解説

横方向熱電効果を有する Ni/Mg₂Si 複合材料の熱電特性に関する有限要素シミュレーション解析

伊藤 孝至*

名古屋大学大学院工学研究科化学システム工学専攻, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.

Finite Element Simulation Analyses on Thermoelectric Properties of Ni/Mg₂Si Composites with Transverse Thermoelectric Effects

Takashi ITOH*

Dept. Chemical Systems Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

Received September 29, 2018; Revised October 16, 2018; Accepted October 17, 2018

ABSTRACT

Phenomenon based on the transverse thermoelectric (TE) effect occurs by tilting the materials with anisotropic TE properties. For obtaining artificially the anisotropic TE materials, combining TE material and metal with a specific structure is a promising method. In this review, the Ni/Mg₂Si composites with two kinds of specific structures were focused on. Influences of the structural conditions (volume fraction and tilt angle of Ni) on the TE properties of those composite elements were quantitatively analyzed using a finite element simulation (FES), and the optimum structural conditions bringing the maximum TE performance were predicted. Furthermore, power generation performances of two kinds of the modules constructed by the tilted Ni/Mg₂Si composite elements with the optimum structural conditions were estimated using FES.

KEY WORDS

finite element simulation, magnesium silicide, nickel, composite, thermoelectric properties

1 はじめに

一般的な熱電モジュールは、Fig. 1 (a) に示すように p 型と n 型の熱電素子の上端同士又は下端同士を、電極を介して接合した II 型構造の素子対を交互に直列に連結した構造でできている。そのため、優れた性能を有する p 型と n 型両方の熱電材料が必要であり、できれば p 型、n 型が同系の材料であることが望ましい。Mg₂Si は、地球の地殻に豊富に存在し非毒性な元素である Si と Mg から成る n 型熱電化合物であり、300~600°C の温度範囲での熱電発電への用途が期待されている。この材料を用いて II 型構造の熱電モジュールを製造する場合には、p 型の Mg₂Si 系材料を相手材として用いるのが望ましい。p 型 Mg₂Si 系材料の研究は、多く報告されているが¹⁻⁷⁾、それらの材料は十分な熱電性能を有していないのが現状である。また、Mg₂Si の破壊靱性⁸⁾は、Al₂O₃ の約 20%、Bi₂Te₃ の約 60% 程度と低く、II 型熱電モジュールの製造時や使用時に電極との接合界面近傍の素子内部で熱応力によって亀裂が発生する場合がある。このような脆性的な

Mg₂Si を延性金属と組み合わせた複合材料では、機械的特性の向上が期待でき、さらにその複合の構造形態によっては、熱電特性に異方性を付与することが可能となる⁹⁻¹¹⁾。

熱電特性に異方性を有する材料を傾斜させた場合に、垂直方向に熱流を与えると横方向に熱起電力（電位差）が発生する現象（横方向熱電効果）が起こることが知られており、横方向熱電効果の応用研究が多く報告されている⁹⁻²⁰⁾。この現象を利用すれば、p、n 型どちらか一方の熱電材料と金属とで構成される傾斜複合材料を直列に連結した新しいタイプの熱電モジュール（Fig. 1 (b)）が構築できる。

本解説では、構造形態が異なる 2 種類の傾斜複合材料（傾斜積層 Ni/Mg₂Si 複合材料および傾斜棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料）の熱電特性に及ぼす構造条件（Ni 材の体積分率と傾斜角度）の影響を、有限要素シミュレーション（FES）を用いて詳しく調査した一連の研究⁹⁻¹¹⁾についてまとめて解説する。さらに、得られた知見から明らかとなった最適構造条件を有する 2 種類の傾斜複合材料素子でそれぞれ構成される新しいタイプの熱電モジュールの FES で求めた発電性能の結果についても解説する。

* Corresponding author, E-mail: itoh.takashi@material.nagoya-u.ac.jp

Fig. 1 Two kinds of typical TE modules; (a) a conventional Π -type module, and (b) a new type module in which tilted anisotropic TE composite elements are connected in series.

