環境配慮型の熱電材料開発と廃熱回収システムへの展開

Development of environment friendly thermoelectric material and its application to waste heat recovery system

豊田 丈紫(Takeshi TOYODA)*

Thermoelectric materials, which have the ability to convert heat into electricity, potentially could be used to capture much of the low-grade waste heat now being lost. Oxide based thermoelectric materials are many advantages for environment such as nontoxicity, thermal stability, and high oxidation resistance. Resonant X-ray scattering technique was applied for determine the charge transfer correlation in thermoelectric properties in the mixed valence oxide. The Ruddlesden-Popper structure with formula of $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ exhibits low thermal conductivity owing to the enhancement of phonon scattering at the interface of layer. The imprint thermoelectric modules made of oxide materials and thermoelectric power generator have been development and available for energy recovery from the waste water vapor that is discharged from the industrial waste incinerator.

Keywords: Thermoelectric material, Seebeck coefficient, Ruddlesden-Popper compound, Imprint thermoelectric module

I. はじめに

エネルギーは社会基盤を形成する上で必要不可欠な存在であり、化石燃料の使用量の急増による枯渇や環境汚染が深刻な社会的問題として認識されている。持続可能な社会を構築するため化石燃料消費の抑制を図ることと同様に、身の回りにある再生可能エネルギーを効率的に利用することが求められている。特に一次エネルギーの約7割が捨てられている熱は、環境・エネルギー問題を解決するための重要な未利用エネルギーとして認知されている。このような中で熱を直接電気として取り出すことが可能な熱電変換技術とそれを実現するエコイノベーション材料の果たす役割は大きい。

熱電変換材料(以下、「熱電材料」という)とは、熱および電気エネルギーを相互に直接変換する熱電効果を持つ材料を指す。その原理は、ある物質に高温部と低温部の温度差を付与したとき、これに比例した起電力を生じるゼーベック効果にある。この比例係数 $S(\text{V/K})$ をゼーベック係数といい、熱電材料の寸法に依存しないという大きな特徴を有している。これにより、スケール効果が乏しく発電に向かない小規模熱源からの電気エネルギー回収への応用が

期待されている。一方で産業化のためには、熱電材料の高性能化が必要不可欠となっている。熱電材料の性能は、ゼーベック係数 S 以外に電気伝導率 $\sigma(\text{S/m})$ 、熱伝導率 $\kappa(\text{W/m}\cdot\text{K})$ という3つの輸送係数を用いて以下の式で表される。

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

この $Z(1/\text{K})$ を性能指数と呼ぶ。また、 Z と温度 $T(\text{K})$ の積である無次元性能指数 ZT が1以上の場合、変換効率で10%に相当することから実用化の指標とされている。現在、室温付近で $ZT = 1$ を達成する実用的な熱電材料として Bi_2Te_3 系が挙げられる。しかし、 Te が有害かつ稀少元素であることから安全かつ安価な元素で構成される熱電材料が望まれている。

このような課題に対し、筆者らは高温耐久性に優れ環境にやさしい熱電材料の開発から実用化へ向けた要素技術の開発まで行っている。本稿では酸化物熱電材料に着目し、結晶構造解析手法を用いた輸送特性の観察や機能調和型材料設計による材料開発について紹介するとともに、産業応

doi: 10.2465/gkk.151215c

(平成27年12月15日受付, 平成27年12月19日受理, 担当編集委員: 木村 眞)

* 石川県工業試験場電子情報部再生可能エネルギー技術開発室, 〒920-8203 金沢市鞍月2-1

* Electronic Information Division, Industrial Research Institute of Ishikawa, 2-1 Kuratsuki, Kanazawa 920-8203, Japan
E-mail: toyoda@irii.jp

用に向けたモジュール製造技術やシステム開発の取り組み例について紹介する。

II. 酸化物熱電材料の開発

1. マグネタイト Verwey 転移点近傍の散漫散乱の評価と電荷輸送状態の抽出

天然鉱物として広く存在するマグネタイト (Fe_3O_4) は逆スピネル構造を持ち、八面体 B サイト中の Fe イオンは Fe^{2+} と Fe^{3+} の状態で存在する混合原子価化合物である。常温では B サイト中の Fe イオン間で電子がホッピングすることで高い導電率を発現するが、フェルベイ (Verwey) 転移温度 ($T_V = 123 \text{ K}$) にてホッピングが凍結し絶縁体となる (Verwey and Haayman, 1941)。一方、 T_V より高温側ではホッピングの部分凍結により熱物性値である比熱やゼーベック係数の急激な上昇が観察される (Bartel *et al.*, 1976; Kuipers *et al.*, 1976)。また、主に結晶中の酸素の歪を観察する中性子線回折において特徴的な散漫散乱が観察される (Shapiro *et al.*, 1976)。そこで、筆者らはホッピングの部分凍結の情報を抽出することを目的とし、電荷輸送に参与する Fe イオンの歪を X 線散漫散乱測定により直接観察することに成功した (Toyoda *et al.*, 1997)。

