

車載廃熱回生システム向け スクッテルダイト型熱電材料の研究

Research on Skutterudite-type Thermoelectric Materials for On-board Waste Heat Recovery System

原 口 友 秀* 河 野 健 太*
Tomohide HARAGUCHI Kenta KAWANO
越 智 孝 洋** 郭 俊 清**
Takahiro OCHI Junqing GUO

要 旨

軽量でコンパクトな熱電廃熱回生システムの性能向上および量産スケールアップを想定したスクッテルダイト型熱電材料を研究した。出発原料の低廉化や低純度化および製造プロセスの歩留まり改善などを進め、製造コストを100分の1程度に低減させた高性能で量産可能な熱電材料(P型熱電性能 $ZT > 0.8$, N型 $ZT > 1$)の製造に見通しをつけた。性能向上を目的に材料のナノ組織化を実施した結果、スクッテルダイト型熱電材料に添加されている希土類元素が酸化されやすく、また酸化により材料中のキャリア濃度が増加し熱電特性に敏感に影響を与えることがわかった。酸化が抑制された環境では材料微細化とキャリア濃度の変化による効果で熱電性能が23.8%向上した。

ABSTRACT

Skutterudite-type thermoelectric materials were researched with the goals of enhancing the performance of a lightweight and compact thermoelectric waste heat recovery system and scaling-up to mass production. Measures such as reducing the starting material cost and purity and increasing the manufacturing process yield were promoted, and prospects were achieved for mass production scale manufacturing of high performance thermoelectric materials (P-type thermoelectric properties $ZT > 0.8$, N-type thermoelectric properties $ZT > 1$) at approximately 1/100 the current prototype manufacturing cost. Material nano-structuring was performed to enhance the properties, and the results showed that rare-earth metals added to skutterudite-type thermoelectric materials oxidize easily, and that the carrier concentration in the materials changes due to this oxidation, which has an acute effect on the thermoelectric characteristics. The effects of material nano-structuring in an environment that suppresses oxidation and adjustment of the carrier concentration enhanced the thermoelectric properties by 23.8%.

1. はじめに

昨今のCO₂排出削減を目的とした各国の燃費規制の高まりに対し、さらなる車両エネルギーロスの抑制が求められる。一般的にガソリンを燃料とする自動車のエネルギー収支は、走行エネルギーとしてわずか約25%が使用されるに留まり、排気ガスとして約40%が、またエンジン冷却として約30%のエネルギーが廃熱として捨てられている⁽¹⁾。これらを有効活用する廃熱利用技術は今後の車両燃費向上に対し重要な役割を果たす。特に廃熱を電気に回生する技術は今後の電動化も踏まえ重要な技術開発項目として注目される。

* 四輪 R&D センター

** 古河機械金属株式会社

廃熱を電気に回生する手段はいくつか存在する。例えば車載ランキンサイクル⁽²⁾、車載スターリングエンジン⁽³⁾などであるが、これらいずれのシステムでも大きく複雑な構造と重い重量がネックとなり実用化に至っていない。一方、熱電変換による廃熱回生技術については、これまでに弊社は真空化構造を特徴とした軽量かつコンパクトな熱電システム構想の検証結果を報告している⁽⁴⁾。また、多くの自動車メーカ各社も開発を手がけている⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾。しかしながら一般的に熱電変換を利用した回生システムでは他の廃熱回生手段と比べ熱電材料自体の変換効率の低さがネックとなり⁽¹⁰⁾、このことが当該システムの製品化が遅れている要因であると考えられる。また量産に向けた熱電変換シス

テムの構築には、軽量でコンパクトなシステムの設計とモジュール化を含むアセンブリ技術が必要である。加え、熱電材料の高性能化や生産スケールアップといった熱電材料の開発のほか、車両1台分のエネルギー収支バランスを考慮したシステムインテグレーションも重要である。さらに、耐久信頼性の確立も必要であるなどさまざまな開発課題が存在する。本稿ではその中でも特に熱電材料の開発に焦点を当て、その内容について報告する。

2. 熱電材料研究の概要

材料に温度差を与えるとゼーベック効果により起電力が生じる。特にその効果が顕著に現れるものを熱電材料と呼んでいる。熱電材料には高温側から低温側に電気を流すP型材料と低温側から高温側に電気を流すN型材料が存在し、これらを電極を介して直列につなぐことで電力回生が得られる。この熱電材料に排ガスからの高温廃熱とエンジン冷却に用いられるクーラントによって温度差を与えて電力を発生させる構成が車載熱電変換システムの基本コンセプトである。