2 FESにおける設定条件と熱電特性の算出方法

金属材料の中でNiは、Mg₂Siと同等の線膨張係数 ($14 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)²¹⁾を有し、n型のゼーベック係数も有するため、Mg₂Siと複合化する金属としてNiを選択した。傾斜層状Ni/Mg₂Si複合材料および傾斜棒状Ni/Mg₂Si複合材料の素子モデルの典型例をFig. 2 (a), (b)にそれぞれ示す。Fig. 2 (a)に示す傾斜層状Ni/Mg₂Si複合材料の構造形態は、材料の組み合わせは異なるが熱電特性に異方性を発現できるとして以前より多くの研究実績¹³⁻¹⁹⁾のある構造形態である。Fig. 2 (b)に示す傾斜棒状Ni/Mg₂Si複合材料の構造形態は、研究実績がほとんどない形態ではあるが、熱電特性の異方性は確認されている²⁰⁾。両素子モデルの外形寸法は、ともに幅 (w) 40 mm, 高さ (h) 10 mm, 厚さ (t) 2 mmと設定した。二つの素子モデルにおいて、構造形態は異なるもののNi材は素子の横方向に対して傾斜角度 (θ) で傾斜して一列に2 mmの間隔 (s_L, s_R) で配置されており、それぞれの体積分率は層状Niの場合は層厚 (t_L) で、棒状Niの場合は角棒の太さ (t_R) で変化させた。それぞれの素子モデルにおけるNi材の体積分率 (v_f) は、次式で定義される。

$$\begin{cases} v_f \equiv \frac{t_L}{s_L} & \text{(Multilayer composite element model)} \\ v_f \equiv \frac{t_R^2}{s_R t} & \text{(Rod/matrix composite element model)} \end{cases} \quad (1)$$

これらの素子モデルの熱電特性の見積もりは、伝熱と電

Fig. 2 Two kinds of tilted Ni/Mg₂Si composite element models with different structural morphology; (a) a tilted multilayer Ni/Mg₂Si composite element model, and (b) a tilted rod-Ni/Mg₂Si composite one. ($w = 40 \text{ mm}$, $h = 10 \text{ mm}$, $t = 2 \text{ mm}$)

気の連成解析が可能である3次元有限要素解析ソフトウェア (ANSYS Release 16.0 & 18.0) を使用して行った。このFESでは、2種類の素子モデルの構成部材の熱電特性の温度依存データが必要となるので、Niは文献値^{22,23)}を、Mg₂Siは本研究グループでAlを1.0 at%添加して合成した材料の測定値²⁴⁾を採用して解析ソフトに入力した⁹⁻¹¹⁾。また、これらの複合材料の熱電特性における複合則および異方性を確認する目的で、Fig. 3 (a)に示す素子モデル (モデルA) についてもFESを行った。上下2種類の素子モデルでは、熱流と電流の方向は平行で、その方向に対してNi材を平行 ($//$) 方向および直角 ($\perp$) 方向にそれぞれ配列している。Fig. 3 (b)に示す素子モデル (モデルB) は、構造条件であるNi材の傾斜角度 (θ) および体積分率 (v_f) が熱電特性に及ぼす影響について調査するためのモデルである。この素子モデルでは、熱流は縦方向、電流は横方向となる。なお、素子モデルに与える温度差 (ΔT) は、400°C (高温側: 500°C, 低温側: 100°C) に固定した。

それぞれの素子モデルでFESから熱電特性を見積もるためには、まず素子に与えた ΔT に対する開放起電力 (V_o) と内部抵抗 (R) を求める必要がある。Fig. 4は、素子に所定の ΔT を与えた場合に素子に生じる電圧 (V) - 電流 (I) の関係の一例である。熱電素子では、その関係は直線関係

Fig. 3 Two types of element models; (a) Model A (parallel and orthogonal relation between Ni layer or rod and heat or electric current) for confirming mixture law and anisotropy in TE properties, and (b) Model B for investigating influence of structural conditions on TE properties. (HC: heat current, EC: electric current, ΔT : temperature difference, V : voltage)

Fig. 4 An example of V - I plot obtained from FES; V_o is open circuit voltage (V) and R is internal resistance (Ω).

($V = V_o - RI$) となり、 V 軸の切片から V_o が求まり、その直線の傾きから R が求まる。次に、求めた V_o と R の値から、 ΔT における素子の見掛け上のゼーベック係数 (S) と電気抵抗率 (ρ) は、それぞれ次式で算出した。

$$\begin{cases} S = -\left(\frac{V_o}{\Delta T}\right) & (\text{Model A}) \\ S = -\left(\frac{V_o}{\Delta T}\right)\left(\frac{h}{w}\right) & (\text{Model B}) \end{cases} \quad (2)$$

$$\rho = R\left(\frac{ht}{w}\right) \quad (\text{Models A \& B}) \quad (3)$$

3 FES から求めた熱電特性に関する定量解析と熱電性能予測

3.1 Ni/Mg₂Si 複合材料の熱電特性における複合則と異方性

モデル A (Fig. 3 (a)) に基づいて FES から求めたゼーベッ

Fig. 5 Changes of Seebeck coefficient ($S_{\perp}$, $S_{\parallel}$) and anisotropy ($S_{\perp}/S_{\parallel}$) for volume fraction of Ni based on Model A of (a) multilayer Ni/Mg₂Si composite element and of (b) rod-Ni/Mg₂Si composite element.

