

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03383

研究課題名(和文)ゼーベックテンソルの非対角成分を活用した新型発電デバイスの創製

研究課題名(英文) Design and Power Generation of Tilted Multilayers via the Transverse Seebeck Effect

研究代表者

宮崎 讓 (MIYAZAKI, Yuzuru)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：40261606

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：熱流と直交する方向に起電力が生じる「非対角熱電効果」を利用した傾斜積層型発電モジュールの創製を目的として、計算機シミュレーションを基にしたモジュール設計と試作を行い、非対角熱電効果の発現を実証した。得られる電力出力は、多層膜中の熱電材料の層厚および傾斜角に依存し、層厚が10%程度で傾斜角が30°近傍において高い出力が得られることが明らかになった。実際作製されたモジュールでは、異種材料間で相互拡散が生じて性能が劣化することがわかった。試作された中で最も高い出力は、市販熱電モジュールを上回る性能を持つことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまであまり注目されていなかった、電流・熱流型の熱電発電モジュールの実現に向け、基礎研究によりその実現の可能性が高まるとともに、異種材料間の相互拡散を抑制する課題があることがわかった。この課題は、今後製造法を検討することで克服できる可能性が高い。

社会的には、膨大な100℃以下の低温排熱を熱リサイクルにより電力に変換するニーズが増えており、本研究開発は、こうした方面への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)： In order to fabricate tilted-multilayer-type power modules based on the off-diagonal thermoelectric (ODTE) effect, wherein the electric current flows perpendicular to the temperature gradient, we performed computer simulation and designed several prototype modules. Consequently, we have confirmed the occurrence of the ODTE effect. The output power was proved to depend on the relative thickness of the TE material, as well as the tilted angle of the module and the highest power was demonstrated to occur at around the relative thickness of ~0.1 and the angle of ~30 degree. In the actually fabricated modules, diffusion of constituent elements was confirmed to deteriorate the output power. Nevertheless, the highest output power was higher than that obtained from the conventional p-n-type TE modules.

研究分野：無機材料

キーワード：熱電変換 電気・電子材料 非対角熱電効果

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来より熱電発電に用いられてきた π 型発電モジュールは、素子を通る電流が熱流と平行になるため、必要電力を得るためには多数の pn 素子を電極を介して直列接合する必要がある。このため、接触抵抗が高くなり出力密度が低下し、機械的脆弱な異相界面が随所に発生して長期耐久性にも問題が生じる。一方、図 1 に示す傾斜積層体による「非対角熱電効果」を利用すれば、発電モジュールに与えられる熱流と直交する方向に熱起電力が生じるため、原理上、従来型熱電発電モジュールの短所を克服する実用発電デバイスの実現が期待できる。しかし、これまで非対角熱電モジュールの実現に向けて、素子材料や構造を詳細に検討した例はない。

2. 研究の目的

本研究では、非対角熱電効果を利用した実用レベルの新構造バルク発電モジュールの創製に向けて、素子材料に要求される電子構造と物性を系統的に理解し、最適な素子配列を実現するための学理を究明することを目的とした。

この目的達成に不可欠な、(1) 候補物質の抽出、(2) 傾斜積層体の熱電特性シミュレーション、(3) 傾斜積層 (非対角熱電) モジュール設計、(4) 傾斜積層モジュールの試作と発電特性評価、の 4 項目を順次遂行した。

3. 研究の方法

(1) 候補物質の抽出

第一原理計算およびボルツマン輸送に基づく熱電特性を、それぞれ WIEN2k および BoltzTraP コードを用いて評価した。得られたゼーベック係数、導電率および熱伝導率のテンソル成分から、それぞれの熱電特性および熱電出力因子を評価し、当該物質の持つポテンシャルを把握した。理論式によれば、当該物質が等方性 (立方晶) の結晶構造を有していても、傾斜角度を変えることで熱流に対する異方性が生じるので、積層体の傾斜角度を考慮した物質設計も併せて行った。

(2) 傾斜積層体の熱電特性シミュレーション

非対角熱電発電モジュールに生じる熱起電力は、ゼーベック係数の異方性 (垂直成分と水平成分の差) に加えて、傾斜角、素子の厚さ、およびモジュールのアスペクト比 (長さ/厚さ = l/d) にも依存する。種々の金属層元素に対して、これらのパラメータと候補物質の導電率を入力して得られる電力出力を、計算機シミュレーションにより導出した。

