

シリサイド系多孔質熱電変換材料の研究開発

－持続可能な社会の実現に向けた高効率熱電変換素子の開発－

豊田丈紫* 的場彰成* 早乙女剛** 鶴見重行** 安田和正** 宮田全展*** 小矢野幹夫***

未利用の廃熱を効率的に回収して社会実装することを目的に、無毒で安価な環境負荷低減の原材料と真空ガス置換処理を組み合わせたシリサイド系多孔質熱電材料の開発を行った。ポリビニールアルコール(PVA)を用いた多孔質化処理と添加元素の選択によりp型とn型のシリサイド系多孔質熱電材料の合成技術を確認した。多孔質熱電材料は異方性を持つ空隙を持ち、また組成の異なる複数の $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 相が分布する微細構造を有していることが判明した。

キーワード：多孔質熱電材料，廃熱発電，熱伝導率

Research and Development of Silicide-based Porous Thermoelectric Materials

- Development of High-Efficiency Thermoelectric Conversion Elements for the Realization of a Sustainable Society -

Takeshi TOYODA, Akinari MATOBA, Takeshi SOUTOME, Shigeyuki TSURUMI, Kazumasa YASUDA,
Masanobu MIYATA and Mikio KOYANO

We have developed low-cost, highly durable thermoelectric conversion elements for the purpose of efficiently collecting waste heat and using it for social implementation. We developed a synthetic technology for silicide-based porous thermoelectric materials combining non-toxic, inexpensive, reduced-environmental-load raw materials with vacuum gas replacement processing. The synthesis technology of p-type and n-type silicide-based porous thermoelectric materials was established by porous treatment using polyvinyl alcohol (PVA) and the selection of additive elements. It was found that porous thermoelectric material contains voids with anisotropy and has a microstructure composed of multiple $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ phases of different composition.

Keywords : porous thermoelectric materials, thermoelectric power generation, thermal conductivity

1. 緒言

IoT(モノのインターネット)時代を迎えて無線センサの自立駆動を実現するための電源の確保が必要となっている。特に電源配線，電池交換，充電操作などが容易ではない場所での電源技術の確立が急務となっている。これらの代替電源技術のひとつとしてエネルギーハーベスティング(環境発電)が注目されている。エネルギーハーベスティングは，光，振動，熱，電波など，環境中に様々な形態で存在する希薄なエネルギーを「収穫」して電力に変換する技術である。化石燃料などの一次エネルギーのうち，私たちが使う電気などに利用されるエネルギーは3割程度で，残りは利用されずに廃熱(未利用熱)として捨てられている。一方で廃

熱は産業利用で排出されることが多く，無線センサ等の設置環境と廃熱源の親和性は高い。そのため，これら未利用熱を効率的に回収してIoT向け電源として活用する技術の確立は有用である。熱から電気へ直接変換する熱電材料とこれを用いた発電部品である熱電変換モジュールは，CO₂排出が無く小規模熱源からの廃熱発電が可能である。これらの特徴から熱電変換技術を開発して社会実装することは重要な課題といえる。

本研究では，自動車等の移動体や産業分野から排出される300~400℃の中温度域のエネルギー回生を目的として，低コスト・高耐久性熱電変換素子の実現を目指すための無毒で安価な環境負荷低減型のシリサイド系熱電材料とそれを用いた素子の開発に取り組んだ。

*電子情報部 **(株)白山 ***北陸先端科学技術大学院大学

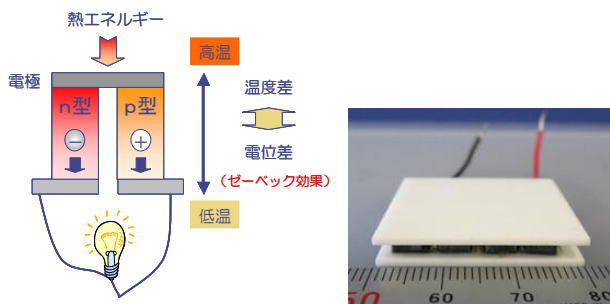


図1 熱電変換素子(左)と熱電変換モジュール(右)

