

# PIES 法により作製した $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系ペルチェ素子の熱電特性 に及ぼす原料粉末のボールミル粉碎効果

佐野 晃<sup>1</sup>・阿部喜昭<sup>2</sup>・久保田啓介<sup>3</sup>・佐藤一親<sup>4</sup>・新田正志<sup>5</sup>  
山本 修<sup>6</sup>・笹本 忠<sup>6</sup>

<sup>1</sup>大学院工学研究科工業化学専攻 <sup>2</sup>(株)テクノ・セブン

<sup>3</sup>ムサシエンジニアリング(株) <sup>4</sup>不二精機(株)

<sup>5</sup>シンヨー・サンワテクノス(株) <sup>6</sup>応用化学科

Effect of ball-mill treatment of raw materials on thermoelectric properties  
of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -base elements prepared by PIES method

Akira SANO<sup>1)</sup>, Yoshiaki ABE<sup>2)</sup>, Keisuke KUBOTA<sup>3)</sup>, Kazutika SATOH<sup>4)</sup>,  
Tadashi NITTA<sup>5)</sup>, Osamu YAMAMOTO<sup>6)</sup> and Tadashi SASAMOTO<sup>6)</sup>

## Abstract

Effects of the ball-mill treatment of raw materials and the sintering temperature on PIES (Pulverized and Intermixed Element Sintering) process were investigated for preparation of non-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Se-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (n-type) and Sb-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (p-type) elements. As a result, the power factor(P) strongly depended upon ball-mill treatment: P value for non-doped elements increased with an increase in ball-milling time, and in the case of doped-elements the maximum P values were obtained in 1 hour-milling for n-type and in 18~20 hours-milling for p-type elements. Our trial module consisted of a pair of elements with excellent P value showed a good cooling ability.

Key-words: Bismuth telluride, Thermoelectric material, Power factor, Seebeck coefficient, Planetary ball mill

## 1. はじめに

熱電素子とは、ペルチェおよびゼーベック効果に基づき電気を熱に、あるいはその逆のエネルギー変換を行う素子である。ペルチェ効果による熱電冷却は、通常の圧縮式冷凍と比較すると、電氣的に迅速な制御が可能なおうえ、可動部分が少ないために動作時に騒音もなく、メンテナンスフリーといった優れた特性を持っている。中でも  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電素子は室温付近で最良の熱電特性を持っており、電子デバイスなどの比較的小空間の精密温度制御等に使用されている。しかしながら、この熱電冷却方式があまり普及していないのは、エネルギー効率

の低さと熱電材料のコスト高にその原因があり、さらなる高効率化と低コスト化が強く望まれている。

熱電素子の性能指数(Z)は次式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$Z[\text{K}^{-1}] = \alpha^2 \sigma / \kappa \quad (1)$$

ここで、 $\alpha[\text{VK}^{-1}]$ はゼーベック係数、 $\sigma[\Omega^{-1}\text{m}^{-1}]$ は導電率、 $\kappa[\text{Wm}^{-1}]$ は熱伝導率である。 $\kappa$ は一般的に測定がやっかいであるので、簡易的に  $\alpha^2 \sigma$  (P: 出力因子、power factor) で性能指数を評価することが多い。Z値は最高の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  でも  $3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$  程度と小さく、 $Z=1$  を目指して新規な組成系や不純物添加系を見いだす研究が続けられている<sup>2)</sup>。

一方、材料作製プロセスの改良や開発の観点から低コスト化と高性能化を指向した検討がなされている。従来、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ などの典型的な合金系熱電素子は、一度作製したインゴットを粉碎し、ホットプレス焼結する方法がとられている。そのため、歩留まりが悪く、機械的強度が低いという欠点があった。この点を解決する手段として PIES 法 (Pulverized and Intermixed Elements Sintering Method) が開発された<sup>3)</sup>。PIES 法とは単体金属を粉碎混合し、これを直接焼結することによって熱電素子を得る方法である。この方法の特徴は、粉碎混合時に粉碎力の強い遊星ボールミルを使用することにより粉末の微細化、混合促進およびメカニカルアロイイング効果による合金化が期待されることである。時合ら<sup>4)</sup>はこの PIES 法によって  $Z = 2 \sim 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  程度の高い性能指数をもつ n 型および p 型 Bi-Te 系熱電材料の作製に成功している。しかし、PIES 法に対し次のような欠点も指摘されている<sup>5)</sup>。すなわち、不活性ガス気流中で焼結するために組成変動が生じやすく密度が小さいこと、また強力な粉碎を行うために酸化が進み抵抗率が大きくなりやすいことであり、その対策が求められている。