(3) 傾斜積層 (非対角熱電) モジュール設計

前項により抽出された傾斜積層体の構造を元に、層界面の不連続性や素子端部で生じる渦電流の影響を、有限要素法を用いてシミュレートし、傾斜積層体の最適構造を決定した。

(4) 傾斜積層モジュールの試作と発電特性評価

アーク熔解法により候補物質を合成し、金属層と所定の層厚で積層させた圧粉体を作製した。この圧粉体を、所定の温度と圧力のもとでプラズマ焼結を行い多層膜を得た。得られた多層膜を、所定の角度に傾斜させて切り出し、傾斜積層モジュールを得た。このモジュールに対して、走査型電子顕微鏡を用いてマイクロ構造と元素分布を評価するとともに、所定の温度差を与えて、非対角熱電効果による電力出力を評価した。

4. 研究成果

(1) 候補物質の抽出

まず金属層として、高導電性、易加工性、低毒性、低価格性および化学的安定性の観点から、銅とアルミニウムの 2 元素を選択した。これらに適う熱電材料の候補を第一原理計算により系統的に探索したところ、高マンガンケイ化合物および鉄基ホイスラー化合物が抽出された。これら 2 相に対して、室温近傍で高い出力因子が得られる組成を評価したところ、前者に対してはマンガンサイトを 2at% バナジウムで部分置換した $(\text{Mn}_{0.98}\text{V}_{0.02})\text{Si}_{1.72}$ 、後者に対してはアルミニウムサイトを 10at% シリコンで部分置換した $\text{Fe}_2\text{V}(\text{Al}_{0.90}\text{Si}_{0.10})$ がそれぞれ、5 mW/K²m 程度の最高出力因子を生成可能であることが判明した。

(2) 傾斜積層体の熱電特性シミュレーション

次に、熱電特性シミュレーションに必要な物性値を得るために、 $(\text{Mn}_{0.98}\text{V}_{0.02})\text{Si}_{1.72}$ および

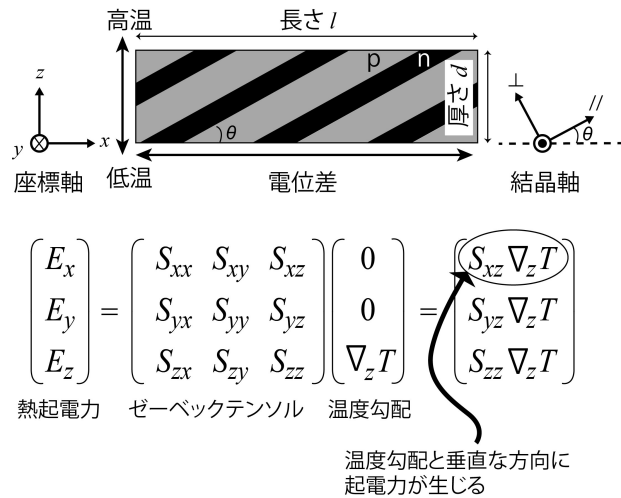


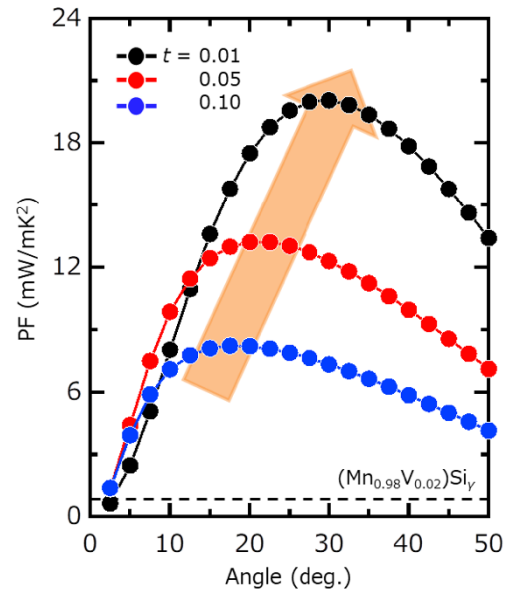
図 1 非対角熱電効果の原理。

Fe₂V(Al_{0.90}Si_{0.10}) の焼結体試料を実際に作製し、室温近傍における熱電特性を測定した。表 1 に、室温における銅と (Mn_{0.98}V_{0.02})Si_{1.72} および Fe₂V(Al_{0.90}Si_{0.10}) の焼結体試料の熱電特性 (ゼーベック係数 S 、導電率 σ 、熱伝導率 κ) の測定値を示す。

表 1 作製した多結晶試料の室温における熱電特性.

