

# 低温度差用熱電発電素子の試作研究

村 瀬 正 義

## Research on Trial Manufacture of Thermoelectric Generation Elements for Small Temperature Difference

Masayosi MURASE

Aiming at the development of the thermoelectric generation elements having high efficiency at small temperature difference, the author carried out the trial manufacture of thick film thermoelectric elements by thick film sintering process.

By applying the material to stainless steel substrates by doctor knife method, and sintering them with a high temperature, vacuum treatment furnace, the thick film thermoelectric elements of having been changed to p and n type semiconductors were made, and by making them into modules, the thermoelectric generators were manufactured for trial. As for the thermoelectric generation characteristics of the products manufactured for trial, considerable dispersion was observed, but the tolerable results were able to be obtained.

However, as the target high efficiency thermoelectric generation elements, they are still insufficient, and it is intended to advance the further research.

### 1. まえがき

熱電発電技術は熱エネルギーを電気エネルギーに変換する直接発電技術であり、特に固体素子を使った直接発電なので信頼性が高く保守が不要で、発電システムの規模を選ばないシステムフレキシビリティの大きい発電技術として、原理的に優れた特徴を持っている。

この特徴は、各種排熱や、海洋温度差、太陽熱、地熱などの自然エネルギーを電気エネルギーに変換する技術、いわゆる小規模分散形のエネルギーシステムに適しており、現在まで様々な応用が検討されてきた<sup>1)、2)</sup>。

しかし、今まで開発されてきた熱電発電素子は、温度差が数百〔℃〕以上という高温差熱電発電素子が中心であり、高効率で温度差が30〔℃〕程度の低温度差用熱電発電素子の開発は、今だに成功していない。

そこで筆者は高効率低温度差用熱電発電素子の開発をめざして、ドクターナイフ方式による厚膜熱電発電素子の試作研究を行ったので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1. 厚膜熱電発電素子の作製

厚膜熱電発電素子の作製プロセスを図一1に示す。

基板への素子素材の取り付けは、「ドクターナイフ方式」による印刷方法を採用した。

図一2に基板や印刷した素材の寸法図を示す。

#### (1) 前処理

既定量の原料（素材）を混合熔融してインゴットを作り、それを粉砕した後 200 mesh の粒度に篩分けを行い原料粉末とする。

#### (2) 原料粉末の組成

p形： $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{55}(\text{Sb}_4\text{Te}_3)_{45}+\text{dopant}$

p形： $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{Sb}_5\text{Te}_2)_{15}+\text{dopant}$

n形： $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_6)_5+\text{dopant}$

n形： $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{50}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_7)_5+\text{dopant}$

である。原料粉末にポリビニールアルコール（PVA）を1mass%添加してペーストを作る。

#### (3) 基板

図一2に示すような寸法のアルミニウム板やステンレススチール板（厚さ0.5mm）を用いた。

#### (4) 乾燥

自然乾燥とした。

#### (5) プレスおよび焼結

24時間乾燥後、卓上方型プレス機にて 1.5 (ton)の圧力を加えたのち（3 分間）、焼結炉の中に入れ 100〔℃〕で1時間保持後、本焼きとして 400〔℃〕5時間、または 220〔℃〕4時間保持して焼結する。

