

ガス透過型熱電デバイスの創製と新しい熱エネルギー回収

研究代表者 茨城大学工学部マテリアル工学科 教授 池田輝之

1. はじめに

科学技術の発達により私たちの生活は便利になり豊かになったが、その一方で化石燃料等の資源枯渇といった地球環境問題に直面している。低エネルギー消費や再生可能エネルギーなどで対策は立てられているが、エネルギーという点に着目してみると多くの熱エネルギーが利用されないまま捨てられている現状にある。この熱エネルギーを再利用する技術の一つとして、熱電効果を利用した熱電発電が挙げられる。

熱電効果はゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果に分類できる。ゼーベック効果とは、2種類の異なる金属または半導体を接合し両端に温度差を与えると起電力が生じる現象である。ペルチェ効果はゼーベック効果とは逆に接触面を通して電流を流すと発熱または吸熱が発生する現象であり、トムソン効果とは一つの金属上で温度差がある2点間に電流を流すと熱を吸収または発生する効果である[1]。熱電発電ではこのゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを電気エネルギーに変換している。

このように熱電変換材料は廃熱の熱エネルギーを電気エネルギーに変えることができ、エネルギー問題の解決が期待されているが、現在のところ、宇宙探査機やペルチェ冷却を利用した小型冷蔵庫などにしか使用されておらず、普及していない。

その理由としては変換効率の低さが挙げられる。熱電変換効率は無次元性能指数 $zT = S^2 \sigma T / \kappa$ (S : ゼーベック係数, σ : 電気伝導率) に依存し、 zT の値が高いほど高い。熱伝導率は格子による成分(κ_L)と、キャリアによる成分(κ_E)和で成り立つ($\kappa = \kappa_L + \kappa_E$)。つまり高い電気伝導率を維持したまま、格子熱伝導率を低下させることが変換効率の向上につながる。

ところで、熱伝導率はなぜ低い必要があるのだろうか。これは、熱伝導率が低くなければ短い距離で大きい温度差、すなわちゼーベック効果による大きい熱起電力が得られないためである。熱伝導率が高くても長い距離では温度差は大きくなり得るが、その場合は素子自身の電気抵抗によるジュール熱の発生がエネルギー損失になる。

本研究は、熱電材料の多孔質化により比表面積、ひいては実効的熱伝達係数を高め、熱源、冷熱源との熱伝達を促進することにより、素子中に強制的温度勾配を与えることにより効率を高められないか、との発想の下に行った。1993年に東京工業大学の越後ら[2]が構想を発表した、デバイスの中に燃焼ガスを流し、燃焼により大きな温度差を得るというデバイス(図1)もその一つの形である。

そのようなデバイスを作るにあたり、素子材料に求められる条件としては以下の点が挙げられる。まず熱電特性(特に出力因子)が優れていること。また、効率よく熱交換を行うため大きな比表面積の貫通孔を有している。そして、デバイス化のため優れた機械的性

能をもつということである。したがって、これらの条件を満たす一方向に孔の揃った多孔質熱電材料の作製を目指した。一方向に孔の揃った多孔質金属は液相と固相間の溶解度ギャップを利用し作製される(図2)[3]。すなわち、まず金属を水素雰囲気中で溶解した後、凝固させる。すると高温液体に溶け込んでいる水素のうち、固相に溶けきれない分が凝固時に気体として放出される。これを利用して放出される水素(気相)と金属(固相)二相組織が得られる。凝固方向を一方向に制御すれば、一方向に孔の伸びた多孔質金属となるのである。

シリコンについては、中畑ら[4]によってこの原理により多孔質化可能であることが報告されている。しかし、前述のようなデバイスへの応用を考えると熱電材料としての性質を知る必要がある。そこで、本研究ではドーピングする元素が孔の形成に及ぼす影響を調べた。また、本方法で作製するシリコンには水素が固溶していると考えられ、それが熱電特性に影響を及ぼす可能性がある。そこで、固溶水素が熱電特性に及ぼす影響を評価した。さらに、多孔質シリコンを熱電デバイスに使用する際に必要な金属電極の接合実験を行った。

