

MA 合成ナノ粉末を用いた熱間押し 高配向性 SnSe 熱電変換材料の開発

鳥取大学 工学部機械物理系学科
准教授 音田 哲彦
(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019015-B2)

キーワード：熱電変換材料，熱間押し，メカニカルアロイング

1. 研究の目的と背景

一次エネルギーの多くは利用されておらず、未利用熱エネルギーとして廃棄されている。この未利用熱エネルギーの有効活用は、省エネルギーと CO₂ 排出削減の重要な柱であり、特に、電力としての回収（廃熱発電）には高いニーズがある。そのため、熱エネルギーを電力に直接変換できる熱電変換技術には大きな期待が寄せられている。熱電変換材料の開発には、材料の性能を示す指針である熱電性能指数 $ZT = \alpha^2 T / (\rho \kappa)$ (α : ゼーベック係数、 ρ : 電気抵抗率、 κ : 熱伝導率、 T : 絶対温度) が 1 以上であることが求められている。これまでさまざまな熱電変換材料の ZT 値が報告されているがバルク材料の最大値は 2014 年に SnSe 単結晶で報告された $ZT = 2.6$ である¹⁾。しかし単結晶では製造コストや時間がかかるため、高い熱電性能を持つ多結晶の SnSe バルク材料が求められている。特に SnSe は特性異方性が強く、b 軸、c 軸方向で最大の ZT 値は 2.6、2.3 だが a 軸方向では 0.8 に下がる。したがって異方性を反映させたバルク試料が必要である。

我々は、組織の微細化によるフォノン熱伝導率低下と結晶配向化の観点から、メカニカルアロイング(MA)による微細粉末化合物の合成、この微細粉末を用いて放電プラズマ焼結(SPS)あるいは熱間押し加工により合金粉末を緻密化させるプロセスを提案している^{2,3)}。SPS 法では応力を印加しながら試料の焼結を行うため応力軸に応じた結晶配向試料を得ることが可能であり、いくつかの報告がある^{4,5)}。一方、熱間押し加工ではせん断応力により結晶配向化を実現し、Bi₂Te₃ 系熱電材料で高性能化の実績がある^{2,3,6,7)}。本研究では、試料の配向度に着目し、焼結温度や押し温度が SnSe 化合物の熱電性能と機械的性質に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

Sn(99.9%、平均粒径 38 μ m)、Se(99.9%、平均粒径 10 μ m)粉末を SnSe の化学量論組成になるように秤量し、Ar 雰囲気内にて MA によって合金化した。その後 SPS 装置で温度 350~600°C の条件で焼結を行った。また、熱間押しは MA 粉末を圧粉後 Al シースに真空封入してピレット化させ、押し温度 350~500°C の条件で熱間押しを行った。得られた試料に対して最適な熱電特性が得られる焼結温度と押し温度を調べるため、密度測定、X 線回折、組織観察、ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率、ビッカース硬さの測定を行った。

3. 結果および考察

Sn と Se に対して MA を行ったところ、30 分で SnSe の合成が観察され、XRD 測定からは 4 時間あまりでほぼ 100% 単一相が得られた。結晶子径は MA 4 時間試料で 10nm 以下になったがそれ以上行ってもわずかに小さくなるだけであった。さまざまな MA 時間の試料について特性評価を行ったところ MA を 12 時間以上行った試料において特性の再現性が得られたため、試料合成を 12 時間とした。

図 1 に押し試料の押し圧カーストローク曲線を示す。はじめに押し圧力が徐々に増加し、ピレットが圧密される。ピレットが更に圧縮されるとダイスに材料が充填され、圧力が急激に上昇する。圧力の上昇が緩やかになっている辺りから押しが始まる。押し温度の上昇とともに押し圧力のレベルが低下する傾向が見られた。これは押し温度の上昇に伴いピレットの変形抵抗が減少したためだと考えられる。

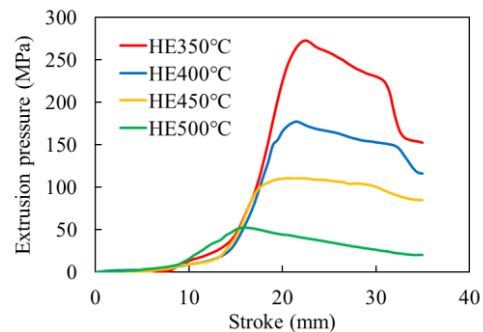


図 1 押し圧カーストローク曲線

図 2 に 500°C 押し試料の外観と断面を示す。Al シースの外観にはクラック等の目立った欠陥のない健全な試料が得られた。その他の押し温度試料も外観は同様に健全な押し試料が得られた。押し試料の断面は外側をほぼ一定厚さの Al シースに囲まれており、内部に SnSe が存在している。試料直径は 8mm 程度であった。

