

特集

熱電変換—エネルギー基幹技術への脱皮を目指して

傾斜構造形成による高効率熱電エネルギー変換材料

Highly Efficient Thermoelectric Materials by Functional Gradient Technique

西田 勲 夫*

Isao Nishida

1. はじめに

エネルギー変換材料として明確なものは、燃料電池、光電エネルギー変換、熱電エネルギー変換、アルカリ金属温度差発電 (AMTC) などのように種々のエネルギーを電気エネルギーに直接変換する機能性材料である。これらの材料は電導性をもつことが共通の性質である。とりわけ、熱電エネルギー変換材料 (熱電材料) は多結晶体に特有な結晶粒界が高効率化に効果的に作用する。

熱電材料は、一般に熱伝導率の小さい縮退半導体 (高濃度不純物添加半導体) のp型とn型を図-1に示すような熱電対 (発電素子) とし、複数の熱電素子を板状または円筒状に配置したサーモジュールにして利用する¹⁾。したがって、火力発電や冷暖房機のように機械的可動要素は全くないので、騒音や震動もなく信頼性の高い発電や冷却・加熱ができる^{1~4)}。

熱電変換の応用は民生用器具から宇宙開発までの広範な分野に及び、現在、熱電発電は宇宙や海底用独立電源^{2,3)}として、また熱電冷却・加熱は半導体製造工程の機器や光通信用レーザーの精密恒温制御²⁾などに

なくてはならない存在になっている。わが国における応用開発はBi₂Te₃系化合物による冷却・加熱に関するものがほとんどで、その多様性は世界的な実績をもっている。しかし、熱電発電は変換効率が低いため、2, 3の応用製品が市販されているに過ぎない。そこで、熱電材料の概要を紹介するとともに、熱電材料の飛躍的な高性能化が期待できる傾斜機能材料 (Functional Gradient Materials, FGM)⁵⁾の適用性について述べる。

2. 熱電材料の性能評価

熱電材料の性能は、熱電能、熱伝導率および比抵抗をそれぞれ α 、 κ および ρ とすると、

$$Z = \frac{\alpha^2}{\kappa \rho} \quad (1)$$

で表される性能指数によって評価される^{1~4)}。また、図-1に示す熱電変換素子の性能指数は

$$Z_{pn} = \left\{ \frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{(\alpha_p \rho_p + \alpha_n \rho_n)} \right\}^2 \quad (2)$$

で表され、添え字はp型とn型に対応する^{2~4)}。

熱電材料の最大発電効率³⁾は、高温端と低温端の温度をそれぞれ T_h と T_c とすると、

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{(1 + ZT_{AV})^{1/2} - 1}{(1 + ZT_{AV})^{1/2} + T_c/T_h} \quad (3)$$

で与えられ、 T_{AV} は動作温度内の平均温度 $(T_h + T_c)/2$ である^{1,2,4)}。

一方、熱電冷却の最大成績係数は

$$\phi_{\max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{(1 + ZT_{AV})^{1/2} - T_h/T_c}{(1 + ZT_{AV})^{1/2} + 1} \quad (4)$$

で表され、熱電加熱は $\phi_{\max} + 1$ で与えられる。また吸熱部が完全断熱され熱の流入がないと、 T_c は最も低下した状態になり、 $\phi_{\max} = 0$ とおくと、