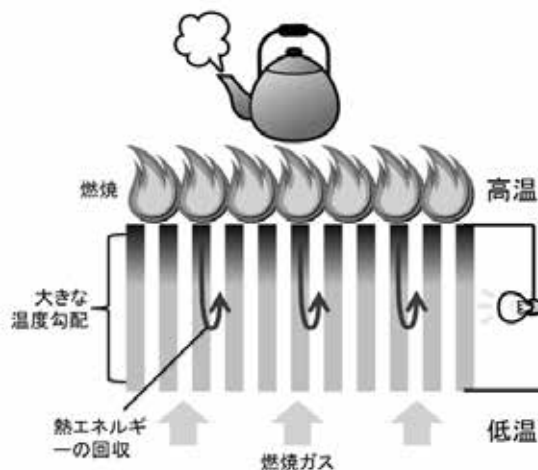


図1 多孔質熱電材料を用いた燃焼発電デバイス[2]

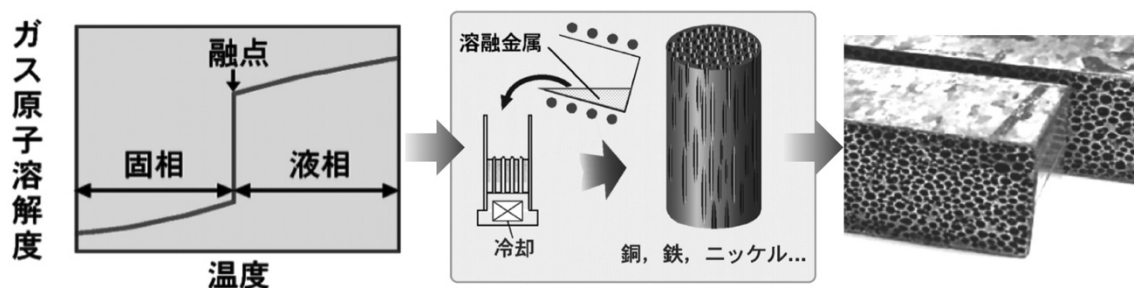


図2 ロータス型ポーラス金属の作製原理とロータス型ポーラス金属(上図は銅)[3]

熱電材料としてはシリコンの他に上述の方法で多孔質化された例はない。そこで、シリコンより低温での特性がよい Mg_2Si およびコンスタンタンの多孔質化を試みた。

2. 実験方法

2.1 多孔質熱電材料の作製

一方向に孔の揃った多孔質シリコンの作製は、中畑のロータス型ポーラスシリコンを作製した方法[4]と同様の方法で行った。シリコンにドーピングする元素にはボロンを選定し、 Si-1at.\%B の組成で実験を行った。アルミナタンマン管(材質:NC((株)ニッカトール))にシリコン(純度 99.999%)およびボロン(純度 99%)を入れ、一定圧力下(0.3MPa)の水素雰囲気下で誘導加熱コイルにより 1560°Cで熔融した。熔融した試料は、水を循環させ冷却された銅板の上に置かれた型(直径 30mm)に流し込み凝固させた。型の側面は金属の薄い板を円筒状に丸めて作製されており熱容量が小さいため、凝固時に熱の側面に向けての熱流は小さい。したがって、試料は底から上方に向かって一方向に凝固する。作製したポーラスシリコンインゴットはロースピードダイヤモンドカッターにより凝固方向に平行に均等に切断し、その後得られた試料の一つを凝固方向に垂直に冷却面から 4 mm 間隔で切断した。凝固方向に対して垂直な断面での気孔率および平均直径を画像解析によって評価した。試料のキャリア濃度はホール効果測定により評価した。 Mg_2Si およびコンスタンタンについても同様の方法で実験を行った。

