

シリサイド系材料を使用した熱電変換モジュールの最適化

Power Generation Performance of Silicide based Thermoelectric Device

西岡 淳一 中村 倫之 小林 公樹
Jun-ichi NISHIOKA Tomoyuki NAKAMURA Hiroki KOBAYASHI

新井 龍一 吉岡 健太郎 箕輪 昌啓
Ryuichi ARAI Kentaro YOSHIOKA Masahiro MINOWA

熱電発電は排熱を有効に利用した発電方法である。中温域（300℃～600℃）での適用を目指したシリサイド系熱電発電モジュールを開発した。様々な用途での適用を想定し、30 mm 角の平板型のモジュールとして構造を最適化した。また、本作製プロセスで再現性良く出力の高いモジュールが作製できることを確認した。このモジュールは6 W 程度の発電出力を発揮することを確認した。

Thermoelectric power generation can generate electrical power directly from waste heat. We have developed thermoelectric modules using Silicide-based material for middle temperature (600-800℃) application. We optimized module design and manufacturing process for plate type module size of □30mm. The maximum output of the module is about 6 W at 600℃.

1. はじめに

近年、エネルギー資源の枯渇や地球温暖化などの環境問題が深刻化している。このような問題を軽減する方法の一つとして、廃熱を直接電気エネルギーに変換することができる熱電発電が注目されている。熱電発電は、産業廃熱等の熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する技術である。また、発電時にはCO₂ガスを排出しないクリーンな発電方法となる。多種の熱電変換材料がある中でシリサイド系熱電変換材料は、環境親和性・安定供給性・コスト・発電性能など多くの観点から優れており実用が期待されている。シリサイド系熱電材料の中でn形材料であるマグネシウムシリサイド(Mg₂Si)は発電性能が高く有望視されている。

現在、中温度領域での主力熱電変換材料である、鉛-テルル系材料を使用した熱電デバイスがあるが、鉛(Pb)が有害物質であり、その代替として一部実用化されたコバルト-アンチモン系材料もアンチモン(Sb)の毒性に懸念があり、対策を余儀なくされている。低温度域用にビスマス-テルル系材料による熱電デバイスがあり、実用化されているものの、テルル(Te)は既に熱電デバイス向け原料供給がひっ迫し始めており、また、資源供給の観点から、ビスマス(Bi)、コバルト(Co)、アンチモン(Sb)は稀少金属に指定されており、資源豊富かつ環境低負荷な材

料系による、熱電デバイスが望まれる環境がある。

本研究では、シリサイド系熱電変換材料として、マグネシウムシリサイド:Mg₂Si、マンガンシリサイド:Mn₄Si₇を選定した。主原料である、シリコン(Si)、マグネシウム(Mg)は、既存の熱電デバイスに使用されているビスマス(Bi)、テルル(Te)、コバルト(Co)などと比較して、資源埋蔵量が豊富であり、算出コストも低いことが特徴である。

これまで、弊社では300～600℃の中温度域で利用可能な発電モジュールとしてシリサイド系熱電発電モジュールを開発してきた¹⁾。本報では、モジュールの設計検討と試作による検証を行い、出力の最適化および耐久性の確認を実施した。なお、本研究は「クリーンデバイス社会実装推進事業/熱電デバイスによる中温度域独立給電型センシングモジュールの用途開拓」の一環として新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託を受けて実施したものである。

2. 発電モジュール

熱電発電の原理はゼーベック効果を利用したものであり、半導体素子の両端に温度差を付けた時に発生する起電力を用いた発電方式である。熱電発電モジュールは式(1)で示すパワーファクター(PF)が大きいほど発電性能が高

