

直接発電用熱電半導体の開発

Development of Thermoelectric Semiconductor

技術本部 長谷崎和洋^{*1} 佃 洋^{*1}
 原動機事業本部 山田 明^{*2}
 長崎造船所 山内 康弘^{*3}
 荒岡 衛^{*4}

不活性ガス中で元素粉を機械的に粉碎することで、熱電半導体材料であるビスマス-アンチモン-テルル、亜鉛化アンチモン、シリコン-ゲルマニウムを試作した。ビスマス-アンチモン-テルル合金は、10 h ほどの粉碎で得られた。粉碎後、平均の粒子直径は $1.4 \mu\text{m}$ で ICP (Inductively Coupled Argon Plasma Emission Spectrophotometer) により計測したところ、不純物は 0.1 wt % 以下であった。メカニカルアロイングした粉体はホットプレス法により焼結した。623 K で焼結したビスマス-アンチモン-テルル合金は、低い熱伝導率が観測された。

Three thermoelectric materials, BiSbTe, ZnSb and SiGe, were prepared by the mechanical attrition of elementary powders in a rare gas atmosphere. BiSbTe alloys required an attrition time of nearly 10 hours. After attrition, the average powder diameter was $1.4 \mu\text{m}$, and the impurity content was less than 0.1 wt. %, when measured by inductively coupled argon plasma emission spectrophotometer. The MA powders were sintered by a hot pressing technique. The BiTeSb alloys sintered at 623K were observed to have a uniform element dispersion by EPMA.

1. まえがき

熱電半導体は、熱エネルギーを蒸気タービンにおける水蒸気のような作動媒体を利用せず、直接電気エネルギーに変換できる機能を持つ。その原理を図1に示す。図1のように半導体の両端に温度差を与えると高温側のキャリアが低温側に移動することで電位差が発生する。p型半導体では余剰のキャリアは正孔であるため高温～低温間にプラスの熱起電力を生じる。逆にn型半導体では、余剰のキャリアは電子であるため高温～低温間にマイナスの熱起電力を生じる。このp型及びn型の半導体を直列に接合することにより、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものである。

熱電半導体による発電機は、以下の特長を持つ。

- (1) 多様な熱源の利用が可能（太陽熱、廃熱）
- (2) 駆動部がなく信頼性が高い

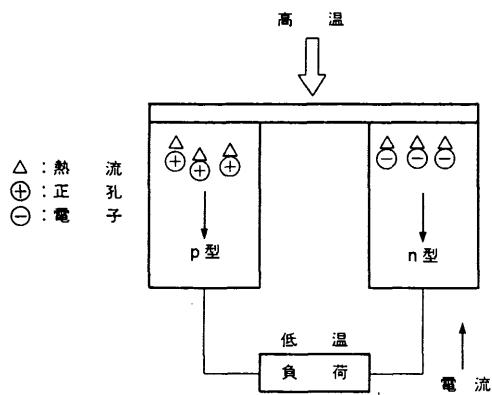


図1 热電半導体発電の原理 半導体の両端に温度差を与えると高温側のキャリアが低温側に移動することで電位差が発生する。
 Principle of thermoelectric semiconductor

(3) 構造簡単、小型軽量

(4) 長寿命メンテナンスフリー

これらの特長のため、米国やロシアでは惑星探査機の電源やへき地用電源として実用化されている。

熱電発電機の性能は、パラメータ

$$z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

ここで、

z : 性能指数 (1/K)

α : ゼーベック係数 (V/K)

σ : 電気伝導率 (S/m)

κ : 热伝導率 [W/(m·K)]

により表される。

図2に低温側の温度を 300 K に固定した場合に横軸に高温側温度、縦軸に一般に使用されているエネルギー変換効率 η (%) を示す。カルノーサイクル効率は理想的なエネルギー変換効率を