2.2 シリコンと金属電極の接合

シリコンとの接合金属として、 Cu と Ag を選定し実験を行った。接合実験は、シリコンと金属試料の接合面を接触させ、ジグ中に挟み込み加熱する方法と、圧力を制御しながら加熱する方法の二通りで行った。

3. 結果と考察

3.1 一方向に孔の揃った多孔質シリコンの作製

実験で得られた試料を凝固方向に対して垂直に切断した断面の概観を図 3(a)に、平行に切断した断面の概観を図 3(b)に示す。垂直断面図において気孔は円形であり、平行断面図において気孔は凝固方向に成長していることが確認できた。

次に冷却面から 4 mm ごとに切断し、それぞれ画像解析した結果を図 4 に示す。気孔の平均直径は冷却面から離れるほど大きくなり、気孔率も高くなっている。これは上端部分では冷却の効果が薄まっているためと考えられる。また Si と Si-B を比較するとわずかに Si-B が低い値をとっている。しかし、図の試料作製時の誤差から考えると Si および Si-B の間に大きな違いはないと考えてよい。

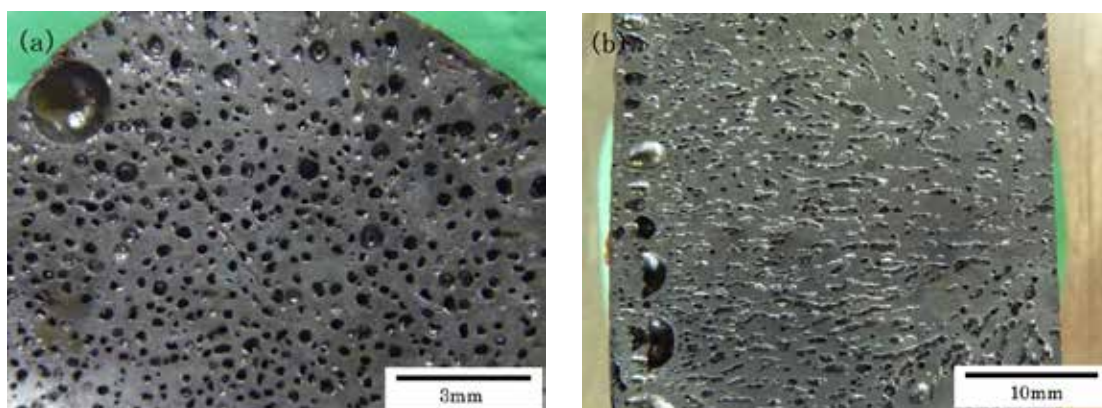


図3 水素雰囲気(0.3 MPa)下での一方向凝固法により作製した多孔質 Si の凝固方向に垂直な断面(a) (冷却面から 8mm 部分) および平行な断面(b)

