# 排熱回収用熱電変換モジュールの耐久性向上に関する開発

新井 皓也

Development of High Durability Thermoelectric Module for Waste Heat Recovery

## Koya ARAI

### Abstract

Thermoelectric modules with a  $\pi$ -structure were fabricated on various types of substrates, and their high-temperature durability was evaluated. A high temperature durable TE module was fabricated on substrates with Ag metal circuit. In addition, TE elements and substrates were bonded without bonding material. In thermal durability tests, thermoelectric generation properties of the module before and after 100 thermal cycles (cold side: cold water circulation, hot side:  $150^{\circ}C \Leftrightarrow 600^{\circ}C$ ) was measured. After the durability testing, the percent increase in resistance of the module was only under 0.2%.

キーワード:排熱回収,熱電発電,熱電変換モジュール,絶縁回路基板,耐久性

## 1. はじめに

昨年、日本は世界に向けて、2050年までに温室効果ガ スの排出を全体としてゼロとするカーボンニュートラル, 脱炭素化社会の実現を目指すことを宣言した。全体とし てゼロとは、温室効果ガスの排出量から森林などによる 吸収量を差し引き,実質ゼロとすることを意味している が、2011年に起こった東日本大震災の影響で国内の原子 力発電所が停止し、火力発電が増加している。そのため エネルギー源として、燃焼時に温室効果ガスである二酸 化炭素を排出する化石燃料への依存度は85.5%と高い値 となっている<sup>1)</sup>。一方で、一次エネルギーのうち約6割 は未利用の排熱となっている問題がある。2019年に、 NEDO による産業分野の排熱実態調査<sup>2)</sup> が行われ、産業 分野別の事業所別当たりの温度帯別排ガス熱量(図1)と して、500℃以上の未利用排熱は事業所当たりでは非鉄業 界が最大であることが明らかとなった。以上より、脱炭 素化を目指す中で、一次エネルギーの利用効率を向上さ





せることが求められ,図2に示すような溶解炉や焼成炉,加熱炉において500℃以上の高温排熱のエネルギーを回 収・再利用することが効果的であると考えられる。上記 調査では排熱を電力として直接回収可能な熱電発電が注 目されているが,実用化に不可欠な耐久性に関する研究 例は少ない。そこで,本研究では500℃以上の高温下で 使用するための耐久性に関する開発を行った。

## 2. 熱電変換モジュールについて

### 2.1 構造と応用

熱電変換モジュールは,図3のように,一般的には熱 電変換材料と金属電極からなるP型熱電素子とN型熱電 素子を絶縁回路基板で挟んだ π型構造を持つ。モジュー ルの上下に温度差が生じた際,熱電変換素子の高温側で







図 3 熱電変換モジュールの発電原理と応用 Schematic diagrams showing components and principle of a typical thermoelectric module

起電力が生じ,外部負荷を接続することで,P型および N型半導体中の高温から低温にキャリアが移動して回路 に電流が流れ,発電を行うことが熱電発電である。駆動 部や排出物の無い仕組みであるため,様々な応用が期待 されている。利用される熱源は,どのような熱源でもよ いため,先ほど述べた工場の排熱の他にも,自動車,地 熱,体温といった大小様々な応用が可能であり,特に近 年では,IoTやウエアラブルデバイス用の独立電源とし て利用されるエネルギーハーベスティングの分野での応 用が期待されている<sup>3</sup>。

#### **2.2** 発電原理と課題

熱電変換材料の最大変換効率  $\eta_{max}$  は、高温側温度  $T_{h}$ , 低温側温度  $T_{c}$ ,熱電変換材料のゼーベック係数 S の二乗 と電気伝導率  $\sigma$ の掛け算を熱伝導率 k で割った性能指数 Zにより、下記の式(2-1)で表される<sup>4</sup>。

$$\eta_{\max} = \frac{T_{\rm h} - T_{\rm c} \sqrt{1 + \frac{1}{2} \left(T_{\rm h} + T_{\rm c}\right) z} - 1}{T_{\rm h} \sqrt{1 + \frac{1}{2} \left(T_{\rm h} + T_{\rm c}\right) z} + \frac{T_{\rm c}}{T_{\rm h}}}$$
(2-1)