いとされており、ゼーベック係数が高いことすなわち、素子の両端に掛かる温度差が大きいほど、素子および素子を集積したモジュール内部の回路抵抗（内部抵抗）が低いほど、出力が大きくなる。温度差及び内部抵抗が予測できれば出力予測も可能となることから、有限要素法を用いたシミュレーションによる出力予測をおこない、発電モジュールの設計の最適化を検討した。発電性能の目標としては、既報¹⁾と同じ3 Wとしたが、高温側の温度は600℃から500℃へ下げた設定としたため、より高い発電性能を目指した。

$$PF = \frac{S^2}{\rho} \quad (1)$$

S：ゼーベック係数

ρ ：抵抗率

3. モジュール設計の最適化

3.1 試作モジュールの設計検討（素子サイズの検討）

熱電発電モジュールは使用する素子の対数が多いほど、また素子の占有面積（率）が大きいほど発電出力が高くなるが、その場合、基板サイズも大きくなり取り付け場所が制限される。本検討では、モジュールの設計仕様として出力3 Wを確保しつつ、基板サイズを30 mm×30 mm程度とすることを目標とした。素子のサイズを3 mm角、4 mm角、5 mm角、素子間隔を1 mmとした時の基板サイズは表1のように見積もられる。

表1 素子サイズと基板サイズ

素子サイズ	対数	基板サイズ	素子の占有面積率
3 mm角	8対	17×17 mm	50%
3 mm角	18対	25×25 mm	52%
4 mm角	8対	21×21 mm	58%
4 mm角	18対	31×31 mm	60%
5 mm角	8対	25×25 mm	64%

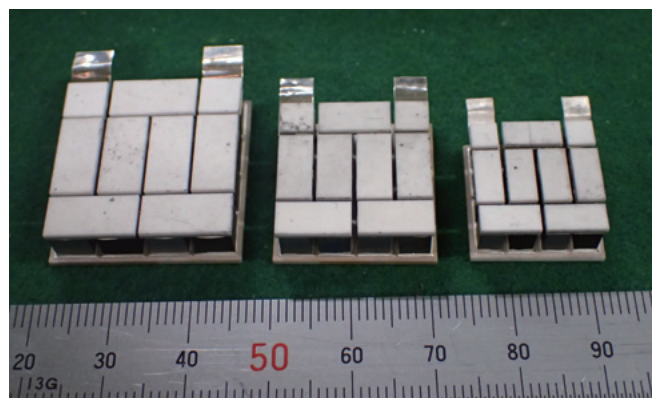


図1 試作した8対モジュールの外観
(左から素子サイズ5 mm, 4 mm, 3 mm)

熱電発電モジュールでは高温側と低温側の間の温度差が大きいほど高い出力が得られる。これらの中で、素子のサイズを3 mm角、4 mm角、5 mm角としたとき、素子の高さ5 mmにおける高温側と低温側の温度差をシミュレーションによる熱解析で求め、素子の熱電性能から出力を予測した。また、シミュレーションの妥当性確認のために、8対のモジュールを作製し実測値との比較を行った。作製した8対モジュールの外観を図1に、シミュレーションによる温度解析の例を図2に、出力予測と実測値の比較を表2に示す。

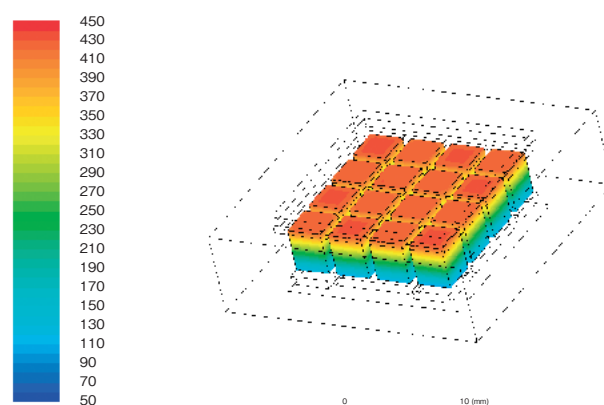


図2 シミュレーションによる温度解析の例
(4 mm角8対モジュール、高温側500℃、低温側27℃)

