

## Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>および鉄を添加したAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>焼結体の熱電変換素子としての性能調査

### 1 はじめに

2つの金属あるいは半導体を接合し、その両端に温度差を与えると、温度差に応じた起電力が生じる。この現象はゼーベック効果として知られている。ゼーベック効果を利用して熱から電気へ変換する仕組みは、熱エネルギーが物質中の電荷（電子がキャリアならばn型の素子となり、正孔がキャリアならばp型の素子となる）の密度に偏りを生むことによって局所的な勾配がつくられ、物質中に起電力が発生する（図1）<sup>1)</sup>。熱電変換による発電は、昨今のエネルギー事情から注目されている再生エネルギーとして候補のひとつに挙げられている<sup>2)</sup>。耐火物のメーカーあるいはそれを使用するユーザーでは、高温に熱せられた部材から発する熱源が多く存在する。前述した熱電変換によって、このような排熱を電気に変換して回収できれば資源の有効利用に通ずると考えられる。

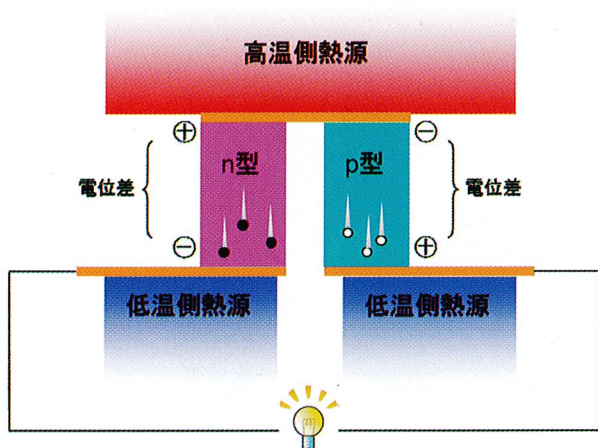


図1 熱電変換（発電）の原理

このような見地に立って、これまで合成してきた複合炭化物のひとつAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の熱電変換性能の調査を試みた。この化合物は耐火物の原料として期待できる可能性を秘めており、優れた耐熱性をもつAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>は高温環境で機能する材料への展開が見込まれる。その一方、学術的な側面においてこれまで報告例は少なく、基本的な物性は十分に把握されていない。炭化物からなる熱電変換素子の研究も多くない。よって、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>から創造される材料は新規性をもつ。以上の観点から、高温特性を利用した応用としてAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>焼結体の特性評価をはじめている。本報ではAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>焼結体の熱電変換性能について調査を行った。

### 2 実験

Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の合成原料は、アルミニウム粉末（99.3%）、シリコン粉末（97%）、鱗状黒鉛（98%）である。添加元素は鉄（99.9%）とした。各原料はAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>の理論組成となるように秤量した。鉄の添加量は構造体におよぼす導電性付与の関係<sup>3)</sup>からアルミニウム量に内掛けで10 mol%とした。各混合物を20時間乾式混合し、黒鉛ルツボで1973K（昇温速度10Kmin<sup>-1</sup>）、5時間アルゴン雰囲気中で合成した。冷却後、試料を20時間乾式粉碎して炭化物粉体を得た。

合成した粉体の緻密体を得るため、放電プラズマ焼結機（SPS, SPSシンテックス：現 富士電波工機）をもちいて焼結体をつぎの方法で作製した。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粉体を黒鉛質の50φ押し型に装填し、2073K（昇温速度30Kmin<sup>-1</sup>、保持なし）、加圧30MPa、真空雰囲気中で焼結した。一方、鉄を添加したAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>粉体も同様の50φ押し型に装填し、1973K（昇温速度30Kmin<sup>-1</sup>、保持なし）、加圧および雰囲気は同様の条件で焼結した。焼結体の密度は、ケロシンによるアルキメデス法で測定された。

緻密化した焼結体の熱起電力（ゼーベック係数）および比抵抗（体積抵抗率）は、熱電性能評価装置（ZEM-3, アルバック理工）をもちいて、直流4端子法により室温から773Kまで50K間隔で測定された。温度差は30Kとした。熱伝導率はレーザーフラッシュアナライザー（LFA 457, NETSCH Japan）により室温から773Kまで50Kごとに測定された熱拡散率、比熱および試料のかさ密度から算出された。

### 3 結果と考察

2073Kで焼結させたAl<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>（ASC2073とする）および1973Kで焼結させたFe(10%)-Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>（Fe10-ASCとする）の見かけ気孔率はそれぞれ0.19%および0.12%で緻密体を得た。

ASC2073およびFe10-ASCの各焼結体を5×5×t10mmに加工し、ゼーベック係数と導電率を測定した。それを図2（a）、（b）にそれぞれ示した。ゼーベック係数（a）は測定した全温度域にわたってすべて正となり、Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>のp型素子の特性を示した。熱起電力は温度とともに上昇し、より高温領域での起電力が大きい。Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>単体の焼結体の方が高い起電力を示した。炭化物はp型（キャリア粒子が正孔）の挙動を示す材料として知られている