そこで本研究では、PIES 法による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  素子製造の最適条件を見いだすための研究の一環として熱電素子の特性に及ぼす原料粉末の遊星ボールミル粉碎時間と焼結温度の影響を調べ、さらに自作した熱電素子について簡単な冷却効果の測定も行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 焼結体試料の作製

試料作製の手順を図 1 に示す。出発原料として 3 N または 5 N 純度の Bi と Te の金属粉末 (高純度化学研究所製) およびドーパントとして n 型素子では Se と  $\text{HgBr}_2$  を、p 型素子では Sb を用いた。組成は時合ら<sup>4)</sup>の報告を参考にして、n 型の場合は  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ 、p 型の場合は  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.15}(\text{Bi}_2\text{Sb}_3)_{0.85}$  とし、上記原料をこの組成比になるように配合した。

粉碎・混合は乳鉢または遊星ボールミル (伊藤製作所 LA-P04) を使用して行った。ポットは、容量 260 ml のアルミナ製のものを使用し、その中に直径

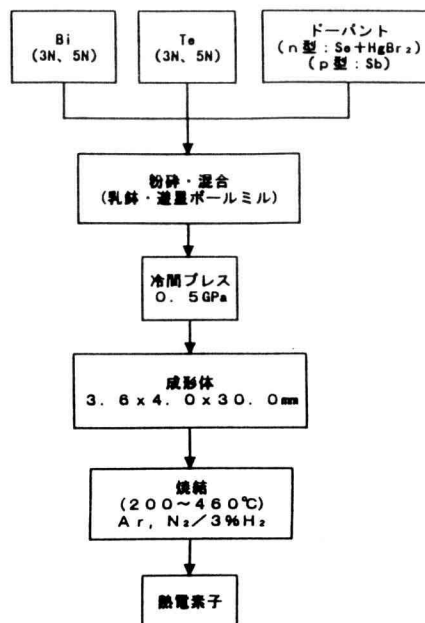


図 1 PIES法による熱電素子の作製手順

10 mmのボールを40個とエタノール (10 ml) を入れ、ミル時間1~20 h、回転数250 rpm、空気中の条件でボールミル粉碎を行った。得られた混合粉末を一軸加圧成形機で予備成形し、その後0.5 GPaの圧力でCIP成形 (5min 保持) し、約  $4 \times 4 \times 30 \text{ mm}$  の成形体とした。この成形体を97%  $\text{N}_2$  - 3%  $\text{H}_2$  の還元雰囲気中で200°C、10 h 予備焼成し、さらに460°C、10 hの焼結を行い、焼結体素子を得た。

