

酸化物熱電変換素子の量産技術開発

Development of the Manufacturing Process of the Oxide Thermoelectric Devices

中村 倫之
Tomoyuki NAKAMURA

日下 雅文
Masabumi KUSAKA

西岡 淳一
Jun-ichi NISHIOKA

熱電発電技術は二酸化炭素（CO₂）を排出しないクリーンな新エネルギー技術であり、地球的規模の対応が求められている環境問題、エネルギー問題を解決するキーテクノロジーとして注目を集めている。弊社は低コスト酸化物熱電変換素子の作製プロセスとしてセラミックス押出成形機を用いた素子作製プロセスを開発した。具体的には、押出成形機による連続成形と常圧焼結の採用により一度に数千個以上の素子が作製可能なプロセスである。

We have developed the manufacturing process of the oxide thermoelectric devices using a ceramic extruder. This process includes the continuous molding technique by ceramic extruder and sintering technique without over pressure. In this process, several thousands devices can be product in only one manufacturing lot.

1. はじめに

現在、エネルギー資源の枯渇が深刻な問題となっており、省エネルギー化によるエネルギー削減が重要課題となっている。また、温室効果ガスである二酸化炭素（CO₂）は、化石燃料を燃焼した際に多量に発生するため、地球温暖化を防止するためにも環境への負荷が小さいクリーンエネルギーの活用が急務となっている。近年、このようなエネルギー問題を解決する一つの手段として、未利用エネルギーを有効活用できる熱電変換技術が注目されている。日本では年間に原油換算して約4億klもの一次エネルギーを消費しているが、その約70%は未利用のまま廃熱として大気中に放熱されている。この莫大な熱エネルギーを電気エネルギーに変換し有効活用できれば、エネルギー・環境問題の解決に貢献できることは明らかである。しかし、廃熱の総量は莫大ではあるが、それぞれの廃熱は分散しており、このような廃熱の回収は非常に困難である。熱電変換による発電はスケール依存性がなく、このような難題を解決できる技術の一つとして注目を集めている。

2. 熱電変換モジュールの特徴と原理

2.1 熱電変換モジュールの特徴

熱電変換モジュールは、熱を電気エネルギーに直接変換ことができ、表1のような特徴を有する。

2.2 熱電変換モジュールの原理

熱電変換モジュールは、p型半導体、n型半導体の2種類

表1 熱電変換モジュールの特徴

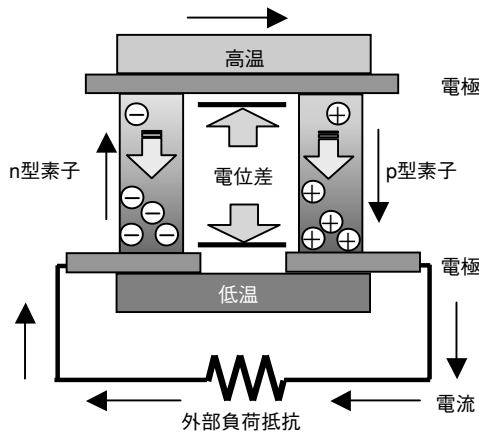
特徴	内容説明
メンテナンスフリー、長寿命、連続運転	可動部がなくモジュール自体が発電するため、他の電源・充電等の電源を必要としない。
低環境負荷	発電時にCO ₂ 等のガスの排出がない。
希薄分散エネルギーの回収	モジュールサイズは自由に変えられるため、熱源に合せたモジュールを作製し発電が可能である。

の材料から構成される。n型半導体材料の片端に熱を加えると、温度が高い部分で伝導電子のエネルギーが高くなり、温度が低い部分に伝導電子が移動し材料内で電位差が生じて、熱起電力が発生する。一方、p型半導体材料は正電荷を帯びた正孔が温度の高い部分から低い部分に移動することで熱起電力が発生する。この現象はゼーベック効果と呼ばれ、n型とp型半導体材料の電位差は逆となっているため両者を直列に対すると電流が流れ、これを外部に取り出すことで発電機の働きを発現する。模式図を図1に示す。

3. 熱電変換材料

熱電変換材料は大きく分けて金属系と酸化物系に分けることができる。それぞれの材料には、使用温度限界があり図2に示すような温度範囲、適用用途となっている。

酸化物系は金属系に比べ、高温大気中で酸化・分解劣化せず安定して使用できる。また、毒性元素を含まないため人体への安全性が高いという長所がある。しかし、発電効率は金属系の1/10程度という欠点がある。