2. 実験

2. 1 多孔質熱電材料

熱電材料の性能は、3つの輸送係数である電気伝導率 σ [S/m], ゼーベック係数 S [V/K], 熱伝導率 κ [W/m·K]を用いて $Z[1/K] = S^2 \sigma / \kappa$ と表され、この Z を性能指数と呼ぶ²⁾。また、使用する温度での性能を示す場合は Z と T の積で表される無次元性能指数 ZT によって評価される。 $ZT=1$ の場合に変換効率で約10%に相当することから、実用化の指標とされている。実際に廃熱から発電する際には、p型とn型の熱電材料をある寸法に加工し、複数個まとめた集合体である熱電変換モジュールとして利用する(図1)。廃熱部に対して熱電変換モジュールの上下に温度差を与えるように設置することで発電でき、可動部が無くコンパクトな点が大きな特徴である。 $ZT=1\sim 2$ の材料の熱電変換モジュールを自動車エンジンに用いた場合、1~5%の燃費向上率が実現できるため、 ZT の大きい材料の開発が必要となる³⁾。これまで実用的に利用可能な熱電材料は、ビスマス(Bi)やテルル(Te)といった高価で毒性を示す原料で構成される熱電材料が使われている⁴⁾。本研究では、マグネシウム(Mg)-シリコン(Si)-スズ(Sn)といった資源が豊富で無毒な材料を出発原料とした。

実験に使用した真空・不活性ガス置換炉を図2に示す。試料は横型管状炉内の密閉可能な石英管中に設置



図2 真空ガス置換炉

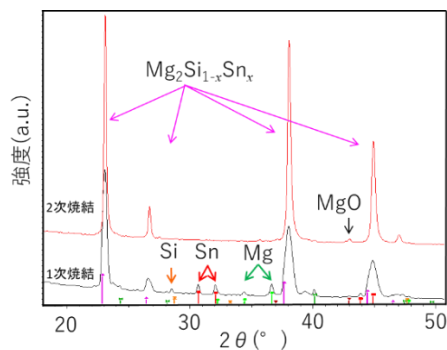


図3 多孔質n型熱電材料のX線回折パターン

して熱処理した。Mg, Si, Sn及びドーパントをArガス中で混合し圧粉した後、Arガス中で600°C1時間の1次焼結処理を行った。その後、焼結体を粉砕して造孔材であるポリビニルアルコール(PVA)を添加して混合し、10mmΦ×2mm³の形状にプレス成型を行い、Arガス中で2次焼結を行うことにより多孔質熱電材料を作製した。

2. 2 多孔質熱電材料の特性評価

作製した多孔質熱電材料の結晶構造は、X線回折装置(NEW D8 ADVANCE・ブルカーAXS製)で評価した。熱電特性は定常直流法(RZ2001i・オザワ科学製)によりゼーベック係数と電気伝導率を評価し、熱伝導率は公定法であるレーザーフラッシュ法(TC-9000・アドバンス理工製)と多孔質材料の測定に適した定常熱流法(GH-1・アドバンス理工製)で評価した。また、多孔質熱電材料の平滑断面試料をイオンミリング装置(SM-09010・日本電子(株)製)で行い、高分解能電子顕微鏡(JSM-7001F・日本電子(株)製)と電子線後方散乱回折(EBSD)法で微細構造および結晶性評価の解析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 熱電特性評価

多孔質n型熱電材料のX線回折パターンを図3に示す。1次焼結後の試料では未反応の原材料由来のピークが確認されたが、2次焼結後はMg₂Siの立方晶系の逆蛍石型構造に由来する回折ピークが主相であり、さらにMgO由来の微量の不純物ピークが観察された。また、Mg₂Siの回折ピークプロファイルはブロードであり、非対称な回折パターンを示した。全率固溶体であるMg₂Si_{1-x}Sn_xは格子定数が組成比に依存することから、回折ピークの広がりも多孔質熱電材料が複数の組成を