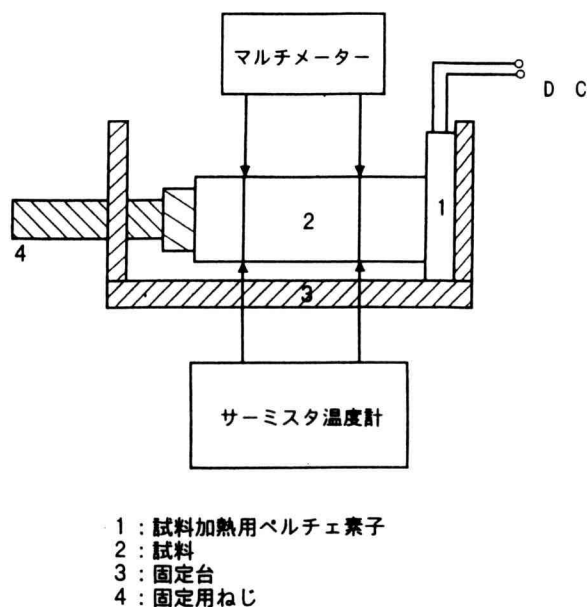
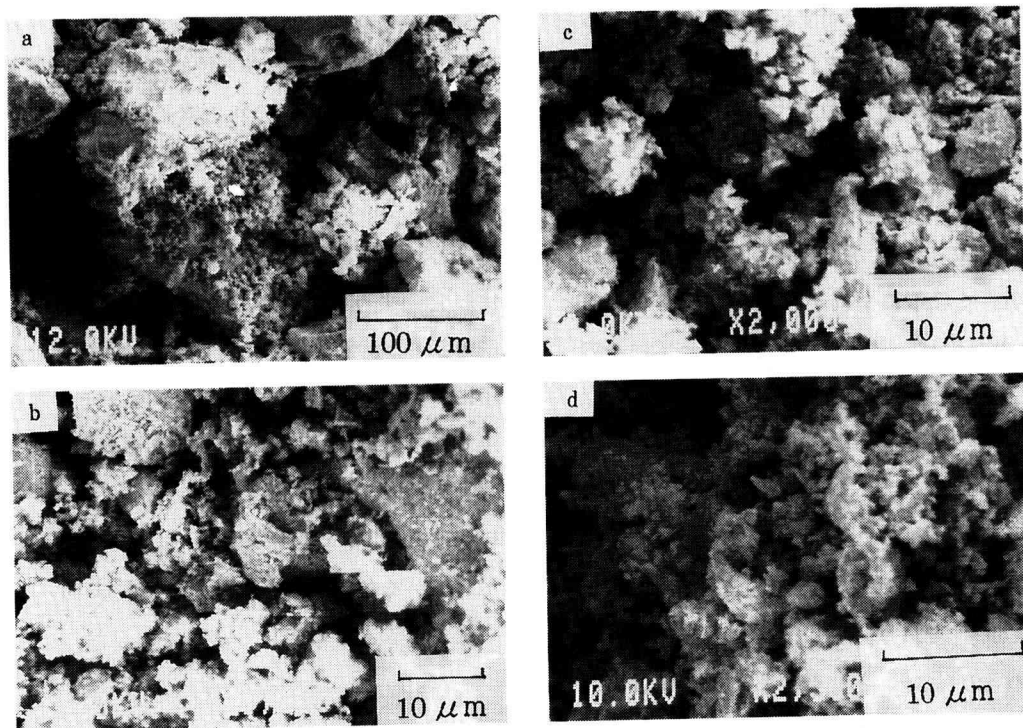


図 2 ゼーベック測定装置

図3 無添加  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系粉砕粉の SEM 写真

粉砕時間: (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 24 h

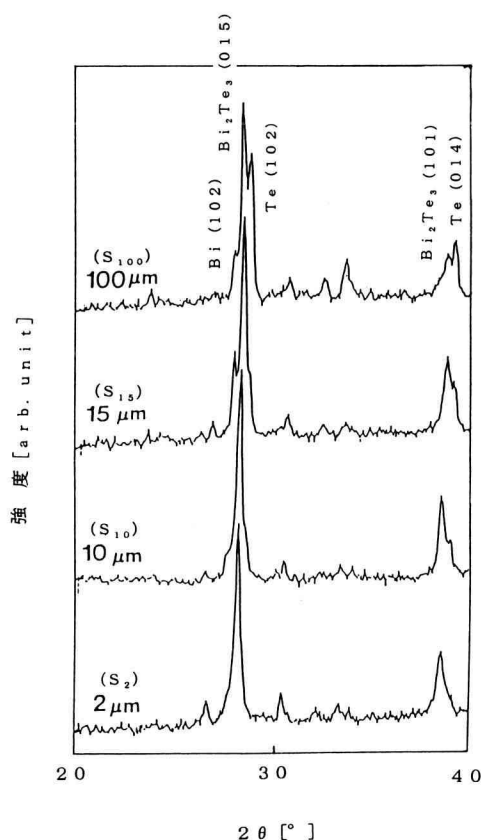
## 2. 2 試料測定

ゼーベック係数は図2に示す自作の簡易装置で測定した。試料素子をペルチェ素子を組み込んだ固定台に固定した上で、ペルチェ素子に電流を流して試料両端に温度勾配を付け、その際に発生する熱起電力をマルチメーターにより測定してゼーベック係数を求めた。導電率は通常の直流4端子法によって測定した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 無添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系素子における粒径と焼結温度の影響<sup>1, 1)</sup>

