

低温度差用熱電発電素子の試作研究(そのII)

村瀬正義*

Research on Trial Manufacture of Thermoelectric Generation Elements for Small Temperature Difference (Part-II)

Masayosi MURASE

With the aim to develop high efficiency thermoelectric generation elements in a low grade heat thermoelectric generation, the author at this time has made some prototypes of a bulk element consisting of two groups of a p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.33}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.67}$ and a n-type $(\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2})$ changing various prototype conditions by means of a press sinter method, measured its thermoelectric powers, electric conductivities, thermal conductivities and thermoelectric ability indices, and elucidated the relation between its thermoelectric characteristics and manufacturing conditions. Its results are reported here.

1. まえがき

昨年度は、高効率低温度差用熱電発電素子の開発をめざしてドクター・ナイフ方式による厚膜熱電発電素子の試作研究を行ったが、今年度はプレス・シンター法によってp形の $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.33}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.67}$ 系と、n形の $(\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2})$ 系のバルク素子の試作実験を、各種の試作条件を変化しながら行い、それらの熱電能、導電率、熱伝導率、および熱電性能指数らを測定し、その結果から熱電特性と素子の製造条件との関係を調べてみたので報告する。

2. 実験方法

2-1 熱電発電素子の試作

試作方式は、プレス・シンター法を採用し、その試作工程を図-1に示す。

[1] 原料粉末の組成

表-1に示す組成により、p形およびn形の熱電発電素子(バルク素子)を試作した。

[2] 試作方法

(A) 前処理

規定量の原料(素材)を真空中(10^{-4} Torr)にて混合熔解してインゴットを作り、それを粉碎して原料粉末とした。

*電気工学科

素子の種類	組成式
p 形	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{33}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{67}$
n 形	$(\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12})$

表-1 熱電発電素子の組成

(B) 成型

p形およびn形の原料粉末を金型にいて、1.5 [ton] の圧力を3分間加える。

これにより直径 8 [mm]、厚さ 5 [mm] の円板状のバルク素子を成型する。

(C) 焼結 (本焼)

成型したバルク素子を焼結炉の中に入れ、真空度を 10^{-4} [Torr] に保ちながら本焼として炉の温度を 300 or 480 [°C]、焼結時間を 6 or 13 [h] に保持して焼結する。

2-2 p形およびn形熱電発電素子の熱電特性の測定

測定回路を図-2に、測定装置を図-3に示す。

低温側に放熱器を取り付けそれを氷水に浸して冷却するようにし、高温側には電気ヒーターを取付けて昇温した。
熱電能 α は、素子の長さ方向に 5 [°C] の温度差を与えた時に発生する熱起電力から算出した。