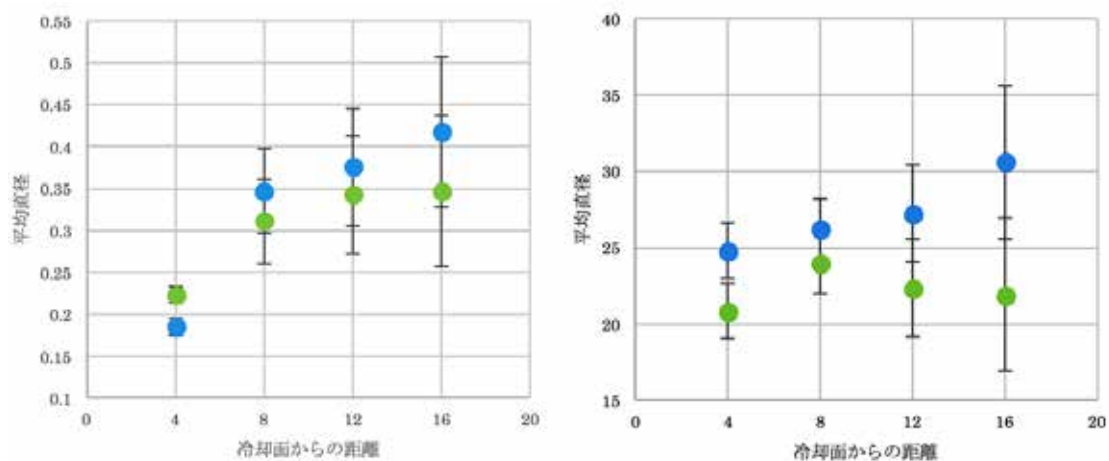


図4 冷却面からの距離と平均直径(左図)および気孔率(右図)との関係

3.2 固溶水素のキャリア濃度に対する影響

各試料に対しホール効果測定を行った結果を表1に示す。測定結果よりボロンをドーブしたシリコンは、ボロンをドーブしていないシリコンに比べ、2-3桁キャリア濃度が高く、

表1 多孔質および無垢の Si・Si-B 試料のキャリア濃度

	キャリア濃度 (cm ⁻³)	
	多孔質 (水素固溶あり)	無垢 (水素固溶なし)
B ドープなし	1.3×10 ¹⁸	4.7×10 ¹⁸
B ドープ(1at.%)	1.5×10 ²¹	1.4×10 ²⁰

ドーピングしたボロンがキャリアとして活性化していることが確認できた。

また同じ試料内において冷却面から 4mm 間隔で切断し、それぞれホール効果測定を行った結果を表 2 に示す。表 2 から試料内においてキャリア濃度にばらつきがあるのが確認できた。試料作製は一方向凝固によるが、凝固時のマクロな偏析によるボロン分布の偏りが原因の可能性があり、今後の課題であると言える。このように、得られた多孔質シリコンのキャリア濃度にはある程度ばらつきがあることを考慮すると、表 1 における多孔質シリコン(水素雰囲気中で作製されるため水素が固溶していると考えられる)と無垢のシリコン(アルゴン中で作製するため水素は固溶していないと考えられる)のキャリア濃度の差は小さい。このことより、固溶水素が熱電特性に与える影響は小さいと考えられる。

表 2 Si-B 試料における B 濃度の分布

冷却面からの距離 (mm)	キャリア濃度(cm^{-3})
4	5.19×10^{20}
8	8.22×10^{21}
12	1.46×10^{21}
16	3.01×10^{20}

