研 究

p 型 AgSbTe_2 -(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ 熱電モジュールの作製とその評価

久保 雅崇, 伊藤 孝至, 徳田 公平, 単 佳義, 北川 邦行

名古屋大学高効率エネルギー変換研究センター, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.

Fabrication of Segmented p-type AgSbTe_2 -(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ Thermoelectric Module and its Performances

Masataka Kubo, Takashi Itoh, Kohei Tokuda, Jiayi Shan and Kuniyuki Kitagawa

Research Center for Advanced Energy Conversion, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya 464-8603.

Received October 8, 2003

SYNOPSIS

A segmented p-type thermoelectric module of AgSbTe_2 -(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ was fabricated by a Spark Plasma Sintering (SPS) process and its performance was evaluated with both calculations and measurements. Each powder of AgSbTe_2 and (Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ was consolidated by the SPS process. Various temperature distributions in the two-segmented module were simulated by solving an unsteady one-dimensional equation of heat conduction based on the obtained data of thermoelectric properties. An optimum junction point of two elements was predicted from numerical changes in the performances with the connecting position of two materials. Several materials for the electrodes were tested to find better bonding condition between the thermoelectric material and the electrode by SEM-EDX. Finally, the performances of the fabricated module were measured. It was found that the performances predicted by the calculation were in fairly good agreement with the measured ones.

KEY WORDS

Thermoelectric generation, Segment type, SPS sintering, p-type AgSbTe_2 -(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ module

1 緒 言

固体素子を用いて熱エネルギーから電気エネルギーへの直接変換する熱電発電は, 大規模な発電施設や複雑なメンテナンスを必要とせず, 離散した多様な熱源を利用できるなど様々な利点を有している. そのため, その応用, 特に廃熱などの未利用エネルギーの利用を目的とした様々な研究がなされている. 例えば Omer や Lenoir らは太陽光発電から^{1,2)}, Wu や Rowe らはプラントから^{3,4)}放出される廃熱を利用した熱電発電システムの研究を行った. また, Rinehart や El-Genk らは宇宙における発電方法として, 放射性同位元素を熱源とした熱電発電に関する研究を行った^{5,6)}. しかし, 熱電変換システムの発電電力量や変換効率, は他の発電システムに比べかなり低いことが課題となっている.

AgSbTe_2 は, 熱伝導率がその他の材料より比較的 low, ゼーベック係数が中温域で最も一般的である PbTe よりも高いため, 500 K から 800 K の中温域における有用な p 型熱電素子のひとつである⁷⁾. (Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ は, 300 K から 450 K の低温域で高い性能指数 ($ZT \geq 1.0$) を持つ最も優れた p 型熱電素子である.

しかし, これらの性能指数は材料固有の温度依存性を持ち, 使用温度が適切な温度範囲から逸脱した場合, 性能が急激に低下してしまう欠点を有する. 熱電素子に生じる開放熱起電力 V は, 素子のゼーベック係数 S と素子の高温, 低温端の温度差 ΔT の積で与えられる ($V = S\Delta T$). したがって, ΔT を大きくすることで V を増加させることが可能となるが, 素子単体では, 高い性能を維持する温度範囲が狭いため, 温度差を大きくしてもあまり出力増加は期待できず, 逆に効率を減少させる結果となる. この欠点を克服するひとつの方法として, 幅広い温度域で高い性能指数を保つように, 異なった熱電素子を接合させる分割接合型熱電材料の概念が広く知られている^{8,9)}. しかし, 素子界面での反応層の生成や熱応力の違いによって生じるクラックや素子中の温度制御が困難であるなど様々な問題がある.

これらの問題を軽減することを目的として, 本研究では, p 型 AgSbTe_2 -(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ 熱電モジュールを放電プラズマ焼結 (SPS) 法を用いて作製し, その性能を計算結果と実験結果から検討した. はじめに熱電素子の最適な接合位置を数値解析によっ

て求め、この結果に基づいてp型のAgSbTe₂と(Bi,Sb)₂Te₃の接合および焼結をSPS法によって行い、分割接合型の熱電モジュールを作製した。作製されたモジュールの界面を観察し、接合部や電極部の界面性状について評価した。また、モジュールの開放熱起電力や内部電気抵抗を測定し、数値計算の妥当性を検討するとともに、その性能評価を行った。

2 最適接合位置の算出と性能予測

2.1 計算方法

p型AgSbTe₂-(Bi,Sb)₂Te₃熱電モジュールを作製する指標として、予め接合位置の最適条件を算出することとした。はじめに非定常1次元熱伝導方程式を差分法で解くことにより素子内の温度分布を算出した。

