

Fe-Al-Si合金のゼーベック効果 及び低温熱源熱電変換特性

正田 雅裕*・門 昌輝*・辻 隆之*・鈴木 亮輔*²・小野 勝敏*²

Seebeck Effect of Fe-Al-Si Alloy and Low Temperature Thermoelectric Properties

Masahiro SHOHDA, Masaki KADO, Takayuki TSUJI, Ryosuke O. SUZUKI and Katsutoshi ONO

Synopsis : The thermoelectric conversion offers unique possibility of a gigantic electric power generation utilizing low-temperature heat sources below 600K. Such sources are solar heat, terrestrial heat and exhaust waste heat from the central-station steam-electric plant. They are thermodynamically low grade but infinite and gratis. The immense production of electricity by this principle is made possible exclusively by means of the thermoelectric junction between the iron-based alloys as the conversion materials because these components of the generator can be manufactured on an efficient mass production basis.

Among several possible thermoelectric junctions basically consisted of iron, the Fe13%Al12%Si (p)-Fe12%Al (n) alloy couple has been found to exhibit a relatively high value of thermoelectric power, $71\mu\text{V}/\text{K}$. The merit of this thermoelectric power junction with respect to the thermoelectric conversion has also been described by measuring other thermoelectric properties of these elements.

Key words : thermoelectric conversion ; thermoelectric power junction ; Fe-Al-Si solid solution ; low temperature heat sources.

1. 緒言

温度600K以下の未利用の低温熱源、例えば、(1)火力・原子力発電における蒸気タービン排出の水蒸気エンタルピー、(2)恒久かつ無償の蓄熱水型太陽熱、(3)高温岩体地下熱などは、エネルギー密度は小さいもののエネルギーの総量は膨大であり、これら低温熱源から極めて高い効率により電力変換が可能ならば、電力問題はほぼ恒久的に解決し、さらに電力を用いた水の電気分解による水素の製造は水素エネルギー時代の実現を可能とする。ところで、上記の低温熱源に対しては駆動部の無い完全放置型の直接エネルギー変換方式である熱電発電が唯一可能な方法であると考えられる。

そのためには、量的に調達可能な熱電変換材料並びに高率電力回収システムの開発が前提となる。まず前者に関し低温用熱電変換素子として鉄鋼材料を基本とするFe-88%Fe12%Al導電性p-n接合素子を研究した¹⁾。

本研究では引き続き熱電特性の大幅な改善を目的にp型導電体である鉄基Fe-Al-Si合金についてゼーベック係数(熱電能)をはじめとする熱電特性を測定し、Fe13%Al12%Si(p)-Fe12%Al(n)導電性p-n接合素子を開発した。本研究におけるゼーベック係数の測定は、本研究の目的から言

って本来600Kまでの低温熱源と零下の温度を包含する温度範囲で行うべきものであったが、実験精度上まず常温近傍の温度で行ったものである。したがって引き続きより高い温度さらには氷点以下の温度での測定は今後の課題として残されている。

Feに対してAl及びSiを添加する理由は、第一にAl及びSiはFeに対して広い固溶範囲があり、かつAl及びSiの3p電子が遷移金属であるFe特有のフェルミ面近傍の電子状態を変えうると期待されることである。第二には、温度差で作動する熱電変換において高温側を上記の低温熱源とし低温側は気象そのものの大気を適用するので、零下を含む低温においては導電性の面で半導体は使用できず金属導電体を必要とすることである。第三にはFeをはじめAl及びSiは発電量に相当する莫大な量的確保が資源の面で可能であることである。

2. 実験方法

合金試料の溶製は合金化のためにアルゴンアーク溶解を行ったのち、均質な試料を得るために高周波誘導溶解を行ってインゴットとした。化学組成はICP-AP及び二酸化珪素重量法により決定した。得られたインゴットを適切な形

平成9年6月30日受付 平成9年9月10日受理 (Received on June 30, 1997; Accepted on Sep. 10, 1997)

* 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University)

* 2 京都大学大学院エネルギー科学研究科 (Graduate school of Energy Science, Kyoto University, Yoshida honmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