導電率 σ は、四端子法を用いた低抵抗率計 (MPC-T400) 三菱油化 (株) 製を使用して測定した。

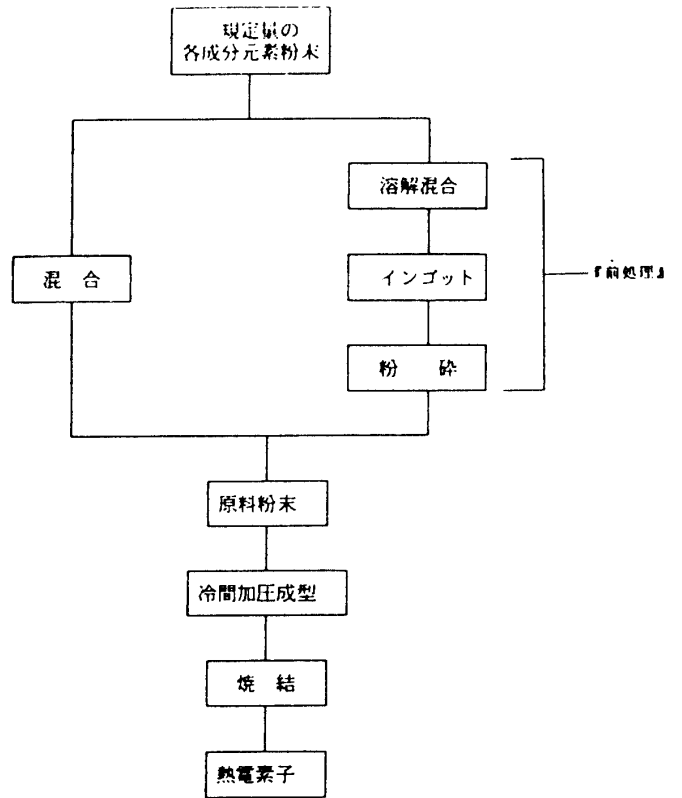


図-1 プレス・シンター法試作工程

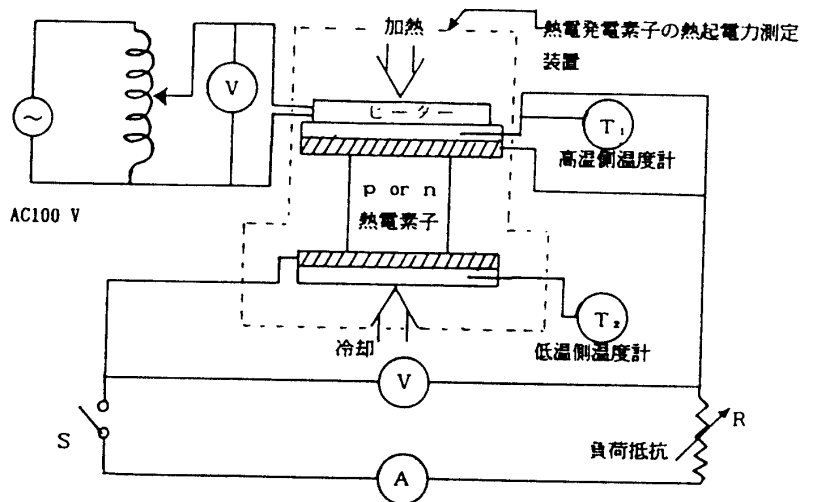


図-2 熱電発電素子の熱起電力測定回路

熱伝導率 κ の測定には、全自動レーザフラッシュ法熱定数測定装置(TC-7000)真空理工(株)を用いて行った。

熱電性能指数 Z は、 $\alpha^2 \sigma / \kappa$ で求めた。

3. 測定結果および考察

表-2に試作した熱電発電素子のうちで特性が良いと思われるものの試作条件を示す。

3-1 p形熱電発電素子(バルク素子)について

表-3にp形熱電発電素子の温度差に対する熱電特性を示す。

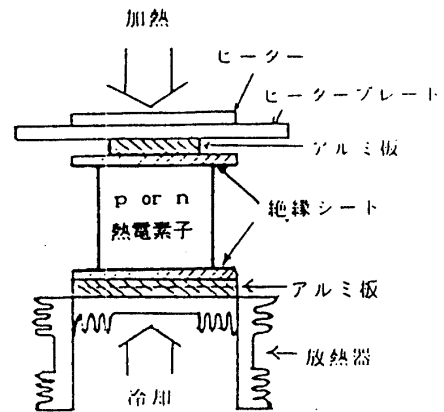


図-3 熱起電力測定装置への取り付け図

種別	原料粉末の組成	試作方法	焼結雰囲気
P ₁	(Bi ₂ T ₃) _{0.8} (Sb ₂ Te ₃) _{0.2}	前処理 150℃ 1h、本焼 300℃ 6h	真空中 10 ⁻⁴ Torr
P ₂	(Bi ₂ T ₃) _{0.8} (Sb ₂ Te ₃) _{0.2}	前処理ナシ、本焼 260℃ 1h	真空中 10 ⁻⁴ Torr
P ₃	(Bi ₂ T ₃) _{0.8} (Sb ₂ Te ₃) _{0.2}	前処理ナシ、本焼 200℃ 1h	真空中 10 ⁻⁴ Torr
P ₄	(Bi ₂ T ₃) _{0.8} (Sb ₂ Te ₃) _{0.2}	前処理ナシ、本焼 150℃ 1h	真空中 10 ⁻⁴ Torr
P ₅	(Bi ₂ T ₃) _{0.8} (Sb ₂ Te ₃) _{0.2}	前処理ナシ、混合粉末を加圧成型のみで本焼なし	