#### (6) 熱処理

半導体化のための熱処理として、焼結冷却後 300〔℃〕3時間の加熱を行った。

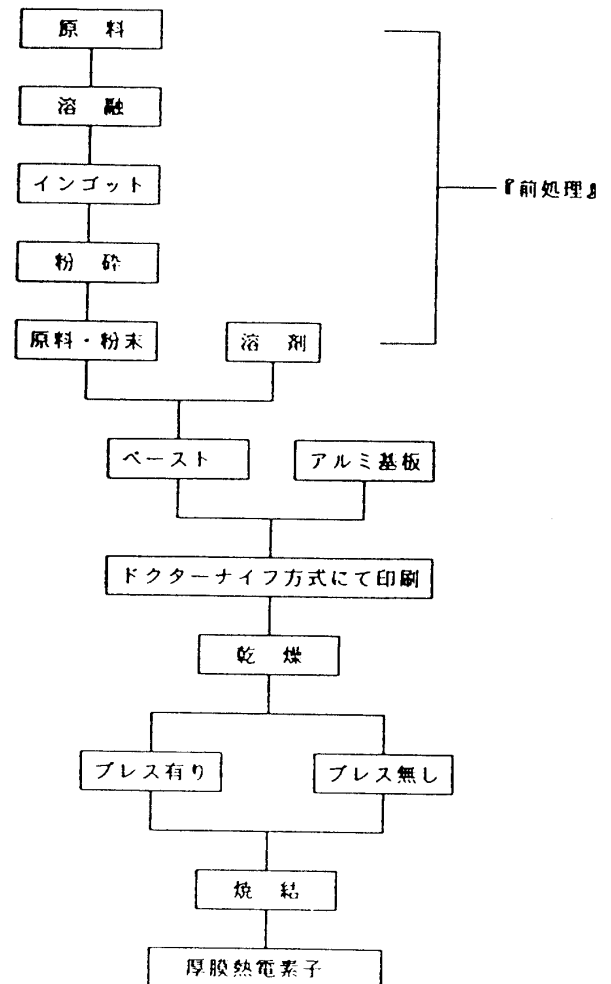
上記の焼結・熱処理は全てArガス中で行う。

### 2-2 厚膜熱電発電モジュールの作製

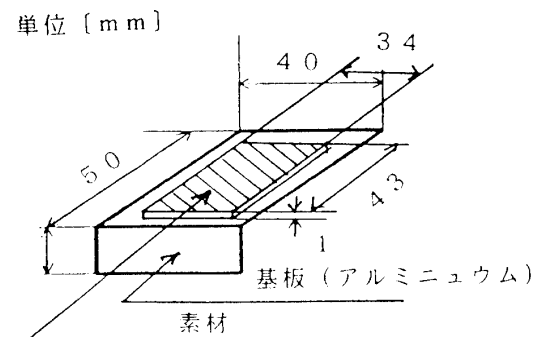
(1) 前記の方法にて作製したp形やn形半導体素子を図一3のように組み立てモジュール化する。

半導体の接着には導電性接着剤を使用した。

(2) 試作した内で特に特性が良いものを表一1に示す。



図一1 厚膜熱電発電素子作製プロセス



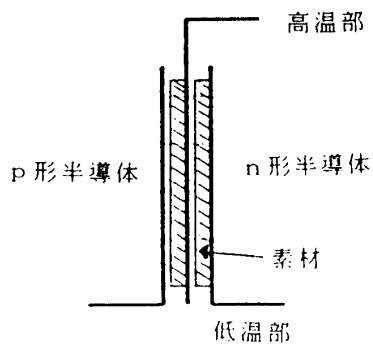
図一2 熱電発電素子寸法図

種類	半導体	原料粉末の組成	熱電率 $\alpha$ [ $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ ]	焼結温度 [ $^\circ\text{C}$ ]	焼結時間 [H]	丸み有無	内部抵抗 [ $\Omega$ ]	熱処理の有無
A	p形	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{55}(\text{Sb}_4\text{Te}_3)_{45}$	25.49	400	5	無	20.4K	無
	n形	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_6)_5$						
B	p形	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{55}(\text{Sb}_4\text{Te}_3)_{45}$	20.80	220	4	有	235	有
	n形	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_6)_5$						
C	p形	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{Sb}_5\text{Te}_2)_{15}$	34.69	220	4	有	283	有
	n形	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{50}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_7)_5$						