したがって、高い変換効率を得るためにはZが高いほか に、高温排熱を直接利用すること必要となる。注意点と して、 $S \approx \sigma$ 、kは値が温度依存性を有するため、式 (2-1)のZは $T_h$ と $T_c$ の間の平均値を用いる必要がある。 このように、熱電変換モジュールは半導体の熱電性能に よって発電性能が決まる。そのため、多くの研究者は熱 電変換材料の熱電特性を向上させることに注力しており、 熱電性能が年々向上している。一方で、熱電変換材料の 持つ熱電特性を落とすことなく、式(2-1)の変換効率に 近いモジュール化が実用化には必要不可欠であるため、 高温耐久性を有する熱電変換絶縁回路基板や実装技術の ニーズが近年高まっている。

実際の発電のように熱電変換モジュールと外部負荷に よる回路がある場合を考える。回路が開放されて試料に 電流が流れていない状態での,温度差により発生する電 圧を開放電圧 V<sub>oc</sub> と言う。熱電変換材料は,材料が持つ 温度差あたりの熱起電力であるSを持ち,モジュールに T<sub>h</sub>と T<sub>c</sub>の温度差与えた際に生ずる V<sub>oc</sub> は,

$$V_{\rm OC} = \int_{T_c}^{T_h} S(T) dT \tag{2-2}$$

となる。温度差により生じた  $V_{oc}$  を持つ内部抵抗  $R_0$  を持 つモジュールに、外部負荷 R に電流 I を流した場合、

$$I = \frac{V_{\rm OC}}{R_0 + R} \tag{2-3}$$

となる。さらに外部負荷 *R* に生ずる電圧 *V* はオームの法 則を用い,

$$V = V_{\rm OC} - R_0 I \tag{2-4}$$

と表すことができる。以上より、モジュールに温度差を 与え、外部抵抗Rを変化させていった際のVおよびIを 測定することで、IV直線の傾きを $R_0$ とし、VとIの積に より出力Pを求めることができる(図4)<sup>5)</sup>。

モジュールの内部抵抗 $R_0$ は、熱電素子の抵抗 $R_{\text{element}}$ 絶縁回路基板の金属電極の抵抗 $R_{\text{electrode}}$ 熱電素子と絶縁 回路基板の界面に生じる抵抗 $R_{\text{interface}}$ の、その他出力端子 等の抵抗 $R_{\text{other}}$ の和により、下記の通り表すことできる。

$$R_0 = R_{\text{element}} + R_{\text{electrode}} + R_{\text{interface}} + R_{\text{other}}$$
(2-5)

 $V_{oc}$ は熱電変換材料のもつSと温度差に起因するため、同 じ温度差の測定条件では熱電変換材料が劣化しない限り は変化し難いのに対し、式(2-5)のように $R_0$ は様々な 抵抗の和であるため、変化しやすい上に劣化メカニズム を考えることが難しい<sup>60</sup>。特に、 $R_{interface}$ は、熱電変換素 子と絶縁回路基板との接合性はもちろんのこと、接合部 の材料同士が化学反応しないこと、高温で酸化しないこ と等、一般的なパワーデバイスの絶縁回路基板よりも使





用環境が過酷であるにもかかわらず, m Ωオーダーのわ ずかな電気抵抗の増加も許されない厳しい条件が求めら れる。

熱電変換モジュールは、室温~200℃以下の低温用とし て、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料を用いたモジュールが発電用途の他に、 電力を与えて温度差を生じさせるペルチェ冷却用として 広く流通している。低温用の絶縁回路基板には、Cuを金 属回路として DBC (Direct Bonded Copper) 基板が使用さ れ、熱電変換材料との接合にははんだが使用されること が多い<sup>7,8)</sup>。ところが、Cuは200℃の熱サイクルでは、構 成部材の熱膨張差による熱応力が発生し、セラミックス の破壊や、接合材のはんだ部分で接合部の不具合が生じ てしまう<sup>8)</sup>。また,大気中 300℃以上では Cu 酸化が酸化 してしまうため<sup>9)</sup>,高温排熱の利用を目的とした熱電変 換モジュールに応用することは困難であり、実用化の妨 げとなっていた。そこで本研究では、絶縁回路基板と熱 電素子の実装技術に着眼し、熱電変換モジュールの高耐 久化を進めている。最初に市場に流通する絶縁回路基板 を高温用熱電変換モジュールへ適用し、耐久性と劣化メ カニズムについて調査した後、高耐久化を実現するため に、絶縁回路基板および熱電素子実装技術の最適化の検 討を進めた。