原料粉末の粒径が素子の熱電特性にどのような影響を与えるかを見るために、粉砕・混合時間の依存性を調べた。図3に0, 1, 5, 24 h粉砕後の各粉末のSEM写真を示す。なお、乳鉢で軽く粉砕混合したものを0 h粉砕とした。この写真から、粉砕時間が5 hまでの粉末粒径は約10~100  $\mu\text{m}$  の粗大粒子であり、混合・粉砕があまり進んでいないことが分かる。一方、24 h粉砕したものは約2  $\mu\text{m}$  まで微粉砕されている。これらの粉末を用いて作製した成形体を460  $^{\circ}\text{C}$ で焼結した

図4  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  生成に及ぼす粉砕効果

試料のXRDパターンを図4に示す。図中の試料記号 $S_{100}$ 、 $S_{15}$ 、 $S_{10}$ 、 $S_2$ はそれぞれ0, 1, 5, 24 h 粉碎した粉末を用いて作製した試料であり、下付の添字は粉末のおおよその平均粒径を表す。

未粉碎のものは目的物質の $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の他に原料粉末であるBi、Te金属のピークがまだ残っているが、粉碎が進み粒径が小さくなるにつれそれらのピークが減少していき、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のピークが次第に強くなっているのが確認できる。これは、粉末の微細化にともなって個々の粒子の接触が良くなるために反応性が向上したものと考えられる。

粉碎時間に対応して種々の粒径をもつ原料粉末から作製した $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 熱電素子の特性を表1に示す。粒径 $100\mu\text{m}$ の粉末から作製した素子( $S_{100}$ )の熱電特性を $2\mu\text{m}$ からのもの( $S_2$ )と比較すると抵抗値は0.108Ωから0.028Ωと約1/4となり、導電率では約10倍、ゼーベック係数では約2倍と変化している。その結果、 $2\mu\text{m}$ の粉末から作製した素子の出力因子はの中では一番高い値を示した。

表1. 粒径の異なる原料粉末から作製した無添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 熱電素子の特性

焼結温度 460℃				
試料	$S_{100}$	$S_{15}$	$S_{10}$	$S_2$
特性				
R [Ω]	0.108	0.064	0.035	0.028
$10^4\sigma$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]	0.236	0.667	1.22	2.77
$\alpha$ [ $\text{mV K}^{-1}$ ]	0.051	0.083	0.111	0.125
P ( $10^{-4}\alpha^2\sigma$ ) [ $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ ]	0.06	0.46	1.50	4.33

表2 無添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 試料の熱電特性に及ぼす焼結温度の影響

焼結温度 (℃)	200	250	300	350	450
特性					
R [Ω]	0.651	0.458	0.582	0.581	0.300
$10^4\sigma$ [ $\text{S m}^{-1}$ ]	0.19	0.26	0.23	0.22	0.42
$\alpha$ [ $\text{mV K}^{-1}$ ]	-0.135	-0.089	0.122	0.133	0.099
P ( $10^{-4}\alpha^2\sigma$ ) [ $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$ ]	0.35	0.21	0.34	0.39	0.41

表2に無添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 試料の熱電特性に及ぼす焼結温度の影響を示す。表から焼結温度が上がると抵抗値が下がっていき実用性のある素子に近づいていくことが分かる。ここで興味あることは、既に文献<sup>1)</sup>で報告されているように、焼結温度によってn型あるいはp型になることが確認された。200℃、250℃の焼結温度では表2のようにゼーベック係数の値が負でありn型素子であるが、300～450℃では正の値となりp型素子に変化した。これらの結果を文献データと共に図5に示す。この現象は、Bi、Teの高温蒸気による組成変動によるものと思われる。Scherrerら<sup>9)</sup>はBi-Te二元素におけるn型、p型領域をキャリア濃度の関数として示しているが、そのキャリア濃度はBi/Te比と温度で決まることを報告している。