ク係数 ($S_{\perp}$, $S_{\parallel}$) およびその異方性 ($S_{\perp}/S_{\parallel}$) の Ni 材の体積分率 (v_f) に対する変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a), (b) は、それぞれ積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子および棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子における結果である。素子の構造形態の違いに関わらず $S_{\parallel}$ の絶対値は、 v_f が 0.1 まで急激に減少しその後はわずかに減少した。一方、 $S_{\perp}$ の絶対値も素子の構造形態の違いに関わらず v_f とともに減少しその減少率は増大した。ゼーベック係数の異方性は、積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の場合は $v_f = 0.6$ で最大値 9.2 に達し、棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の場合は $v_f = 0.5$ で最大値 8.5 となり、いずれの素子の場合も体積分率によって大きな異方性が発現することが明らかとなった。

積層 Ni/Mg₂Si 複合材料のゼーベック係数の複合則は、その構造形態から次式で表される⁹⁾。

$$\begin{cases} S_{\parallel}(v_f) = \frac{v_f \rho_{MS} S_N + (1 - v_f) \rho_N S_{MS}}{v_f \rho_{MS} + (1 - v_f) \rho_N} \\ S_{\perp}(v_f) = \frac{v_f \kappa_{MS} S_N + (1 - v_f) \kappa_N S_{MS}}{v_f \kappa_{MS} + (1 - v_f) \kappa_N} \end{cases} \quad (4)$$

ここで、 κ は熱伝導率で、下付きの添字 MS と N はそれぞれ Mg₂Si と Ni を意味する。

一方、棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子のゼーベック係数の複合則については、積層複合材料の場合を参考にして、その構造形態に基づいて次式¹¹⁾を導出できる。

$$\begin{cases} S_{//}(v_f) = \frac{v_f \rho_{MS} S_N + (1-v_f) \rho_N S_{MS}}{v_f \rho_{MS} + (1-v_f) \rho_N} \\ S_{\perp}(v_f) = \frac{\sqrt{v_f} \rho_{MS} \left\{ \frac{\sqrt{v_f} \kappa_{MS} S_N + (1-\sqrt{v_f}) \kappa_N S_{MS}}{\sqrt{v_f} \kappa_{MS} + (1-\sqrt{v_f}) \kappa_N} \right\} + (1-\sqrt{v_f}) \left\{ \sqrt{v_f} \rho_N + (1-\sqrt{v_f}) \rho_{MS} \right\} S_{MS}}{\sqrt{v_f} \rho_{MS} + (1-\sqrt{v_f}) \rho_N} \end{cases} \quad (5)$$

S_{MS} , ρ_{MS} および S_N , ρ_N の値は、それぞれモデル A を用いて $v_f=0$ および $v_f=1$ において式 (2), (3) で求めた値である。 κ_{MS} および κ_N の値は、それぞれモデル A を用いて $v_f=0$ および $v_f=1$ において FES で見積もることができる開放回路での熱流量 (Q_o) と温度差 (ΔT) および素子寸法 (w, h, t) から次式で求めた見掛け上の熱伝導率の値である。

$$\kappa = \left(\frac{Q_o}{\Delta T} \right) \left(\frac{ht}{w} \right) \quad (\text{Model A}) \quad (6)$$

このようにして求めた Mg₂Si および Ni の熱電特性 (S, ρ, κ) の一覧を Table 1 に示す。

これらの数値を複合則の式 (4), (5) に代入して算出した $S_{\perp}$, $S_{//}$ と v_f との関係は、それぞれ Fig. 5 (a) および (b) 中の実線で、異方性を表す $S_{\perp}/S_{//}$ と v_f との関係は破線で示す。どちらの複合材料素子においても、FES から求めたゼーベック係数の体積分率に対する変化は、式 (4), (5) で表される複合則に大変良く従うことがわかる。

次に、モデル A に基づいて FES から求めた電気抵抗率 ($\rho_{\perp}, \rho_{//}$) およびその異方性 ($\rho_{\perp}/\rho_{//}$) の Ni 材の体積分率 (v_f) に対する変化を Fig. 6 に示す。 Fig. 6 (a) に示す積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子では、 $\rho_{//}$ は v_f が 0.1 まで急激に減少しその後はわずかに減少したのに対して、 $\rho_{\perp}$ は v_f の増加に伴って直線的に減少した。 Fig. 6 (b) に示す棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子では、 $\rho_{//}$ は積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子と同様な変化であったが、 $\rho_{\perp}$ は v_f の増加に伴って減少しその減少率は徐々に小さくなった。電気抵抗率の異方性 ($\rho_{\perp}/\rho_{//}$) は、積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子において $v_f=0.5$ で最大値 24.9 となり、棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子において $v_f=0.4$ で最大値 17.4 となった。どちらの素子も電気抵抗率に大きい異方性を有しているが、積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の方が、その度合いが大きいことが判明した。

