

# 高出力因子を有する黒鉛化合物を用いた熱電変換モジュールの試作と評価

研究代表者 東京工芸大学工学部 准教授 松本 里香

## 1. 諸言

地球環境保全および地球温暖化防止を踏まえつつ、現在の生活や経済活動の水準を維持するためには、資源・エネルギーの有効利用が不可欠である。特に、エネルギーに関しては、昨今の原子力発電に対する反対運動の高まりを受け、早急に解決すべき問題であることは言うまでもない。現状では、一次エネルギーの約 70%が廃熱として大気中に捨てられており、これらは地球環境という大規模な問題だけではなく、都市環境や室内環境といった局所的な高温化問題にも繋がっている。申請者は、環境に溢れる熱を有効利用することこそが一番に解決すべき課題であると考えている。熱エネルギーはエネルギー密度の低い、使いにくいエネルギーである。大規模工場等から排出される高温廃熱であればまだ活用方法はあるが、小規模工場、自動車、ビルや一般家庭等から環境に排出される熱は 100°C~200°Cの低温であることが多く、有効な活用方法が見出せていない。我々は、このような利用価値の低い低温廃熱の有効利用を目指して、黒鉛化合物を熱電材料として用いた軽量で安全な熱電変換モジュールを開発することを目標としている。

熱電発電とはゼーベック効果を利用した発電であり、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電方式である。ゼーベック効果とは物質中の温度差に応じて熱起電力が生じる現象であり、1 Kの温度差で生じる熱起電力をゼーベック係数として表す。熱電発電に利用される材料（熱電材料）にはゼーベック係数（S）が大きく、電気伝導率（ $\sigma$ ）が高く、かつ、熱伝導率（ $\kappa$ ）が低い材料が適しており、熱電材料としての性能は性能指数（ $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$ ）や出力因子（ $P = S^2 \cdot \sigma$ ）等で評価される。また、熱電発電には n 型（電子伝導体）と p 型（正孔伝導体）の 2 種類の熱電材料を接合した熱電素子（図 1）を“熱的に並列”かつ“電氣的に直列”に多数接合した熱電変換モジュールが用いられる。熱電発電は既存の技術ではあるが、変換効率が低い等の理由から、広く普及するまでには至っていない。現在、熱電材料として BiTe 系の金属間化合物が実用化されているが、より“高性能”か“環境にやさしい”熱電材料の探索が世界中で進められている。

我々は黒鉛の層間にカリウム（K）や金属塩化物等（FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> etc.）を挿入した黒鉛層間化合物（Graphite Intercalation Compound; GIC,

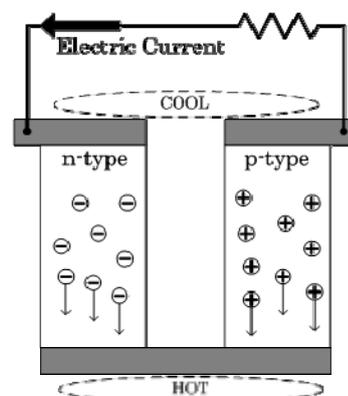


図 1 熱電変換素子の概念図

図 2) の機能性に関する研究を行ってきた中で、GIC の熱電性能の高さを明らかにした。特に、GIC の出力因子  $P$  は高く、他の熱電材料 (候補材料) と比較してトップレベルの値を示す GIC を多数見出してきた[1, 2]。GIC は層間に挿入する物質 (インターカレート) の選択により、 $n$  型と  $p$  型のどちらも調製することが可能である。さらに、黒鉛を母材とする GIC は軽量であり、かつ、毒性元素や希少元素を含まない、環境にやさしい材料である。

本研究では、熱電変換素子に用いることのできる高出力因子を有する GIC の創製を目指すと共に、実際に GIC を用いた熱電変換モジュールを試作し、発電性能を評価する。

