

機械学習を活用した Fe-Al-Si 系熱電材料 (FAST 材) の研究

高 際 良 樹*

1. はじめに

近年、モノ同士がインターネットでつながる社会 (IoT 社会) を支える自立電源の一つとして、熱電発電技術が期待されている。現在のところ、各種センサ用電源としてボタン電池が主な電源として使用されているが、交換コストやリサイクルコストを考慮すると、メンテナンスフリーの自立電源が必要とされている。エネルギーハーベスティング技術の内、普及の進む太陽電池に次ぐ出力が期待できる熱電発電技術は有力な候補である。未利用排熱の内、200°C 以下の温度域が大部分を占めており、この温度域の排熱を利用してセンサ用の自立電源として活用することができれば、無駄のないエネルギーの利用につながる。

民生利用される際に必要とされる熱電材料の条件は、環境調和性とコストに優れることである。現在市販化されている Bi-Te 系材料を用いた熱電発電モジュールは、希少元素で構成されるために材料コストが高くなる傾向がある。特に Te は 90% 以上が Cu の副産物として産出されているが、Cu のリサイクル化が進んでいることから生産量が今後更に低下することが懸念される。

我々は、資源性およびコストの両面で Bi-Te 系既存材料に代わる新規熱電材料の研究開発を遂行しており、近年、環境調和性に優れた Fe-Al-Si 系熱電材料 [Fe-Al-Si Thermoelectric Materials] (以下、FAST 材と略す。) を用いた小型発電モジュール化に成功した (図 1)。本稿では、主に機械学習を用いた FAST 材の研究開発事例を紹介する⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

地殻存在量

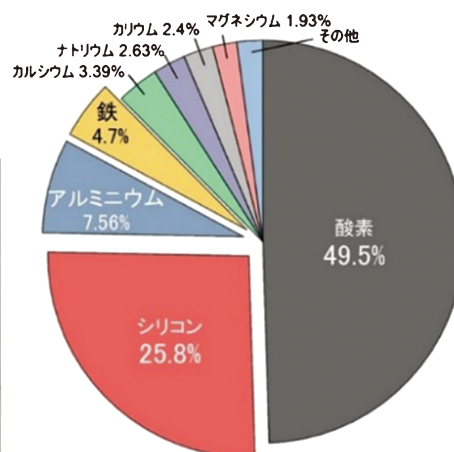


図 1 (左) Fe, Al, Si の原材料と FAST 材を用いた小型熱電モジュール, (右) 地殻存在量.

* 国立研究開発法人物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点; 独立研究者 (〒305-0047 つくば市千現 1-2-1) Development of Fe-Al-Si-based Thermoelectric (FAST) Materials Using Machine Learning; Yoshiki Takagiwa* (*National Institute for Materials Science, Tsukuba)
Keywords: thermoelectric materials, thermoelectric modules, first-principles calculation, machine learning, Fe-Al-Si
2021年5月28日受理 [doi:10.2320/materia.60.542]

2. 計算科学を用いた FAST 材の開発とその特徴

我々が新材料探索の際に課した制約条件は、構成元素が無害かつ低コストであることである。計算科学と合金データベース(状態図)⁽⁴⁾の情報を組み合わせた材料探索を行い、Fe-Al-Si 三元系化合物において所望の電子構造を有する可能性のある新材料を見出した⁽⁵⁾。

Fe-Al-Si 三元系化合物は、 τ_1 から τ_{11} 相の安定相が知られている⁽⁴⁾。第一原理計算を用いた電子構造のスクリーニングにより、これらの安定化合物の中で τ_1 相 ($\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$ 化合物) がフェルミ準位近傍に 0.2 eV 程度の狭ギャップを形成し、室温から 200°C 程度までの温度域で高い熱電特性を示す可能性が示された⁽⁵⁾。また、状態図⁽⁴⁾によると、 τ_1 相の生成域が鉄濃度を一定として Al と Si 方向に広く分布しており、 τ_1 相の優れた特徴の一つである Al と Si 比の組成調整のみで p 型と n 型半導体の作り分けが可能であるということも明らかにした⁽⁶⁾。