入熱エネルギーを電気に回生するエネルギー変換効率 η は以下の式(1)のように表される。

$$\eta = \left(\frac{T_h - T_c}{T_h} \right) \left(\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_c/T_h} \right) \quad (1)$$

ここで熱電素子高温側温度を T_h (K)、低温側温度を T_c (K)とする。 ZT は熱電材料の性能を示す無次元性能指数として以下の式(2)で表される。

$$ZT = \left(\frac{S^2 \sigma}{\kappa} \right) T \quad (2)$$

ここで S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率である。さらに κ は電子や正孔などのキャリアを熱エネルギー伝搬の担い手とするキャリア熱伝導率 κ_c と、格子振動であるフォノンをエネルギー伝搬の担い手とする格子熱伝導率 κ_{ph} を用いて、

$$\kappa = \kappa_c + \kappa_{ph} \quad (3)$$

と表せる。よって式(2)および式(3)から熱電材料の ZT は改めて以下のように表される。

$$ZT = \left[\frac{S^2 \sigma}{(\kappa_c + \kappa_{ph})} \right] T \quad (4)$$

ZT の向上には出力因子 (Power factor: PF) と呼ばれる式(4)の分子 $S^2 \sigma$ を増加させるか、分母の $\kappa_c + \kappa_{ph}$ を減少させることになるが、 S 、 σ および κ_c はいずれもキャリア伝導由来の物性値であるため、分子の増加が分母の増加を誘引するなど複雑であり、単純に ZT を向上させることができ

ない。一方、 κ_{ph} はフォノン伝搬由来の独立パラメータであるため κ_{ph} を低減させる手法が一般的な熱電材料設計手法として用いられる。その具現化手法としてB. PaudelらはBiTe系熱電材料粉末を乾式機械粉碎の後にプラズマ放電焼結法でナノ組織化焼結体を作製し、 κ_{ph} 低減による熱電性能の向上が可能であることを示した⁽¹¹⁾。これを受け、その後多くのナノ組織化熱電材料の研究報告がなされている。

本開発ではガソリン車両をターゲットとし、その廃熱回収温度に適した材料の中で有害元素を含まず安価で高性能なスクッテルダイト系熱電材料に着目した。MX₃化合物 (M=Co, Rh, Ir; X=P, As, Sb) はスクッテルダイト系結晶構造を有し、特にCoSb₃は熱電特性を示すことで知られる (Fig. 1)。さらに図に示す空隙部に原子を充填したRM'₄X'₁₂ (R=La, Ce, Eu, Yb; M'=Co, Fe; X'=Sb) はラットリング効果と呼ばれる特殊な格子振動による κ_{ph} の低減が図られるため、中高温度域で高い熱電性能を示すことが知られている⁽¹²⁾。図中の黄色、緑色、青色の原子はそれぞれSb, M' および Rを示す。

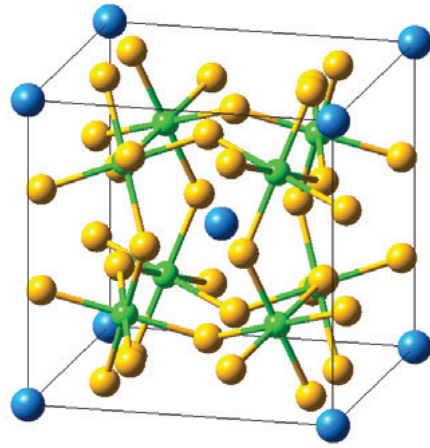


Fig. 1 Schematic illustration of skutterudite-type crystal structure

3. 研究のねらい

スクッテルダイト系熱電材料に限らずこれまでの熱電材料といえば学術論文で述べられるような数十g程度の少量規模の合成材料がほとんどであり、それらはいずれも高純度試薬を用いて合成されている。先述の通り熱電による廃熱回収技術はいずれの車両メーカーからも量産化されておらず、ゆえに必然的に材料の大量生産技術も確立されていない。そこで本開発ではまず、出発原料は実際の調達先から入手可能な純度のものを考慮し、仮目標値を $2 \times 2 \times 2$ mmサイズの熱電素子を年間5000万個 (年産3000 kg規模相当) と設定して量産可能な製造工程の検証をおこなった。この量は熱電発電システムに使用される熱電材料の量にもよるが、おおよそ年間十万台規模の生産に対応できる量

