

加速する熱電変換材料開発

◆熱エネルギーの約90%が利用されずに捨てられている現状の問題点

IoTセンサーなどの低消費電力の端末を電池不要にするため、廃熱などを有効活用する環境発電デバイスが注目されている。熱電発電の広範囲な実用化に向けて、320℃以下の低温領域における低価格で高性能な熱電変換材料の開発が望まれていた。熱電変換材料はゼーベック効果¹により固体素子で熱エネルギーを電気エネルギーに変換する材料で、これまでは、唯一、実用的な熱電変換特性を有しているBi₂Te₃系材料が利用されてきた。しかし、Bi₂Te₃系材料は、層状構造で加工性が良くないこと、Te（テルル）が非常に希少な元素で毒性があり、発電モジュールの低コスト化が難しいことから、宇宙や辺境地などの特殊環境でしか用いられていない。その結果、現在320℃以下の低温領域において、熱エネルギーのうち約90%が利用されずに捨てられている状況である。熱電変換効率の向上には、熱伝導率を低く、電気伝導率を高くする必要があるが、通常の方法には電気伝導率が高いと熱伝導率も高くなるという性質があり、低温領域で熱電変換性能を有する低価格の新材料は過去50年以上開発されていない。

◆物質・材料研究機構（NIMS）は高い熱電変換特性を有する材料を開発した

2021年4月、物質・材料研究機構（NIMS）はn型Mg₃Sb₂系材料に、わずかな銅原子を添加することで熱伝導率を大きく低減し、同時に高い電荷移動度を実現することに成功した。この材料を用いて試作した熱電モジュールは、希少元素のTeを用いたBi₂Te₃系材料に匹敵する熱電効率が得られことを検証した。

原理の一つは、原子間隙に挿入された少量の銅原子によって、熱伝導を支配するフォノン²の伝搬速度が遅くなり、熱伝導率を大きく低減できたことで、利用熱が失われることを防ぎ、熱電変換効率を高めることが可能になった。もう一つは、結晶粒界へ挿入された銅原子によって電子の散乱が抑えられ、多結晶試料

¹ ゼーベック効果：物体に温度差をかけたときに、温度差に比例して電圧が発生する現象。

² フォノン：結晶格子の振動を量子化した準粒子。結晶では「フォノン」が熱伝導を担う。

でありながら単結晶材料に匹敵する高い電荷移動度を実現でき、ジュール発熱によるエネルギー損失が抑えられた。

この2つの効果により、熱電材料における電気伝導と熱伝導のトレードオフ問題を解決し、高い熱電効率を実現した。

NIMSは同じく高性能化したp型材料を組み合わせた8対の「熱電モジュール」を、産業技術総合研究所と共同で製作し、その特性を評価したところ、低温領域において熱電変換特性7.3%を実現した（図1）。

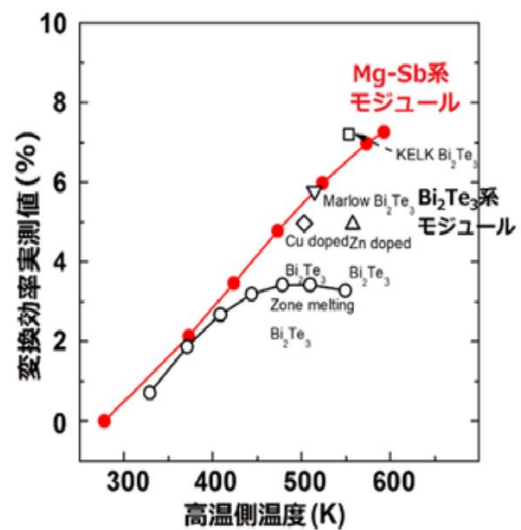


図1. Mg-Sb系モジュール変換特性

出典: <https://www.nims.go.jp/news/press/2021/04/202104170.html>

これはBi₂Te₃系の世界最高性能モジュールの特性に匹敵する。材料性能から見積もられる理論効率は11%とさらなる高効率化も見込まれる。

NIMSの国際ナノアーキテクトニクス研究拠点は、オーストリアのウィーン工科大学との共同研究で、鉄・バナジウム・アルミ系熱電変換材料で、磁性を活用した熱電変換性能の向上実現や、アイシン、茨城大学などとの共同研究で、汎用元素のみで構成する鉄・アルミニウム・シリコン系熱電材料を高性能化させるなど、多くの成果を出している。

◆産業廃棄物を原料とするアルカリ活性化ナノコンポジットによる熱電発電

21年4月、ドレスデン工科大学は、廃棄物を原料としたアルカリ活性化ナノコンポジットの熱電特性と微細構造を評価し、高い熱電性能を発表した。廃熱エネルギーの利用に向けた新しい熱電材料として活用が期待できるとした。

火力発電所の燃焼時に発生する灰の一種であるフライアッシュや種々の金属の精錬時に発生するスラグなどの産業廃棄物を原材料としたアルカリ活性化材料にカーボンナノチューブなどの導電性炭素系フィラーを添加することで、導電性を高めた素材を熱電材料とする研究開発である。10個のp型熱電素子を直列に接続したデバイスで、熱差60°Cで最大発電量0.695 μW、電圧7.5mVと昇圧回路を動作させ、IoTデバイスを動作可能なエネルギーを収穫することができている。

エネルギーハーベスティングを推進する素材開発に注目したい。 【成田誠】