

# 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

坂之上 悦 典<sup>\*1</sup>服 部 悟<sup>\*2</sup>中 西 望<sup>\*2</sup>

## 〔要 旨〕

熱電変換材料として、実用化を迎えているのはBi-Te系であり、その使用温度域は室温付近であり、熱電変換システムがより多く用いられるためには、熱電変換素子のエネルギー変換効率の更なる向上が求められるとともに、システム全体のエネルギー獲得コストの圧縮が求められる。純Mg材およびSi粉末を出発原料として、Mg<sub>2</sub>Si粉末を作成し、放電プラズマ焼結装置を用いて焼結体を作成した。原料Mg<sub>2</sub>Si粉末にCu粉末およびAg粉末を添加したところ、Mg<sub>2</sub>Si焼結体、Cu添加Mg<sub>2</sub>Si焼結体はn型半導体、Ag添加Mg<sub>2</sub>Si焼結体はp型半導体を得ることができた。

## 1 はじめに

日本国が温室効果ガスの90年比25%削減を目指す中、限りある地球資源を有効に活用し、地熱、風力、太陽光などによる自然由来の持続再生可能なエネルギー源から、人類が使用するエネルギーを取り出すことが求められている。ところが、いずれの手法もエネルギー取り出し時の環境負荷は小さいが、エネルギーを取り出す場所が限定される、主に電気エネルギーとして取り出されるが貯蔵が効かない、エネルギー消費地に伝送しなければならない、エネルギーの必要なときに必要なだけの調達が難しい、などの問題がある。便利さを求める人々の生活に用いられる次世代のエネルギー源として、エネルギーを使用する場所でのクリーンなエネルギー供給を実現できる燃料電池やエネルギー密度が高く大容量のエネルギーを供給できるリチウム電池などのエネルギー媒体が注目を集めている。その中でも、1821年にゼーベックにより原理発見がなされた熱電変換がある。熱を

電気に変換する（ゼーベック効果）熱発電は、駆動部が無い、電気-物理的にエネルギーを取り出すため損失が少ない、熱源のあるところなら発電可能などの性質から近年再び注目を集めている。そこで、熱電変換について調査をしたので報告する。

## 2 熱電変換素材の特性評価指標

異なる2つの導体もしくは半導体の接合部に温度差を与えると熱起電力が発生する現象をゼーベック効果という。高温部が正に帯電し、低温部が負に帯電する。このとき熱電変換素材の性能を評価する指標の一つとして、式（1）に示すゼーベック係数を用いる。

$$\alpha = \Delta V / \Delta T \quad (1)$$

$\alpha$  : ゼーベック係数 (V/K)

$\Delta V$  : 生じる電位差 (V)

$\Delta T$  : 温度差 (K)

さらに、熱電変換素材の特性評価を行う場合は、式（2）に示す素材性能指数（Z）又は式（3）に示す無次元性能指数（ZT）を用いる。

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / k \quad (2)$$

\* 1 基盤技術課 主任研究員

\* 2 基盤技術課 主任

$$ZT = \alpha^2 \cdot \sigma / k \cdot T \quad (3)$$

- Z : 素材性能指数
- $\alpha$  : ゼーベック係数 (V/K)
- $\sigma$  : 電気伝導度 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
- k : 熱伝導率 (W/cm $\cdot$ K)
- T : 温度 (K)

### 3 現在までの開発動向 <sup>1)~5)</sup>

19世紀初頭に熱電効果が発見されて以来、Bi(ビスマス)やSb(アンチモン)などの金属元素単体について調べられてきた。1950年代に入り研究対象が熱半導体であるビスマステルル(Bi-Te)、鉛テルル(Pb-Te)亜鉛アンチモナイド(ZnSb)などに重心が移った。材料開発の経過を図1に示す。この頃見出された材料が現在実用化され、熱電素子材料として、ZTが0.6~0.8程度のBi-Te系が室温付近の精密温度制御や冷却に、ZnSb系が宇宙開発用途で用いられている。その後材料開発概念として、SlackらによりPGEC(Phonon Glass & Electron Crystal)が打ち出された。これは、アモルファスのガラスのように低い熱伝導をもち、電子があたかも単結晶中を容易に移動するように振舞う半導体材料の概念である。