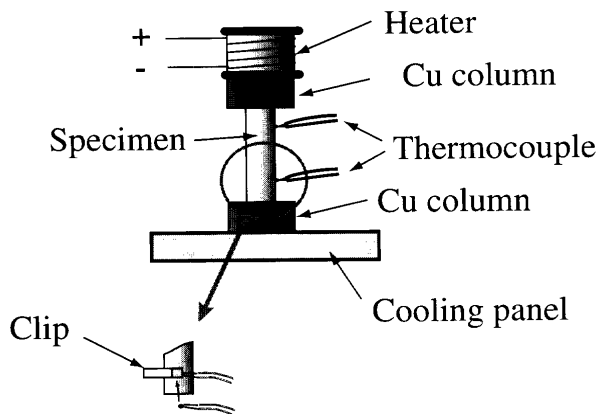


Fig. 1. Apparatus for thermal conductivity measurement.

状に切断し、まずゼーベック係数の測定を行った。最初に273K及び373K付近の10Kの温度差でゼーベック係数の測定を行い、常温付近における10Kの温度差での測定値と誤差範囲内で同一の値を示すことを確認した後、本測定は常温付近の10Kの温度差にたいして行った。測定方法は試料をヒーターと冷却板に挟んで10Kの温度差を付与し、試料上の2箇所の溝に配置した銅-コンスタンタン熱電対で2点の温度を正確に測定し、同時に2つの熱電対の銅ワイヤ間に生じた熱起電力を測定する。この熱起電力を2点の温度差で割ることで銅に対するゼーベック係数 α が算出される。装置及び測定法の詳細は前報¹⁾に述べている。熱伝導率 κ はFig. 1に示すような静的絶対測定法²⁾により行った。その際、ヒーターで発生した熱が全て試料を通じて低温部に流れるようにヒーターは自重で固定した。また熱電対は小型のクリップで固定し、また試料の両端とヒーター及び冷却板との接触部は研磨を施した上、熱伝導グリースを均一に塗布した。

さらに、比抵抗測定は4端子法を用いて行い、構造解析のために粉末X線回折法並びにX線光電子分光法(XPS)を適用した。

3. 実験結果及び考察

FeにAl及びSiを固溶させた二元並びに三元合金について合金組成にたいするゼーベック係数の変化をFig. 2に示した。図から明らかなようにAlとSiの添加とともにゼーベック係数は大きく変化した。

Fe-Al二元系において、ゼーベック係数が負値(n型)から正值(p型)へ急激に変化した25~30at%の組成には、Fe-Al二元系状態³⁾によれば α 固溶体中の不規則相である α 相と規則相である α_2 相の境界が存在する。粉末X線回折測定では両相の相境界を明瞭には判断できなかったため、さらに各試料の格子定数をした結果がFig. 3である。Fig. 3には後述するようにFe-Al-Si三元系固溶体の格子定数も同時

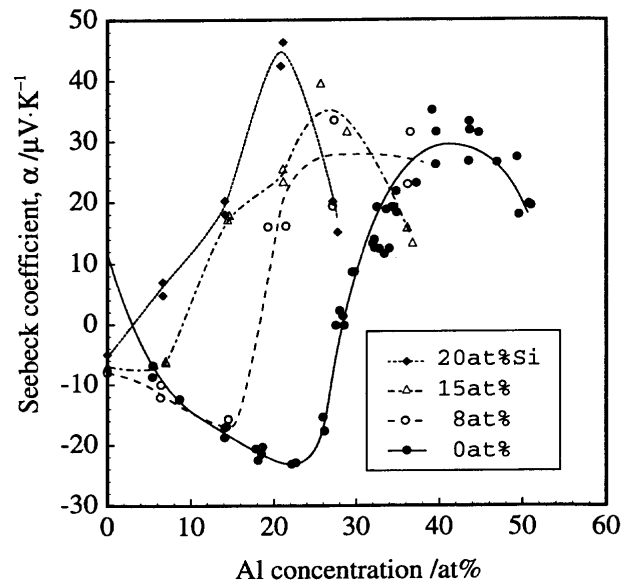


Fig. 2. Absolute Seebeck coefficient of the Fe-Al-Si solid solutions.

