

技術論文

汎用元素のみで構成する
熱電発電モジュールの開発

小島 宏康
Hiroyasu Kojima
竹内 崇浩
Takahiro Takeuchi

加藤 雅之
Masayuki Kato
奥田 直之
Naoyuki Okuda

概要

超スマート社会を支える電源技術の構築に向けて、汎用元素のみから構成される低コストかつ無害な熱電発電材料とそのモジュール化に成功した。材料の資源制約が小さいことによる低コスト化と廃棄の容易性という観点から、IoT機器を駆動させる独立電源としての応用が期待できる。

1. はじめに

近年、超スマート社会の実現に向けて多種多様なセンサが数多く必要とされている中で、IoT機器の駆動を支える自立電源の確保が求められている(図1)。現状、各種センサ用電源としてはボタン電池が主流となっているが、ボタン電池の交換コストやリサイクル性を考えると、メンテナンスフリーの代替電源の確保が課題として残されている。その中で、太陽電池は既に自立電源としての普及が進んでおり、導入事例も多い。一方、我々の周りには未活用熱源が多数存在し、その大部分は200℃以下の低温排熱である。この温度域の排熱を有効に活用することができれば、未利用エネルギーの高効率利用に貢献できる。また、室温近傍の微小温度差環境で各種センサの駆動を可能とする自立電源システムが構築されれば、冷却分野でのペルチェモジュールに加えて、発電分野における市場開拓に大きく貢献することに繋がる。

現在、市販されている熱電発電モジュール(以下、熱電モジュール)は、ビスマス・テルル系半導体材料が用いられている。しかし、材料自体の問題として、ビスマスもテルルもともに希少元素であるという点がある(テルルは、毒性元素でもある)。さらに、テルルは1兆個ともいわれているIoT機器を支えるだけの資源量を有していない。そのため、量産に資する普及型の熱電発電材料(以下、熱電材料)が望まれていた。現状では、200℃以下の温度域でビスマス・テルル系材料に匹敵する発電性能を有する材料は稀であり、さらにモジュール化まで研究開発が行われている例は限られている。



図1 超スマート社会にける活用分野

我々は、社会実装に資する低コストかつ無害の新規熱電材料の開発および量産可能なモジュール化技術の構築を通じて、わずかな温度差環境でもセンサ駆動に必要な電力を確保できる電源技術の確立を目指している。必要とされる材料特性は、内部抵抗を低減するために電気抵抗率が小さく、高い電圧を得るためにゼーベック係数が大きい必要があり、かつ、モジュールのダウンサイズや軽量化のために低い熱伝導率を兼備しなければならない。モジュール化の際には、熱電材料の高い耐酸化性、優れた機械特性や加工性に加えて、高信頼性電極接合技術の確立が要求される。

本稿で取り上げる室温動作が可能な新規環境調和型熱電材料は、(元素の資源量を簡便に表す指標である)クラーク数が1位の酸素を除く上位3位の元素であるシリコン、アルミニウム、鉄のみから構成されている(図2)。我々はこの鉄・アルミニウム・シリコン系新規熱電材料(合金組成: $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$)の頭文字をとりFAST材料と名付けた(Fe-Al-Si Thermoelectric Material)。

FAST材料は、室温近傍で動作が可能なビスマス・テルル系材料から置き換わるポテンシャルを有している。

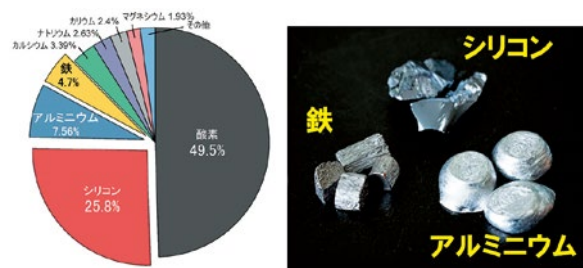


図2 (右)新規熱電材料を構成する3元素
(左)クラーク数上位の元素

以下,2.ではFAST材料の特性(耐酸化性,機械特性,熱電物性)について,3.ではモジュール試作の結果と発電実証実験について,4.では今後の展望について紹介する。