Compound	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	σ (S/cm)	κ (W/Km)
Cu	3.00	6.00×10^5	401
(Mn _{0.98} V _{0.02})Si _{1.72}	136	651	3.0
Fe ₂ V(Al _{0.90} Si _{0.10})	-125	1.88×10^3	13.0

これらの値を用いて、出力因子の傾斜角および素子厚依存性を計算機シミュレーションしたところ、熱電材料が (Mn_{0.98}V_{0.02})Si_{1.72} の場合に最大の出力因子が得られることが明らかになった。図 2 に、銅と (Mn_{0.98}V_{0.02})Si_{1.72} からなる多層膜の出力因子 PF の傾斜角および熱電材料の層厚比 t 依存性を示す。ここに層厚比 t は、全層厚に対する (Mn_{0.98}V_{0.02})Si_{1.72} の層厚である。図から、 t が小さいほど PF が高くなり、 $t = 0.01$ かつ傾斜角 30° 近傍で、PF が 20 mW/K²m を上回ることがわかる。これは、(Mn_{0.98}V_{0.02})Si_{1.72} 単体が室温において示す PF 値 (点線) 1.2 mW/K²m を大幅に上回る。しかし、実際に $t = 0.01$ のバルク多層膜を合成することは現実的ではないため、作製可能な $t = 0.05 - 0.10$ 近傍の PF をみてみると、 $t = 0.05$ では傾斜角 20° 近傍で、PF が 15 mW/K²m 程度、 $t = 0.10$ では傾斜角 18° 近傍で、PF が 8 mW/K²m 程度と、依然、熱電材料単体の PF を大幅に上回ることがわかる。

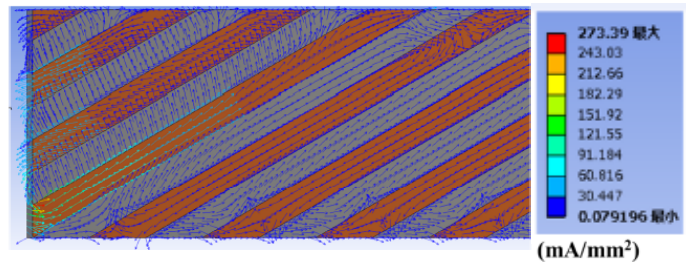


Fe₂V(Al_{0.90}Si_{0.10}) に対しても同様なシミュレーションを行ったところ、実現可能な PF の最高値は $t = 0.05$ 、傾斜角 20° 近傍での 14 mW/K²m であった。

図 2 銅と (Mn_{0.98}V_{0.02})Si_{1.72} からなる多層膜の出力因子の傾斜角度および層厚依存性.

(3) 傾斜積層 (非対角熱電) モジュール設計

有限要素法による起電力シミュレーションにより、モジュール内に生じる電圧分布が、ゼーベック効果による起電力の寄与以外に渦電流の寄与が無視できないことが明らかになった。図 3 に、銅と熱電材料の厚さを同一と仮定してシミュレーションを行った電流密度ベクトルを示す。



モジュールの左側に、渦電流が顕著に認められるが、これは、異なる物質の積層界面で生じる電位差に起因する。渦電流の寄与は、全電圧の 20% 程度にも達することが明らかになった。

図 3 有限要素解析により得られたモジュール左側の電流密度ベクトル.

(4) 傾斜積層モジュールの試作と発電特性評価

上記シミュレーションの結果に基づき、種々の層厚・傾斜角を有する傾斜積層膜を作製し、非対角熱電特性の測定を行った。図 4 に、傾斜積層モジュールの非対角熱電特性測定系の概略を示す。モジュール上部をヒータにより加熱し、下部を冷却して上下方向に熱流を発生させ、モジュール左右端に取り付けられた電極により起電力を測定した。また、モジュール面の温度分布を、FLIR 社のサーモカメラ T640 および T1050 を用いてモニターした。モジュール表面にはカーボンスプレーを塗布し、温度測定精度の向上を図った。

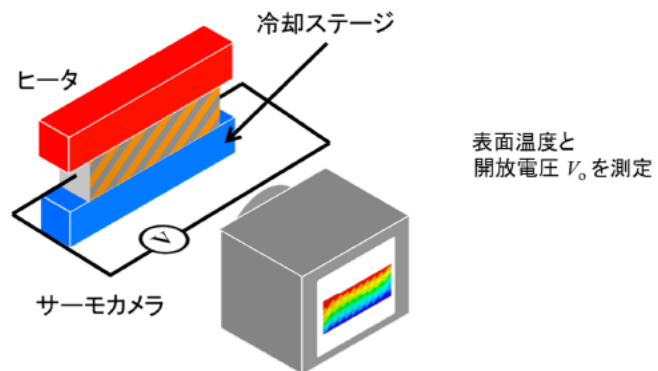


図 4 熱電特性測定系の概略.