## 2.3 劣化メカニズムの調査と高耐久化の指針の探索

これまでの研究成果<sup>9-12)</sup> として、一般的に広く使用される Ni 下地 Au めっき DBC 基板、高い応力緩和性を有する Ni 下地 Ag めっき DBA (Direct Bonded Aluminum) 基板<sup>13,14)</sup> を用い、接合材として Ag ペーストにより熱電素子を実装して  $\pi$ 型モジュール化を行った。耐久性評価として大気中でモジュールの低温側を 80℃に固定し、高温側を 450℃⇔ 150℃の熱サイクル 100 回繰り返し、高温側が 450℃となった際に図4のような発電特性評価を行い、熱サイクル事の内部抵抗の増加率を調査し、大幅な劣化を確認した。基板構成と内部抵抗の増加率をまとめたものを表1に示す。

次に、内部抵抗増加の劣化メカニズムの調査として、 断面観察を行った。その結果、熱電素子と絶縁回路基板 の接合材として用いたAgペースト層の微細な気孔が、高 温下でAgの焼結が進行すると共に気孔が1つに集まり 接合不良が生じること、めっきの下地に使用しているNi がAgペーストとの界面での酸化、DBA 基板のAlが下 地のNiと反応してAl-Niの金属間化合物を形成したこと が内部抵抗増加の主たる原因であることを明らかとした (図5)<sup>10)</sup>。以上の経緯より、接合材を使用せず、高温下 で安定な金属を回路とすることが好ましいという知見を 得た上で、Agをベースとした絶縁回路基板に熱電素子を 直接接合する際の条を応力解析シミュレーションにより 最適化した(図6)<sup>11)</sup>。本稿では、耐久性を向上させたモ ジュールについて紹介する。 表 1 熱電変換モジュールの基板構造と写真 Material composition and increase ratio of  $R_0$  of thermoelectric modules

		Ni/Au plated DBC	Ni/Ag plated DBA	
Sbstrate	Insulator	AlN		
	Circuit metal	Cu	Al	
	Surface	Ni/Au plated layer	Ni/Ag plated DBA	
	Construction	Au Ni Cu AlN Cu Ni Au	Ag Ni Al Al Al Ni Ag	
Bonding material		Ag bonding material		
Increase ratio of $R_0$		+347%	+374%	



図 5 試験後の断面 SEM-EDX 分析結果の一例<sup>10)</sup> Cross-sectional EPMA images at the Ag bonding layer after thermal cycling test



## 3. 高温耐久性熱電変換モジュールの紹介

## 3.1 実験方法

## 3.1.1 熱電変換モジュールの作製

出力端子用の電極を含む低温側の絶縁回路基板(20 mm×24 mm)として、ガラスフリット含有 Ag ペーストを用い、スクリーン印刷法により DBA 基板上に Ag 焼成 膜を形成した。その上に、純 Ag ペーストを重ねて印刷し、550℃で10分間、大気中で焼成を行うことで厚膜化した厚 Ag 焼成膜付 DBA 基板を製作した。高温側の絶縁 回路基板(20 mm×20 mm)として、ガラスフリット含有 Ag ペーストをアルミナ基板に直接印刷し、850℃で10分間、大気中で焼成を行うことで、厚 Ag 焼成膜付アルミナ基板を製作した。焼成後の Ag の膜厚は 100  $\mu$ m とな

るように調整した。熱電素子として 8 対の PN 対の half-Heusler 素子(3 mm×3 mm×5 mmt)を用い, Ag 接合材 を用いず,接合荷重が熱電素子に対して室温で 30 MPa となるように接合治具を用い,真空炉で 380℃・90 分の 直接接合を行った。製作した熱電変換モジュールの構成 材料を**表 2**,写真を図7に示す。

## 3.1.2 性能評価の方法

作製した熱電変換モジュールを,発電効率特性評価装 置PEM-2 (アドバンス理工)<sup>4)</sup>を用い,真空中,荷重1kN とし,モジュールの低温側を50℃とし,高温側を200℃ から600℃まで100℃刻みで,開放電圧 $V_{oc}$ ,内部抵抗 $R_0$ , 最大出力 $P_{max}$ ,最大発電効率 $\eta_{max}$ の発電特性を測定した。 次に,昇温速度60℃/分,高温側を600℃⇔150℃の熱サ イクルを与え,低温側には20℃の冷却水を循環させ,高 温側が600℃に到達した際のモジュール発電特性を測定 し,耐久性について評価した。発電効率の測定は、モ ジュールの出力に対し、モジュールを貫通した熱量を, 低温側の銅製の熱流ブロックにより計測した<sup>4)</sup>。

## 3.2 性能評価結果

作製した熱電発電モジュールの高温側温度の違いによる発電特性の測定結果を図8に示す。また、 $V_{oc}$ 、 $R_0$ ,  $P_{max}$ 、 $\eta_{max}$ をまとめた表を表3に示す。

