

# 熱-電力変換の新展開

宗 藤 伸 治\*

## 1. はじめに

エンジンなどの内燃機関では、本来の目的である人の移動や貨物の輸送などに使用されるエネルギーは投入エネルギーの約30%であり、残りの70%は最終的には熱として大気に放出されている。その排熱を電気エネルギーとして回収することのできる技術の1つとして熱電発電が挙げられる。熱電発電は、タービンを動かすことなく熱エネルギーを電力に直接変換できるため、メンテナンスフリーの発電として注目されつつある。熱電発電は、約200年前に Seebeck により発見された現象(ゼーベック効果)<sup>(1)</sup>を用いて行われ、材料の一方を高温に、他方を低温に保つことにより、熱起電力を得ることができる。しかしながら、低温部の温度を保つためには、冷却が必要となり、熱エネルギーを回収したいにも関わらず、熱エネルギーを放出する必要がある。すなわち、熱エネルギーを得るために、熱エネルギーを捨てなければならないこととなる。そこで、熱電材料の設計指針の一つとして、材料の熱伝導度を小さくすることで、材料内の熱流を小さくし、低温部での熱エネルギーの放出を抑えることが挙げられる。我々はその過程の中で、低熱伝導度を有するシリコンクラスレートに着目し研究を行ってきた<sup>(2)-(4)</sup>。シリコンクラスレートは、図1に示すようなシリコンで構成されたカゴ状ネットワーク内にバリウムなどのアルカリ土類金属もしくはアルカリ金属を内包したユニークな結晶構造をしている。この内包されたバリウム原子などの熱振動がフレームワークのシリコンのフォノンを散乱し、非常に小さな熱伝導度を示す特徴を持っている。また、 $Ba_8Si_{46}$ クラスレートのシリコンサイトに種々の元素を置換することにより、金属から半導体およびキャリアタイプなどを幅広く変化させることができ

る<sup>(5)-(8)</sup>。内包されたアルカリ金属やアルカリ土類金属は、この結晶構造内において電子を供給するドナーとして働くが、シリコンサイトに置換された元素の多くはアクセプターとして働くことが報告されており、シリコンサイトへの元素置換は、キャリア濃度制御としての役割も果たす。最近、我々のグループで行ってきた Au を置換元素として添加した  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  クラスレートの単結晶化に関する研究において、Au の組成を傾斜させると温度差を与えずとも電圧を発生する現象を確認した<sup>(9)</sup>。試料内に温度差を与えないため、熱流は発生せず、効率よく熱を電力に変換できる可能性がある。本稿では、その原理についての考察を行う。

## 2. 実験方法

高純度の Ba, Au, Si をモル比が Ba : Au : Si = 8 : 8 : 38 となるように秤量し、アーク溶融法により一旦、合金を作製した。この合金を粒径 5 mm 程になるように砕き、直径 50 mm × 高さ 60 mm のアルミナ坩堝に入れ、チョクラルスキー引き上げ(CZ)装置に導入した。CZ 装置内で、粉碎された試料を約 1150°C に加熱し、融液を作製した。その液面に、鉛筆状に先を尖らせたシード結晶を数 mm 浸し、30 rpm で回転させながら、5 mm/h の速度で引き上げを行うことにより単結晶化を試みた。その際、融液と引き上がる結晶の体積を調整することにより、組成傾斜  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  クラスレート単結晶の引き上げを行った。

## 3. 結果および考察

CZ 装置により作製した試料の外観を図2に示す。この試料を図2に挿入した11区分で裁断し、それぞれに No. 0 か

\* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門；准教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

The Evolution of Heat-electric Power Generator; Shinji Munetoh (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: power generator, clathrate crystal, Seebeck effect, band gap

2016年6月14日受理[doi:10.2320/materia.56.195]

