

IoT無線センサの自立発電用の 高性能のシリコン熱電変換材料と デバイスの開発

東京大学 大学院工学系研究科 総合研究機構
教授 塩見 淳一郎

2023年1月12日

本CREST研究の背景、課題、目的

背景

スマート社会を支えるIoTセンサーネットワークを駆動する熱電発電デバイス

- 一次電池(高い交換コスト)に代わる自立電源
- 交換・メンテナンスフリー, 小型化可
- 熱源があれば, 場所を選ばない⇒アクセスの悪い場所ほどIoTの利用価値が大きい
- 環境発電市場の比較的多くが排熱利用と予測

要求仕様:

- 室温+数十°Cでの熱回収
- センサー, 無線機
- 出力: ~100uW@室温付近
- コスト: ボタン電池と同等
- 複雑形状(粗面・曲面・伸縮面)への搭載

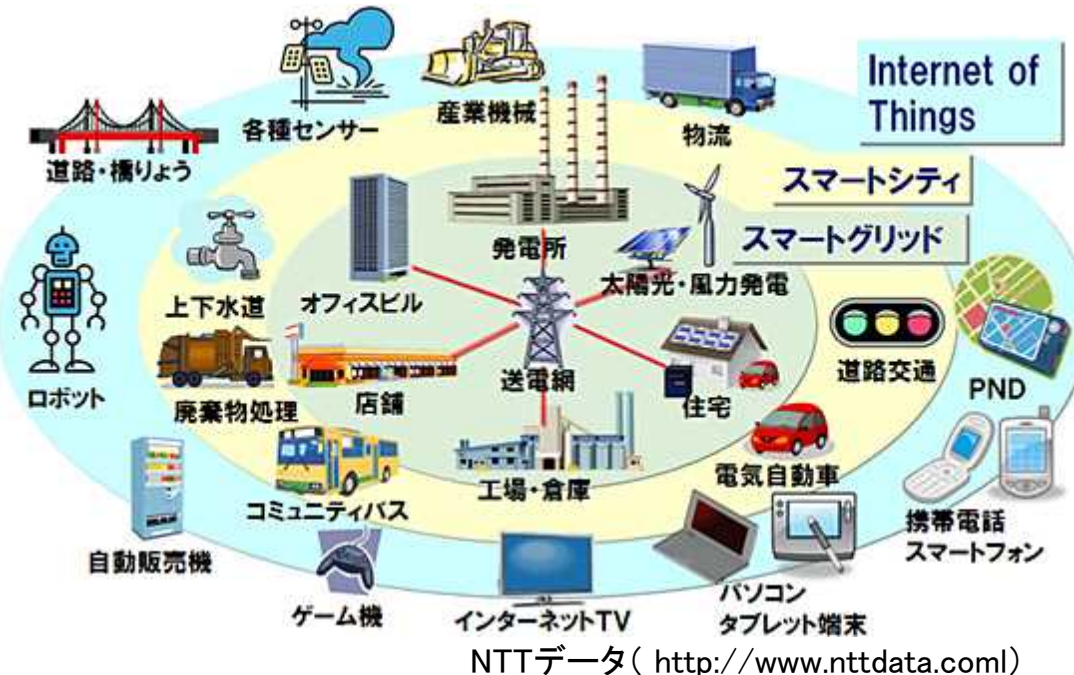
開発例が多数あるが
実用化が限定的

課題

- (1) 安価材料の中低温域での変換効率向上
+ 低コストプロセス⇒費用対効果向上
- (2) 実際の複雑表面形状(粗面, 曲面, 伸縮面)への設置・装着性の向上
+ デバイスレベルでの熱回収率の向上

本研究の目的

材料レベルとデバイスレベルの両方で機械的特性と伝熱特性を複合した「メカノサーマル機能」を付加することで全ての課題を解決。



核となる技術課題

“Silicon”!!

