

Mg₂(Si,Sn)常圧焼結体の熱電特性向上の検討

Examination of improving thermoelectric properties of normal pressure sintered Mg₂(Si,Sn)

岸川光智¹⁾

指導教員 加藤雅彦¹⁾

研究協力者 井上裕之²⁾

1)サレジオ工業高等専門学校 電気工学科 機能材料研究室

2)株式会社テックスイージー

キーワード：熱電材料・粉末冶金・常圧焼結・冷間プレス・Mg₂(Si,Sn)

1. はじめに

熱電材料とは熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料¹⁾である。中温域で高い熱電特性を持つ Mg₂(Si,Sn)系熱電材料²⁾は原材料が豊富で環境負荷が低い。通常、Mg₂Si 系熱電材料の作製には加圧焼結法が用いられているが、焼結体の形状や一度に焼結できる量に制限がある。そこで本研究室では、大量生産が可能な常圧焼結法に着目し、Mg₂(Si,Sn)系熱電材料について検討を行ってきた。Mg₂(Si,Sn)のドーパントにはn型ではSb、p型ではAgが一般的に用いられている。しかし、これまで作製した常圧焼結体の熱電特性は、p型と比較してn型は低調であった。

そこで本研究では、原料粉末を反応合成する際に冷間プレスを組み合わせ、n型の熱電特性向上を試みることを目的とした。

2. 実験方法

原料は純度 99.5%の Mg 粉末、99.9%の Sn 粉末、99.999%の Si 粉末および粒状 Sb を用い、Mg_{2.00}Si_{0.495}Sn_{0.5}Sb_{0.005} の組成となるように秤量した。秤量した原料に冷間プレスを行い、半密閉のカーボン容器に封入し、電気炉内にて Ar 雰囲気中 800°C で反応合成を行い Mg₂(Si,Sn)の出発原料を得た。出発原料を微粉碎し PVB を 1wt% となるように添加した。この粉末を 90~180μm に分級し、冷間プレスにより

4×4×30mm³ の直方体に成型し、Ar 雰囲気中 850°C で 5h 焼結した。反応合成後の粉末と焼結体の相同定には X 線回折(XRD)を用いた。また焼結体は嵩密度 D 、ゼーベック係数 α 及び比抵抗 ρ を測定した。ゼーベック係数は素子両端に 1K の温度差が生じた際の起電力で規定した。比抵抗は二端子二探針法を用いて測定した。これらの特性から熱電素子の出力に関わる指標であるパワーファクター(PF)は α^2/ρ から算出した。

3. 結果

作製した焼結体の嵩密度 D 、ゼーベック係数 α 、比抵抗 ρ 、パワーファクターPFをそれぞれ表 1 に示す。

表 1 焼結体の特性

composition	D [g/cm ³]	α [μV/K]	ρ [μΩm]	PF [μW/mK ²]
Mg _{2.00} Si _{0.495} Sn _{0.5} Sb _{0.005}	2.82	-181	46.5	704
Mg _{2.01} Si _{0.4925} Sn _{0.5} Sb _{0.0075}	2.64	-200	135	296

昨年度、組成を Mg_{1.99~2.01}Si_{0.49~0.50}Sn_{0.50}Sb_{0.005~0.2} の範囲で検討して作製した焼結体のトップデータ (Mg_{2.01}Si_{0.4925}Sn_{0.5}Sb_{0.0075}) と比較して、ゼーベック係数は同程度の値であったが、比抵抗は約 1/3 に低減した。この理由として冷間プレスを行うことにより密度が高くなり比抵抗の値が低くなったと考えられる。また、

これら α と ρ の値より計算される PF は $704\mu\text{W}/\text{mK}^2$ となり昨年度の $296\mu\text{W}/\text{mK}^2$ と比較して 2 倍以上の値となった。

図 1 に反応合成した粉末の XRD プロファイルを、図 2 に焼結体の XRD プロファイルを示す。さらに、図 2 の Mg_2Sn メインピーク周辺 ($22\sim 24^\circ$) の拡大図を図 3 に、 Sn メインピーク周辺 ($30\sim 33^\circ$) の拡大図を図 4 に示す。いずれの図も昨年度と今年度作製した試料を比較している。合成粉末では昨年度、今年度共に $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ 単相であったが、焼結体では相分離を生じていた。また、今年度の方が Mg_2Sn へ相変態した量が多く、 Sn 単体のピークが観察された。

