

熱電変換セラミックスのモジュール化技術に関する研究

豊田丈紫* 佐々木直哉* 嶋田一裕*

熱負荷耐久性に優れたセラミックス用熱電発電モジュールを設計するために材料構成の検討や発電素子内の熱応力分布解析を行い、モジュール化のための要素技術の開発を行った。その結果、p型材料として $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 、n型材料として $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ で構成することで熱膨張率の整合性が高いことがわかった。更に、p型、n型素子を結線する絶縁基板にスリット機構を導入し、熱応力緩和を図った12対発電素子を試作した。発電特性評価の結果、素子の高温面が699で温度差649において最大251mWの出力が確認された。発電特性の数値解析の結果、素子電極間の接触抵抗の低減化が重要であることがわかった。

キーワード:熱電変換セラミックス, 熱電モジュール, 有限要素法, 熱膨張係数

Study on fabrication techniques of ceramics thermoelectric device

Takeshi TOYODA, Naoya SASAKI and Kazuhiro SHIMADA

For the purpose of developing a thermoelectric module with high durability, p-type ceramic with low thermal stress for a device design was investigated by means of thermal stress distribution analysis in a thermoelectric uni-couple using finite-element analysis. The analysis demonstrated that thermal expansion of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -type ceramic was highly consistent with that of n-type. Furthermore, a thermoelectric module was fabricated using 12 pairs of $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ for p-type legs and $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ for n-type legs on an alumina substrate. For reducing thermal stress, a slit structure was adopted for higher temperature side of the alumina substrate. The maximum output power of this module reached 251mW when the temperature on the higher side was 972 K and the temperature gap was 649 K. The simulation analysis showed that it is important to reduce the electrical contact resistance between thermoelectric legs and an electrode.

Keywords : Thermoelectric ceramics ,Thermoelectric module, Finite element method, Thermal expansion coefficient

1. 緒言

熱電変換材料を利用した熱電発電システムは、熱エネルギーを直接電気エネルギーへ変換することが可能である。また、システムを構成する熱電変換素子やそれらの集合体であるモジュールは、機械的可動部を持たないため発電に際して二酸化炭素の排出を伴わずクリーンなエネルギーリサイクルシステムの構築が可能であるという特徴を有している。そのため、従来は捨てられていた工場や焼却施設から出る廃熱を有用な電気エネルギーとして回収することが可能であり、廃熱回収システムとして期待されている。一方で、これらの熱源に対して発電システムを適用する場合、さまざまな熱負荷中で長期間にわたっての無故障運転が要求

される。これは、発電が主目的とはならないケースがほとんどでライフサイクル全体を考慮した低コスト化がシステム普及のための絶対条件となるためであり、システム導入後のメンテナンスフリー化は大変重要な技術的課題となっているためである。

熱電変換モジュールを作製する場合、素子と電極間に発生する熱応力/熱ひずみによるモジュール性能の劣化や破損が大きな問題となる¹⁾。セラミックス熱電変換材料で素子を構成した場合は、金属材料のそれとは異なりp型とn型材料の基本組成が異なるため熱膨張率の差による熱応力がモジュールの耐久性に大きく影響を及ぼす。そこで本研究開発では、耐久性に優れたモジュールの開発を目的として、熱電変換セラミックスの材料選定や最適なモジュール構造を検討した。また、セラミックス製熱電変換モジュールを試作し、

*化学食品部

モジュール性能の評価を行うとともに、数値解析による設計の妥当性について検討を行った結果を報告する。

2. 素子材料設計の検討

2.1 熱電素子の熱応力解析

熱電変換モジュールの発電作動中は素子内において高い温度勾配が発生するため、熱膨張も一様ではなく熱応力の評価が困難である。よって、モジュール両端に大きな温度差が定常的に発生したときの素子内および電極間の応力分布を調べるために、有限要素法を用いた π 型素子の熱応力分布解析を行った。その解析モデルを図 1 に示す。p 型、n 型材料としてそれぞれ $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ を素子としてモジュールを構成する場合、絶縁を目的として素子両端をアルミナ基板で固定し、接合面に銀電極層を設けて解析を行った。高温側 500 で温度差 300 の解析結果を図 2 に示す。p 型素子と高温側電極部において引っ張り方向の応力集中が発生しており、最大で 140 MPa にまで達することがわかった。この応力値はセラミックス材料の曲げ強度試験から見積もられる破壊荷重と同等であ