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period ↓	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac *	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
				* 58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
				* 90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

- これまでのバルクSiの熱電材料の室温付近のZTは最大で0.03
- ZT~1までは程遠いが、デバイスを工夫すればそこまで必要ない
- ⇒材料とデバイスを統合した研究を実施

【問い】

- (1)Siバルク熱電材料の性能(ZT)をどこまで上げられるか？
- (2)デバイスを工夫して、必要なZTをどこまで下げられるか？

従来のSi熱電変換材料と課題

シリコンのメリット

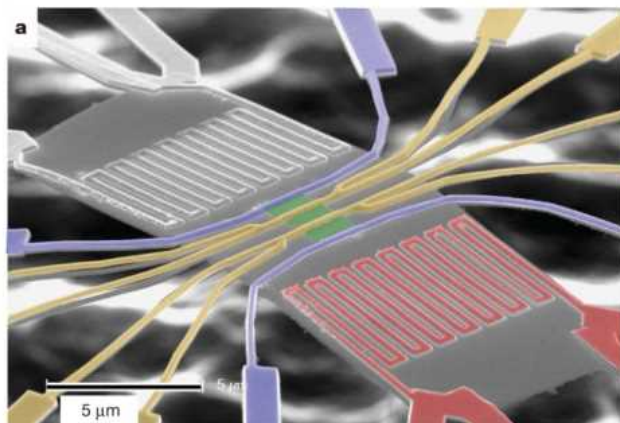
- アバundance & 価格
- 既存のシリコンテクノロジーへの適合性
- 熱・化学的安定性
- 機械的強度, 低熱膨張率
- 安全性



直接的&間接的にコストを大幅に削減

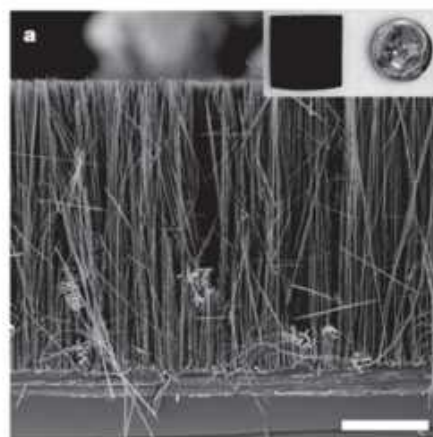
Siナノワイヤによるポテンシャルの実証

$ZT = 1 @ 200K$



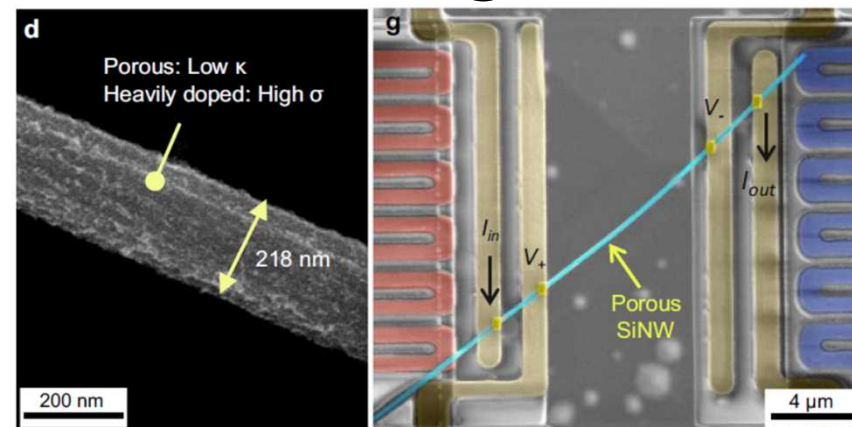
Boukai, etal, Nature, 451 (2008)

