

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月11日現在

機関番号：56203

研究種目：基盤研究 C

研究期間：H21～H23

課題番号：21560317

研究課題名（和文） 酸化物熱電発電モジュールの作製技術の確立

研究課題名（英文） Establishment of fabrication technique for oxide thermoelectric power generation module

研究代表者 相馬 岳  
(SOUMA TAKESHI)

研究者番号：60508266

研究成果の概要（和文）：

近年、エネルギー資源の節約および環境保護の観点から熱電エネルギー変換技術が注目されている。熱電エネルギー変換技術は、熱電モジュールを用いて廃熱を電気エネルギーに直接変換することができる技術である。本研究においては、環境に優しく無害であり、かつ高温まで使用できる酸化物熱電材料を採用した熱電発電モジュールの作製技術の確立を目標とした。その結果、二対または四対の  $p\text{-NaCo}_2\text{O}_4$  と  $n\text{-ZnO}$  焼結体を含む酸化物熱電発電モジュールの作製に成功した。接合方法については拡散接合および銀ろう接合を採用し、それらの接合条件の最適化も成し遂げた。また、SEM-EDX 観察により作製したモジュールの焼結体材料と電極材料の接合界面の形態および組成分布に関する知見を得ることができた。さらに、100 回までの耐久性試験において出力低下が無いことを確認できた。

研究成果の概要（英文）：

Recently, it has been focused that thermoelectric energy conversion technique by thermoelectric modules in terms of save energy sources and protection the environment. Thermoelectric energy conversion technique can directly transform waste heat into electrical energy. The aim of this study is to establish of fabrication technique for oxide thermoelectric power generation module, which materials are non-toxic and stable at high temperature. Oxide thermoelectric modules including 2- or 4-pair of  $p\text{-NaCo}_2\text{O}_4$  and  $n\text{-ZnO}$  sintered material were successfully fabricated by applying diffusion welding and solder welding technique, and these welding conditions were systematically optimized. The morphology and the chemical composition of the interface between the oxide thermoelectric materials and the electrodes were revealed by SEM-EDX observations. No deterioration in power output was observed even after 100 times of heat cycling.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電力工学，電力変換，電気機器

キーワード：熱電変換モジュール，熱電材料，接合技術

1. 研究開始当初の背景

日本の一次供給エネルギーは石油換算で約4億kL/年と試算されているが，その内の7割は利用されること無しに廃熱として大気中に廃棄されている．石油資源の節約および地球環境保護（CO<sub>2</sub>削減等）の視点から，これらの廃熱回収は今後ますます重要な課題となる．

熱電発電方式とは，図1に示すようにp型とn型の熱電材料をΠ字形に接合したp-n対の片方に熱を加え，ゼーベック効果を利用して発電するものである．このp-n対を必要数直列にスタックさせたものが熱電発電モジュールとなる．この方式は，駆動部を持たずに熱を直接電気に変換できるため，次世代の廃熱回収システムとして期待されている．しかしながら，従来から実用化されていた

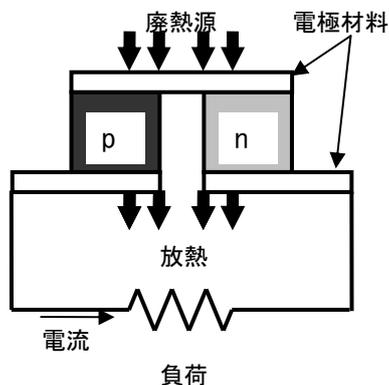


図1 熱電発電の模式図

Bi-Te系，Pb-Te系熱電材料では重金属を含有しているため高価，有害，耐熱性に劣等の欠点があり，実用上の障害となっていた．

2. 研究の目的

近年，これらの欠点を克服できる酸化物熱電材料の性能が飛躍的に向上し<sup>1)</sup>，従来材料に匹敵するレベルまで開発されつつある<sup>2)</sup>．しかし材料レベルでの開発は盛んであるが，モジュール化に漕ぎ着けた例は少ない．そこで，本研究においては酸化物熱電発電モジュールを作製し，その発電特性を評価することを目的とする．

- 1) 大瀧倫卓，金属 **68**, p.1101-1110, (1998).
- 2) 寺崎一郎他，金属 **74**, p.773-778, (2004).