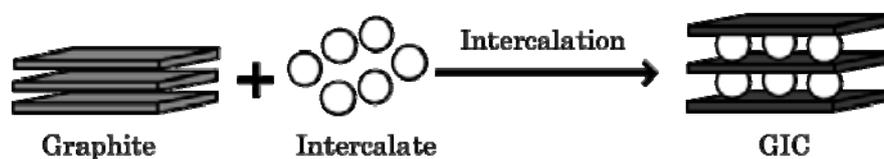


図 2 黒鉛層間化合物(GIC)の形成

## 2. 高出力因子を有する GIC の探索

### 2.1 GIC の合成

熱電材料としては熱電性能の高さだけではなく、大気および熱安定性が要求されるが、今回は低温用熱電モジュールの作成が目的であるため、大気安定性を重視する。一般に、GIC の大気安定性は低いため、本研究では、大気安定性が高く、かつ、高出力因子をもつ GIC の探索が重要となる。GIC の物性や大気安定性等の性質はホストとする黒鉛の種類により大きく異なることが分かっている。我々は、ホスト黒鉛に PGS グラファイトシートを用いた GIC が粉末天然黒鉛や高配向性熱分解黒鉛 (HOPG) 等をホストとしたものよりも、大気安定性および熱電性能が高いことが明らかにしている[2,3]。よって、本研究では、GIC のホストとして PGS グラファイトシートを用いることとした。PGS グラファイトシート (以下 PGS ; パナソニック社製) は、ポリイミドフィルムを高温で熱分解することにより製造される高配向性フレキシブル黒鉛シートである[4]。

熱電材料の候補として検討した GIC は表 1 に示した 11 種類である。GIC はステージ構造をとり、黒鉛の全層間にインターカレートが挿入した構造 (図 1) をステージ 1 構造(st.1)といい、1 層おきに挿入した構造をステージ 2 構造(st.2)という。表中で“st.2”と記されたもの以外は、すべてステージ 1 構造である。これらの GIC は、PGS 片 ( $4 \times 20 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ) とインターカレート物質を真空下で加熱する気相法で合成した。通常、GIC を気相法で合成する場合は、黒鉛片とインターカレートをそれぞれ異なる温度で加熱する Two-bulb 法が用いられるが、Two-bulb 法は反応容器の作製や反応時間に時間がかかり、また、大量合成にも適さない。よって、本研究では、より簡便に短時間で

合成可能な、黒鉛片とインターカレートと同時に同温度で加熱する方法（一室法）を用いた。合成条件は用いるインターカレートの種類により異なり、反応温度は 150～500℃、反応時間は 30 分～30 日であった。生成物の確認は、X 線回折（XRD）による構造解析で行なった。

## 2.2 GIC の熱電性能測定

熱電特性測定は、GIC 試料を大気下に取り出してから概ね 4 時間後に行なった。電気伝導率は大気下・室温で 4 端子法により測定した。GIC 試料の大気下安定性を確認する実験では、測定ホルダーごと大気下で保存し、経時的に測定した。熱伝導率およびゼーベック係数は真空下・室温で定常法により測定した[1,2]。測定試料が短冊状であるため、レーザーフラッシュ

法等の市販装置での測定に適さないため、自作装置（図 3）を用いた。測定した電気伝導率  $\sigma$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、および、ゼーベック係数  $S$  より、熱電性能指数 ( $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$ ) と出力因子 ( $P = S^2 \cdot \sigma$ ) を算出した。

