

研究終了報告書

「磁場を用いて動作する新原理熱電変換デバイスの開発」

研究期間：2021年10月～2024年3月

研究者：村田 正行

1. 研究のねらい

温室効果ガス削減の長期目標として、我が国では2050年までにカーボンニュートラルの実現という極めて高い目標が宣言されているが、この目標を達成するためには、現状の技術の延長線上に得られる性能に留まらず、エネルギーを高効率で利用できる新しい概念のエネルギー変換技術の実現が求められる。そこで本研究では、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換する「熱電変換」において、従来のゼーベック効果やペルチェ効果とは異なる原理により動作し、理論効率級の変換効率が期待される磁場中の熱電変換（熱磁気効果）であるネルンスト効果やエッティングスハウゼン効果に着目する。

ネルンスト効果は、磁場中で材料に温度差を印加すると温度差に直交した電位差が発生する現象であるが、タービン式の発電機では変換効率が低下するような低温の熱源でも、高効率な発電を実現できる可能性がある。日本では一次エネルギーの約6割が有効利用されずに排熱として捨てられているが、この未利用熱を高効率で回収することができれば、エネルギーを高度に活用する省エネルギー社会を実現できる。さらに、情報通信技術分野では様々なものがインターネットにつながるIoTデバイスの普及と共に、それを動作させる電源が課題となっているが、体温や環境熱等の微小な熱エネルギーを高効率に利用することができれば、IoTの利用範囲を広げる可能性がある。一方、ネルンスト効果の逆効果であるエッティングスハウゼン効果は、磁場中で材料に電流を印加すると吸発熱が発生する現象であるが、ネルンスト効果と同様に高効率な冷却を実現できる可能性が理論的に示唆されている。現在、エアコンや冷蔵庫における冷媒として温室効果ガスである代替フロンが用いられるが、エッティングスハウゼン効果型冷却が実現できればこれらを実無冷媒化することができ、温室効果ガスフリー空調や冷蔵庫を実現できる可能性がある。

そこで本研究では、ネルンスト・エッティングスハウゼン効果において、シミュレーションによる最適デバイス構造の検討、モジュールの開発と性能評価を行う。当該効果は1880年代に報告された効果であるが、外部磁場がないと動作しないことから実用的ではないと考えられ、これまであまり材料やデバイス開発が行われていないが、現在の技術では永久磁石でも高い磁場が得られるようになったことから、この効果を実用的に利用できるデバイスの開発を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

ネルンスト効果により動作するプロトタイプの熱電変換モジュールにおいて評価されたエネルギー変換効率は、モジュールを構成する素子の特性から予想される変換効率に比べて大幅に低かった。主な要因として、素子とセラミック基板上に作製した電気回路との間の電氣的な接触抵抗が大きかったこと、さらに素子とセラミック基板の間の接触熱抵抗が大きかったことが示唆された。そこで、これらの問題を改善したネルンスト効果型のモジュールを開発した。改良

したモジュールにおいて有限要素法によりエネルギー変換効率を予想したところ、プロトタイプモジュールに比べて2桁大きい変換効率が期待される。

一方、モジュールの構造的な要因によってもエネルギー変換効率に変化する可能性がある。そこで、素子の形状がエネルギー変換効率にどのような影響を与えるのかについて有限要素法によるシミュレーションを行った。

ネルンスト効果型の熱電変換モジュールにおいて、高精度にエネルギー変換効率を評価する手法の開発も行った。以前の評価方法では温度差印加用のヒーターに投入した電力をそのままモジュールを通過した熱流としていたが、様々な要因からモジュールを通過しない熱流出が発生している可能性が有るため、熱流を正確に求めることができていなかった。そこで、モジュールを通過した熱流束を正確に評価のための熱流センサーを挿入した新しい評価手法を開発し、発電時の変換効率を決定することができるようになった。

さらに、ネルンスト効果を利用した新しい構造を持つデバイスの開発も進め、外部磁場を印加せずに動作する世界初のネルンスト効果型デバイスを開発した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「ネルンスト効果により動作する熱電変換モジュールの構造検討」