3. 研究の方法

本研究は実用化を視野に入れているため，競争的なチャンピオンデータを取得するのではなく，「ものづくり」に軸足を置いた堅固なエンジニアリングデータの構築を目指す．本研究の目的を達成するための具体的な研究方法は下記の3項目である．

- (1) 専用の拡散接合装置による酸化物熱電材料と電極候補材料の接合試験．
- (2) 銀ろう材を用いた酸化物材料と銀電

極の接合条件の最適化.

- (3) セラミックハニカムを用いた素子材料配列性の向上および長期耐久性の評価.

#### 4. 研究成果

初年度である平成21年度においては、①酸化物熱電材料の作製条件の最適化による性能の歩留りの向上、②拡散接合による酸化物熱電材料と電極候補材料の接合条件の最適化、について研究した。その結果、材料作製方法および拡散接合方法について最適条件を見出すことに成功した。従来の研究では、これらの材料を用いた熱電発電モジュールにおいて系統的に最適化した例は無く、酸化物熱電発電モジュールの開発に大きく貢献できたと考える。

2年目である平成22年度においては、③酸化物熱電材料の作製条件の最適化、④拡散接合による酸化物熱電材料と電極候補材料の接合条件の最適化、⑤長期耐久性試験による評価、について研究した。その結果、③については熱電材料の作製プロセスの見直しにより、特にp型材料の高密度化に成功した。④については、接合温度、時間、荷重の三条件を体系的に最適化することができた。⑤について100時間までの耐久性について問題無いことを確認できている。

平成23年度においては最終年度として⑥酸化物材料と電極材料の接合界面のマイクロ分析、⑦出力向上および耐久性の評価、の二点を基軸に実験研究を実施した。⑥についてはSEM-EDX分析により酸化物材料と電極材料(銀)との接合界面を形状分析および組成分析を実施した。その結果、これまで不明であった界面の状態を確認することができた。⑦については、出力向上させるため、電気抵抗値が高いp型材料を除外し、n型材料のみによる単極型熱電発電モジュールを試作し

た。その結果、モジュールの内部抵抗は低減できたものの、発電出力は低下した。原因として、現時点での単極型モジュールの構造では素子材料両端の温度差が確保しにくいことが判明した。今後の課題としてはモジュール構造のさらなる改良と単極型モジュール耐久性の評価が挙げられる。

本年度を含め3年間で得られた研究成果は査読付き論文1件、学会発表5件として対外発表することができた。特許等の産業財産権については、パートナー企業の模索を含めて今後検討していく予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 相馬 岳, 富田健稔, 酸化物熱電発電モジュールの試作, 傾斜機能材料論文集, 査読有, 25 (2011), 掲載決定済.

[学会発表] (計5件)

- ① 富田健稔, 相馬 岳, 拡散接合によるインライン型酸化物熱電発電モジュールの試作, 第6回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2009), 東北大学青葉山キャンパス, 2009. 8. 10-11, 予稿集 p. 45.
- ② 富田健稔, 相馬 岳, 拡散接合による酸化物熱電モジュール作製における接合条件の最適化, 日本機械学会中国四国支部・九州支部合同講演会, 徳島大学, 2010.10.16, 講演番号 514.
- ③ 相馬 岳, 西原智之, 大瀧倫卓, セラミックハニカム型酸化物熱電発電モジュールの開発, 第8回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2011), 北海道大学, 2011. 8. 8-9, 予稿集 p. 62.
- ④ 相馬 岳, 富田健稔, 酸化物熱電発電モジュールの試作, 第22回新構造・機能

制御と傾斜機能材料シンポジウム  
(FGM2011), 北九州国際会議場,  
2011.9.8-9, 講演要旨集 p. 20.

- ⑤ 木村祥梧, 相馬 岳, 大瀧倫卓, 単極型  
セラミックハニカム型酸化物熱電発電モ  
ジュールの試作, 日本金属学会中国四国  
支部第24回若手フォーラム, 岡山国際  
交流センター, 2012.02.29, 講演番号S-10.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)  
○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

相馬 岳 (SOUMA TAKESHI)  
香川高等専門学校・准教授  
研究者番号: 60508266

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし