

インクジェット印刷を用いた熱電変換モジュールの開発

豊田丈紫* 嶋田一裕** 橘泰至* 中野幸一* 加藤直孝***

潜在的熱量が多い水蒸気等の中低温域の廃熱を活用したエネルギー回収技術の開発を目的として、インクジェット印刷による熱電変換モジュールの試作を行った。まず、インク原料となるビスマステルル(BiTe)系熱電材料の微粉碎化と分散インクの合成を行い、400℃で焼成が可能なインクを試作した。32対の熱電素子を並べた3×3cmの熱電変換モジュールをインクジェット印刷により試作して発電特性を評価した結果、水蒸気からの廃熱回収を想定した93℃の温度差で0.44W(480W/m²)の発電が得られた。

キーワード: 熱電変換モジュール, インクジェット印刷, BiTe系熱電材料

Development of a Thermoelectric Module Using Nanoparticle Ink

Takeshi TOYODA, Kazuhiro SHIMADA, Yasushi TACHIBANA, Kouichi NAKANO and Naotaka KATO

For the purpose of developing energy recovery technology that utilizes waste heat at low temperatures produced from substances with high heat potential such as steam, we have developed a thermoelectric conversion module by means of ink-jet printing. We first conducted pulverization treatment of BiTe and synthesized uniformly dispersed ink powder. As a result, a prototype ink that could be fired at 400℃ was produced. A thermoelectric conversion module with 32 pairs of elements was fabricated by means of ink-jet printing, and its power generation characteristics were evaluated. A maximum power of 0.44W (480W/m²) was obtained at a temperature difference of 93℃, the temperature calculated based on the assumed waste heat recovery from steam.

Keywords : thermoelectric module, ink-jet printing, BiTe system thermoelectric materials

1. 緒 言

再生可能エネルギーは環境への負荷が少なく資源が枯渇しないエネルギーであり、太陽光発電は想定を上回るペースで導入が進んでいる。しかしながら、出力の不安定さによる送電網への影響から導入制限が実施されるなどの課題も生まれている。このような状況の中、地熱などの「自然熱」や産業分野からの「廃熱」を利用した発電技術は、変動が少なく安定した発電が可能な技術として注目されている。特に、熱源としては中低温に位置づけられる水蒸気や小規模な熱源からも発電できる熱電変換は、有力な発電技術として実用化が期待されている。熱電変換とは、2種類の熱電材料で構成される熱電素子の両端に温度差をつけることで、熱起電力が発生する「ゼーベック効果」の原理を利用した発電方法である。当场では、熱源の規模に合わせて熱電素子の形や大きさを自由に形成できるインクジェット印刷技術を活用した熱電変換素子の製造技術につ

いて研究を行ってきた¹⁻²⁾。

本研究では、中低温においても発電効率の高いビスマステルル(BiTe)系熱電材料をインク原料とし、低コスト熱電変換モジュールの製造技術に関する研究開発を行ったので報告する。

2. 実験内容

2. 1 熱電粉末の粒度調整

一般にインクは、原料をイオン化して溶解している場合と、合成材料を微細化して溶液中で分散させて用いる場合の2種類に大別される。本研究においては後者の方式を採用した。インクの原料には、ホットプレス法により作製されたp型(Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te₃)とn型(Bi₂Te₃)のBiTe系金属粉末((株)豊島製作所・#200以下)を用いた。インクジェットノズル中での目詰まり防止のため、原料は遊星ボールミルで6時間粉碎処理を行い、粒度調整後に実験に供した。

