



Title	多孔質熱電素子
Author(s)	安田, 秀幸
Citation	大阪大学低温センターだより. 1999, 105, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/7026">https://hdl.handle.net/11094/7026</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 多孔質熱電素子

工学研究科 安田 秀幸 (内線7475)

yasuda@ams.eng.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

熱電材料は、電気エネルギーを熱エネルギーに、あるいは熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する材料である。長所は機械的な可動部分なく、振動・騒音が発生せずに長期間の信頼性がある点である。逆に、変換効率の低さが現在のところ最大の短所である。そのため、実用化となった熱電変換システムは、人工衛星における発電、低騒音型小型冷蔵庫など限られた範囲である。しかし、特性の高い材料の発見・開発や用途に合った効率的熱電システムができれば熱電変換の応用は飛躍的に広がることが期待される。

熱電変換の一般的な効率の評価は、素子に加えた熱エネルギーに対して素子から得られる電気エネルギーから評価され、性能指数 $Z$ は式(1)で評価される[1]。

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (1)$$

また、素子から得られる最大出力の点では、式(2)で表される出力因子 $P_f$ が指標になる。

$$P_f = \alpha^2 \sigma \quad (2)$$

したがって、この二つの指標、特に前者の性能指数の向上が研究の大きなテーマである。すなわち、大きな熱電能を有する物質探索、 $\sigma / \lambda$ の値の向上を目指した材料の組織制御である。例えば、量子井戸効果による2次元、1次元構造物質では熱電特性が向上することも指摘されており[2]、その分野の研究が盛んに行われている。また、酸化物 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ は従来の熱電材料に迫る熱電特性を有していることが報告され

[3]、今後の酸化物系熱電材料の発展が期待されている。

言うまでもなく、材料開発・特性向上に関する研究は重要であるが、用途に合致した素子形状や熱電システムの開発も熱電変換の発展には必要と考えられる。図1は、熱電モジュールの概略図である。

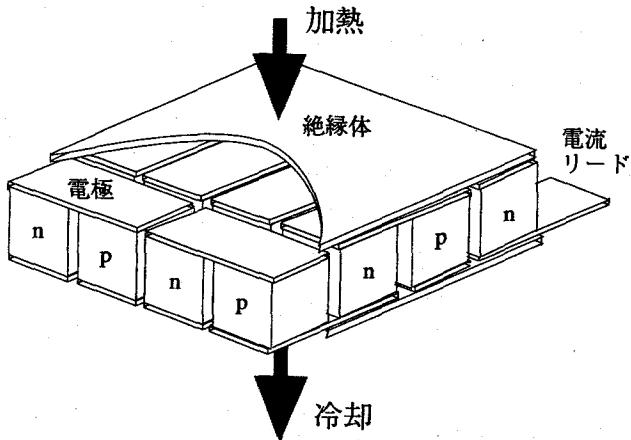


図1 热電モジュールの概略図

P,N型の熱電材料が上下の電極で接続されており、上部を加熱、下部を冷却することにより電気エネルギーが得られる。熱電素子・モジュールのほとんどすべてがこの形状をしている。しかし、使用環境によっては他の形状の熱電素子・モジュールとして考えられ、変換効率の向上に寄与できるのではないかと言う思いが我々の研究の動機である。例えば、越後らにより熱工学の観点から多孔質燃焼を利用した発電や加熱・冷却システムが提案された[4,5]。図2はガス燃焼型多孔質素子の模式図である。このシステムでは、下端から流入する可燃性ガスが多孔質中を通過しながら多孔質素子を冷却し、上端で燃焼により素子の一端を加熱する。さらにガスは熱を高温側に輸送するので、冷却装置なしに素子の両端に大きな温度差が発生する。この結果、素子から大きな出力が得られる。

我々のグループでは、多孔質形状の素子およびそれを用いたシステムに注目し、材料プロセスを中心応用を目指している。具体的には、多孔質熱電素子・システムの開発、多孔質熱電材料の材料プロセス、多孔質熱電材料の特性制御の課題について研究を行っている。

## 2. 多孔質熱電素子の特徴\*

多孔質の特徴はバルクに比べ、表面積が大きいため、空気、水などの流体との熱交換が容易な点が長所である。一方、発電素子、冷却素子として考えた場合、電気抵抗の増加が短所である。また、熱電材料と流体が直接接触する場合には耐食性などの問題も考慮する必要があるが、以下の議論ではこの点には触れない。