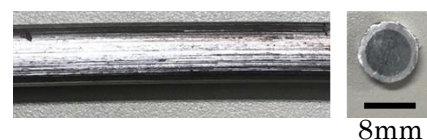


図 2 500°C 押し試料の外観と断面

図3に SPS 試料と押し出し試料の相対密度の測定結果を示す。MA した粉末を用いて SPS では 350~500°C、熱間押し出しでは 350~450°Cの温度範囲で高い相対密度を有する緻密な試料が得られた。さらに温度を上げると Se の昇華により SPS 試料や押し出し試料の密度が低下した。SPS 試料と比較して押し出し試料の 500°C試料で密度が低下したのは押し出し時に高温状態の時間が SPS より長く、Se の昇華が始まったためだと考えられる。そのため押し出し温度を 550°Cまで上げるとさらに Se の昇華量が増えると判断し今回は 500°Cまでの押し出し成形を行った。

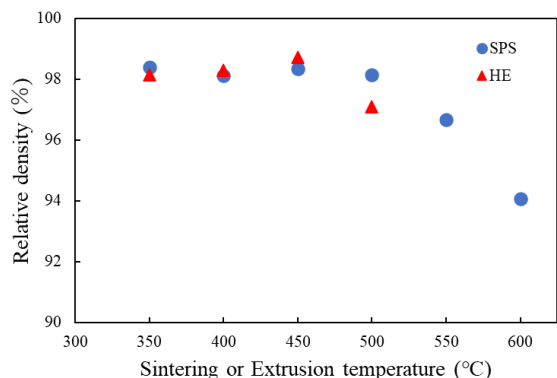


図3 SPS 試料と押し出し試料の相対密度

図4に SPS 試料と押し出し試料の垂直断面と平行断面の XRD パターンを示す。SPS 試料では垂直断面の(400)ピークが平行断面より強いことがわかった。これは SPS によって加圧方向と平行に a 軸が配向していることによるものと考えられる。また、押し出し試料では平行断面の(400)ピークが平行断面より強く、垂直断面の(020)ピークが平行断面より強い。よって押し出し方向と垂直に a 軸が、平行に b 軸が配向していることになり、成形した試料に結晶異方性を付与できた。

各断面の XRD 測定結果から Lotgering 法⁸⁾により得られた(h00)、(0k0)、(00l)の配向因子をそれぞれ a 軸、b 軸、c 軸の配向因子として定量的に評価した。図5に SPS 試料の平行断面および押し出し試料の垂直断面から得られた配向因子を示す。図4の XRD パターンからは大きな結晶配向性が付与できたように見られるが、定量解析の結果、SPS 試料の平行断面および押し出し試料の垂直断面の b 軸の配向因子は 0.1 以下であり、c 軸はさらに小さい。SPS 試料では焼結温度の上昇に伴い b 軸の配向は低下し c 軸の配向はほとんど変化していない。さらに、600°C焼結体では平行断面でも a 軸の配向因子が正となり結晶異方性が大きく低下していることがわかる。それに対して押し出し試料ではわずかであるが押し出し温度とともに b 軸、c 軸ともに上昇しており結晶配向性は向上している。押し出しによるせん断変形が温度上昇により変形しやすくなったことを反映していると思われる。これらの結果から、500°Cを越える高温、特に 600°Cでは材料が軟化し、圧力の効果が小さくなったと考えられる。一方 500°Cまでの温度では

試料の軟化度が小さいため、SPS、押し出しともに結晶配向値は上昇したと考えられる。SPS と押し出しを比較すると、SPS のような圧縮圧力よりも押し出しのようなせん断応力のほうが SnSe の結晶異方性を得るのには有効であったと考えられる。また、これらの面に垂直な断面である SPS 試料の垂直断面および押し出し試料の平行断面から得られた a 軸の配向因子は 0.4 近い値を示した。したがって、今回の実験条件において、SPS、熱間押し出しは a 軸の結晶配向性試料を作製するには有効であるが、b、c 軸の配向性試料を作製するには不十分であったと考えられる。

