

#### 4-6. 国立大学法人名古屋工業大学

名古屋工業大学大学院工学研究科物理工学専攻（西野洋一教授）の研究グループは、エネルギー機能材料系のテーマとして、熱電変換材料としての金属間化合物の研究開発に注力している。

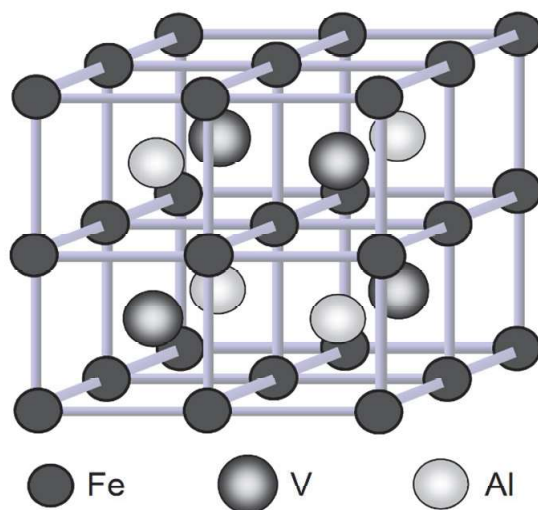
一連の研究開発過程で、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系ホイスラー合金において、特異な電気抵抗の温度特性が発見された[1]。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は、金属元素だけで構成されるにもかかわらず、その電気抵抗の温度特性が半導体的である。

また、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は、既存の熱電材料 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  など) とは異なり、有害元素を含まない環境に優しい熱電材料として期待される。

しかし、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は、そのままでは熱電性能が不十分で、実用に供することはできない。そこで、西野洋一教授の研究室では、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の電子構造に着目し、電子論に基づいて  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の組成比を変えたり、第4元素を添加することによって、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系熱電材料の pn 特性の制御や熱電性能の向上に取り組み、その実用化を目指している[2][3]。

### (1)ホイスラー化合物熱電材料の創製

$\text{Fe}_2\text{VAl}$  合金は、ホイスラー型の結晶構造を有する場合に、フェルミ準位付近に鋭い擬ギャップを有する半金属であり、鋭い擬ギャップをもつ物質は、熱電材料として優れた性能を有する可能性がある。そこで、適切な元素置換を行なうことにより、大きなゼーベック係数と高い導電率を示す優れた熱電材料となることを発見した (図 19)。

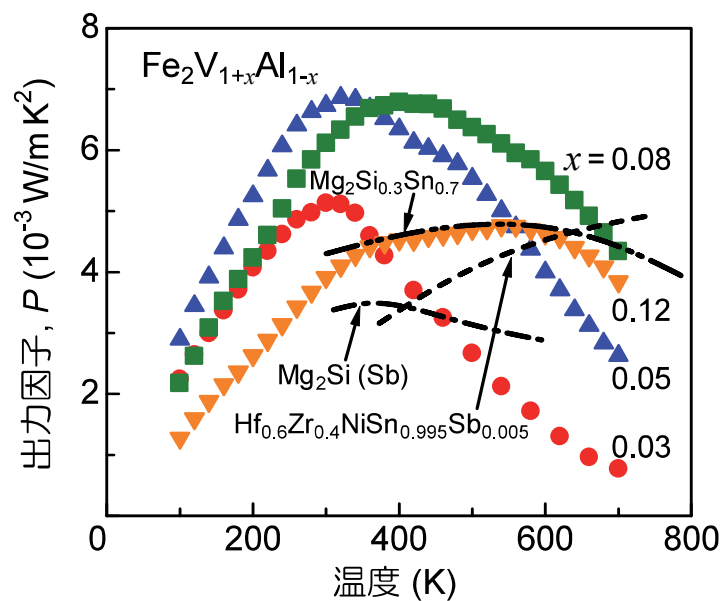


(出所：名古屋工業大学 西野洋一教授提供)

【図 19. ホイスラー化合物熱電材料  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の結晶構造】

また、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  の  $\text{V}/\text{Al}$  組成比を化学量論組成からわずかにずらすことで、元素置換しなくても元素置換した合金と同様にゼーベック係数  $S$  と導電率  $\sigma$  が同時に増大することを発見した。

$n$  型の  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.12$ ) における出力因子  $P (=S^2\sigma)$  の温度依存性を図 20 に示す。組成  $x$  の増加とともに出力因子は増大し、 $x=0.05$  で  $P=6.8 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$  となり、 $\text{Fe}/\text{V}$  非化学量論組成の合金に元素置換した場合に匹敵する大きさを示した (図 20)。



(出所：名古屋工業大学 西野洋一教授提供)

