

# シリサイド系材料を使用した熱電変換 $\pi$ 型モジュールの性能評価

## Power Generation Performance of $\pi$ -structure Thermoelectric Device Using Silicide Thermoelectric Materials

中村 倫之                      畠山 和也                      箕輪 昌啓  
Tomoyuki NAKAMURA Kazuya HATAKEYAMA Masahiro MINOWA

水戸 洋彦\*                      飯田 努\*\*                      西尾 圭史\*\*  
Youhiko MITO                      Tsutomu IIDA                      Keishi NISHIO

中温域である 300 ~ 600°C の排熱を有効利用できる熱電変換モジュールの試作を行った。熱電材料は、n 型に  $Mg_2Si$  素子、p 型に  $MnSi_{1.73}$  素子を選択した。これらのシリサイド系の熱電材料は、原材料が豊富にあり毒性が少なく軽いという特徴を有している。作製した 24 対の  $\pi$  型モジュールは大気中で 600°C の熱板と水冷板 10°C の間に挟み発電特性を測定した。その結果、開放電圧は 3.2 V となり最大出力は 3.0 W となった。出力密度は、2.3 kW/m<sup>2</sup> となった。

In this study, we fabricated the thermoelectric power generation module which could apply the waste heat of middle range temperature (300-600°C) effectively. We selected the  $Mg_2Si$  as n type elements and the  $MnSi_{1.73}$  as p type elements. Characteristics of these silicide based materials are non-toxicity, lightweight property, and comparative abundance compared with other thermoelectric (TE) materials.

The thermoelectric module consisted of 24 pairs of *p-type* and *n-type* legs. The open circuit voltage was 3.2 V and the maximum output power was 3.0 W at a heat source temperature of 600°C and a cooling water temperature of 10°C in air. The output density was 2.3 kW/m<sup>2</sup>.

### 1. はじめに

近年、エネルギー資源の枯渇や地球温暖化などの環境問題が深刻化している。このような問題を軽減する方法の一つとして、排熱を直接電気エネルギーに変換することができる熱電発電が注目されている。

熱電発電 (Thermoelectric generation) は、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができる技術である。また、発電時に CO<sub>2</sub> ガスを排出しないクリーンな発電方法である。

熱電材料として、BiTe や PbTe などは性能が高い。しかし、環境低負荷の観点から毒性が小さく、原料資源の埋蔵量が豊富なシリサイド系が注目を集めている。最近では、シリサイド系で高い性能を有する  $Mg_2Si$  材料を用いたユニレグモジュール (Uni-leg module) の報告<sup>1)~3)</sup> や  $\pi$  型モジュールでは  $Mg_2Si$  と金属酸化物である  $NaCo_2O_4$  を組み合

わせたモジュールの報告がある<sup>4), 5)</sup>。また、これらの材料はエネルギー密度が高く比較的回収しやすい 300 ~ 600°C の中温域排熱に適用することができる。中温域排熱は鉄鋼業や化学工業に多く、鉄鋼業においては 500°C 以上の固体排熱が多く存在する。<sup>6)</sup>

本報では、300 ~ 600°C の中温域排熱に適用できるモジュールの作製を試みた。熱電材料としては埋蔵量が豊富かつ環境低負荷な材料として、 $Mg_2Si$  と  $MnSi_{1.73}$  を選択した。表 1 にクラーク数を示す。クラーク数とは地球表面下 10 マイルまでに存在する元素の存在比を重量%で表したものである。本材料は Si を主成分とした Mg, Mn で構成される材料でクラーク数は 2 番目 (Si) 8 番目 (Mg) 12 番目 (Mn) となる。

\* 昭和 KDE 株式会社

\*\* 東京理科大学

表1 クラーク数

順位	元素	クラーク数
1	O	49.5
2	Si	25.8
3	Al	7.56
4	Fe	74.7
5	Ca	3.39
6	Na	2.63
7	K	2.4
8	Mg	1.93
9	H	0.83
10	Ti	0.46
11	Ci	0.19
12	Mn	0.09
13	P	0.08
14	C	0.08
15	S	0.06

## 2. 熱電変換モジュール

$\pi$  型熱電変換モジュールの素子は、p 型半導体、n 型半導体の2種類の材料から構成される。各素子を交互に直列に繋ぐことにより  $\pi$  型となる。これらの素子は、素子自身に温度差が生じると起電力が発生する。この現象はゼーベック効果と呼ばれている。そのため、熱電変換モジュールは片面を加熱し、もう一方を冷却することで素子に温度差が生じ発電を行うことができる。図1に熱電変換モジュールの模式図を示す。