$$\Delta T_{\max} = (T_h - T_c)_{\max} = \frac{1}{2} ZT_c^2 \quad (5)$$

が得られる^{1,2,4)}。

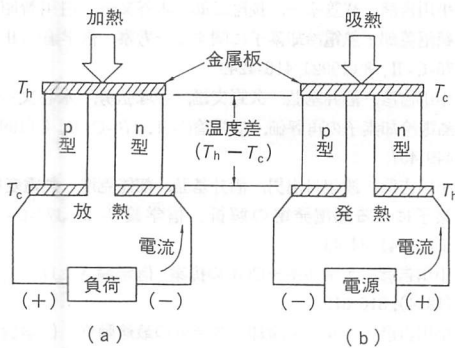


図-1 熱電発電 (a) と熱電冷却 (b) の原理¹⁾。

* 金属材料技術研究所 機能特性研究部第5研究室長
〒305 つくば市千現1-2-1

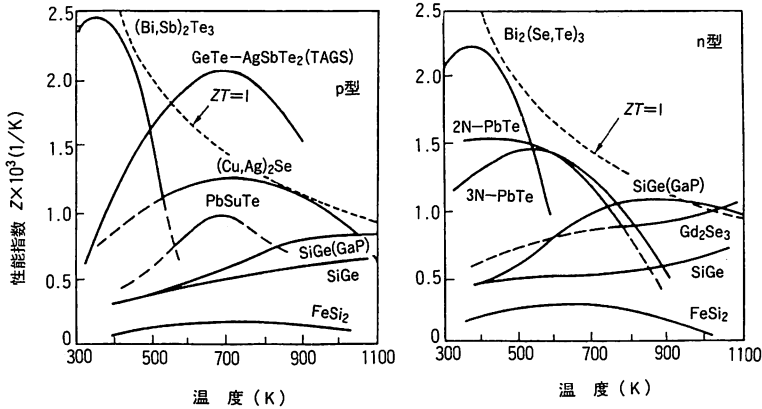


図-2 実用熱電材料の種類と性能指数温度依存性²⁾。

一般に熱電冷却・加熱は、室温近傍の温度差 ($T_h - T_c$) $\leq 100\text{K}$ の範囲で利用されるため、 Z が高いことが必要条件になり、現在では $3.0 \times 10^{-3}/\text{K}$ 以上のものが要求されている。一方、熱発電は Z が比較的低くても T_h を高くして効率を高めることができるが、高温で化学的に安定な耐熱材料であることが必要である。図-2に示すように、 Z は材料に固有の温度依存性を持ち、最大値を示す温度は材料によって異なる^{1~4), 6~8)}。 $ZT = 1$ を超える材料はGeTe-AgSbTe₂ (TAGS)で、大部分のものは $ZT = 1$ より低い。それゆえ、熱電材料の開発は ZT が1以上であることを目標にしている。

3. 熱電材料の高性能化

3.1 組成・組織制御による熱伝導率の低減

物質が熱電材料に適しているかどうかは、(1)式で与えられる Z 、すなわち、3つの物理定数 α 、 ρ および κ を検討する。これらの定数はキャリアの関数であるから、個々の値を独立に制御することはできないが、 κ はキャリア成分 κ_{el} とフォノン成分 κ_{ph} による伝導からなっている。非縮退半導体の κ は主に κ_{ph} によるが、熱電材料ではキャリアの寄与も大きい。したがって、熱伝導率は

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \tag{6}$$

で与えられる^{2~4)}。

フォノンは結晶内を移動するキャリアと相互作用したり、熱流が存在すると他のフォノンと散乱したり、結晶格子の不規則性による歪場や結晶粒界によっても散乱される^{2,3)}。このようなフォノンの散乱効果を利用して κ_{ph} 減少させ、電気的性質 (α^2/ρ) をあまり変えることなく Z を高めることができる。

図-2に示す実用熱電材料が金属間化合物あるいは半

導体 (Si, Ge) の固溶体になっており、結晶格子の不規則性によって高いエネルギーをもつフォノンを散乱させ、主に κ_{ph} の低減によって Z を高めたものである^{2,6)}。

これらはレーザーやチェナー・ダイオードに使用されている一般の縮退半導体と区別され、熱電半導体 (degenerated semiconductor) と呼ばれている²⁾。一方、低いエネルギーをもつフォノンは結晶粒界によって強く散乱され、微細結晶粒の多結晶や焼結体では、粒界散乱による κ_{ph} の低減効果が現れる^{2,3)}。この例として、p型Si_{0.7}Ge_{0.3}合金の κ_{ph} と結晶粒径の関係をホール濃度 $1/(eR_H)$ 依存性として図-3に示す。 e および R_H はそれぞれ素電荷およびホール係数で、 ∞ は単結晶である。またホール濃度の増加に伴って κ_{ph} が減少するのは、おもにドーパント元素による格子不規則性の効果によるものである^{3,6)}。