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q \quad (1)$$

$$Q = JT \frac{\partial S}{\partial x} + \frac{J^2}{\sigma} \quad (2)$$

解析するにあたり、差分格子は50点の等間隔格子とし、Eq. (1)における熱電素子の各熱物性値(密度 ρ 、熱伝導率 κ 、比熱 c 、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ)の温度依存性を考慮にいれた。高温側の境界条件としては、最初に5 K/minの昇温速度で目的の温度まで高温部温度 T_h を上昇させ、その後、素子の温度分布が一定になるまで T_h を一定とするようにした。低温側は熱が $T_c=293$ K一定の水中へ移動するものと仮定し、熱伝達率 h を用いて以下の式を用いて計算した。

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{1}{\kappa} h(T - T_c) \quad (3)$$

数値計算によって、素子内の温度分布と開放熱起電力 V を算出し、この結果から電力 P と変換効率 η を求め¹⁰⁾、最適接合位置について検討した。

2.2 計算結果

Fig.1に高温部温度 $T_h=673$ Kで得られる電力 P が高温端からの接合位置 L によってどのように変化したかを示す。このFig.1で接合位置、 $L=0.0$ と 1.0 はそれぞれ(Bi,Sb)₂Te₃とAgSbTe₂

Fig.1 Calculated relationship between generated electric power and segment position ($T_h=673$ K).

熱電素子単体の試料であることを示している。この結果から最適接合位置は、最大電力が315.3 mWとなる $L=0.3$ であった。従って、熱電素子を作成する際、最大の性能を有すAgSbTe₂と(Bi,Sb)₂Te₃の最適分割比は3:7であることが分かった。

Fig.2に得られた最適比の熱電素子における電力 P および変換効率 η の高温部温度 T_h への依存性を示す。数値計算から予測すると今回用いた熱電材料の性能は、次のようになった。 $T_h=650$ Kのとき最大電力 $P_{max}=350$ mWとなり、変換効率は $T_h=630$ Kのとき最大となり、 $\eta_{max}=8.4\%$ を得た。

3 材料作製と実験方法

分割接合型熱電モジュールをSPS法で作製するために、AgSbTe₂粉末とBi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃粉末(共に溶製材、粒径<10 μ m)を使用した。素子の両端に取り付ける電極材料には、Ni粉末(純度99.99%, 粒径<3 μ m)もしくはAl粉末(純度99.999%, 粒径<10 μ m)を使用した。Fig.3に示したような、以下のプロセスによって熱電モジュールを作成した。

- (1) 低温側の電極材料粉末を内径20mmの黒鉛ダイスに充填し、40MPaにて圧粉する。
- (2) p型Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃化合物の粉末を(1)で作られた圧粉体の上に充填し、40MPaにて圧粉する。
- (3) p型AgSbTe₂化合物の粉末を(2)で作られた圧粉体の上に充填し、40MPaにて圧粉する。
- (4) 高温側の電極材料粉末を(3)で作られた圧粉体の上に充填し、40MPaにて圧粉する。
- (5) 放電プラズマ焼結装置(住友石炭鉱業株式会社製, SPS-1050)を用いて、加圧力を40MPaに保持し、焼結温度673 Kで10分間焼結する。焼結は10 Pa以下の真空中で行い、焼結後室温まで6時間かけて徐冷する。

作製された熱電モジュールの高さは10 mmであり、2つの電極、AgSbTe₂、(Bi,Sb)₂Te₃の高さは、それぞれ3.0 mm、2.4 mm、5.6 mmであった。熱電素子の接合部における界面観察のため、素子を接合面に対して垂直に切断し、十分に研磨を行った。この研磨面を走査型電子顕微鏡(SEM, 株式会社日立製作所製, S-3000N)により観察し、個々の元素をSEM付属のエネルギー分散型X線分析法(EDX)を用いて同定した。また、モ

Fig.2 Calculated dependences of generated electric power and conversion efficiency on hot side temperature.

Fig.3 Fabrication procedure and dimension of the layered p-type thermoelectric module of AgSbTe_2 -(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$.

Fig.4 Experimental Apparatus.

ジュールの熱起電力と内部抵抗をFig.4に示す実験装置によって測定した。実験では電気ヒーターを熱源として用い、それにモジュールの高温端を取り付けた。モジュールの周囲を断熱材で覆うことにより熱の放出を防ぐとともに、低温端には水冷ジャケットを取り付け、熱伝達の促進を図った。この実験では、電気ヒーターの温度を323–723 Kの範囲で50 K間隔で変化させた場合の、開放熱起電力 V および内部電気抵抗 r の挙動を調べた。開放熱起電力と内部電気抵抗はFig.4に示すような実験装置を用いて測定した。Fig.4のように、 $R_L = 1.0 \Omega$ の外部抵抗とスイッチが含まれた電気回路を組み、回路全体の電圧 V_1 (スイッチオフ時は開放起電力 V)と、外部抵抗の両端

Fig.5 SEM-EDX results across the interface between AgSbTe_2 and (Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$.