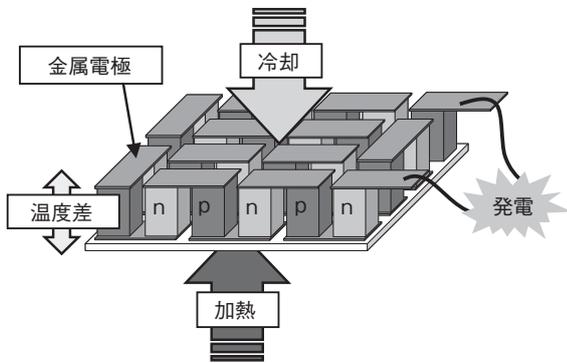


図1 熱電変換モジュール模式図

## 3. シリサイド素子熱電特性

MnSi<sub>1.73</sub> 素子は、ホットプレス法で作製された焼結体を使用した。Sb ドープした Mg<sub>2</sub>Si 素子は、放電プラズマ焼結法 (SPS) で作製された素子を使用した。

各素子の熱電特性は、大気中室温から 600℃ までの範囲でゼーベック係数と電気抵抗率を測定した。ゼーベック係数とは単位温度差あたり発生する起電力である。測定はオザワ科学 R2001i 熱電特性測定装置を使用した。測定結果より素子の出力因子 (PF: power factor) を算出した。出力因子とは次式で表される値で、単位温度差当たりの発電電力に相当する。測定結果を図2に示す。MnSi<sub>1.73</sub> 素子の

出力因子は 600℃ で最大値  $5.8 \times 10^{-4}$  W/mK<sup>2</sup> となり、Mg<sub>2</sub>Si 素子は 400℃ で最大値  $4.7 \times 10^{-3}$  W/mK<sup>2</sup> と測定された。

$$PF = \frac{S^2}{\rho}$$

S: ゼーベック係数

$\rho$ : 抵抗率

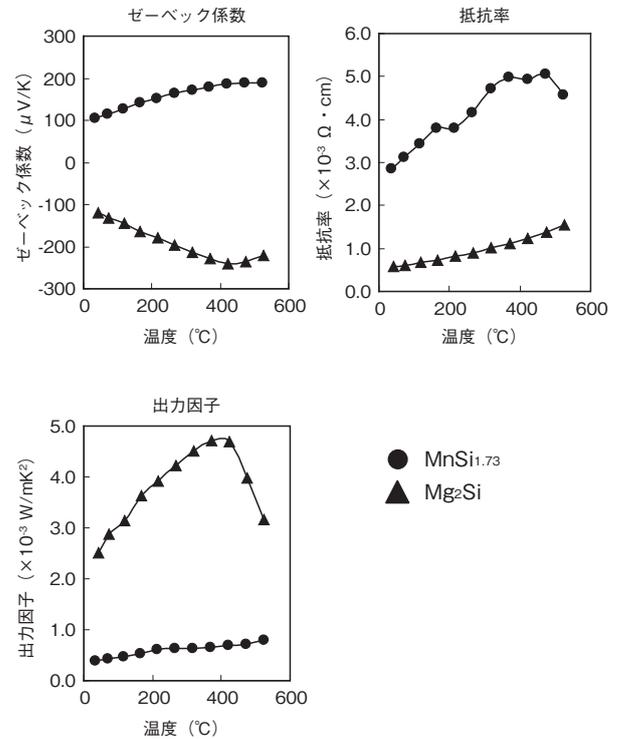


図2 熱電特性測定結果

## 4. 熱電変換モジュール作製

モジュールを作製する際、MnSi<sub>1.73</sub> 焼結体は電極との接合性を向上させるために接合界面に Ni めっきを行い、さらに Au スラッシュめっきを施した。Mg<sub>2</sub>Si 素子は放電プラズマ焼結法により Ni 電極が一体化焼結されている素子を使用した。図3に素子写真を示す。素子寸法は、両素子とも 3.0 mm × 3.0 mm × 7.6 mm<sup>3</sup> とした。

これらの素子を用いて 24 対ハーフスケルトン  $\pi$  型モジュールの試作を行った。作製したモジュールの仕様を表2に示す。またモジュールの概観写真を図4に示す。モジュール基板はアルミナ基板を用いた。基板サイズは、33 mm × 40 mm × 0.65 mm<sup>3</sup> とした。Ag ペーストで電極パターンをスクリーン印刷し、そのパターン上に Ag テープ (0.2 mm<sup>3</sup>) を貼り付けて Ag 電極をアルミナ基板に形成した。もう一方の上部電極は Ag テープ (0.2 mm<sup>3</sup>) を使用した。基板に対する素子面積の占有率は 33% となった。

素子とモジュール基板及び上部電極との接合には、低温ろう材を混合した Ag ペーストを使用した。モジュールの接合条件は、N<sub>2</sub> 雰囲気 (4% 酸素) 中で 600℃ × 2 h とした。