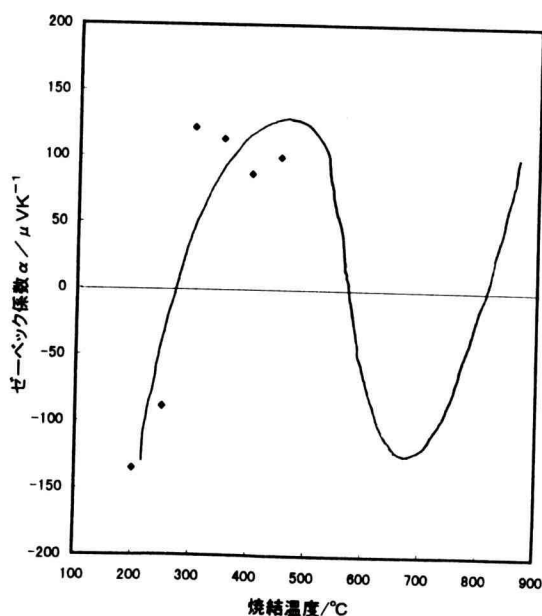


図5 無添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 焼結体のゼーベック係数と焼結温度との関係  
◆測定値 —文献値<sup>4)</sup>

### 3.2 n型、p型素子の作製<sup>9, 10)</sup>

Se、Sbなどを添加してn型、p型熱電素子の作製を試みた。

まずSeを添加したBiとTeの混合粉末を0, 1, 4, 8 h 粉碎した原料粉末のSEM写真を図6に、XRDパターンを図7に示す。なお、ボールミル粉碎は2.1項で述べた条件で行った。粒径は粉碎時間0～4 hまでは約 $3\mu\text{m}$ 前後の粉末が見られるが、8 hになると約0.

