

カスケードモジュールの開発(高温域 Co-Sb 系、低温域 Bi-Te 系材料)

(株)エコ・トゥエンティワン 東松 剛 Tsuyoshi TOSHO

Key Words: 熱電材料, 熱電変換素子,

■ねらい

熱電発電のエネルギー源となる「熱」はあらゆるところにあるので、高効率で高信頼性の熱電変換モジュールが完成されれば、熱電発電が大きく広がっていくことが期待されます。そのため弊社は、Bi-Te(ビスマステルル)系半導体を用いた低温域用熱電変換素子と Co-Sb(コパルトアンチモン)系半導体を用いた高温域用熱電変換素子を組み合わせ、2段構造としたカスケード型の高効率熱電変換モジュールを研究開発しました。このモジュールは、主に工業炉の排熱回収用途をめざしています。

■低温域材料の特性向上

(Bi-Te 系材料の高温シフト)

低温域材料の特性向上研究において、半導体材料は、電子冷却素子(ペルチェ素子)の材料としても使用されている Bi-Te 系材料を選択しました。電子冷却素子用の材料は、室温付近で性能が最大になるように組成等をコントロールしています。このため、熱電発電用の高温に適した材料特性に改良するため、焼結材料の作製条件や組成、添加物の制御を中心に特性の最適化を行ないました。

(Bi-Te 系材料の ZT 値)

低温域材料である Bi-Te 系材料に対し、ドーパントの制御、材料形状の制御による最適化を行ないました。その結果、使用領域(300~500K)の範囲で半導体材料の性能(ZT)が最大になるように、ZT のピークを従来より高温側へシフトさせる制御が可能になりました。図1に示すように、適用温度範囲における性能の平均値として $\langle ZT \rangle_{AV} = 0.85$ (温度領域 300K-500K 間)を達成しました。

■高温域材料の特性向上

(Co-Sb 系材料の焼結化技術)

高温域材料の特性向上研究においては、半導体材料として、Yb(イッテルビウム)等の希土類を含んだ、充填型スクテルライトと呼ばれる Co-Sb 系材料を選択しました。材料の作製手法としては、焼結材料作製に、従来、Bi-Te 系材料で行なっていた「単ロール急冷法」を用いることにより、材料の均一化をはかりました。この焼結材料を焼結することにより半導体材料を作製する手法を開発しました。

(Co-Sb 系材料の ZT 値と効率)

Co-Sb 系材料に対する、組成、充填元素の検討、焼結材料の作製条件、焼結条件の最適化等により、 $\langle ZT \rangle_{AV} = 0.65$ (温度領域 500K-700K 間)を達成しました(図1)。

Bi-Te 系材料と Co-Sb 系材料の達成された性能は、温度差が 400K(低温側:300K、高温側:700K)の条件で最大熱電変換効率を約 11%まで向上させることができる半導体材料性能に相当します。

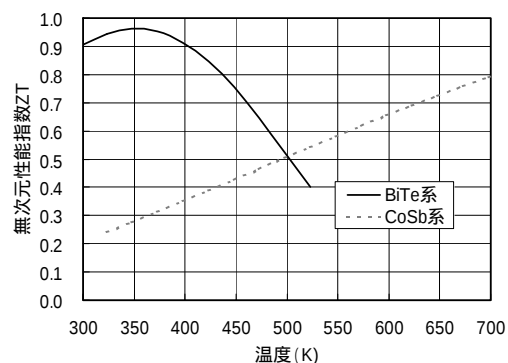


図1 熱電半導体材料の特性

■素子・モジュール化技術開発

(最適構造の研究)

Bi-Te 系材料、Co-Sb 系材料の性能を最大限に引き出し、且つ、高い信頼性を確保することが重要です。

熱応力シミュレーション

発電特性シミュレーション

を用いて、発電効率と熱応力緩和の点から最適となるような素子構造、モジュール構造研究を行いました。

(焼結技術による信頼性向上)