2. FAST材料の特性

センサ用自立電源としてメンテナンスフリーで長期使用に資する熱電モジュールを開発するためには,発電特性はもちろんのこと,優れた熱的安定性・耐酸化性・機械特性を兼備しなければならない。図3は,Real-view TG/DTA装置を用いて測定した結果である¹⁾。示差熱・熱重量同時測定装置に小型CCDカメラを搭載しており,従来の示差熱・熱重量(TG/DTA)のデータに加えて,試料の実像をリアルタイムに記録することができる。酸化の初期段階や析出挙動等を視覚的に捉えることができ,材料の化学的・熱的安定性評価に大きな力を発揮する。FAST材料は(大気中でも,)少なくとも650℃まではTG/DTAのデータには変化がなく,酸化や熱分解の兆候は見られなかった。また,試料表面に変化が見られず,化学的・熱的な安定性が高く,耐酸化性にも優れた材料であることを示している。一方,比較の為に評価した低温域で用いるビスマス・テルル系および中温域での廃熱回収用材料として期待されているマグネシウム・シリコン系においては,表面酸化の影響を避けることができないことから,FAST材料の方が熱的安定性や耐酸化性の点で優れているといえる。

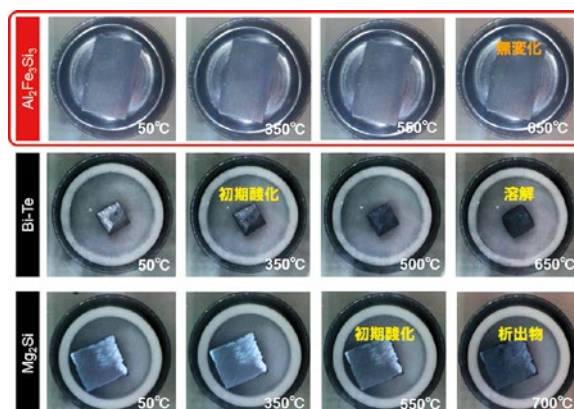


図3 FAST材料の熱的安定性と耐酸化性評価
(上段)鉄・アルミ・シリコン系(FAST)
(中段)ビスマス・テルル系(Bi-Te)
(下段)マグネシウム・シリコン系(Mg₂Si)

次に,モジュール化および社会実装に必要な材料は,優れた機械特性や加工性を兼備している。FAST材料が他の材料と比較して優れる点は,宇宙利用で実績のあるシリコン・ゲルマニウム系材料に匹敵する硬さと破壊靱性を両立した優れた機械特性を有することであり,一方で,多くの熱電材料はこの要件を満たしていない²⁾。図4に,超音波パルスエコー法によるFAST材料の音速測定実験の様子および測定結果,機械特性の予測値を示す。測定に用いた試料は,アーク溶解法にて作製した母合金を25 μm以下に粉碎し,放電プラズマ焼結法にて作製した緻密なバルク試料である。縦波および横波音速はそれぞれ7600m/s,4470m/sであり,第一原理フォノン計算から得られる(完全結晶の)値³⁾と比較して5%程度低い値を示している。この結果は,計算精度の観点からも良い一致を示しているといえる。但し,理論計算値は絶対零度での値に対応するために,比較する温度が根本的に異なる点に注意が必要である。音速測定から得られる体積弾性率,ヤング率,せん断弾性率はそれぞれ161GPa,255GPa,103GPaである。理論計算値と比較して,10%程度の差異が生じているが,概ね良い対応を示しており,優れた機械特性を有していることが理解できる。他の材料系と比較しても,長期使用に耐えうるバランスのとれた機械特性を有している材料系である。



図4 FAST材料の音速測定結果と機械特性³⁾

最後に,FAST材料の熱電物性について紹介する.第一原理計算を用いた材料スクリーニングにより, $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$ 相は狭ギャップを形成することが明らかになっている⁴⁾.報告されている状態図から生成組成域が非常に広いことが明らかになっており⁵⁾,ドーパントなしでP型・N型の制御が可能であることがFAST材料の特徴の一つである.図5(a)にゼーベック係数の温度依存性を示す⁶⁾.ゼーベック係数は単位温度あたりに生じる電圧であり,単位は $\mu\text{V}/\text{K}$ が用いられている.金属材料では通常数 $\mu\text{V}/\text{K}$ ~数十 $\mu\text{V}/\text{K}$ 程度と小さい値を示す.熱電材料として用いるためには使用想定温度域で $100\mu\text{V}/\text{K}$ 程度の大きなSeebeck係数を有している必要がある.FAST材料の使用温度域は 200°C 以下(500K 以下)を想定しており,この温度域でのSeebeck係数はP型・N型ともに $100\mu\text{V}/\text{K}$ に匹敵または越えている.モジュールの発電出力に直結する電気出力因子(パワーファクタ)は,ゼーベック係数(S)の二乗に電気伝導率(σ)を乗じて算出される($S^2\sigma$).図5(b)は電気出力因子の温度依存性を表したものであるが,P型・N型ともに最適温度域は 200°C 以下の温度域であり,これは主にSeebeck係数の温度依存性を反映している.

