研究ノート

放電プラズマ焼結法により焼結・接合した Ag 層を有する
FeSi₂ 熱電変換モジュールの熱電変換特性鈴木 裕宣¹, 藁谷 真也², 東 之弘³, 高澤 勇輝⁴, 安野 拓也⁵¹ いわき明星大学産学連携研究センター, 〒970-8551 いわき市中央台飯野 5-5-1.² いわき明星大学大学院理工学研究科, 〒970-8551 いわき市中央台飯野 5-5-1.³ いわき明星大学科学技術学部, 〒970-8551 いわき市中央台飯野 5-5-1.⁴ いわき明星大学, [(現) 古河電池 (株) 〒972-8501 いわき市常磐下船尾町杭出作 23-6].⁵ 警察庁科学警察研究所, 〒227-0882 柏市柏の葉 6-3-1.Thermoelectric Properties of FeSi₂ Thermoelectric Conversion Modules
Sintered with Ag Joint Plates by Spark Plasma Sintering MethodHironori SUZUKI¹, Shinya WARAGAI², Yukihiro HIGASHI³, Yuki TAKASAWA⁴ and Takuya YASUNO⁵¹ Cooperative research center, Iwaki Meisei University, 5-5-1 Iino Chuodai, Iwaki 970-8551, Japan.² Graduate school of Science and Engineering, Iwaki Meisei University, 5-5-1 Iino Chuodai, Iwaki 970-8551, Japan.³ Dpt. Science and Engineering, Iwaki Meisei University, 5-5-1 Iino Chuodai, Iwaki 970-8551, Japan.⁴ Iwaki Meisei University, [Present Address: The Furukawa Battery CO., LTD., 23-6 Kuidesaku Shimofunao-machi Joban, Iwaki 972-8501, Japan.⁵ National Research Institute of Police Science, 6-3-1 Kashiwanoha, Kashiwa 227-0882, Japan.

Received September 3, 2014

ABSTRACT

To achieve high performance of thermoelectric conversion module, it is important that the contact electric resistance between thermoelectric element and electrode is decreased. The manufacturing method to perform sintering of FeSi₂ powder and joining of the sintered body with Ag metal plates at the same time was examined by using SPS (spark plasma sintering) method. The Ag plates were successfully joined to FeSi₂ element by this process. In addition, it was able to lower the resistance of thermoelectric conversion module because the contact electric resistance between the FeSi₂ element and the Cu electrode was decreased by joining Ag plates. The thermoelectric conversion modules with various element heights were produced by this process, and the performance of the modules was evaluated under several temperature differences. The most suitable thermoelectric module height, 5 mm, was decided by investigating relations of the module height and the performance. The FeSi₂ thermoelectric conversion module consisting of 50 pairs of p-n elements was produced using an element with 5 mm height, and the performance was measured. As a result, the maximum electric power of FeSi₂ thermoelectric conversion module of 50 pairs was 1.70 W in the condition of heating temperature at 873 K and/or cooling temperature at 293 K.

KEY WORD

FeSi₂ thermoelectric module, spark plasma sintering, Ag layer

1 緒 言

熱電発電技術は半導体のゼーベック効果を利用して熱を直接電気に変換する技術であり, 未利用の廃熱を利用して発電を行うことが省エネルギーや環境問題への対策技術として期待されている. しかし多くの熱電変換材料はその構成元素の埋蔵量が少ない, 環境に与える影響が多い, などの問題を含んでいる. 環境の世紀といわれる 21 世紀においては, 地球環境全体を意識して埋蔵量や環境負荷などを考慮した環境共

生型熱電発電材料の開発は重要である.