電気抵抗率の複合則は、積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の場合⁹⁾ は、次式で表される。

$$\begin{cases} \rho_{//}(v_f) = \frac{\rho_N \rho_{MS}}{v_f \rho_{MS} + (1-v_f) \rho_N} \\ \rho_{\perp}(v_f) = v_f \rho_N + (1-v_f) \rho_{MS} \end{cases} \quad (7)$$

棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の電気抵抗率の複合則に関しては、その構造形態に基づいて次式¹¹⁾を導出できる。

$$\begin{cases} \rho_{//}(v_f) = \frac{\rho_N \rho_{MS}}{v_f \rho_{MS} + (1-v_f) \rho_N} \\ \rho_{\perp}(v_f) = \frac{\left\{ \sqrt{v_f} \rho_N + (1-\sqrt{v_f}) \rho_{MS} \right\} \rho_{MS}}{(1-\sqrt{v_f} + v_f) \rho_{MS} + (\sqrt{v_f} - v_f) \rho_N} \end{cases} \quad (8)$$

Table 1 TE properties of Mg₂Si and Ni obtained from FES (Model A).

Material	S ($\mu\text{V/K}$)	ρ ($\mu\Omega\text{m}$)	κ (W/mK)
Mg ₂ Si	-229.4	21.90	4.25
Ni	-21.1	0.22	67.20

Fig. 6 Changes of electrical resistivity ($\rho_{\perp}, \rho_{//}$) and anisotropy ($\rho_{\perp}/\rho_{//}$) for volume fraction of Ni based on Model A of (a) multilayer Ni/Mg₂Si composite element and of (b) rod-Ni/Mg₂Si composite element.

式 (7) と (8) を比較すればわかるように、複合材料素子の構造形態の違いによらず $\rho_{//}$ は同じ式で表される。Table 1 で示した数値を複合則の式 (7), (8) に代入して算出して求めた $\rho_{\perp}$, $\rho_{//}$ と v_f との関係および異方性を表す $\rho_{\perp}/\rho_{//}$ と v_f との関係は、それぞれ Fig. 6 (a) および (b) 中の実線および破線で示されている。どちらの複合材料素子においても、FES から求めた電気抵抗率の体積分率に対する変化は、ゼーベック係数の場合と同様に複合則式 (7) および (8) に非常に良く従っている。

以上のように、積層 Mg₂Si/Ni 複合材料および棒状 Mg₂Si/Ni 複合材料の FES から求めた熱電特性は、それぞれの構造形態に基づく複合則によく従うことが確認できた。

3.2 傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の熱電特性に及ぼす構造条件の影響

Fig. 7 は、Ni 材の体積分率 (v_f) が異なる傾斜素子 (モデル B) における傾斜角度 (θ) に対するゼーベック係数 (S) の変化を示す。Fig. 7 (a) が積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の FES

Fig. 7 Changes of Seebeck coefficient for tilt angle of Ni in various values of v_r based on Model B of (a) multilayer Ni/Mg₂Si composite element and of (b) rod-Ni/Mg₂Si composite element.

から求まった結果で、Fig. 7 (b) が棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子のものである。いずれの複合材料素子においても S の絶対値は、 θ が 0° と 90° でほぼゼロに等しく、 v_r に関わらず約 50° の傾斜角度で最大になった。同じ構造条件 (v_r と θ) で比較すると、積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の方が棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子よりも S の絶対値は大きい値となった。

ゼーベック係数と構造条件 (v_r と θ) との間の理論的關係は、一般的に次式で表される⁹⁾。

$$S(v_r, \theta) = \{S_\perp(v_r) - S_\parallel(v_r)\} \cos \frac{\pi}{180} \theta \cdot \sin \frac{\pi}{180} \theta \quad (9)$$

式 (9) は、複合材料の構造形態の違いによらず成り立つ理論的な関係式で、構造形態の違いは $S_\perp - S_\parallel$ の項の部分に反映される。式 (9) の両辺を $S_\perp - S_\parallel$ で割って、次式のように変形すると左辺は θ のみの関数となる。

$$\frac{S(v_r, \theta)}{S_\perp(v_r) - S_\parallel(v_r)} = \cos \frac{\pi}{180} \theta \cdot \sin \frac{\pi}{180} \theta \quad (10)$$

$S/(S_\perp - S_\parallel)$ と θ との関係を Fig. 8 に示す。なお、 $S_\perp$ と $S_\parallel$ の数値は、各複合材料のモデル A に基づいて v_r を変化させて FES から求めたゼーベック係数を採用した。Fig. 8 (a), (b) は、それぞれ積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子および棒状 Ni/Mg₂Si 複合

Fig. 8 Changes of $S/(S_\perp - S_\parallel)$ for tilt angle of Ni in various values of v_r based on Model B of (a) multilayer Ni/Mg₂Si composite element and of (b) rod-Ni/Mg₂Si composite element, together with broken and solid line curves expressed with Eqs. (10) and (11), respectively.