*企画指導部 **化学食品部 ***電子情報部

2. 2 熱電粉末のインク化

インクジェット用インク的设计・試作では、50wt%超の熱電粉末含有率を持ったインクとするため、沈降防止と良分散性に優れた有機溶媒系の主溶剤について検討した。インク吐出後の成形性や素子と基板との密着性についての検証を行い、スチレン樹脂を含む重合体を主溶剤に選定した。なお、分散性と流動性の調整のため、分散剤と界面活性剤をそれぞれ5wt%添加した。これを軟膏容器中で混ぜ合わせた後に自転公転式混練機((株)シンキー・ARE310)にセットし、2000rpmの速度にて5分間混練してインクジェット用の熱電粉末分散インクとした。

2. 3 熱電変換モジュールの作製と評価

試作したp型とn型の熱電インクを用いて熱電回路の形成を試みた。図1は、実験に用いたインクジェット印刷機(武蔵エンジニアリング(株)・AeroJet)の概観である。本装置はディスペンス方式を採用し、1ヘッドにつき1液の吐出が可能である。今回、p型とn型の2液を交互に吐出可能とするため、ダブルノズル方式の専用ヘッドを構築して熱電回路の印刷を行った。図2に試作した熱電変換モジュールの製造工程と完成後の外観を示す。3cm×3cmのアルミナ基板上に銀ペーストにて下部電極、p型およびn型の順で印刷を行い、基板上の有機成分を乾燥した後、CIP(冷間静水圧加圧装置)を用いて200MPaで素子に加圧処理を行った。上部電極を貼り合せ、窒素雰囲気中にて360~410℃、1時間

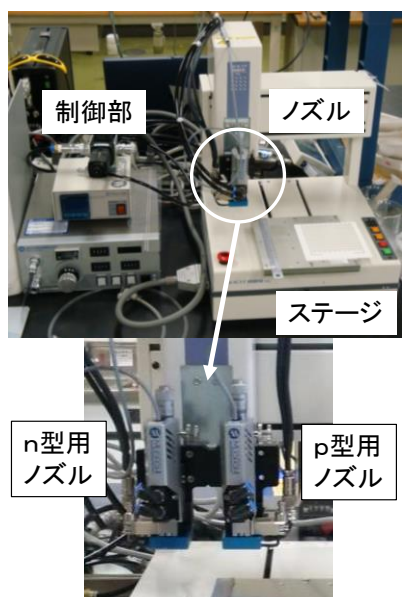


図1 インクジェット印刷機の外観

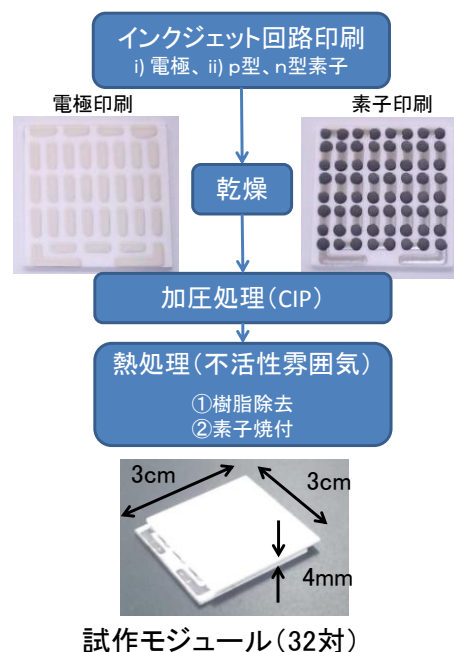


図2 熱電変換モジュールの製造工程

保持して素子を焼結させ、32個のp-n対で構成する熱電変換モジュールを試作した。

3. 結果と考察

3. 1 熱電粉末の微粉化と物性

BiTeの原料粉末では、50 μ m超の粗大粒子が観察されることから、未調整でインク原料として使用した場合には、ノズルの閉塞を生じる。粉碎処理後の粒度分布はメジアン径で5.4 μ mとなり、粉碎前後での値では大きな変化は見られなかったものの、粒子径の分布は狭くなり、最大粒子径は15 μ m以下となった。