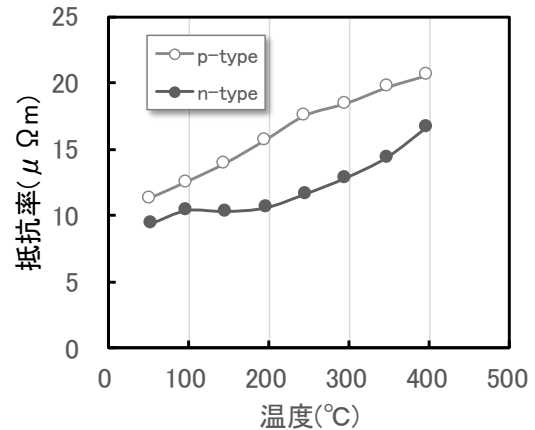
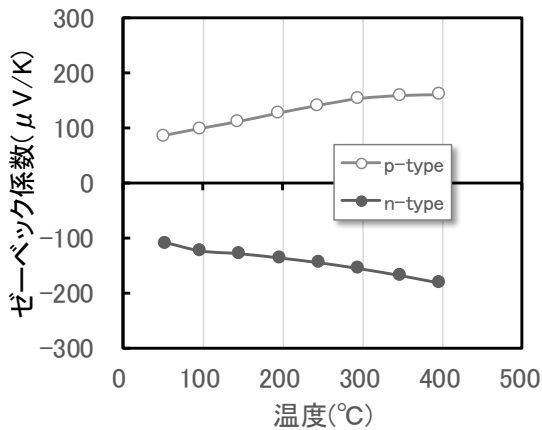


図4 多孔質熱電材料のゼーベック係数と抵抗率の温度依存性

含有している可能性が示された。

多孔質熱電材料のゼーベック係数と導電率の逆数で表される抵抗率および出力因子の温度依存性をそれぞれ図4, 5に示す。n型の場合, ゼーベック係数は室温で $-100 \mu\text{V/K}$ を示し, 温度上昇とともにその値を増加させて 396°C で $-181 \mu\text{V/K}$ を示した。p型のゼーベック係数の絶対値はn型に比べて若干低く, 室温と 397°C で $86 \mu\text{V/K}$ と $159 \mu\text{V/K}$ であった。抵抗率は, p型とn型ともに温度とともに上昇する金属的な傾向を示し, p型はすべての温度域でn型に比べ高い値を示した。出力因子は, n型がすべての温度域で $1 \times 10^{-3} \text{W/K}^2 \cdot \text{m}$ 以上を示し, 400°C で最も高い $2 \times 10^{-3} \text{W/K}^2 \cdot \text{m}$ に達した。一方で, p型は 195°C 以上で $1 \times 10^{-3} \text{W/K}^2 \cdot \text{m}$ 以上を示し, 400°C で最高値 $1.3 \times 10^{-3} \text{W/K}^2 \cdot \text{m}$ を示しており, n型の約60%の出力因子が得られた。

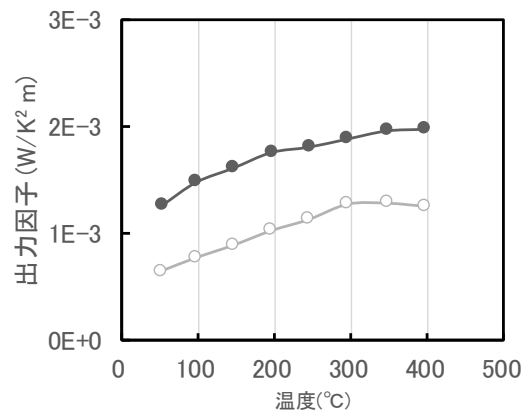


図5 多孔質熱電材料の出力因子の温度依存性

3. 2 微細構造評価

XRD解析結果から多孔質熱電材料中に複数の組成を含有している可能性が示されたことから, 電子顕微鏡による微細構造の観察と結晶性評価を実施した。図6にn型多孔質熱電材料のSEM像を示す。微細組織中には多数の空隙が観察され, 空隙の大きさは数 μm から大きいものでは $100 \mu\text{m}$ 程度であった。多孔質材料の空隙率はPVAの添加量に比例して増加し, 本試料の空隙率は6%であった。更に空隙は成形時のプレス方向に対して垂直方向に広がる配向性を示す傾向が確認された。また, 空隙以外の部分では構成元素の偏りに起因するSEM像の濃淡が観察された。図7にこの濃淡部を通る直線間の元素分布分析結果を示す。元素分布はSEM像での濃い領域で顕著な変化が観察された。当該領域で