材料素子における関係である。Fig. 8 (a), (b) の破線は、式 (10) で表される理論的な関係を示している。注目すべきは、Fig. 8 (a), (b) のどちらの場合も FES から求めた関係は、 v_r の違いによらずある一つの曲線上にデータが集約される結果となったことである。しかし、その関係は、破線で表される理論的な関係から逸脱し、全般的に $S/(S_\perp - S_\parallel)$ の値は小さく、最大となる θ も高角度側にずれる結果となった。この理論的な関係からの逸脱は、素子モデル (モデル B) において素子の左右両端に電極を設けていることで電極近傍の電圧が上下方向で均一化されるという制約によってもたらされたものであると考えられるが、他の原因も含めた更なる検討が必要である。Fig. 8 の結果を踏まえると、 $S/(S_\perp - S_\parallel)$ と θ の関係は、複合材料素子の種類によらずある関数で定量的に表現できそうである。そこで、試行錯誤の結果、理論的な関係に修正項を加えた次式を提案した^{9,11)}。

$$\frac{S(v_r, \theta)}{S_\perp(v_r) - S_\parallel(v_r)} = \alpha \left(\frac{\theta}{90} \right)^\beta \cdot \cos \frac{\pi}{180} \theta \cdot \sin \frac{\pi}{180} \theta \quad (11)$$

ここで、 α と β は複合材料素子の種類に依存する定数である。式 (11) の修正項 $\alpha(\theta/90)^\beta$ は、複合材料素子の構造に由来する

物理的な意味を持つものではなく、経験的に決定された項である。 α はFESで求まる $S/(S_{\perp} - S_{\parallel})$ と理論値との差異を補正するための1以下の係数で、 β は0~1の範囲で変化する無次元化した $(\theta/90)$ の冪指数で、 θ に対する $S/(S_{\perp} - S_{\parallel})$ の変化が理論式の関係より低角領域で低めに抑えられピークとなる角度が高角側にずれることの補正を $(\theta/90)^{\beta}$ で表現したものである。これらの数値は、式(11)の形式において最小二乗法に基づく逐次近似²⁵⁾で決定した。Fig. 8 (a)に示す積層Ni/Mg₂Si複合材料素子の場合、 $\alpha = 0.998$, $\beta = 0.352$ で二乗平均誤差は 8.53×10^{-3} であった。一方、Fig. 8 (b)に示す棒状Ni/Mg₂Si複合材料素子の場合、 $\alpha = 0.882$, $\beta = 0.330$ で二乗平均誤差は 9.07×10^{-3} あった。Fig. 8 (a), (b)における実線は、式(11)にそれぞれの α と β の値を代入して得られた関係で、どちらの複合材料素子においても $S/(S_{\perp} - S_{\parallel})$ と θ の関係をよく表していることがわかる。

次に、 v_f が異なる傾斜素子（モデルB）の θ に対する電気抵抗率（ ρ ）の変化をFig. 9に示す。Fig. 9 (a)が積層Ni/Mg₂Si複合材料素子のFESから求めた結果で、Fig. 9 (b)が棒状Ni/Mg₂Si複合材料素子のものである。いずれの複合材料素子

においても電気抵抗率は、Ni材の体積分率に関わらず傾斜角度の増加に伴って増加したが、同じ構造条件（ v_f と θ ）で比較すると、積層Ni/Mg₂Si複合材料素子の方が棒状Ni/Mg₂Si複合材料素子より ρ は大きい値となった。

ρ と構造条件（ v_f と θ ）との間の理論的關係は、一般的に次式で表される⁹⁾。

$$\rho(v_f, \theta) = \rho_{\parallel}(v_f) \cdot \cos^2 \frac{\pi}{180} \theta + \rho_{\perp}(v_f) \cdot \sin^2 \frac{\pi}{180} \theta \quad (12)$$

式(10)と同様に式(12)は、複合材料の構造形態の違いによらず成り立つ理論的な関係式で、構造形態の違いは $\rho_{\perp}$ および $\rho_{\parallel}$ の値に反映されている。式(12)を次式のように変形すると左辺は θ のみの関数となる。

$$\frac{\rho(v_f, \theta) - \rho_{\parallel}(v_f)}{\rho_{\perp}(v_f) - \rho_{\parallel}(v_f)} = \sin^2 \frac{\pi}{180} \theta \quad (13)$$

Fig. 10は、FESから求めた $(\rho - \rho_{\parallel})/(\rho_{\perp} - \rho_{\parallel})$ と θ との関係を示す。なお、 $\rho_{\perp}$ と $\rho_{\parallel}$ の数値は、各複合材料のモデルAに基づいて v_f を変化させてFESから求めた電気抵抗率を採用した。

Fig. 10 (a), (b)は、それぞれ積層Ni/Mg₂Si複合材料素子およ

Fig. 9 Changes of electrical resistivity for tilt angle of Ni in various values of v_f based on Model B of (a) multilayer Ni/Mg₂Si composite element and of (b) rod-Ni/Mg₂Si composite element.