3.3 多孔質 Mg_2Si およびコンスタンタンの作製

水素雰囲気下での溶解、凝固により作製した Mg_2Si およびコンスタンタンの切断面を図 5 に示す。

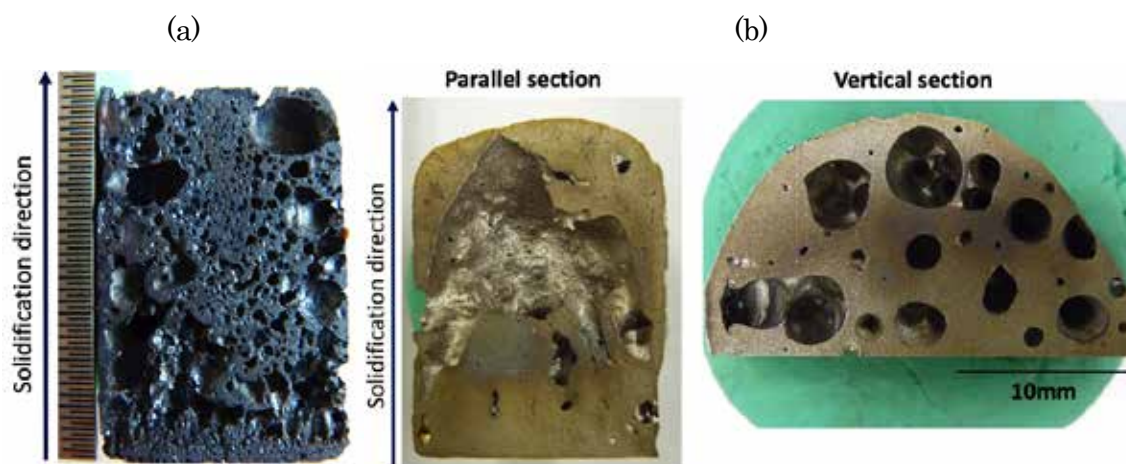


図 5 水素雰囲気下での一方向凝固法により作製した多孔質 Mg_2Si (a) およびコンスタンタン(b)

Mg₂Si(a)ならびにコンスタンタン(b)のいずれにおいても孔が生成しており、原理的に本方法で多孔質化が可能であることが確認された。

Mg₂Si(a)は冷却面近傍(5 mm 程度)に多くの微細な孔が生成し、それらは冷却面から上方に向け孔の向きが揃っているのが確認される。一方で、冷却面からの距離が大きい領域では孔の形状は大きく球状へと変化している。銅やニッケルなどの単体の金属では孔が伸びやすいのに対し、Mg₂Si では孔が伸びていない。この原因の一つに熱伝導率の違いが挙げられる。Mg₂Si は単体の金属に対し一桁以上熱伝導率が小さい。すると、凝固時に固・液界面の移動速度は小さく、また温度勾配が大きい。温度勾配が大きいと孔の底部で冷却が進む。すると孔内の水素が冷却され収縮するため、まだ液体である孔の上部から液体が孔内に流入し孔が閉じる。この現象は温度勾配が大きい、すなわち熱伝導率が小さい方が起こりやすいと考えられる。熱伝導率が小さいのは熱電材料の特徴であるため、今後、熱電材料の多孔質化における課題の一つである。

コンスタンタン(b)は、孔が一方向に伸びているのが確認される。コンスタンタンの構成元素である銅およびニッケルはいずれも本方法で多孔質化可能であることが報告されている[3]。このことを考慮すれば、それらの固溶体であるコンスタンタンの組成の液体が十分に水素を溶解する化学的性質をもつことは理解できる。

孔の形成状態は、銅やニッケルに比べ粗大である。これは、コンスタンタンの熱伝導率がこれらの単体金属に比べ著しく小さいことから、凝固速度が遅いためであると理解できる。また、合金では状態図的に固・液二相領域を経て凝固が進行する。するとマッシュゾーン(液体中に固体が生成し、固・液二相となった状態)では固体の生成と同時に気泡も生成すると考えられる。この気泡の周囲には固体と液体が両方存在するため、孔が球状、あるいはランダム形状に成長すると思われる。コンスタンタンにおいて孔が一方向に伸びていない理由としては以上のような理由が考えられる。

3.4 多孔質シリコンへの金属電極接合

シリコンとの接合金属として、Cu と Ag を選定した。接合実験は、シリコンと金属試料の接合面を接触させ、ジグ中に挟み込み加熱する方法(A)と、圧力を制御しながら加熱する方法(B)の二通りで行った。

Cu の場合は、接合面で剥離し接合することができなかった。これはシリコンと Cu の間には複数の中間化合物が生成するため、脆い中間化合物が冷却時に割れてしまうのが原因と考えられる。一方、Ag の場合は A, B のどちらの方法でも接合することができた。これは、Si と Ag の間には中間化合物が生成しないためであると考えられる。

Ag の場合につき A と B の二つの接合方法で比較する。A の方法では、図 6(a)に見られるように接合できている部分と接合ができていない部分があり、接合状態にやや不均一性が見られた。これは、ナット型ジグでは低温で試料をセットし荷重をかけるものの、高温においては、試料およびジグの熱膨張により応力の分布が低温におけるセット時とは異なる