$ZT = 0.6 @ 300K$

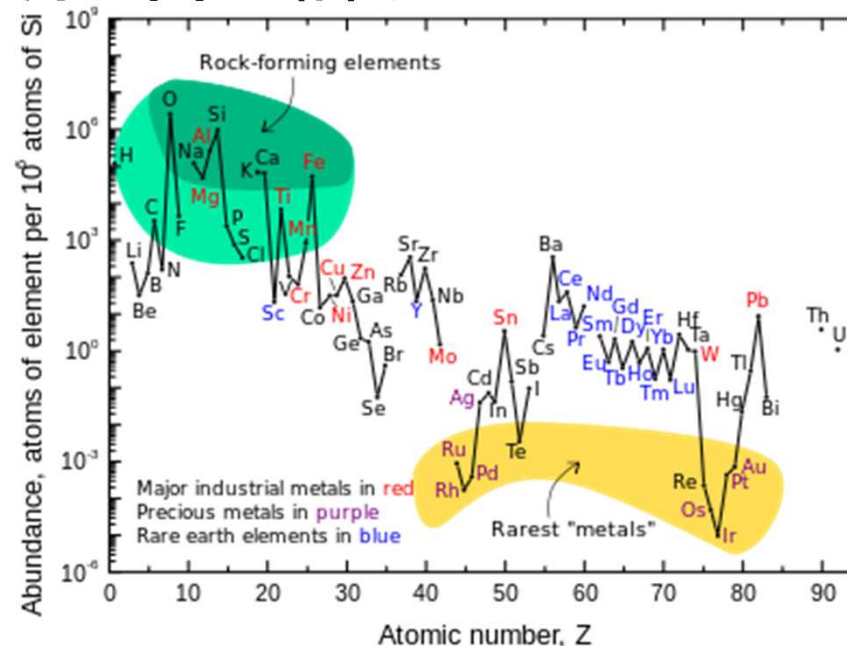


Hochbaum, etal, Nature, 451 (2008)