FAST 材は精密組成調整や最適な合成プロセスの適用により、室温から 200°C の温度範囲にて IoT 機器が駆動可能な発電特性を有する材料であることが実証された⁽¹⁾⁻⁽³⁾。また、フォノン計算からも示唆される比較的低い熱伝導率とモジュールの長期耐久性に重要な優れた機械特性も確認された⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。一方で、比較的大きな温度差を用いた発電が可能な中温域での廃熱回収を想定した場合には、FAST 材の適用温度範囲を低温側から中温側へと拡張させる必要がある。また、量産化が可能な高性能の FAST 材合成プロセスの確立も必要となる。現在の量産技術としては、真空溶解法、ガスアトマイズ法、そして、放電プラズマ焼結法を組み合わせたバルク試料作製プロセスを採用している。

3. 機械学習を用いた FAST 材の出力特性向上と適用温度域の拡張

FAST 材は組成の違いにより出力特性が大きく変化することから、最適な組成を実験的に明らかにする必要がある。一般的に、非化学量論組成を有する物質に対する第一原理計算は、構造モデルの構築が極めて煩雑になり、現状では FAST 材の最適組成を予測することは困難な状況である⁽⁹⁾。

このような背景のもと、我々は「より効率的に」最適組成を探索するために、実験と機械学習(ベイズ最適化)を組み合わせた研究を遂行している。ベイズ最適化とは、ベイズ確率の考え方を用いた推論に基づき未知の関数を最適化する手法であり、その詳細は文献(10)を参考にされたい。機械学習を始める際に必要なことは対象となるデータをできるだけ多く収集することである。まずは、様々な組成を有する FAST 材の合成を行った。合成の際には、少量のバルク試料作製プロセス(アーク溶解法+放電プラズマ焼結法)を採用した(仕込み組成 $\text{Fe}_{36.5}\text{Al}_{23.5+x}\text{Si}_{40-x}$)。熱電材料の出力特性に直結する電気出力因子(パワーファクタ)の温度依存性のデ

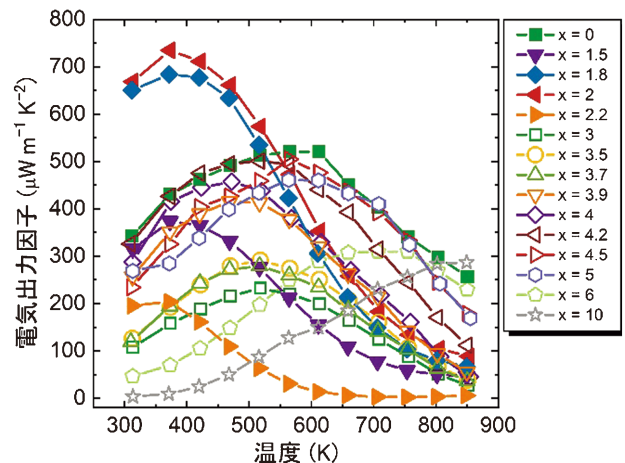


図2 様々な組成の FAST 材の電気出力因子の温度依存性。(仕込み組成 $\text{Fe}_{36.5}\text{Al}_{23.5+x}\text{Si}_{40-x}$ [$0 \leq x \leq 10$])

ータを取得し、組成・温度・電気出力因子を機械学習のデータセットとして用いた。

図2は、様々な組成の FAST 材の電気出力因子の温度依存性を示したものである。出発組成により得られる電気出力因子が大きく異なることが分かる(中塗り:n型 FAST 材, 中抜き:p型 FAST 材)。一般的に、電気出力因子はキャリア濃度の関数であるため、ある程度の規則的傾向を示すことが予想される。このような観点から実験データを見ると、 $x=0$ から 2.2 までは n 型材料としての挙動を示し、 x の増加とともに電気出力因子の最大値が増加して、 $x=2$ 付近で極大を迎えた後に、減少に転じることが分かる。また $x=3$ 以上では p 型材料としての挙動を示し、 x の増加とともにやはり電気出力因子の最大値が増加して、 $x=4.5$ 付近で極大値を迎え、その後、減少に転じる。この結果から一見して、実験により既に最適組成が得られているように思われるが、研究目標は FAST 材の適用温度範囲を低温側から中温側へと拡張させ、500 K 付近での電気出力因子を向上させることにある。図2に示すように、電気出力因子の極大を迎える温度は組成により異なることから、単純にキャリア濃度の調整だけでは電気出力因子の温度依存性を制御することは難しい。また、FAST 材の場合、組成を 0.1 at% 程度変化させただけでも、出力因子の絶対値と温度依存性が顕著に変化することから、実験的に最適解を得るためには多くの試行が必要とされる。