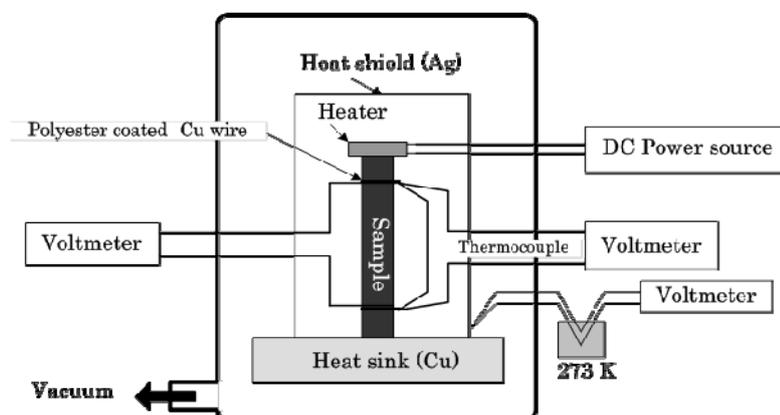


図 3 熱伝導率・ゼーベック係数測定装置

## 2.3 n 型 GIC の選定

表 1 には、PGS グラファイトシートをホスト黒鉛に用いた代表的な n 型および p 型 GIC の室温における電気伝導率、熱伝導率、ゼーベック係数、および、それらから算出した性能指数と出力因子をまとめた。GIC の電気伝導率はホスト黒鉛である PGS の 8～15 倍に上昇し、熱伝導率は 1/2～1/6 に低下し、ゼーベック係数は  $\pm 25 \mu\text{VK}^{-1}$  前後となった。これは、インターカレートと黒鉛層間で電荷移動が生じるため、黒鉛面の伝導キャリア（電子または正孔）数が増大したことに由来する。また、熱伝導率はキャリアの増加に伴う散乱因子の増加により、減少している。ゼーベック係数の増加は、黒鉛中では電子数と正孔数がほぼ等しかったため温度差により発生する熱起電力が相殺され小さな値であるが、GIC の場合は電子数と正孔数のバランスが崩れるため、正または負の熱起電力が発生することによる。GIC の熱電特性は他の熱電材料と比較すると、ゼーベック係数が 1 桁小さく、熱伝導率と電気伝導率が 1 桁以上大きい。大きな熱伝導率をもつ GIC の性能指数は他の材料よりも 2～3 桁小さい値となるが、熱伝導率が関係しない出力因子の場合、他の材料と比べてもトップクラスの値となる。

我々は既に n 型 GIC の熱電特性および大気安定性に関する多くの研究を行なっている。それらの結果を踏まえて、n 型熱電材料としては、ステージ 1 構造の K-GIC (組成:  $\text{KC}_8$ ) を用いることとした。表 1 ではステージ 2 構造の K-GIC の方がステージ 1 構造よりも出力因子が高い。しかし、ステージ 1 構造の方がステージ 2 構造よりも合成が容易であること、および、どちらのステージ構造であっても、大気中でステージ 4 構造程度まで分解する可能性が高いことより [3]、ステージ 1 構造の K-GIC を選択した。

表 1 PGS をホストとした GIC の熱電特性 (室温)

		電気伝導率	熱伝導率	ゼーベック係数	性能指数	出力因子
		$\sigma$	$\kappa$	$S$	$Z$	$P$
インターカレート		/ $\text{cm}^{-1}$	/ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	/ $\mu\text{VK}^{-1}$	/ $\text{K}^{-1}$	/ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
n 型	Li	$4.6 \times 10^4$	77	-17	$1.7 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-3}$
	K	$4.4 \times 10^4$	160	-27	$2.1 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-3}$
	K (st.2)	$6.0 \times 10^4$	170	-28	$2.7 \times 10^{-5}$	$4.6 \times 10^{-3}$
	Cs	$5.1 \times 10^4$	190	-36	$2.1 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-3}$
	Cs (st.2)	$6.8 \times 10^4$	270	-22	$1.2 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-3}$
p 型	$\text{CuCl}_2$	$3.6 \times 10^4$	220	27	$1.1 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-3}$
	$\text{FeCl}_3$	$6.9 \times 10^4$	160	22	$2.2 \times 10^{-5}$	$3.4 \times 10^{-3}$
	$\text{MoCl}_5$	$4.4 \times 10^4$	160	22	$1.3 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-3}$
	$\text{SbCl}_5$ (st.2)	$3.8 \times 10^4$	160	25	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-3}$
	$\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$	$5.2 \times 10^4$	130	23	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-3}$
	$\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$	$5.9 \times 10^4$	160	26	$2.5 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-3}$
ホスト	PGS	$4.5 \times 10^3$	480	-9.4	$8.2 \times 10^{-8}$	$4.0 \times 10^{-5}$

## 2.4 p 型 GIC の選定

p 型 GIC の代表である金属塩化物-GIC は歴史的に広く研究されてきた代表的 GIC であるが、ホスト黒鉛に PGS を用いた場合の合成や安定性に関する報告、および、生成した GIC の熱電特性の測定例はない。よって、本研究では、6 種類の金属塩化物-GIC を合成し、熱電特性評価の前に、大気安定性の確認を行なった。一般に GIC の大気安定性は、大気下に放置した場合の構造変化と電気伝導率の変化で議論されるが、今回は熱電特性の高さのみが重要であるので、電気伝導率の変化より安定性を見積もることとした。

