

簡易手法による中温域用熱電変換素子の作製及び デバイス試作に向けた周辺部材の開発

山本佳嗣*

Simple Fabrication of Thermoelectric Material for Medium Temperature Range and Development of Peripheral Components for Prototype Device

Yoshitsugu YAMAMOTO

For simple fabrication of thermoelectric ceramics, reagent Mg_2Si powder was pelleted and sintered in an Ar-flowed inert atmosphere. The sintered body was obtained, and then polished and cut into rectangular chip to measure its thermoelectricity. The chip showed the poor thermoelectric performance. From the XRD measurement, it was found that the body includes impurities like MgO and Si . This fact suggests that decomposition or oxidation of Mg_2Si was occurred even in the Ar-flowed atmosphere, and deteriorated the thermoelectric performance. Complexed conductive adhesive was obtained by mixing and calcining of Ag-paste and Mg_2Si powder. Calcined at $200\text{ }^\circ\text{C}$, complexed adhesive was showed sufficiently low resistivity of $\sim 10^{-5}\ \Omega\text{cm}$.

Key words: Thermoelectric Material, Magnesium Silicide, Seebeck Effect, Heat Utilization, Energy Device

1. はじめに

低炭素社会実現の観点から、エネルギー関連の技術開発が盛んであり、中でも、エネルギーの利用に伴い大量に廃棄される排熱の有効活用は非常に重要なテーマとなっている。排熱を有効活用し、熱エネルギー（温度差）から電気エネルギーを生み出す方法の一つとして、熱電変換技術が挙げられ¹⁻³⁾、これを利用した様々な発電システムが提案されている⁴⁻⁷⁾。

熱電変換に利用が可能な材料の一つとして、ケイ化マグネシウム (Mg_2Si) がある。 Mg_2Si は、 $200\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 程度の中温領域において優れた性能を発揮する代表的な熱電変換材料であり、軽量で

無毒、かつ構成元素の存在量が豊富といった多くの特長から、自動車等の移動体の排熱回収に適用しうる材料として期待されている^{8,9)}。一方、 Mg_2Si の熱電特性を引き出し、素子として用いるためには、焼結して緻密化する必要があるが、その際、材料の酸化分解等を抑える必要があり、放電プラズマ焼結装置等といった特殊かつ高価な装置を用いて作製を行うことが必要となる⁸⁻¹⁴⁾。当所ではこれまで、より安価で量産に向く Mg_2Si の簡易製造法の開発を目指した研究を行っており、出発原料に Mg と Si の粉末を用いて従来の窯業用設備により緻密な塊状体を得られる可能性を見出してきた¹⁵⁾。しかしながら本手法は、緻密化のため長時間（150 時間以上）の冷却過程が必要であり、スケールアップが困難といった課題の残るも

* エネルギー技術研究課

のであった。

本研究では、素子作製のスケールアップを見越し、より短時間の処理で素子を作製できるよう、出発原料を Mg_2Si 粉末試薬として、従来の窯業用設備により Mg_2Si 焼結体を作製することを試みた。また一方で、得られた素子をデバイスとして利用するには、素子と電極、絶縁基板等といった周辺部材を組み合わせる必要がある。特に、素子と電極を電氣的に接合する接合材については、中温領域において用いられる優れた材料に乏しく、これがデバイスの実用化を妨げる一要因になっていると考えられる。そこで本研究では、接合材と素子材料を混合した複合接合材の作製を試み、その電氣的特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 素子作製

市販の Mg_2Si 試薬 (Aldrich 社製, $\geq 99\%$, -20 mesh) を Ar 雰囲気下, ジルコニアボールとともにジルコニア製ミルポットに投入してポットを封止し, 150 rpm で 3 時間磨砕した。得られた Mg_2Si 微粉末を 2.0000 g 秤量して $\phi 20$ mm のステンレス製ペレッターに入れ, ポリビニルアルコール (PVA) バインダーを少量加えた後, 15~80 kN で 30 分間プレスした。その後, 300 °C で 2 時間脱脂し, 窒化ホウ素を塗布したアルミナ板で挟んでアルミナ製 B1 坩堝 (内径 46 mm×高さ 36 mm, 容量 30 mL) を被せ, 雰囲気制御炉 (ADVANTEC 社製, FUA112DB) に投入した。熱処理は, 20 分間の脱気と Ar 置換を 2 回繰り返した後, 自動リーク弁 (逆流防止弁) により常圧を保ったまま, Ar フロー (流量 0.1 L/分) 下, 10 °C/分で 1,100 °C まで昇温した後, 1,100 °C で 8 時間保持し, その後 12 時間かけて 100 °C 付近まで冷却することで行った。なお Ar フローは, 昇温及び高温保持過程のみ, または昇温から冷却までの全過程について行った。