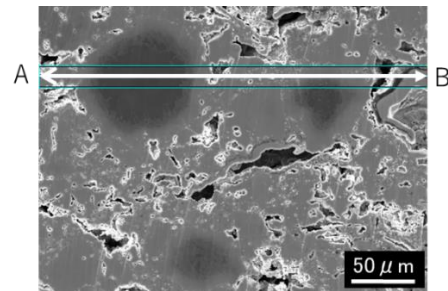


図6 多孔質n型熱電材料の断面SEM像

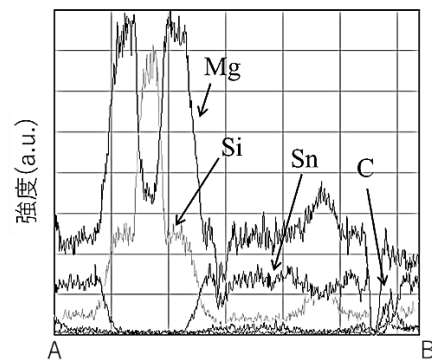


図7 SEM図の指定区間 (A-B) における元素分布

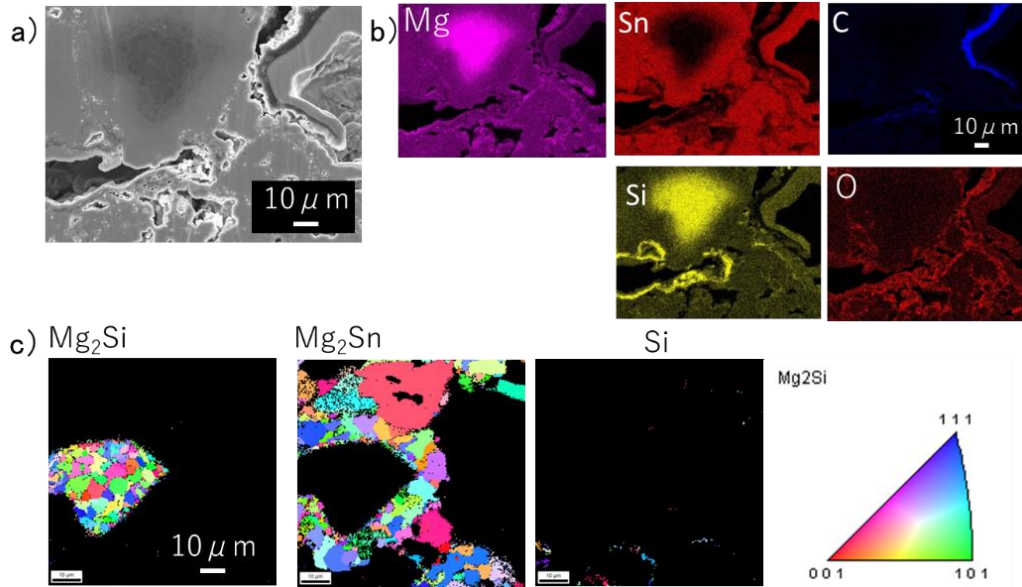


図8 多孔質n型熱電材料のa)SEM像, b)2次元元素分布, c)EBSD解析結果

は、MgとSiを主成分として構成される $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (Si-rich相)とMgとSnを主成分として構成される $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (Sn-rich相)の二つの相の存在が明らかになった。また、空隙近傍ではPVA由来の残存Cが検出された。

複合相の分布状態を明らかにするため、EBSD法による微細構造の結晶構造解析を行った。解析結果を図8に示す。2次元元素分布で示されるMgとSiで構成される領域ではSi-rich相の多結晶で構成されており、これを囲むような形でSn-rich相の多結晶が形成されていた。また、各相の境界には微細な結晶粒が集積し、各相の中心方向へ連続的に結晶成長が観察された。Sn-rich相では最大で50~100 μmの粗大粒子径の組織が観察され、各相とも階層的な結晶粒組織で構成されている。一方で空隙近傍にはSi濃度が濃いケースとC濃度が濃いケースが存在した。EBSD解析の結果、空隙近傍のSiからの結晶性シグナルは微弱であることから大部分が非晶質Siとして分布していることが示唆された。

3.3 熱伝導特性評価

図9に多孔質n型熱電材料の熱伝導率測定結果を示す。レーザーフラッシュ法では測定温度範囲内で1.5W/m K以下を示した。一方で、定常法にて同材料を測定した結果では前者より若干低い傾向を示し、150℃以上で1.0W/m・K以下であった。本結果は多孔質材を用いた