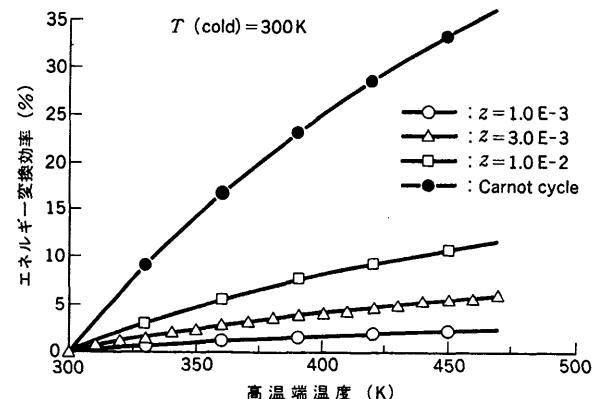


図2 性能指数とエネルギー変換効率の関係 低温端を 300 K に固定して横軸に高温度端をとった場合のエネルギー変換効率。
 Relationship of energy coefficient, temperature and z . X-axis is high temperature side, cold side is fixed 300 K

*1 長崎研究所材料・溶接研究室

*3 原動機技術センター新製品開発部技術開発課

*2 長崎研究所流体・伝熱研究室

*4 特殊機械部宇宙機器設計課長

示しており、この変換効率を超えることは理論的にできないことはよく知られている。性能指数 α の値が大きくなるほど、エネルギー変換効率は高くなる傾向にある。

現在開発されている熱電材料の最高の性能指数は、ビスマステルル系で $\alpha=3.0 \sim 3.5 \times 10^{-3}$ (1/K) 程度である。図2からも分かるように、最高の性能指数を持ってしてもエネルギー変換効率は数%である。つまり、この熱電性能指数 α を向上させることができ、熱電半導体による発電を広く実用化するためのキーポイントになる。そのため、熱電半導体の特徴を生かした発電システムを考えると単体で発電を行うのではなく、現状廃熱として未利用の熱源である473 K以下の温度を使うような領域、例えば複合発電プラントのボトムサイクル等としての実用化の可能性がある。

仮に性能指数 α が向上すれば、熱電発電機は、太陽熱を利用したスペースステーションの電源、次世代の発電プラントや固体電解質燃料電池 (SOFC) やアルカリメタル熱電変換器 (AMTEC) の排熱を利用した発電、ラジオアイソトープを熱源とした原子力電池等の新製品に展開できるものと考えられる^{(1)~(3)}。

従来、熱電半導体は、単結晶引上げ、zone melting、粉末冶金法により製造されていた^{(3)~(6)}。

メカニカルアロイング (MA) は、材料合成の新しいプロセスで近年特に注目されている⁽⁷⁾。メカニカルアロイングは、乾式の高エネルギーのボールミリング (粉碎) により合金を得る方法である。基本的には粉体の混合と同じ手法であるが、メカニカルアロイングは混合状態を経て合金化することに特異性がある。この方法で固溶体、微結晶、アモルファス構造を造ることが各方面で精力的に試みられている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。メカニカルアロイングプロセスは、以下の特徴を持つ。

- (1) 合金中の均一な元素分散状態が得られること。
- (2) 微細な粒径の合金粉が得られること。

通常の粉末冶金法によるプロセスでは、合金中の均一な元素分散状態を得ることは、各元素の凝固温度の違いのため困難である。そのため、溶解凝固後再度粉碎し成形焼結させ合金結晶粒子を成長させることにより均一な合金を得ている。一般にメカニカルアロイングは、これらの特徴を生かして数多くの原料から合金化が試みられている。航空機材料等への用途としてのニッケルやアルミニ基の酸化物分散強化合金 (ODS) は、すでに商品化されている。

ところで、熱電半導体の性能は図2からも分かるように低く、エネルギー変換効率も高くない。その理由として、熱電材料は複雑な金属間化合物であるため液体から固体に変化するときに偏析(成分の偏り)を生じることが考えられている。

一方、メカニカルアロイングプロセスは、非溶解プロセスであるため均一な元素の分散が容易に達成できる。メカニカルアロイング合金は、均一な元素分散により電気特性の向上が期待される。さらに合金粉の微細化により合金の結晶粒径が減少し、フォノンによる熱伝導率が低減するのが期待される。性能指数 α は熱伝導率 κ の逆数に比例するので、熱伝導率が低減されることにより性能指数 α は向上する。つまり、これらの二つの効果により、性能指数 α は向上しエネルギー変換効率は向上すると考えられる。