本研究の実験は高エネルギー加速器研究機構放射光施設にて行った。釜石産の天然マグネタイトおよび合成単結晶を用いて T_V 近傍の 130 K にて逆格子マッピング測定を行った。このとき、X 線の入射波長を Fe^{2+} と Fe^{3+} で異常分散効果に差が生じるように選択することで、価数の違いが回折強度に反映される原子価差コントラスト (Valence-difference contrast: VDC) 法を適用した (Sasaki, 1995)。 Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンで散乱能に差が得られる条件 $\lambda = 0.17421 \text{ nm}$, $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ で回折強度分布を測定した結果、400, 800, 440 反射の近傍において特徴的な X 線散漫散乱が観察された。Figure 1 に 440 反射における測定結果を示す。この特徴的な散漫散乱は Fe イオンの価数で異常分散効果に差が得られるときのみ出現する。通常の熱散漫散乱 (TDS) と異なる分布が得られたことから Fe イオンの歪を直接観察したものであることが分かった。

酸化物系の熱電特性は、電子相関の強い強相関電子系、特に $3d$ 電子の縮退やスピン軌道の自由度から生じるエントロピーと混合原子価状態における電荷の結合に起因している。よって、キャリア電荷の情報のみを抽出可能な VDC 法は、これらの結合状態の評価にも利用できる。一例としてマグネタイトの T_V 近傍での短距離秩序によって現れる衛星反射に対し VDC 法を適用して相関距離を導出した結果を Figure 2 に示す。臨界散乱強度に対してオルンシュタイン・ゼルニケ (Ornstein-Zernike) 理論に基づく相関関数を導入することで、 T_V 近傍での Fe^{2+} と Fe^{3+} イオン間のホッピング部分凍結で生じる相関距離の温度依存性を求めることが可能である (Sasaki *et al.*, 2000)。

Fig. 1. Observed intensity distribution of X-ray diffuse scattering around the 440 reflection in magnetite: $T = 130 \text{ K}$, $\lambda = 0.17421 \text{ nm}$, $\Delta f'_{(\text{Fe}[\text{II}]-\text{Fe}[\text{III}])} = -1.60$, $\Delta E/E = 10^{-4}$. The lowest contour in the bold solid line represents 10 cps; counters are at logarithmic intervals of 1 cps within 1–10 cps.

Fig. 2. Temperature dependence of the correlation length estimated at the $0\ 4\ 7/2$ reflection in magnetite.

2. 低熱伝導性層状マンガニ酸化物熱電材料の開発

熱電特性の向上には広い温度範囲で化学的安定性に優れた 3 つの輸送係数を調和させる材料設計技術が求められる。電気伝導の担い手であるキャリアは電子であり、熱伝導のキャリアは電子と格子振動であることからわかるように、一般的にこれらの輸送係数を独立に制御することは困難である。しかし、層状コバルト酸化物 (NaCo_2O_4) が優れた p 型の熱電材料となることが報告され (Terasaki, 1997)、結晶構造を介して機能を効果的に分離制御することで高い ZT を示すことが明らかになった。すなわち、混合原子価の強相関電子系において大熱起電力・高導電率を発現させ、層状化合物の層境界で格子振動が遮蔽され低熱伝導化が達成されることを意味する。そこで、筆者らは輸送

係数を独立に制御可能な機能調和型の n 型酸化物熱電材料の開発を目指し、層状マンガン酸化物において低熱伝導率を発現する材料設計指針が適用できることを明らかにした (Toyoda *et al.*, 2011)。

Figure 3 にルドルスデンーポッパー (Ruddlesden-Popper) ホモログス相 (RP 相) を持つ層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_n$ ($n = 2$) の結晶構造を示す。この結晶構造において CaO ブロック層と CaMnO_3 ブロック層の 2 層が交互積層して熱力学的に安定な自然超格子となる。そこで $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($0.75 \leq x \leq 1.0$) に対してリートベルト解析を行った。Figure 4 に La 置換量による CaMnO_3 ブロックの Ca サイト ($M1$) と CaO ブロックの Ca サイト ($M2$) に占める La の席占有率を示す。 $M2$ サイト中の La の占有率 ($\text{La}2$) は添加量に依らずほぼ一定なのに比べ、 $M1$ サイト中の La 占有率 ($\text{La}1$) は添加量に比例して大きくなっている。即ち La ドープすることで CaMnO_3 ブロック中の Mn イオンが混合原子価状態となりキャリアが生成されるとともに、 ab 面内のペロブスカイト層に沿って導電パスが形成される。また、導電率の温度依存性に対してスモールポーラロンメカニズムを適用した結果、La ドープによる導電タイプがホッピング導電を示すことが分かった。一方で、レーザーフラッシュ法による熱伝導率の評価から、キャリアの増加に依存せず広い温度範囲 (400–900 K) にわたって非晶質ガラス ($1.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 以下となることが分かった。これは CaO ブロック層と CaMnO_3 ブロック層の界面においてフォノン散乱が促進されること、 CaMnO_3 ブロック層中の導電パスに異方性が生じるためキャリアの熱伝導への寄与が限定的となるためと考えられる。