図4はp型GICの電気伝導率の大気下における時間変化である。FeCl<sub>3</sub>-GICおよびSbCl<sub>5</sub>-GICは大気下で速やかに電気伝導率が低下するが、その他のGICに関しては大きな変化は見られず、p型GICの多くはn型GICであるK-GICよりも高い安定性を示した。大気下による電気伝導率の低下が最も小さかったCuCl<sub>2</sub>-GICは出力因子が高くなり、また、合成には高温・長時間(500℃、30日)が必要であった。MoCl<sub>5</sub>-GICは比較的低温・短時間(350℃、1時間)で生成したが、生成したGIC片に未反応のMoCl<sub>5</sub>が固着してしまうことが多く、また、出力因子も低かったため、熱電材料として使用することは難しいと判断した。

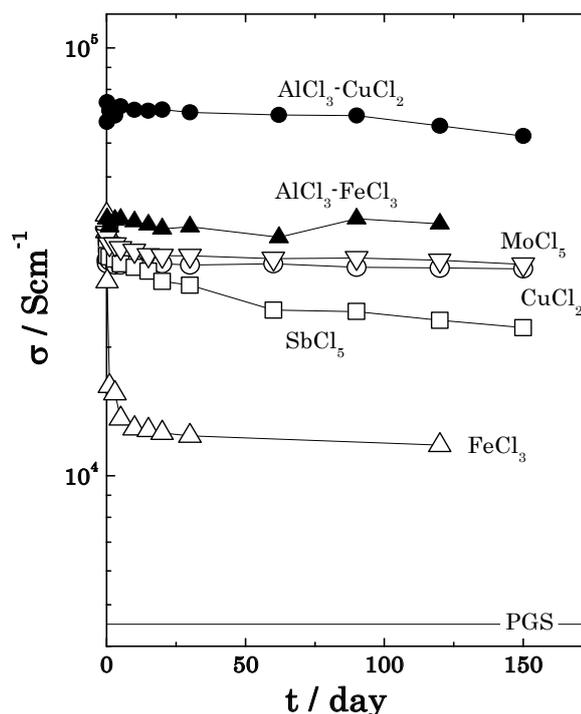


図4 p型GICの電気伝導率の変化

AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GICおよびAlCl<sub>3</sub>-FeCl<sub>3</sub>-GICは層間に2種類の金属塩化物が挿入した三元系GICであり、低温・短時間(150℃、1時間)で反応が進行し、生成したGICの電気伝導率および大気安定性は高かった。特に、AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GICの電気伝導率は高く、10<sup>5</sup> Scm<sup>-1</sup>を超える場合もあり、我々が検討したGICの中で最も高い電気伝導性を示した。よって、本研究では、p型熱電材料として、AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GICを採用することとした。AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GICの緻密な構造は、AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC、AlCl<sub>3</sub>-GICおよびCuCl<sub>2</sub>-GICの3種類のGICの混合体であり、それらの混合割合は反応時間により異なると思われるが、構造を制御するまでには至らなかった。HOPGをホストとしたAlCl<sub>3</sub>-GICの電気伝導率はCuCl<sub>2</sub>-GICよりも高いことが知られているので[5]、AlCl<sub>3</sub>-GICの割合が高い場合に、10<sup>5</sup> Scm<sup>-1</sup>を超える高電気伝導性を示すと推察される。しかし、その他の熱伝導率やゼーベック係数の値、および、大気安定性に関しては違いが生じなかった。

### 3. GIC熱電変換モジュールの検討

#### 3.1 熱電変換モジュールの試作と評価

GICの熱電発電能力を評価するために、図5に示すような小さな簡易熱電変換モジュールを試作した。サイズ4×70×0.1 mm<sup>3</sup>のn型とp型のGIC片を対にして低温および高温側の銅製ヒートシンクに圧着し、低温側は氷水で0℃に冷却し、高温側はホッ