2. 2 試料の物性評価 (熱電特性評価, 結晶相同定)

以上の過程により得られた焼結体ペレットについて, #600, #1200 の研磨ディスク及び粒径 1 μm のダイヤモンドスラリーと研磨バフを順に用いて表面研磨を行った後, ダイヤモンドカッターを用いて切削し, 約 2 mm×3 mm×15 mm の直方体

形状の測定用素子を得た。

得られた素子に対し, 熱電特性評価装置 (アドバンス理工社製, ZEM-3) を用い, ゼーベック係数と出力因子を測定した。ゼーベック係数 S [VK^{-1}] は試料内の高温部と低温部との温度差 ΔT [K] と, その温度差により高温部と低温部間に発生する電位差 E [V] を用いて $S=E/\Delta T$ で表され, 出力因子 PF [$Wm^{-1}K^{-2}$] はゼーベック係数 S と電氣伝導率 σ [Sm^{-1}] を用いて $PF=S^2\sigma$ で表される。いずれも材料の熱電特性を示すパラメータであり ⁷⁾, それぞれ単位温度差あたりの起電力と発電電力に対応している。

また, 焼結体ペレットの一部をメノウ乳鉢で粉砕し, X 線回折装置 (リガク社製, Ultima IV) を用いた粉末 X 線回折測定により, 結晶相の同定を行った。

2. 3 複合接合材の作製と導電性評価

熱電変換デバイスの周辺構成部材である素子接合材について, 一般的な接合材である導電ペーストに, 素子の構成材である Mg_2Si の粉末を混合した複合接合材を作製し, 導電特性を評価した。

初めに, 銀 (Ag) を主成分とする導電ペースト (藤倉化成社製, ドータイト D-550) に, 上述の Mg_2Si 微粉末を 0, 5 または 10 % 添加し攪拌することで, 混合接合ペーストを作製した。次に, ソーダ石灰ガラス製のスライドガラス上に, 1 cm×1 cm の囲いをつくるようメンディングテープを貼り, 囲いの中に一定量のペーストを流し込んでスライドガラスで掻き出すことで, 混合接合ペーストの塗膜を作製した。その後メンディングテープを剥がし, 得られた塗膜を室温で一昼夜乾燥, またはスライドガラスごと電氣炉に入れ, 100, 200, 300 °C で 2 時間, 空気雰囲気下で煅焼することで複合接合材薄膜を作製した。得られた薄膜の膜厚を定圧膜厚計で測定したところ, いずれも厚さ 0.02~0.03 μm 程度であった。導電性評価には比抵抗測定装置 (東陽テクニカ社製, Resitest 8300) を用い, 四端子法によりシート抵抗及び比抵抗を測定した。

3. 結果・考察

3. 1 素子外観

図 1 に, Ar フロー下 1,100 °C で 8 時間, 熱処理を行った後, Ar フローを止め, 炉を密封状態の



図1 密封炉内で冷却し，得られた焼結体の例



図2 Ar フロー下で冷却し，得られた焼結体の例

ままで冷却して作製したペレットの外観写真を示す。ペレットの中央部分が凹み，全体に目減りしているように見える。これは，1,100 °C の高温状態で炉を密封したことで，その後の冷却過程で炉内が減圧状態となり，冷却の初期段階でペレットの一部が蒸散したことによると思われる。そこで，冷却過程においても Ar フローを継続し，炉内が十分に冷却してから Ar フローを止めることとした。その結果，図2に見られるように，目減りすることなく，ペレット形状を保ったまま焼結体を得ることができた。

このようにして得られた焼結体について，研磨ディスク及びダイヤモンドスラリーと研磨バフを順に用いて表面研磨を行った後，ダイヤモンドカッターを用いて切削し，測定用素子を作製した。研磨後のペレット及び切削後の素子外観を図3に示す。表面に金属光沢のある，直方体形状の素子が得られた。

3. 2 試料の物性評価（熱電特性評価，結晶相同定）

熱電特性評価の結果（ゼーベック係数，出力因子）を図4に示す。本来， Mg_2Si は n 型半導体であり，負のゼーベック効果を有するが，今回得られた素子では，300 °C 付近で係数の正負が入れ替わっている。また，熱電能の大きさを示すゼーベック係数の絶対値は，500 °C 付近における $-58.8 \mu V/K$ が最大であった。これは，文献値（500 °C 付近で $-200 \sim -300 \mu V/K$ ¹¹⁻¹³）の 1/5 程度の値であり，また出力因子についても同様に，文献値（500 °C 付近で約 $0.3 mWm^{-1}K^{-2}$ ）¹¹ に比べ非常に低い値であった。