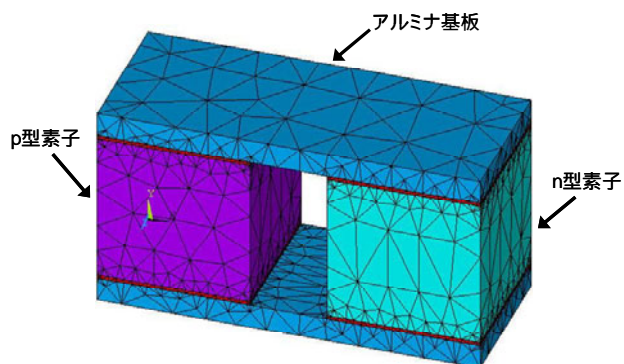


図 1 熱電素子(1対)の有限要素モデル

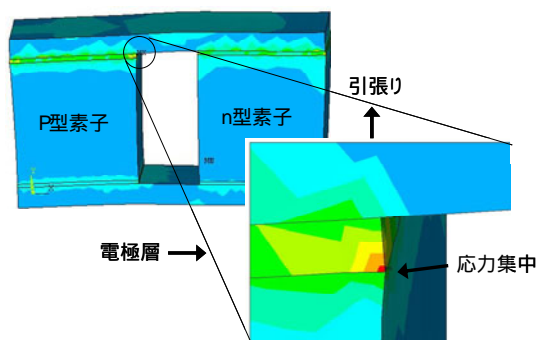


図 2 熱応力分布解析結果

り、熱応力破壊の原因となることがわかった。

2.2 熱電材料の検討

熱応力分布解析による p 型素子 - 高温部電極の応力集中による破壊が予見されたことから、応力集中低減を目的とした p 型材料の検討を行った。 Na_xCoO_2 系材料は層状構造をとり、導電性の機能を有する CoO_2 ブロック層に挟まれる熱伝導ブロック層を 1 層持つ。一方、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系は絶縁層を複数持つ高次ブロック層に分類され、高い異方性を示しつつ Na_xCoO_2 系と同等以上の熱電性能を持つことが知られている。さらに、異方性の違いによる熱膨張特性の変化が期待される。そこで本研究では、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系である $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ の素子との組み合わせについて検討を行った。

2.3 熱膨張率評価

$\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ および $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ の合成には標準的な乾式法を採用し、99.9%の炭酸ナトリウムまたは炭酸カルシウム(CaCO_3)と酸化ランタン(La_2O_3)および三四酸化コバルト(Co_3O_4)を出発原料とした。所定の組成に秤量して 800 で仮焼き後、粉碎・混合してプレス成型して 850 にて 10 時間本焼成することで焼結体を得た。この焼結体を 4mm 角で長さ 20mm に切り出し、機械熱分析装置(リガク電機社製、TMA-8310)にて熱膨張率の測定を行った。測定結果を図 3 に示す。 $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ は 700 において n 型材料に比べて熱膨張率で最大 0.2%の差が生じた。一方、 $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ は測定範囲である 50~800 においてよい一致を示すことから、素子間での熱応力の低減に有効であることがわかった。