トプレートを用いて 100°Cまで加熱した。n 型と p 型の GIC 片は銀ペーストを塗布して接合した。

熱電変換モジュールの動作確認を兼ねて、PGS+PGS、K-GIC+PGS、および、K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC の 3 種類の組合せの熱電素子 1 対（熱電対）の発電試験を行なった。高温側ホットプレートの温度を変えることで、温度差 ( $\Delta T$ ) を 0~100 K まで変化させ、両端に発生した熱起電力を図 6 に示す。PGS+PGS 素子はほとんど熱起電力が発生しなかった (0.078  $\mu V/K$ ) が、K-GIC+PGS 素子の場合、温度差に比例した熱起電力が発生した (0.015 mV/K)。さらに、n 型と p 型の組合せである K-GIC + AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 素子においては、さらに大きな熱起電力が発生した (0.044 mV/K)。K-GIC および AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC のそれぞれのゼーベック係数から、K-GIC + AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 熱電素子 (1 対) に生ずる理論熱起電力を計算すると、約 0.050 mV/K となり、測定値の 0.044 mV/K と近い値となった。よって、本モジュールおよび測定方法は健全であると判断した。

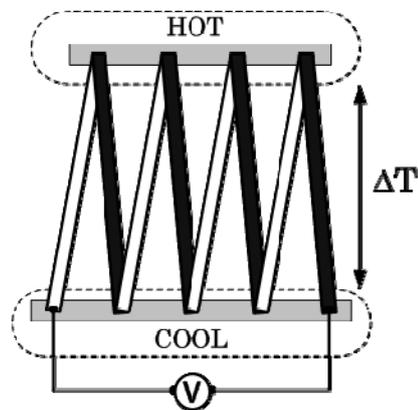


図 5 GIC 熱電モジュール (4 対)

図 7 は、K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 熱電素子の対を、1~4 対にした場合の発電試験の結果である。1 対の場合は 0.044 mV/K であるが、2 対で 0.090 mV/K、3 対で 0.13 mV/K、4 対で 0.18 mV/K と、熱電対数に比例して発生熱起電力は大きくなった。

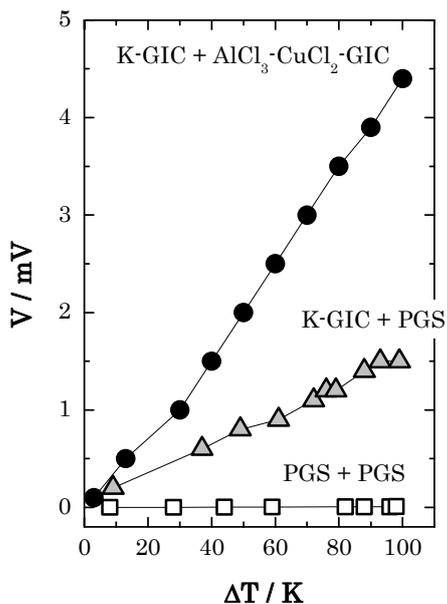


図 6 熱電素子 (1 対) 発電試験

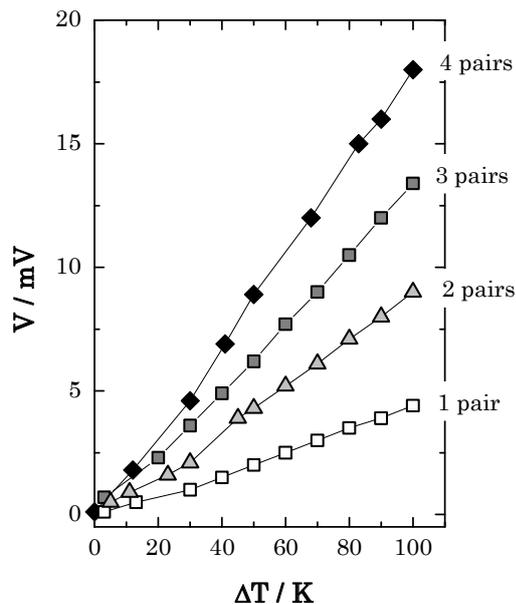


図 7 GIC 熱電素子 (1~4 対) 発電試験

### 3.2 GIC 熱電モジュールの性能向上指針

K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 熱電素子 (1 対) によるモジュールの発生熱起電力は 0.044 mV/K であったので、この素子を 230 対直列接続し、温度差を 100 K とした場合に発生する熱起電力は、計算上、0.044 mV/K・対×230 対×100 K = 1 V となる。本研究で使用している GIC 片のサイズから考えれば、230 対の接続は試行段階としては必ずしも非現実的な数ではない。しかし、現実には、本モジュールの内部抵抗が大きすぎるため、電池としては機能しないと考えられる。