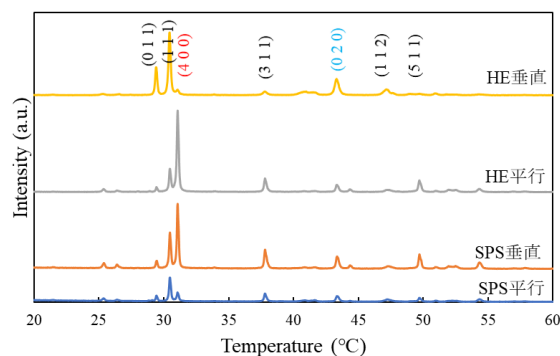


図4 SPS 試料と押し出し試料の XRD パターン

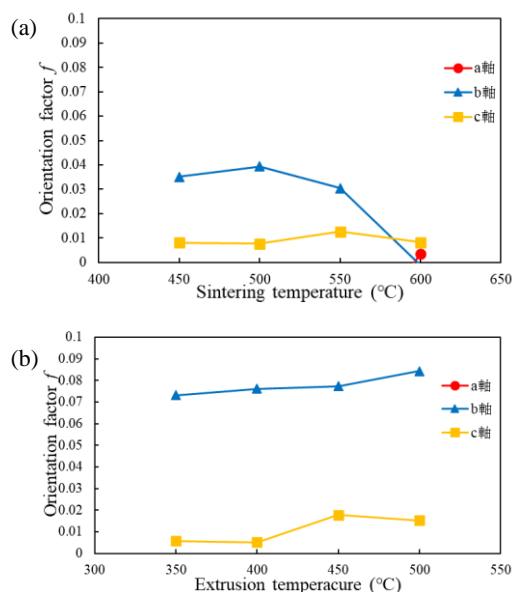


図5 結晶配向因子 (a) SPS 試料の垂直断面 (b)押し出し試料の平行断面

図6に SPS 試料の反射電子像を示す。全ての組織は主に、黒色、灰色、白色の3つのコントラストから構成されている。黒色領域は空隙及び空孔に対応し、白色領域は母相に対応する。焼結温度が上昇すると結晶粒が大きくなり、600°C焼結試料では灰色の相が明確に観察され、分析の結果、Se-rich 相であることが確認された。

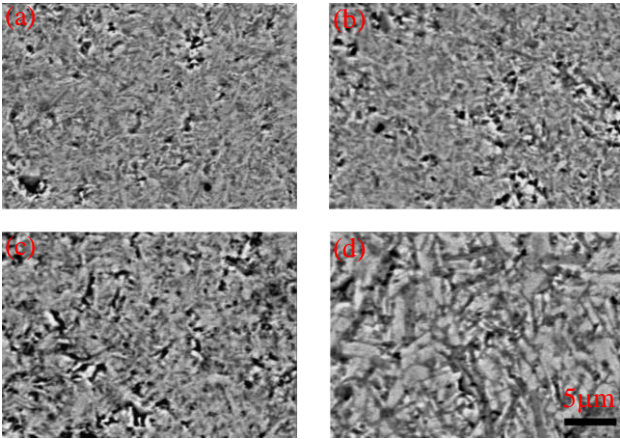


図6 SPS 試料の反射電子像
(a) SPS450°C (b) SPS500°C (c) SPS550°C (d) SPS600°C

図7に押し出し試料の平行断面（押し出し方向は上下方向）の反射電子像を示す。SPS 試料と比較して緻密な組織であることがわかる。押し出し温度の上昇とともに黒色の領域が大きくなっており、押し出し温度 450°C、500°Cの試料では押し出し方向である上下方向に平行に組織が伸張していることが観察された。

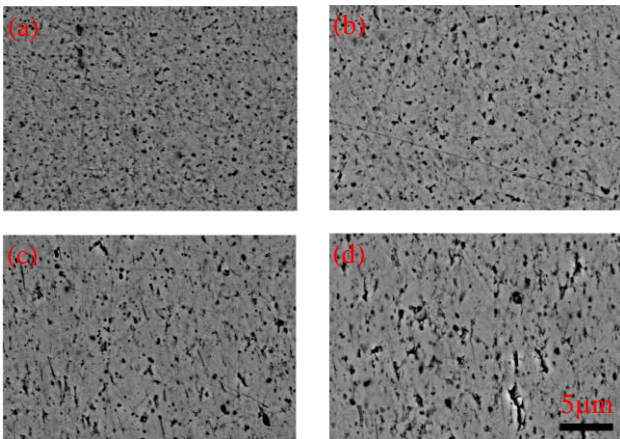


図7 押し出し試料の反射電子像
(a) HE350°C (b) HE400°C (c) HE450°C (d) HE500°C

図8に SPS 試料および押し出し試料の結晶粒径を示す。SPS 試料では焼結温度とともに粒成長が見られるが、500°C以上では急激に粒径が増大した。一方押し出し試料では500°Cまでの範囲では粒成長は見られなかった。