表-2 試作条件一覧表

この結果から、熱電性能指数を文献等の資料から比較すると、1/100倍となっている。

その原因として考えられることは、まず、熱電能はほとんど大差ないが、導電率 σ が1/100倍となっている。

例えば、P₄の場合だと $\sigma = 0.97 \times 10^5$ [S/K]に対して文献では

$\sigma = 1.0 \times 10^5$ [S/K]となっておりP₄の方が1/100倍と小さい。

これらの原因として考えられることは、素材の焼結時における酸化が主なものであると思う。

次に各種の試作方法によっても、かなり特性上の相違が出ている。

種別	温度差 50 [℃] の熱電特性			
	熱起電力 [mV]	熱電出力 [nW]	熱電能 [μ V / deg]	熱電性能指数 [1/K]
P ₁	2.38	104.9	51	9.25×10^{-6}
P ₂	13.33	2292.9	213	1.79×10^{-5}
P ₃	14.48	2248.2	247	3.96×10^{-5}
P ₄	14.82	2363.0	251	4.43×10^{-5}
P ₅	14.20	2180.8	231	2.59×10^{-5}

表-3 p形熱電発電素子の温度差に対する熱電特性

図-4~図-5にp形熱電発電素子の温度差に対する熱起電力特性を示す。

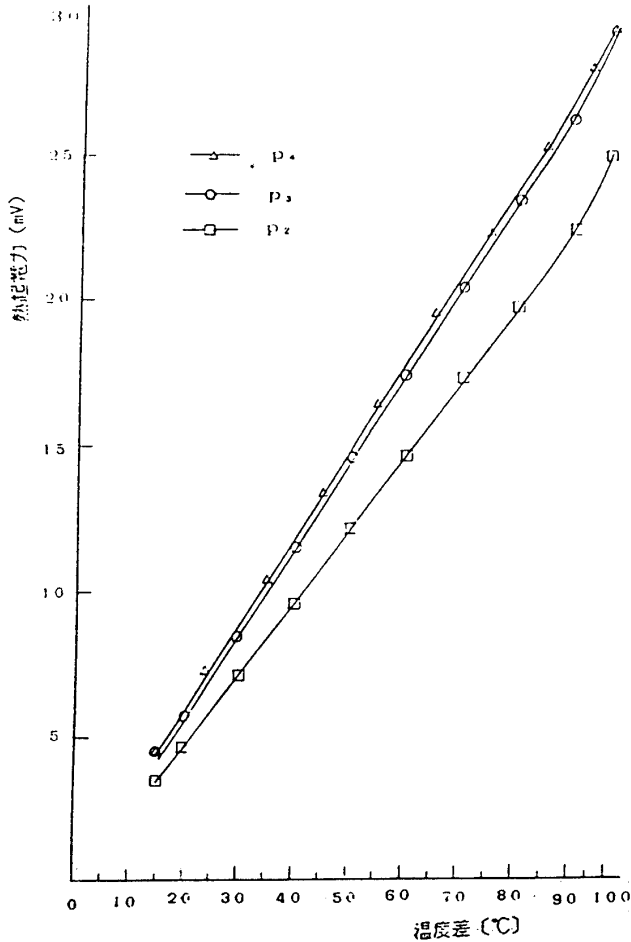


図-4 p形熱電発電素子の温度差に対する熱起電力特性

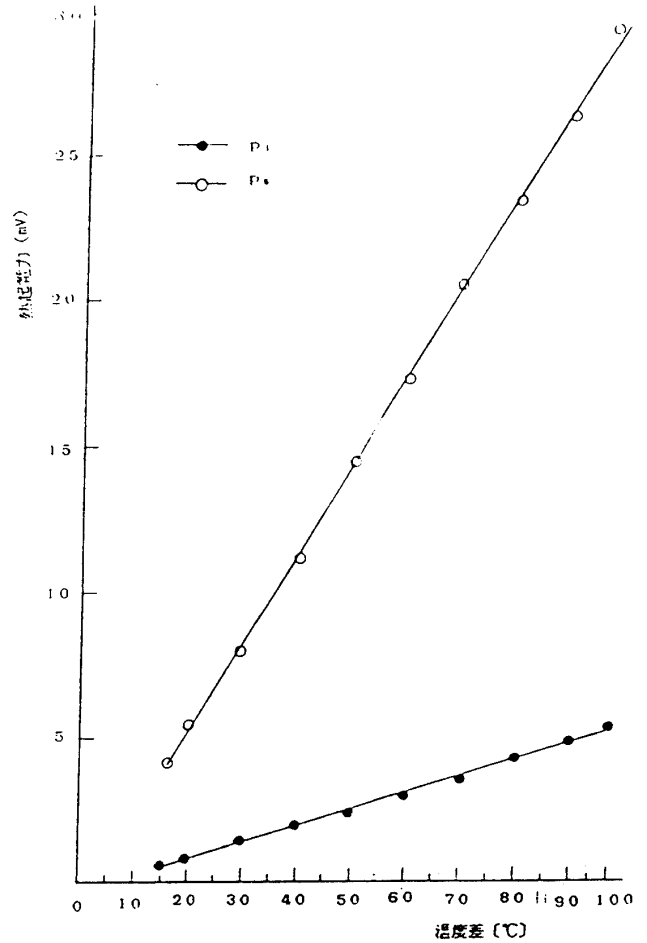


図-5 p形熱電発電素子の温度差に対する熱起電力特性