である。また、スクッテルダイト系熱電材料でも先述のナノ組織化による性能向上の取り組みが報告されているが、いずれの研究もラボスケールの小規模検証にとどまる⁽¹³⁾、⁽¹⁴⁾。先に述べた通り車載熱電再生システムにおいてはその変換効率の低さが課題であることから、量産スケール製造も考慮した本材料のナノ組織化についてその効果の確認と詳細解析をおこなった。

4. 熱電材料の量産スケール製造

熱電材料の製造工程は、出発原料の選定から始まり、溶解合成、均質化、粉末化、焼結および切断加工のプロセスを踏む。ラボスケールの合成ではアンプル型の石英管内に出発原料として高純度試薬を封入して溶融熱処理をおこなうが、量産性を加味し本材料では合成、均質化、粉末化に対してガスアトマイズ法を適用して工程合理化を図った。

量産を想定した出発原料は各種不純物が含まれるためその影響を確認した。高純度試薬を不純物含有出発原料に置き換えると若干の性能低下がみられたが、材料組成を再度微調整することでおおむね性能回復が図られた (Fig. 2)。

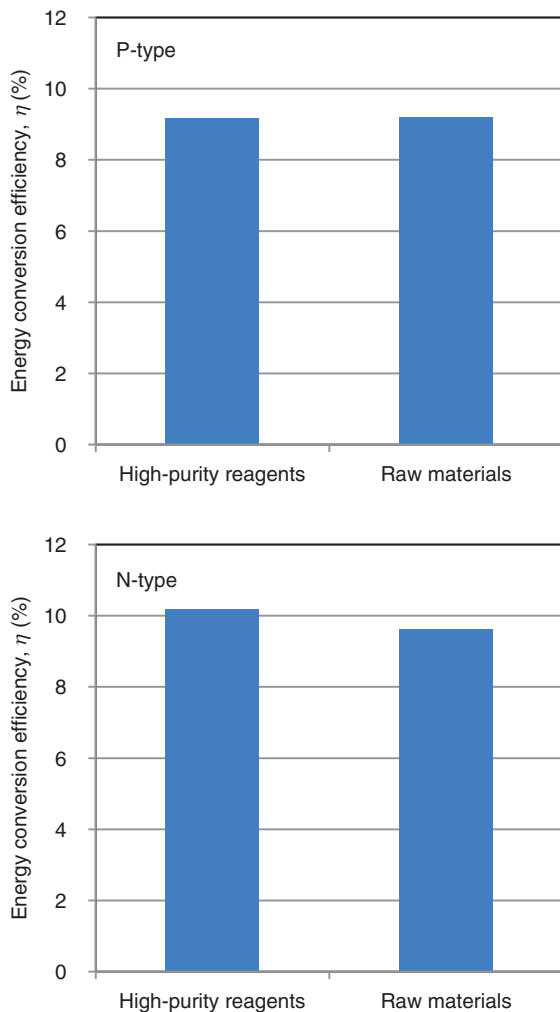


Fig. 2 Thermoelectric performance versus purity of starting materials for using gas-atomization

造粒では先述の通りガスアトマイズ法を用いたが、これにより少量作製では回避できない材料合成時のロット間ばらつき (成分変化) の影響を抑制することが可能となった。ガスアトマイズ法による合成では粉末の粒度分布が存在する。そこで粉末粒度による性能に対する影響を確認した。結果、20 μm 以下の粉末を用いた場合は、それ以上の粒径の粉末を用いた場合と比べ酸素濃度が高く熱電材料の性能が低下した (Fig. 3)。酸素濃度が高くなると変換効率が低くなる理由は次章で述べる。初期製造工程条件では 20 μm 以下の粉末が多く存在したが、その後、噴射圧や噴孔径などの製造プロセスパラメータの最適化を図り 20 μm 以下の粒径の粉末を減らすことが可能となった。