Fig. 10 Changes of $(\rho - \rho_{\parallel})/(\rho_{\perp} - \rho_{\parallel})$ for tilt angle of Ni in various values of v_f based on Model B of (a) multilayer Ni/Mg₂Si composite element and of (b) rod-Ni/Mg₂Si composite element, together with broken and solid line curves expressed with Eqs. (13) and (14), respectively.

び棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子における関係である。図中の破線は、式 (13) で表される理論的な関係である。FES から求めた $(\rho - \rho_{||})/(\rho_{\perp} - \rho_{||})$ と θ との関係は、どちらの複合材料素子においても、ゼーベック係数の場合と同様に v_f によらずある一つの曲線上にデータが集約される結果となった。しかし、その関係は破線で表される理論的な関係から逸脱し、全般的に $(\rho - \rho_{||})/(\rho_{\perp} - \rho_{||})$ の値は小さくなる結果となった。この理論的な関係からの逸脱の原因は、前述のように素子モデル（モデル B）において素子の左右両端に電極を設けていることで電極近傍の電圧が上下方向で均一化されるという制約によるものであると考えられるが、他の原因も含めた更なる検討が必要である。Fig. 10 の結果を踏まえて、 $(\rho - \rho_{||})/(\rho_{\perp} - \rho_{||})$ と θ の関係についても、理論的な関係に同様な修正項 $\gamma(\theta/90)^\delta$ を加えた次式を提案した^{9,11)}。

$$\frac{\rho(v_f, \theta) - \rho_{||}(v_f)}{\rho_{\perp}(v_f) - \rho_{||}(v_f)} = \gamma \left(\frac{\theta}{90} \right)^\delta \cdot \sin^2 \frac{\pi}{180} \theta \quad (14)$$

ここで、 γ と δ は複合材料素子の種類に依存する定数である。この修正項 $\gamma(\theta/90)^\delta$ も、複合材料素子の構造に由来する物理的な意味を持つものではなく、経験的に決定された項である。 γ は FES で求まる $(\rho - \rho_{||})/(\rho_{\perp} - \rho_{||})$ と理論値との差異を補正するための 1 以下の係数で、 δ は 0~1 の範囲で変化する無次元化した $(\theta/90)$ の冪指数で、 θ に対する $(\rho - \rho_{||})/(\rho_{\perp} - \rho_{||})$ の変化が理論式の関係より低角領域で低めに抑えられ全体的に高角側にずれることの補正を $(\theta/90)^\delta$ で表現したものである。この式の形式において最小二乗法に基づく逐次近似²⁵⁾で決定した。積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の場合 (Fig. 10 (a)) は、 $\gamma = 0.900$ 、 $\delta = 0.238$ で二乗平均誤差は 1.09×10^{-2} であった。一方、棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の場合 (Fig. 10 (b)) は、 $\gamma = 0.829$ 、 $\delta = 0.292$ で二乗平均誤差は 1.98×10^{-2} あった。Fig. 10 (a), (b) における実線は、式 (14) にそれぞれの γ と δ の値を代入して得られた関係で、どちらの複合材料素子においても $(\rho - \rho_{||})/(\rho_{\perp} - \rho_{||})$ と θ の関係を定量的にうまく表現できることがわかる。

3.3 Ni/Mg₂Si 複合材料を傾斜させた素子の最大熱電性能とその最適構造条件の予測

熱電性能を表す指標の一つである出力因子 (PF) は、次式で定義され主に熱電発電性能の評価に用いられている。

$$PF \equiv \frac{S^2}{\rho} \quad (15)$$

Ni/Mg₂Si 複合材料を傾斜させた素子の場合、式 (15) に含まれる熱電特性 (S と ρ) は、構造条件 (v_f と θ) に依存する数値である。Ni/Mg₂Si 複合材料を傾斜させた素子の PF は、2 種類の方法で式 (15) を用いて見積もることが可能である。一つは FES から求めた S と ρ を用いる方法 (FES 法) であり、もう一つは式 (4) 又は (5) と式 (11) から S を、式 (7) 又は (8) と式 (14) から ρ を計算で求めて用いる方法 (計算法) である。2 種類の傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子において、FES 法で求めた PF と計算法で求めた PF_{cal} との比較を Fig. 11 に示す。この図中には、計 324 個のデータがプロットされている。計

Fig. 11 Comparison between power factors (PF and PF_{cal}) obtained from FES and calculation in various values of v_f .