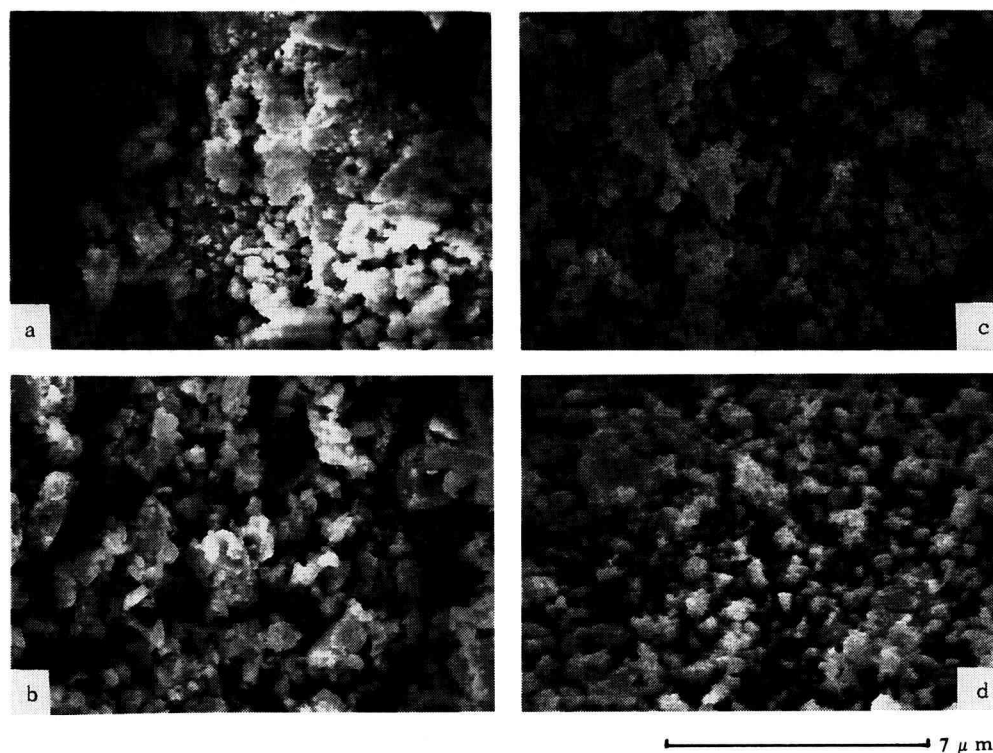


図6 Se添加の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系粉碎粉のSEM写真

粉碎時間: (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 4 h, (d) 8 h

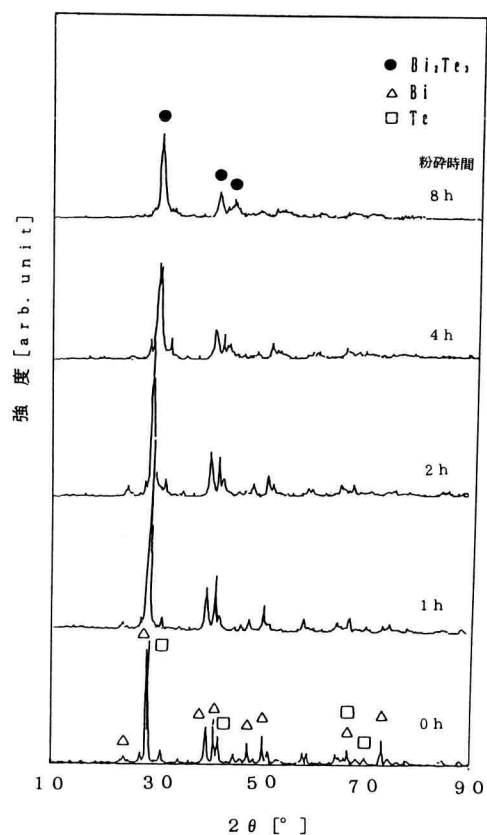


図7 Se添加  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系粉碎粉のXRD

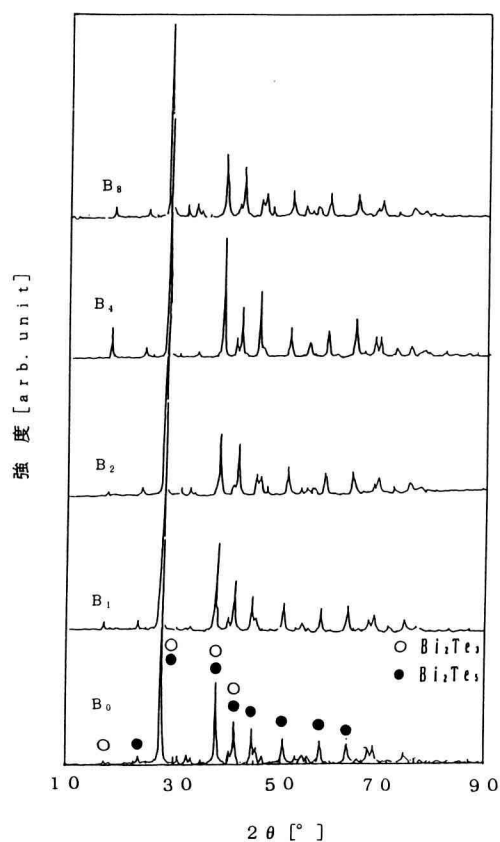


図8 460°Cで焼結した3N Se添加  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  のXRD

7  $\mu\text{m}$ のそろった粉末になっている。図7の回折パターンから、0 hではBiとTeのピークが認められるが、粉碎時間が進むにつれてこれらのピークは徐々に減少していき、8 hでは $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の単一相になっていることが分かる。これはボールミル過程において粉末間の反応すなわちメカニカルアローイング反応が生じているためである。

図8は粉碎時間の異なる各種粉碎粉を用いて作製した焼結試料（焼結温度：460℃、時間：10 h）のXRDパターンを示したものである。図中の試料記号 $B_0$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_4$ 、 $B_8$ はそれぞれ粉碎時間0、1、2、4、8 hの粉末を用いて作製した焼結体であることを表す。この図によると、粉碎時間による大きな差はみられないが、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ のほかに $\text{Bi}_2\text{Te}_5$ のピークが認められた。

表3 3 N純度素子のゼーベック係数の粉碎時間依存性

		$\alpha : \text{mVK}^{-1}$			
測定試料	粉碎時間 (h)	0	1	4	8
	焼結前	0.322	0.0095	-0.0439	-0.107
$\alpha$	200℃	-0.0413	-0.362	-0.225	-0.249
	460℃	—	-0.310	-0.142	-0.149

