

CrSi₂熱電材料におけるTiおよびVの添加が熱電特性に及ぼす影響

Effect of Titanium and Vanadium Addition on Thermoelectric Properties of CrSi₂

学籍番号 08607 氏名 藤岡 直樹

指導教員主査 加藤 雅彦

副査 大杉 功

概要

CrSi₂の熱電特性向上を狙い、CrSi₂のキャリア濃度を最適にする添加物としてTiおよびVに着目し、それらを添加したCrSi₂焼結体の熱電特性を測定した。Tiを添加したCrSi₂焼結体は、無添加と比べて比抵抗は減少したが、熱電能はほとんど変わらず、出力因子はわずかしが向上しなかった。Cr_{0.995}V_{0.005}Si₂焼結体の熱電能は100 μVK⁻¹を示し、無添加の84 μVK⁻¹よりも高い値が得られた。比抵抗は無添加の15.9 μΩmよりも低い10.0 μΩmを示し、出力因子は無添加の0.44 mWm⁻¹K⁻²よりも2.3倍大きい1.01 mWm⁻¹K⁻²の値が得られた。

1. はじめに

近年、地球温暖化や化石燃料の枯渇などが世界規模で話題になっており、温暖化対策や省エネルギー化が求められている。環境にやさしい発電方式として風力発電や太陽光発電などといった自然エネルギーを用いた発電とともに熱電発電も環境にやさしい発電方式として注目されている。

熱電発電は熱電材料を用いて、直接熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。また、エネルギー変換部に機械的な可動部が不要で騒音や振動がなく、熱を直接電気エネルギーに変換するため効率の低下も小さく、様々な未利用の熱エネルギーを有効利用できることとして期待される。熱電発電に用いられる材料は熱電能が高く、熱伝導率が低く、電気伝導率が高いことが求められる。これらを満たす材料を熱電半導体という⁽¹⁾。

熱電半導体の中でも、CrSi₂、CoSiは融点がそれぞれ1490および1460と高く、熱電能も比較的高い。またCrSi₂およびCoSiの伝導型はそれぞれp型とn型を示し、それらを接合させたCrSi₂-CoSi熱電素子は1000以上の高温、大気中で使用できると期待される。

これまでの研究でCrSi₂-CoSi熱電素子を試作した⁽²⁾。この素子の更なる熱電特性向上を目指し、第一段階としてn型のCoSiの熱電特性向上の研究が行われた。その結果、Niを添加することで比抵抗が減少し、出力が向上することがわかった⁽³⁾。

次の段階として本研究では、p型のCrSi₂の熱電特性向上を狙い、CrSi₂のキャリア濃度を最適にする添加物や添加量の検討を行った。これまでの報告によれば、CrSi₂にMnを添加した場合、キャリア濃度が減少し、熱電能は添加量13at%までは無添加のCrSi₂より高くなるが、添加量が15at%を越えると伝導タイプがn型に変化すること⁽⁴⁾、Vを添加した場合、キャリア濃度は減少し、熱電能は添加量30at%までは無添加のCrSi₂より低温では低くなるが高温では高くなること⁽⁵⁾、などが報告されている。

本研究では、CrSi₂の熱電特性について、これまで報告されていないTi添加をした場合、および、微量なV添加量の場合について検討を行うことを目的とした。

2. 実験方法

原料として純度99.2%の電解Cr、純度99.9999%のSiスクラップ、純度99.5%のスポンジTi、純度99.7%のVを用いた。原料をCr_{1-x}Ti_xSi₂またはCr_{1-x}V_xSi₂ (x=0.001~0.1)の組成で秤量し、Ar雰囲気中でアーク溶解してボタン状インゴットを作製した。作製したインゴットは微粉砕し、少量はデイフラクトメーターによる粉末X線回折に用いた。粉末に

結合剤としてポリビニルアルコール(PVA)水溶液を加えてスラリー状とし、水分をホットプレートにより蒸発させた。PVA濃度は粉末重量に対して1wt%となるようにした。粉末を50 MPaで仮プレスをし、圧粉体を作製し、軽く砕きながら、ふるいを用いて粒径180~355 μmの団粒に揃えた。団粒を8 mm×33 mmの方形ダイスに充填し、370 MPaで冷間プレスし、圧粉体に成型した。圧粉体を電気炉内に置き、PVAを除去するために、空気送風中400℃まで昇温させた。400℃に達したところで空気送風を止め、電気炉内をロータリーポンプで真空排気し、焼結温度1360℃まで昇温し、3 h焼結を行った。作製した焼結体を耐水研磨紙#320、#600の順で研磨し、X線回折、密度、熱電能αおよび比抵抗ρを測定し、出力因子α²ρ⁻¹を算出した。密度は浮力法により測定した。熱電能は室温で棒状試料の長手方向に0~数Kまでの温度差ΔTを与え、各々のΔTにおける熱起電力を測定し求めた。比抵抗は、2端子2探針法を用いて室温で試料に±50 mAおよび±100 mAの電流を流し、試料中心付近の2 mmの電圧降下を測定し求めた。熱電能が最も大きくなったCr_{0.995}V_{0.005}Si₂焼結体と、比較のためにCrSi₂焼結体のホール係数を測定した。ホール係数は、棒状試料に-0.5~0.5 Tの磁界を与え、磁界と直角に電流を加えて誘起されるホール電圧を測定した。測定したホール電圧からホール係数を算出し、キャリア濃度を求めた。ホール係数の測定温度は温度300~1200 Kまでの100 K毎に測定した。