一般に熱電素子の出力 $P_{out}$ は、外部抵抗と内部抵抗の値が等しい最大出力の条件では式(3)のように表される。

$$P_{out} = \frac{1}{4} \alpha^2 \sigma \frac{\Delta T^2}{d} = \frac{1}{4} \alpha^2 \sigma \Delta T \frac{\Delta T}{d} \quad (3)$$

熱電能、電気伝導度は材料の特性により決定されるが、素子に生じる温度差は素子の形状、加熱・冷却に用いられる流体の性質に左右される。そこで電気抵抗の増加を補う以上の温度分布が実現できる条件

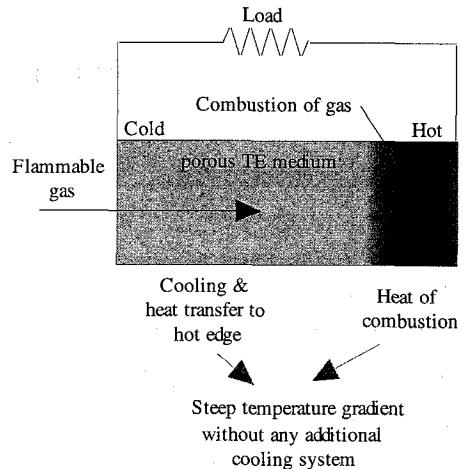


図2 ガス燃焼型多孔質素子の模式図

\*多孔質：ここで多孔質とは、ミクロンオーダーのチャネルを持った一般的な多孔質だけでなく、流体と素子の界面積が大きい形状という意味で使っております。したがって、熱電材料の円柱を規則的に並べた円柱群などを含めて、多孔質素子と定義させていただきます。

では多孔質熱電素子に利があることになる。特に出力は温度差の2乗に比例するので、素子の長さを一定にして考えると与えられた環境で最大の温度差を実現することが有効である。

図3(a)はバルクを用いた熱電素子の模式図である。上部から与えられる熱は素子を通り、下部へ放出される。熱電材料の両端には、電極、絶縁体が接着されており、これが熱抵抗となる。さらに、加熱・冷却面における熱抵抗が存在する。この界面における熱伝達係数は流体の種類に依存し、ガスの場合にはガスの熱伝導率が低いために、水・金属液体などに比べて小さな値になる。したがって、この熱抵抗は熱源がガスで供給されるケースでは特に考慮する必要がある。また、高温側、低温側ではそれぞれペルチエ吸熱、発熱が起こり、この効果も熱電材料に生じる温度差を低下させる。今後、性能指数Zの大きな材料が開発されるとその寄与が無視できなくなるが、多孔質素子の長所がより発揮できる可能性があり興味深い。以上に述べた現象を考慮し、熱電素子間の温度差を簡単な近似モデルで評価すると、単位面積あたりバルク素子の出力は

$$P_{\text{bulk}} = \frac{1}{4} \alpha^2 \sigma \frac{(T_h - T_c)^2}{d} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda}{hd} \right) \left( 2 + \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \frac{T_h + T_c}{2} \right) \right]^{-2} \quad (4)$$

と表される。式(3)に比べ、付加された項が熱抵抗による素子間の温度差の低下に対応している。ここで熱伝達係数hは流体/絶縁体/電極/素子を含めた熱抵抗の逆数である。例えば、ガソリンエンジンの排ガスから熱電発電が試みられているが、バルク素子間の温度差は排ガスと冷却水の温度差の72%程度であることが報告されている[6]。出力を考えると、約50%程度のロスとも考えられる。