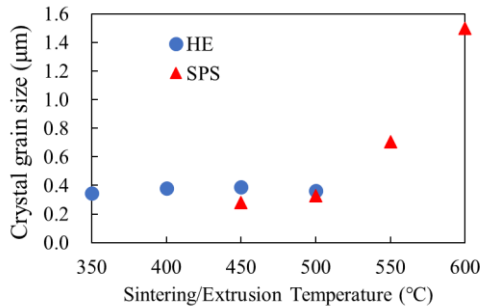


図8 SPS 試料および押し出し試料の結晶粒径

図9に SPS 試料の垂直断面および押し出し試料の平行断面のゼーベック係数の温度依存性を示す。ゼーベック係数は SPS 試料、押し出し試料ともに室温から約 300°Cまで緩やかに上昇し、その後下降した。また、SPS 焼結温度および押し出し温度の違いは、低温で作製したものほど高い値を示したが、高温ではその差異は減少し、最高測定温度の 500°Cではどの材料もほぼ同じ値に収束した。

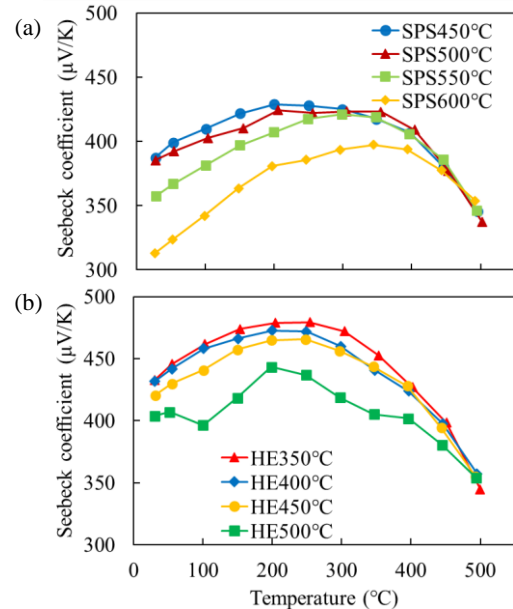


図9 ゼーベック係数の温度依存性
(a) SPS 試料 (b) 押し出し試料

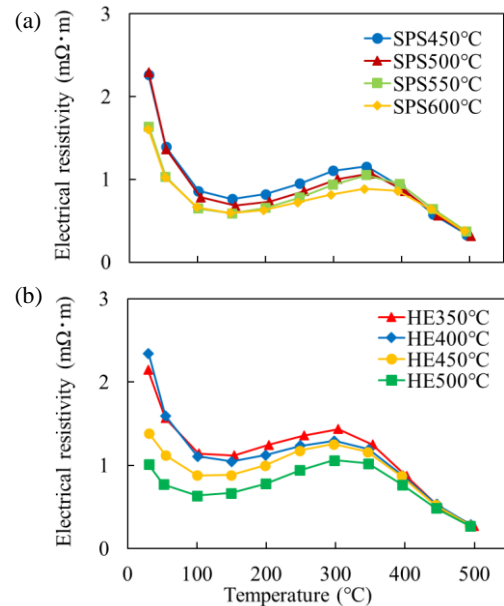


図10 電気抵抗率の温度依存性
(a) SPS 試料 (b) 押し出し試料

図10に SPS 試料の垂直断面および押し出し試料の平行断面の電気抵抗率の温度依存性を示す。どちらの試料も室温の抵抗率は高く、150°Cくらいまで減少しその後 300°Cくらいまで上昇したのち、低下した。SPS 試料では、焼結温度による違いはほとんど見られなかった。押し出し試料で

は押し出し温度が高いものほど抵抗が高い傾向がみられたが、ゼーベック係数同様に 500°C ではその違いは見られなくなった。組織観察から粒成長が見られた SPS 試料では違いが見られず、粒径差がほとんどない押し出し試料に違いが見られた。