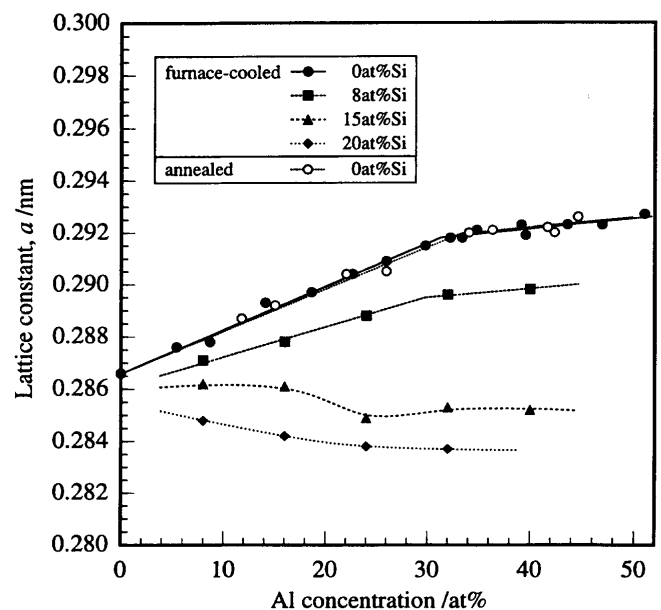


Fig. 3. Lattice constant of the Fe-Al and Fe-Al-Si solid solutions.

に示した。Fe-Al二元系固溶体の格子定数は約28at%を境にAl濃度依存性が異なることから、この組成が相境界に相当すると考えられる。このAl濃度はFig. 2に示されるゼーベック係数が急激に変化した濃度と一致する。ちなみにこの変化に対応する組成範囲で規則格子を形成しているかどうかを調べたが、規則回折線は得られなかった。これは試料を溶解したのち放冷にとどめたためであると考えられる。

物質のゼーベック係数 α を説明するときMottの式⁴⁾がしばしば用いられるが、Blatt⁵⁾がこれをFeのような遷移金属に適用して次式を示している。

$$\alpha \approx \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T}{|e|} \cdot \left(\frac{1}{N_d(\epsilon)} \cdot \frac{dN_d(\epsilon)}{d\epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_F} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k ：ボルツマン定数、 T ：温度、 $N_d(\epsilon)$ ：エネルギー ϵ の状態密度、 ϵ_F ：フェルミエネルギーである。(1)式はゼーベック係数がフェルミ面での状態密度のエネルギー微分 $dN_d(\epsilon)/d\epsilon$ に比例することを表している。Fig. 4はCallawayら⁶⁾が行ったFeのバンド計算によるup-spin電子のみの状態密度を示している。 α -Feのフェルミレベル E_F はup-spinではdバンドのテールに存在し、僅かなフェルミレベルの変化によりゼーベック係数の符号及び絶対値が大きく変化することが予想される。Fig. 5は α -Fe及びFe-Al合金の室温におけるフェルミレベル近傍のX線光電子分光(XPS)の測定結果である。縦軸のカウント数は電子の状態密度に対応している。 α -Feにおいて3eV付近の肩構造及びフェルミレベル近傍のピークはそれぞれFe-3dの3重縮

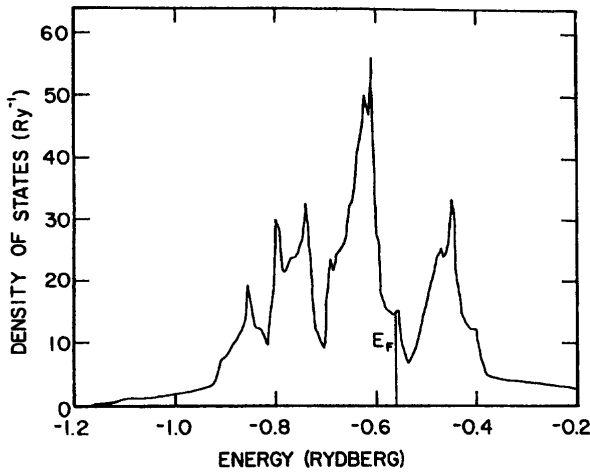


Fig. 4. Calculated density of state of iron⁶⁾.