次にBiTe系粉末の焼結挙動を把握するため、粉碎処理後の微粉末をプレス成型して3×4×20mmの試料を作成し、窒素雰囲気中にて機械熱分析測定(TMA)を行った。その測定結果を図3に示す。TMAの収縮開始温度はp型、n型それぞれ175℃と235℃であり、約400℃以上では収縮率が急激に大きくなり、この温度以上で焼結が進むことが分かる。また、400℃で焼結したp型とn型素子の熱電特性について、熱電特性測定装置(オザワ科学・RZ-2001i)にて測定した結果を図4に示す。焼結後の導電率は、焼結前の値(5.6×10⁻¹(S/cm))に比べて2桁以上上昇して3.6×10¹(S/cm)に達することが確認された。また、焼結素子の導電率は、ホットプレスで作成したバルク素子³⁾に比べて1桁低いが、ゼーベック係数の低下は認められなかった。

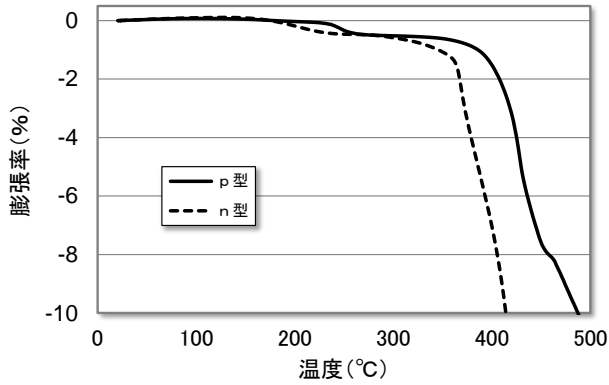


図3 熱電粉末のTMA測定結果

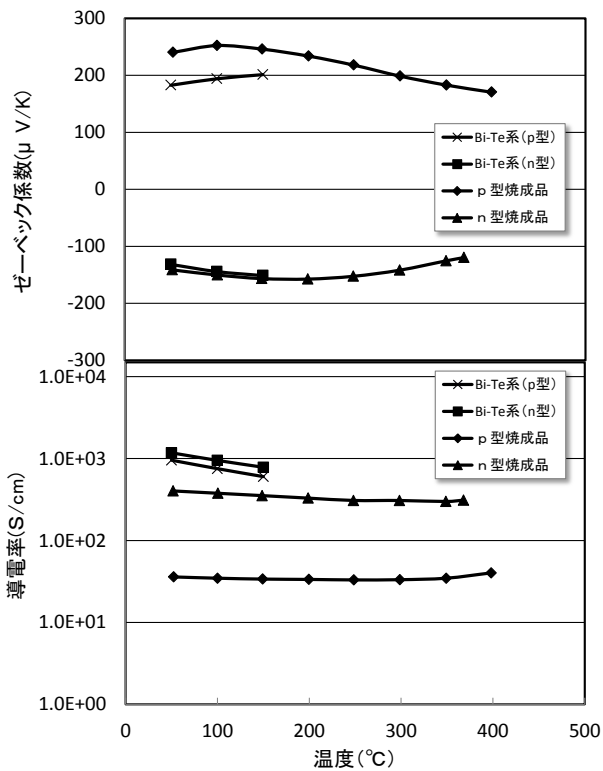


図4 焼結体の熱電特性

3. 2 インクジェット印刷素子の熱電特性

粒度調整を行った熱電インクは良分散性を示すとともに、ノズルからの吐出特性も良好であり、吐出後のにじみ等も観察されなかった。図5にインクジェット印刷した素子の表面と断面のSEM観察結果を示す。薄片状のBiTe系粉末が基板と平行に堆積し、高い異方性を有していることがわかる。このときの熱伝導率を見積もるため、50×50×0.1 mmの膜をアルミナ基板上に作製し、定常法熱伝導率測定装置(アルバック理工・GH-1)を用いて膜素子の熱伝導率を求めた。なお、膜の熱伝導率は熱電層を積層したアルミナ基板の熱抵抗