算法で求めた PF_{cal} は、FES 法で求めた PF に比較的良く一致した。二乗平均誤差は $6.67 \times 10^{-2} \text{ mW/mK}^2$ と十分小さい値であった。この結果から、計算法で求まる PF_{cal} で FES 法で求まる PF を十分代表できることが明らかとなった。

傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の PF を計算法で見積もることができれば、数多くの構造条件で FES を実行することなく容易に最大出力因子 PF_{max} を得る最適な構造条件を見出すことが可能となる。そこで、複合材料の PF に対する構造条件 (v_f と θ) の影響を調査するため、計算法を用いて PF を 0.01 間隔の v_f および 1° 間隔の θ について求めた。構造条件 (v_f と θ) が PF に及ぼす影響を、等高線図として Fig. 12 に示す。この等高線図は、2 種類の傾斜複合材料素子において算出した PF と Mg₂Si 単体素子²⁴⁾の PF_{MS} の比とした無次元の数値の等高線図である。因みに、その Mg₂Si 単体素子の PF_{MS} は、 2.40 mW/mK^2 であった。Fig. 12 (a) は、傾斜積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の PF/PF_{MS} の等高線図で、 $\otimes$ で示された構造条件 ($v_f = 0.89$, $\theta = 38^\circ$) の組合せで、 PF_{max} が 2.68 mW/mK^2 となり、わずか 11 vol% の Mg₂Si と Ni で構成された傾斜複合材料素子の PF が、Mg₂Si 単体素子の PF_{MS} を上回る結果となった。Fig. 12 (b) は、傾斜棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の同様な PF/PF_{MS} の等高線図で、 2.18 mW/mK^2 の PF_{max} を得た最適構造条件は $v_f = 0.81$, $\theta = 38^\circ$ であった。傾斜棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子では、 PF_{max} が Mg₂Si 単体素子の PF_{MS} を上回ることはなかったが、この素子でもわずか 19 vol% の Mg₂Si と Ni との構成で十分大きい熱電性能を有することが判明した。また、最適な傾斜角度が傾斜複合材料の種類によらず 38° と同じであったことは興味深い結果である。これらの予測された最適構造条件は、粉末冶金プロセスで製造する傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子を設計する際の有効な指針となる。

3.4 最適構造条件を有する傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子によって構成された熱電モジュールの発電性能に関するシミュレーション

前節で予測した最適構造条件を有する 2 種類の傾斜 Ni/

Fig. 12 Contour maps of power factor ratio (PF/PF_{MS}) representing influences of volume fraction and tilt angle of Ni on power factor obtained by calculation method; (a) contour map for multilayer Ni/Mg₂Si composite element and (b) one for rod-Ni/Mg₂Si composite element. (PF_{MS} : Power factor of Mg₂Si alone)

Mg₂Si 複合材料素子でそれぞれ構成された2種類の熱電モジュールを想定して、それぞれの発電性能の見積もりをFESを用いて実施した。想定した熱電モジュールをFig. 13に示す。Fig. 13 (a)は、最適構造条件 ($v_f = 0.89, \theta = 38^\circ$) を有する傾斜積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子 (40 × 10 × 2 mm) 16枚を厚み0.5 mmのNi電極を介して直列に連結して配置し、上下にSi₃N₄の絶縁板 (40 × 39.5 × 0.5 mm) を接合した熱電モジュールである。Fig. 13 (b)の熱電モジュールも同様な構成であるが、傾斜積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子16枚が、最適構造条件 ($v_f = 0.81, \theta = 38^\circ$) を有する傾斜棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子 (40 × 10 × 2 mm) 16枚に置き換わったものである。熱電モジュール内部の素子横断面占有率は、いずれも85.3%であった。これらの熱電モジュールには、上下面に400℃の温度差 (上面温度: 500℃, 下面温度: 100℃) を与えることによって、発生する電流と電圧から出力をFESを用いて

Fig. 13 TE modules (41 × 39.5 × 11 mm) constructed with (a) 16 pieces of tilted multilayer Ni/Mg₂Si composite element ($v_f = 0.89, \theta = 38^\circ$) and with (b) 16 pieces of tilted rod-Ni/Mg₂Si composite element ($v_f = 0.81, \theta = 38^\circ$).