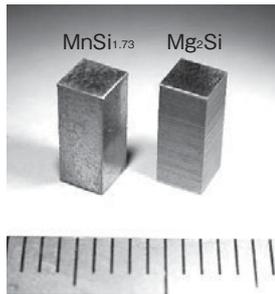


図3 モジュール使用素子

表2 モジュール仕様

素子	材料組成・材質		サイズ
	p	MnSi <sub>1.73</sub>	
	n	Mg <sub>2</sub> Si	3.0 mm×3.0 mm×7.6 mm <sup>t</sup>
電極	Ag		0.2 mm <sup>t</sup>
基板	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		60 mm×50 mm×0.6 mm <sup>t</sup>

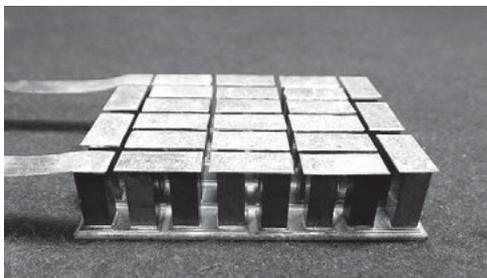


図4 モジュール概観写真

## 5. 熱電変換モジュール性能評価

作製したモジュールの室温時のモジュール内部抵抗は、一般的な4端子法により測定した。

モジュールの出力特性は、熱板と水冷ヒートシンクにモジュールを挟み込み、温度差をつけることにより測定した。熱板を昇温し、ヒートシンクには10℃の水を流した。モジュールのアルミナ基板側を高温側とし、低温側はAg電極とヒートシンクの絶縁を取るためシリコンゴム(1.0 mm<sup>t</sup>)を挟んだ。負荷抵抗を変化させながら出力特性を測定し、モジュールの出力を評価した。また、600℃までの繰り返し測定を5回行った。図5にセッティング時の写真を示す。

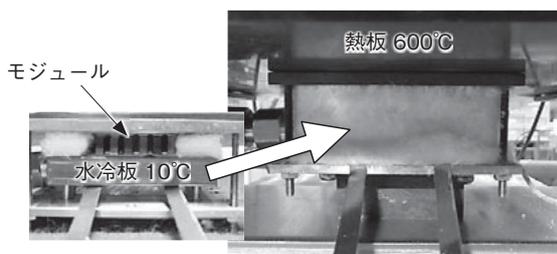


図5 モジュール測定状況

## 6. 測定結果

室温時のモジュールの内部抵抗は0.43 Ωとなった。各素子の抵抗率特性から計算した素子のみのモジュールの抵抗は0.33 Ωとなる。このことからモジュール内の素子以外の抵抗(電極や素子と電極間の接続抵抗)は100 mΩ存在する。次にモジュールの出力測定結果を表3、図6に示す。熱板温度600℃において開放電圧は3.21 Vとなった。最大出力は2.99 Wとなった。

繰り返し測定結果を図7に示す。回数が増すごとにモジュールの内部抵抗が上昇し、出力が減少した。

高温側600℃低温側10℃として温度差590℃における開放電圧は素子のゼーベック定数から算出すると4.3 Vと計算されるため、実際の素子についての温度差は小さく出力は計算値の56%であった。

繰り返し測定においては、測定後、MnSi<sub>1.73</sub>素子のNiメッキ部分で素子が剥れていた。これは、モジュール内部抵抗が上昇した大きな原因の一つと考えられる。図8に測定後の素子写真を示す。また、素子自体の表面が変色しており酸化していると考えられる。しかし、出力測定後の素子の抵抗測定では大きな上昇みられず、本測定のような短時間の評価では素子自体の劣化は小さいと考えられる。