環境共生型熱電発電材料の一つとして鉄シリサイド (FeSi₂) 系熱電変換材料がある. β-FeSi₂ は真性の半導体であり Cr あるいは Coなどを添加することで, それぞれ p 型あるいは n 型半導体になり熱電変換素子として活用が可能である. そしてこの材料は耐熱性や耐酸化性に優れた特徴を有し, 火災報知機用センサー¹⁾や災害時の照明兼情報受信機などに利用されており²⁾, これまでにホットプレス法, 放電プラズマ焼結

(Spark Plasma Sintering) 法またはメカニカルグラインディング法などを用いて β -FeSi₂ 系熱電変換素子の性能向上を目的とした研究がなされている³⁻⁷⁾。

熱電変換素子を用いて有効な電力を得るためには素子の高性能化に加えてモジュール化が必要であるが, FeSi₂ 熱電変換素子のモジュール化に関する研究報告は一部には認められる^{8,9)}がその数は少なく, 特に10対を超えるようなモジュールに関する報告は見当たらない。

筆者らはFeSi₂熱電変換素子を用いた発電モジュールの開発を行っており, 本研究ではFeSi₂熱電変換素子を用いた発電可能なモジュールの開発を目的とする。FeSi₂素子と電極との電気的な接触抵抗を少なくするためにAg板をFeSi₂粉末の上下に配置し, 放電プラズマ焼結 (SPS) 法によりAgの金属層を有するFeSi₂を作製し, この素子を用いてモジュール化を試みた。さらに素子形状の最適化のために高さの異なるモジュールを作製し評価した。また最適な高さの素子を用いて50対モジュールを作製し発電性能を評価したので報告する。

2 実験方法

本実験で用いた粉末は, FeSi₂をベースにp型は4.1 mass%のCrを, n型は2.4 mass%のCoを添加した粒径8 μ m以下のアトマイズ合金粉 (福田金属箔粉工業 (株) 製) である。モジュール作製工程をFig. 1に示す。グラファイト製のダイに原料粉末とメタライズ層を生成するためのAg板 ($t=0.5$ mm) を同時に充填した。これらの粉末とAg板に対して, SPS装置 (富士電波工機製 SPS-520) を用いて, これまでの研究¹⁰⁾から明らかになっている最も熱電変換効率に優れた素子が得られる焼結条件である, 真空中で焼結温度998 K, 保持時間1時間, 加圧力100 MPaで焼結・接合を行った。得られた焼結体をFig. 1に示す大きさに加工した。加工した素子は銀ペーストを使用して電極材である銅板と接合され1対のモジュールを作製した。銀ペーストは電極と素子を密着させた状態で加熱温度363 K, 保持時間1時間で硬化させた。断面寸法は3 $\times$ 3 mm固定とし, 高さについては $t=2.5, 5.0, 7.5, 10.0$,

15.0 mmの範囲で変化させその影響を調べた。

モジュールの高温側は電気ヒータを用いたプレートにより加熱し, 低温側は冷却水を循環させるプレートを用いて冷却することで, モジュールに温度差をかけた。高温側のヒータの温度を573, 673, 773, 873 Kとし, 低温側の冷却温度は293 K一定とした。熱電対を用いて素子の高温側と低温側付近の温度を測定し, 素子高さ素子にかかる温度差の関係を調べた。次にこの状態でモジュールに負荷させる負荷抵抗値を変化させ電圧と電流を測定し抵抗を求めた。熱起電圧 (無負荷時電圧) E_0 と抵抗 R から最大電力 $P_{\max}$ は次式で求められる。

$$P_{\max} = E_0^2 / 4R \quad (1)$$

後述する結果より素子の高さとして $t=5.0$ mmを採用し, 素子を50対直列に接続した発電モジュールを作製し上記と同様に出力特性の評価を行った。

3 実験結果および考察

3.1 焼結と接合

焼結体の外観写真をFig. 2に示す。p型およびn型の焼結密度比はそれぞれ82%と79%であった。焼結密度は焼結体の寸法と質量から簡易的に求めた。Fig. 3 (a)にp型素子の断面SEM写真を, (b), (c), (d)にそれぞれAg, Fe, Si素のマッピング結果を示す。(b), (c), (d)によれば, AgとFeSi₂の間で相互拡散は認められないことからAgによる発電性能を低下させるような新たな化合物は生成されていない。Fig. 4にFeSi₂とAgの界面部の拡大SEM写真を示すが, 界面付近には空隙やボイドなどは観察されず良好な接合状態が確認できる。

Fig. 2 Appearance photographs of FeSi₂ compact sintered with Ag plates.