3.2 キャリア濃度のFGM化

熱電変換効率 η を高めるには、広い動作温度範囲にわたって Z の大きな材料が望ましい。図-4はn型PbTe

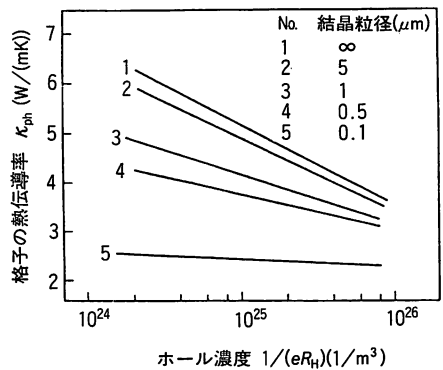


図-3 p型Si_{0.7}Ge_{0.3}焼結体の格子熱伝導率とホール濃度 $1/(eR_H)$ の関係^{2,3)}。

のキャリア濃度 n をパラメータとする Z の温度変化を示す。PbTe系は高温端温度 $T_h = 600 \sim 950\text{K}$ の中間領域で使用され、一般に、 $n = 3 \times 10^{25}/\text{m}^3$ をもつ均一組成の材料が使用されている²⁾。この材料は約700Kにおいて最大性能指数 $Z_{\max} = 1.4 \times 10^{-3}/\text{K}$ をもち、この温度より低温と高温側で性能指数は著しく低下する。この材料より n を低くしたもの ($5 \times 10^{24}/\text{m}^3$) では、 Z_{\max} は450Kにおいて $1.7 \times 10^{-3}/\text{K}$ 程度である。また、 n が高い材料 ($7 \times 10^{25}/\text{m}^3$) は860Kにおいて $Z_{\max} = 1.2 \times 10^{-3}/\text{K}$ をもち、 n の制御によって Z_{\max} を適性温度にすることができる。

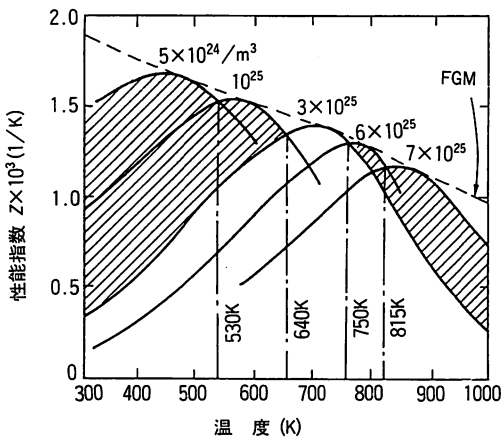


図-4 n型PbTeの電子濃度をパラメータとする性能指数の温度変化。

図-4に示すような n の異なる7種類の材料を温度勾配方向に沿って適性温度530, 640, 750および815Kで分割接合すると、 Z は均一組成をもつ材料よりハッチング部分の性能向上が生ずる。また分割接合によって有効な動作温度 (T_h と T_c 間) 領域も広くなり、発電効率 η を著しく高めることができる。図-4中の破線はキャリア濃度の異なる材料の Z_{\max} をつないだ曲線で、n型PbTeの n を温度勾配に沿って適切な Z_{\max} になるように n を制御したFGMにすることによって得られる^{9),10)}。このようなキャリア濃度制御FGMによって、動作温度内における平均性能指数 Z_{av} は均一組成のものより1.5倍にすることができ、 $T_h = 950\text{K}$ のとき均一組成材料の $\eta = 12.2\%$ から19%に高めることができる。

PbTe系化合物の最高使用温度は950K程度であるが、これより高温で使用できるSiGe, Gd₂Se₃, LaTe_{1.4}などもPbTe系と同様にキャリア濃度制御FGMにすることができる。一般的な半導体理論では、均一組成