次工程の焼結体製造ではタクトタイムの向上を図るために焼結体の大口径化が必要であり、いかに大口径で均質な焼結体の製造を実現できるかが鍵となる。大口径化が進むと焼結体の不均一焼成が課題となるため均質焼成可能な最大焼結体サイズの見極めが重要となる。本開発ではプラズマ放電焼結法を用いた φ200 焼結体の製造技術確立した。プラズマ放電焼結法を選定したのは次章で述べるナノ組織化粉末の焼結を想定しており、微細組織粉末が極力焼結熱処理中に結晶粒成長を起こさないよう短時間ですばやく焼結することが可能ためである。Fig. 4 は焼結体各部位の熱電性能を評価した結果である。いずれの部位においても性能差はなく均質で良好な焼結体の製造が可能となった。

一連の本熱電材料開発を通じ、Fig. 5 に示す φ30 焼結体の熱電性能を超える熱電材料のスケールアップ製造が可能となった。性能向上の主要因は 20 μm 以下の使用粉末量を大幅に減少させたことに起因する (Fig. 3)。得られた焼結体は、スライス、研磨が施された後切断加工されて角柱形状の熱電素子となるが、我々の検証で断面積 1 mm × 1 mm のサイズまで加工可能であることを確認した。本製造プロセスを用いて仮目標値の材料量を生産した場合、出

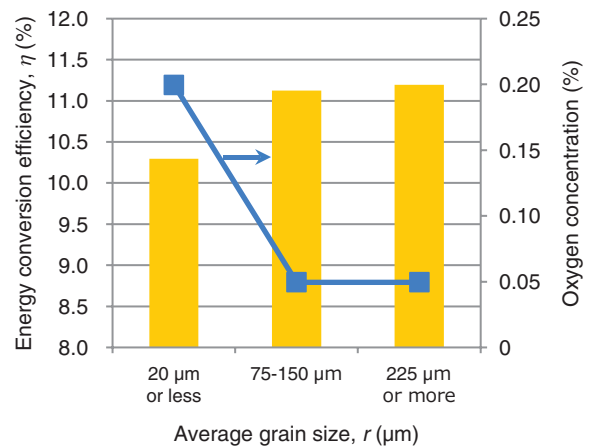


Fig. 3 Thermoelectric performance and oxygen concentration versus gas-atomized powder radius

発原料の低コスト化, 歩留まりの向上, 大量生産によるマスメリットによってプロトタイプ供給していたものと比べ 100 分の 1 程度に低コスト化が可能となった。

この熱電素子を現在開発中の熱電発電システムに搭載し, 過去の研究の方法で米国の自動車ラベル燃費表記法である US 5 cycle の運転モード平均値を想定した場合⁽⁴⁾, エンジン始動時の早期暖機効果を含む費用対効果が最大と

なるシステムで約 1% の燃費改善効果が期待できる。さらに, 入熱量, 熱伝達効率等の熱電システムの改善によりさらなる廃熱回収性能の向上が可能となる。今後の自動運転等でニーズが高まる常時作動センサの消費電力を廃熱を用いて供給するなどの効果が期待される。

5. 材料ナノ組織化による性能向上

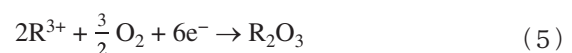
希土類元素を添加した N 型スクッテルダイト系熱電材料をガスアトマイズ法で数 kg 単位で準備した。その後, 遊星型ボールミルを用いて組織の微細化を実施した。

Fig. 6 は後方散乱電子線回折 (EBSD) によるボールミリング前後の材料組織の様子を示している。未粉碎粉末の平均結晶粒径が 15 μm 程度であるのに対し, 微細化後の平均結晶サイズは 300 nm 程度であることから遊星型ボールミルの粉碎で粒径で 50 分の 1 程度, 結晶粒体積にしておよそ 125000 分の 1 の微細化組織が得られたことになる。

式 (4) に示した熱電性能を特徴づける各物性値の温度依存性を Fig. 7 に示す。本来, ナノ組織化によって κ_{ph} のみを低減させ性能向上を図るねらいであったが, 例えば Fig. 7(a) の σ の変化で示されるように, κ_{ph} 以外の物性値も微細化前後で変化している。 σ 低下の推定要因は組織微細化による電気伝導の阻害影響とキャリア濃度が変化した影響の二つが考えられる。組織の微細化による影響について, ミリング条件違いで取得した σ の結晶粒径依存性のテスト結果を Fig. 8 に示す。ボールミリングを施すことで σ が大きく減少するが, その後ミリング済み材料においては明瞭な σ の結晶粒径依存性は見られない。