Fig. 1 Process of manufacturing thermoelectric conversion module.

Fig. 3 Cross section SEM photograph (a), silver mapping result (b), iron mapping result (b), and silicon mapping result (c) of FeSi₂ and silver boundary.

Fig. 4 Cross section SEM photograph with high magnification of the FeSi₂ and the silver boundary.

3.2 1 対モジュールの出力特性

Fig. 5 に高さ 5.0 mm の素子で作製した 1 対モジュールの写真と本モジュールの加熱温度 873 K、冷却温度 293 K での出力特性曲線を示す。この曲線から熱起電圧 230 mV、素子の抵抗 0.76 Ω、最大電力 17.3 mW が読みとれる。筆者らによる実験結果¹⁰⁾ においては $t = 5.0$ mm において金属層を持たない FeSi₂ と銅電極を直接銀ペーストで接合した場合の抵抗は 320 Ω であったことから、素子-電極間の電気的な接触抵抗を Ag 層の形成により大幅に低減できることが分かった。

素子の高さ 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0 mm の素子において、加熱温度が 573, 673, 773, 873 K の条件で同様に熱起電圧、抵抗、最大電力を求めた。得られた結果による素子高さとモジュールの温度差の関係を Fig. 6 に示す。すべての設定温度において素子の高さの増加とともに素子の温度差も上昇している。また $t = 2.5$ mm 以外では加熱温度の増加とともに温度差が大きくなっている。 $t = 2.5$ mm では加熱温度の増加に対して素子

■ Voltage ● Electric power

Fig. 5 Appearance photograph of the 5.0 mm height module and output characteristic curve of 5.0 mm height module in case of heating temperature 873 K and cooling temperature 293 K.

Fig. 6 Relationship between module height and temperature difference in module.

の温度差の増加の割合が一定でない、これは素子が短いため温度差を測定した熱電対の位置の誤差による温度測定値の誤差によるものと推測される。

Fig. 7 に素子高さと熱起電力の関係を示す。素子高さの増加とともに熱起電圧も上昇している。熱起電圧は温度差とゼーベック係数の積によることから、素子高さの増加に伴う温度差の増加により熱起電圧が上昇したと考えられる。

Fig. 8 に素子高さと抵抗の関係を示す。素子高さが高くなるにつれて回路長も長くなるため比例して抵抗が増加する。また半導体であるため設定温度が高いほど抵抗が低くなる。

Fig. 9 に素子高さと最大電力の関係を示す。素子高さ 5.0 mm において最大電力 17.3 mW を示した。Fig. 7 に示すように素子高さが高くなるにつれて熱起電圧が増加して出力に有効に作用するが、Fig. 8 に示すように素子高さが高くなるにつれて抵抗も大きくなり、これは式 (1) からわかるように出力に対しては負に作用する。熱起電圧と抵抗はお互いに

Fig. 7 Relationship between module height and thermoelectromotive force.

Fig. 8 Relationship between module height and electric resistance.

Fig. 9 Relationship between module height and maximum electric power.

トレードオフの関係にあるため素子高さに最適値が存在し、今回の条件では素子高さ 5.0 mm が出力の最適値として得られた。

3.3 FeSi₂ による 50 対熱電発電モジュールの発電特性

高さ 5.0 mm のモジュールを 50 対直列に接続した 50 対モジュールの写真を Fig. 10 に示す。測定時は絶縁のため上側にもアルミナの板を配置しアルミナ板でモジュールを挟んだ状態で測定した。加熱温度 873 K、冷却温度 293 K で前述と同様の測定を行った結果を Fig. 11 に示す。熱起電圧 8.61 V、抵抗 10.93 Ω 最大電力 1.70 W の出力が得られた。

50 対の最大出力は 1 対の約 97 倍であり 50 倍より大きな値

Fig. 10 Appearance photograph of the 50 pair thermoelectric module using FeSi₂ elements. Fig. 11 Output characteristic curve of 50 Pair thermoelectric module using FeSi₂ element in case of heating temperature 873 K and cooling temperature 293 K.

