

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名： 浜辺 誠

2. 養成カリキュラム名： 磁場を用いた熱電素子の効率向上に関する実験研究

3. 養成カリキュラムの達成状況

本年度、目標としたのは次の3点であり、それぞれの達成状況は次のようになった。

1. 熱電素子試料、およびそれを組み込んだ導入端子の作製：これまでの研究結果に基づき、熱電素子として性能の高い試料の作製を行う。この件については、新たに試料として採用したテルルを焼結体とすることにより熱電特性が測定できた点、および従来の材料であるビスマス材料、およびビスマス・テルル系化合物では電気的接合、熱的接合方法の改善ができたという点で着実に達成ができた。ただし、テルルが電気抵抗率が予想より高くなったため、今後適切な不純物のドーピングによりテルルの電気抵抗率を下げる必要があり、アンチモンをドーピングした試料の作成を進めている。
2. 作製した試料の低温領域での熱電物性の測定： 項目1.で作製した試料の低温における熱電素子としての性能を評価する。この点については、電気的接合、熱的接合の改善により精度よく試料の熱電特性が測定できるようになった。その結果、多結晶ビスマス、ビスマス・テルル系化合物、多結晶テルルの三種類について予定通り熱電特性が測定でき、特にビスマスについては磁場中で最大 $\mu\text{V/K}$ と非常に高い熱電効果を示すことがわかった。
3. 作製した試料の高温領域での熱電物性の測定： 薄膜材料については高温でのアモルファス化による性能向上が報告されている。その実証のために新たに高温（室温～600 程度まで）での電気特性・熱電特性の測定系を構築し、作製した試料の高温領域での熱電性能の評価を行う。この点について測定系の構築は進めているが、高温領域での熱電性能の評価までは達していない。ただし、上の低温領域での結果から得られている熱電性能が非常によいことから、本研究は低温領域での応用に絞るべきであり、高温領域での測定は必ずしも必要でないと考えられる。

4. 成果

LNG（液化天然ガス）を利用した火力発電プラントにおいて、(1)気化器（低温領域）、(2)加熱給水器（中温領域）、(3)ボイラー（高温領域）の、各領域の温度差が発生する部分に熱電素子（熱を電気エネルギーに直接変換する素子）を配置し電力回収（エクセルギー回収）することにより、火力プラントの効率を大幅に向上させることができる。しかし、現状のゼーベック効果（温度勾配の向きに電圧が発生する現象）を用いた熱電素子による発電は変換効率がまだ十分とはいえず、実用化のためには熱電変換効率の向上が必要である。一方、1960年代にアメリカのMITで磁場中のエッチングスハウゼン効果（熱電材料に磁場に垂直に電流を流したときに磁場、電流両方に垂直に温度勾配が発生する現象）により、従来よりはるかに効率よく100 を超える大きな温度差を生み出すことに成功している。この実験は上の(1)気化器の温度範囲と同じ低温領域である。したがって、その逆過程で生じるネルンスト効果（磁場中で温度勾配と垂直に電圧が発生する現象）を利用することにより、従来よりも高い熱電変換効率が期待できる。

本研究は、このネルンスト効果を利用して、熱電素子の磁場中での熱電変換効率の向上を図るというものである。ここでは基本的に早期実用化が最も現実的であるとされる(1)気化器（低温領

域)において、LNG と室温付近との温度差に対する適用を目指している。ネルンスト効果以外にも一般には次のような熱電素子の物性の磁場の印加による効果がある。

(a) ゼーベック係数の変化(磁気ゼーベック効果)、(b) 電気抵抗率の上昇(磁気抵抗効果)、および(c) 熱伝導率の低下。このうち(b)磁気抵抗効果は熱電素子としてはマイナスに、(c) 熱伝導率の低下はプラスに働くが、(a) 磁気ゼーベック効果は材料や測定条件、素子形状によって磁場中での増減が変わり、磁場中で増える範囲で用いれば磁場の印加がプラスに働く。これまでの研究ではビスマスを低温領域で用いた場合には磁気ゼーベック効果がプラスに働き、これとネルンスト効果を合わせた“ネルンスト・ゼーベック素子”としての発生電圧(ネルンスト・ゼーベック電圧)が非常に大きく出ることがわかっている。

以下に本年度得られた成果を示す。

(a) 熱電素子試料の接合法の確立

これまで、試料に流す熱流の熱伝達の一様性が不十分だったため、熱電特性や熱伝導率の測定精度が不十分であるという問題があった。そこで、試料の温度制御のための高温部、低温部間を引張型パネで直接連結することにより、熱伝達の改善を図った。その結果、従来、文献値よりも30~50%高く評価されていた多結晶ビスマスの熱伝導率の測定値がせいぜい10%程度の誤差まで抑えることができた。この誤差は多結晶構造によるばらつき範囲内であり、十分な熱伝達が実現できたと考えられる。

また熱電材料への電極の取り付け方法の改善のために多結晶ビスマスやビスマス・テルル系化合物に窒素またはアルゴン雰囲気中で1)ニッケル、2)金の二重のメッキ層を作ることにより、任意の形状の電極を酸化することなく高接合度で取り付けることができた。