ことにより生じたと解釈される。すなわち、レーザーフラッシュ法による熱伝導率 κ [W/m K]は比熱 C_p [J/kg K]、熱拡散率 α [cm²/sec]、試験片の密度 ρ [kg/m³]の積であり、以下の式で表される。

$$\kappa = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (1)$$

ここで、熱拡散率 α はパルスレーザー光を試料表面に照射した時間を基準として上昇量の1/2だけ温度が上昇するのに要した時間 $t_{1/2}$ [sec]と試験片の厚さ d [m]から下記によって求められる。

$$\alpha = 0.1388 \cdot d^2 / t_{1/2} \quad (2)$$

以上より、一次元の熱伝導方程式で規定される上記解析式においては(1)の密度や(2)の試験片厚さは単一のバルク体材料を仮定したものであり、不均質で多孔質である本熱電材料の場合には理論解が得られる境界条件や初期条件が満足されていない可能性がある。よって多孔質や複合材料の熱伝導率を評価する際には、定常法による熱伝導率測定を併せて実施することが望ましい。

多孔質n型熱電材料の無次元性能指数 ZT の温度依存性を図10に示す。これは、熱電材料の公定法であるレーザーフラッシュ法の熱伝導率測定結果を用いて算出している。200℃以上で $ZT=0.5$ となり、450℃にて実用化の指標となる1.0を達成した。複数の試料を測定し、

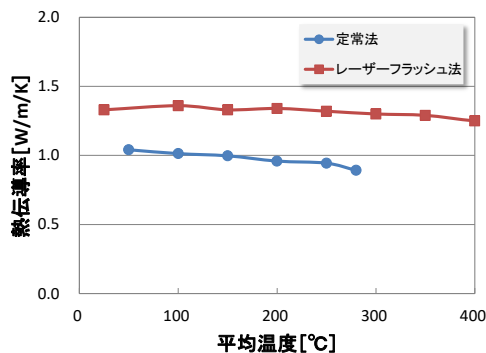


図9 多孔質n型熱電材料の熱伝導率の温度依存性

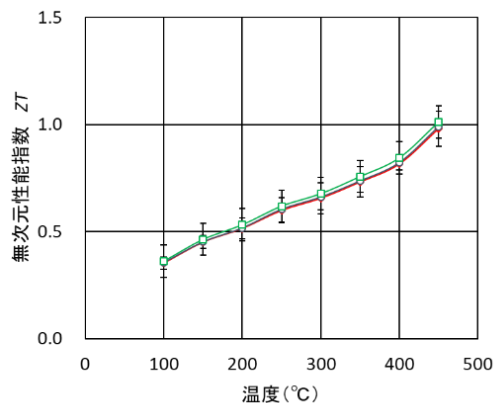


図10 多孔質n型熱電材料の無次元性能指数の温度依存性

エラーバーの範囲内で再現性を確認しており、多孔質体でありながら実用レベルの高い無次元性能指数を持つ熱電材料の合成技術を確立することができた。

4. 結 言

無毒で安価な環境負荷低減の原材料と真空ガス置換処理を組み合わせたシリサイド系多孔質熱電材料を製作し、以下のことが明らかとなった。

- (1) PVAを用いた多孔質化処理とドーパントの選択によりp型、n型のシリサイド系多孔質熱電材料の合成に成功した。室温～400℃の中温度域で安定して熱電特性が得られた。
- (2) 多孔質熱電材料の構造解析を行った結果、異方性を持つ空隙を含み、 $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ を主相として組成の異なる複数の相で構成された微細構造を有していた。また、EBSD解析の結果から各相の境界には微細な結晶粒が集積し、各相の中心方向へ連続的に結晶成長が観察された。
- (3) 多孔質n型熱電材料は室温～400℃の広い範囲で $1.5W/m\cdot K$ 以下の低い熱伝導率を有していることが分かった。一方で、不均質な相と空隙を有する本材料の場合、レーザーフラッシュ法の初期条件が満足されない場合が考えられることから、これらの影響が

より少ない定常法との併用が有効であることが示唆された。

謝 辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・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/技術シーズ発掘のための小規模研究開発にて実施した。

参考文献

- 1) 産業分野の廃熱実態調査報告書. 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合.
<http://www.thermat.jp/HainetsuChousa/HainetsuReport.pdf>, (参照 2019-03-04).
- 2) 日本セラミック協会・日本熱電学会. 熱電変換材料. 日刊工業新聞社, 2005, p. 18-21.
- 3) 飯田努, 平山尚美. マグネシウムシリサイド系熱電材料の実用化にむけた製造プロセス. まてりあ, 2016, vol. 55, no. 7, p. 302-306.
- 4) 八馬弘邦, 村瀬隆浩, 後藤大輔, 藤本慎一, 牧野一也. 熱電発電技術と応用製品. KOMATSU TECHNICAL REPORT. 2018, vol.64, no.171, p. 47-53.