これらの中で一番特性が良いのがP₄である。この素子は前処理ナシで本焼き温度が150 [°C] の場合でありこの結果、焼結温度が低い方が焼結時の原料成分の蒸発・飛散が少なく、良い特性が得られるものと思われる。

熱電発電素子の焼結時には、一般にカプセルに入れて処理するといわれているのが、この結果からよく理解できる。

参考のために圧力成型のみで焼結処理を行わなかった素子の特性を求めてみたのがP₆であるが、これはP₄より特性がやや劣っており、このことより熱電発電素子製造時には、何らかの熱処理が必要であることが理解できる。

表-4にp形熱電発電素子の温度差 100 [°C] に対する熱電特性を示す。

3-2 n形熱電発電素子について

表-5に試作したn形熱電発電素子のうちで特性の良いものを選び、その試作条件を示す。

表-6にn形熱電発電素子の温度差 50 [°C] の熱電特性を示す。

図-6にn形熱電発電素子の温度差に対する熱起電力特性を示す。

n形熱電発電素子N₁は、前処理を行わず、しかも本焼き温度 200 [°C] という低温度での焼結したものであり、N₂は前処理・本焼きを行わず冷間加圧成型のみを施したものである。

低温度差用熱電発電素子の試作研究(そのII)

種別	温度差 100 [°C] の熱電特性			
	熱起電力 [mV]	熱電出力 [nW]	熱電能 [$\mu\text{V}/\text{deg}$]	熱電性能指数 [1/K]
P ₁	5.23	470.3	54	1.02×10^{-6}
P ₂	24.87	9954.3	223	1.96×10^{-5}
P ₃	29.36	9657.6	254	4.20×10^{-5}
P ₄	29.36	10048.1	259	4.72×10^{-5}
P ₅	28.77	10289.0	251	3.05×10^{-5}