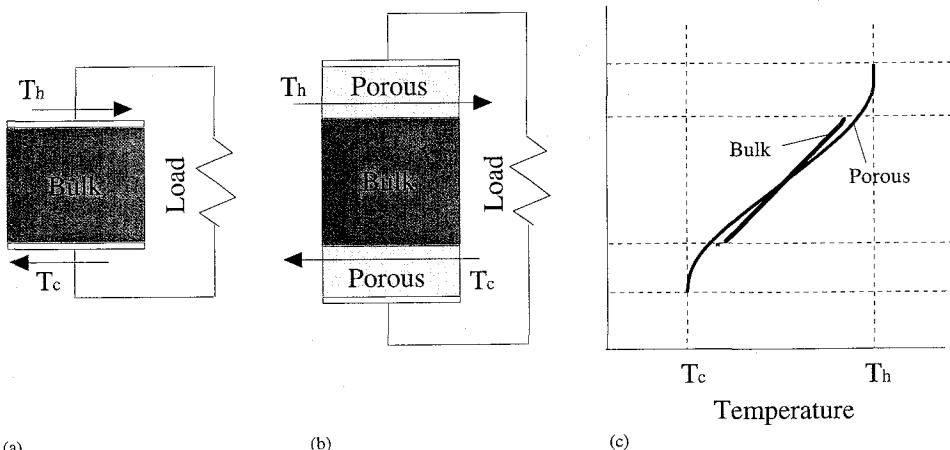


図3 (a) バulk熱電素子、(b) 電極部分を多孔質化した熱電素子、(c)素子中の温度分布の模式図

多孔質素子を電極部分に用いた例が図3(b)である。加熱・冷却流体は多孔質熱電材料中を通過し、電極が冷却・加熱される。電極以外の部分でも熱交換が行われるため電極付近の温度勾配は非常に小さ

く、電極の温度は流体の温度に近づくことになる。図3(b)の配置の多孔質熱電素子の単位面積あたりの出力は、式(4)と同様な方法で導くと

$$P_{\text{bulk}} = \frac{1}{4} \alpha^2 \overline{\sigma_p} \frac{(T_h - T_c)^2}{d} \left[ 1 + \left( \frac{1}{S_p} \right) \left( \frac{\lambda}{h'd} \right) \left( \frac{\alpha^2 \overline{\sigma_p}}{\lambda} \frac{T_h + T_c}{2} \right) \right]^{-2} \quad (5)$$

$$\overline{\sigma_p} = \sigma \left[ 1 + 2 \frac{d_p \sigma}{d \sigma_p} \right]^{-1} \quad (6)$$

と評価される。ただし、ここでは多孔質内での熱交換は十分に行われている条件であり、適用範囲には注意を要する。式(4)と式(5)の比較から、熱電材料間の温度差を流体の温度差に近づけるメリットが電気抵抗増加のデメリットを補える条件では、多孔質を用いた素子がより大きな出力が得られると考えられる。また、多孔質中の加熱・冷却が十分であれば、熱電材料の長さを短くすることにより、より大きな出力が得られる可能性もある。したがって、先に述べたような熱源がガスであり、省スペースで効率よりも出力を重視する条件では、多孔質素子の特性が発揮されるのではないかと考えている。

### 3. 多孔質熱電材料の材料プロセス

図4は図1に示したガス燃焼型多孔質熱電素子の両端に生じる温度差を比表面積、ガスの透過率に対してプロットしている。計算では、空気の物性値を用い、速度境界条件(0.2 m/s)で、長さ20 mmの多孔質素子において燃焼性ガス(燃焼熱22.2 kJ/mole)が多孔質中で燃焼する反応で行われている[7]。比表面積が増加するにともない、あるいは透過率が増加するにともない、多孔質素子に生じる温度差が増加する傾向が見られる。しかし、比表面積と透過率は独立ではなく、反比例の関係にある。したがって、多孔質素子に関する材料プロセスでは、与えられた条件において最適な空隙率、透過率、比表面積の多孔質を作製できることが必要である。例えば、都市ガスのような低圧のガスを燃焼させるパイロットランプに多孔質熱電素子を用いて、センサーへの電力供給を考えた場合、低圧ガスが通過する程度の透過率の素子を作製する必要がある。また、火炎に対する耐酸化性の高い材料、例えばFeSi<sub>2</sub>多孔質が候補として考えられる。

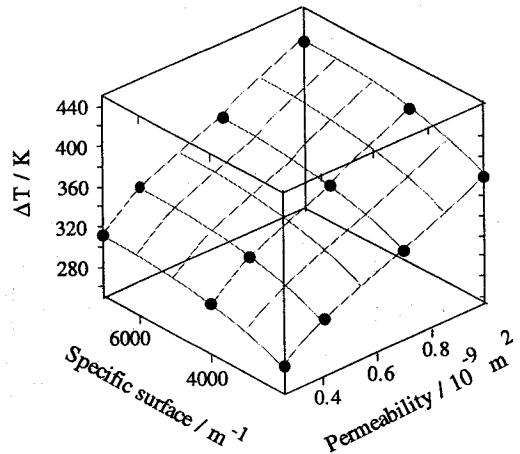


図4 ガス燃焼型多孔質熱電素子に生じる温度と比表面積、透過率の関係(流速0.2m/sの境界条件)