本報では、メカニカルアロイングプロセスにより、ビスマス-アンチモン-テルル、亜鉛化アンチモン、シリコン-ゲルマニウムの試作検討を世界に先駆けて行った。ビスマス-アンチモン-テル

ル、亜鉛化アンチモンは、常温付近で高い熱電性能を持つ。シリコン-ゲルマニウムは、高温で利用される熱電材料として期待されている。ビスマス-アンチモン-テルルについては、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率を測定した。

結果として、メカニカルアロイングプロセスにより多くの熱電半導体合金の合成が可能であることを示す。

2. 試験方法

メカニカルアロイングは、高エネルギーのボールミリング (粉碎) により行われる。本研究では、アルゴン雰囲気中でアトラクションミルを使用した。粉碎合金化を行うボールは、部分安定化ジルコニア製のボールを用いた。メカニカルアロイングに必要な運動エネルギーは、中心の軸から放射状に伸びるインペラの回転によって与えられる。中心軸は約250 rpmで回転する。容器の容量は、およそ500 cm³である。容器は部分安定化ジルコニア製である。材料選定の理由は、不純物の混入を避けるためである。ジルコニアの熱伝導率はセラミックス材料の中でも低く、溶解温度が2900 °Cと非常に高いので、仮にジルコニアが粉碎中熱電材料に混入したとしても熱電材料と反応を起こすようことはなく、悪影響を与えないと思われる。

一般にメカニカルアロイングの原料元素粉は粒径の微細な粉体が利用される。そのため今回、原料の元素粉は平均粒径10 μm以下の粉体を使用した。

原料の組成は典型的なp型組成である(Bi 0.25 Sb 0.75)₂Te₃ + 0.175 wt % TeとZn 50 Sb 50とSi 80 Ge 20 B 0.02にした。始めと最後の生成物はX線回折により特性評価した。生成物の粒径は、沈降式の粒子粒径分析計で計測した。

ビスマス-アンチモン-テルルの場合、形状と微細な元素組成を透過型電子顕微鏡 (TEM) 及びエネルギー分散分光法 (EDS) によりそれぞれ観察した。メカニカルアロイングによる不純物混入度を評価するためにビスマス-アンチモン-テルルをプラズマ発光分析 (ICP) で元素組成について測定を実施した。

得られたメカニカルアロイング粉は、加熱加圧して焼結体を得る必要がある。焼結体はアルゴン雰囲気で623 Kから723 Kの温度域でホットプレスすることにより得られた。焼結体は、EPMAにより元素の均一な分散を観察した。ゼーベック係数と電気伝導度は、常温から473 Kまで直流4端子法で測定した。熱伝導率は、常温から473 Kまでレーザフラッシュ法で測定した。

3. 試験結果

3.1 メカニカルアロイング粉の特性

図3に(1)ビスマス-アンチモン-テルル、(2)亜鉛化アンチモン、(3)シリコン-ゲルマニウムのX線回折結果を示す。ビスマス-アンチモン-テルルの場合、ビスマス-テルル、ビスマス-アンチモン-テルル二つの合金相が粉碎1 hで見られる。ビスマス-アンチモン-テルルのみが10 hの粉碎を超えても見られるようになる。ビスマス-テルルはメカニカルアロイング法では容易に合金化する。ビスマス-テルルは20 min以下で完全に合金化することをすでに報告している⁽¹⁰⁾。メカニカルアロイング法では元素の特性に合金反応が依存すると考えられる。亜鉛化アンチモンの場合、ZnSbとZn₂Sb₃相が現れた。その原因としてZnSbとZn₂Sb₃相は両方とも熱力学的に同じ安定レベルにあるためと思われる。シリコン-ゲルマニウムの場合、シリコンとゲルマニ