表2 素子サイズを変えたモジュールの出力比較
(高温側500℃、低温側27℃)

素子構成	基板サイズ	予測値		実測値	
		開放電圧	最大出力	開放電圧	最大出力
3 mm角 8対	17×17 mm	0.80 V	0.87 W	0.82 V	0.74 W
4 mm角 8対	21×21 mm	0.78 V	1.59 W	0.83 V	1.63 W
5 mm角 8対	25×25 mm	0.77 V	2.54 W	0.84 V	1.75 W

シミュレーションによる予測値、8対モジュールによる実測値いずれも、開放電圧は素子サイズに依らずほぼ同じであるが、最大出力は3 mm、4 mm、5 mmと素子サイズが大きくなるにしたがって高くなっている。これは、内部抵抗が素子断面積が大きくなることにより低下することによる。

3 mm角及び4 mm角の8対モジュールで予測出力と実測出力が近く、シミュレーションによる予測と実測値はよく一致している。5 mm角の8対モジュールでは実測値の開放電圧は予測値とよく一致しているものの最大出力が小さい。これは作製時の接合不足による内部抵抗の増加が原因と考えられる。

素子サイズ3 mmの場合、内部抵抗が高いため対数を18対に増やしても目標とする3 Wには到達しないと考えられる。素子サイズ5 mm角の場合、出力3 W以上とするために対数を18対にすると基板サイズが37 mm×37 mmと見積もられ目標の基板サイズ30 mm×30 mmを大きく上回ってしまう。

素子サイズ 4 mm 角の場合は、18 対の構造で目標とした 500℃で 3 W を達成できると想定され、出力予測は後述する表 3 の通り、目標の 3 W を超える出力が得られることが期待できるので、試作モジュールとしては 4 mm 角 18 対の構造とすることとした。

素子高さに関しても同様に、シミュレーションを用いた出力予測を行いその結果を表 3 に示す。素子の高さが大きいほど、高温側と低温側の温度差が付きやすくなり、開放電圧が高くなるが、素子が長いことで内部抵抗が大きくなりその結果、発電出力が低下することがわかる。そのため、素子高さは 5 mm を選定した。

表 3 素子高さを変えたモジュールの出力比較 (高温側 500℃, 低温側 27℃)

モジュール構造	素子高さ	予測値		
		開放電圧	内部抵抗	最大出力
4 mm 角 18 対 基板サイズ 31 mm×31 mm	5 mm	1.88 V	0.27 Ω	3.28 W
	7 mm	2.01 V	0.38 Ω	2.67 W

3.2 素子の熱膨張差を考慮した低温側基板の設計

8 対モジュール試作では、低温側基板 (アルミナ) で p 型 n 型 2 つの素子をつなぐ形としていたが、基板と素子・電極の膨張率差を考慮して、低温側基板は各素子に個別に配置することを検討した。低温側基板の構造を変更した場合の素子に掛かる応力分布をシミュレーションで調べた結果を図 3 に示す。

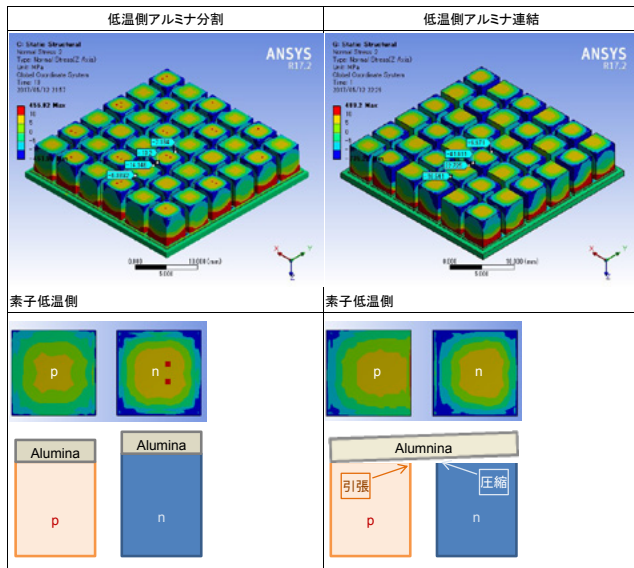


図 3 低温側基板連結と分割での素子に掛かる z 軸方向の応力の分布 (高温側 500℃, 低温側 27℃ 図の下側が高温側)