図5に、作製した傾斜積層モジュールの外観 (a)、シミュレーションによる温度分布 (b) およびサーモカメラによる実測温度分布 (c) を示す。シミュレーションで高い出力因子が得られた ($\text{Mn}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{Si}_{1.72}$) は、銅との反応性が極めて高く、焼結中に分解して異相が生じたため、熱電特性評価には全て $\text{Fe}_2\text{V}(\text{Al}_{0.90}\text{Si}_{0.10})$ を用いた。図 (a) は層厚 $t = 0.10$ で傾斜角が 25° のモジュールである。図 (b) から、モジュール上下に均一な温度勾配 (高温側 70°C 、低温側 30°C 、温度差 40°C) をかけた場合、シミュレーションによると左上部から右下部にかけて斜めに温度勾配が生じることがわかる。実測された温度勾配も、図 (c) に示すように同様に斜めに生じており、シミュレーションと定性的にも定量的にも同様な温度勾配が実現していることが確認された。このことから、本傾斜積層デバイスで、非対角熱電効果の出現を確認した。実際の出力因子は、計算値では $9.09 \text{ mW/K}^2\text{m}$ 出るべきところ、測定された値は $0.21 \text{ mW/K}^2\text{m}$ と $1/45$ しか出ていないことが明らかになった。 $t = 0.70$ や 0.50 の傾斜積層デバイスでは、ほぼ計算値に匹敵する出力因子が得られていることから、層厚が薄いことにより異種材料間で相互拡散が起きて、起電力が減少しているものと推察された。

この出力因子の大幅な低下の起源を調べるために、走査型電子顕微鏡 SEM-EDX を用いて微細組織と界面の元素分布を確認したところ、確かに異種材料間で相互拡散が生じていることが確認された。層厚が小さい $t = 0.70$ や 0.50 の傾斜積層デバイスでは、相互拡散が生じていないことも確認された。 $t = 0.70$ の傾斜積層デバイスに、 31.6°C の温度差を与えたところ、 3.81 mW の電力出力が得られた。これは出力密度に換算して $0.17 \text{ W/K}^2\text{m}^2$ であり、市販されている Bi_2Te_3 系を用いた π 型発電モジュールが同条件で示す $0.15 \text{ W/K}^2\text{m}^2$ を若干上回る性能を有することが確認された。

おわりに

金属銅と熱電材料を交互に積層して傾斜させた「傾斜積層体」において、非対角熱電効果により電力出力が得られることを、シミュレーションおよび実験の両面から実証した。理論的には熱電材料の層厚 t が大きくなると高出力が得られるが、実際作製された t が大きな多層膜では、異種材料間で相互拡散が生じて電力出力が極端に低下することが明らかになった。今後の課題として、多層膜の作製法を検討し、異種材料間で相互拡散を極力抑制することで、計算値に迫る高い電力出力を持つ傾斜積層型熱電モジュールの開発を推進する必要がある。

本研究の成果は、国内外の学会で複数の招待講演を受け (新型コロナウイルスの蔓延による延期2件を含む)、また国内企業から共同研究の打診を受けるなど、大いに注目されている。今後は未利用熱の有効利用に向けた国家プロジェクトへの展開を図る計画である。