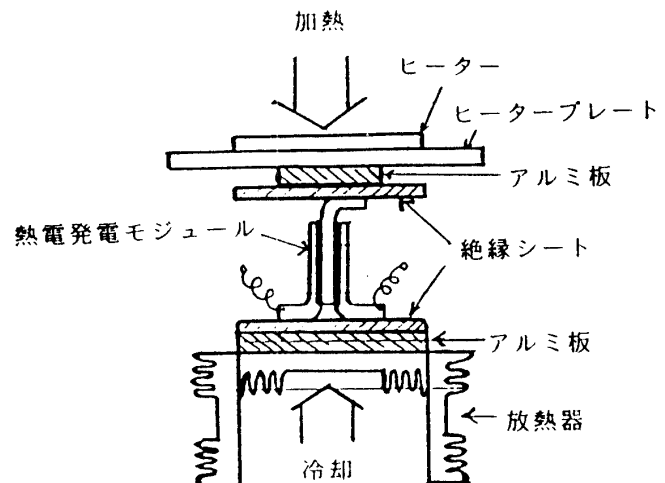
表ー1 厚膜熱電発電モジュール一覧表

## 2ー3 厚膜熱電発電モジュールの熱起電力の測定

(1) 図ー4 に熱電発電モジュールを熱起電力測定装置に取りつけた状態を示す。



図ー3 基板構成図



図ー4 熱起電力測定装置への取り付け図

(2) 測定回路を図ー5に示す。

(3) 熱電発電モジュールの熱起電力測定装置における低温側の冷却方法は、低温側に放熱器を取り付けそれを氷水に浸して冷却する様にした。また、高温側は電気ヒーターを取りつけて昇温を行った。

(4) 厚膜熱電発電モジュールの厚さ方向に温度差を与えて、その変化に対する熱起電力の測定を行った。(負荷抵抗は500 [ $\Omega$ ]一定とした)

## 2ー4 厚膜熱電発電モジュールの負荷抵抗の変化に対する熱起電力の測定

(1) 測定回路は図ー5を利用した。

(2) 高温側の電気ヒーターの電流を調整して、温度差を40 [ $^\circ\text{C}$ ]一定に保つ。

(3) 負荷抵抗Rを 1~10K [ $\Omega$ ]と変化した時の熱起電力の測定を行う。

### 3. 測定結果および考察

3-1 図-6に厚膜熱電発電モジュールの温度差の変化に対する熱起電力特性を示す。

この特性曲線は、各種の試作品の中から特に特性が顕著なものを選んで表示してあるので、相互間との比較は不適当かもしれないがいずれのモジュールもある温度で出力が最大になるという選択特性を持っている。

すなわち、AとCモジュールは70〔℃〕付近で出力が最大を示しているのに対して、Bモジュールは温度上昇につれて出力が次第に増加しているがそれでも90〔℃〕付近で最大値を示している。