図2に示す様々な組成における電気出力因子の温度依存性をデータセットとしてベイズ最適化による機械学習を行った結果、 $x=0.7$ の組成が次のターゲット組成として予測された。実験により $x=0.7$ の試料を作製・評価を行った結果、 $x=0$ の試料と比較して500 K 付近での電気出力因子が15%程度向上した。次に、 $x=0.7$ の測定結果をデータセットに加え、再度、同様の試行の後、次のターゲットとして $x=0.9$ の組成が予測された。また、0.9より大きな x の組成では電気出力因子が減少することも予想された。 $x=0$ および $x=0.9$ の試料の電気出力因子の温度依存性を図3に示す。 $x=$

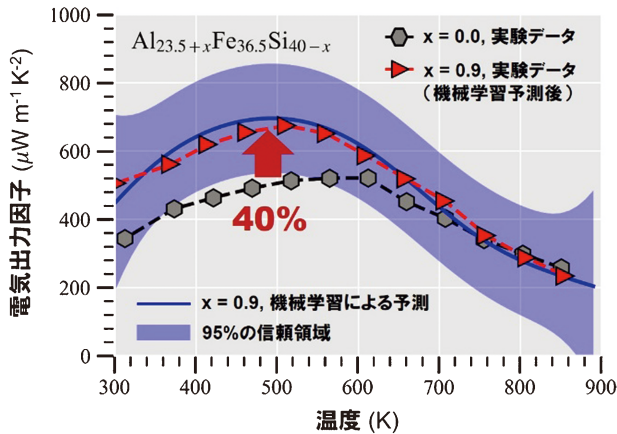


図3 機械学習を用いたFAST材の出力性能向上.

0.9の試料の電気出力因子は $x=0.7$ よりもさらに向上し、機械学習による予測データとほぼ一致した。 $x=0$ の試料と比較すると結果として40%程度もの特性向上に成功した。 $x=0.9$ の試料が最適組成であることを確認するために、前後の組成 $x=0.8$ および 1.0 の試料を作製し、電気出力因子を評価したところ、これら二つの組成を有する試料の特性値は $x=0.9$ の特性値を下回った。このことから、 $x=0.9$ が中温域での出力向上に資する組成であることが、2回の機械学習と実験の試行に加え、追加実験により明らかになった⁽¹⁾。合成した試料($x=0.9$)は、室温~700 Kまでの広範な温度範囲での利用が可能であり、機械学習を併用することにより初めて見出した新組成である。

$x=1.5$ 以下の組成域は異なる金属相が析出する組成領域である。一般的には、金属相が析出することにより、ゼーベック係数が顕著に減少することにより、電気出力因子も同様に低下することが予想される。機械学習が予測した半導体相と金属相が共存する二相共存領域で特性向上を達成したことは、実験開始前には予想できなかった。以上が機械学習にて得られた知見をもとに性能向上のメカニズムを実験的に解明することにより、新たな材料設計指針の構築につながった例である。

4. 機械学習を用いたFAST材における第四元素置換の最適化

3節で述べたように、非化学量論組成を示すFAST材における組成最適化に成功したことを受けて、熱電材料研究の常套手段である置換元素濃度の最適化に機械学習が適用できるかを検証した。Co置換を行ったFAST材を3節と同様の試料作製プロセスを用いてバルク試料を作製した(仕込み組成 $\text{Fe}_{38-x}\text{Co}_x\text{Al}_{24}\text{Si}_{38}$ [$x=0, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 3.7, 4.0, 4.1, 4.5$])。なお、この仕込み組成はアーク溶解前にペレット化処理を加えることにより変更したものであり、3節で紹介したFAST材の仕込み組成とは異なる⁽³⁾。

電気出力因子の最初のデータセットとして $x=0, 1.0, 2.0,$

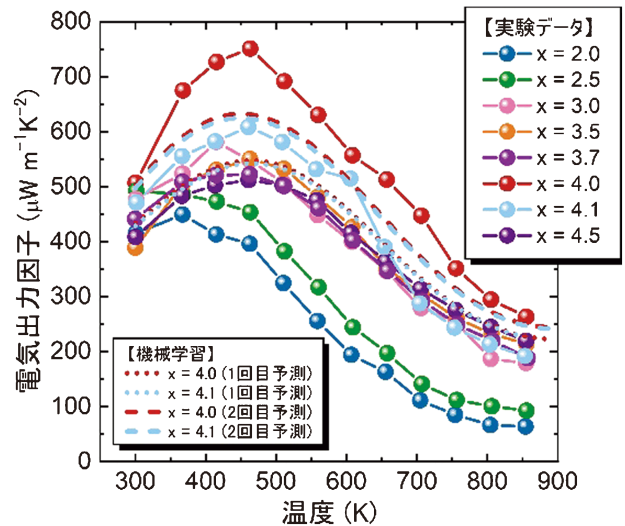


図4 機械学習を用いたCo置換したFAST材の置換濃度最適化.