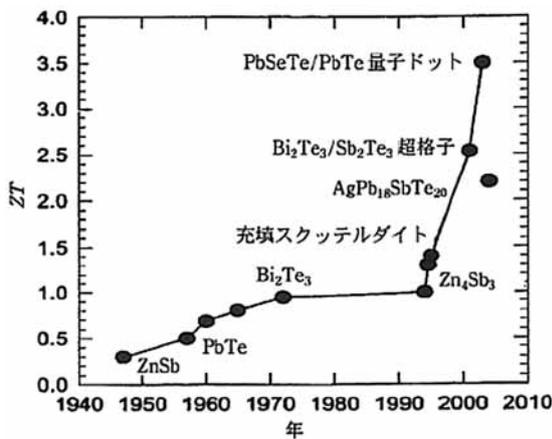


図1 熱電変換材料の無次元性能指数(ZT)の変遷

この概念によりZT>1を実現できるスカッテ

ルダイト系、Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>などが見つけられている。また、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>超格子材料のようにナノ構造の制御を行い、フォノン熱伝導率を変化させて大きなZTを実現している。代表的な熱電材料のZT-温度の関係を図2に示す。室温付近における温度帯では、小型冷却に用いられるBi-Te系が主である。一方、自動車からの排熱など生活周辺にある熱の有効利用期待がかかる温度帯域は、500~700Kである。これらの領域で用いられる熱電材料の課題は、熱電材料を用いて熱電システムとした場合、  
 1) 全体のエネルギー効率が自動車並みの15%程度<sup>6)</sup>以上、  
 2) (エネルギー変換効率) × (エネルギー密度) × (材料加工代) から導かれるエネルギー獲得コストが、現在普及が進む太陽光発電システム並みの約50円/kWh<sup>7)</sup>に低減されることが挙げられる。

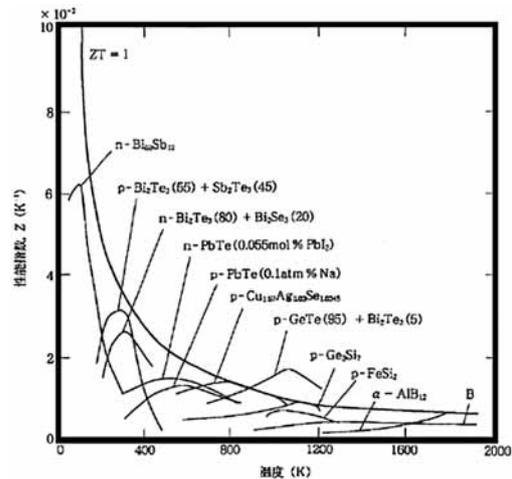


図2 代表的な熱電変換材料の無限性能指数(Z) - 温度関係

## 4 熱電素子材料の開発

### 4.1 はじめに

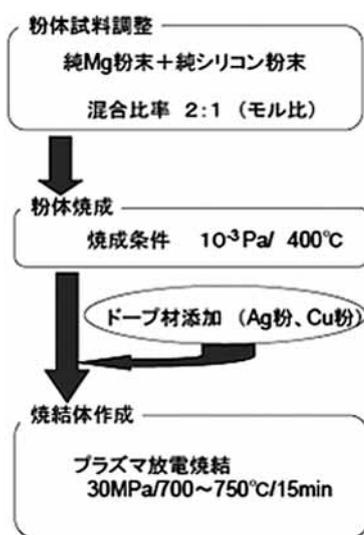
筆者らは、マグネシウムシリサイド(Mg<sub>2</sub>Si)バルク体開発<sup>8)9)</sup>を行ってきた。高純度のものは耐食性に優れ、原材料が豊富で産地に偏りが無く材料生産性に優れる環境に優しい素材である。

Mg<sub>2</sub>Siは熱電素子としてBi-Te系よりも高い温度域(400~700K)で有望な材料である。そこで、当センターで合成するMg<sub>2</sub>Siバルク体の特性について調べたので報告する。