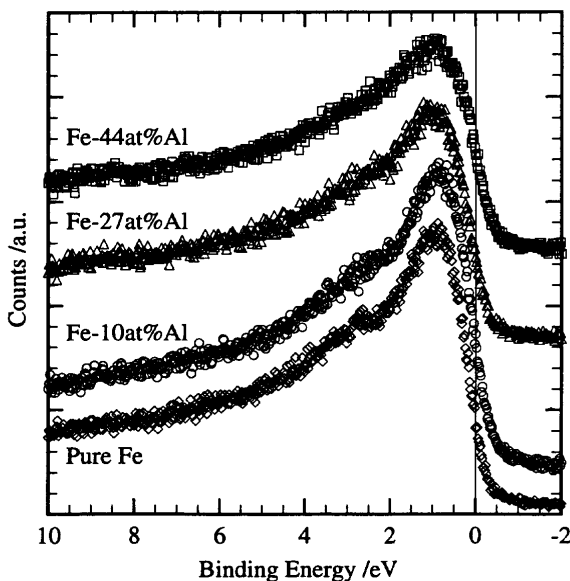


Fig. 5. XPS spectrum of the Fe-Al solid solutions.

重軌道及び2重縮重軌道に対応しており、バンド計算の結果とよく一致している。Fe-Al合金においてAlの濃度が増加するに従い、Fe-3dバンドは高結合エネルギー側にシフトしている。これはAlの増加に伴いFe-3dバンドに何らかの変化が起こったためと考えられるが、その実体の説明は現時点では困難である。

Fig. 6はFig. 2の結果を基にしてFe-Al-Si系組成平面上にゼーベック係数を等高線として図示したものである。一定のSi濃度に対し、Al濃度を増加させるとFe-Si二元系合金のゼーベック係数の値より一旦減少したが、さらにAlを追加していくと α は大きな正の値まで増加しp型に転移した。三元系でSiを20at%添加した試料は、Fe-Al二元系合金と比べゼーベック係数の最大値が10 μ V以上も増加した。このように、大きな正の α の値を得るためには、Alの単独添加よりもAlとSiを同時に添加するのが有効であった。

Fig. 7は1273KにおけるFe-Al-Si三元系状態図⁷⁾である。Fe-Si二元系に存在する2つの規則相、B2構造とD3構造とが三元固溶体内に拡張している。規則相と不規則相との

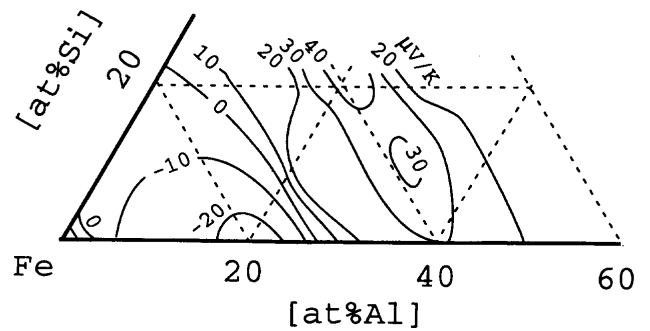


Fig. 6. Contour map of absolute Seebeck coefficient of the Fe-Al-Si ternary solid solution.

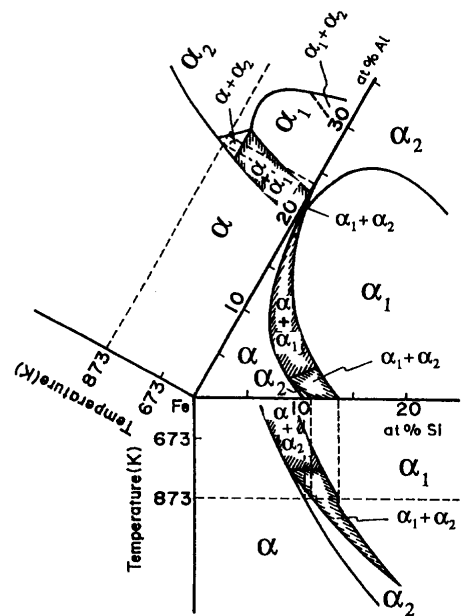


Fig. 7. Isothermal section of the Fe-rich region of the Fe-Al-Si ternary system⁷⁾.