### (a) FeSi<sub>2</sub>多孔質の形成

半導体相である  $\beta$  相への変態速度が高くなる Cu を添加した Mn ドープ p-FeSi<sub>2</sub>[8] を母合金とし、回転水紡糸装置を用いて、FeSi<sub>2</sub>粒子を作成した。多孔質の形成は、真空中雰囲気下でカーボンダイスを用いてホットプレス法を用いた。図 5 は多孔質 FeSi<sub>2</sub> の透過率の測定結果である。都市ガスなどの加圧力で使用できるガス燃焼型の多孔質熱電素子として機能する  $10^{-10} \text{ m}^2$  オーダーの透過率を有していた。また、図 6 のように多孔質の比抵抗（見かけの比抵抗）はバルク材と同じオーダーであり、比抵抗の著しい増加は見られない。

### (b) PbTe多孔質の形成・特性制御

FeSi<sub>2</sub>に比べより脆性である PbTe では、通常のホットプレス法では、焼結中にバルク化する傾向が顕著であり、特性が均一な多孔質の形成は困難であった。さらに空隙率の制御は多孔質熱電素子の設計の上で重要である。そこで、PbTe 粉末と KCl 粉末の混合体をホットプレスする図 7 のプロセスを用いて作成した[7]。

図 8 は添加した KCl の体積分率を変えた場合の形成された PbTe 多孔質の空隙率と PbTe 粒子の平均粒径の関係である。添加した KCl の体積分率に応じて空隙率が変化し、空隙率が 40 %までの PbTe 多孔質が形成される。PbTe を用いた多孔質透過率も  $10^{-9}$ ~ $10^{-10} \text{ m}^2$  オーダーで制御できた。KCl と PbTe が混合された状態でのホットプレスでは、KCl による PbTe の熱電能への影響は重要である。KCl 添加による PbTe 多孔質および KCl を添加せずにホットプレスにより作成されたバルク PbTe の熱電能はそれぞれ室温で  $210 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $200 \mu\text{V}/\text{K}$  であり、KCl 添加による熱電能の低下ではなく、多孔質熱電素子の作製に応用できると考えている。

## 4. おわりに

以上、多孔質熱電素子に関して述べた。さらに、特性の向上にはバルク素子を同様に各温度域で最適な熱電材料を組み合わせた傾斜機能化などが考えられる。また、充填率などを素子中で傾斜化することにより多孔質中の燃焼位置の安定化なども考えられる。今後の発展のためにご意見、アドバイスを歓迎いたします。なお、本研究は工学研究科知能・機能創成工学専攻大中研究室において、大中逸雄教授のもと、石元雅巳氏、梶浦英亮氏、矢野哲也氏、稻田洋一氏とともに行ったものです。