焼結体の一部を粉砕して測定した粉末 X 線パターンを， Mg_2Si 試薬のパターンとともに図5に示す。焼結体試料のパターンには，試薬 Mg_2Si のパターンにはほとんど見られない酸化マグネシウム (MgO) やケイ素 (Si) のピークが見られ，熱処



図3 研磨後の焼結体（左）および切削後の素子（右）

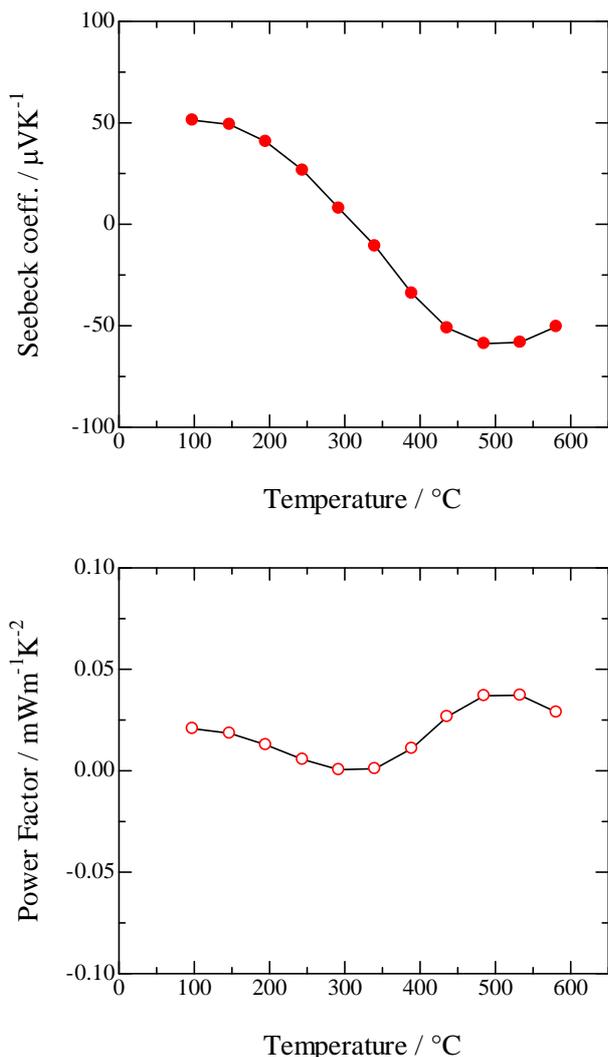


図4 作製した素子のゼーベック係数（上）と出力因子（下）

理による酸化や分解が生じていることが確認できる。このことから、Ar 雰囲気中に制御した電気炉内においても、残留酸素が一定程度残っており、これが酸化や分解を引き起こしている可能性が考えられる。Mg₂Si 中に含まれる過剰な Si は、特定の濃度範囲において伝導率や熱起電力の低下を引き起こすことが報告されており¹⁴⁾、これらの不純物が素子の熱電能を低下させる要因になっていると思われる。よって、十分な熱電能を確保するためには、より厳密な雰囲気制御下で素子を作製する必要があるといえ、作製手法の更なる改善が求められる。

3.3 複合接合材の導電性評価

図6に、Mg₂Si 微粉末を0~10%添加し、室温乾燥もしくは100~300°Cで2時間煅焼した複合

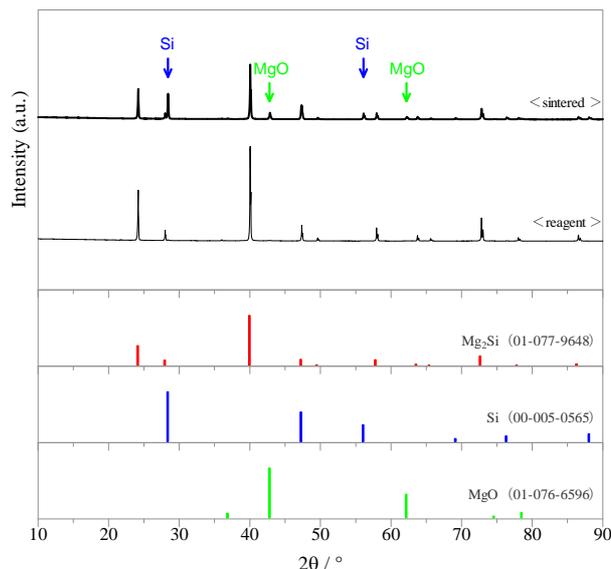


図5 作製した焼結体と Mg₂Si 試薬の粉末 X 線回折パターン

接合材薄膜のシート抵抗及び比抵抗を示す。Mg₂Si 添加量を増やすと抵抗値が大幅に増加し、シート抵抗は室温乾燥試料で無添加のもの7倍、300°C煅焼試料で無添加のもの3倍程度となった。