Table 1. Thermoelectric properties of iron and iron-based solid solutions at 298K.

	Seebeck coefficient, α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Resistivity, ρ ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	Thermal conductivity, κ ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)
Fe(p)	12	0.10	72 ± 3
Fe \cdot 12%Al(n)	-23	1.01	21 ± 3
Fe \cdot 25%Al(p)	34	1.36	14 ± 3
Fe \cdot 13%Al \cdot 12%Si(p)	46	1.40	11 ± 3

相境界はSi濃度が高くなるとAl濃度が低くなっている。一方、本実験ではFig. 3に示すようにSi濃度を増加するにしたがってX線回折ピークはブロードになり、はっきりした相境界を見出すには至らなかった。また規則回折線も認められなかった。これは先に述べたように本実験で作製した試料が平衡状態図通りの平衡相とはなっていないためであると推察される。

Fig. 2においてFe-23at%Al(Fe-12wt%Al)合金の α は最小値 $-23\mu\text{V}/\text{K}$ であったから、Fe-21at%Al-20at%Si(Fe-13wt%Al-12wt%Si)合金の $\alpha = +46\mu\text{V}/\text{K}$ と組み合わせることによって相対ゼーベック係数すなわち熱起電力 $\Delta\alpha = 70\mu\text{V}/\text{K}$ の熱電素子が構成できる。この組み合わせは従来、金属系熱電素子として最高の熱電対として知られているクロメル(90%Ni10%Cr)-コンスタンタン(60%Cu40%Ni)の $61\mu\text{V}/\text{K}$ を上回った。他方、よく知られている半導体熱電素子である $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ (p)- $\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{Si}_2$ (n)及び Bi_2Te_3 (p)- Bi_2Te_3 (n)の熱起電力それぞれ $780\mu\text{V}/\text{K}$ ⁸⁾及び $250\mu\text{V}/\text{K}$ ⁹⁾と比較すると劣っている。しかし前者は低温における導電率がきわめて小さく、後者は稀少かつ高価であり、いずれも低温熱源用熱電素子としての利用は困難ではないかと考えられる。

次に、ゼーベック係数が大きかった合金について比抵抗及び熱伝導率を測定し、得られた結果をTable 1にまとめて示した。これらの合金の比抵抗は純鉄の10倍以上はあるが半導体熱電材料と比較して数オーダー小さく、熱電発電の低温側ヒートシンクとして零下の温度も含む気象大気の使用が可能となる。

4. 素子の熱電変換出力

熱電素子の出力を表示する方法として、(1)素子の体積比出力、(2)素子の面積比出力の2通りが考えられる。Fig. 8は熱電変換の基本回路であるが、出力の源は回路電流 I が温度 θ_h の高温p-n接合部を通過する際のペルチエ吸熱 q_h と温度 θ_c の低温側でのペルチエ放熱 q_c の差、

$$\begin{aligned} q_h - q_c &= \Delta\alpha \cdot I \cdot \theta_h - \Delta\alpha \cdot I \cdot \theta_c \\ &= \Delta\alpha \cdot I \cdot \Delta\theta \\ (\Delta\theta &= \theta_h - \theta_c) \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (2)$$

であり、実質の出力 P は素子自体の抵抗を r とすれば、素子

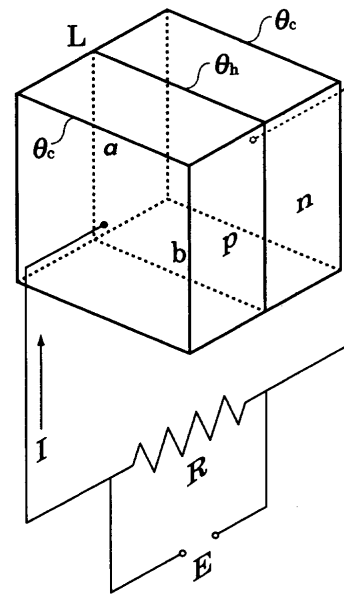


Fig. 8. Thermoelectric p-n power junction.