p 型 (Mn_4Si_7) と n 型 (Mg_2Si) の素子では n 型 (Mg_2Si) の方が熱膨張係数が大きく、高温側の基板を基準とすると低温側接合面では n 型素子の方が高くなると考えられる。そのため、アルミナ基板が連結している場合 (図 3 右)、素子間の段差のために隣接する素子の辺に圧縮 / 引張応力が掛かる。上図では、p 型素子と n 型素子が近接している

辺同士において、p 型との接合部では 22.7 MPa の引張応力、n 型との接合部では 41.6 MPa の圧縮応力が生じている。そのため、図 3 下段の模式図のように、基板が素子から剥がれやすくなり、接続不良を起こす可能性が高い。このことから、低温側基板は各素子個別に配置することとした。

4. モジュールの試作

試作モジュールの仕様を表 4 に、外観写真を図 4 に示す。試作モジュールは、出力測定の結果 500℃で 3 W 以上の出力が得られることを確認した。この試作では 3 個の 18 対モジュールの作製を行った。各測定結果は表 4 に示すように、いずれも目標とした出力 3 W を達成した。しかし、評価中に素子端子部において破損が生じ、接合部の強化及びモジュール端子部分の構造に課題が残る、これを改善することとした。

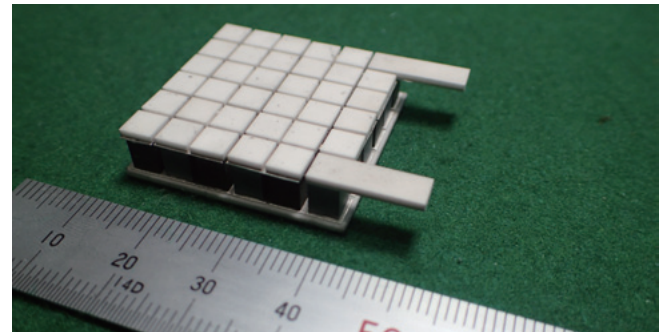


図 4 試作モジュールの外観

表 4 試作モジュールの仕様

分類	項目	備考
構造	素子材料	p : Mn_4Si_7 n : Mg_2Si
	素子サイズ, 対数	4 mm×4 mm×5 mm, 18 対
	高温側基板サイズ	31 mm×31 mm
	低温側基板サイズ	4.5 mm×4.5 mm
特性	モジュール高さ	7.5 mm
	使用可能温度	550℃まで
	最大出力	3 W 以上 (@ 500℃)
	開放電圧	1.9 V (@ 500℃)
	短絡電流	6.8 A (@ 500℃)
	内部抵抗	140 mΩ (@ RT)

表 5 試作モジュールの測定結果 (高温側 500℃, 低温側 27℃)

	開放電圧 (V)	短絡電流 (A)	最大出力 (W)
No.1	1.84	6.59	3.01
No.2	1.84	6.61	3.03
No.3	1.86	6.69	3.10
平均	1.85	6.63	3.05

5. 改善モジュールの試作

試作モジュールの出力目標はクリアされているものの、接合部強化とリード線取り出し部の変更を行った。接合部強化においては接合条件を変更した。また、モジュールからリード線取り出し時に素子に掛かる負担を軽減するために、リード線取り出し部分のアルミナ基板の支持を無くし、

フレキシブルになる Ag テープ電極により取り出しを行った。それ以外の構造は試作モジュールと同じとした。作製した改善モジュールの仕様を表 6 に外観写真を図 5 に示す。