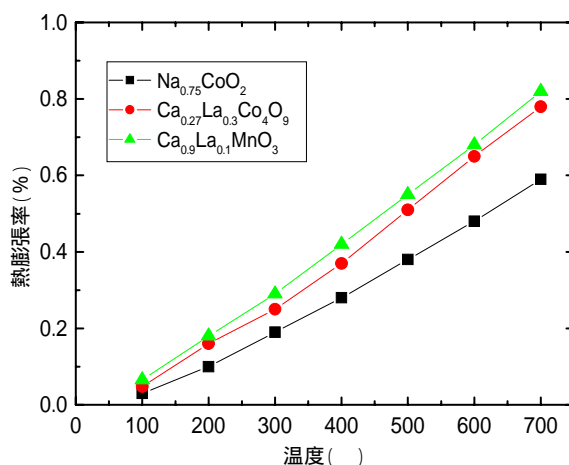


図 3 熱膨張率測定結果

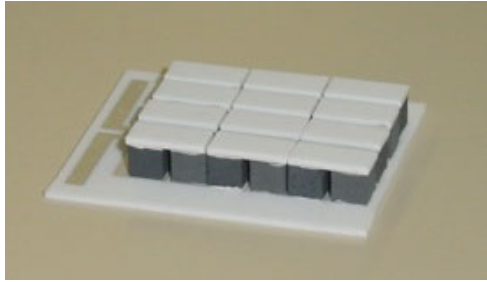


図4 12p-n 対酸化物熱電変換モジュール

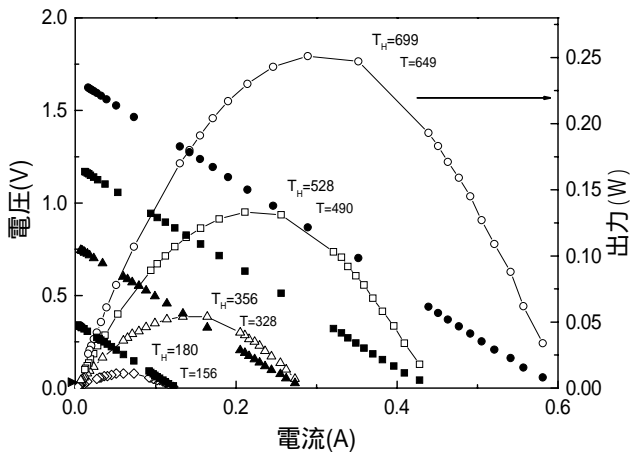


図5 12p-n 対酸化物熱電変換モジュールの発電特性

3. モジュールの試作と評価

3.1 熱電モジュールの試作

前述の材料設計の結果を受け、p型素子として $\text{Ca}_{2.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 、n型素子として $\text{Ca}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{MnO}_3$ を用いて12対で構成されるモジュールを試作した(図4)。モジュール寸法は $30 \times 30\text{mm}$ であり、素子寸法は $4 \times 4 \times 4\text{mm}$ である。アルミナ基板には直列接続になるように銀ペーストにて回路を印刷して焼き付け処理を行っている。また、素子とアルミナ基板との剥離防止のために、高温側のアルミナ基板は各素子の結線部のみの大きさに切断してスリット機構とした。最後に素子-電極間に銀ペーストを塗布して加重を加えながら高温にて固化させることで接合しモジュールを得た。

3.2 発電特性評価

図5に試作した熱電発電モジュールの発電特性を示す。最高で高温部温度(T_H)が699、低温部温度(T_C)が50で649の温度差(ΔT)が得られた。このときの解放電圧、内部抵抗および最高出力はそれぞれ、1.6V、8.0Ω、251mWであった。これは約 280W/m^2 に相当する。熱電発電は高温部が高くなるほどカルノー

効率が高くなり、熱損失が小さくなる。すなわち、動作温度の高い $T_H=699$ の場合、 $T_H=355$ の最高出力54mW($\Delta T=328$)に比べて ΔT では約2倍であるが出力では4.6倍となっており、耐熱性を有するセラミックス熱電モジュールは高温側の熱源を利用した広動作温度範囲の発電になるほど有利となることわかる。

3.3 数値解析による発電特性の検証

p型およびn型の熱電変換材料の電気抵抗率(ρ)、ゼーベック係数(S)および熱伝導率(κ)は測定可能な係数であり、任意サイズのp-n素子対に1次元熱流が貫通した場合の温度分布が分かれば発電出力特性が数値計算により推定できる。そこで、試作した熱電発電モジュールの発電特性の妥当性を検証するために、数値解析による発電特性の算出を試みた。数値解析には熱電発電シミュレーションソフトZ-POWER (ULVAC-Riko製)を用いた。素子内の熱電特性パラメータは温度依存性があるため、大きな温度勾配が発生している素子を取り扱う場合、熱流方向の温度分布に対応した熱電パラメータを用いて発電量の計算を行う必要がある²⁾。各素子の熱電パラメータの温度特性は多項式近似で与えられるが、本解析では3次の係数項まで求めた。また、端部境界条件は定温度とし、電極部における接触抵抗は素子内部抵抗をパラメータとして見積り、電流-出力(I - P)の実測値にカーブフィッティングを行った。解析結果を図6に示す。素子両端の温度差と内部抵抗を最適化することですべての温度域において再現良く計算できた。計算によって得られた素子両端の温度差を表1に示す。実測定におけるモジュール(素子)両端の温度差は、モジュールに接触している金属板の温度を測定してい

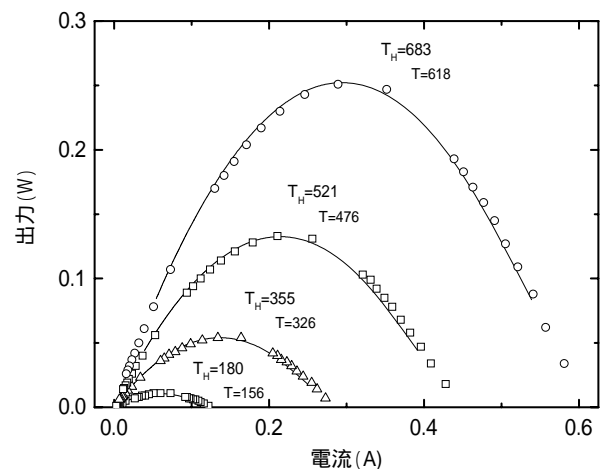


図6 発電特性と数値解析結果の比較

表1 素子両端温度の数値解析結果

高温部温度 (T_H)	素子両端温度差	
	実測値(T_{exp})	計算値(T_{cal})
180	156	156
356	328	326
528	490	476
699	649	618