図 1 1 に SPS 試料および押し出し試料の熱伝導率の温度依存性を示す。熱伝導率は測定温度の上昇に伴って低下したが高温ではその低下率が低下した。焼結温度や押し出し温度による大きな相違はほとんど見られなかったが、SPS 試料は熱間押し出し試料よりも低い値をとった。また、SPS の 450°C と 500°C 焼結試料は高温でも低下率の変化が小さかった。

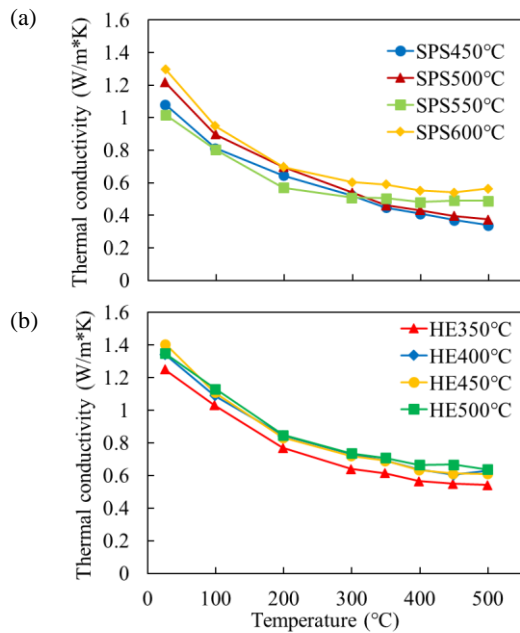


図 1 1 熱伝導率の温度依存性
(a) SPS 試料 (b) 押し出し試料

図 1 2 に SPS 試料および押し出し試料の ZT の温度依存性を示す。SnSe は中温度域での熱電性能が高いため測定温度 400°C 以上で ZT が大きく上昇している。ゼーベック係数、電気抵抗率が低温では各試料で差が見られたが高温になるにしたがって収束しており、特に 500°C ではその違いがほとんどなくなっていた。そのため、ZT に見られる差異は熱伝導率を反映していると考えられる。SPS 試料では 450°C、500°C 焼結試料の熱伝導率が測定温度 350°C 以上でも低下し続けたことを反映して、ZT が 350°C 以上で上昇している。一方押し出し試料では熱伝導率が 350°C 押し出し試料だけがわずかに小さかったため、ZT もほかの試料よりもわずかに高い値を示した。SPS 試料では焼結温度が上昇すると ZT が低下したのは結晶粒成長と密度の低下が原因だと考えられる。押し出し試料は押し出し温度にかかわらず結晶粒径の大きさにあまり変化が見られないため ZT に及ぼす押し出し温度の影響が小さいことが分かる。SPS 試料では焼結温度 450°C 試料において最大で ZT=0.81 が得られ、押し出し試料では押し出し温度 350°C 試料において最大で

ZT=0.62 が得られた。SPS 試料が押し出し試料よりも高い ZT の値を示したのは、熱伝導率が低下したことが主な原因だと考えられる。測定温度を 550°C 以上にすることでさらに ZT の値が上昇する可能性はある。実際、SnSe 単結晶の 500°C における ZT 値は a 軸、b 軸、c 軸でそれぞれ、0.45、1.5、1.2 であり、最大の ZT 値は 650°C で観察されたものである。しかし、500°C を越える高温では SnSe 結晶は熱分解により Se の昇華が起こることが報告されており、本研究では 500°C までしか熱電特性の測定は行っていない。