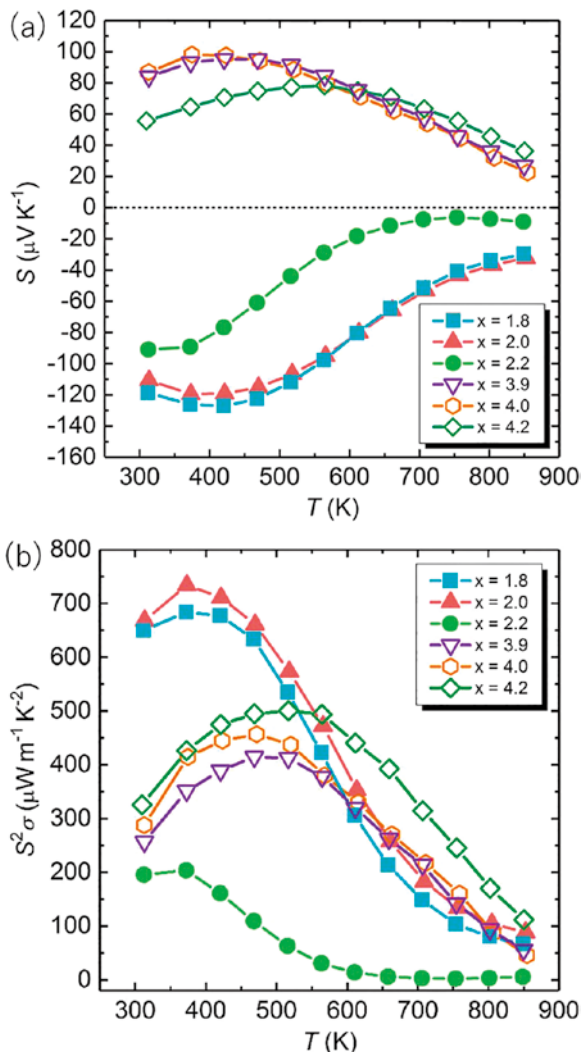


図5 FAST材の熱電物性

現状では,IoT機器を駆動させるレベルの材料の出力特性($\sim 70\mu\text{W}/\text{cm}^2$)が得られているが,第一原理計算から予測される程の高い電気出力因子は得られていない.しかしこれまでに蓄積した実験的知見(特性マッピング測定等)から,FAST材料の合成プロセスの最適化や最適組成の探索により,熱電性能が向上する余地は十分に残されている.熱電材料として重要な熱伝導率に関しては,室温で $5\text{--}6\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度⁴⁾であり,環境調和型熱電材料として研究されている鉄・シリコン系($\beta\text{-FeSi}_2$)や鉄・バナジウム・アルミニウム系(Fe_2VAI)と比較して $1/3$ 程度に抑えられている.さらに他元素ドーピングにより,室温で $3.5\text{--}4.5\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 程度までに低減した結果が報告されている⁷⁾.

以上のように,FAST材料は自立電源としてメンテナンスフリーで長期使用に資する優れた熱的安定性・耐酸化性・機械特性を有していることが大きなメリットであり,これらの特徴を併せ持つ材料は稀である.また,鉄・アルミニウム・シリコンといった資源制約を受け難い汎用元素のみから構成されることから,モジュールの低コスト化が可能になり,無害で廃棄も容易である点で既存のビスマス・テルル系材料を圧倒する優位性がある.

3. FAST材料モジュール試作

2.で述べたように,FAST材料は大規模な普及に資する特徴(耐酸化性,機械特性,熱電特性)を併せ持っており, 200°C 以下の未利用熱源を利用した発電が可能であることが明らかになった.

発電試験を実施するためのモジュール組付けを以下の手順で実施した(図6). 200°C 以下の使用を想定し,チップと基板の接合材としてハンダを選定した.基材との反応性が低いハンダを選定することで,試験時の接合部の信頼性を確保した.ハンダ接合のためには,その濡れ性確保および拡散防止層として熱電材料に金属中間膜を施工する必要がある.今回はFAST材料に対し,めっき工法にてNi膜を施工した.このめっき密着性はJIS規格(H 8504)を合格し,チップ加工および発電試験に充分耐えられる仕様と推測される.実際にダイシング工程の際にもめっき剥離は発生せず,チップ加工およびモジュール組付けは順調に行われた.