熱電素子と絶縁回路基板の接合時に素子へのクラック が生じることなく,高温側の温度が増加して温度差が生 じるほど開放電圧が増加し,最大発電量や最大変換効率

Materials	DBA substrate with pre-sintered Ag layers	Alumina substrate with pre-sintered Ag layers	
Insulator	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Circuit metal	Al	Pre-sintered Ag	
Surface	Pre-sintered Ag		
Construction	100µm Ag 200µm Al 635µm Al <sub>2</sub> O 200µm Al	100µm Ад 635µm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

表 2 熱電変換モジュールの基板構造 Material composition of substrates



図 7 熱電変換モジュールの写真 Picture of fabricated thermoelectric module

が増加しており,作製した熱電変換モジュールが正常に 稼働することが確認された。

続いて、高温側を 600℃⇔ 150℃の熱サイクルを与え、 低温側には 20℃の冷却水を循環し試験を行った熱サイク ル中の、モジュールの高温側温度、低温側温度、温度差 を図9に、開放電圧と内部抵抗を図 10 に、最大出力と最 大変換効率を図 11 に示す。また、初期と 100 サイクル目 の各値を比較したものを表4 に示す。



図8 発電特性測定結果(低温側:50℃)

Power generation characteristics of a fabricated thermoelectric module

表3 温度差ごとの性能比較

Power generation performance of a fabricated thermoelectric module

$T_h/^{\circ}C$	$V_{\rm oc}/V$	$R_0/\Omega$	$P_{max}/W$	$\eta_{ m max}/\%$
200	0.325	0.0626	0.422	1.8
300	0.579	0.0680	1.23	3.1
400	0.855	0.0738	2.48	4.5
500	1.15	0.0797	4.13	5.8
600	1.45	0.0857	6.17	7.0



Measurement temperature of thermal cycling test



Open circuit voltage ( $V_{OC}$ ) and internal resistance ( $R_0$ ) during thermal cycling test



Maximum output power ( $P_{max}$ ) and Maximum efficiency ( $\eta_{max}$ ) during thermal cycling test

表 4 初期と 100 サイクル目の性能比較

Power generation performance before and after thermal cycling test

Cycle No.	$V_{\rm oc}/V$	$R_0/\Omega$	$P_{max}/W$	$\eta_{ m max}/\%$
1	1.460	0.0851	6.29	7.2
100	1.457	0.0853	6.25	7.1

本研究の課題であり,熱サイクル中に変化しやすい内 部抵抗は,初期が85.2 m Ωに対し,100 サイクル目が 85.3 m Ωであり,その差は僅か0.2 m Ω(+0.2%)の高 い安定性を有することが明らかとなった。一方で,内部 抵抗と比較して変化しにくい言われる開放電圧は初期が 1.460 V に対し,100 サイクル目が1.457 V であり,その 差は3 mV(-0.2%)と僅かに低下した。測定終了後の モジュールは目視で熱電素子の変色が確認されたことか ら熱電変換材料自体の耐熱性の課題が示唆された。最大 出力や最大変換効率は,内部抵抗の増加や開放電圧の低 下に伴い,初期からわずかに減少したが,過去に報告し た発電が得られなくなるような劣化は生じず,最大変換 効率が約7.1%という高効率かつ高温耐久性を有する熱電 変換モジュールを開発することに成功した。

#### 3.3 排熱回収時の二酸化炭素削減効果の検討

熱電素子の形状依存性を持つため.実用化の際には熱 源や冷却器に対して最適化することで高出力化が見込め るが,開発した現状のモジュールは,20mm □のサイズ で最大約 6.3 W の最大出力を有し, 50 個×50 個で1 m<sup>2</sup> に敷き詰めた場合、約16 kW/m<sup>2</sup> という高い出力密度を 得ることが可能となる。工場で化石燃焼を使用し、二酸 化炭素を排出した後、未利用熱エネルギーを熱電発電に より電力として回収できれば、生産時のエネルギー効率 の向上と、得られた電力が利用できる両面から脱炭素化 のメリットが生じる。仮に、約16kWの熱電発電が約 7.1%の変換効率であるということは、約0.2 MW 以上の 熱源が必要となるが、図1の、非鉄業界の事業所当たり の 500℃以上の排熱量<sup>2)</sup> は年間約 62 TJ であり、これは平 均約2 MWの排熱が生じていると計算できるため、技術 的課題は存在するが実現不可能ではない値であると考え られる。また、本開発品を用いた装置1m<sup>2</sup>が、本実験と 同等の理想的な発電をすると仮定し、365日連続発電さ せた総電力量を,石炭火力発電により排出される二酸化 炭素量に換算<sup>15)</sup> すると約 130t/年となる。これは、三菱 マテリアル(株)の社有林の総面積 14,513 ha の年間の二 酸化炭素固定量が 5.4 万 t/年というデータ<sup>16)</sup>を使用する と,装置1m<sup>2</sup>でおよそ森林35ha分の二酸化炭素削減量 に相当する。ただし実現のためには、熱源からの集熱技 術や、モジュールの冷却技術、変動する熱源温度に対す る出力の最適化等に関して効率と耐久性を両立した技術 が今後必要である。以上より、脱炭素化や省エネ化を実 現するための、未利用熱エネルギーの有効活用として熱 電発電の有効性を検討した。