【図 20.  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  合金の出力因子の温度依存性】

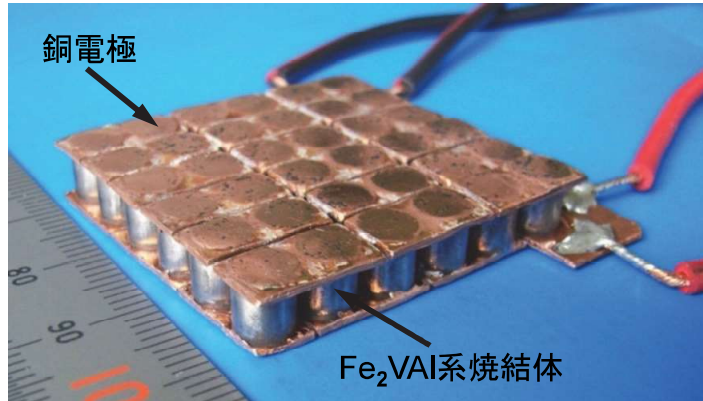
これらはすべて  $n$  型材料のデータであるが、少なくとも  $700\text{K}$  以下の温度範囲では、 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  系の出力因子の方が既存熱電材料のマグネシウムシリサイドやハーフホイスラー合金と比べてもかなり大きいことが分かる。このような出力因子の増大やピーク温度の上昇は、 $p$  型の  $\text{Fe}_2\text{V}_{1+x}\text{Al}_{1-x}$  合金でも確認されており、非化学量論組成の制御だけで出力因子がピークとなる温度を最適化することができることから、熱源の温度に合わせた材料設計を容易に行なうことができる。最近では、重元素置換や高圧ねじり加工による超微細組織化などを駆使して熱伝導率の低減による熱電性能向上の研究も進めている。

## (2)排熱利用による熱電発電素子の開発

高温排気ガスを熱源とした熱電発電システムを想定した場合に、実現性の高い開発ターゲットとして自動車が挙げられる。自動車は、工場など産業分野における排熱に比べて規模が小さく、また設置可能なスペースや重量に対する制限が厳しいため、変換効率のスケールメリットが無く、小型化が可能な熱電発電に優位性がある。また、移動体では一般的な発電所からの低コストな電力が利用できないため、発電コストに対する要求は緩和される。

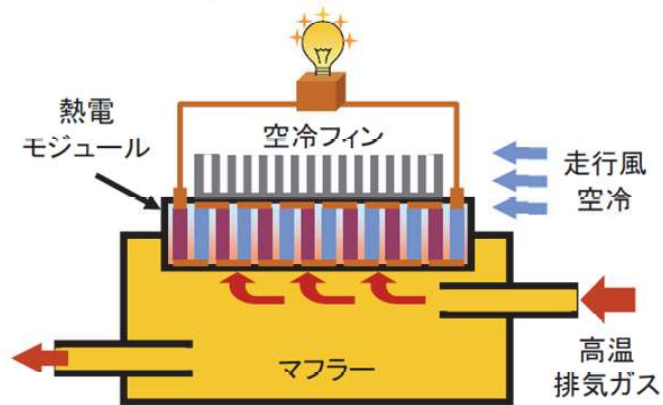
自動車用の熱電発電システムに要求される条件として、走行中における振動や衝撃および頻繁に繰り返される熱サイクルに対する高い耐久性が欠かせない。しかし、一般的に開発されている熱電モジュールは、そのような適応基準のもとに設計されておらず、熱電材料そのものの強度や耐熱性および電極接合部の信頼性も十分に高いとはいえない。特に、自動車用の熱電発電システムに既存の熱電モジュールをそのまま導入することは難しいため、機械的強度や耐熱性に優れた熱電モジュールを新たに開発する必要がある。

このような自動車への搭載要件を考慮し、ホイスラー型  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  合金を用いた熱電発電システムの開発を行なった。自動車用の熱電発電システムには、室温～ $300^\circ\text{C}$ 付近の比較的低温で性能の良い熱電材料が適しているが、ホイスラー型  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  合金は、このような中・低温域で高い発電性能を示す。また、希少元素から構成される既存の  $\text{Bi-Te}$  系に比べて、 $\text{Fe}$  や  $\text{Al}$  など安価で豊富な元素から構成されることから原材料の資源性に優れており、量産性が求められる自動車への応用に適している。実際に作製した  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  熱電モジュールを図 21 に、熱電ユニットを装着した自動二輪車のマフラーと熱電発電ユニットの模式図を図 22 に示す。



(出所：産業技術総合研究所 三上祐史氏提供)

【図 21. Fe<sub>2</sub>VAI 熱電モジュールの実物写真】



(出所：名古屋工業大学 西野洋一教授提供)

【図 22. 熱電ユニットを装着した自動二輪車のマフラー（上）と熱電発電ユニットの模式図（下）】

<参考文献>

- [1]Y. Nishino *et al.*, Semiconductorlike Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type  $\text{Fe}_2\text{VAI}$  Composition. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1909-1912 (1997)
- [2]西野洋一, 三上祐史, “ホイスラー化合物熱電材料の実用化研究—材料設計からモジュール開発まで—”. 日本物理学会誌 **68**, 350-357 (2013)
- [3]西野洋一, “ホイスラー合金系熱電材料の進展”. 金属 **86**, 206-212 (2016)