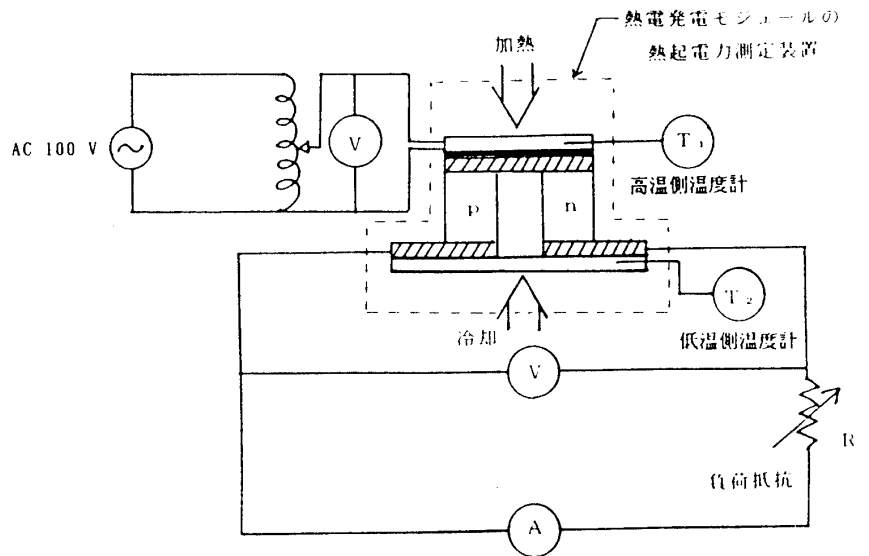


図-5 熱電発電モジュールの熱起電力測定回路

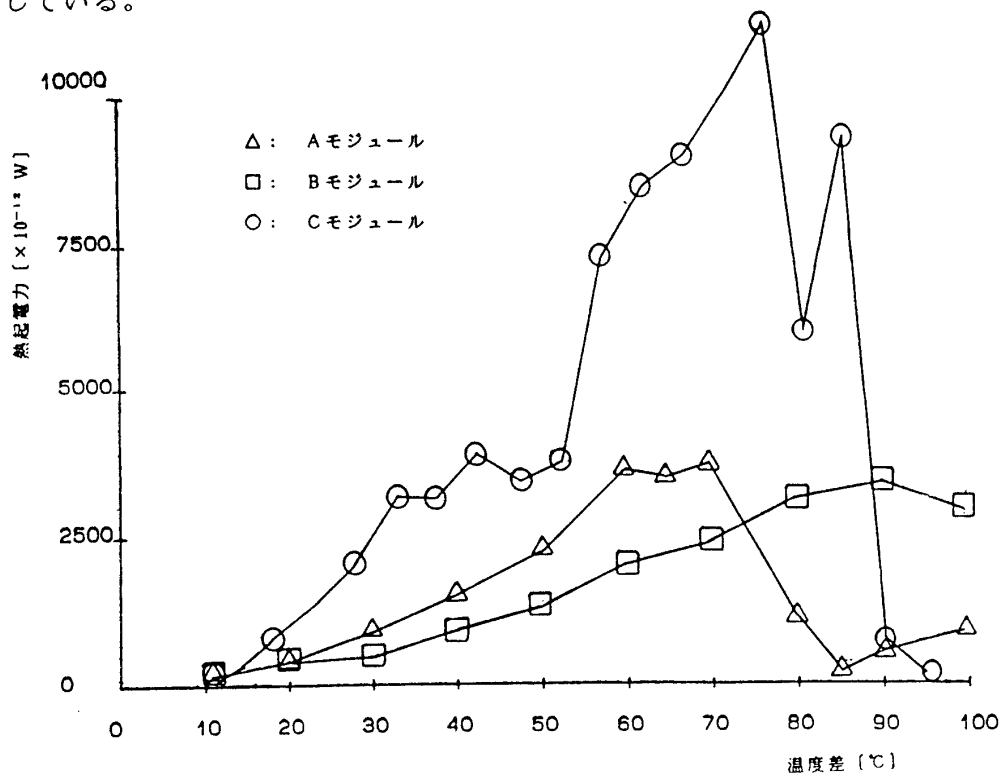


図-6 厚膜焼結法による熱電発電モジュールの温度特性

出力の大きさについては、A・Bモジュールとも最大値はほぼ同じとなっているが、CモジュールではA・Bモジュールの約3倍という大きさを示している。しかし、低温度差（30～40℃）という観点から検討すると出力が非常に小さくまた、過去の文献<sup>3)</sup>のデータと比較してみても熱電率 $\alpha$ が約1/10と小さい。