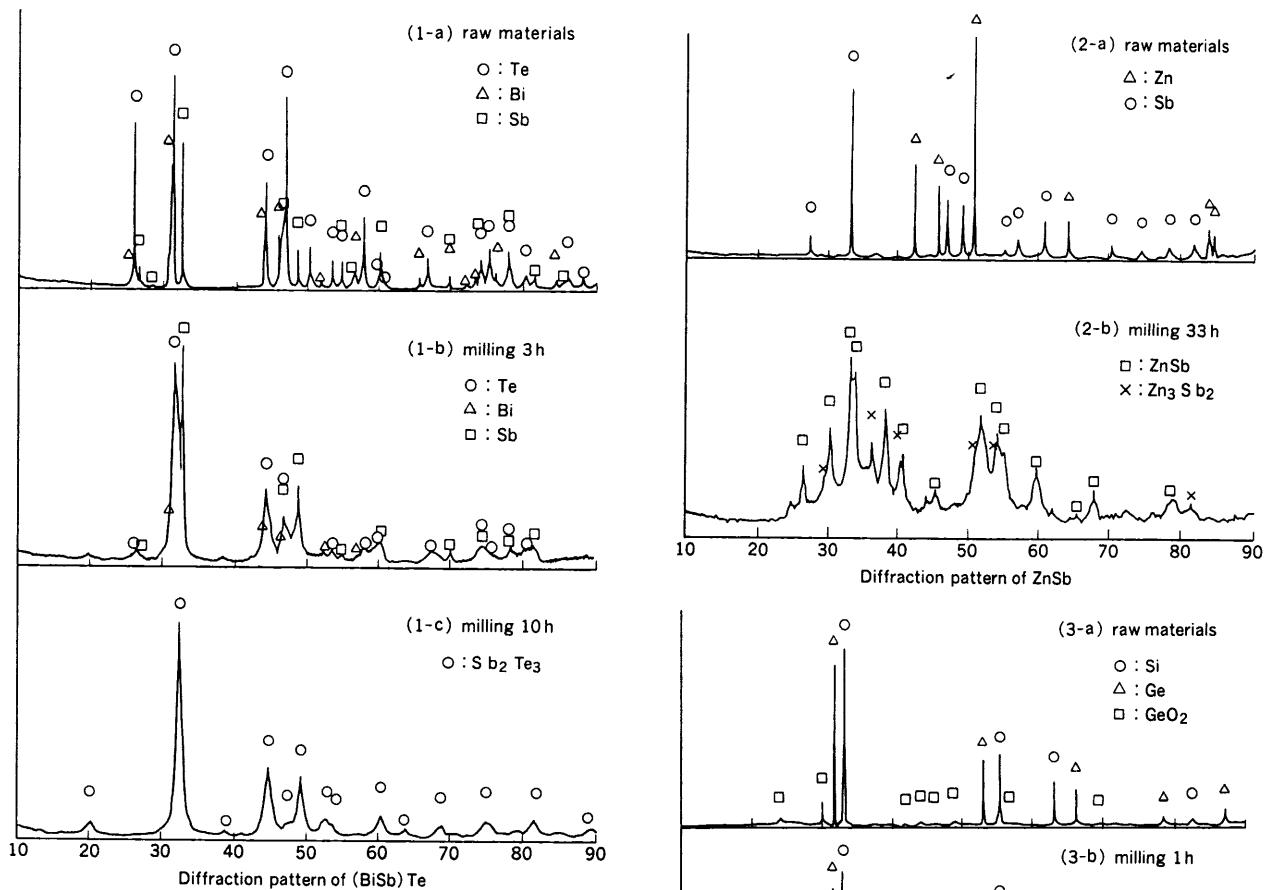


図3 メカニカルアロイングによる粉碎時間依存性のX線回折結果
1はBiSbTe、2はZnSb、3はSiGe。
Powder X-ray diffraction patterns

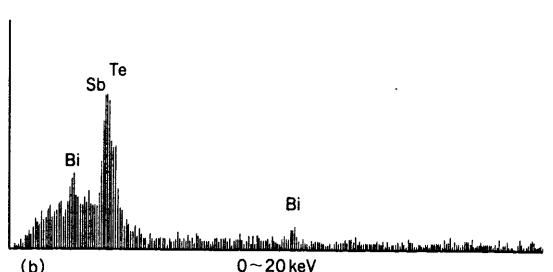


図4 (a) TEM写真と(b)30 h 粉碎後のEDSスペクトル分析結果
TEM写真では凝集が起こっていることが確認でき、EDS分析ではBi, Sb, Teが検出されている。

