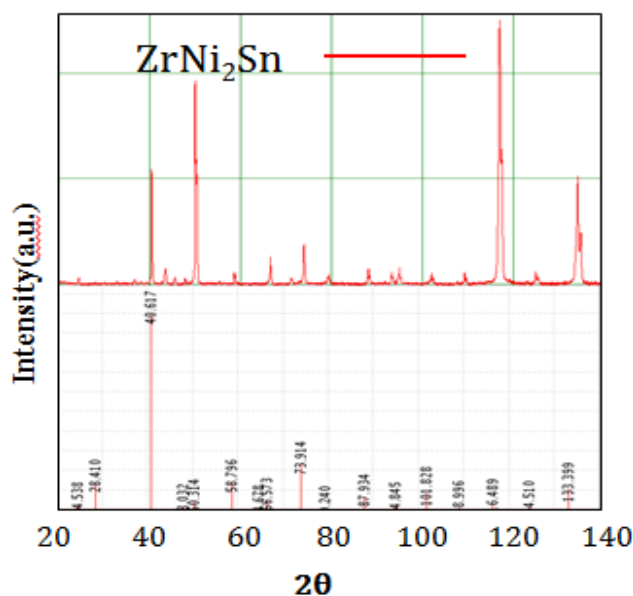


Fig.2 FH の XRD パターン