(b) 作成した試料の低温領域での熱電物性の測定

ここで利用しようとしている熱電効果のうち、ネルンスト電圧は形状依存性があるが、ゼーベック電圧には理論上形状依存性がない。したがって、これまで正方形で測定してきた多結晶ビスマスに関して、温度勾配方向の長さに対する横幅(磁場方向に垂直)の比が1:2, 2:1の試料で測定を行った。その結果、ほぼ理論どおりのネルンスト・ゼーベック電圧の形状効果による差が得られ、測定したうちで比2:1の試料がもっとも高いネルンスト・ゼーベック電圧が得られた。さらにこの比2:1の試料で最大8Tまでの強磁場中での熱電性能を測定したところ、100K以下では5T付近でネルンスト電圧が飽和し、200K以下では2T以上でゼーベック効果が減少するという高磁場中でのビスマスの熱電特性の新しい知見を得た。単位温度差あたりに発生したネルンスト・ゼーベック電圧としては150K, 8Tの条件下で800 μ V/Kという非常に高い最大値を得た。

多結晶テルルに関しては市販のものでは機械的強度が弱く崩れやすいという問題点があった。この点を克服するために、テルル粉末を圧縮した後適度な温度で焼き固める“焼結体”とすることにした。その結果、相対密度がテルル結晶の66%とまだ低いものの機械的に十分な強度のある多結晶テルル試料を作ることができた。このテルル焼結体を用いて正方形形状での熱電特性、電気特性および熱伝導率を測定した。単位温度差あたりに発生したネルンスト・ゼーベック電圧が600 μ V/Kと十分高いのに比べて電気抵抗率がビスマスよりも2桁程度高く、このことを考慮すると磁場中での熱電性能はテルルのほうが1/10~1/20程度に低いことに相当してしまった。このため、テルルを焼結するときテルルの熱電効果が高いままで電気抵抗を下げるような不純物をドーピングすることが必要であることがわかった。

(c) 熱電素子を発電に用いたときの発電量と発電効率の解析

熱電発電素子に実際に温度差を与えたときに発生する発電量と、そのときに温度差を与えるために必要な熱流量から熱電変換効率を計算する計算コードを利用して、低温領域でのビスマスの測定

データを代入して、各温度での熱電発電効率とその形状依存性の計算を行った。その結果、電極形状を小さくすることにより、ネルンスト・ゼーベック電圧をより効果的に利用できる一方で素子内部の電気抵抗が非常に大きくなることがわかり、素子形状および電極形状に最適値が存在することがわかった。そして変換効率計算の最適化の結果から、長方形の素子形状の縦横比 1:2 で横方向の 1/4 を電極に取ったとき、磁場 1.5T、温度 200K の条件で最大約 20%の発電効率向上が見込まれるという結果になった。

本研究は、これまで火力発電プラントで利用されずに放出されていた熱エネルギーを温度差として発電に再利用するという点で、研究の成果を速やかに現行の発電システムの効率向上に用いることが期待できるとともに、発電システムの効率向上を通して地球環境の改善につながる研究であるといえる。

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表(論文掲載済、または査読済を対象。)

M. Hamabe, H. Takahashi, S. Yamaguchi, T. Komine, T. Eura, H. Okumura, Y. Okamoto, and J. Morimoto; "Thermoelectric Characteristics of Si/Ge Superlattice Thin Films at Low Temperature Less Than 300 K", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 42, Part 1, No. 11(2003), pp. 6779-6783.

(2) 口頭発表(発表済を対象。)

浜辺誠, 山本新, 高橋英昭, 山口作太郎, 奥村晴彦, 米永一郎, 渡辺和雄, 「磁場効果を利用した熱電変換効率の向上」, 熱電変換シンポジウム 2003, 2003 年 8 月 4 日, 工学院大学

M. Hamabe, S. Yamamoto, H. Takahashi, S. Yamaguchi, H. Okumura, I. Yonenaga, T. Sasaki, and K. Watanabe; "Magnetic field effect for improvement of thermoelectric conversion: a proposal for Nernst-Seebeck element", The 22nd. International Conference on Thermoelectrics, La Grand Motte, France, August 17-21. 2003.

浜辺誠, 山本新, 高橋英昭, 山口作太郎, 奥村晴彦, 米永一郎, 渡辺和雄, 「ネルンスト/ゼーベック素子の提案(II)」, 2003 年秋季応用物理学会学術講演会, 2003 年 8 月 31 日, 福岡大学

S. Yamamoto, M. Hamabe, H. Takahashi, S. Yamaguchi, H. Okumura, I. Yonenaga, T. Sasaki, and K. Watanabe; "Magnetic Field Effect for Thermoelectric Conversion: A Proposal for Nernst-Seebeck Element", The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials, Yokohama, Japan, October 8-13, 2003

浜辺誠, 山本新, 高橋英昭, 山口作太郎, 奥村晴彦, 米永一郎, 渡辺和雄, 「テルル焼結体の熱電物性における磁場効果」, 2004 年春季応用物理学関係連合講演会, 2004 年 3 月 30 日, 東京工科大学

(3) 特許等の出願件数

なし