$ZT = 0.31 @ 300K$

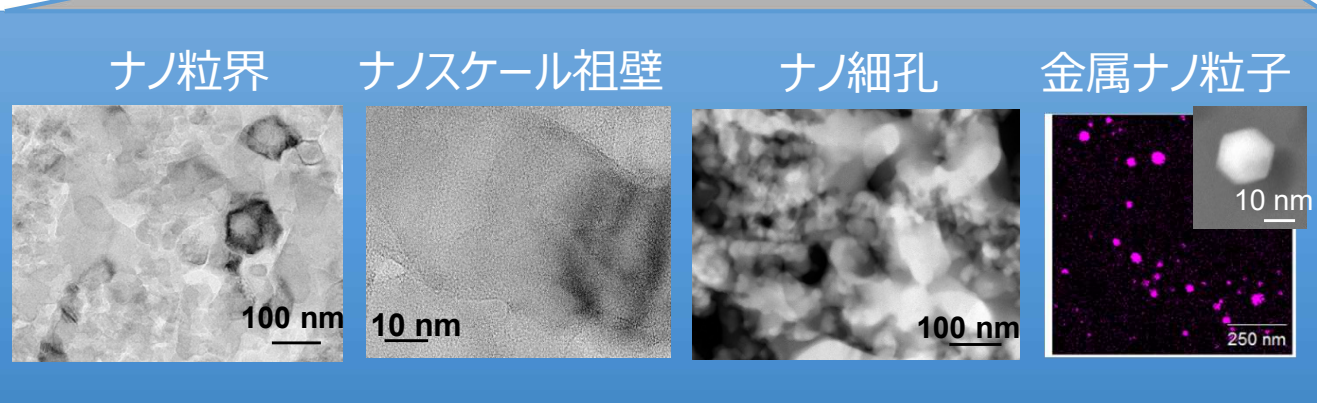
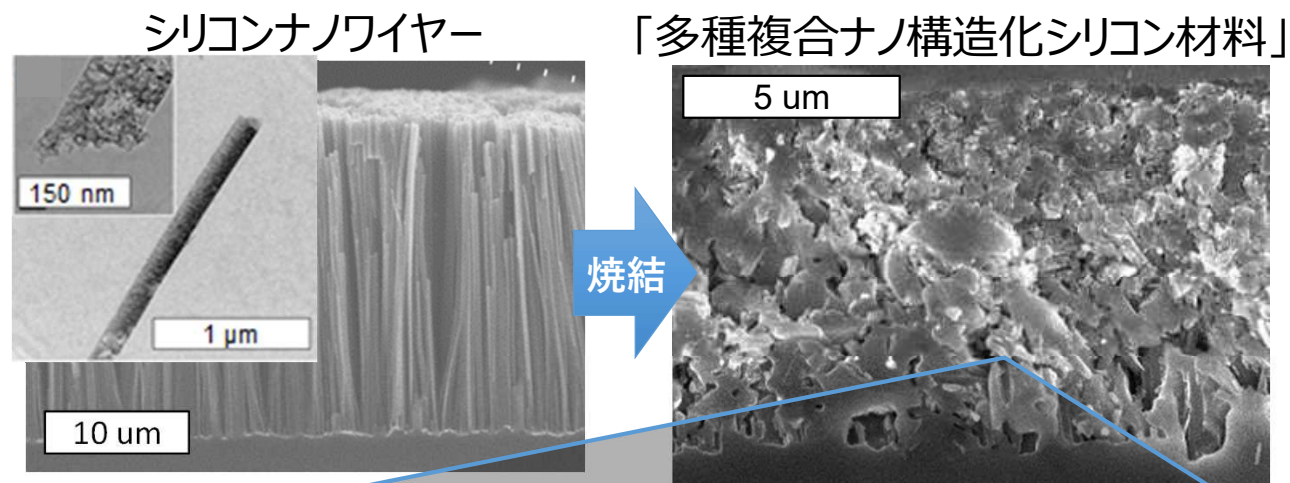
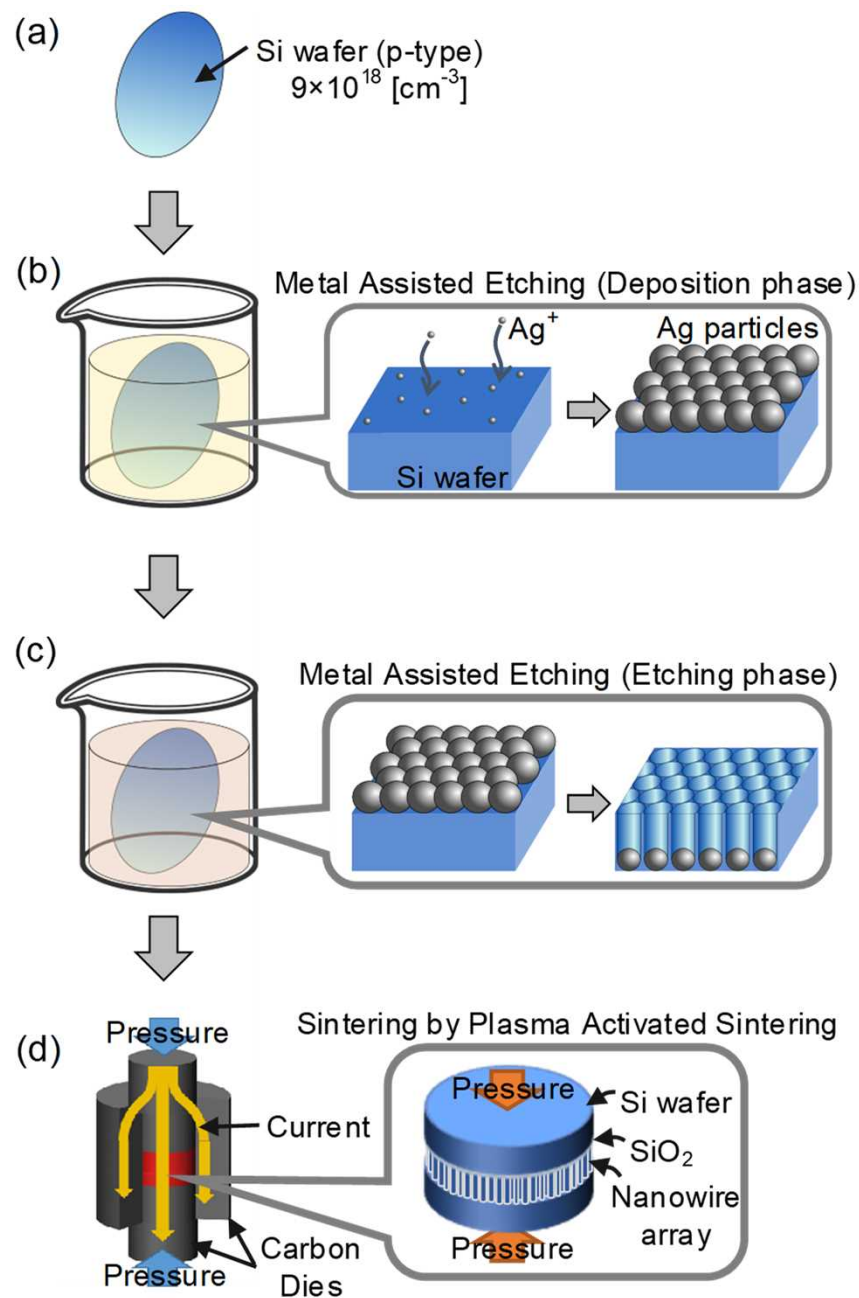


Yang, etal, Nat. Comm., 12 (2021)