表-4 p形熱電発電素子の温度差に対する熱電特性

種別	原料粉末の組成	試作方法	焼結雰囲気
N ₁	(Bi ₈₈ Sb ₁₂)	前処理ナシ、本焼 200°C 1h	真空中 10^{-4} Torr
N ₂	(Bi ₈₈ Sb ₁₂)	前処理ナシ、混合粉末を加圧成型のみで本焼なし	
N ₃	(Bi ₂ Te ₃) ₉₉ (Sb ₂ Se ₃) ₁	前処理 150°C 1h、本焼 480°C 13h	Arガス中(大気圧)

表-5 試作条件一覧表

種別	温度差 50 [°C] の熱電特性			
	熱起電力 [mV]	熱電出力 [nW]	熱電能 [$\mu\text{V}/\text{deg}$]	熱電性能指数 [1/K]
N ₁	2.51	120.5	49	2.54×10^{-6}
N ₂	2.68	135.3	50	2.12×10^{-6}
N ₃	5.48	512.6	100	8.61×10^{-6}

表-6 n形熱電発電素子の温度差に対する熱電特性

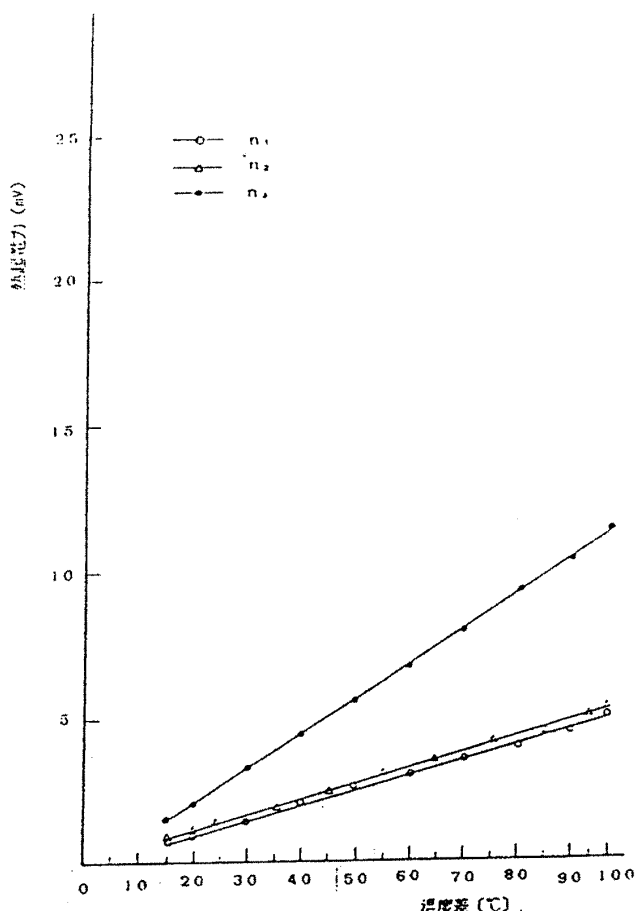


図-6 n形熱電発電素子の温度差に対する熱起電力特性

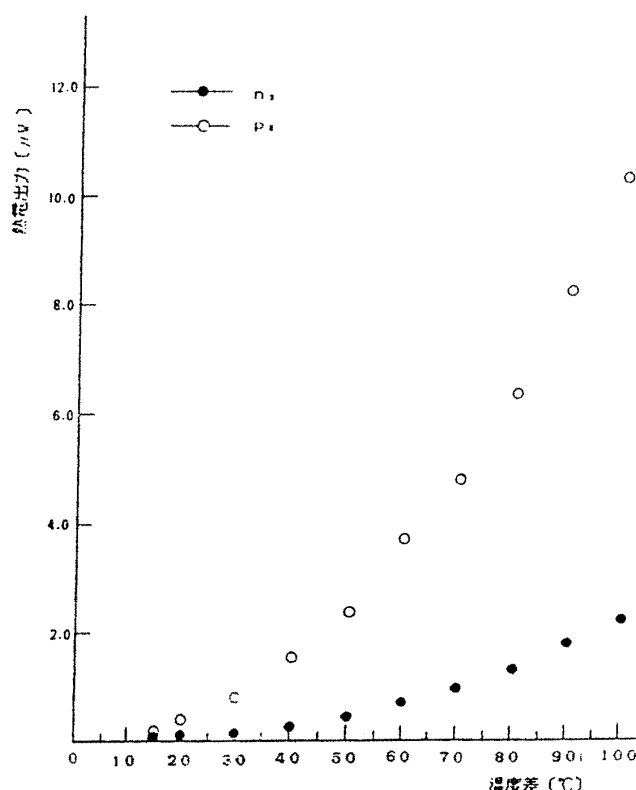


図-7 p形とn形熱電発電素子の温度差に対する熱電出力特性の比較

このN₂が試作したn形熱電発電素子の内で最も熱電特性が良いものであった。

それに反して焼結処理を施した素子は、p形熱電発電素子の場合と同じように焼結中に原料の成分の蒸発・飛散が主な原因で熱電特性が悪い。

その中で興味深いものはN₃素子で、原料粉末の組成はp形であるにもかかわらず、試作工程が前処理 150 [°C] 1時間、本焼き 480 [°C] 13時間で処理すると出来上がった素子はp形からn形熱電発電素子に変換しており、しかもかなり良い熱電特性が得られている。

この現象は、主に焼結処理中に原料成分が蒸発・飛散するためであると考えられるが、逆にこの特質をうまく利用して同じ原料組成から熱処理の手段にてp形を作ったり、またn形を作ったりするのも面白いと思われる。

4. まとめ

図-7にp形とn形熱電発電素子の温度差に対する熱電出力特性の比較を示す。

この結果から、今回の試作実験においてはn形熱電発電素子の熱電特性が非常に悪く、p形熱電発電素子の約 1/5 の特性しか得られていないことがわかる。