一方, キャリア濃度が変化した影響について, Table 1 に示す通り酸素濃度は微細化前後で 0.18 wt%O の増加が確認された。試験は雰囲気管理されたグローブボックス等を用いて実施されたが, それでも除去できなかった残留酸素による酸化の影響と考えられる。酸化物形態の確認のため透過型電子顕微鏡 (TEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) による材料組織観察を実施した。結果, 図中に a, b, c で示すように材料中に希土類酸化物を形成して結晶粒界に偏在していることがわかった (Fig. 9 および Table 2)。

希土類の酸化反応は次の式で表わされる。



この反応式 (5) より, 希土類酸化物の生成に際し電子が消費される。本材料は N 型材料であるため電子が消費されると材料中のキャリア濃度が減少, すなわち σ が低下する。このことが Fig. 7(a) の σ 低下に起因すると推察される。式 (4) より σ のみが低下すると ZT は減少するが, Fig. 7(b) のようにボールミリング後に S の絶対値が上昇し, 結果, $S^2\sigma$ が維持されている [Fig. 7(c)]。材料一般論と

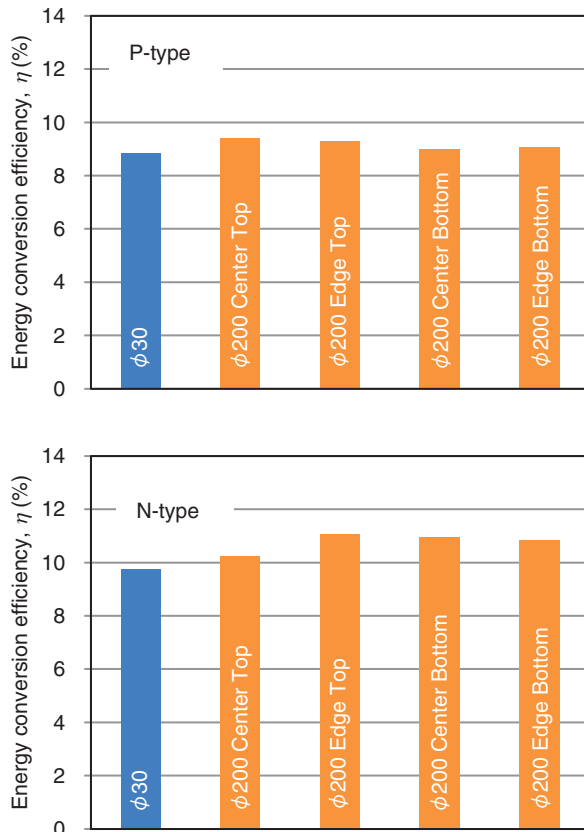


Fig. 4 Energy conversion efficiency of P-type and N-type sintered skutterudite thermoelectric materials 200 mm in diameter

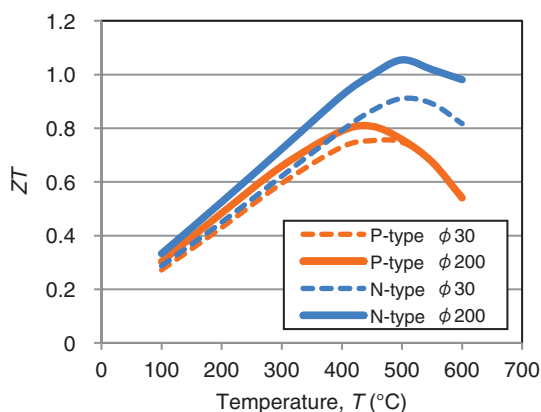


Fig. 5 Resultant ZT properties for developed skutterudite thermoelectric materials that can be mass produced