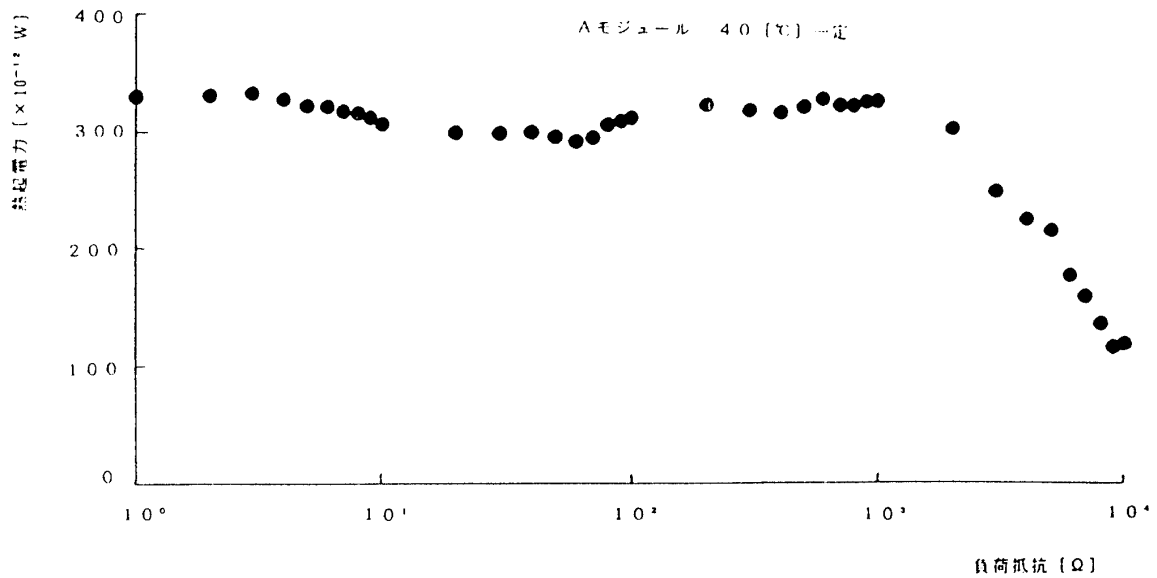


図-7 熱電発電モジュールの負荷抵抗の変化に対する熱起電力特性

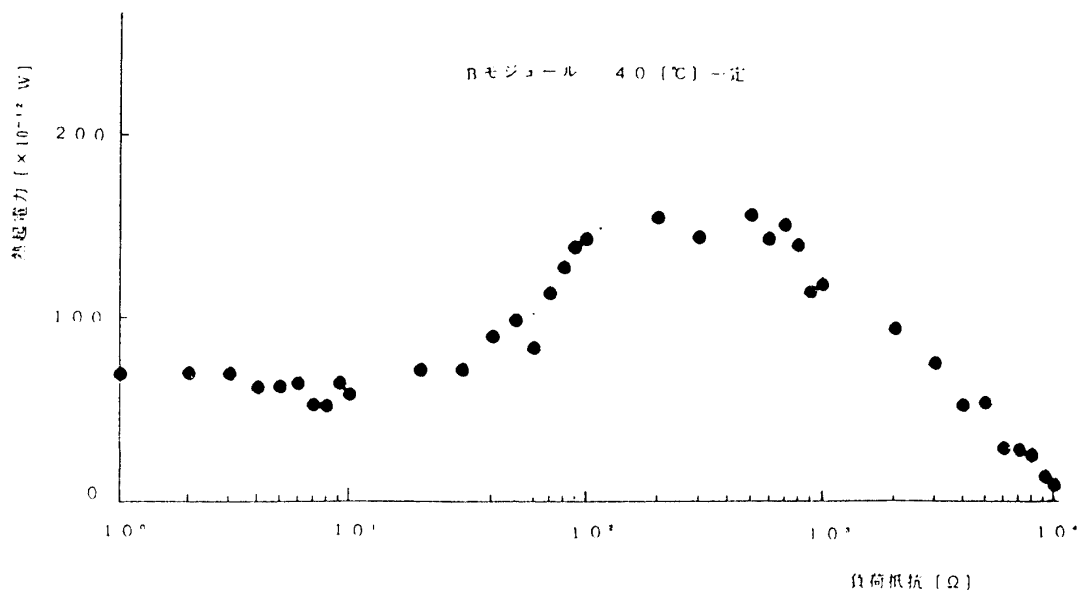


図-8 熱電発電モジュールの負荷抵抗の変化に対する熱起電力特性

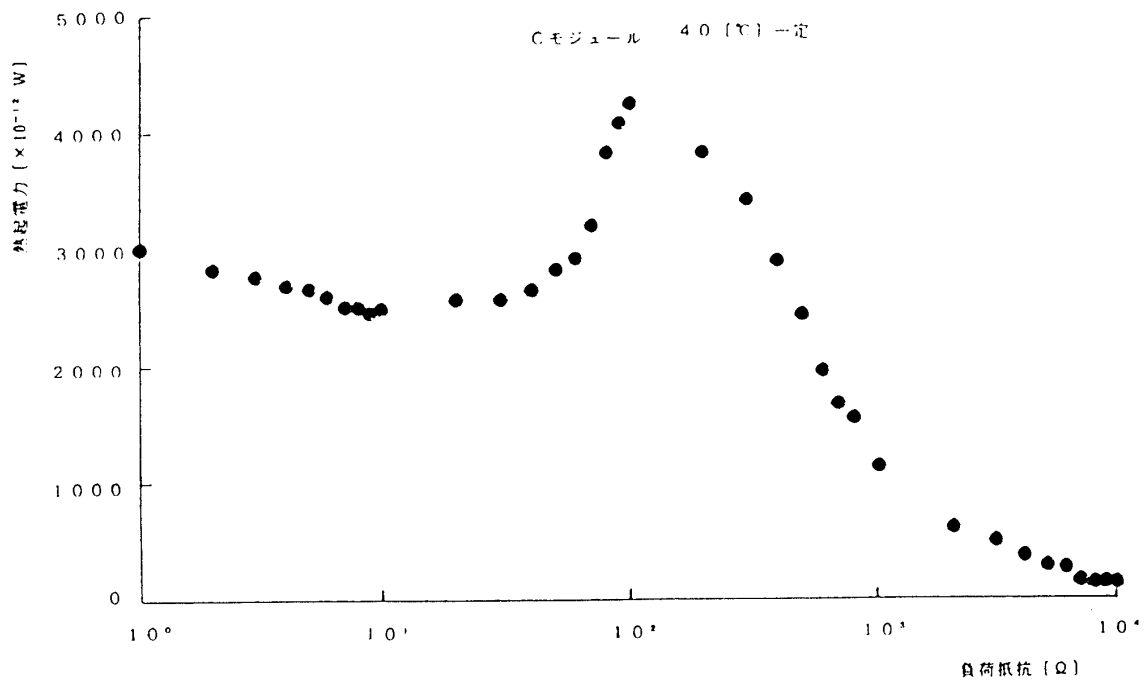


図-9 熱電発電モジュールの負荷抵抗の変化に対する熱起電力特性

3-2 図-7～9に負荷抵抗  $R$  の変化に対する熱起電力の大きさを示す。

文献<sup>4)</sup>によると、熱電発電モジュールの内部抵抗と負荷抵抗の大きさが等しい時が最も出力が大きいことになっているが、測定結果ではBとC熱電発電モジュールが負荷抵抗の変化に対して出力が変化し、ほぼ熱電発電モジュールの内部抵抗の大きさ付近で最大となっていることがわかった。

#### 4. まとめ

今回の研究は、試作した厚膜熱電発電素子の個々の特性の測定を行わず、すぐにモジュール化してその熱起電力の測定を重点に行ってきたので熱電素子の熱伝導率や熱電性能指数は求めなかった。ただし、性能の良否を判断する目安として熱電率  $\alpha = \text{熱起電圧} / \text{温度差}$  を求めてみたが、試作品の熱電率  $\alpha$  はとても低かった。

その原因として考えられることは次のとおりである。

- (1) 粉末製造時の雰囲気、粉末の製造に要する時間、および圧粉後焼結開始までの期間の影響などによる粉末の酸化
- (2) p形・n形厚膜熱電発電素子の接着方法の問題
- (3) p形・n形厚膜熱電発電素子の形状の問題

などが挙げられる。

今後、更に詳しく研究を進めていきたい。

5. 参考文献

- 1) 電気学会技術報告「熱電発電システム利用技術の進展」Ⅱ部 第275号
- 2) 太田・梶川：「熱電変換の海洋温度差発電への適用可能性について」昭56 電気学会全国大会、P1228
- 3) 太田・梶川・熊代：「熱電発電モジュール用  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  系薄膜素子の特性」電学論、109巻、5号 平成元年 P215
- 4) 藤本：「電気エネルギー変換工学」電気書院
- 5) J. Henderson : "Analysis of a Heat Exchanger Thermoelectric Generator System" Proc. 8th Ocean Energy Conference ,1,259 (1981)

(平成3年12月20日受理)