

カスケードモジュールの開発(高温域 Zn-Sb 系、低温域 Bi-Te 系材料)

宇部興産(株) 藤井 一宏 Itsuhiro FUJII

Key Words: 熱電材料、Zn-Sb、Co-Sb、カスケードモジュール

熱あるところに熱電あり

熱電発電技術は、まさに熱あるところにはどこでも適用できる夢のある技術です。実用化のためには、具体的な熱源を想定し、その熱源に対し、材料、モジュール、熱交換システムなどの各要素技術を高度化していくことが重要です。弊社は、ほぼ10年間にわたり、熱電発電技術の実用化に向け、種々の具体的熱源への適用技術を開発してきました。^{1,2)}

広い温度域への対応

2000年～2001年に実施されたNEDOプロジェクト「高効率熱電変換素子開発先導研究」においては、移動体(自動車)への適用性を実証するため、システムを実際に製作し(図1参照)、ベンチテストを実施しました。²⁾



図1 移動体用熱電変換システム

その結果、自動車のように、600にもなる排ガスは、分散型電源や中、小規模のプラントなどから相当量排出されており、これらを対象にする、高効率の熱電変換モジュールの開発が必要であることが明らかになりました。

温度域に対応した最適材料

熱電変換材料は、材料によって高い性能を発揮する温度領域が異なっているため、それらを適材適所で用いることで、全体として高効率の熱電変換モジュールを構成できます。

カスケードモジュール

現在開発中のカスケードモジュールは、高温用のモジュールと低温用モジュールを重ねる方式で高効率化を図るものです。低温用熱電変換モジュールには、Bi-Te系材料を用いたものが最も高性能です。我々はこれまでに、この材料系を用いた、独自の大型熱電変換モジュールの開発にも成功しています(図2参照)。現在も引き続き様々な産業分野のユーザーと共同開発を進めており、上述の具体的熱源への適用技術開発には、この大型熱電変換モジュールを活用しています。広い温度域で使える高性能

カスケードモジュールを作製するために、本プロジェクトにおいて、新たに高温用の熱電変換材料とモジュールの開発に着手しました。

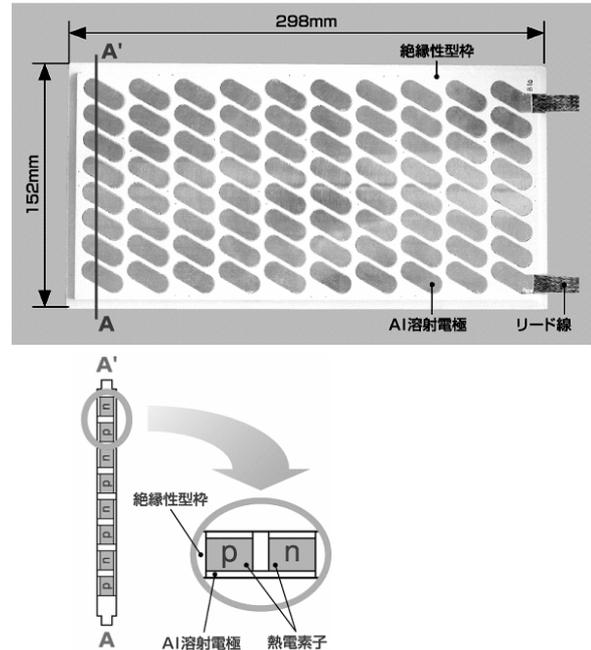


図2 独自の大型熱電変換モジュール

Zn-Sb系熱電変換材料の開発

中温度領域の高性能熱電変換材料としては、Zn-Sb系材料を開発することにしました。この材料系の中では、 β -Zn₄Sb₃と呼ばれる結晶相が最も高い性能を示すことが報告されていますが、これまでは機械的強度に問題があり、実用化されませんでした。

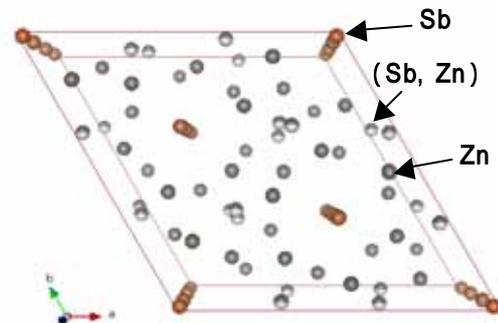


図3 β -Zn₄Sb₃の結晶構造

弊社は、先に紹介した先導研究において、実用熱電変換材料であるBi-Te系材料と同等の機械的強度を達成すると共に、従来のデータを凌駕する性能を達成いたしました(図4参照)。³⁾本プロジェクトにおいては、この β -Zn₄Sb₃のさらなる高性能化を図るため、電子構造シミュレーションを活用して添加元