① プロトタイプモジュールを利用したデバイス課題抽出

ネルンスト効果により動作するプロトタイプの熱電変換モジュールを利用して評価した発電特性を調査し、高効率化に向けた課題の抽出を行った。プロトタイプモジュールで測定された変換効率は約 0.003% であり、モジュールに用いた素子の特性から予想される変換効率の 1% に比べて著しく低い値となった。モジュールの内部抵抗は、用いた素子と同一の合成方法で作製した同一組成の別試料で測定した電気抵抗率と、素子形状から見積もった抵抗値である 26 mΩ に比べて、1 桁以上高い 377 mΩ という値であり、素子と電気回路の間の電気的な接触抵抗が大きかった可能性が示唆された。また、エネルギー変換効率を評価した際に見積もったモジュール内部の素子の熱伝導率 2.3 W/mK は、単一素子を用いて測定した熱伝導率 2.7 W/mK と一致しておらず、モジュールで評価した熱伝導率の方が小さいことがわかった。これは、素子とセラミック基板の間に良好な熱接触が得られないか、素子の高さが均一ではない可能性が有ることが示唆された。そこで、プロトタイプのネルンスト効果型熱電変換モジュールを利用して抽出された問題を解決する改良型の熱電変換モジュールを開発した。改良したネルンスト効果型モジュールについて、有限要素法によるエネルギー変換効率のシミュレーションを行ったところ、最適化によって変換効率が 0.62% まで上昇する可能性があることを明らかにした。

② シミュレーションによる最適デバイス設計の検討

ネルンスト効果型モジュールにおける発電効率は、前述の熱・電気的な接触抵抗だけでなく、モジュールの構造的な要因によっても影響を受ける可能性がある。そこで本研究では、有限要素法を用いた最適な素子構造の検討を行った。素子形状を等温条件に近づけることで高い変換効率を得られ、断熱条件となる試料形状では大幅に変換効率が低下することを明らかにした。

研究テーマ B 「ネルンスト効果型熱電変換モジュールの開発」

① ネルンスト効果型モジュールの発電効率、成績係数評価技術の確立

ネルンスト効果型の熱電変換モジュールにおいてエネルギー変換効率を高精度に評価する手法の開発を行った。以前の評価方法では、温度差印加用のヒーターに投入した電力をそのままモジュールを通過した熱流と仮定しているが、結束バンドや導線からの熱流出等の要因から誤差が発生している可能性が有るため、熱流を正確に求めることができていなかった。そこで、モジュールを通過した熱流束を正確に評価のための新しい手法の開発を行った。モジュールを結束バンドではなくネジを用いて銅ブロックにより挟み込み、モジュールと同程度の大きさの熱流センサーを挿入することで、モジュールを通過した熱流束を正確に求められる評価用治具を開発した。

② ネルンスト効果のポテンシャルを発揮する熱電変換モジュールの開発

ネルンスト効果は熱流に対して直交した熱起電力が生じることから、ゼーベック効果型のモジュールに比べて単純な構造により実現する事ができ、さらに、高いエネルギー変換効率值得期待される。しかしながら、通常のネルンスト効果は外部から磁場を印加しないと発現せず、実用的なデバイスとしては致命的な問題であった。そこで、本研究では外部磁場を必要としない新しい構造を持つネルンスト効果型デバイスの開発を行った。開発したモジュールは従来型の様なN型P型素子の直列接合が不要であり、簡易な構造の熱電変換モジュールとなっている。さらに、ネルンスト効果型モジュールにおけるエネルギー変換効率の向上を達成するために、ネルンスト熱電能を向上させるための材料設計指針を提案し、実際に高性能化にも成功した。また、ネルンスト効果における変換効率の指標となる無次元性能指数を求める上で、磁場中での熱電特性評価の際に試料形状が測定誤差に与える影響を、有限要素法によるシミュレーションによって明らかにした。

3. 今後の展開

本研究では、外部磁場無しで正常ネルンスト効果により動作するモジュールを開発し、発電動作を実証することに成功した。従来、正常ネルンスト効果は実用に向かないと考えられ、異常ネルンスト効果の実用化に向けた研究が国内外で加速しているが、本研究によって正常ネルンスト効果も実用可能なモジュールを作製できることを証明した。正常効果は異常効果に比べて高い熱電能を有することが知られており、高いエネルギー変換効率值得期待できる。今後さらなる高性能材料の開発を行い、実際に本研究で確立したデバイスの最適構造や開発手法、評価技術を用いることで、高い効率を有するエネルギー変換デバイスの実現を目指す。