材料で得られる最適キャリア濃度 (図-4の $n = 3 \times 10^{25}/\text{m}^3$) の Z_{\max} 以下の温度領域では、半導体の性質によってキャリア濃度制御のみで Z の著しい向上は期待できないので¹¹⁾、組成制御FGMも同時に適用する必要がある。しかしPbTeは例外で、移動度 μ が温度の $-2.5 \sim -3.5$ 乗に比例して低温で著しく増加するので、図-4のようにキャリア濃度の制御で Z_{\max} を低温領域で高くできる。

最近、科学技術庁振興調整費によるFGMプロジェクト報告会で、酸素フリー状態で作成されたPbTeは室温¹²⁾ および410K¹³⁾ における Z_{\max} がそれぞれ 2.0×10^{-3} および $2.08 \times 10^{-3}/\text{K}$ であることが確認されている。また、Bi₂Te₃系はバンドギャップ $E_g = 0.17\text{eV}$ 程度の小さな値をもつので⁷⁾、500K以上では熱励起キャリアの影響によって Z_{\max} の向上は望めない。しかし室温(300K)以下においては、キャリア濃度と組成制御FGMの適用によって広い温度領域にわたって Z の向上が可能で、LPG, LNGなどを冷熱源とする高効率発電および高性能熱電冷却・加熱の応用が期待される。

4. 異種材料のFGM接合

キャリア濃度と4種類の熱電材料のFGM化による Z の温度変化を図-5に示す。実線は均一組成の熱電材料、破線はキャリア濃度 n の異なるもの、太線はキャリア濃度と組成を制御したFGMである。また、2点鎖線は結晶粒界を制御したFGMによって κ_{ph} の低減を図った最適 Z の温度変化である。現在、実用熱電材料の Z_{\max} は $ZT = 1$ (1点鎖線) の曲線以下のものがほとんどで、この曲線を越える Z_{\max} をもつ材料はp型GeTe-AgSbTe₂多元化合物 (TAGS) のみである^{2-3),14-16)}。TAGSの代表的な組成は $\text{Ag}_{0.15}\text{Ge}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Te}_{0.15}$ で、約650Kにおいて $Z_{\max} = 2.0 \times 10^{-3}/\text{K}$ ($ZT = 1.3$) の値をもつp型材料である。

図-5に示すように、熱電材料のFGM化の適用によって300~1400Kの広い温度領域にわたって Z を飛躍的に高めることができ、この領域内の平均 ZT は1より大きくすることが可能である。このようなFGM化熱電材料は温度差 $\Delta T = 1100\text{K}$ ($T_h = 1400\text{K}$, $T_c = 300\text{K}$) で動作することができ、 Z_{av} および最大変換効率 η_{\max} はそれぞれ $1.1 \times 10^{-3}/\text{K}$ および23%以上になると試算される。この η_{\max} は現在の高温用均一組成材料の12%より約2倍高くなる。しかし、異種材料の接合部のペルチェ効果によって η_{\max} は低下するので、この効果の低減と接合部の熱歪み緩和を考慮したFGM接合