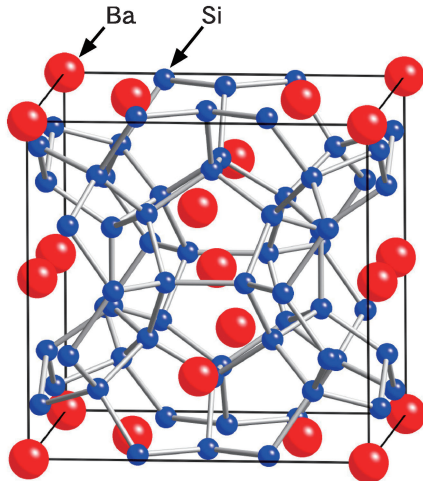


図1 Ba<sub>8</sub>Si<sub>46</sub> クラスレートの結晶構造.

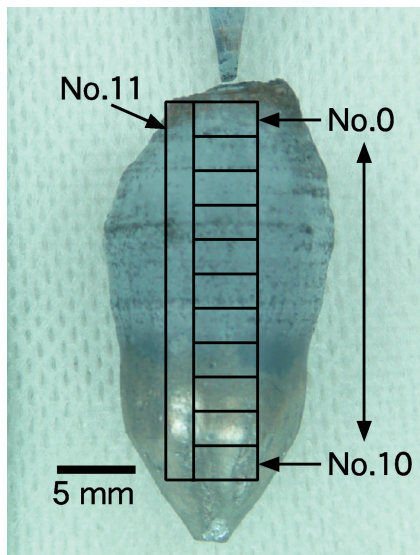


図2 チョクラスキー(CZ)法により作製された試料.

ら No. 11までの番号を付けた. 引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料(No. 0~No. 10)において, 波長分散 X 線分光(WDX)を用いて組成分析を行った結果を表 1 に示す. 分析結果から, この試料は引き上げ上部から下部にかけて徐々に Au の濃度が上昇している組成傾斜材料であることが分かる. 初期融液の仕込み組成は Ba<sub>8</sub>Au<sub>8</sub>Si<sub>38</sub> であり, 引き上げ初期の結晶の Au の組成は初期融液よりも小さいことから, 引き上げ中に結晶に取り込まれなかった Au が融液中に濃化していき, Au 濃度の高い融液からは Au 濃度の高い結晶が引き上がっていることが推測できる. また, XRD や EBSP の結果により今回作製した試料が単結晶 Ba<sub>8</sub>Au<sub>x</sub>Si<sub>46-x</sub> クラスレートであることも確認された<sup>(9)</sup>. 図 3 および図 4 に引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料のゼーベック係数測定の結果を示す. 試料 No. 4 と No. 5 を境に, 引き上げ初期の部分は n 型であり, 引き上げ後期には p 型になっていることが確認できる. また, いくつかの試料はゼ

表 1 引き上げ方向と垂直に輪切りに切り出した試料の組成分析結果.

試料	Ba : Au : Si(モル比)
No. 0	7.56 : 4.75 : 41.24
No. 1	7.53 : 4.75 : 41.24
No. 2	7.53 : 4.66 : 41.34
No. 3	7.51 : 4.76 : 41.24
No. 4	7.49 : 4.80 : 41.20
No. 5	7.45 : 4.95 : 41.05
No. 6	7.49 : 5.04 : 40.96
No. 7	7.39 : 5.08 : 40.92
No. 8	7.45 : 5.09 : 40.91
No. 9	7.46 : 5.03 : 40.97
No. 10	7.40 : 5.13 : 40.87

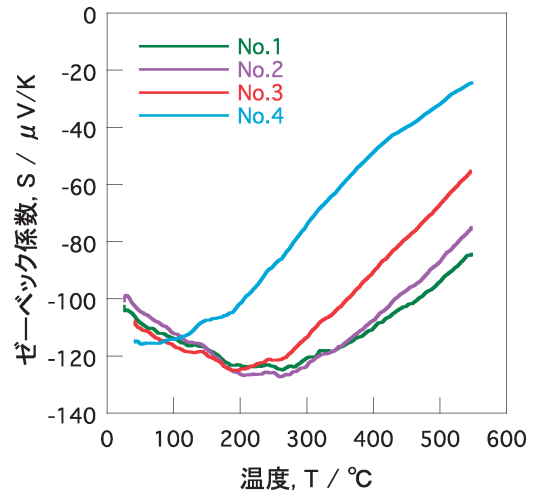


図 3 試料 No. 1~4 におけるゼーベック係数の温度依存性.

