

CoSb₃塗布膜の高密度化

小笠原, 史門
九州大学

伊豫, 慧斗
九州大学

渡邊, 厚介
北九州工業高等専門学校

橋國, 克明
九州大学

他

<https://hdl.handle.net/2324/7347432>

出版情報 : 2025-03-05
バージョン :
権利関係 :



CoSb₃ 塗布膜の高密度化

Development of a High-Density coating film of CoSb₃

○学 小笠原 史門^{*1}, 伊豫 慧斗^{*1},
渡邊 厚介^{*2}, 正 橋國 克明^{*1}, ◎正 宮崎 康次^{*1},
Shimon OGASAWARA^{*1}, Keito IYO^{*1},
Kosuke WATANABE^{*2}, Katsuaki HASHIKUNI^{*1} and Koji MIYAZAKI^{*1}
^{*1} 九州大学 Kyushu University

^{*2} 北九州工業高等専門学校 National Institute of Technology, Kitakyushu College

Key Words : CoSb₃, Thermoelectric conversion, coating film, packing density

1. 緒 言

熱電発電は、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できることから、未利用廃熱を電力回収し、エネルギー利用効率を高める手段の一つとして注目を集めている。しかしながら、熱電発電の実用化から長い年月が経過しているにもかかわらず、広範な応用に至っていない。その原因は従来材料の構成元素が希少性や毒性を持つことや、固体素子を用いた発電モジュールの作製の煩雑さに起因して高コストであるためである。そこで我々は、毒性元素を含まない高性能熱電材料の一つであるスキテルダイト CoSb₃に着目し、それを用いた低コストな塗布プロセスによる熱電膜の開発に取り組んできた⁽¹⁾。熱電材料の性能を示す無次元性能指数はゼーベック係数 S [$\mu\text{V/K}$]、電気伝導率 σ [S/cm]、熱伝導率 λ [$\text{W/(m}\cdot\text{K)}$]、平均作動温度 T [K]を含む以下の式で表される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T \quad (1)$$

熱電塗布膜では構造変化がなく S の増減はほとんど見られず、パワーファクタ $S^2 \sigma$ [$\mu\text{W/(m}\cdot\text{K}^2)$] は σ に依存することがわかっている⁽¹⁾。また、n 型 CoSb₃ から成る熱電塗布膜は、Bi-Te 系に比肩する電気的特性が得られている一方で、発電モジュールにおいて対をなす p 型 CoSb₃ から成る熱電塗布膜の $S^2 \sigma$ は低く、 $S^2 \sigma$ の向上が求められている。この $S^2 \sigma$ が低い原因は、バルク（固体）試料に比べて超微細構造を有しており熱伝導率は低減できるものの塗布膜の密度が低く導電率 σ が低下するためだと考えられる。他方で、球充填理論によれば径の異なる粒子を混合することで六方最密構造を超える充填密度を実現することができ、⁽²⁾ 本塗布膜に適用することで導電率低下の抑制が期待される。そこで本研究では、粒子径の異なる CoSb₃ 試料を混合して塗布膜を作製し、高密度化により σ が向上する条件を見出すことを目的とする。

2. 実験方法

本研究では対象試料として p 型の CeFe₃CoSb₁₂ ((株)高純度化学研究所) を用いた。この粉体試料を遊星ボールミル (Pulverisette 7 Premium Line, Fritsch Japan Co., Ltd) のボール径と回転速度を変えて粉砕した。得られた粉末の粒子径はレーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置 (LA-950E, (株)堀場製作所) により測定した。

塗布膜のバインダーとして、ポリアミック酸 (シグマ・アルドリッチ) を NMP (シグマ・アルドリッチ) に 15-16 wt% となるように溶解させた。そのポリアミック酸 NMP 溶液と粉砕した平均粒径の異なる 2 種類の CoSb₃ 粉末を混合し、均一になるように攪拌した。得られたインクを 25 × 25 mm² のガラス基板上に滴下し、アプリケーションタを用いて均一な塗布膜を作製した。その後、塗布膜を管状炉に入れ、Ar/H₂ (5%) の混合ガスを 0.4 mL/min でフローしながら 400°C で 3 時間焼結した。

得られた塗布膜の表面および断面の構造を走査型電子顕微鏡 (Phenom Pure, ジヤスコインタナショナル株式会社) により観察し, 膜厚を触針式膜厚計 (DektakXT, BRUKER) で測定した. 得られた SEM 像を ImageJ (アメリカ国立衛生研究所) により画像の二値化を行い画像の明るさのしきい値を設定することで解析し, 塗布膜の密度を計算した. 塗布膜の σ は四探針法, S は定常法により測定した.

3. 実験結果・考察

図 1 に遊星ボールミルのボール径と回転速度を変えて粉碎した試料の粒子径分布を示す. ここで, 各回転速度における平均粒径はそれぞれ $5.14 \mu\text{m}$ (300 rpm), $4.79 \mu\text{m}$ (400 rpm), $6.98 \mu\text{m}$ (500 rpm) であり, 本研究では径の異なる粒子を径の小さいものから A, B とした. 粒径比 A/B は 0.47 であり, A と B の体積比を変えて混合し, パワーファクタと充填率の測定を行った. パワーファクタは, 体積比を 1:1 で混合した AB が最も小さい $6.8 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ を示し, A_2B が最も大きく $58 \mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ という値で AB の 8 倍以上の値をとっていた. 充填率は SEM 画像を ImageJ 上で二値化し, ピクセルの明るさを表したヒストグラムを作成した. そのヒストグラムにおける最大値の 2 分の 1 の値をしきい値に設定し, それより明るい面積が粒子として充填率を計算した. しかしながら, パワーファクタと充填率の明確な相関は見られなかった. この理由としきい値が適切でないことが考えられたため, 今度は ImageJ の自動判定を用いて, しきい値を 7 割ほどで充填率の測定を行った. その結果を表 1 にまとめた. 図 2 は充填率とパワーファクタの相関を示すグラフである. この図を見ると充填率が増加するとともにパワーファクタは増加しているといえる. 以上より, 本研究では粒径比 0.47 の $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ 粉末では A_2B の割合で混合することによって高密度かつ最大のパワーファクタが得られた.