表3 出力測定結果

温度 ℃	開放電圧 V	最大出力 W
400	1.82	1.12
500	2.49	1.97
600	3.21	2.99

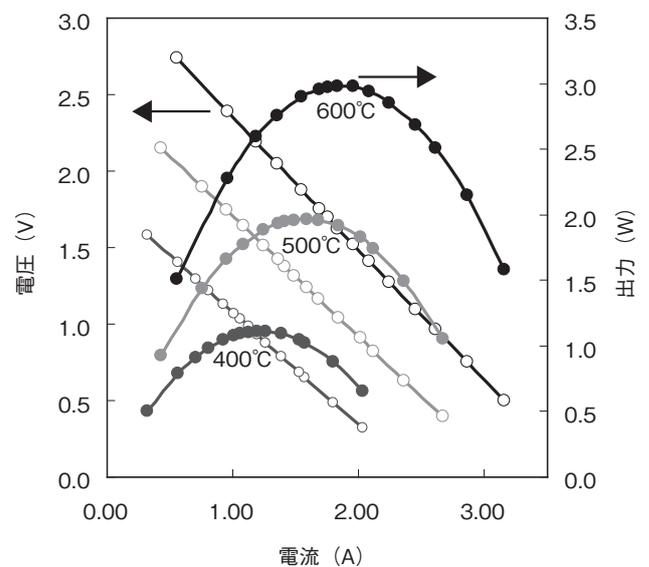


図6 出力測定結果

## 参考文献

- 1) T. Sakamoto, T. Iida, Y. Taguchi, S. Kurosaki, Y. Hayatsu, K. Nishio, Y. Kogo, Y. Takanashi : J. Electron. Mater, vol.41, pp.1429-1435 (2012)
- 2) T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, T. Sakamoto, T. Nakajima, Y. Takanashi : J. Electron. Mater, vol.41, pp.1312-1316 (2012)
- 3) T. Sakamoto, T. Iida, N. Fukushima, Y. Honda, M. Tada, Y. Taguchi, Y. Mito, H. Taguchi, Y. Takanashi : Thin Solid Films, vol.519, pp.8528-8531 (2011)
- 4) K. Arai, H. Akimoto, T. Kineri, T. Iida, K. Nishio : Key Engineering Mater, vol.485, pp.169-172 (2011)
- 5) K. Arai, M. Matsubara, Y. Sawada, T. Sakamoto, T. Kineri, Y. Kogo, T. Iida, K. Nishio : J. Electron. Mater, vol.41, pp.1771-1777 (2012)
- 6) 省エネルギーセンター：「工場群の排熱実態調査研究要約（平成12年度データ）」（2001）
- 7) ニュートンプレス Newton(2009.9), p.48

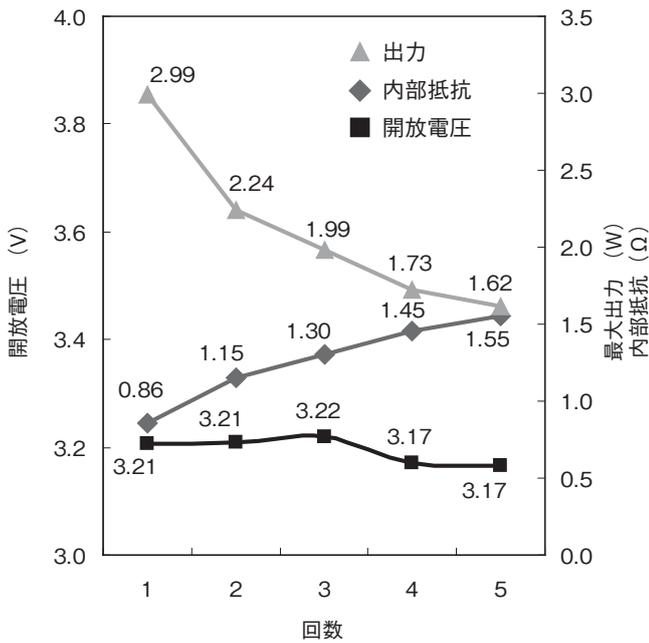


図7 繰り返し測定結果

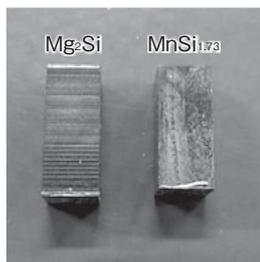


図8 繰り返し測定後の素子

## 7. まとめと課題

本研究では、300℃～600℃で使用できる中温域モジュールの作製を試みた。軽量、資源豊富かつ低毒性な熱電材料である  $\text{Mg}_2\text{Si}$  と  $\text{MnSi}_{1.73}$  素子を使用してモジュールを作製し出力評価を行った。

高温側 600℃、低温側 10℃でモジュール出力測定を行うと最大出力で 3.0 W を得ることができた。これは、出力密度 2.3 kW/m<sup>2</sup> に相当し、太陽光発電パネルの出力密度 (150～200 W/m<sup>2</sup>)<sup>7)</sup> よりはるかに大きいレベルである。設置環境に応じて効率的なエネルギー回収を目指す場合、有効な選択肢のひとつになると考えられる。今後は、素子/電極接合部の改善を行い、耐久性向上を目指す。

---

昭和電線ケーブルシステム(株)

中村 倫之 (なかむら ともゆき)

技術開発センター デバイス開発グループ

熱電変換素子と熱電変換モジュールの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

畠山 和也 (はたけやま かずや)

技術開発センター デバイス開発グループ

熱電変換素子と熱電変換モジュールの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

箕輪 昌啓 (みのわ まさひろ)

技術開発センター デバイス開発グループ長

昭和 KDE 株式会社

水戸 洋彦 (みと ようひこ)

技術本部 技術開発グループ長

主幹研究員

東京理科大学

飯田 努 (いいた つとむ)

博士 (工学)

基礎工学部 材料工学科 教授

東京理科大学

西尾 圭史 (にしお けいし)

博士 (工学)

基礎工学部 材料工学科 教授