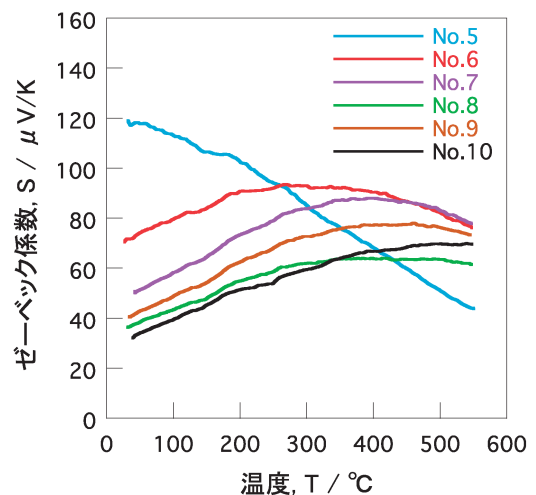


図 4 試料 No. 5~10 におけるゼーベック係数の温度依存性.

ーベック係数がピークを持つ温度依存性を示すものがあった。このピークは、価電子帯から伝導帯へ電子励起が始まった温度(真性領域)を示していると考えられる。さらに、そのピーク位置はキャリアタイプが切り替わる組成(試料 No. 4 と No. 5)に近づくにつれて、低温側にシフトしていることが分かる。これは、真性半導体に近い組成の  $Ba_8Au_xSi_{46-x}$  クラスレートは、狭いバンドギャップを有し、n 型もしくは p 型側に組成がずれるほど、ワイドバンドギャップ化することを示唆している。図 5 (a) に、試料 No. 11 において試料内に温度差が付かないように試料全体の温度を上昇させていき、試料両端の電圧を測定した結果を示す。温度差を与えないにも関わらず、500°C において 2 mV 以上の電圧が観測された。また、試料の上下端を入れ替えて測定したところ、図 5 (b) のように電圧の向きが反対となる結果となった。しかしながら、測定装置内に温度差が存在し、それにより生じたゼーベック効果を観測している可能性が考えられ

る。そこで、試料の n 型側の部分を 450°C 近傍に保持しつつ、p 型側の温度をそれよりも低温の 440°C から高温の 460°C まで変化させ、両端の電圧の観測を行った。その結果を図 6 に示す。この観測された電圧がゼーベック効果によるものであれば、両端の温度が等しくなった場合に電圧はゼロになるはずであるが、ある一定の電圧が観測され、わずかに値が推移する程度であり、ゼロを示すことはなかった。また、450°C 近傍での -1.5 mV の電圧は、図 5 (b) のグラフの値とはほぼ一致する。すなわち、この材料では保持温度を決定すると得られる電圧が決まることとなる。

この観測された電圧の生じるメカニズムを、我々は次のように考えている。今回作製された単結晶試料は種結晶に近い側から、n 型→真性→p 型半導体となっており、同時にバンドギャップは、広い→狭い→広いとなっていることがゼーベック係数の温度依存性より推測でき、バンド図では図 7 のよ