表4 5 N純度素子の熱電特性の粉碎時間依存性

		$\alpha : \text{mVK}^{-1}$ , $\sigma : 10^4 \text{Sm}^{-1}$ , $P : \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$			
測定項目	粉碎時間 (h)	0	1	4	8
	焼結前	-0.00241	-0.00635	-0.0771	-0.206
ゼーベック係数 $\alpha$	200℃	-0.0369	-0.175	-0.231	-0.168
	460℃	-0.141	-0.169	-0.144	-0.118
$\sigma$		5.37	7.61	6.92	6.38
P		1.07	2.17	1.43	0.89

表5 Sb添加p型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 素子（5 N）の熱電特性と原料粉末の粉碎時間との関係

		焼結温度 460℃				
粉碎時間 (h)		4	7	10	20	25
$\alpha$ [ $\text{mVK}^{-1}$ ]		0.255	0.285	0.201	0.329	0.080
$10^4 \sigma$ [ $\text{Sm}^{-1}$ ]		1.25	3.66	7.14	3.37	11.34
P ( $10^{-3} \alpha^2 \sigma$ ) [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ]		0.813	2.97	2.88	3.64	0.76

次に、原料粉末の純度による熱電特性の影響を調べるために、3N純度と5N純度の原料粉末から作製したSe添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ n型素子の熱電特性を測定した。表3は3N純度素子に対する $\alpha$ と原料粉末の粉碎時間および焼成温度との関係を示したものである。粉碎時間0 hと1 hの未焼結試料の $\alpha$ 値の符号は、p型を示すプラスであった。粉碎時間が進むにつれてn型半導性が強くなる。これは粉碎混合により生成する $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 量の増加によるものと思われる。 $\alpha$ 値は粉碎時間が長くなるほど低下していく傾向が見られた。一方、5 N純度素子に対する熱電特性を表4に示す。3N純度の時と同様に、粉碎時間が長くなると数値が下がる傾向がある。 $\alpha$ 値、 $\sigma$ 値、出力因子(P)とも粉碎時間1 hの素子をもっとも高い値を示した。

表5は5 N純度のSb添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ p型素子の粉碎時間ごとの電気特性を示したものである。 $\alpha$ 値、 $\sigma$ 値についてはばらつきがみられるものの出力因子でみると、粉碎時間が7~20 hの間で高い値を示している。しかし、最長の25 hでは $\alpha$ 値が急激にさがり、出力因子も最低となった。

### 3.3 冷却効果の測定<sup>9)</sup>

冷却効果を調べるために、一番大きな出力因子をもつn型素子（原料粉末1 h粉碎）と表5に示す粉碎時間の異なる各種p型の素子とを組み合わせる図9のような1対のモジュールを作製した。放熱を良くするために

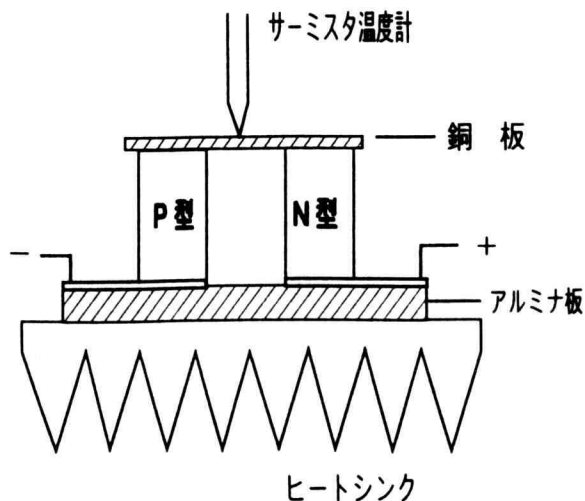


図9. 冷却測定装置



アルミニウム製のヒートシンクの上にのせ、素子へ0～4Aの電流を通電したときの室温におけるモジュールの表面温度をサーミスタ温度計で測定した。

図10に測定結果を示す。4h粉碎粉末から作製したp型素子とのモジュール(以後、これを4Hモジュールなどと略称する)は冷却効果はみられず発熱してしまい、また25Hモジュールも温度降下は5度と良い値は得られなかった。これは冷却効果よりもジュール熱などの発熱効果の方が大きいため十分な冷却効果が得られなかったためと思われる。そのほかの7H、10H、20Hモジュールは表5に示すように、約18～20℃と良好な冷却効果を示した。