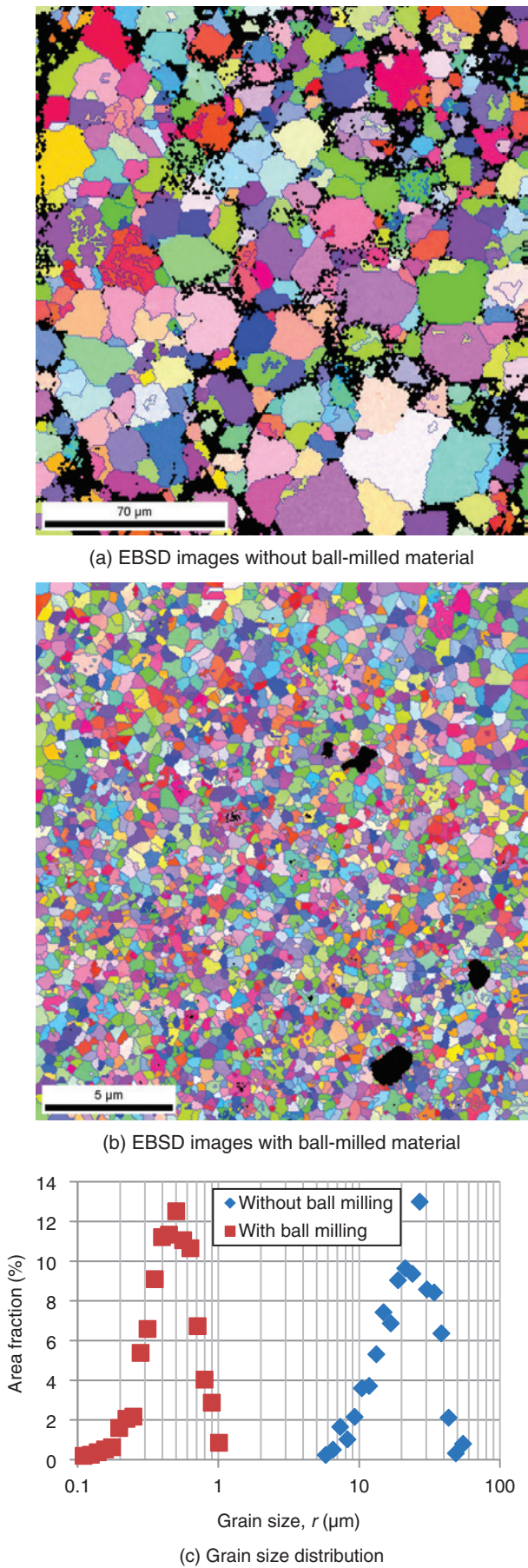


Fig. 6 EBSD images of N-type skutterudite thermoelectric materials, and resultant grain size

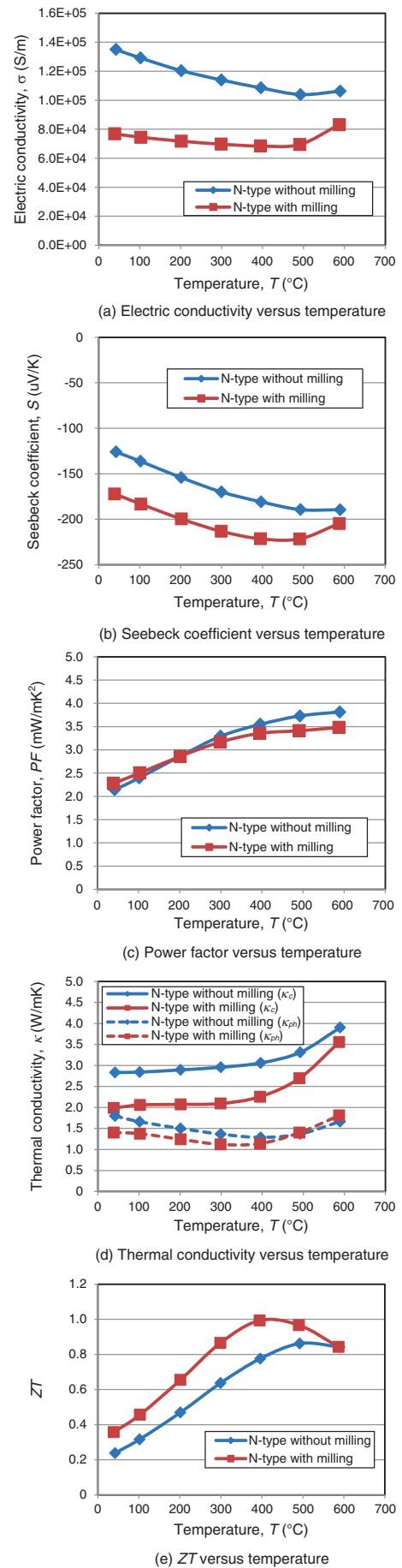


Fig. 7 Temperature dependence of thermoelectric properties derived from ball-milling process

Table 1 Oxygen concentration of thermoelectric materials before and after ball-milling treatment

	Before milling	After milling
Oxide content	0.14	0.32

(wt%O)

Table 2 Chemical composition analysis results for each point derived by EDX equipped with TEM

Point	O	Yb	Fe+Co	Sb	Others
a	0.8	0.8	34.3	63.1	Bal.
b	31.1	23.9	17.8	27.2	Bal.
c	19.3	2.8	21.9	44.9	Bal.

