

構成元素 Mn の一部を Ta で部分置換した HMS の熱電物性

Thermoelectric properties of higher manganese silicide partially substituting small amount of Ta for Mn

○山本 晃生¹、広石 尚也²、竹内 恒博^{1,3} (1. 豊田工大、2. 名大工 (現: 新日鉄住金) 3. JST さきがけ)

○Akio Yamamoto¹, Naoya Hiroishi², Tsunehiro Takeuchi^{1,3}

(1. Toyota Technological Institute Univ., 2. Nagoya Univ. (NSSMC), 3. PRESTO)

E-mail: akioyamamoto@toyota-ti.ac.jp

低炭素社会実現への貢献に向けて、無駄に捨てられている廃熱から電力を再生する熱電発電が、近年注目を集めている。熱電発電のエネルギー効率は、素子に搭載されている熱電材料の無次元性能指数 $ZT (= S^2 \sigma T / (\kappa_{lat} + \kappa_{el}))$ の増加関数であることから、高い ZT を呈する材料の開発が望まれている。 S , σ , κ_{el} , 及び κ_{lat} はそれぞれ、ゼーベック係数、電気伝導度、電子熱伝導度と格子熱伝導度を表している。大規模熱電発電を実現するためには、多量の熱電材料を必要とすることから、高い性能を呈するだけでなく、構成される材料が環境低負荷な元素であることも求められる。

環境調和な元素のみで構成される高マンガシリサイド HMS ($\text{Mn}_{36.36}\text{Si}_{63.64}$) は、中温域 (600 K ~ 900 K) において比較的大きな $ZT = 0.42$ (p-type) を呈することで知られている。しかし、2W/mK もの大きな格子熱伝導度を有することに起因して、実用の指標値とされる $ZT \sim 1$ に達していない。 $\text{Mn}_{36.36}\text{Si}_{63.64}$ に対して、電子物性を大きな悪影響を与えないまま格子熱伝導度を大きく低減させることができれば、 ZT 値を改質できるはずである。

Mn を重元素 Re で 6at.% 部分置換することで、電子物性に悪影響を与えないまま格子熱伝導度を 60% 低減させた結果、 $ZT = 1.04$ (920 K, p-type) まで向上することを報告した。しかしながら、 ZT を改質するために、微量ではあるものの貴金属である Re を利用することは実用上望ましくない。そこで、本研究では、Mn を環境低負荷な重元素 Ta や W で部分置換することによって、高い ZT を得ると共に、環境調和な元素のみからなる高マンガシリサイド系合金の開発を試みた。

純度 99.9% の Mn, Ta, W 及び、99.999% の Si 粉末を混合後、ペレットに成型し、アーク溶解法を用いて母合金を作製した。その後、液体急冷法を用いて得られたリボン状試料を再び粉末にし、PCS 法を利用することで、理論密度 96% 以上の緻密なバルク試料を作製した。作製した試料に対して、300 K から 900 K の温度域でゼーベック係数、電気抵抗率、及び、熱伝導度を測定した。

Mn を単独の W で部分置換 [$(\text{Mn}_{36.36-x}\text{W}_x)\text{Si}_{63.64}$] した場合、3.6at.% まで置換可能であることが報告されている¹⁾ のに対して、Ta で置換した [$(\text{Mn}_{36.36-x}\text{Ta}_x)\text{Si}_{63.64}$] 場合、3.0 at.% まで置換可能であることがわかった。Ta, W 及び Re と Mn との原子の質量差はほぼ同じであることから、Re を置換した時と同様、同じ置換量 x で格子熱伝導度が同じ値まで低減された。Mn を Ta と W で単独の固溶限以内の 3 at.% ずつ共置換した場合、さらに格子熱伝導度を低減されることが期待される。Mn を Ta で 3at.% 部分置換した試料の熱電物性や、Ta と W で共置換した結果については当日詳細に報告する。

1) 広石尚也, 山本晃生, 竹内恒博: 第 11 回日本熱電学会(2014), S2-1, 2014/9/29