#### 4.2 試験方法

Mg<sub>2</sub>Siの原料として用いたのは、市販の純マグネシウム棒(純度99%、大阪富士工業(株)製)より切粉を作成し、シリコン粉末(純度99.9% 和光純薬工業(株)製)とモル比に応じて混ぜ合わせ、添加剤として銀粉末(純度99.0% 和光純薬工業(株)製)、銅粉末(純度99.5% 和光純薬工業(株)製)を反応に用いた。試料の合成手順を表1に示す。粉体焼成に用いたのはIVDS-250(日新電機(株)製)、放電プラズマ焼結には放電プラズマ焼結炉(SPSシンテックス(株)製)を用いた。

表1 焼結体作成手順



#### 4.3 試験結果および考察

バルク体として得られた焼結体の例を写真1に示す。得られた焼成体は(a) Mg<sub>2</sub>Si焼結体、(b)Cu添加Mg<sub>2</sub>Si、(c)Ag添加Mg<sub>2</sub>Si焼結体の3種類であり、諸元および放電プラズマ焼結時の条件を表2に示す。

放電プラズマ焼結中の試料の温度変化、焼成パ



写真1 プラズマ放電焼結したMg<sub>2</sub>Si焼結体の外観

表2 Mg<sub>2</sub>Si焼結体の諸元と焼成条件

種類	主成分	添加材	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	硬さ (HV0.5/10)	焼結温度 (°C)	焼結圧力 (MPa)
(a)	Mg <sub>2</sub> Si	—	1.84	350	700	30
(b)	Mg <sub>2</sub> Si	Cu 1wt%	1.92	463	750	30
(c)	Mg <sub>2</sub> Si	Ag 1wt%	1.91	585	750	30

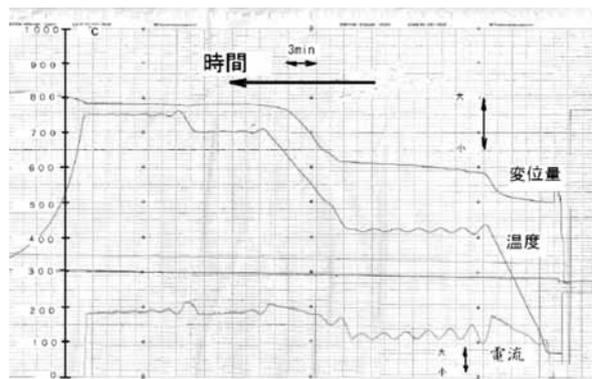


写真2 放電プラズマ焼結中の温度・変位・電流の変化 (Cu添加Mg<sub>2</sub>Si焼結体)

ンチの変位、通電電流変化を写真2に、焼成体(a),(b),(c)のX線回折プロファイルを図3、4、5に、表面写真を写真3、4、5に示す。表面は、エメリー紙で2000番まで研磨後、平均粒径1 μmのダイヤモンドペーストで磨いた。EPMAを用いての添加元素の分布を示調べた結果例として試料(c)におけるAgの分布状況を写真6に示す。

写真2の焼成条件を見ると700°C付近での焼成試料を挟むパンチの変位量は変動がほとんど無いが、750°C付近では時間の経過と共に若干の圧縮側の変位が見られる。これは、より高温側でMg<sub>2</sub>Si