両端に温度差ができると、ゼーベック効果により熱起電力が生じる。1対の起電力は小さいため直列に接続し対数を増やし、出力を増やす。

図1 熱電変換の模式図

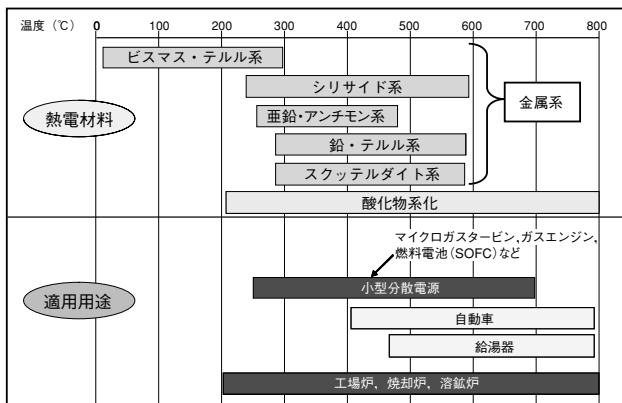


図2 適用温度範囲

4. 開発背景

金属系は以前よりペルチェ効果（ゼーベック効果の逆で電流を流すと素子に温度差が生じる）を利用して、CPUの冷却、小型冷蔵庫（ワインセラー）等で実用化されている。2000年に入り、ゼーベック定数の高い酸化物系材料が相次いで発見され、廃熱利用での観点で熱電変換素子の開発が活発となった。2005年に産業技術総合研究所が空気中800℃で作動させても性能が劣化しない酸化物系熱電材料（p型Ca₃Co₄O₉, n型LaNiO₃）を用いて発電モジュールを開発した。

熱電材料の発電性能を示す指標である「無次元性能指数ZT」を次式に示す。

(1) 式より無次元性能指数ZTを高めるためには、Sを大きく、ρおよびκを小さくする必要がある。Sは材料固有の値であるため容易に上げることはできないが、ρ・κは製法により下げることが可能である。p型熱電材料であ

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} T \dots \dots (1)$$

S：ゼーベック定数 [V/K]
 T：絶対温度 [K]
 ρ：抵抗率 [Ω]
 κ：熱伝導率 [W/(m・K)]

るCa₃Co₄O₉は焼結が起りにくく、鱗片状の粒子形状である。Zを上げるためには粒子を緻密に焼結させ、さらに粒子を配向させて抵抗率を下げる必要がある。図3に配向化の模式図を示す。

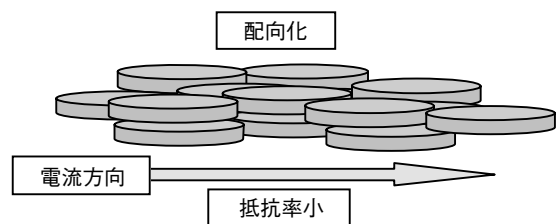


図3 配向化模式図

一般的には、緻密な焼結体の作製や焼結体の配向度を高めるため、ホットプレス法（加圧焼結）が選択される。ホットプレス法は高温で圧力を加えながら成形体を焼結させる方法である。加圧することで難焼結体も緻密に焼結でき、また加圧面に対して粒子が配向する特徴を有している。しかし、この方法で量産性を高めるためには大型設備を要しコストパフォーマンスに劣る。弊社は、2006年より産業技術総合研究所と共同研究を開始し、低コストで配向性の高い素子を量産するプロセスの開発に着手した。

5. 素子量産プロセスの開発

本研究では配向化プロセスとして、押出成形を採用した。押出成形法は押出方向に粒子が配向するといった特徴を有するもので、連続的に成形体を作製できるため量産性が高い方法である。押出成形はスクリーにより試料粉とバインダーを混合した粘土状の試料を押出して成形を行う。図4に押出成形を行った成形体の断面写真を示す。

次に焼結である。本材料は難焼結体であったが弊社の超電導技術のノウハウを活用し、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気等を検討することで分解せずに常圧焼結できる条件を見出した。また、常圧焼結ができることから既存の大型電気炉を活用し、一度に大量の成形体を焼結することが可能である。図5に焼結体の断面写真を示す。

ホットプレス法と比較すると、押出成形-常圧焼結は緻密ではないが、粒子は著しく粒成長していることがわかる。このことにより、抵抗率はホットプレスに近い値となった。

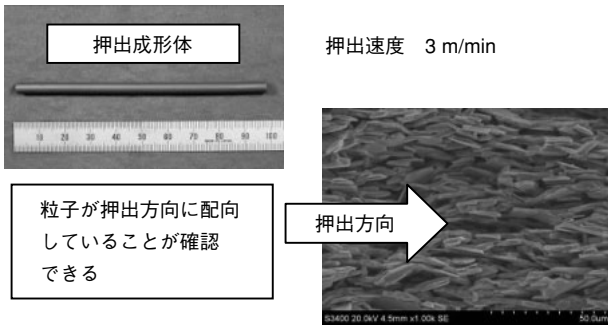


図4 押出成形体断面 (p型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)