半導体と電極との安定した接合面を形成し、信頼性を向上する手法を検討しました。コスト的な面から、半導体を焼結する際に、同時に金属との接合も行う、半導体/金属同時焼結プロセスを半導体と接合材とのバリア層の形成に適用しました。金属バリア材料としてアルミ系金属を選択し、バリア金属と半導体の同時焼結の条件を見出しました。これにより、素子と電極の接合部において、接合材の素子への影響を阻止するとともに、接合部の信頼性の向上が期待できます。

(スケルトン構造と最適化)

モジュールの基本構造はスケルトン構造としました。スケルトン構造は、電氣的に絶縁をとるためのセラミック基板と金属電極が直接接合されていない構造になっているため、熱応力に対して高い耐久性を確保することが出来ます。熱応力計算、発電特性計算を取り入れながら、モジュール構造、素子構造、素子形状の最適化や、基板、電極材の選定を行いました。

(試作したカスケードモジュール)

同時焼結により金属バリアが一体形成された素子を使用して試作したカスケード型熱電変換モジュールの外観写真を図2に示します。下段が、Bi-Te(ビスマステルル)系半導体を用いた低温領域用熱電変換素子で、上段が Co-Sb(コバルトアンチモン)系半導体を用いた高温領域用熱電変換素子です。

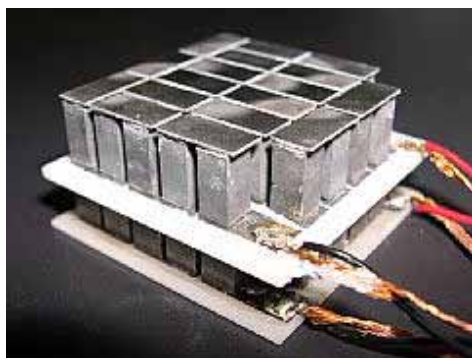


図2 カスケード型モジュール

■モジュールの性能評価

(自社と産総研で評価)

評価技術の開発として、モジュールの発電特性を測定する装置や素子・モジュールの信頼性を評価する装置の開発・導入も並行して進めました。

今回試作した熱電変換モジュールは、自社で開発した発電特性評価装置により測定するとともに、産業技術総合研究所でも評価をおこないました。

(熱電変換効率)

性能評価の結果は、双方でほぼ同一の評価結果が得られました。図3に、モジュールの温度差と熱電変換効率の関係を示します。

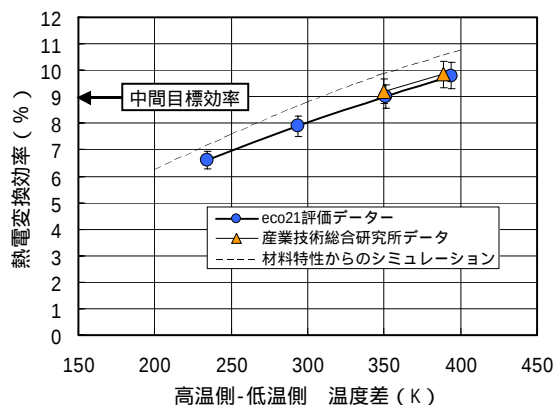


図3 モジュールの熱電変換効率

高温側と低温側の温度差が397Kの条件において9.8%(温度差400K換算にて9.9%)の熱電変換効率を得られ、中間目標である「温度差400Kで9%の熱電変換効率」を達成することができました。

■まとめ

1) Bi-Te(ビスマステルル)系半導体を用いた低温領域用熱電変換素子と Co-Sb(コバルトアンチモン)系半導体を用いた高温領域用熱電変換素子を組み合わせたカスケード型の高効率熱電変換モジュールを開発しました。

2) 半導体材料としての性能は、温度差が400K(低温側:300K、高温側:700K)の条件で最大熱電変換効率にして約11%相当まで向上させることが出来ました。

3) モジュールとしての性能は、温度差400Kで約10%の熱電変換効率を得られました。