が得られた。この原因は抵抗が 1 対の約 14 倍と 50 倍より低い値であったことが原因である。50 対モジュールの中央部付近に配置される素子は周囲の熱の流れが悪く高温になること、および電流が 1 対より大きくなることからジュール熱により素子がより高温になることから抵抗が低くなったと考えられる。

4 結 論

SPS 法を用いて FeSi₂ の焼結と Ag 板との接合を同時に行い熱電発電用素子を作製した。この素子を使用したモジュールを作製して、その熱電変換特性を評価し以下の結果が得られた。

- (1) SPS 焼結接合により FeSi₂ と Ag の界面にはボイドや合金相がない金属層を持つ FeSi₂ 素子が焼結できた。
- (2) Ag を金属層として接合した FeSi₂ 素子を用いたモジュールで、加熱温度 873 K 冷却温度 293 K で 17.3 mW の出力が得られた。
- (3) 素子の高さの増加とともに素子の温度差、熱起電圧、電気抵抗値が上昇した。結果として最大出力は素子高さ 5.0 mm で得られた。これは熱起電圧と抵抗がトレード

オフの関係にあることから、高さに最適値が存在するためである。

- (4) 高さ 5.0 mm の素子を使用して作製した 50 対のモジュールでは、加熱温度 873 K、冷却温度 293 K の条件下で出力 1.70 W が得られた。

謝 辞

本研究は文部科学省の「地域イノベーション戦略支援プログラム」事業の一環として実施したものである。

文 献

- 1) T. Yasuno, Y. Higashi, et al.: “The patent publication number 2009-224634”.
- 2) J. Yoshino, Y. Shinohara: “Fundamentals of thermoelectric energy conversion and its application”, OYO BUTURI, **82** (2013) 918-927.
- 3) M. Karakita, J. Koyama, et al.: “Synthesis and Sintering of β -FeSi₂ Ceramics by Hot-pressing and their thermo Electric Properties”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **55** (2008) 776-780.
- 4) H. Nagai, S. Iida, et al.: “Effect of M.G. on the Preparation of Sintered β -FeSi₂”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **40** (1993) 332-336.
- 5) S. Fukuda, T. Asaoka: “Fabrication of β -FeSi₂ by Two-Step Spark Plasma Sintering”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **49** (2002) 933-938.
- 6) M. Ae, K. Ichii, T. Oishi, N. Yoshida, M. Ozawa: “Peltier Properties of β -FeSi₂ and Sintering Conditions by SPS”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **45** (1998) 1086-1091.
- 7) J. Yamamoto, M. Naka, T. Shibayanagi, M. Maeda: “Preparation of β -FeSi₂ Utilizing the Combined of MA/SPS”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **47** (2000) 369-374.
- 8) J. Yamamoto, et al.: “The development of the Electric Generator used the FeSi Thermoelectric Elements”, Naganoken kogyogijutu center kenkyu hokoku, No. 1, (2006) 27-31.
- 9) J. Yamamoto, et al.: “The development of the Electric Generator used the FeSi Thermoelectric Elements—The Second Report, the Manufacture for Trial of the Improved Electric Generator—”, Naganoken kogyogijutu center kenkyu hokoku, No. 2, (2006) 12-17.
- 10) Y. Takasawa, et al.: “Production of FeSi₂ thermoelectric conversion module by spark plasma sintering and evaluation of their thermoelectric properties”, Abstract of Autumn Meeting of the Society of Powder and Powder Metallurgy, (2013) 211.