

環境調和材料を用いた高効率熱電変換素子の研究開発

電子情報部 ○豊田丈紫 的場彰成

1. 目的

地球温暖化の防止の観点から、これまで大気中にそのまま排出されてきた廃熱を電気エネルギーとして再利用するための要素技術やエネルギー回収システムが注目されている。当場では各種産業機械や焼却炉で排出される未利用廃熱から直接電気エネルギーに変換が可能な熱電発電に注目し、熱電変換材料の開発やそれらを用いた発電システムの構築を目指して研究を行っている。熱電変換とは、2種類の熱電材料で構成される熱電素子やその集合体である熱電モジュールの両端に温度差をつけることで熱起電力が発生する「ゼーベック効果」の原理を利用した発電方法である。本研究では、特に地球上に豊富に存在して無毒な物質を構成材料とする $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 系の熱電材料を対象とし、商用生産プロセスを用いて低コスト化が可能な熱電変換素子の開発を目的とした。

2. 内容

2.1 多孔質熱電材料の作製と熱電特性評価

マグネシウムシリサイド(Mg_2Si)は自動車等の排熱発電用の有力な低環境負荷型熱電変換材料の一つとして注目されている。主な合成方法は溶融法であり作製に長時間を要し、偏析による品質や歩留りが低下するといった課題が挙げられる。このような課題に対して、本研究では「真空不活性ガス置換法」と添加剤を用いた多孔質処理を組合せた独自の粉末冶金技術にて低熱伝導率と高電気伝導性を両立する製造手法を確立した。本研究にて用いた真空不活性ガス置換焼成炉の外観を図1に示す。



図1 真空不活性ガス置換焼成炉

多孔質シリサイド系熱電変換材料の合成には、各種Mg, Si, Sn純物質を出発原料とし、所定の組成となるように秤量して真空中で1次焼成した。

1次焼結体を再粉碎してポリビニルアルコール(PVA)を添加剤として加えて成型し、2次焼成を行うことで多孔質熱電材料を得た。図2に多孔質熱電材料の光学顕微鏡像を示す。表面には多数の空隙が観察されており、添加剤の混合量に比例して空隙率は増加し、最高で20%まで作製できた。

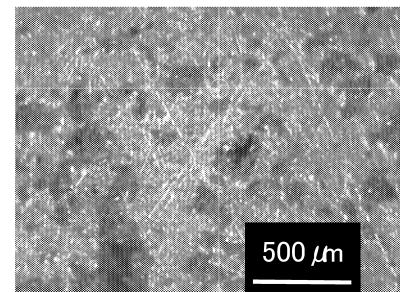


図2 多孔質熱電変換材料

次に添加剤の添加量による電気抵抗率の温度依存性を図3に示す。添加剤の添加量が $x=0.2\sim 1.5$ (g/mol)と増加するに従って抵抗率は減少し、温度依存性から金属的な挙動へ変化することがわかった。一般に空隙が増えるに従って電気が通る断面積は小さくなるために電気抵抗率は増加するが、本材料では逆に電気抵抗率が減少する傾向を示した。これは、添加剤が焼成工程でガス化する際に熱電材料と還元反応して金属的な特性を示すものと考えられる。

熱電素子の性能は、無次元性能指数(ZT) = $(S^2 \cdot \sigma / \kappa) \cdot T$ で表される。ここで、 S はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度であり、特に $(S^2 \cdot \sigma)$ の項を出力因子と呼ぶ。図4に多孔質熱電材料の出力因子の評価結果を示す。n型・p型ともに中温度域の $200\sim 300^\circ C$ で出力因子は 1.0×10^{-3} (W/K²m)以上であった。また、多孔質熱電材料は熱伝導率が非晶質ガラス(1.3 W/m·K)並に低いことから、n型材料では実用化の目安となる $ZT=1$ ($350^\circ C$ 以上)を示す。