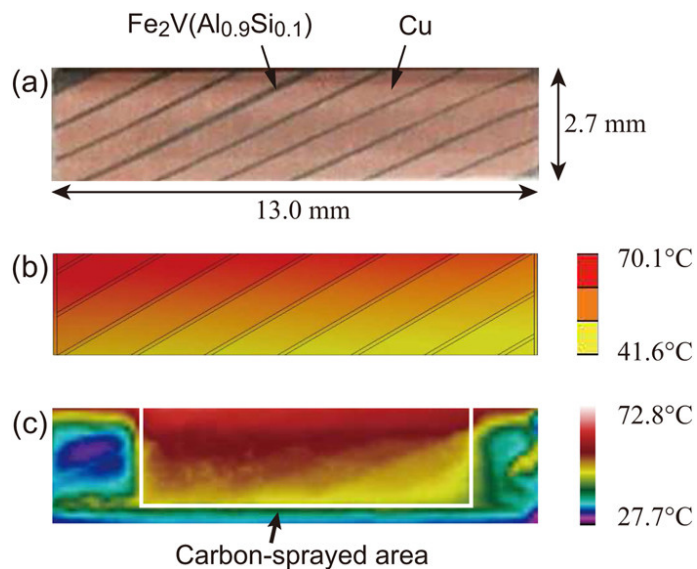


図5 (a)作製した傾斜積層モジュールの外観、(b)シミュレーションによる温度分布、(c)サーモカメラによる実測温度分布。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Li Hezhang, Hayashi Kei, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 150
2. 論文標題 Design and fabrication of full-Heusler compound with positive Seebeck coefficient as a potential thermoelectric material	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 130 ~ 133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2018.03.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakasawa Hayato, Takamatsu Tomohisa, Iijima Yoshihiko, Hayashi Kei, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 43
2. 論文標題 Thermoelectric Properties of Mo and Ge co-substituted CrSi2	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Transactions of the Materials Research Society of Japan	6. 最初と最後の頁 85 ~ 91
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.14723/tmrsj.43.85	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyazaki Yuzuru, Hamada Haruki, Nagai Hiroki, Hayashi Kei	4. 巻 11
2. 論文標題 Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Lightly Substituted Higher Manganese Silicides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 926 ~ 926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma11060926	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Hiroki, Takamatsu Tomohisa, Iijima Yoshihiko, Hayashi Kei, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 57
2. 論文標題 Improved thermoelectric performance from CrSi2 by Cu substitution into Si sites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 121801 ~ 121801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.121801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Huang Yi, Nagai Hiroki, Hayashi Kei, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 771
2. 論文標題 Preparation and thermoelectric properties of pseudogap intermetallic (Ti _{1-x} V)NiSi solid solutions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 111 ~ 116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2018.08.238	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagai H., Hamada H., Hayashi K., Miyazaki Y.	4. 巻 48
2. 論文標題 Effects of Cobalt Substitution on Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Melt-Grown Higher Manganese Silicides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1902 ~ 1908
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-019-06958-5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakasawa Hayato, Hayashi Kei, Takamatsu Tomohisa, Miyazaki Yuzuru	4. 巻 126
2. 論文標題 Lattice dynamics and lattice thermal conductivity of CrSi ₂ calculated from first principles and the phonon Boltzmann transport equation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 025105 ~ 025105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5096458	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kodaira Naoto, Miyazaki Yuzuru, Hayashi Kei	4. 巻 126
2. 論文標題 Design and power generation of tilted Cu/Fe ₂ V(Al _{0.9} Si _{0.1}) multilayers via the transverse thermoelectric effect	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 045108 ~ 045108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5103226	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Miyazaki Yuzuru	4. 巻 59
2. 論文標題 Crystal structure and thermoelectric properties of partially-substituted melt-grown higher manganese silicides	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SF0802 - SF0802
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab709e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Y. Miyazaki, N. Kodaira, K. Hayashi
2. 発表標題 Design of tilted-multilayer power generation devices using the transverse thermoelectric effect
3. 学会等名 EMN Greece Meeting 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoto Kodaira, Yoshimi Oide, Kei Hayashi, Yuzuru Miyazaki
2. 発表標題 Design and evaluation of Fe ₂ VAl _{0.9} Si _{0.1} /Cu tilted-multilayer thermoelectric devices
3. 学会等名 15th European Conference on Thermoelectrics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小平直人, 生出 嘉, 林 慶, 宮崎 讓
2. 発表標題 Fe ₂ VAl _{0.9} Si _{0.1} /Cu 傾斜積層熱電デバイスの設計および評価
3. 学会等名 第64 回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小平直人, 生出 嘉, 林 慶, 宮崎 讓
2. 発表標題 巨大な出力因子を持つ傾斜積層熱電デバイスの設計および評価
3. 学会等名 第14 回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 D. Sakuraba, N. Kodaira, K. Hayashi, Y. Miyazaki
2. 発表標題 Computer simulation of thermoelectric properties for tilted multilayer devices based on the off diagonal thermoelectric effect
3. 学会等名 38th International and 4th Asian Conference on Thermoelectrics (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	林 慶 (HAYASHI Kei) (70360625)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	