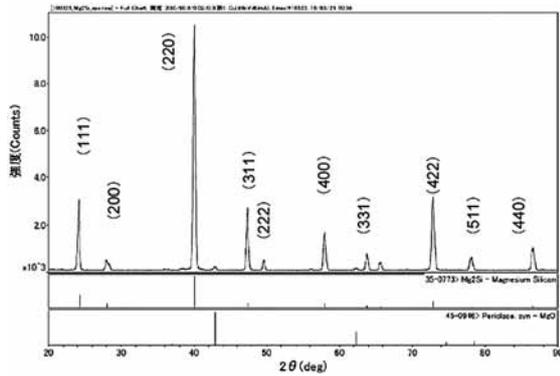


図3 Mg<sub>2</sub>Si焼結体のX線回折プロフィール

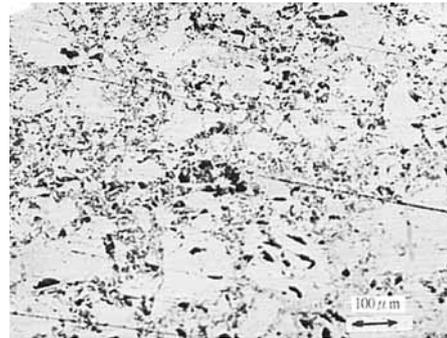


写真3 Mg<sub>2</sub>Si焼結体の表面写真

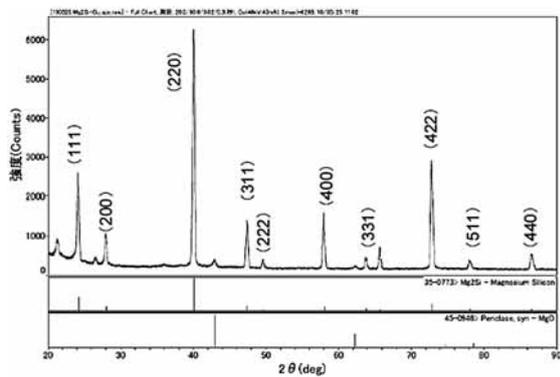


図4 Cu添加Mg<sub>2</sub>Si焼結体のX線回折プロフィール

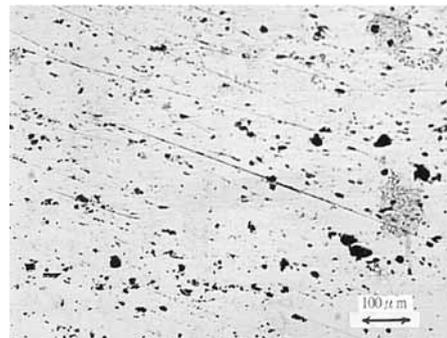


写真4 Cuを添加したMg<sub>2</sub>Si焼結体の表面写真

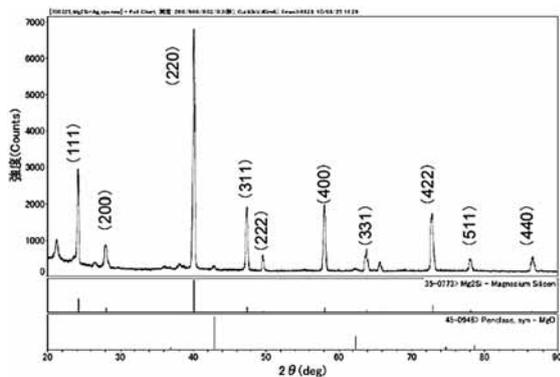


図5 Ag添加Mg<sub>2</sub>Si焼結体のX線回折プロフィール

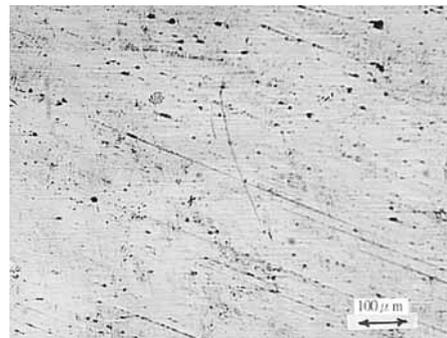


写真5 Agを添加したMg<sub>2</sub>Si焼結体の表面写真

の焼成圧縮が進み、700℃焼成時の1.84 g/cm<sup>3</sup>から750℃焼成の1.92g/cm<sup>3</sup>へと密度の変化を生じさせていると考えられる。写真3, 4, 5を比較して試料(a)は試料(b), (c)に比べて、より多くの空隙が認められ、これが低硬度の原因と考えられる。写真6に示すように、焼結体の中では、MgとSiが反応してMg<sub>2</sub>Siを形成し、その焼結粒の界面にAg添