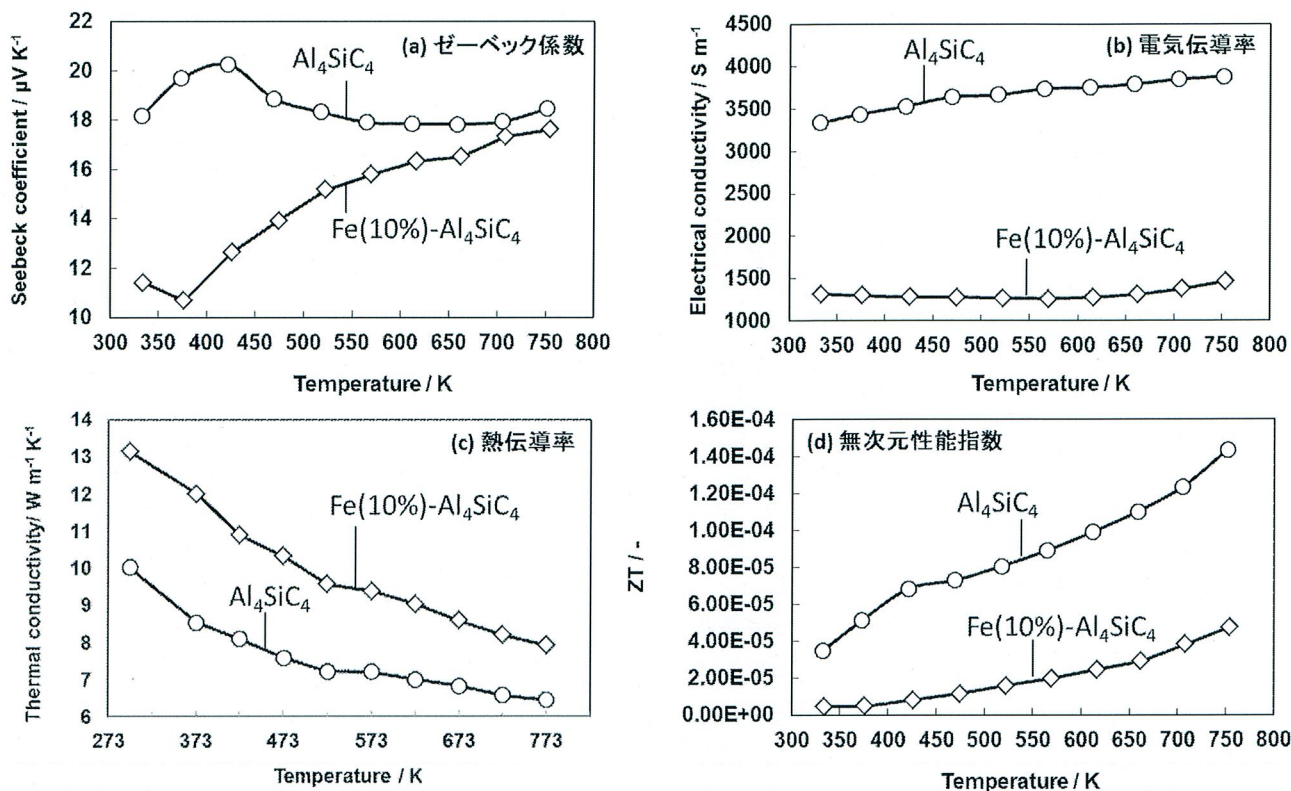


図2 2073Kで焼結した $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ と1973Kで焼結した $\text{Fe}(10\%)\text{-Al}_4\text{SiC}_4$ の熱電性能評価：(a) ゼーベック係数，(b) 電気伝導率，(c) 熱伝導率，(d) 無次元性能指数

が、本調査から複合炭化物 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ も p 型とわかった。n 型素子が示す性能に比肩する有用な p 型素子の材料は少ない。高性能の p 型素子の開発ができれば、図 1 に示した変換ロスが少ない II 型の熱電モジュールの開発に展開が期待されている。

電気伝導率 (b) も  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  単体の焼結体が優れていることがわかった。鉄の添加によって低温で  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  を焼結させることができるが、式 1 に示すように、起電力と電気伝導率はともに高い方が熱電変換性能を向上させる。鉄を添加するよりも  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  単体が熱電素子として有利である。

熱伝導率 (c) は焼結体を  $\phi 10 \times t 2\text{mm}$  に加工して測定した。測定値は鉄を添加した  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  が高く、鉄の共存による影響が大きいと思われる。しかし、熱電変換性能におよぼす熱伝導率は、式 1 が示すように反比例の関係にある。すなわち、熱伝導率が低い方が素子の両端にかかった温度差で生じた電荷を損失させにくくなる。測定結果は高温になれば熱伝導率が低下する傾向を示しており、さらに高温での挙動は興味もたれた。

以上の測定結果から、無次元性能指数  $ZT$  (d) を算出した  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  焼結体の熱電変換性能は、温度上昇とともに

に比例した。熱電変換性能におよぼす鉄の添加効果は今回の結果から示さなかった。 $ZT$  値は温度上昇とともに増加しており、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  単体で  $1.4 \times 10^{-4}$  @750K、鉄 10% 添加  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  焼結体で  $4.7 \times 10^{-5}$  @750K を示した。

#### 4 まとめ

$\text{Al}_4\text{SiC}_4$  焼結体の熱電変換性能評価から、 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  は p 型の材料である。鉄を添加する効果はゼーベック係数、電気伝導率の向上、熱伝導率の低下にいずれも寄与しなかった。 $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  焼結体の無次元性能指数  $ZT$  は  $1.4 \times 10^{-4}$  @750K であった。

#### 参考文献

- 1) 梶川武信ら，“熱電変換技術ハンドブック”，2008，p.3，東京
- 2) “NEDO再生可能エネルギー技術白書”，新エネルギー・産業技術総合開発機構，2010。

(主任研究員 西川 智洋)