り不均一になっているためと考えられる。一方、図 6(b)に見られるように、応力を一定に制御しながら加熱した場合(B)は、まんべんなく接合されている。

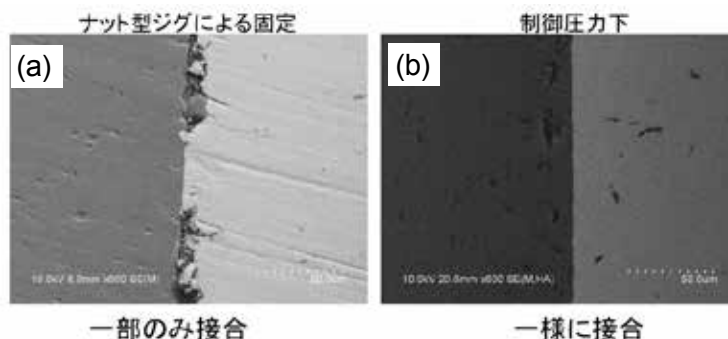


図 6 Si と Ag との接合界面。ナット型ジグにより固定した場合(a)と荷重を一定に制御した場合(b)。

4. まとめ

水素雰囲気下で溶解した後、一方向凝固させることにより一方向に伸びた孔をもつ多孔質シリコンを作製することができた。一方向凝固時に底面から上方に向け凝固が進行するように鋳型を設計したため、多孔質シリコン中の孔はその方向に伸びている。

多孔質シリコンはボロンを添加する場合としない場合の二通りで作製した。ボロンを添加(1 at.%)して作製した多孔質シリコンは、ボロンを添加していない多孔質シリコンよりキャリア濃度が 2-3 桁大きい。このことは、本多孔質シリコン作製方法でボロンはキャリアを生成していることを示唆する。

また、本多孔質シリコン作製方法では、作製される多孔質シリコンが水素を含んでいると考えられるが、本研究によりその水素の熱電特性に及ぼす影響は小さいことがわかった。

また、 Mg_2Si ならびにコンスタンタンを水素雰囲気下で凝固させる実験の結果、ともに孔の形成が見られ、原理的に本方法で多孔質化が可能であることが確認された。

どちらの材料においても、単体金属のように孔が伸びていない。孔の伸びが見られるのは、冷却面近傍のみである。この原因としては、熱伝導率の低さや凝固時の固-液二相領域の存在が挙げられる。以前に例えばステンレス鋼の多孔質化で研究されているように[5]、このような合金系においても、単純な鋳造ではなく温度勾配、固-液界面の移動速度を外的に制御した一方向凝固を行えば、孔は伸びる可能性がある。 Mg_2Si やコンスタンタンといった複数の構成元素を含む熱電材料の多孔質化においては、一方向に孔を伸ばすことが今後の課題である。

シリコンに対しては、金属電極として適しているのは銀であることを確認した。状態図的に化合物を作らないことが重要である。また、よりよい接合を得るためには圧力を一定に制御しつつ拡散接合を行うとよいことが明らかになった。

謝辞

本研究の遂行にあたり、公益財団法人 JFE21 世紀財団より助成を受けた。ここに、関係者各位に謝意を表します。

参考文献

- [1] 坂田亮, 熱電変換—基礎と応用—, 裳華房 (2005).
- [2] 越後亮三, 日本機械学会会誌, 96 (1993), 204–208.
- [3] Hideo Nakajima, Fabrication, properties and application of porous metals with directional pores, *Prog. Mater. Sci.*, 52 (2007), 1091–1173.
- [4] Takuya Nakahata, Fabrication of lotus-type porous silicon by unidirectional solidification in hydrogen, *Mater. Sci. Eng.*, A384 (2004), 373–376.
- [5] Teruyuki Ikeda, Takeshi Aoki, Hideo Nakajima, Fabrication of Lotus-Type Porous Stainless Steel by Continuous Zone Melting Technique and Mechanical Property, *Metall. Mater. Trans.*, 36A (2005), 77–86.