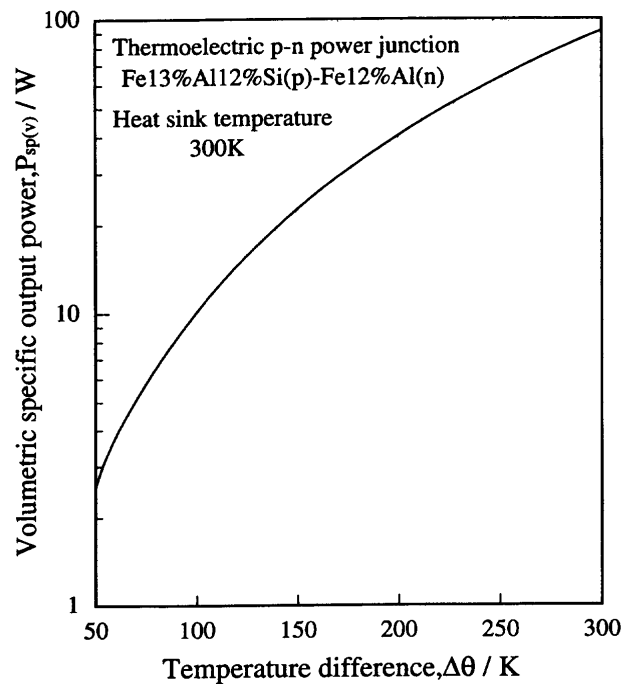


Fig. 9. Volumetric specific output power of the p-n power junction.

のジュール熱損失を差し引いた次式で与えられる。

$$P = \Delta\alpha \cdot \Delta\theta \cdot I - r \cdot I^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)式より P は $I = \Delta\alpha \cdot \Delta\theta / 2r$ のとき最大 P_{\max} となり、

$$P_{\max} = \frac{\Delta\alpha^2 \cdot \Delta\theta^2}{4 \cdot r} \quad \dots\dots\dots (4)$$

いま素子の平均比抵抗を $\bar{\rho}$ で表すと、

$$r = \bar{\rho} \cdot \frac{L}{a \cdot b}$$

であるから、(4)式より

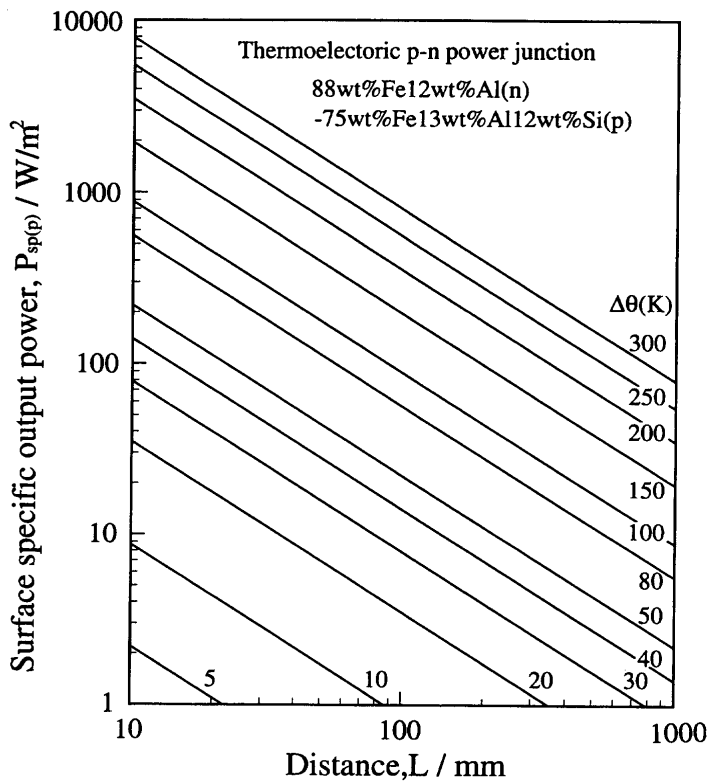


Fig. 10. Surface specific output of the p-n power junction.