るため、実際の素子端面の温度とは異なる。解析結果から、 T_H で400以下ではおおむね測定結果と等しく、それ以上の場合は数十単位での誤差が発生していることがわかった。これは熱放射による素子からの熱放散によるものと考えられる³⁾。一方、電極との接触抵抗はかなり高く見積もられ、素子単体から予想される熱電性能に比べて3/4程度が損失となっていると算出された。一般に、図1に示したモジュールに対して接触抵抗を無視した場合の出力(P_i)は以下のように示される²⁾。

$$P_i = \frac{\alpha^2}{\sigma} \left(\frac{S_0}{l_0} \right) \frac{\Delta T^2}{2} \dots (1)$$

ここで、 S_0 と l_0 はそれぞれ素子の断面積と長さであり、 T は温度差を表す。実際には、接触体の抵抗が存在するためこれを考慮したときの出力を P_c とすると、

$$P_c = P_i \cdot \frac{\left(\frac{S}{S_0} \right) \left(\frac{l}{l_0} \right)}{\left[\frac{l}{l_0} + \frac{\sigma_c}{\sigma} \right] \left[\frac{l}{l_0} + 2 \left(\frac{\lambda_c}{\lambda} \right) \left(\frac{l_c}{l} \right) \right]^2} \dots (2)$$

と書き表せる³⁾。ここで、 σ と σ_c はそれぞれ熱電素子と接触体の電気抵抗率、 λ と λ_c は熱電素子と接触体の熱伝導率である。また、 l_c は接触体の厚さ、 S と l はそれぞれ実際の熱電素子の断面積と長さである。接触体の抵抗を考慮する実際の場合、出力を最大とする熱電素子の最適長さが存在し、その大きさは σ_c/σ の値によって変わることがわかる。つまり最適化するパラメータは熱電素子の長さであり、接触体の電氣的・熱的抵抗と密接な関係があることが分かる。本実験では素子とアルミナ基板には大きな熱膨張係数の差が残っており、接合電極には大きな熱負荷が発生していると考えられる。このため熱負荷による電氣的・熱的抵抗の増加が懸念されることから、電極層による応力緩和や素子 - 電極間での傾斜化⁴⁾についても検討すべき課題で

あることが分かった。

4. 結 言

熱電変換セラミックス素子を用いたモジュール化技術を開発することを目的として、有限要素法を用いた熱応力解析と熱膨張率を考慮したp型熱電材料の検討を行った。また、12対の熱電モジュールを試作し、熱電変換特性の評価と数値解析による設計の妥当性を検討した。得られた結果を以下に示す。

- (1) 熱電変換モジュールの熱応力分布解析から、素子-電極間での破損が示唆された。
- (2) $Ca_{0.9}La_{0.1}MnO_3$ のn型素子と同等の熱膨張係数を有するp型材料を検討した結果、 $Ca_{2.7}La_{0.3}Co_4O_9$ が熱応力低減に有効であることが分かった。
- (3) 12対モジュールを試作して発電特性を行った。その結果、最大649の温度差で最大約280W/m²の出力密度を有することが分かった。
- (4) 発電特性の数値解析の結果、素子 - 電極間での電氣的接触抵抗が大きく、耐久性および出力向上のためには界面抵抗の低減が必要であることがわかった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、電極回路を形成したアルミナ基板をご提供頂いたニッコー(株)に感謝します。

参考文献

- 1) 豊田丈紫, 北川賀津一, 中村静夫. “熱電変換磁性体セラミックスの開発”. 石川県工業試験場研究報告, 2004, No54, p. 37-42.
- 2) 小川吉彦. “熱電変換システム設計のための解析”. ゼーベック発電システム解析の理論. 森北出版, 1998, p. 132-148.
- 3) 松浦虔士. “熱電変換システム技術総覧”. 熱電変換システムの構成と設計理論. リアライズ出版, 2004, p.25-32.
- 4) R. Funahashi, S. Urata, K. Mizuno, T. Kouuchi, M. Mikami. “ $Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co_4O_9/La_{0.9}Bi_{0.1}NiO_3$ thermoelectric devices with high output power density”. Applied Physics Letters, 2004, vol.85, no.6, p.24-26.