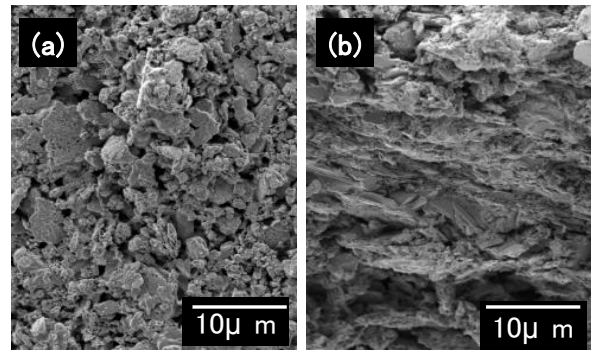


図5 インクジェット印刷素子の微細構造
(a) 素子上面 (b) 素子断面

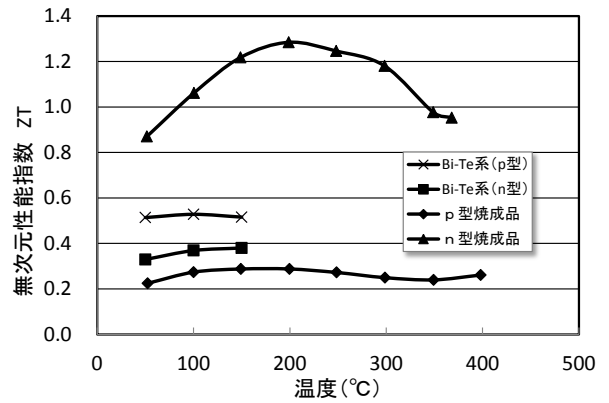


図6 素子の無次元性能指数

とアルミナ基板単体の熱抵抗の差および膜厚から求めた。膜素子の熱伝導率は0.3 W/m·Kであり、バルク素子の値(2.0 W/m·K)に比べて約1/7と低かった。熱電素子の能力を示す無時限性能指数(ZT)は次式で表される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

ここで、Sはゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率、Tは絶対温度である。本測定結果と熱電特性評価から算出した性能指数ZTを図6に示す。インクジェット印刷素子はバルク素子と比較して導電率が低いものの、式1の分母に示される熱伝導率 κ の低下が大きかったため、性能指数はバルク素子と同等の値となったものと考えられる。

3. 3 熱電変換モジュールの発電特性評価

試作した熱電モジュールは、素子の大きさが約φ2mmで32個のp-n対の直列から構成されている。発電特性は、図7の発電効率特性評価装置(アルバック理工・PEM-2)を使用して最大温度差127°Cまで測定した。発

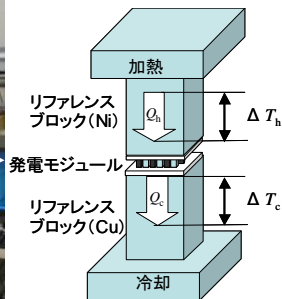
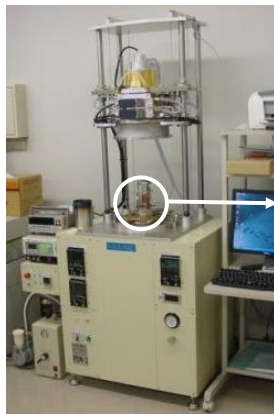