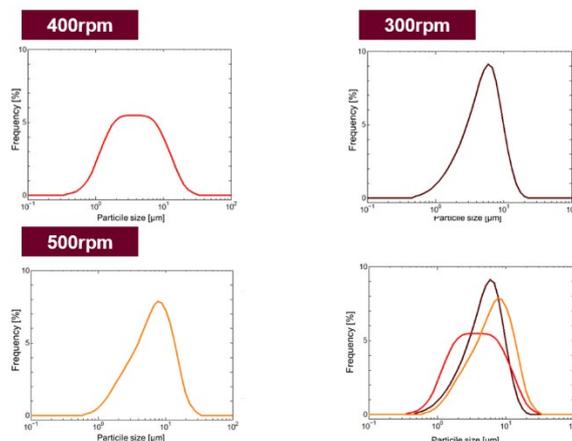


Fig.1 Particle size distribution of the grinded $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ powders difference in rotation speed.

Table 1 The measurement result of the packing density and the PF determined by automatic threshold setting in ImageJ.

	Packing density %	PF [$\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$]
A	60.9	17
B	61.7	26
AB	53.9	6.8
A_2B	61.2	58
A_3B	58.9	12
A_5B	63.0	38

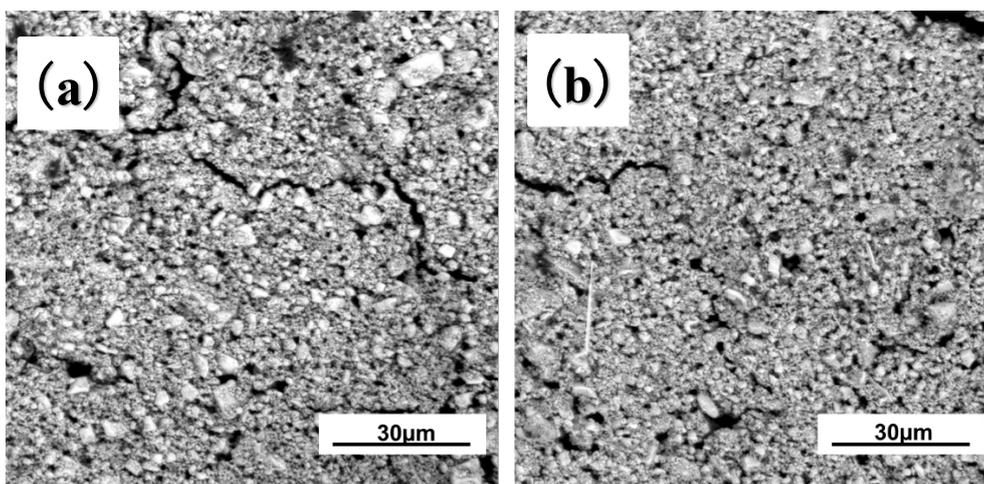


Fig. 2 SEM images of CoSb printed films based on the sphere filling theory (a) AB, (b)A₅B.

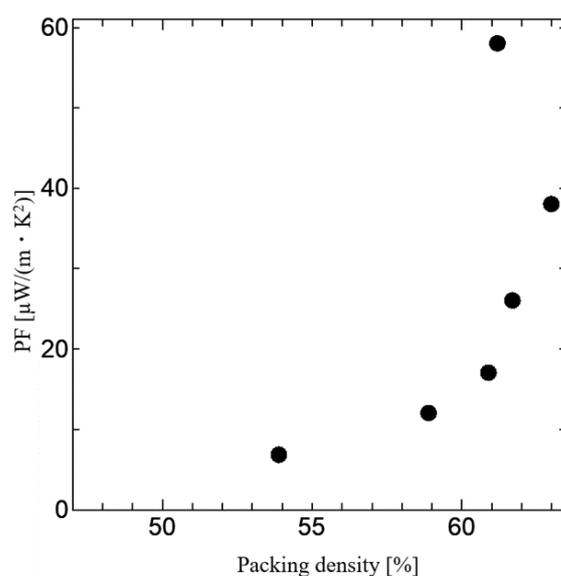


Fig. 3 The relationship between the packing density and the PF.

4. 結 言

粉碎した熱電材料を溶媒に混ぜ印刷インクを生成して塗布さらに熱処理することで熱電膜を生成した。直径を変えた2種類の粉碎微粒子を混合させることで、直径の大きな微粒子が作る隙間に小さい微粒子が入り充填率が高まることを確かめた。熱電特性で重要となる導電率向上には充填率向上が不可欠であり、本研究では充填率61%でパワーファクタ $58 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ が得られた。

文 献

- (1) 伊豫慧斗, 渡邊厚介, 清水匠パスカル, 橋國克明, Mele Paolo, 森孝雄, 宮崎康次, "p型 CoSb₃系から成る熱電塗布膜の高性能化", 第21回日本熱電学会学術講演会 (2024), PS38.
- (2) O'Toole, P. I., and Hudson, T.S., "New High-Density Packings of Similarly Sized Binary Spheres", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, Issue 39 (2011), pp. 19037–19040.