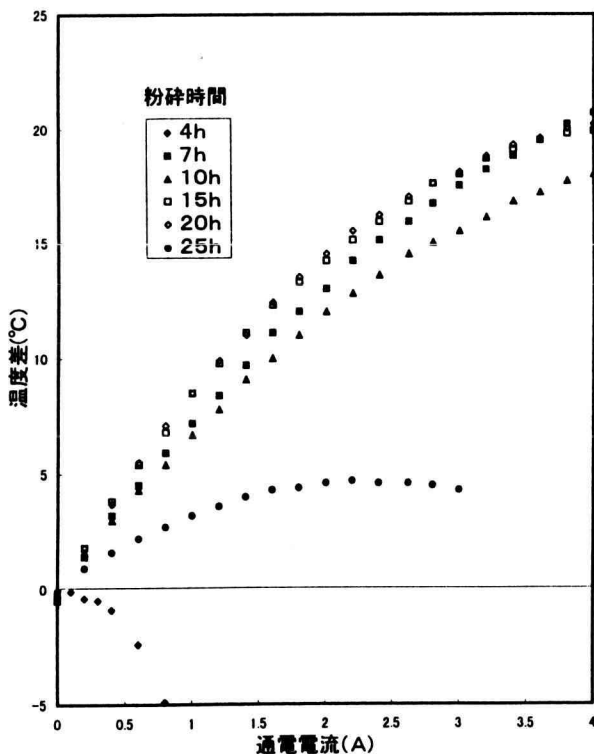


図10. 原料粉末の粉碎時間とモジュールの冷却効果との関係

#### 4. まとめ

PIES法により作製した $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系ペルチェ素子の熱電特性に及ぼす原料粉末のボールミル粉碎効果および試作したモジュールについて特性を調べた結果、次の結論が得られた。

(1) 無添加 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系素子の熱電特性(出力因子)は原料粉末のボールミル処理時間と焼成温度に依存し、ミル時間の長いもののほど出力因子は向上し、また焼結温度

が250℃以下ではn型、300～450℃ではp型半導体を示した。

(2) Se添加 $\text{Bi}/\text{Te}$ 系混合粉末は、8時間のボールミル処理におけるメカニカル反応で $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の単一相に転換された。

(3) 3Nおよび5N純度の原料を用いて不純物の熱電特性に及ぼす影響を調べたが、両者間に有意差は認められなかった。

(4) 5N純度のSe添加n型素子およびSb添加p型素子の出力因子は、それぞれ原料粉末のボールミル処理1hと7～20hの時最大であり、その値はおよそ2.00 [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ]と3.00 [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ]であった。

(5) 上記(3)で述べた最良のn型素子とp型素子との1対モジュールの冷却効果は4A通電の時の約18～20℃であった。

#### 参考文献

- 1) 例えば、上村欣一、西田勲夫「熱電半導体とその応用」、日刊工業新聞社(1988), p.22
- 2) 時合健生, 新素材, 1994年12月号, p.59.
- 3) T.Ohta et al., *Proc. of the 2nd Euro. Conf. on Thermoelectrics* (1991), p.7.
- 4) 時合健生・上杉隆・河本邦仁, *J.Ceram. soc. Jpn.*, **103**[8], 797(1995); *ibid.*, **103**[9], 917(1995).
- 5) 太田敏隆, *T.IEE Japan*, 111-B[6], 670 (1991).
- 6) 久保田啓介, 神奈川工科大学卒業論文(1994).
- 7) 佐藤一親, 神奈川工科大学卒業論文(1995).
- 8) H.Scherrer and S.Scherrer, *Proc. of the 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*(1993), p.90
- 9) 新田正志, 神奈川工科大学卒業論文(1996).
- 10) 佐野晃, 神奈川工科大学卒業論文(1997).