2.5, 3.0, 3.5, 3.7, 4.0, 4.5の9個の試料の実験データを用いた。その結果、図4の破線に示すように、 $x=4$ が最も高い特性を示すと機械学習は予測したが、 $x=4.1$ の試料において僅かに増加する可能性があることが示された。その後、実験において $x=4.1$ の試料を作製して電気出力因子を評価したが、 $x=4.0$ の試料を下回った。データセットに $x=4.1$ を追加した後に機械学習を行った結果が図4の点線である。結果として、Coの置換濃度は $x=4.0$ であることが機械学習の結果からも示され、 $750 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ を473 Kで達成した。この値は、これまで作製されたn型FAST材の中で最も高い。

本稿では、n型FAST材の性能向上に関する取り組みを紹介したが、今後はp型FAST材に関しても同様に特性向上を目指す。

5. 今後の展望

FAST材に対して、室温から700 Kまでの非常に広範な温度域で使用可能な新組成を見出すことに成功した。機械学習が非化学量論組成を示すFAST材における最適組成の探索や第四元素置換濃度の決定に効果を発揮したことは今後の熱電材料研究に一石を投じるもので、理論科学、計算科学および実験科学に次ぐ第四の科学としてデータ科学のポテンシャルが明示されたといえる。我々は、民生利用に向けてFAST材を用いた小型発電モジュール化技術を構築し、FAST材の性能向上を目指すとともに、実際のアプリケーションを想定した研究開発を推進していく。

本稿で紹介した研究開発の一部は、(国研)物質・材料研究機構のZhufeng Hou 特別研究員(現、中科院福建物質結構研究所)、篠原嘉一博士、徐一斌博士、東京大学の津田宏治教授との共同研究の成果である。また、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)のイノベーションハブ構築支援事業「情

報統合型物質・材料開発イニシアティブ(MI²I)」および日本学術振興会科学研究費補助金〔基盤研究(B), 課題番号: 17H03421, 20H02469〕からの支援を受けた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) Z. Hou, Y. Takagiwa, Y. Shinohara, Y. Xu and K. Tsuda: ACS Appl. Mater. Interfaces, **11**(2019), 11545–11554.
 (2) Y. Takagiwa, T. Ikeda and H. Kojima: ACS Appl. Mater. Interfaces, **12**(2020), 48804–48810.
 (3) Y. Takagiwa, Z. Hou, K. Tsuda, T. Ikeda and H. Kojima: ACS Appl. Mater. Interfaces (2021). DOI:10.1021/acami.1c04583
 (4) M. C. J. Marker, B. Skolyszewska-Kuhberger, H. S. Effenberger, C. Schmetterer and K. W. Richter: Intermetallics, **19**(2011), 1919–1929.
 (5) Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto and Y. Shinohara: J. Therm. Anal. Calorim., **131**(2018), 281–287.
 (6) Y. Takagiwa, Y. Isoda, M. Goto and Y. Shinohara: J. Phys. Chem. Solids, **118**(2018), 95–98.
 (7) Y. Takagiwa and Y. Shinohara: Scr. Mater., **172**(2019), 98–104.
 (8) N. Sato and Y. Takagiwa: Crystals, **11**(2021), 388–1–10.
 (9) Z. Hou, Y. Takagiwa, Y. Shinohara, Y. Xu and K. Tsuda: J. Phys.: Cond. Matter, **33**(2021), 195501–1–15.
 (10) Information Science for Materials Discovery and Design; T. Lookman, F. J. Alexander and K. Rajan, Eds.; Springer International Publishing: Switzerland (2016).



高際良樹

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2009年 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 博士課程修了
 2009年4月–2015年3月 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 助教
 2012年4月–2013年3月 California Institute of Technology, Visiting Associate
 2015年4月 国立研究開発法人物質・材料研究機構に異動
 2020年4月– 現職
 専門分野: 材料物性
 ©低環境負荷の新規熱電材料の研究開発に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★