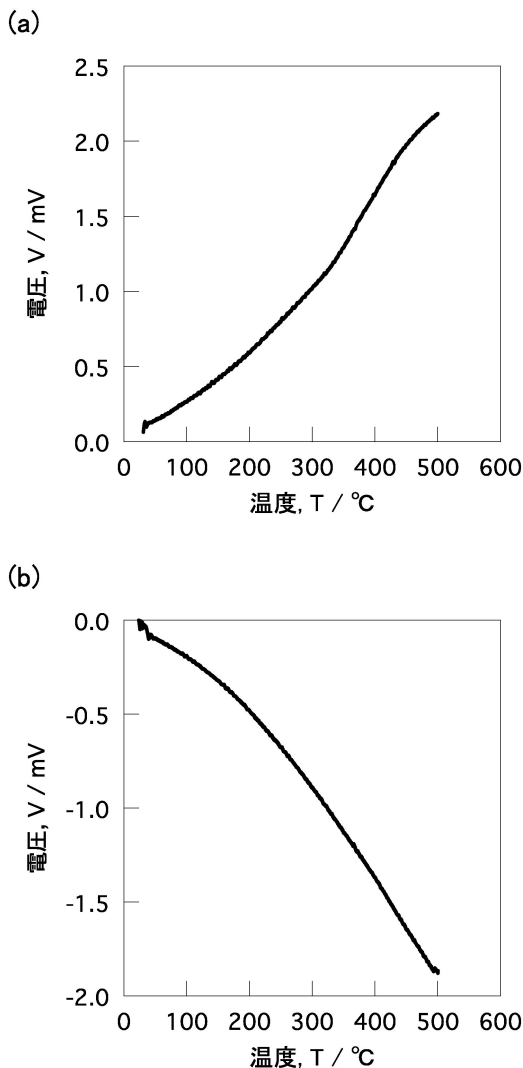


図 5 試料 No. 11 を温度差を付与せずに温度上昇させた場合の試料両端の電位差。(a) p 側を電圧計の正側に接続した場合。(b) n 側を電圧計の正側に接続した場合。

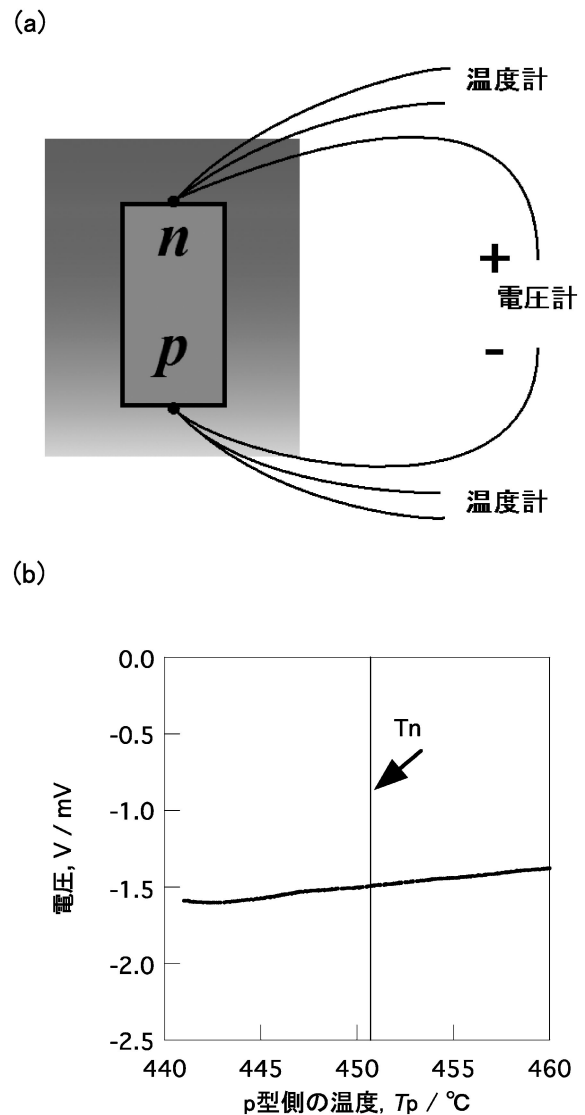


図 6 試料上部(n 型側)の温度( $T_n$ )を 450°C 近傍に保持しつつ、下部(p 型側)の温度( $T_p$ )を変化させた場合の(a)測定の様式図および(b)観測された電圧。