(atom%)

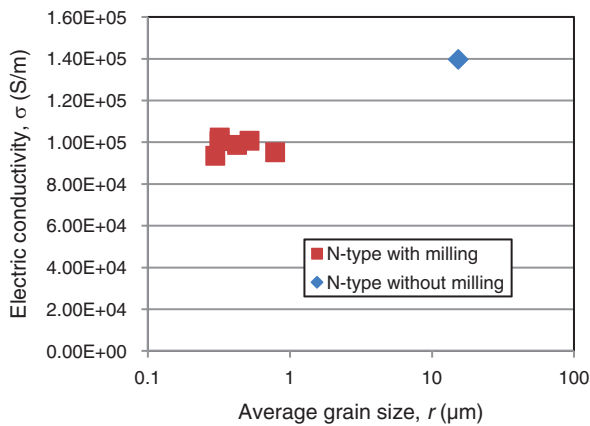
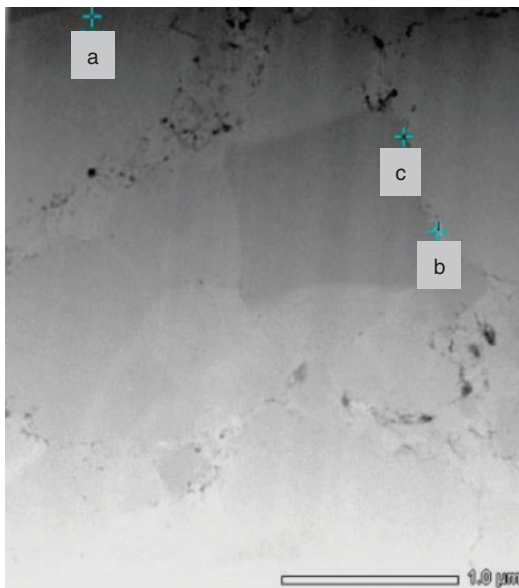
Fig. 8 Electric conductivity versus average grain size at RT. Except for the data with an average grain size of 15.28 μm , the other data were derived after several ball-milling processes

Fig. 9 TEM image of ball-milled materials microstructure

して、材料中のキャリア濃度が増加するに伴い σ は増加し、 S は減少するため $S^2\sigma$ はあるキャリア濃度の極大値を示す⁽¹⁵⁾。今回の結果はキャリア濃度は変化するものの $S^2\sigma$ 最適領域内に留まっていることが要因と考えられる。一方、Wiedermann-Franz 則 ($\kappa_c / \sigma = LT$: L はローレンツ数, T は温度)から、 σ と κ_c は比例関係となる。よって σ の低下は κ_c の減少となるため式(4)から ZT は向上する。故に本プロセスによるキャリア濃度の変化は全体として ZT 向上の結果をもたらすことになる。

次に κ_{ph} に目を向ける。熱電材料の材料設計において κ_{ph} の低減が重要と述べたが、スクッテルダイト系熱電材料では希土類元素(La, Yb, Ce等)の添加と材料組織の微細化の手法がとられる。希土類元素の添加は特殊な格子振動を誘起させて κ_{ph} を低減させるラットリング効果を図ったものであるが、材料が酸化するにつれ添加した希土類元素が酸化物となるため材料格子中の希土類添加量が減少し κ_{ph} は増加することになる。一方、微細組織により κ_{ph} は減少するため、希土類元素添加と材料ナノ組織化両者のバランスで κ_{ph} の増減幅が決まる。Fig. 7(d)に記した κ_{ph} の温度依存性より、それら両者の結果としてミリング後に κ_{ph} が低減していることから、希土類酸化物形成による κ_{ph} 増加に比べ、材料ナノ組織化の方が優位であったことがわかる。

以上より、本材料系に材料微細加工を施した場合、当初のねらいであった κ_{ph} の低減に加え κ_c の減少も加味された複合的な結果としてFig. 7(e)に示すように熱電性能 ZT は向上する結果となった。100℃から600℃の ZT 面積値で23.8%(エネルギー変換効率で11.3%)の増加が得られた。現在、このナノ組織化に関するスケールアップを検討している。