4. 自己評価

本研究では、大きな期待が寄せられているネルンスト効果において、外部磁場無しで発電動作する正常効果型のデバイスを実証したことは世界初であり、本研究によって正常ネルンスト効果でも実用可能なモジュールを作製できることを証明した点は、学術的、産業的な視点からも重要な成果が得られたと考える。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 2件

1. Masayuki Murata*, Kazuo Nagase, Kayo Aoyama, Natsuko Abe, Atsushi Yamamoto, “Influence of carrier doping on thermo- and galvano-magnetic effects of $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ alloys”, Journal of Applied Physics, 2023, Vol. 134, p.215103.

ネルンスト効果型モジュールの変換効率の向上を実現するために、構成素子の高性能化に向けた材料設計指針を検討した。 Bi-Sb 合金においてキャリアドーピングが磁場中の熱電能、電気特性、熱伝導率に与える影響を実験と理論の両面から明らかにし、極微量の Te ドーピングによって性能を向上することに成功した。

2. 村田 正行*, 鈴木 真理, 青山 佳代, 長瀬 和夫, 大島 博典, 山本 淳, 長谷川 靖洋, 小峰 啓史, 「 Bi-Sb における磁場中熱電物性の同一試料測定と試料形状の影響」, 日本熱電学会誌, 2023, Vol. 20, pp.67-74, 査読有.

素子におけるネルンスト効果を正しく評価するためには、試料長さとのアスペクト比に注意を払う必要がある。一方、熱伝導率の測定では断面積の大きい平板状の試料が望ましく、試料形状に求められる条件が異なる。 Bi-Sb 材料において同一試料を用いて磁場中の性能を求める際、各々の物性値を測定する上で望ましい試料形状を有限要素法により明らかにした。

3. Masayuki Murata*, Takamasa Hirai, Takeshi Seki, Ken-ichi Uchida*, “Zero-magnetic-field operation of ordinary-Nernst-effect-based transverse thermoelectric module using embedded permanent magnets”, Applied Physics Letters, 2024, Vol. 124, p.193901. Featured Article 選出。

ネオジム磁石と Bi-Sb 合金を交互に積層することで、超電導コイル等で外部磁場を印加することなく、組み込んだ永久磁石からの磁場によりネルンスト効果が発現する構造を実現し、発電動作を実証した。開発したモジュールは従来型の様な N 型 P 型素子の直列接合が不要であり、簡易な構造の熱電変換モジュールとなっている。

(2) 特許出願

研究機関全出願件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

1. 「 Bi-Sb の磁場中の熱電物性測定における試料形状の影響」, 村田正行、鈴木真理、青山佳代、長瀬和夫、大島博典、山本淳、長谷川靖洋、小峰啓史, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023 年 9 月 21 日
2. 「キャリアドーピングが $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ 合金の磁場中熱電特性に及ぼす影響」, 村田正行、長瀬和夫、青山佳代、阿部奈津子、山本淳, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール, 2023 年 9 月 22 日
3. 「 Bi-Sb における磁場中熱電物性の同一試料測定と試料形状の影響」, 村田正行、鈴木真理、青山佳代、長瀬和夫、大島博典、山本淳、長谷川靖洋、小峰啓史, 第 20 回日本熱

電学会学術講演会, 北九州国際会議場, 2023 年 9 月 26 日

4. 「キャリアドーピングによる $\text{Bi}_{88}\text{Sb}_{12}$ の磁場中熱電効果の性能指数向上」, 村田正行、長瀬和夫、青山佳代、阿部奈津子、山本淳, 第 20 回日本熱電学会学術講演会, 北九州国際会議場, 2023 年 9 月 26 日

【受賞】

5. 一般社団法人エヌエフ基金 研究開発奨励賞「電磁相互作用による熱電物性解明と新原理エネルギー変換デバイスの開発」, 村田正行, 2021 年 11 月 26 日

【著作物、プレスリリース等】

6. パナソニック株式会社「電材 NEW 2022 年 4 月号(2022 年 4 月)」, 「業界トレンド NEWS62 号(2022 年 6 月)」, 長谷川靖洋, 村田正行, 廣瀬美緒子
7. 日刊工業新聞「技術で未来開く 産総研の挑戦・熱を電気に有効利用」, 村田正行, 2023 年 6 月 1 日