3. 実験結果および考察

作製した焼結体の相対密度は80%台後半であった。TiおよびVの添加量が多いCr_{0.9}Ti_{0.1}Si₂およびCr_{0.9}V_{0.1}Si₂の組成においても、Ti、V、およびこれらとSiの化合物のピークが観察されなかったことから、TiおよびVは固溶していると考えられる。Cr_{0.9}Ti_{0.1}Si₂以外の焼結体では、半導体相であるCrSi₂の他に、金属相CrSiのピークが見られた。CrSi₂単相にすることによって熱電特性をさらに向上できる可能性がある。CrSi相が現れたのはSi量が不足していると考えられるので、Siの仕込み組成をSi_{2.15}にして焼結体を作製した。X線回折の結果、CrSiのピークは観察されずCrSi₂単相の試料が得られたが、相対密度は70%台に下がってしまった。Siを増やしたことで融点が変わり、焼結温度が十分でないことが考えられたため、改善策を検討中である。

TiまたはVを添加したCrSi₂焼結体の室温における熱電能と比抵抗の測定結果を図1、図2に示す。また、熱電能と比抵抗より算出した出力因子を図3に示す。TiおよびVを添加したCrSi₂焼結体の熱電能は、無添加のもの比べて増加し、比抵抗は減少する傾向が見られた。その中でもCr_{0.995}V_{0.005}Si₂焼結体の熱電能は100 μVK⁻¹を示し、無添加の84 μVK⁻¹よりも高い値が得られた。比抵抗は無添加の15.9 μΩmよりも低い10.0 μΩmを示し、出力因子は無添加の0.44 mWm⁻¹K⁻²よりも2.3倍大きい1.01 mWm⁻¹K⁻²の値が得られた。

Vを添加した試料の熱電能が増加した原因としてキャリア濃度の減少が考えられるため、熱電能が最も大きいCr_{0.995}V_{0.005}Si₂焼結体と、比較のために無添加CrSi₂焼結体について、ホール係数を300 Kから1200 Kまで測定した。Cr_{0.995}V_{0.005}Si₂焼結体のキャリア濃度は10²⁷ m⁻³オーダーであり無添加のCrSi₂焼結体の10²⁶ m⁻³オーダーに比べて10倍大きい値であった。一般にキャリア濃度が増加すると熱

電能は減少するが、室温で測定した熱電能は CrSi_2 よりも $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ の方が高いという矛盾が生じてしまった。そのため、ホール係数測定後の $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ 焼結体の熱電能を、再度室温で測定したところ CrSi_2 焼結体よりも低い値となった。ホール係数測定前後で熱電能が変化した場合の原因について、試料を 1200 K まで加熱したことによって、微量に添加した V が影響を受けたのではないかと考えた。そこで、ホール係数測定前後の試料について蛍光 X 線分析を行ったが、V の添加量が微量であったため V を検出することはできなかった。また、 $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ 焼結体を 1200 K で 1 h 熱処理し、熱処理前後の熱電能と比抵抗を比較したが、熱処理による値の変化は見られなかった。そのため、V の添加量が多い $\text{Cr}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{Si}_2$ 焼結体で再度熱処理を行い、熱処理前後の熱電能と比抵抗を比較したが、熱処理による値の変化は見られなかった。そのことから、熱電特性の変化は加熱による V への影響ではないと考えられる。そのほかにホール係数測定のために試料を切り出した部分の組成が、ホール係数測定前の試料の組成とずれてしまった可能性も考えられる。そこで、あらかじめ V の多い組成の合金、 VSi_2 を用意し、その合金に Cr および Si を加える方法でインゴットを作製し、 $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ 焼結体を作製した。熱電特性を測定したところ熱電能、比抵抗ともに前の作製工程で作製

した試料と同等の値となった。熱処理による影響の有無を確認するために、1200 K で 1 h の熱処理を施し、熱処理前後の熱電特性を比較したが変化はみられなかった。今後はホール係数の測定を行い、キャリア濃度を算出し、無添加の試料と比較することで、V を添加した試料の熱電能が増加した原因が解明できると考えられる。

