

粉末冶金技術を用いた熱電変換材料の実用化研究

国立研究開発法人産業技術総合研究所 極限機能材料研究部門

三上 祐史

1. テーマ設定の背景

熱電変換技術は、電力で熱を制御するペルチェ素子として普及しており、電子冷却や精密な温度制御に幅広く利用されている。一方、エネルギーの有効利用に向けて、未利用排熱からの電力回収などが期待される「熱電発電技術」は、汎用的な実用化には至っていない。その理由として、デバイスの耐久性および経済性が不十分であったことが挙げられる。つまり、ペルチェ素子としての熱電デバイスは、安定な環境で室温付近の温度制御ができれば十分であったが、熱電発電においては、温度変化の大きい高温の排熱に対して長期的に耐えうることが求められる。また、発電コストは競合する他のエネルギー変換技術と同等以下に抑える必要がある。以上のことから、熱電発電の実用化には安価で耐久性に優れた高性能熱電デバイスの開発が求められている。

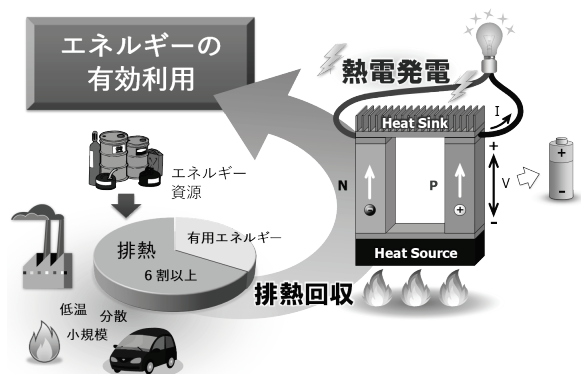


図1 熱電発電による排熱回収

2. 素形材分野との関連性

熱電発電デバイスの性能は熱電材料の性能に大きく依存し、ゼーベック係数と導電率が大きく、熱伝導率の小さな材料が求められる。そのため、材料性能の向上には微細組織の制御が有効であり、導電性を保ちながら熱伝導率を抑制可能な組

織構造を実現するためのプロセス技術は有用性が高い。

また、熱電発電システムの応用に向けて、過酷な高温環境下でも長期的に安定して動作する、耐久性の高い熱電モジュールを得るためのデバイス化技術や、熱電デバイスを安価に量産するための製造プロセスなど、応用技術の開発も必要とされる。

3. 研究開発の成果

ホイスラー型 Fe_2VAl 合金は安価で豊富な元素から構成され、室温付近で優れた熱電性能を有するため、実用性の高い熱電材料として期待されている。しかし、熱伝導率が既存の熱電材料に比べて高い。そこで、粉末冶金技術を用いたナノレベルでの組織微細化¹⁾、異種材料との複合構造化²⁾により、導電性への影響を抑えつつフォノンを効率良く散乱させることで熱電性能を改善し、熱電発電として最も排熱回収の需要が大きい室温付近において従来のBi-Te系材料に次ぐ高い性能を実現した。また、この材料設計指針がシリサイド系など他の材料系においても有効であることを実証した³⁾。

さらにデバイス化技術として、銅電極と Fe_2VAl 合金との直接接合技術を開発し、従来の接合材を用いた場合に比べて数倍以上の機械的強度を有する熱電デバイスの作製に成功した。得られたデバイスが 0.7 W/cm^2 (0.5 W/g) の高い出力密度を有することを実証するとともに、長期耐久性試験を行い、大気中での室温 - 300°C の熱サイクル下において、1万時間/5千サイクル後でも発電性能が劣化しないことを確認した⁴⁾。また、自動二輪車に搭載したこの熱電デバイスが、数千km以上の実車走行試験においても安定して動作

することを確認し、自動車に搭載する部品として十分な耐久性を有することを実証した（図2）。



図2 熱電発電ユニットの実車走行試験

また、熱電発電ユニットの量産化に向けて、 Fe_2VAl 合金粉末のガスアトマイズ法によるtonオーダーでの大量合成技術や、熱電素子の高速焼結技術などの応用技術の開発も進めている。とくに焼結技術においては、量産性に乏しい通電焼結技術を改良し、1秒以下の通電加熱でニアネット成形化する超高速焼結技術（フラッシュ焼結）を独自に確立した⁵⁾。このフラッシュ焼結は、焼結プロセスの超短時間化の他にも、焼結に要するエネルギーを従来比で1%以下へ劇的に削減できることや、空気中での金属間化合物の焼結を可能とすることなど、生産性を飛躍的に高められることを実証した。

4. 訴求点

熱電発電技術の実用化を最優先に、材料選択の段階から豊富で安価な元素のみの使用に限定しつつも、材料設計や微細構造制御により電子物性と熱物性を同時に制御し、熱電性能の向上を試みた。また、通電焼結をベースとしたフラッシュ焼結は、新しい焼結技術として近年注目を集めており、熱電材料にとどまらず様々な材料系へ展開することができるため、新しい機能性材料の創製への展開が期待できる。

また、独自に開発した電極接合技術によって得られた高強度熱電デバイスは、熱電発電システムの長期的な安定性を保証するために必要不可欠で

あり、熱電発電の実用化において優位性が高い。さらに、合金粉末の大量合成から焼結プロセスの生産性向上、発電ユニット化、自動車への搭載検討および製品化などの幅広い開発レベルについて検討を重ね、産業界と連携しながら開発を実施することで、エネルギー資源の枯渇や地球温暖化など喫緊の社会問題の解決への貢献を念頭に置き、エネルギーの有効利用を目指した熱電発電技術の早期実用化を目指している。

謝辞

本研究の一部は、科学技術振興機構の研究成果最適展開支援プログラム（No. AS2415009L, No. AS2916001）の支援を受けて行われた。また本成果は、名古屋工業大学の西野洋一先生、宮崎秀俊先生、株式会社アツミテックの内山直樹博士、久保和哉氏をはじめ多くの方々との共同研究の成果であり、深謝の意を表する。

参考文献

- 1) M. Mikami, et al., Thermoelectric properties of tungsten-substituted Heusler Fe_2VAl alloy”, J. Appl. Phys., 111 (2012) 093710.
- 2) M. Mikami, et al., Effect of Bi addition on microstructure and thermoelectric properties of Heusler Fe_2VAl -sintered alloy, J. Alloy. Compd., 466 (2008) 530.
- 3) M. Mikami, et al., Microstructure and thermoelectric properties of WSi_2 -added CrSi_2 composite, J. Alloy. Compd, 690 (2017) 652.
- 4) M. Mikami, et al., Evaluation of the Thermoelectric Module Consisting of W-Doped Heusler Fe_2VAl Alloy, J. Electron. Mater., 43 (2014) 1922.
- 5) M. Mikami, et al., Near-Net-Shape Fabrication of Thermoelectric Legs by Flash Sintering, J. Electron. Mater. 49 (2020) 593.