また、今年度はn形熱電発電素子の原料組成の選び方がまずかったと反省しているが、しかし、焼結方法の選定によりp形からn形に変換して、より特性の良い素子の製作も不可能では

ないと思われる。Bi, Te, Pb系の素材を使用しての熱電発電素子の焼結では、カプセル内に原料素材を閉じ込めて行うことが常識化している様であるが、カプセル内での焼結方法では大量生産の工程上に問題があるので、カプセルを使用せずしての焼結方法を検討する上でこれらは参考になると思う。

次に焼結温度が低いほど、あるいは熱処理をせずして加圧成型だけでの熱電発電素子を試作した方が特性が良いという結果から、これらの製造方法も大量生産や生産コストを下げるという点で有利であり、面白いと思われる。しかしこれら焼結などの熱処理を施さない素子は機械的強度の面で問題があるが、これらも超高圧による加圧成型方式の採用により解決の道があると思う。

更にまた、試作した熱電発電素子は熱電特性の面でも不十分で満足できるものではなく、今後は原料素材組み合わせの再検討や、素材の酸化防止処置による導電率の上昇に努力して行きたい。

参 考 文 献

- 1) 電子技術総合研究所調査報告 第208号 「低熱落差利用熱電発電」
工業技術院 電子技術総合研究所
- 2) 電気学会技術報告(Ⅱ部)第275 「熱電発電システム利用技術の進展」
熱電発電システム利用技術調査専門委員会
- 3) 高柳・竹崎・根岸:「焼結熱電素子における特性変動」
日本金属学会誌 30,521 (昭41-6)
- 4) 高柳・竹崎・根岸:「焼結熱電素子における粉末酸化の影響」
日本金属学会誌 30,527 (昭41-6)
- 5) T. Durst, H. J. Goldsmid & L. B. Harris: "Production of Alloys of Bismuth Telluride for Solar Thermoelectric Generators". Solar Energy Materials, 5, 181 (1981)
- 6) H. J. Goldsmid: Thermoelectric Refrigeration, P. 201 (1964) Plenum Press
- 7) 太田・梶川・熊代「熱電発電モジュール用 (Bi, Sb)₂ (Te, Se)₃ 系厚膜素子の特性」
電学論B 109 巻 5号 平成元年 P213

(平成4年12月18日受理)