図7 発電効率特性評価装置と概要

電量の測定は一次元熱流投入法で行い、同右図は試作測定部位の概要である。赤外線ゴールドイメージ炉にてNi製のリファレンスブロック上面を加熱し、対面するCu製のリファレンスブロックを水冷チラーにて15℃に保つことで試料位置に一次元熱流を発生させている。図8に熱電変換モジュールの発電特性を、表1に各温度差における開放電圧と出力測定結果を示す。モジュールの両端の温度がそれぞれ160℃、33℃で、モジュールの温度差が127℃のときの開放電圧、内部抵抗および最高出力はそれぞれ3.8V、4.7Ω、0.78Wであった。また、水蒸気等の廃熱利用を想定した温度差93℃における出力は0.44Wであった。この出力値は、単位面積当たりの出力密度に換算すると480W/m²である。つまり、水蒸気等の100℃前後の廃熱でも受熱面積2m²のモジュールによって約1kWの出力を持つ熱電発電システムが構築できる。また、コスト面については、モジュールコストの大半を占める熱電材料の必用量から検証を行った。バルク素子に比べて印刷素子の内部抵抗が大きく、単位面積当たりの出力は劣るものの薄型化で

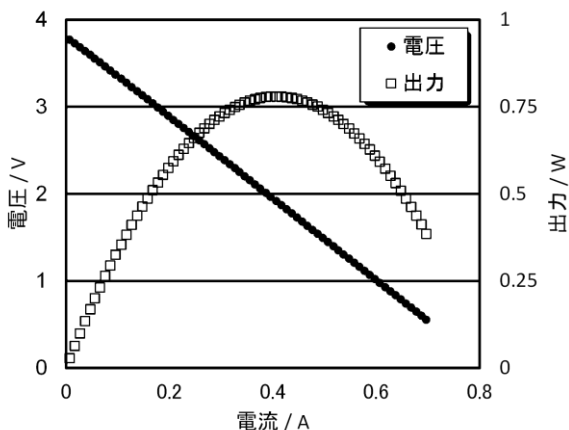


図8 試作モジュールの発電特性 ($\Delta T=127^{\circ}\text{C}$)

表1 出力測定結果

温度差 (°C)	開放電圧 (V)	出力 (W)
20	0.54	0.024
43	1.19	0.099
58	1.63	0.177
93	2.72	0.438
127	3.77	0.779

きる。これは、インクジェット法で形成した素子の熱伝導率が0.3W/m・Kと低いため、膜状の素子であっても適切な温度差が得られ、高い熱起電力が発生するためと考えられる²⁾。そのため、1対当たりによした熱電材料は、バルク素子の1/3以下となる8mgであった。このように、熱電粉末のインクによるインクジェット印刷法は、工程の簡素化とともに薄膜状の熱電変換モジュールの作製が可能であり、出力単価の低コスト化に有効であることがわかった。

4. 結 言

本研究では、インクジェット印刷機用のBiTe系インクの作製とインクジェット印刷法で32対の熱電変換モジュールの試作を行い、以下の結果が得られた。

- (1) 微細化したBiTe系のp型およびn型熱電粉末では、それぞれ175℃(p型)、235℃(n型)で焼成収縮が始まり、いずれも400℃での焼結が可能であった。
- (2) インクジェット印刷法で形成した熱電素子は、薄片状のBiTe系粉末が積層することから0.3W/m・Kという低い熱伝導率を示し、バルクと同等の性能指数が得られることがわかった。
- (3) インクジェット印刷を用いて試作した32対の熱電変換モジュールでは、熱電材料の使用量がバルクの1/3以下となった。また、水蒸気等を熱源として、モジュールの温度差93℃の場合でも480W/m²の出力密度が得られた。

参考文献

- 1) 豊田丈紫, 佐々木直哉, 嶋田一裕. “ナノ粒子複合インクを用いた熱電変換モジュールの開発”. 石川県工業試験場報告, 2013, No62, p.5-8.
- 2) 豊田丈紫. “熱電変換素子における熱応力の影響とモジュール設計”. セラミクス, 2011, No.46, p.933-937.
- 3) 山本 淳, 池内 賢朗, 吉泉 麻帆, 島田 賢次, 高崎 洋, 石井 芳一 “ホットプレス法により作製したビスマステルル系材料の均質性評価” 第6回日本熱電学会学術講演会, 2009, S2-2.