このように多様な結晶構造を構成する強相関電子系 Mn 酸化物は、局在スピンの伝導電子が結合することで外部磁場により巨大磁気抵抗効果を示すことが知られている (Asano *et al.*, 1996)。RP 相 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ は CaMnO_3 ブロック層中の Mn イオンが Mn–O–Mn の強磁性二重交換相互作用を示す。また、磁気的なネットワークを ab 面内に有し c 軸方向は反強磁性的な相互作用を示すことから、磁性を制御することで Mn^{3+} と Mn^{4+} 間の高いエントロピー輸送による熱電特性の向上が期待される。実際に、 $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x = 0.95$) に対して 0.4T の外部磁場を付与することで磁気ゼーベック効果による磁気応答特性が得られている (豊田ら, 2009)。

III. 廃熱回収システムの開発

1. 膜構造熱電モジュールの製造技術開発

熱電発電技術の産業応用を目指す場合、熱電材料の物性向上と同様に素子を連結しデバイス化した発電モジュールの発電性能や耐久性を向上させることが重要である。熱電変換は素子形状を限りなく小さくして高集積化することで

Fig. 3. Crystal structure of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ projected along to the $a1$ axis. Solid line indicates the unit cell. In the perovskite layer, Mn atom occupies the center of a base of each pyramid, while oxygen atoms are at every apex of the pyramid. Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.151215c>.

Fig. 4. Compositional dependence of site occupancy between La and Ca in the $M1$ and $M2$ sites for $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. Color version is available online from <http://dx.doi.org/10.2465/gkk.151215c>.

起電力の向上が見込める。一方で、素子と電極との種々の界面抵抗、すなわち電気抵抗および熱抵抗の影響が顕著となるため、素子の均一性や電極接合に高度な技術が要求される。そこで筆者らはファインセラミックスで培われた印刷技術を利用して電子回路、デバイス等を形成するプリンテッドエレクトロニクスを応用した熱電モジュールの開発を行った (豊田, 2011)。Figure 5 にスクリーン印刷法で作製した熱電モジュールの外観を示す。モジュールは $30 \times 30 \text{ mm}^2$ の基板に 50 対と 200 対の p–n 接合で構成されて

Fig. 5. Thermoelectric imprint module formed of (a) 200 and (b) 50 couples with a physical size of $30 \times 30 \text{ mm}^2$.

Fig. 6. Performance curve for a thermoelectric modules formed of 200 and 50 couples when operated at a ΔT of 310°C .

おり、最小素子寸法は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ である。Figure 6 に各モジュールの発電特性を示す。高温側 575°C で発電特性を測定したところ、膜厚 $10 \mu\text{m}$ の素子内に最大 310°C の温度差が発生することが分かった。これは、素子内に多くの空隙が存在することで低熱伝導化が図られたためであると考えられる。また、200 対のモジュールの開放電圧は 1.9 V となり 50 対モジュールの約 4 倍と素子数に比例していることと一致する。

2. 廃蒸気発電システムの開発

筆者は廃棄物焼却施設等において熱エネルギーの回収技術が確立されていない産業廃棄物焼却炉への熱電発電システムの応用を県内企業と共同で実施した。処理量が 100 t/日 を越える一般廃棄物焼却炉と異なり産業廃棄物は小規模で発熱量の変動が大きい、ボイラ・タービンを用いる発電設備が適用できない(増井, 2011)。そこで、焼却炉から発生する大気圧水蒸気を利用した熱電発電システムを開発した。Figure 7 に開発した 1 kW の熱電発電システムの外観を示す。受熱温度と出力特性の関係から 8×2 列の Bi_2Te_3 系熱電モジュールで構成される熱交換ユニットをダクト内に 40 個配置し、これらを電氣的に直列接続することで発電システムを作製した。燃焼熱を吸収した水蒸気を

Fig. 7. Photograph of the thermoelectric power generation system of output 1 kW and supplied by ACTREE Corporation.