実際に試作した K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 熱電モジュールの内部抵抗  $r$  の測定値を表 2 にまとめた。熱電モジュールの内部抵抗は、GIC 片自身の抵抗  $r_{\text{GIC}}$  と GIC 片同士の接合部分の接触抵抗  $r_c$  に分解できる。接触抵抗は測定された内部抵抗から GIC 抵抗を差し引いて求めている。また、GIC 抵抗は K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 素子 1 対の平均抵抗 0.020 Ω を用いて算出した。GIC 片同士の接合点 1 点当たりの接触抵抗は約 0.012 Ω と大きく、接触抵抗低減が新しい課題となった。

現状の試作モジュールでは、Ag ペースとネジ止めの圧力により GIC 片を簡便に接合している。しかし、PGS をホストとした GIC 片の表面は平坦ではなく、また、GIC 片に弾力があるため、加える圧力により抵抗値は増減する。よって、モジュール制作技術を向上させる必要がある。また、接触抵抗は接触面を広げることで低減することが可能である。表 3 は K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 熱電素子 (1 対) の接合点の接触面積が 4 mm<sup>2</sup> の場合と 9 mm<sup>2</sup> の場合の内部抵抗の比較である。接触面積を約 2 倍にすると、接触抵抗は約 1/2 となった。

表 2 K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 熱電モジュールの内部抵抗

対数	接合点数	内部抵抗	GIC 抵抗	接触抵抗	1 点あたり接触抵抗
		$r / \Omega$	$r_{\text{GIC}} / \Omega$	$r_c / \Omega$	$r'_c / \Omega$
1	1	0.036	0.020	0.016	0.016
2	3	0.075	0.040	0.035	0.012
3	5	0.114	0.060	0.054	0.011
4	7	0.161	0.080	0.081	0.012

表 3 K-GIC+AlCl<sub>3</sub>-CuCl<sub>2</sub>-GIC 熱電対の接触面積と内部抵抗の関係

対数	接触面積	内部抵抗	GIC 抵抗	接触抵抗
	/ mm <sup>2</sup>	$r / \Omega$	$r_{\text{GIC}} / \Omega$	$r_c / \Omega$
1	4	0.053	0.020	0.033
1	9	0.036	0.020	0.016

#### 4. 結言

利用価値の低い低温廃熱の有効利用を目指し、熱電変換素子に用いることのできる高出力因子をもつ黒鉛層間化合物 (GIC) の創製を目指すと共に、実際に GIC を用いた熱電変換モジュールを試作し、発電性能を評価した。さまざまな GIC の出力因子の高さ、大気下安定性、および、合成の容易さ等から検討した結果、PGS グラファイトシートをホスト黒鉛とする K-GIC (n 型) および  $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2\text{-GIC}$  (p 型) が適していると判断した。これら GIC の出力因子は他の熱電材料と比較してもトップクラスの値である。これらの GIC を利用して、簡易な熱電モジュールを作成し発電能力を評価した結果、100 K の温度差であれば、230 対で 1 V の熱起電力を得ることができると分かった。フィルム形状である GIC を用いているため、230 対の積層は難しくない。ただし、GIC 片の接合箇所における接触抵抗に起因し、熱電モジュールの内部抵抗が非常に大きくなったため、現状の製作方法では発電デバイスとしては機能しないと判断した。今後、モジュール制作技術を向上させ、接触抵抗低減に向けた対策が必要である。

#### 謝辞

本研究の実施に当たり公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成の援助により遂行された。ここに謝意を表す。

#### 参考文献

- [1] R. Matsumoto, N. Akuzawa, Y. Takahashi, Mater. Trans. 47, 1458 (2006).
- [2] R. Matsumoto, Y. Hoshina, N. Akuzawa, Mater. Trans. 50, 1607 (2009).
- [3] R. Matsumoto, M. Arakawa, H. Yoshida, N. Akuzawa, Synth. Met. 162, 2149 (2012).
- [4] M. Murakami, N. Nishiki, K. Nakamura, J. Ehara, H. Okada, T. Kouzaki, K. Watanabe, T. Hoshi, and S. Yoshimura: Carbon **30**, 255-262(1992).
- [5] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, Advances in Physics 51, 1-186 (2002).