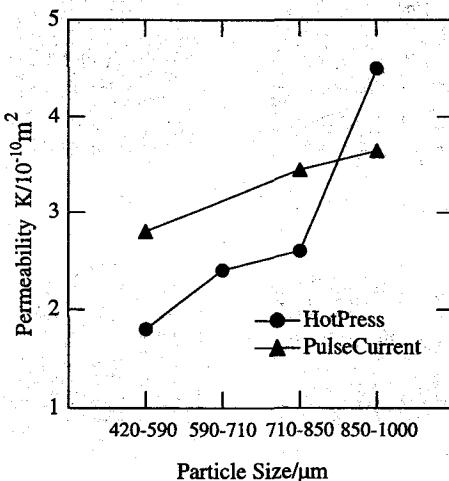


図 5 多孔質 FeSi<sub>2</sub> の透過率の測定結果

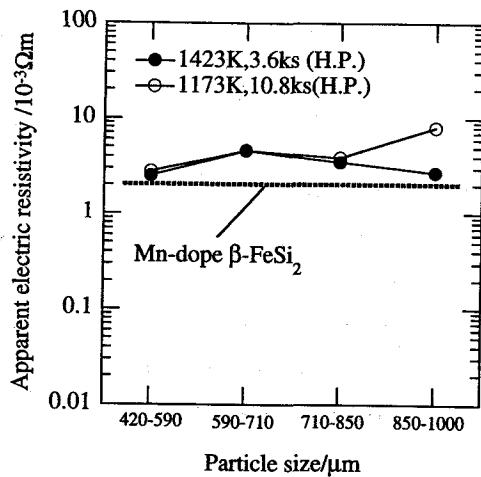


図 6 多孔質 FeSi<sub>2</sub> の比抵抗（見かけの比抵抗）

以上、多孔質熱電素子に関して述べた。さらに、特性の向上にはバルク素子を同様に各温度域で最適な熱電材料を組み合わせた傾斜機能化などが考えられる。また、充填率などを素子中で傾斜化することにより多孔質中の燃焼位置の安定化なども考えられる。今後の発展のためにご意見、アドバイスを歓迎いたします。なお、本研究は工学研究科知能・機能創成工学専攻大中研究室において、大中逸雄教授のもと、石元雅巳氏、梶浦英亮氏、矢野哲也氏、稻田洋一氏とともに行ったものです。

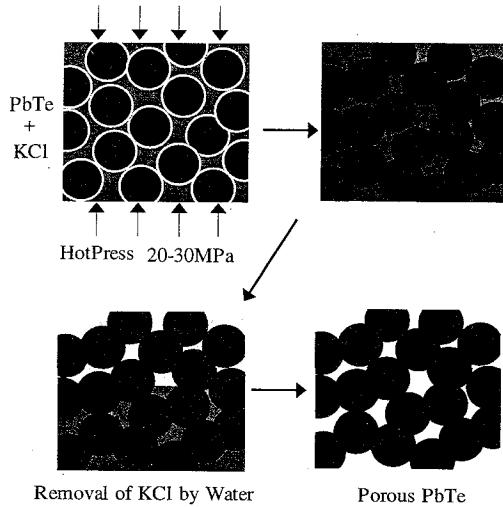


図7 KCl添加ホットプレス法による多孔質PbTe  
作製プロセスの概略

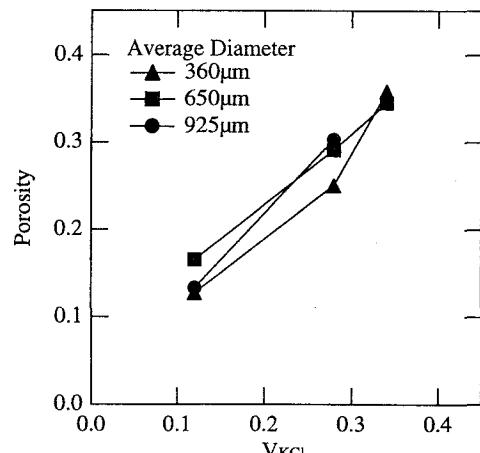


図8 添加したKClの体積分率とPbTe多孔質の  
空隙率とPbTe粒子の平均粒径の関係

## 記号

$\alpha$	熱電能	$\sigma$	電気伝導度
$\lambda$	熱伝導度 (バルク)	$\lambda_f$	熱伝導度 (流体)
d	(バルク)素子の長さ	$d_p$	多孔質素子の長さ
$T_b, T_c$	高温・低温流体の温度		
$S_p$	多孔質素子の表面積		
h	流体と素子の熱伝達係数		
$h'$	流体と多孔質表面の熱伝達係数		

## 参考文献

- [1] 上村欣一、西田勲夫: 热電半導体とその応用、日刊工業新聞社、1988、p.29.
- [2] L.D. Hicks, M.S. Dresslhaus; Phys. Rev. B 47(1993)631.
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: Phys. Rev. B 56 (1997) 685.
- [4] 越後亮三: 日本機械学会誌 96(1993)204.
- [5] K. Hanamura, R. Echigo, S.A. Zhdanov; Int. J. Heat Mass Trans. 36(1993)3201.
- [6] K. Ikoma, M. Munekiyo, K. Furuoya, M. Kobayashi, T. Izumi and K. Shinohara, Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya, Japan, 1998, in press.
- [7] H. Yasuda, I. Ohnaka, H. Kaziura, T. Yano, Proc. XVII Int. Conf. on Thermoelectrics, Nagoya, Japan, 1998, p.502.
- [8] I. Yamauchi, T. Okamoto , A. Suganuma and I.Ohnaka, Material Science 32(1997)4603.