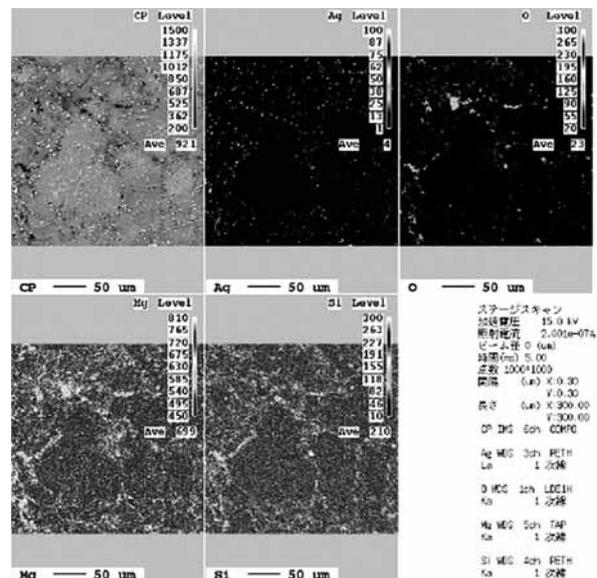


写真6 Ag添加Mg<sub>2</sub>SiにおけるAgの分布状況

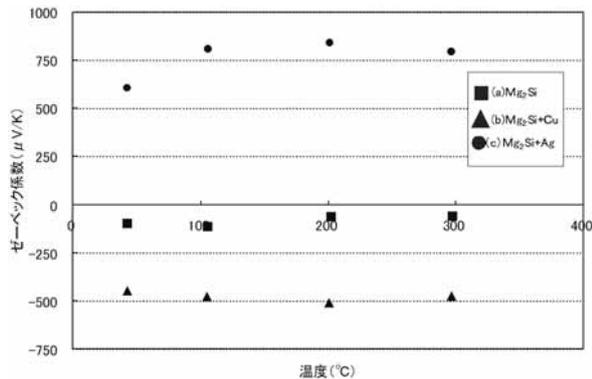


図6 Mg<sub>2</sub>Si焼結体の温度によるゼーベック係数変化

加元素がよく分散しているのが分かる。

次に、試料(a), (b), (c)に対する温度とゼーベック係数の関係を図6に示す。試料(a)のゼーベック係数は-50~-100 μV/K程度、試料(b)は-450~-500 μV/K程度、試料(c)は600~800 μV/K程度の範囲である。試料(a), (b)はn型半導体、試料(c)はp型半導体といえる。

## 5 まとめ

熱電変換素材について得られた結論を示す。

- (1) 熱電変換材料として、実用化を迎えているのはBi-Te系であり、その使用温度域は室温付近である。
- (2) 熱電変換システムがより多く用いられるためには、熱電変換素子のエネルギー変換効率の更なる向上が求められるとともに、システム全体のエネルギー獲得コストが約50円/kWh以下となることが求められる。
- (3) 純Mg材およびSi粉末を出発原料として、Mg<sub>2</sub>Si粉末を作製し、放電プラズマ焼結装置により焼結体を作製した。
- (4) 原料Mg<sub>2</sub>Si粉末にCu粉末およびAg粉末を添加したところ、Mg<sub>2</sub>Si焼結体、Cu添加Mg<sub>2</sub>Si

焼結体はn型半導体、Ag添加Mg<sub>2</sub>Si焼結体はp型半導体を得ることができた。

## 謝辞

Mg<sub>2</sub>Si粉末焼結のため、放電プラズマ焼結機の使用に際しては大阪府立産業技術総合研究所 主任研究員 垣辻篤氏、Mg<sub>2</sub>Si焼結体のゼーベック係数測定に際しましては大阪市立工業研究所 研究主任 谷淳一氏にそれぞれたいへんお世話になりました。ここに改めて御礼申し上げます。

## (参考文献)

- 1) (社)日本セラミックス協会・日本熱電学会、熱電変換材料、日刊工業新聞社、(2008)
- 2) 「熱電変換機能材料とプロセス」p.5, 金属, (株)アグネ技術センター, Vol.68巻, No.12, 1998
- 3) 「熱電変換材料・素子 最近の話題」, P.4, 金属, (株)アグネ技術センター, Vol.74, No.8, 2004
- 4) 「熱電変換材料・システムと評価技術の最近の発展」, P.3, 金属, (株)アグネ技術センター, Vol.79, No.3, 2009
- 5) 「熱電変換材料の最近の動向-実用化に向けての新展開」, p.749, Vol.38, No.10, 1999
- 6) 接続可能な交通への道 環境負荷の少ない乗り物の普及をめざして, P.10~11, 環境儀, No.11, 国立環境研究所 (2004)
- 7) 資源エネルギー庁HP,  
<http://www.enecho.meti.go.jp/topics/energy-in-japan/energy2006html/newenergy.html>
- 8) 坂之上, 田野, 服部, 中村, 京都府中小企業技術センター技報, p.24-32, No.37, 2009
- 9) 坂之上, 服部, 中西, 田野, 京都府中小企業技術センター技報, p.33-37, No.37, 2009