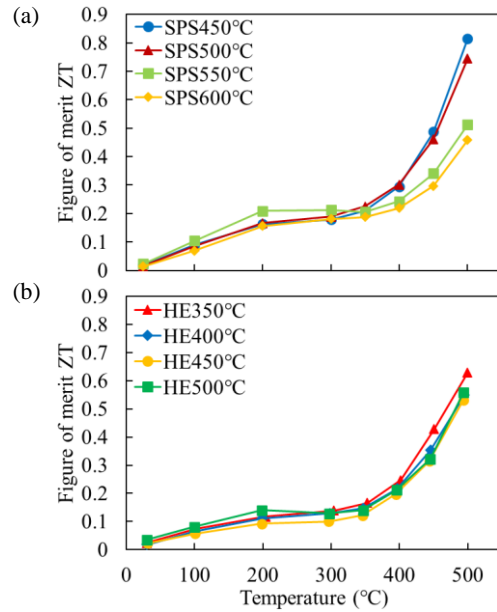


図 1 2 熱電性能指数 ZT の温度依存性
(a) SPS 試料 (b) 押し出し試料

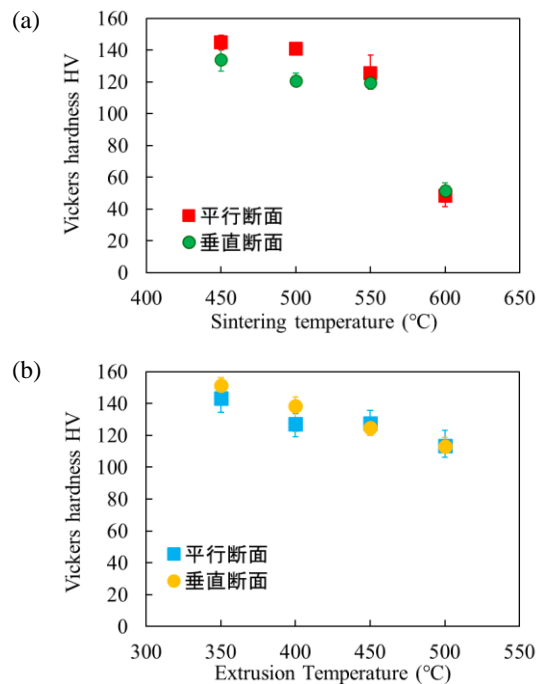


図 1 3 平行断面および垂直断面のビッカース硬さ
(a) SPS 試料 (b) 押し出し試料

図13にSPS試料の焼結温度および押し出し試料の押し出し温度に対するビッカース硬さ変化を平行断面と垂直断面について測定した結果を示す。どちらの試料も焼結温度、押し出し温度の上昇にともない硬さは減少している。特にSPS試料ではその変化が顕著である。これは結晶粒の成長と密度低下の影響であると考えられる。押し出し試料では押し出し温度の上昇にともなう硬さの低下は小さい。また、SPS試料と押し出し試料ともに平行断面と垂直断面で硬さの違いは小さく、結晶異方性は示されたが、硬さの異方性は小さいと考えられる。

4. 結論

- (1) SnとSeをメカニカルアロイング(MA)することで、約30分で合成が始まり、4時間でほぼ100%のSnSeが合成できる。
- (2) SPSでは350~500℃の温度範囲で、熱間押し出し加工では350~450℃の温度範囲で緻密な試料が得られた。
- (3) 結晶の配向に異方性があり、SPSでは加圧方向と平行にa軸が配向し、熱間押し出しでは押し出し方向と平行にb軸、垂直にa軸が配向した。
- (4) SPS試料は焼結温度450、500℃試料では同様の組織を示し、550℃試料では組織が粗くなり、600℃試料では大きな結晶粒が観察される。押し出し試料は500℃試料で大きな空隙が観察される。
- (5) SPS試料のZTは、測定温度400℃以上で大きく上昇し、焼結温度450℃試料において最大で $ZT=0.81$ が得られた。また、熱間押し出し試料のZTもSPS試料と同様に、測定温度400℃以上で大きく上昇し、押し出し温度350℃試料において最大で $ZT=0.62$ が得られた。
- (6) 焼結温度と押し出し温度が上昇すると硬さが減少した。どちらの作製方法とも硬さによる異方性は小さいと考えられる。

謝辞

本研究は公益財団法人天田財団による一般研究開発助成AF-2019015-B2の支援を受けて遂行されたものである。ここに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) L.-D. Zhao et al, Nature, 508 (2014), 373-377.
- 2) Z. Wang et al, Scripta Mat., 136 (2017) 111-114.
- 3) Z. Wang, et al., Scripta Mat., 146 (2018) 119-122.
- 4) Y. Li, et al., Energies, 8 (2015) 6275-6285.
- 5) H. Liu, et al., J. Ele. Mat., 46 (2017) 26292633.
- 6) Z. Wang, et al., J. Mat. Sci., 53 (2018) 9117-30.
- 7) Z. Wang, et al., Adv. Ele. Mat., 5 (2019) 1900079.
- 8) F.K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem., 9(1959) 113-123.
- 9) Y. Li, et al., J. Alloy Compd, 669 (2016) 224-231.