スケールアップ性が課題

新技術①：室温で $ZT=0.3$ のSi複合ナノ構造膜



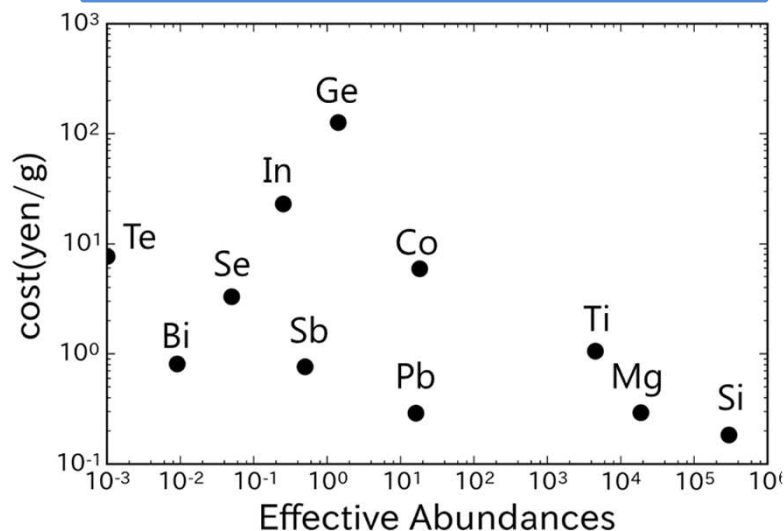
	$\kappa [\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}]$	$\sigma [\text{S m}^{-1}]$	$S [\mu\text{V K}^{-1}]$	$ZT @ 300\text{K}$
This work	1.48	2.88×10^3	720.9	0.312
Nanocrystal ¹	5.76	34.4×10^3	-133	0.026
Single crystal ⁴	89	4.17×10^3	653	0.009

開発した材料の従来技術に対する位置づけ

有効地殻埋蔵量

化学式: $X1_{x1}X2_{x2} \dots XN_{xN}$

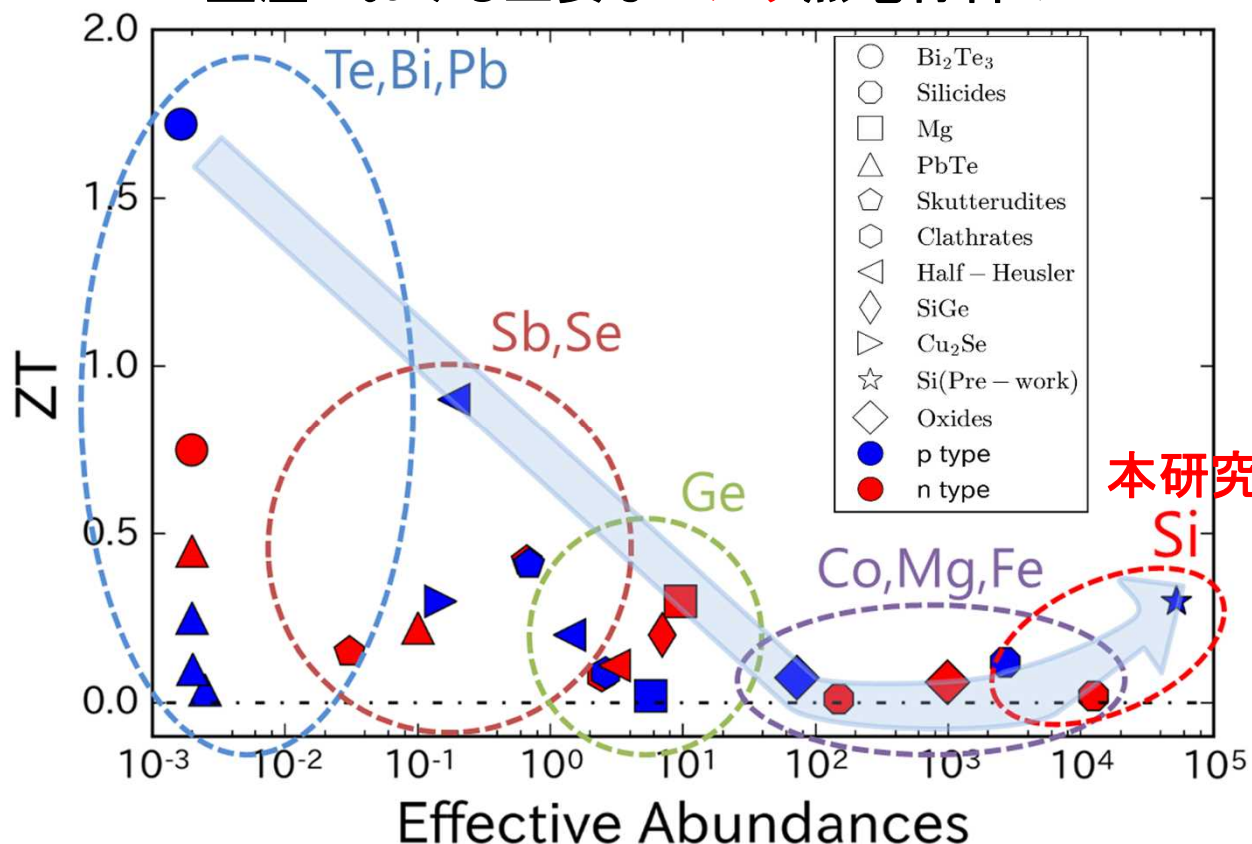
$$\frac{1}{\mu_{\text{eff}}} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sum_{j=1}^N x_j} \frac{1}{\mu_{Xi}}$$