表 6 改善モジュールの仕様

分類	項目	備考
構造	素子材料	p : Mn ₅ Si ₇ n : Mg ₂ Si
	素子サイズ, 対数	4 mm×4 mm×5 mm, 18 対
	高温側基板サイズ	31 mm×31 mm
	低温側基板サイズ	4.5 mm×4.5 mm
	モジュール高さ	7.5 mm
	リード線取り出し	Ag テープのみ
特性	使用可能温度	550°C まで
	最大出力	3 W 以上 (@ 500°C)
	開放電圧	1.9 V (@ 500°C)
	短絡電流	6.8 A (@ 500°C)
	内部抵抗	140 mΩ (@ RT)

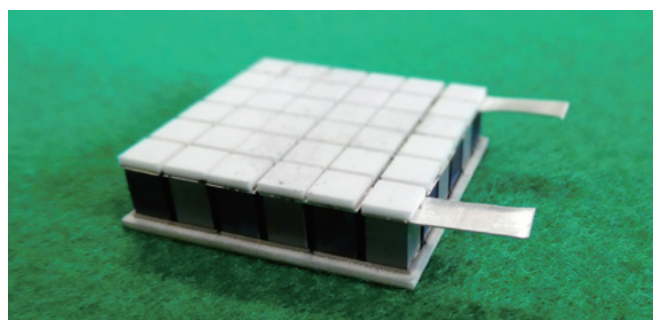


図 5 改善モジュールの外観

作製プロセスの安定性を評価する目的で合計 17 個のモジュールを作製し、その測定結果を表 7 に示す。平均出力は 3.29 W (最大 3.51 W, 最小 3.04 W) となり、目標とする出力 3 W を超えるモジュールを安定して作製することができた。

表 7 改善モジュールの測定結果 (高温側 500°C, 低温側 27°C)

	開放電圧 (V)	短絡電流 (A)	内部抵抗 (Ω)	最大出力 (W)
No. 1	1.82	6.90	0.26	3.13
No. 2	1.87	6.92	0.27	3.24
No. 3	1.89	6.87	0.28	3.25
No. 4	1.92	6.92	0.28	3.32
No. 5	1.95	7.14	0.27	3.47
No. 6	1.86	6.74	0.28	3.14
No. 7	1.84	6.77	0.27	3.11
No. 8	1.94	6.98	0.28	3.39
No. 9	1.89	6.77	0.28	3.20
No.10	1.85	6.58	0.28	3.04
No.11	1.89	6.66	0.28	3.14
No.12	1.94	6.77	0.29	3.28
No.13	1.93	6.89	0.28	3.33
No.14	1.91	7.13	0.27	3.41
No.15	1.96	7.15	0.27	3.50
No.16	1.98	7.04	0.28	3.48
No.17	1.97	7.14	0.28	3.51
平均	1.91	6.90	0.28	3.29

6. モジュールの耐久性評価

改善モジュールの耐久性を評価するために、500°Cでの長期試験において、出力変化を測定した。測定は大気中で行い、高温側 500°C, 低温側 30°Cとして、定期的に出力測定を行い、初期出力からの変化を調べた。結果を図 6 に示す。

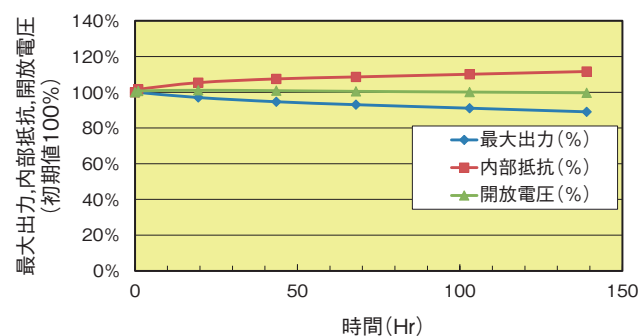


図 6 耐久性評価結果 (高温側 500°C, 低温側 27°C)