4. おわりに

CrSi_2 のキャリア濃度を最適にして熱電特性を向上させることを狙い、Ti 添加および V 添加 CrSi_2 焼結体を作製した。その中で $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ の組成で熱電能は最も高い値が得られた。キャリア濃度の変化を調べるため $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ と CrSi_2 のホール係数の測定を行ったところ、 $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ のキャリア濃度は CrSi_2 に比べて増加していた。一般に熱電能が増加するとキャリア濃度は下がるものと予想されるが、この試料では室温における熱電能の測定結果と矛盾が生じてしまった。そこで、組成 $\text{Cr}_{0.995}\text{V}_{0.005}\text{Si}_2$ の試料について再度、熱電能の測定を行ったところ熱電能は組成 CrSi_2 の試料よりも低い値となった。この原因としてホール係数測定のために試料を切り出した部分の組成が、ホール係数測定前の試料の組成とずれてしまった可能性が考えられるが、原因は調査中である。

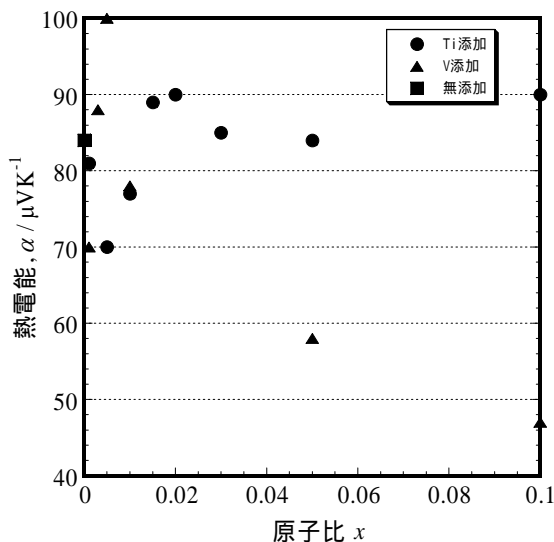


図1 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_2$ および $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Si}_2$ 焼結体の室温における熱電能

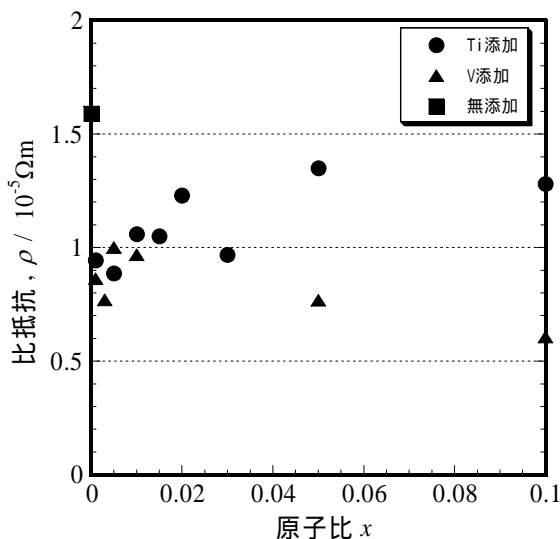


図2 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_2$ または $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Si}_2$ 焼結体の室温における比抵抗

参考文献

- (1) 坂田亮編: 熱電変換 - 基礎と応用 -, 裳華房 (2005), pp.176-177.
- (2) 荒木善夫, 加藤雅彦, 大杉功, 小島勉, 桑折仁, 塩田一路: ファインセラミックス技術による CrSi_2 - CoSi 接合素子の作製, 熱電変換シンポジウム論文集, 2003, pp.128-129.
- (3) 鶴飼寿弘, 加藤雅彦, 磯田幸宏, 桑折仁, 塩田一路: CoSi 焼結体における Ni および Cu の添加が熱電特性に及ぼす影響, 日本熱電学会学術講演会予稿集, 2007, p.71.
- (4) I. Nishida, T. Sakata: Semiconducting properties of pure and Mn-doped chromium disilicides, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol.39, No.5, pp.499-505.
- (5) 坂田民雄, 徳島忠夫: ケイ化クロムおよびケイ化コバルトの熱電特性, 金属材料技術研究所研究報告, 第 6 巻, 第 6 号(1963), pp.1-17.

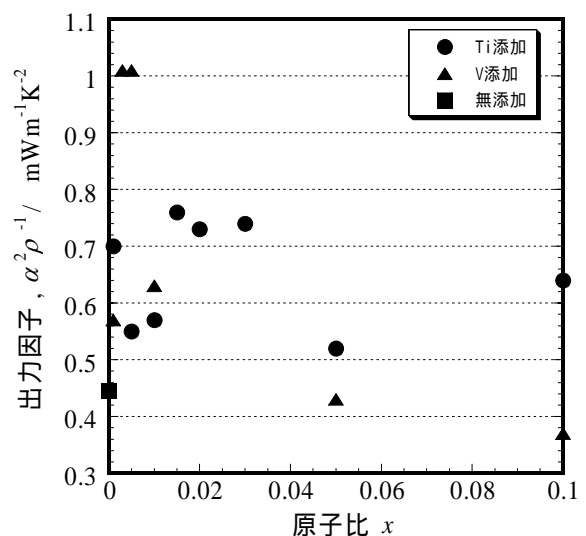


図3 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Si}_2$ または $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Si}_2$ 焼結体の室温における出力因子