(a) Transmission electron micrograph, and (b) energy dispersive spectroscopy profile of BiSbTe after 30 h milling

TEM写真では凝集が起こっていることが確認でき、EDS

ウムのX線回折ピーク強度が徐々に減少し、最後にはゲルマニウムのピークは消え、わずかばかりシリコンのピークが残った。これにより固溶体が得られたと予想される。

図4に透過型電子顕微鏡(TEM)による粉体の写真とエネルギー分散分光法(EDS)による分析を示す。粉体の平均粒径は約1μmである。粉体の形態は、凝集を起こしている。ビスマス-アンチモン-テルルの元素はEDSで検出された。しかしながら、ジルコニア(ZrO₂)とイットリヤ(Y₂O₃)は、ICP分析のみで検出された。表1にICP分析により得られたビスマス-アンチモ

表1 ICP分析により得られたビスマス-アンチモン-テルル合金の組成結果

Elements content (mass %) measured by inductively coupled argon plasma emission spectrophotometer (ICP)

成 分	Bi	Te	Sb	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
重 量 %	15.40	56.38	26.73	0.08	0.04

ン-テルル合金の組成を示す。ボール粉碎からくる不純物の混入は、0.1 wt %未満である。部分安定化ジルコニアのボールと容

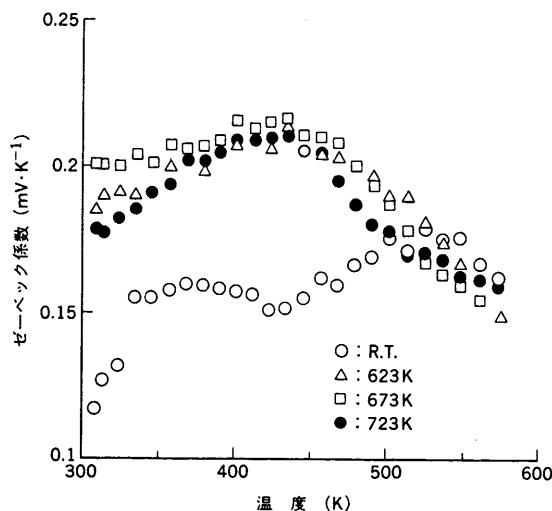


図5 焼結温度に対するBiSbTeのゼーベック係数測定結果
○は常温で固めたもの、△は焼結温度623 K、□は焼結温度673 K、●は焼結温度723 K。
Seebeck coefficient of BiSbTe as function of sintering temperature

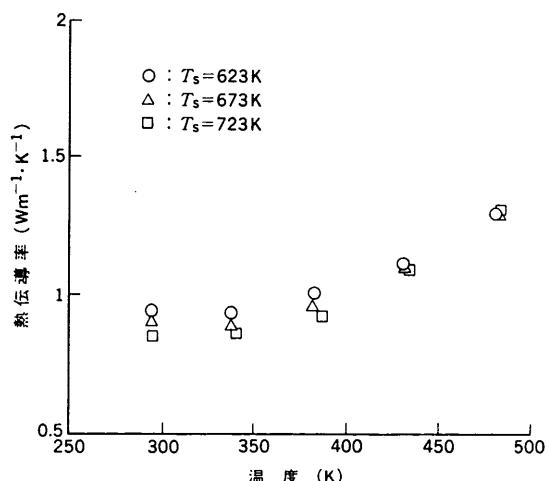


図6 焼結温度に対するBiSbTeの熱伝導率測定結果
○は焼結温度623 K、△は焼結温度673 K、□は焼結温度723 K。
Thermal conductivity of BiSbTe as function of sintering temperature. T_s is the hot-pressed temperature

器は、ジルコニア (ZrO_2) とイットリア (Y_2O_3) から成っている。得られたビスマス-アンチモン-テルル合金は、低い熱伝導率が予想される。その理由として、ジルコニア (ZrO_2) とイットリア (Y_2O_3) の不純物の混入がフォノンを散乱させることとジルコニア (ZrO_2) とイットリア (Y_2O_3) 自身の熱伝導率が低いからである。