求めた。その結果、傾斜積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子によって構成された熱電モジュール (Fig. 13 (a)) では、電圧0.60 V時に最大出力11.33 Wとなり、その際の出力密度は717 mW/cm²となった。一方、傾斜棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子によって構成された熱電モジュール (Fig. 13 (b)) では、電圧0.45 V時に最大出力8.23 W、最大出力密度521 mW/cm²の結果を得た。傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子を用いたどちらの熱電モジュールも出力密度が500 mW/cm²以上の結果となり、優れた発電性能を示すことがわかった。

4 まとめ

有限要素シミュレーションを用いて、構造形態が異なる2種類の傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子の熱電特性に及ぼす構造条件の影響について詳しく調査して解析を行った結果について解説した。内容をまとめると以下の通りである。

- (1) 数値シミュレーション結果から求めたゼーベック係数と電気抵抗率は、素子の構造形態によらずそれぞれの複合則によく一致した。
- (2) 熱流と電流方向が直交する場合における傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料のゼーベック係数と電気抵抗率は、どちらの構造形態の複合材料素子でもNi材の体積分率と傾斜角度によって大きく変化した。数値シミュレーションから得られた結果は、理論式から逸脱する結果となった。
- (3) 理論式に補正項を加えた定量式を用いることで、ゼーベック係数と電気抵抗率はNiの体積分率と傾斜角度の関数として定量的に求められることを見出した。

- (4) 2種類の傾斜複合材料素子において、最高の熱電性能（出力因子）を示す最適な構造条件が存在し、傾斜積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子では Ni の体積分率 0.89、傾斜角度 38° で出力因子の最大値が 2.7 mW/mK となった。傾斜棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子では、Ni の体積分率 0.81、傾斜角度 38° で出力因子の最大値が 2.2 mW/mK となった。
- (5) 最適構造条件を有した傾斜 Ni/Mg₂Si 複合材料素子によって構成されたモジュールの熱電発電シミュレーションを実施したところ、最大出力密度は傾斜積層 Ni/Mg₂Si 複合材料素子のモジュールで 755 mW/cm²、傾斜棒状 Ni/Mg₂Si 複合材料素子のモジュールで 549 mW/cm² となった。

文 献

- 1) M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai, N. Hamada: J. Appl. Phys., **104** (2008) 013703/1-8.
- 2) Y. Isoda, S. Tada, T. Nagai, H. Fujiu, Y. Shinohara: Mater. Trans., **51** (2010) 868-871.
- 3) H. Ihou-Moukoa, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, H. Scherrer: J. Alloy. Compd., **509** (2011) 6503-6508.
- 4) G. Jiang, L. Chen, J. He, H. Gao, Z. Du, X. Zhao, T. M. Tritt, T. Zhu: Intermetallics, **32** (2013) 312-317.
- 5) W. Liua, K. Yina, X. Sua, H. Lia, Y. Yana, X. Tanga: Intermetallics, **32** (2013) 352-361.
- 6) D. Berthebaud, F. Gascoin: J. Solid State Chem., **202** (2013) 61-64.
- 7) X. Tang, Y. Zhang, Y. Zheng, K. Peng, T. Huang, X. Lu, G. Wang, S. Wang, X. Zhou: Appl. Therm. Eng., **111** (2017) 1396-1400.
- 8) R. D. Schmidt, X. Fan, E. D. Case, P. B. Sarac: J. Mater. Sci., **50** (2015) 4034-4046.
- 9) T. Itoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **64** (2017) 501-509.
- 10) T. Itoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **65** (2018) 154-157.
- 11) T. Itoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **65** (2018) XXX-YYY (投稿中).
- 12) A. A. Snarskii, L. P. Bulat: Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, Ed. by D. M. Rowe, CRC press, Chapter 45 (2006).
- 13) Th. Zahner, R. Förg, H. Lengfellner: Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 1364-1366.
- 14) A. Kyarad, H. Lengfellner: Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 5613-5615.
- 15) A. Kyarad, H. Lengfellner: Appl. Phys. Lett. **89** (2006) 192103/1-3.
- 16) T. Kanno, S. Yotsuhashi, A. Sakai, K. Takahashi, H. Adachi: Appl. Phys. Lett., **94** (2009) 061917/1-3.
- 17) K. Takahashi, A. Sakai, T. Kanno, H. Adachi: Appl. Phys. Lett., **95** (2009) 051913/1-3.
- 18) S. A. Ali, S. Mazumder: Int. J. Heat Mass Transfer, **62** (2013) 373-381.
- 19) B. Qian, F. Ren: Int. J. Heat Mass Transfer, **95** (2016) 787-794.
- 20) B. Qian, F. Ren: Energies, **10** (2017) 1006/1-11.
- 21) Japan Soc. Mechanical Engineers: JSME Data Book: Heat Transfer 5th Edition, Maruzen, (2009) 282.
- 22) M. V. Vedernikov, N. V. Kolomoets: Soviet Physics-Solid State, **2** (1961) 2420-2427.
- 23) Japan Inst. Metals: Metal Databook 4th Edition, Maruzen, (2004) 14.
- 24) T. Itoh, A. Tominaga, T. Jinushi, Z. Ishijima: J. Jpn. Soc. Powder Power Metallurgy, **61** (2014) 324-328.
- 25) M. Ichinose: Gosaron, Baifukan, (1953) 54-57.