ダクト内に導入し、水蒸気が液化する際の潜熱を効率良く熱電モジュールに投入することで炉内の温度変動に影響されずに安定した発電を維持した。また、熱交換ユニットには焼却炉の冷却に利用される地下水 (15°C) を流用して熱電モジュールに温度差を発生させるため、新たな冷却源を準備する必要はない。

IV. おわりに

熱電変換技術は材料の研究を中心として様々な成果が上がっており、今後の展開が期待されている。近年、鉱物資源として古くから知られている硫化鉱物「テトラヘドライト」において高い熱電変換性能を持つことが報告されている(Suekuni *et al.*, 2013)。銅や硫黄といった身近な元素を使い、かつ、自然界で安定して存在可能な物質は工業用途においても経済性に優れることから実用化の実現に大きく寄与することが期待される。一方で、モジュール構造の改良や熱交換などの周辺システムの開発など引き続き取り組まなければならない課題が多いことも事実である。しかしながら、再生可能エネルギーが社会基盤として着実に普及してきたことは太陽電池において証明されており、近い将来に熱電変換による様々なサーマルリサイクルシステムが実現することを願っている。

謝 辞 東京工業大学応用セラミックス研究所佐々木聡教授には、鉱物という身近な材料に潜む機能性の奥深さや産業応用の可能性といった本研究の端緒となる様々なご指導をいただきました。また、本稿で紹介した研究開発は地元の企業をはじめ多くの方々との共同研究・公的支援に

よって得られたものであり、お世話になったすべての方々に感謝申し上げます。最後に、応用鉱物科学賞に係る選考委員および関係各位の皆様にご心より御礼申し上げますとともに、今回の受賞を励みに産学官連携による実用化という目標に向けて今後も取り組んでまいりたいと思います。

電子付録 Figure 3 と 4 のカラー図は下記の WEB サイトに掲載しています。

<http://doi.org/10.2465/gkk.151215c>

引用文献

- Asano, H., Hayakawa, J. and Matsui, M. (1996): Giant magnetoresistance of a two-dimensional ferromagnet $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3638–3640.
- Bartel, J.J., Edger, F. and Westrum, J.R. (1976): Thermodynamics of Fe(II) Fe(III) oxide systems I. Hydrothermal Fe_3O_4 . *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 575–581.
- Fujii, Y. and Shirane, G. and Yamada, Y. (1975): Study of the 123 K phase transition of magnetite by critical neutron scattering. *Phys. Rev. B*, **11**, 2036–2041.
- Kuipers, A.J.M. and Brabers, V.A.M. (1976): Thermoelectric properties of magnetite at the Verwey transition. *Phys. Rev. B*, **14**, 1401–1405.
- 増井 芽 (2011): 熱電変換技術の基礎と応用. pp.193, シーエムシー出版, 東京.
- Sasaki, S. (1995): Fe^{2+} and Fe^{3+} ions distinguishable by X-ray anomalous scattering: Method and its application to magnetite. *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, 1573–1576.
- Sasaki, S., Toyoda, T., Tanaka, M., Noda, Y., Shobu, T. and Ikeda, N. (2000): Synchrotron X-ray diffraction study on the Verwey transition in Magnetite. Proceedings of ICF-8. *Jpn. Soc. Powder and Powder Metal.*, 135–139.
- Shapiro, S.M. and Iizumi, M. and Shirane, G. (1976): Neutron scattering study of the diffuse critical scattering associated with the Verwey transition in magnetite (Fe_3O_4). *Phys. Rev. B*, **14**, 200–204.
- Suekuni, K., Tsuruta, K., Kunii, M., Nishiate, H. Nishibori, E., Maki, S., Yamamoto, A. and Koyano, M. (2013): High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite. *J. Appl. Phys.*, **113**, 043712.
- Terasaki, I. Sasago, Y. and K. Uchinokura, (1997): Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals. *Phys. Rev. B*, **56**, R12685–R12687.
- 豊田丈紫 (2011): 熱電変換素子における熱応力の影響とモジュール設計. セラミックス, **46**, 933–937.
- Toyoda, T., Sasaki, N. Shimada, K., Okube, M. and Sasaki, S. (2011): High-Temperature Thermoelectric property of Layered $\text{La}_{2-2x}\text{Ca}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ manganites ($0.75 < x < 1.0$) *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 041101.
- 豊田丈紫, 佐々木直哉, 嶋田一裕, 田畑裕之, 奥部真樹, 佐々木聡 (2009): 酸化物熱電変換材料の磁気応答性に関する研究. 石川県工業試験場研究報告, **58**, 47–52.
- Toyoda, T., Sasaki, S. and Tanaka, M. (1997): X-ray diffuse Scattering of magnetite by the Valence-Difference Contrast Method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2247–2252.
- Verwey, E.J.W. and Haayman, P.W. (1941): Electronic conductivity and transition point of magnetite (“ Fe_3O_4 ”). *Physica*, **8**, 979–987.