素を絞り込み、材料試作と評価を行いました。

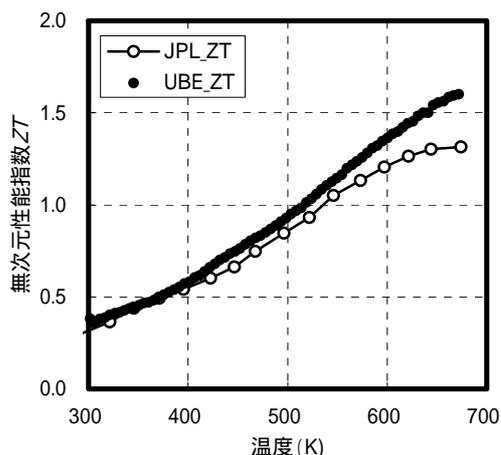


図4 β - Zn_4Sb_3 の無次元性能指数の温度変化：米国ジェット推進研究所(JPL)の報告した従来の最高性能データも併せ記載しています

Zn-Sb 系熱電変換材料の試作と評価

β - Zn_4Sb_3 については、計算結果からもn型材料の開発は困難が予想され、試作の結果、いずれもn型特性は得られませんでした。しかしながら、この過程で、特定の元素添加により、無次元性能指数が 2.0 を超える特性を確認し、現在特性の安定化プロセスを検討しています。

高温用熱電変換モジュールの開発

熱電変換モジュールでは、半導体である熱電変換材料のp型とn型を交互に直列接続します。低温用の Bi-Te 系材料は、同じ材料系でp型、n型の両方があるので、モジュール構成も簡単です。ところが、 β - Zn_4Sb_3 はp型のみで、n型の β - Zn_4Sb_3 はまだ開発されていません。そこで、n型材料としては、同じ温度域で比較的高い性能を示す、Co-Sb 系材料を用いることにしました。

また、電極としては、これまで低温用モジュールに用いていた、アルミニウムの溶射皮膜に替えて、高温に耐える銅の溶射皮膜を用いることにし、異なる材料に共通の接合プロセス条件検討を実施しました。

高温用熱電変換モジュールの試作結果

高温用熱電変換モジュールについては、図5に試作した写真を示します。表面に見える変形楕円状のものは、銅の溶射電極です。この形状は、p型材料とn型材料の熱電特性の差を反映したもので、p型の β - Zn_4Sb_3 は、熱伝導率が極めて小さいことが特長ですが、導電率はそれほど大きくはありません。一方n型の Co-Sb 系材料は、希土類をドーブするなどにより、熱伝導率は低下するものの、p型の β - Zn_4Sb_3 の数倍の値で、導電率も数倍大きいのです。そのため、発電特性の最適化のために、式(1)で示される

関係式に従って断面積を調整する必要があります。

$$\left(\frac{A_n}{A_p}\right)\left(\frac{h_n}{h_p}\right)^{-1} = \left(\frac{\rho_n}{\rho_p}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\kappa_n}{\kappa_p}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

ここで、A:素子の表面積、h:素子厚さ、 ρ :比抵抗、 κ :熱伝導率を示し、添え字p、nはそれぞれ、p型、n型を意味します。その結果、 β - Zn_4Sb_3 の断面積を Co-Sb 系材料の約3倍として試作したものです。

こうして得られたモジュールは、低温側 250、高温側 450 の条件で、プロジェクトの中間評価目標である、変換効率 4.5%を達成しました。

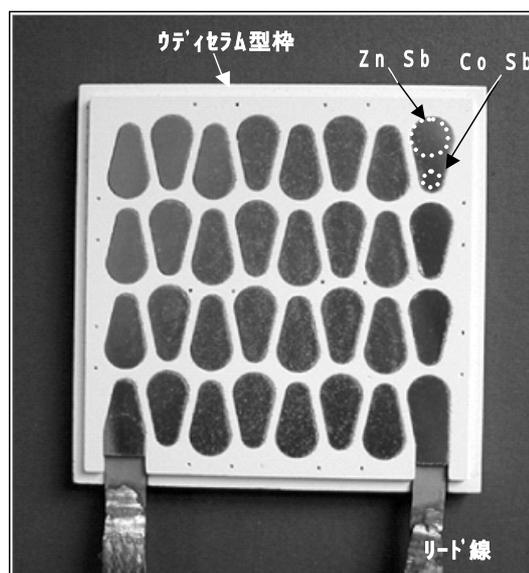


図5 p型 Zn-Sb 系/n型 Co-Sb 系材料を用いた、高温用熱電変換モジュールの外観写真

まとめ

- 1) 作製プロセスを改良して得られた β - Zn_4Sb_3 の特性を、さらに元素添加により、高性能化することに成功しました。
- 2) p型 Zn-Sb 系/n型 Co-Sb 系材料を用いた、高温用熱電変換モジュールの試作に成功し、プロジェクトの中間評価目標である、変換効率 4.5%を達成しました。

現在、上記高性能材料及び熱電変換モジュールの開発と並行して、複数のユーザーと共同で様々な熱源へ適用する熱電発電システムの開発・実証試験を進めており、実用化・事業化に向け着実に実績を積んでいます。

参考文献

- 1) 桜田、鎌倉、井上、長尾、長井、大空、藤井、藤本：熱電変換シンポジウム 2000, 論文集, 90-91(2000).
- 2) 大空靖昌、長井淳、林英邦、藤井一宏：熱電変換シンポジウム 2002, 論文集, 132-133 (2002).
- 3) 大空靖昌、長井淳、林英邦、藤井一宏、熱電変換シンポジウム 2002, 論文集, 24-25 (2002)