熱電特性及び XRD プロファイルから総合的に考えると、単離した Sn の融点が 231°C であるため、焼結時には液相であり、液相焼結により焼結密度が向上し、比抵抗が減少したものと推察される。しかしながら、当

該焼結体は作製後大気中で 2 週間程度静置すると一部が風化してしまった。

4. おわりに

昨年度組成比を最適化した n 型 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ に冷間プレスを行ったところ、非常に高い出力を得られた。プレスを行ったことにより密度が高くなり比抵抗が大幅に低くなったが、焼結体は風化した。この現象に対しては焼結や合成条件の更なる検討が必要である。

参考文献

- 1) 上村誠一, 野田泰稔, 篠原嘉一, 渡辺義見: 傾斜機能材料の技術展開, (2009), p.112.
- 2) S. Tada, Y. Isoda, H. Udono, H. Fujiu, S. Kumagai and Y. Shinohara, J. Electron. Mater., 43(6), (2014), pp.1580-1584.

○: $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ △: Mg_2Sn ▲: Mg_2Si □: MgO
 ☆: SiO_2 ◇: Sn ●: Si

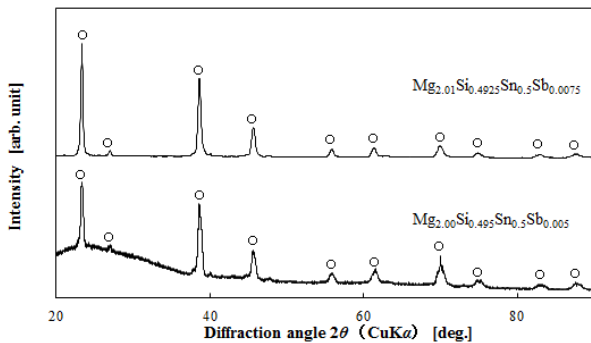


図 1 昨年度(上)と今年度(下)の $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 合成粉末の XRD プロファイルの比較

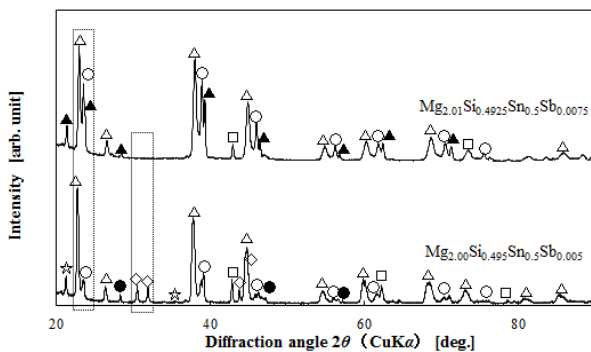


図 2 昨年度(上)と今年度(下)の $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 焼結体の XRD プロファイルの比較

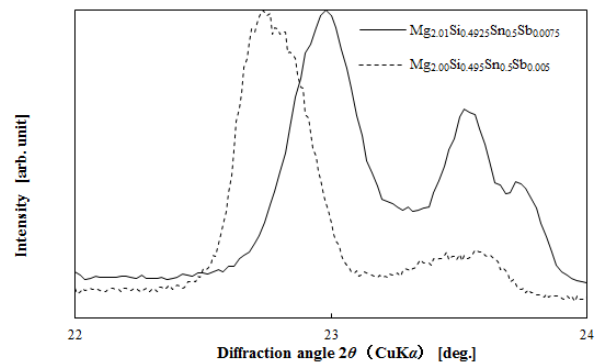


図 3 Mg_2Sn メインピーク周辺の拡大図 (昨年度:実線、今年度:破線)

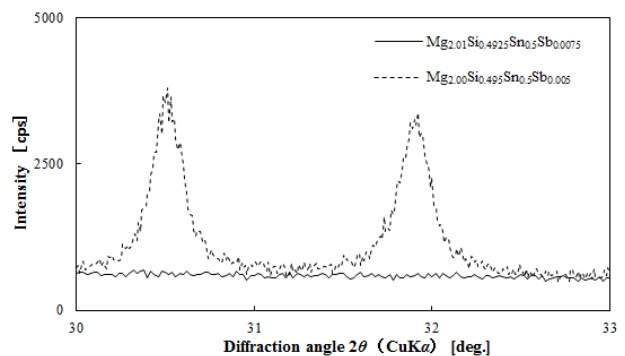


図 4 Sn メインピーク周辺の拡大図 (昨年度:実線、今年度:破線)