□ 高ZT熱電材料

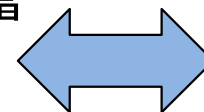
- ・ 有効地殻埋蔵量：小
- ・ コスト：大
- ・ 有毒 (Te, Sb)

室温における主要なバルク熱電材料のZT



□ 有効地殻埋蔵量：大（コスト：小）→ ZT小

- ・ 資源埋蔵量が豊富
- ・ 低環境負荷
- ・ 低コスト



高熱伝導率

本研究で開発する材料は従来の傾向から逸脱

成果のまとめ

バルクスケールの高性能Siナノ複合焼結体の開発

- シリコン(Si)のナノ粉末を基盤材料とし、再現性の良い高速焼結により粒成長を抑制して境界フォノン散乱を誘起し、ひずみを導入してフォノンの群速度を低減し、小さい熱伝導率と高いパワーファクターを両立する高熱電性能のバルクスケールのシリコンナノ焼結体を開発し、室温で $ZT0.1\sim0.2$ を実現した。

シリコンナノ複合焼結体と巴型モジュールを組み合わせた熱電デバイスの開発

切り紙巴型構造の優れた伝熱設計によって、熱源と雰囲気との間の温度差の半分程度が熱電材料に印加できるモジュール構造を開発し、材料に要求される性能指数を $ZT\sim0.1$ に低減することに成功した。それによって、低コストで量産が可能な上記のシリコンナノ複合焼結体を用いて、数十 $^{\circ}\text{C}$ の温度差でIoT用のセンサ・通信デバイスを駆動できる熱電デバイスを実現した。

謝辞

◆ 全体を通して:

CREST「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」領域
谷口研二総括、秋永広幸副総括、アドバイザーの方々

◆ 高熱電性能Siナノ構造膜の開発

東京大学・柏木誠氏、児玉高志氏

◆ バルクスケールの高熱電性能Siナノ複合焼結体の開発

東京大学・永廣怜平氏、許斌氏、大西正人氏、名古屋工業大学・加藤慎也氏、
李海斌氏

◆ シリコンナノ複合焼結体と巴型モジュールを組み合わせた熱電デバイスの開発

早稲田大学・岩瀬英治氏、寺嶋真伍氏、東京大学・大西正人氏

実用化に向けた課題

- 実用化に向けて、シリコンのナノ粒子を安価で大量に合成する技術との組み合わせが必要。また、シリコン熱電材料と電極の接合技術についても改善の余地あり。

企業への期待

- 未解決のシリコンナノ粒子の安価な大量合成技術や、シリコン材料と電極の接合技術を有する企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : シリコンバルク熱電変換材料
- ・ 出願番号 : 特願2017-249463、PCT/JP2018/047940
- ・ 公開番号 : WO2019/131795
- ・ 登録番号 : 特許第6966100号
- ・ 出願人 : 国立研究開発法人科学技術振興機構
- ・ 発明者 : 塩見 淳一郎、柏木 誠、児玉 高志

お問い合わせ先

国立研究開発法人科学技術振興機構
知的財産マネジメント推進部 知財集約・活用グループ
TEL 03-5214-8486
e-mail license@jst.go.jp