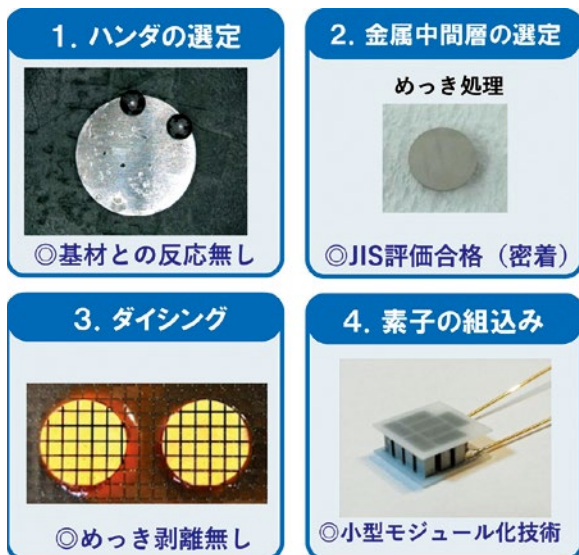


図6 モジュール組付け手順

今回は、予備試行として1cm角のセラミックス基板に7対のP型・N型FAST材料を直列に接続した小型モジュールを試作した。試作モジュールの開放電圧は室温から温度差5℃に対して6mVであり(図7)、材料性能と素子対数、温度差から予測される特性とほぼ同程度である。試作した複数のモジュールに対しても同等の結果が得られたことから、構築した接合技術の信頼性が高いことを示している。

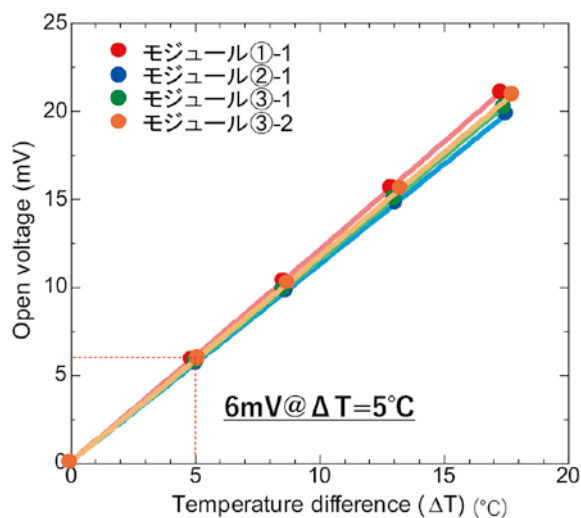


図7 試作モジュールの出力特性

4. 今後の展望

IoT機器駆動用自立電源としての応用を目指し、広範な普及に資する低コストかつ無害なFAST材料の高性能化とモジュール化に関して、産官学の研究開発体制に行っている。材料の低コスト化に加えて、長期使用に資する高い熱的安定性、優れた耐酸化性・機械特性や加工性を兼備しており、室温から200℃までの温度域での適用が可能な汎用熱電材料としての資質を有してい

る。更なる出力特性の向上と量産化可能な合成プロセスの構築、接合界面での接触抵抗の低減やモジュールの耐久性試験等をクリアし、周辺技術との協業を強化することによって、社会実装に向けて大きく前進することが期待される。

謝辞

本研究は(国研)物質・材料研究機構の高際氏、茨城大学池田先生と、日本学術振興会科学研究費補助金[基盤研究(B),課題番号:17H03421]、(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「エネルギー・環境新技術先導研究プログラム(2018~2020年度)」からの支援を受けて実施した。この場を借りてお礼申し上げる。

参考文献

- 1) Y.Takagiwa and Y.Shinohara, Scripta Mater. 172, 98 (2019)
- 2) S.Bathula, M.Jayasimhadri, and A.Dhar, Mater. Design 87, 414(2015)
- 3) Z.Hou, Y.Takagiwa, Y.Shinohara, Y.Xu, and K.Tsuda, ACS Appl. Mater. Interfaces 11, 11545(2019)
- 4) Y.Takagiwa, Y.Isoda, M.Goto, and Y.Shinohara, J. Therm. Anal. Calorim. 131, 281(2018)
- 5) M.C.J.Marker, B.Skolyszewska-Kuhberger, H.S.Effenberger, C.Schmetterer, and K.W.Richter, Intermetallics 19, 1919(2011)
- 6) Y.Takagiwa Y.Isoda, M.Goto, and Y.Shinohara, J. Phys. Chem. Solids 118, 95(2018)
- 7) Y.Shiota, K.Yamamoto, Y.Ohishi, K.Kurosaki, and H.Muta, J. Electron. Mater. 48, 475(2019)



小島 宏康

L&E技術部ヒートポンプG
ペルチェ設計に従事



加藤 雅之

L&E技術部ヒートポンプG
ペルチェ設計に従事



竹内 崇浩

L&E技術部ヒートポンプG
ペルチェ設計に従事



奥田 直之

L&E技術部ヒートポンプG
ペルチェ設計に従事