## 4. おわりに

本研究では、高温排熱用の高温耐熱性熱電変換モジュール用として、絶縁回路基板と熱電素子実装技術に 着目し、既存の絶縁回路基板適用時の耐久性と劣化に対 する課題抽出を行い、絶縁回路基板上の複数の金属同士 の反応や、接合材の問題を明らかとした。以上を踏まえ、 Agをベースとした絶縁回路基板を用いて接合材を使用せ ずに熱電素子を実装し、600℃の高温耐久性を有する熱電 変換モジュールを開発した。また、開発したモジュール を産業排熱へ大規模に適用した際の二酸化炭素削減量を 計算し、熱電発電の脱炭素化社会への貢献度を検討した。 今後も実用化のためのさらなる高効率化や高耐熱化、低 コスト化、大小様々な応用が可能な熱電技術と他の熱マ ネージメント技術との融合による高付加価値化の研究開 発を引き続き進めたい。

## 謝 辞

本研究において,分析評価領域の皆様に,熱電変換モ ジュールの劣化調査について大変親切にご協力いただき ました。厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 経済産業省資源エネルギー庁ホームページ,2020 一日本が抱えているエネルギー問題(前編), https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/ energyissue2020\_1.html, accessed 6/2021
- NEDO, 未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合, 産業分野の排熱実態調査 報告書, 2019.
- 科学技術振興機構 研究開発戦略センター,研究開発の俯瞰報告書,ナノテクノロジー・材料分野,2019.
- 池内賢朗,石川淳一,島田賢次,舟橋良次,日本熱 電学会誌,15(2),85-88 (2018).
- K. Romanjek, S. Vesin, L. Aixala, T. Baffie, G. Bernard-Granger and J. Dufourcq, J. Electron. Mater., 44(6), 2192–2202 (2015).
- 6) Jeff Snyder's Thermoelectrics group, Northwestern Materials Science and Engineering, Thermoelectric Engineering, http://thermoelectrics.matsci.northwestern. edu/thermoelectrics/engineering.html, accessed 6/2021
- Q. Zhang and Y. Tang, *Energ. Environ. Sci.*, 4, 956–963 (2017).
- Q. Du, X. Jiang, X. Zhang and J. Gao, J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed., 26, 464–468 (2011).
- 9) K. Arai, S. Nishimoto, K. Romanjek, M. Komasaki, Y.

Nagatomo and Y. Kuromitsu, *J. Electron. Mater.*, **48**(4), 1976–1980 (2019).

- K. Arai, K. Romanjek, F. Nishikawa, S. Nishimoto, M. Komasaki, Y. Nagatomo and Y. Kuromitsu, *Eng. Fail. Anal.*, **120**, 105088 (2021).
- 新井皓也,西元修司,大橋東洋,北原丈嗣,駒崎雅 人,長友義幸,全国鉱山・製錬所現場担当者会議, 新素材部門講演集,33-37 (2020).
- 12) 新井皓也,大橋東洋,西元修司,織戸賢治,長友義 幸,全国鉱山・製錬所現場担当者会議,新素材部門 議講演集,1-5 (2021).
- S. Kraft, 7th International Conference on Integrated Power Electronics Systems, 439–444 (2012).
- Y. Nagatomo, T. Kitahara, T. Nagase, Y. Kuromitsu, H. Sosiati and N. Kuwano, *Mater. Trans.*, 49(12), 2808–2814 (2008).
- 15) 中国電力(株)ホームページ,発電と二酸化炭素, https://www.energia.co.jp/kids/kids-ene/learn/ environment/co2.html, accessed 6/2021
- 16) 三菱マテリアル(株)ホームページ, 三菱マテリアル の森, https://mmc.disclosure.site/ja/themes/100, accessed 6/2021



新井皓也 Koya ARAI 界面接合領域 未来創造変革プロジェクト 博士(工学)