これらから、メカニカルアロイング法により多くの熱電半導体合金の合成ができることが分かった。

3.2 ビスマステルル焼結体の特性

EPMAによる元素分布の測定からは、ビスマステルル焼結体中のすべての元素は均一に分散しており偏析は確認できなかった。図5にホットプレス温度に対するゼーベック係数と温度の関係を示す。常温の試料は147 MPaの圧力で静水圧等方プレスして得られた。ゼーベック係数は、焼結温度とともに上昇し、焼結温度723 Kで飽和する。常温の試料には残留応力が残っているのでゼーベック係数の値が低いと考えられる。図6にホットプレス

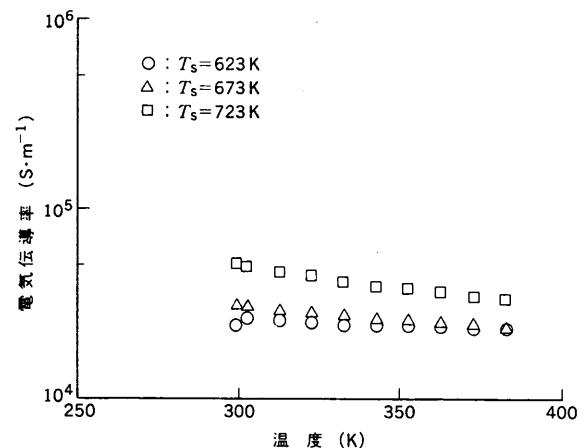


図7 焼結温度に対するBiSbTeの電気伝導率測定結果
○は焼結温度623 K、△は焼結温度673 K、□は焼結温度723 K。
Electrical conductivity of BiSbTe as a function of sintering temperature. T_s is the hot-pressed temperature

温度 T_s に対する熱伝導率と温度の関係を示す。熱伝導率の値はホットプレス温度に依存しない。その理由として、623 Kを超える焼結温度では熱伝導を妨げるポア（空げき）等の数が少なく、焼結が完全に行われたためと考える。さらに熱伝導率の値は、従来得られている溶解法の値、約 $1.4 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ より少ない。それは結晶粒の大きさが溶解法より小さいためと考えられる⁽¹¹⁾。

最後に、図7にホットプレス温度 T_s に対する電気伝導率と温度の関係を示す。電気伝導率はホットプレス温度とともに増加する傾向にある。

4. 結 論

この論文ではメカニカルアロイング法による熱電材料の粉体特性を示した。結論は、以下のとおりである。

- (1) メカニカルアロイング法により優れた特性を持つ多くの熱電半導体材料の合成が可能である。
- (2) 得られたBiSbTeの粉体は、平均 $1.4 \mu\text{m}$ で、不純物の混入は 0.1 wt \% 以下である。
- (3) ホットプレスされたBiSbTe合金は、一様に元素分散している。
- (4) 得られたBiSbTe合金の熱伝導率は、 $0.9 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ で溶解法による値より低い。

参 考 文 献

- (1) Sasakawa, E. et al., IECEC '92, 929062 (1992)
- (2) Tsukuda, H. et al., IECEC '92, 929061 (1992)
- (3) 伊東ほか, 三菱重工技報 Vol. 29 No. 6 (1992) p.531
- (4) 西田ほか, Preparation of U-Shape Si-Ge Thermoelectric Elements by spark plasma, ICT'12 (1993) p. 262
- (5) Abeles, B. et al., Phys. Rev. 125, 44 (1962)
- (6) Dismukes, J. P. et al., J. Appl. Phys. 39, 2899 (1964)
- (7) Benjamin, J. S., Sci. Am., 40 (1976) p.234
- (8) Kuhrt, C. et al., J. Appl. Phys., 73 (4) (1993) p.1975
- (9) Bokhonov, B. B. et al., J. Alloys and Compounds, 191 (1993) p.239~242
- (10) 長谷崎ほか, Bi-Te系熱電半導体のメカニカルアロイング(MA)による試作, 日本国金属学会秋期講演会, 富山 (1992)
- (11) 上村ほか, 热電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988)