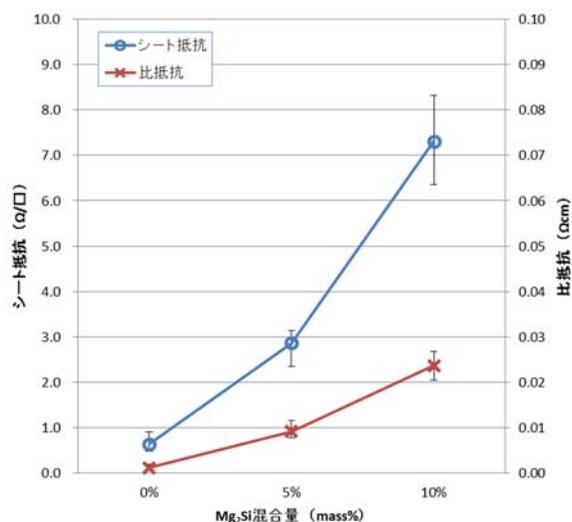
一方で、図7に示すように、煅焼温度を上げていくと、すべて試料において抵抗値が指数関数的に減少することが確認された。また、200°C以上で煅焼することで、Mg₂Si 添加量による差異はほとんど無くなることが分かった。

以上から、一般的な接合材である導電ペーストと素子構成材の粉末を複合化し、比較的低い温度で煅焼することにより、十分な電気伝導性を有する複合接合材が得られる可能性が見出された。今後、接合強度や耐久性等を評価し、実用可能性について検討したい。

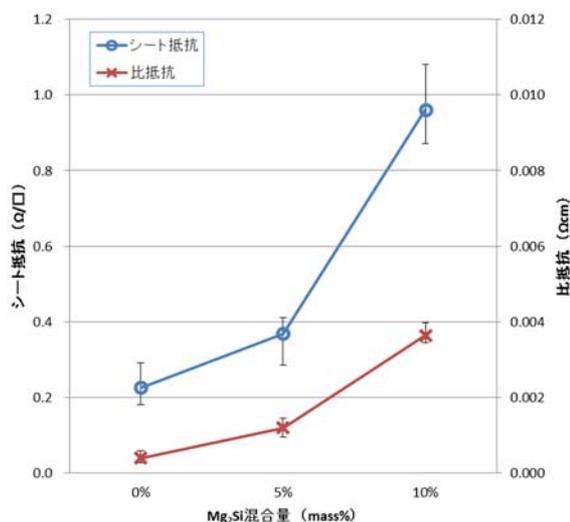
4. まとめ

排熱を有効活用するための熱電変換材料として期待される Mg₂Si について、素子作製のスケールアップを見越し、Mg₂Si 試薬を用いて従来の窯業用設備により Mg₂Si 焼結体を作製することを試みた。また、デバイス化に向け素子と電極を電氣的に接合する接合材について、導電ペーストと素子材料を混合した複合接合材の作製を試み、その電氣的特性を評価し、以下の結果を得た。

