

Mg₂Si 系材料の熱電特性向上のための作製方法の検討Examination of Preparation Methods for Improving Thermoelectric Properties of Mg₂Si-based MaterialsEE05 井藤一輝
指導教員 加藤雅彦

1. はじめに

これまで中温領域での発電効率が優れた材料は Bi, Te, Pb などの環境負荷が大きい材料が使われており発電目的での利用ではそれらの元素の揮発等により問題とされてきた。そこで同温度領域においてパワーファクターに優れ、環境低負荷な Mg₂Si に注目した。先行研究では大量生産に適している粉末冶金法による常圧焼結体の作製に成功している^[1]。しかし実用化に向け、さらなる性能の向上が必要である。そのため、本研究ではドーパント量の調整や作製条件を検討し^[2]、Mg₂Si 系材料の熱電特性向上を行うことを目的とした。

2. 実験方法

原料として Mg, Si, Sn, Al の粉末、粒状の Ag を使用し、Mg_{2+α-x}Si_(1-y)Sn_yM_x の組成で秤量した。式中 M はドーパントであり、p 型は Ag、n 型は Al とし、添加量が 1, 3, 7at% となるように $x=0.02, 0.06, 0.14$ とした。 α は Mg の蒸発量を加味した過剰仕込み組成で特性が向上した報告^[3]をもとに考慮した量である。 y は Si を Sn で置換した量であり、0~0.75 の間で変化させた。これらの原料を Ar 雰囲気中の炭素容器内で反応合成し、合成した粉末を 90[μm] 以下に粉砕した。長方形のダイスに充填し、冷間プレスによって圧粉体を成型し炭素容器に挿入し電気炉内で常圧焼結を行った。焼結体の表面研磨後、In 箔を挟んで接触させた熱電対によってゼーベック係数 S を、直流四端子法によって比抵抗 ρ を測定し、パワーファクター $S^2\rho^{-1}$ を算出した。さらに、前年度の焼結体 XRD より Mg, Si, Sn の単相の溶け残りが耐熱性の低下と特性の減少を起こしていたため、合成粉末の作製条件を Mg₂Si と Mg₂Sn に分けたものと、一括熱処理したものととの特性へ及ぼす影響を XRD と熱電特性の両面から検証した。

3. 結果

作製した試料の中で最もパワーファクターの高かった試料の熱電特性を表 1 に示す。p 型及び n 型焼結体ともにドーパント量を増加させるにつれてゼーベック係数、比抵抗ともに減少していく結果となった。p 型では添加量を増加させてもパワーファクターの向上は見られなかったが、加圧焼結により通常作製されている Mg₂SiSn 焼結体と比較しても遜色ない特性を示した^[2]。n 型では 3at% あたりでパワーファクターの向上が見られ、昨年度よりも 2 倍近い値を示したが、7at% のものは焼結せず脆いスポンジ状になってしまった。図 1 に p, n 型における

表 1 作製した試料のトップデータ

	M [at%]	S [μV/K]	ρ [mΩm]	$S^2\rho^{-1}$ [mW/mK ²]
p 型	Ag 1	225	0.052	0.97
n 型	Al 3	-136	0.068	0.27

反応合成粉末と焼結体の X 線回折データを示す。p 型粉末は 1073K, 11h で合成し Mg₂Sn_{0.6}Si_{0.4} 単相にしたものを 983K で焼結すると、Mg₂Sn, Mg₂Si に分相し、表面に MgO がみられた。n 型粉末は 973K, 11h で合成し Mg₂Sn_{0.6}Si_{0.4} と Mg₂Si にしたものを 1153K で焼結すると Mg₂Si が、Mg₂Sn_{0.6}Si_{0.4} に再合成された可能性がある。いずれの X 線回折結果にも素子の耐久性を左右する Mg, Si, Sn の単相のピークは見られなかった。昨年度作製した素子は 673K 程度から分解挙動を示したのに対し、本年度作製した素子は 873K において 100h の大気中での利用でも分解を起こさなかった。

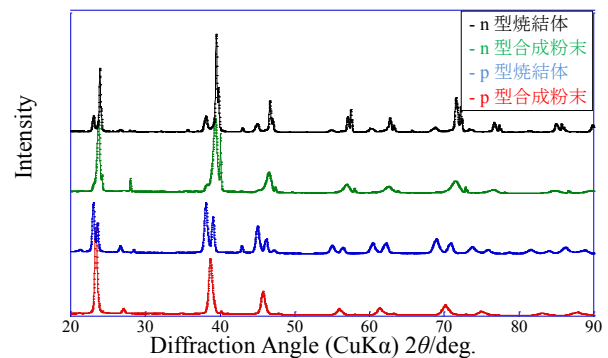


図 1 合成粉末と焼結体の X 線回折データ

4. おわりに

熱電特性の向上を目的とし、作製条件の検討を行った結果、n 型においては粉末合成温度 973K、Al 添加量 3at% の条件で、昨年度よりもパワーファクターは 2 倍近く向上した。しかし、p 型の値にはまだ程遠いため、引き続き検討が必要である。

文献

- [1] ドウマンジュ, 最上, 加藤, 井上, “常圧焼結による Mg₂SiSn の作製”, 第 23 回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム講演要旨集, p.2, (2012)
- [2] Y. Isoda, T. Tada, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Shinohara, “Thermoelectric Properties of p-Type Mg_{2.00}Si_{0.25}Sn_{0.75} with Li and Ag Double-Doping”, J. Electron. Mater. 39, 9, pp.1531-1535, (2010) DOI:10.1007/s11664-010-1280-7
- [3] 富永, 伊藤, “液相-固相反応法で合成した Mg₂Si 系化合物の焼結性と熱電特性に及ぼす Mg 仕込量と B 添加量の影響” 粉体および粉末冶金, 第 60 巻, 第 8 号, pp.354-359, (2013)