にかかる電圧 V_2 を測定し、その結果から素子の内部電気抵抗 r を以下の式から算出した。

$$r = R_L \frac{V - V_1}{V_2} \quad (4)$$

4 結果と考察

4.1 SEM-EDX による素子接合界面の観察

本実験の焼結プロセスによる素子内部の影響を検討するために、SEM-EDXによる素子断面の観察を行った。Fig.5に AgSbTe_2 , (Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ 接合界面の断面組織の観察結果を示す。図中の(a)はSEM写真であり、上部が AgSbTe_2 、下部が(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ となっている。(b)は(a)におけるAg元素分布を示している。図中の白線は、 AgSbTe_2 と(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ の接合界面である。Fig.5(a)から接合界面部には亀裂や反応層、空孔などの内部欠陥は観察されない。したがって、本実験の焼結プロセスによって良好な接合界面が得られたと言える。しかし、(b)では(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ 側への銀の拡散が見られる。この拡散は、焼結中にAgとSbとの置換によって起こり、接合界面近郊における AgSbTe_2 および(Bi,Sb) $_2\text{Te}_3$ の各層の組成に変化をもたらすものと考えられる。これらの結果から、欠陥のような巨視的な面からは素子性能の減少はほとんどないが、拡散のような微視的な面から性能が低下する可能性があるものと考えられる。

Fig.6は、Ni電極と AgSbTe_2 との接合界面におけるSEM写真と元素分析の結果を示している。Fig.6(a)はSEM写真であるが、界面付近にいくつかの気孔や亀裂が生成しており、さらに約40 μm 幅の反応層が形成されていることが分かる。EDX分析の結果(Fig.6(b),(c),(d))からは、 AgSbTe_2 へのNiの拡散が確認され、また、SbやTeのNi電極への拡散も確認される。従って、Ni, Sb, Teの相互拡散が焼結中に起こり、Niが AgSbTe_2 と反応したものと考えられる。

Fig.6 SEM-EDX results across the interface between AgSbTe₂ and Ni electrode.

Fig.7 SEM-EDX results across the interface between aluminum electrode and AgSbTe₂ (upper) and (Bi,Sb)₂Te₃ (lower).

Fig.7は、Al電極とAgSbTe₂、(Bi,Sb)₂Te₃との接合界面におけるSEM写真と元素分析結果である。この図から、二つの接合界面ともにNi電極を接合したときのような、気孔や亀裂の生成は見られない。また、AlやTeの相互拡散もほとんど観察されないことが分かる。したがって、電極とAgSbTe₂、(Bi,Sb)₂Te₃

との接合界面の観察から、Alは電極材料として有用な材料のひとつであるといえる。

4.2 熱電モジュールの性能に関する計算結果と実験結果の比較
作製されたモジュールの開放熱起電力と内部電気抵抗を測定し、計算結果との比較からモジュールの性能について検討

(a) Relationship between heater temperature and thermo-electromotive force

(b) Relationship between heater temperature and internal electric resistance

Fig.8 Comparison between measured and calculated results.

した。測定の際には、電極としてAl粉末の焼結体を用いた。Fig.8に高温部温度に対する開放熱起電力と内部抵抗の変化を示す。Fig.8(a)において、熱起電力は実験結果と計算結果とで大きな違いを示し、温度域全体で実験結果が計算結果より低い値となった。これは、主に電極とヒーターもしくは水冷ジャケットとの接触熱抵抗が原因であると考えられる。したがって、実験結果の実際のモジュール高温部温度はより低いほうへシフトし、低温側の温度もより高いほうにシフトするため、モジュール間の温度差は見かけの温度差より小さくなり、熱起電力の値も低くなったと考えられる。しかし、実験結果と計算結果は定性的にはよい一致を示していることから、本研究で用いた数値計算方法は、分割接合型熱電素子の最適接続位置の予測に対して十分な妥当性を有していることが確認された。

Fig.8(b)から、内部電気抵抗の実験値は、計算値と比べ10倍以上も大きくなっていることが分かる。また、計算値は温度の増加とともに減少するのに対し、実験値は400 K付近まで減少し、それ以上の温度では温度上昇に伴って抵抗値が増加

Fig.9 Comparison of electric resistance ($T=298\text{ K}$).