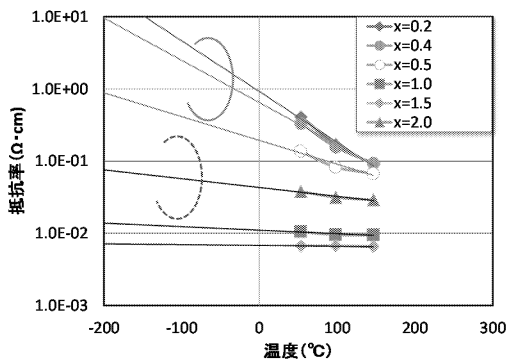


図3 抵抗率のPVA添加量依存性 (n型)

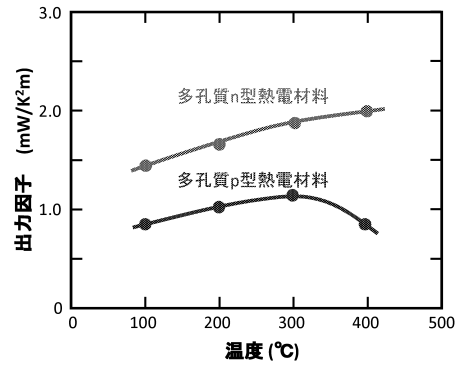


図4 多孔質熱電材料の熱電特性 (p, n型)

2.2 多孔質熱電素子の微細組織

多孔質熱電材料の高熱電特性の機構解明のため、高分解能分析電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて微細組織の観察と電子線後方散乱 (EBSD) 法による結晶方位解析を実施した。図5に解析結果を示す。元素分析を行った領域でEBSDを行って結晶方位の複合解析を実施することで、同じ $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ の結晶相でありながらSiを多く含む組成とSnを多く含む組成との2つの領域で構成される複合組織であることを見出した。また、各領域における結晶粒の結晶方位の違いから粒子径の分布状態を解析したところ、2相の境界では数 μm の細かな結晶粒で構成されることが明らかとなった。更に、空隙近傍のSiの高濃度領域にはナノオーダーの微結晶の存在が確認できた。一方で、同領域の大部分ではSiの結晶方位が検出されないことから、添加剤との還元反応によって生じた非晶質Si相の存在が明らかになった。

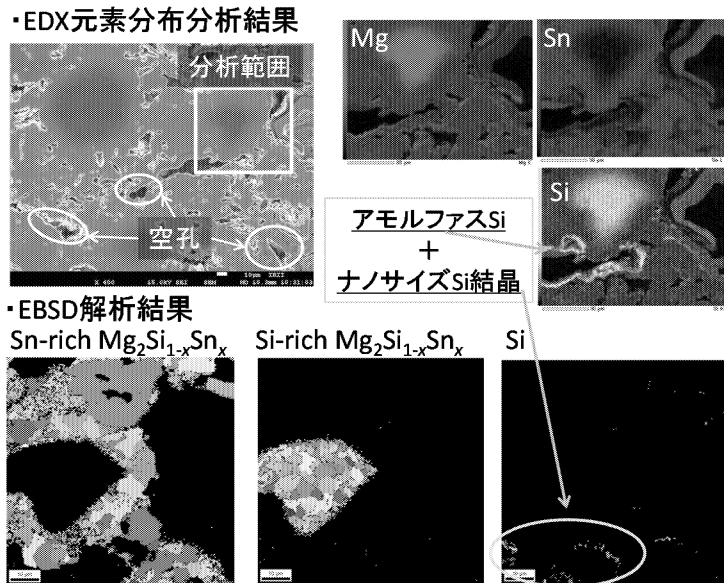


図5 多孔質熱電素子 (n型) の微細組織の構造解析結果

3. 結果

環境低負荷型熱電変換材料であるマグネシウムシリサイド系多孔質熱電材料の開発を行い、添加剤の混合量に比例して空隙率は増加し、最高で20%までの造孔調整が可能であるとともに、添加剤添加により低い抵抗率を達成できることがわかった。熱電性能は350°C以上でn型では $ZT=1.0$ を超える性能を有し、この発現機構には2相の組成が連続的に変化するとともに、数 μm オーダーの結晶粒や非晶質Si相の存在が明らかになった。

謝辞

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発/熱電変換材料・デバイス高性能高信頼化技術開発」にて(株)白山ならびに国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学の小矢野教授、宮田助教との共同研究にて行われました。関係各位に感謝いたします。