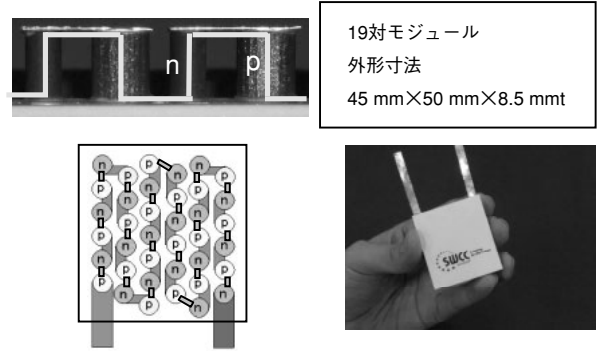


図7 試作モジュール

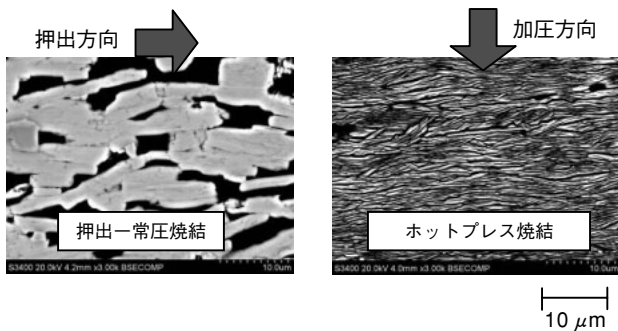


図5 焼結体断面

抵抗率測定結果を図6に示す。

この結果からホットプレス法と差がなく押出成形-常圧焼結が可能であることがわかった。さらに付随して、焼結体を素子状に切削を行うことに関してもホットプレス法は板状焼結体のため両面と縦・横の3軸の切削加工が必要であったのに対し、本プロセスは円柱状焼結体であることから横方向のみの1軸切削で良いため、素子切削工程でも量産性を高めることができるメリットがある。

6. モジュール開発

上記のプロセスで作製した素子 (p型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, n型 LaNiO_3) を使用し19対モジュールを作製し発電性能評価を行った。図7に試作モジュールの概略を示す。

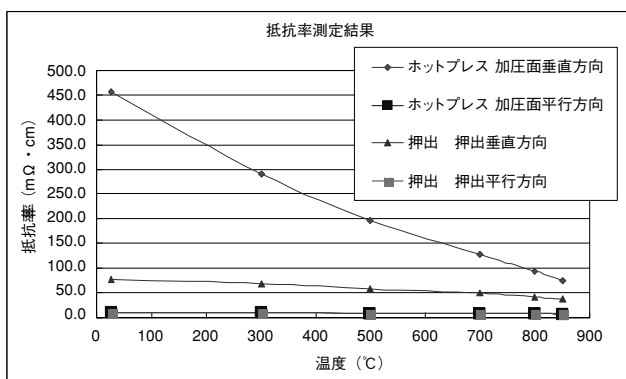


図6 抵抗率測定結果

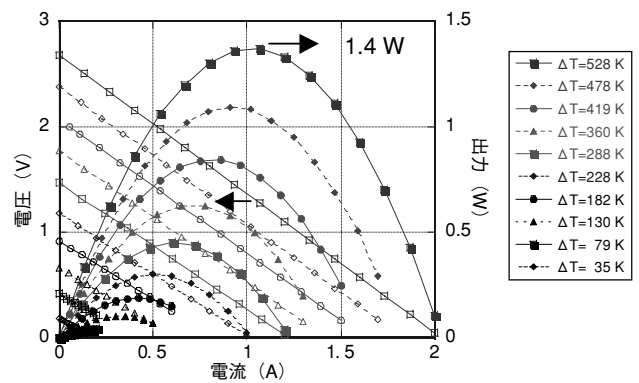


図8 モジュール評価結果
出力測定 産総研殿

図8に作製したモジュールの発電評価を行った結果を示す。温度差528℃において最大1.4 Wの出力を得ることができた。

7. まとめと課題

押出成形-常圧焼結で量産性の高い酸化物熱電変換素子作製プロセスを開発できた。そのプロセスで作製した素子でモジュールを作製し評価した結果、1.4 Wの発電を確認できた。

熱電変換モジュールの開発や評価技術等に関して、多くの御助言と御助力を頂きました独立行政法人産業技術総合研究所の舟橋良次様に心より感謝申し上げます。

参考文献

- (社)日本セラミックス協会・日本熱電学会：熱電変換材料, p.15 (2005)
- 技術情報会：熱電変換システムの高効率化・高信頼性化技術, p.203 (2006)

昭和電線ケーブルシステム(株)

中村 倫之 (なかむら ともゆき)

技術開発センター 新商品開発グループ

熱電変換素子と熱電変換モジュールの

設計開発業務に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

日下 雅文 (くさか まさぶみ)

技術開発センター 新商品開発グループ

主任

熱電変換素子と熱電変換モジュールの

設計開発業務に従事

昭和電線ケーブルシステム(株)

西岡 淳一 (にしおか じゅんいち)

技術開発センター 新商品開発グループ

グループ長

熱電変換素子と熱電変換モジュールの

設計開発業務に従事