$$P_{\max} = \frac{a \cdot b}{L} \cdot \frac{\Delta\alpha^2 \cdot \Delta\theta^2}{4 \cdot \rho} \dots\dots\dots (5)$$

さらに、 $L=a=b=1$ mの素子の出力、すなわち体積比出力を $P_{sp(v)}$ と書けば、これは温度差の2乗の関数

$$P_{sp(v)} = \left(\frac{\Delta\alpha^2}{4 \cdot \rho} \right) \cdot \Delta\theta^2$$

である。 $\Delta\theta$ が与えられると体積比出力はその定義を明確に示すためにそのディメンジョンを取って[W・(m/m²)]と表示することにした。そこで任意の形状の素子に対して P_{\max} は

$$P_{\max} = P_{sp(v)} \cdot \frac{a \cdot b}{L} \dots\dots\dots (6)$$

で与えられる。Fig. 9は本研究における素子に対する体積比出力を低温側の温度が300Kの場合について計算し図示したものである。

次に、p-n接合面積当たりの出力を表す面積比出力 $P_{sp(s)}$ は(5)式の L と $\Delta\theta$ が決まれば P_{\max} は接合部面積 $a \cdot b$ を乗じて求められるように

$$P_{sp(s)} = \frac{\Delta\alpha^2 \cdot \Delta\theta^2}{4 \cdot L \cdot \rho} \dots\dots\dots (7)$$

と定義するもので[W/m²]のディメンジョンをもつ。この場合も任意の接合面積に対して素子の出力が求められる。そこで、面積比出力 $P_{sp(s)}$ を、本研究のp-n接合素子Fe12wt%Al-Fe13%Al12%Siについて求めた結果がFig.10である。

最後にこのような熱電素子を用いるときの低温熱源にたいする発電システムの電力回収率の問題がある。一般に熱電素子自体の熱電変換効率は低い。その原因として素子の高温側から低温側への熱伝導による熱損失が素子の出力にたいして大きいことと、素子を通る電流によるジュール熱損失との2つの要因がある。そこで、このような素子自体の低い変換効率を補い、またシステム全体としての電力回収率を向上させる方法を考える必要がある。例えばシステム内の高温側媒体から低温側媒体へ素子を通して流出する熱を次段の素子の高温側熱媒体としてシステム内に保存すること、またジュール熱もシステム内の熱媒体に吸収再利用することなどが可能なシステムの構築が課題である。

5. 結言

本研究では600K以下の低温熱源と大気との温度差で作動する熱電発電のエネルギー変換素子材料として、Fe-Al-Si系合金を取りあげ、ゼーベック係数、導電率、熱伝導率などの熱電特性を測定した。その結果、Fe13%Al12%Si(p)-Fe12%Al(n)の鉄系p-n接合素子が本合金系において最大の性能を示すことを明らかにした。さらに、測定された熱電特性値を用いて本素子の理論比出力を求めた。

文 献

- 1) 小野勝敏, 鈴木亮輔, 中橋良一, 正田雅裕: 鉄と鋼, 83 (1997), 73.
- 2) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, 東京, (1988), 195.
- 3) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Ohio, vol.1 (1990).
- 4) N.F.Mott: Proc. R. Soc. (London), A, 156A (1936), 368.
- 5) F.J.Blatt, P.A.Schroeder, C.L.Foiles and D.Greig: Thermoelectric Power of Metals, Plenum Press, New York, (1976).
- 6) J.Callaway and C.S.Wang: Phys. Rev. B, 16 (1977), 2095.
- 7) T.Miyazaki, T.Kozakai and T.Tsuzaki: J.Mater. Sci., 21 (1986), 2557.
- 8) 西田勲夫: 鉄と鋼, 81 (1995), 454.
- 9) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社, 東京, (1988), 131.