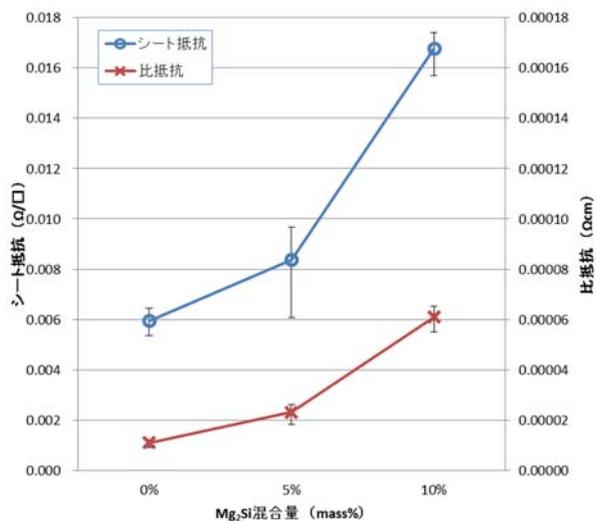
- Mg₂Si 圧粉体を Ar フロー下で熱処理すること



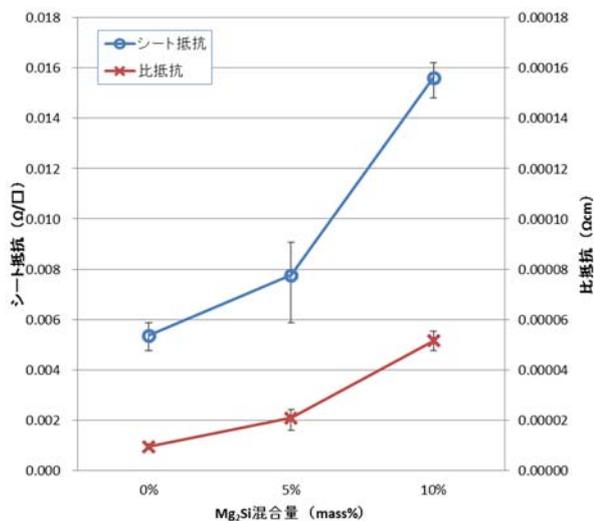
室温乾燥



100 °C 焼焼



200 °C 焼焼



300 °C 焼焼

図 6 複合接合材薄膜のシート抵抗と比抵抗

で、安定形状を保ったまま焼結体を得ることができた。

- ・得られた焼結体は、炉内の残留酸素によるものと思われる酸化・分解が進んでおり、発揮される熱電能は低いものであった。十分な熱電能を確保するためには、より厳密な雰囲気制御下で素子を作製する必要があり、作製手法の更なる改善が求められる。

- ・一般的な接合材である Ag 導電ペーストと素子構成材である Mg₂Si の粉末を複合化し、比較的

い温度で焼結することにより、十分な電気伝導性を有する複合接合材が得られる可能性が見出された。引き続き、接合強度や耐久性等を評価することで、実用可能性を検討していきたい。

参考文献

- 1) 梶川武信ほか：熱電変換技術ハンドブック，NTS 出版 (2008)。
- 2) 河本 洋：“排熱回収用高効率熱電変換材料の研究開発動向”。科技政策研・科学技術動

向 No.90 (2008年9月号) レポート 2

- 3) 特許庁：平成 25 年度特許出願技術動向調査報告書「熱電変換技術」, (2014年3月)
- 4) 佐野精二郎ほか：“高効率熱電発電システムの開発”. コマツ技報, 49(152), p20-26 (2003)
- 5) 舟橋良次ほか：“熱電発電を利用した小型コジェネシステムの開発”. *Synthesiology*, 1(2), p94-100 (2008)
- 6) 飯田 努：“環境低負荷型 Mg_2Si による排熱発電モジュールの開発の現状”. 日本熱電学会誌, 6(2), p13-17 (2009)
- 7) 坂之上悦典ほか：“環境対応型熱電変換素子材料の廃熱利用可能性について”. 京都府中小企業技術センター技報, 38, p37-41 (2010)
- 8) T. Nemoto et al.：“Power Generation Characteristics of Mg_2Si Uni-Leg Thermoelectric Generator”. *J. Electron. Mater.*, 41(6), p1312-1316 (2012)
- 9) 丹羽陽亮ほか：“Na 添加 Mg_2Si の熱電特性”. 日本金属学会誌, 72(9), p693-697 (2008)
- 10) K. Kim et al.：“Synthesis Characteristics and Thermoelectric Properties of the Rare-earth-doped Mg_2Si System”. *J. Korean Phys. Soc.*, 57(4), p1072-1076 (2010)
- 11) J. Tani et al.：“Thermoelectric Properties of Sb-doped Mg_2Si Semiconductors”. *Intermetallics*, 15, p1202-1207 (2007)
- 12) 松野光晴ほか：“液相-固相反応法によるマグネシウムシリサイド化合物の合成とその熱電特性”. *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, 56(1), p26-29 (2009)
- 13) D. Cederkrantz et al.：“Enhanced Thermoelectric Properties of Mg_2Si by Addition of TiO_2 Nanoparticles”. *J. Appl. Phys.*, 111(2), p023701-1-7 (2012)
- 14) T. Yi et al.：“Synthesis and Characterization of Mg_2Si/Si Nanocomposites Prepared from MgH_2 and Silicon, and their Thermoelectric Properties”. *J. Mater. Chem.*, 22, p24805-24813 (2012)
- 15) 山本佳嗣：“ケイ化マグネシウム熱電変換素子作製のための簡易な反応焼結手法の開発”. 三重県工業研究所研究報告, 39, p1-5 (2015)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として
います。)