6. まとめ

本稿では車載向け熱電廃熱回収システム向けスクッテルダイト型熱電材料の量産可能な製造プロセス構築の取り組みを報告した。一連の研究で製造コストを100分の1程度に低減することを可能とする年産十万台規模の材料製造プロセスの見通しを付けた。また量産スケール製造も考慮したスクッテルダイト型熱電材料のナノ組織化を実施した結果、材料微細化とキャリア濃度の変化による効果で熱電性能が23.8%向上した。

参考文献

- (1) Rowe, D. M.: Thermoelectrics and Its Energy Harvesting -Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics-, CRC Press, p. 25-5, (2012)
- (2) 茨木茂, 遠藤恒雄, 小島洋一, 高橋和也, 馬場剛志, 川尻正吾: ランキンサイクルを用いた車載用排熱回収シ

- ステムの研究, 自動車技術会論文集, Vol.38, No.4, p. 73-78, (2007)
- (3) 矢口寛, 澤田大作, 神山栄一, 片山正章: 排気熱回収スターリングエンジンの研究, 自動車技術会論文集, Vol. 42, No. 2, p. 465-470, (2011)
- (4) Matsumoto, M., Mori, M., Haraguchi, T., Ohtani, M., Kubo, T., Matsumoto, K., Matsuda, H.: Development of State of the Art Compact and Lightweight Thermoelectric Generator Using Vacuum Space Structure, SAE Int. J. Engines 8(4):1815-1825, (2015)
- (5) Hussain, Q., Brigham, D., Maranville, C.: Thermoelectric Exhaust Heat Recovery for Hybrid Vehicles, SAE Int. J. Engines 2(1), p. 1132-1142, (2009)
- (6) Lee, J., Ohn, H., Choi, J., Kim, S., Min, B.: Development of Effective Exhaust Gas Heat Recovery System for a Hybrid Electric Vehicle, SAE Technical Paper, 2011-01-1171, (2011)
- (7) Kumar, S., Heister, S. D., Xu, X., Salvador, J. R., Meisner, G. P.: Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems Part I: Numerical Modeling and Baseline Model Analysis, Journal of Electronic Materials, Vol. 42. Issue 4, p. 665-674, (2013)
- (8) Kumar, S., Heister, S. D., Xu, X., Salvador, J. R., Meisner, G. P.: Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems Part II: Parametric Evaluation and Topological Studies, Journal of Electronic Materials, Vol. 42. Issue 6, p. 944-955, (2013)
- (9) Liebl, J., Neugebauer, S., Eder, A., Linde, M., Mazar, B., Stütz, W.: The thermoelectric generator from BMW is making use of waste heat, MTZ worldwide, Vol. 70, Issue 4, p. 4-11, (2009)
- (10) Legros, A., Guillaume, L., Diny, M., Zaïdi, H., Lemort, V.: Comparison and Impact of Waste Heat Recovery Technologies on Passenger Car Fuel Consumption in Normalized Driving Cycle, Energies, 7(8), p. 5273-5290, (2014)
- (11) Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Minnich, A., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A., Vashaee, D., Chen, X., Liu, J., Dresselhaus M. S., Chen, G., Ren, Z.: High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, Science, Vol. 320, Issue 5876, p. 634-638, (2008)
- (12) Snyder, G. J., Toverer, E. S.: Complex Thermoelectric Materials, Nature Materials, 7, p. 105-114, (2008)
- (13) Liu, W., Yan, X., Chen, G., Ren, Z.: Recent advances in thermoelectric nanocomposites, Nano Energy, 1, p. 42-56, (2012)
- (14) Rogl, G., Grytsiv, A., Rogl, P., Peranio, N., Bauer, E., Zehetbauer, M., Eibl, O.: n-Type skutterudites (R,Ba,Yb)_yCo₄Sb₁₂ (R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) approaching *ZT* approximate to 2.0, Acta materialia, 63, p. 30-43, (2014)
- (15) Rowe, D. M. ed.: Thermoelectrics -Handbook Micro to Nano-, CRC Press book, p. 1-7, (2005)

■ 著 者 ■



原口 友秀



河野 健太



越智 孝洋



郭 俊 清