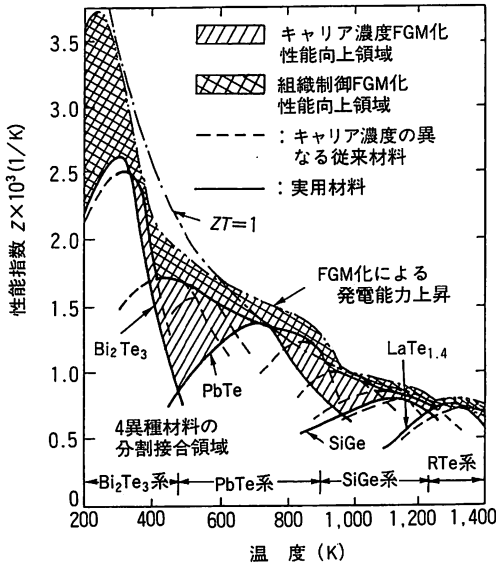


図-5 実用材料によるFGM化性能指数の温度変化。

によって超高効率発電を目指すことができる。

5. おわりに

多種多様な熱電材料の中から実用あるいはその可能性の高い金属間化合物を取り上げ、しかも熱電材料のFGMによる高効率化という限られた面だけを見てきた。しかし、これらの材料は数多くの化合物のプロセッシング、基礎物性、物理化学的研究の中から選ばれた⁶⁻⁸⁾。例えば、宇宙用電源として利用されているSi-Ge系合金^{1-4), 6-8), 16)}にしても、高性能化に関する基礎研究やプロセッシングが現在でも精力的に行われている。また、多元系テルライド $Ag_{0.88}Cu_{0.29}Tl_{0.94}Te$ は室温近傍において $ZT=1.7$ ($Z=5.7 \times 10^{-3}/K$) の大きな値が報告¹⁷⁾され、変換効率の上でもコンプレッサー式冷暖房機と競合できる冷却・加熱用熱電材料として有力視されている。さらに、中温領域のTAGSより大きな $Z=2.8 \times 10^{-3}/K$ をもつ Mg_2Ge-Mg_2Si 系も最近報告され¹⁸⁾、新材料の開発とこれを用いたFGM技術によって熱電エネルギー変換効率のさらなる高効率化が期待される。

参考文献

1) 西田勲夫; セラミックス, 熱電材料とその接合, 21 (1986), 516-522.

2) 上村欣一, 西田勲夫; 熱電半導体とその応用 (1988), 日刊工業新聞社.
 3) D. M. Rowe and C. M. Bhandari; Modern Thermo-electrics (1983), Holt, Rinehart & Winston Ltd.
 4) A. F. Ioffe著, 坂田民雄訳; サーマエレメント (1962), 日刊工業新聞社.
 5) 未踏科学技術協会, 傾斜機能材料研究会編; 傾斜機能材料 (1993), 工業調査会.
 6) C. Wood; Materials for Thermoelectric Energy conversion, Rep. Prog. Phys., 51 (1988), 459-539.
 7) I. B. Cadoff and E. Miller; Thermoelectric Materials and Devices (1960), Reinhold Publishing Co., .
 8) G. W. Sutton編, 秋山守・棚澤一郎共訳; 直接エネルギー変換 (1968), 好学社.
 9) 傾斜構造形成による機能変換材料の開発に関する調査報告書 (1992), 科学技術庁研究開発局.
 10) 新野正之, 小泉光恵; FGMプロジェクト・パートIIの全体計画, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集 (1993), 223-230.
 11) 寺木潤一, 平野徹; 傾斜機能熱電変換材料の一次元最適設計, 第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集 (1994), 133-138; Gradient Potential Design for Functionally Gradient Energy Conversion Materials, Proc. 3rd Int'l. Symposium on Structural and FGM, Lausanne (1994), 633-638.
 12) 野田泰稔, 西田勲夫; PbTeの作成と熱電特性, 科学技術庁振興調整費「傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究」, 合同分科会報告資料, 3月 (1995).
 13) 西田勲夫; 中温領域熱電材料, 同上
 14) J. W. McGrew; A Report on the Properties and Performance of TAGS, Proc. 5th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. (IECEC), Las Vegas (1970), 1531-1540.
 15) E.A. Skrabek; Improved Long-Term Performance of TAGS Thermoelement, Proc. 9th IECEC (1974), 160-163.
 16) 電気学会技術報告; 熱電気相互変換利用技術の最近の動向, (II部) 第434号 (1992), 電気学会.
 17) R. M. Ayrat-Marin, G. Brun, B. Liautard, J. C. Tedenac, D. Abdellhady, B. Pistoulet and M. Maurin; Ag (1-x) Cu (x) TlTe a New Low Temperature p-Type Thermoelectric Material, 1st Conf. on Thermoelectrics (1987), ed. D. M. Rowe, Peter Peregrinus Ltd. p. 24-32.
 18) Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, I.A. Nishida and K. Masumoto; Preparation and Thermo-electric Properties of $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, Proc. 12th Int'l. Conf. Thermoelectrics, Yokohama (1993), 206-211.