500°C 連続加熱試験で、開放電圧は試験期間中ほとんど変化していないが、内部抵抗は徐々に上昇し、試験時間 101 h で内部抵抗は初期の 110% まで上昇した。この時出力は初期の 91% となった。試験後のモジュールを観察しても外観上に破損や亀裂の発生などは見られず、著しい劣化は見られなかった。モジュールに破損がなく、開放電圧に変化が見られないこと、抵抗が徐々に変化していることから、出力低下の原因はモジュールの破損やシリサイド素子の劣化ではなく、接合部の抵抗上昇であると推察した。

7. モジュールの限界性能評価

ここまではモジュールは 500°C での評価を中心に行ったが、使用上限に近い 600°C までの性能評価を行った。また、測定時には熱源及び冷却板との熱接合を向上するため、高温側及び低温側の接合材を変更して行った。

モジュール性能評価の結果を図 7 及び表 8 に示す。

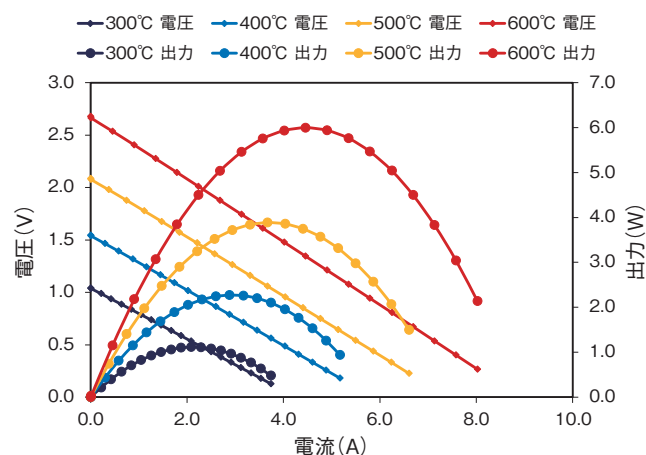


図 7 改善モジュールの性能評価結果

表8 改善モジュールの性能評価結果

熱板設定温度	300℃	400℃	500℃	600℃
開放電圧 (V)	1.04	1.55	2.09	2.68
短絡電流 (A)	4.27	5.87	7.43	8.94
最大電力 (W)	1.11	2.27	3.88	5.98
出力密度 (kW/m ²)	1.16	2.36	4.04	6.22

600℃までの評価を行ったところ、最大出力は約6 W、出力密度としては6.22 kW/m²が得られており、本検討で作製したシリサイドモジュールは高い発電性能を有することを確認した。

8. ま と め

本検討では、シリサイド系熱電発電モジュールのシミュレーションと試作による設計の最適化を行い、500℃で3 Wの出力が得られる18対モジュールを開発し、出力が安定して得られるモジュールの作製プロセスを確立した。また、開発したモジュールは600℃で6 W程度の最大出力が得られることを確認した。

耐久性能向上に関してはまだ改善の余地があると見ており、実用化に向けた耐久性向上の検討が必要と考えている。

参 考 文 献

- 1) 中村倫之, 他: 昭和電線レビュー, Vol.60, No.1, p.5 (2014)

昭和電線ケーブルシステム(株)
西岡 淳一 (にしおか じゅんいち)
技術開発センター 分析・評価グループ長
熱電変換素子およびモジュールの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
中村 倫之 (なかむら ともゆき)
技術開発センター 分析・評価グループ
熱電変換素子およびモジュールの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
小林 公樹 (こばやし ひろき)
技術開発センター 分析・評価グループ
熱電変換素子およびモジュールの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
新井 龍一 (あらい りゅういち)
技術開発センター 分析・評価グループ
熱電変換素子およびモジュールの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
吉岡 健太郎 (よしおか けんたろう)
技術開発センター 分析・評価グループ
熱電変換素子およびモジュールの研究・開発に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)
箕輪 昌啓 (みのわ まさひろ)
技術開発センター 次長