するという結果となった。特に、高温部温度が600 K以上で内部電気抵抗が急激に上昇している。これは、測定後、熱応力の違いの影響でAl電極と $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ との接合界面に亀裂が観察されたことから、これが600 K以上の内部抵抗の上昇を引き起こした原因であると考えられる。したがって、熱応力による接合界面の剥離を防ぐ工夫をすることが今後の課題であるといえる。内部電気抵抗が計算値に比べ10倍大きくなったことに関しては、電極と導線間の接触抵抗、電極と素子間の接触抵抗、銀の $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ への拡散などの影響が考えられる。これらのパラメータがそれぞれどの程度影響を及ぼしているのかを議論するために、常温におけるモジュールの電気抵抗の計算結果をFig.9に示す。この図においてグラフは、左から電極間の抵抗、素子間の抵抗、素子間抵抗の計算値を示している。計算値は導線や電極との接触抵抗を含んでいないので、素子のみの抵抗であり、電極間の抵抗は、電極-導線間および電極-素子間の接触抵抗を含んでいる。この結果から、電極-素子間の接触抵抗が全体の約3割を占めていることがわかる。SEMの観察結果から、Al電極と素子との接合状態は良好であったが、その接触抵抗はかなり大きいことが分かった。また、電極-導線間の接触抵抗が多く占めているので、この抵抗を軽減させることが今後の課題である。

5 結 言

p型 AgSbTe_2 - $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 熱電素子を、SPS法を用いて作製し、その性能について数値計算と実験から検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 本研究で用いた AgSbTe_2 と $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ の分割接合型熱電素子の最適分割比は3:7となった。
- (2) 数値計算の結果、最大電力と変換効率はいずれも350 mW ($T_h=650\text{ K}$), 8.4% ($T_h=630\text{ K}$)となった。
- (3) SEM-EDXによる AgSbTe_2 と $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ の接合界面観察と

元素分析の結果から、亀裂や反応層は見られなかったが、(Bi,Sb)₂Te₃へのAgの拡散が確認された。

(4) Ni電極を用いた場合、界面に気孔や亀裂、反応層が確認されたが、Al電極ではそれらの欠陥や元素の拡散はほとんど確認されなかった。

(5) 電極とヒーターや水冷ジャケットとの接触抵抗の影響により、開放熱起電力の測定値は計算値よりも低い値となったが、定性的にはよい一致が得られた。

(6) 内部電気抵抗の測定値は、計算値に比べ10倍以上も大きくなった。この主な原因は、導線とモジュールの接触抵抗であるが、素子と電極との接触抵抗も大きな値を示した。このことから、よりよい性能を得るために、接触抵抗を減少させる方法について考慮する必要がある。

Nomenclature

h = convective heat transfer coefficient [W/m²·K]

J = electrical current density [A/m²]

L = non-dimensional device length [-]

P = generated electric power [W]

R_L = external electric resistance [Ω]

r = internal electric resistance [Ω]

S = Seebeck coefficient [V/K]

T : temperature [K]

t : time σ

V : thermo-electromotive force [V]

x : x -direction distance [m]

Z : figure of merit [1/K]

ΔT : temperature difference between hot- and cold-ends of device [K]

η : conversion efficiency [%]

κ : thermal conductivity [W/m·K]

ρ : mass density [kg/m³]

σ : electric conductivity [S/m]

Subscript

c: cold-end of device

h: hot-end of device

max: maximum value

文 献

- 1) S.A.Omer and D.G.Infield: "Design Optimization of Thermoelectric Devices for Solar Power Generation", Solar Energy Material and Solar Cells, 53(1998)67-82.
- 2) B.Lenoir, et al.: "Electrical performance of skutterudites solar thermoelectric generators", Applied Thermal Engineering, 23 (2003)1407-1415.
- 3) C.Wu: "Analysis of Waste-Heat Thermoelectric Power Generators", Applied Thermal Engineering, 16(1996)63-69.
- 4) D.M.Rowe: "Evaluation of thermoelectric modules for power generation", Journal of Power Sources, 73(1998)193-198.
- 5) G.H.Rinehart: "Design Characteristics and Fabrication of Radioisotope Heat Sources for Space Mission", Progress in Nuclear Energy, 39(2001)305-319.
- 6) M.S.El-Genk, et al.: "Efficient segmented thermoelectric uncouples for space power applications", Energy Conversion and Management, 44(2003)1755-1772.
- 7) R.Sakata, et al.: "Thermoelectrics -Principles and Applications-", Realize INC., (2001)210-213
- 8) M.Koizumi: "FGM Activities in Japan", Composites, 28B(1997) 1-4.
- 9) J.L.Cui, et al.: "Preparation, thermoelectric properties and interface analysis of n-type graded material FeSi₂/Bi₂Te₃", Materials Science and Engineering, B94(2002)223-228.
- 10) M.Kubo, et al.: "Effect of Incisions on Power Generation Performance of a Thermoelectric Device and Its Design Optimization", Kagaku Kougaku Ronbunshu, 28(2002)705-711