

技術論文

溶射法により作製した酸化物系熱電変換素子の特性

Characteristics of Oxide System Thermoelectric Conversion Elements
Made by Thermal Spraying Method



技術開発センター
基盤技術開発室
主任 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発室 主任
博士(工学)坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
基盤技術開発室
課長 藤田 和憲
Kazunori Fujita

技術開発センター
センター長
博士(工学)永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要旨

廃熱から電気を作り出すことが可能な熱電変換発電素子は、騒音・振動・排出物を伴わないクリーンなエネルギー源として火力発電所やごみ焼却場などでの利用が進んでいる。本研究では、熱電変換素子の新しい作製法として、高速フレーム溶射法による素子の作製を試みた。その結果、p型およびn型熱電変換素子について、バルク体と同組成の熱電素子の作製に成功した。これにより、従来法であるバルク体を接合して作製されるモジュールとは異なった熱電変換素子モジュールの作製法における知見を得たので報告する。

Synopsis:

The thermoelectric generator module which can make electricity from exhausted heat is expected to use at thermal power plant as clean energy source. We have tried to the new manufacturing method for thermoelectric generator module by using thermal spraying method. As the result, the p and n type thermoelectric conversion modules with the same composition as the bulk were successfully manufactured by applying the new process. In this paper, we will report the difference of the developed manufacturing method and conventional method with jointing process of bulk body.

1. 緒言

日本の発電電力量の70%以上を占める火力発電において¹⁾、発生熱の大半が廃熱として捨てられている発電効率の問題²⁾が存在する。

廃熱の問題として、火力発電所のみならず、ごみ焼却場や自動車のエンジンからガス給湯器に至るまで熱量の大小を問わず、発生した熱の大部分が有效地に活用できずに排出されている。このような利用されていない熱を回収して有効利用する技術の一つとして、熱電変換技術が近年注目されている³⁾。

本件で取り上げる熱電変換素子は、ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに直

接変換するものである⁴⁾。この素子は稼動部を持たず小型であるため、無騒音、無振動、長寿命、設置の容易さの他に、さらには老廃物を排出しないといった多くの利点がある。そこで、熱電変換素子を用いれば、外部に放出されている熱エネルギーを電力に作り出すことができるため、発電効率の向上につながる。

一般的な熱電変換モジュールはFig.1に示すように、p型とn型半導体材料を焼結法により焼成後、数mmサイズの角柱状に切断したバルク体を電極板で直列になるように接合するπ型接合と呼ばれる方法で作製している。また、実際にはそれらの熱

電材料をセラミックス板に挟まるように固定する工程が必要である。しかし、この接合法で作製するモジュールは以下に挙げるような問題点がある。

- 1) 素子の焼結、電極の接合に時間が掛かる。
- 2) 素子及び電極の熱膨張係数の差により、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の劣化や破損の問題がある⁵⁾。
- 3) 素子及び電極の非柔軟性のため、機械的な衝撃に弱く、電極の剥離や素子の破損の問題があり、破損の際には修復が困難である。
- 4) モジュールは非柔軟性のため、水管のような曲面への設置が困難である。
- 5) 素子のサイズが小型であり、かつ製造工程の自動化が困難であるため生産性が劣ると共に、大面積への設置が困難である。

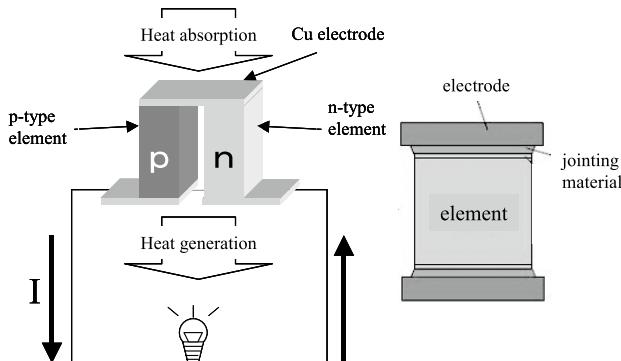


Fig.1 Schematic illustration showing structure of thermoelectric generator module by applying conventional method

一方、Fig.2 に示すように当社の溶射技術を用いたモジュール作製法は、溶射の特性上、上で挙げた問題点に対して以下の特徴を持つ⁶⁾。

- 1) 素子および電極の施工が短時間で可能であり、接合の際に接合材を必要としない。
- 2) 溶射条件を制御することで、素子および電極への熱応力、熱ひずみの緩和が可能である。
- 3) 物理的な衝撃に強く、剥離や破損の際には修復が容易である。
- 4) 加工形状、材質の選択範囲が広く、水管のような曲面への加工が容易である。
- 5) 溶射加工寸法に制限がなく、製造工程の自動化が容易なため製造コストが低く、大面積への設置が容易である。

さらに、溶射皮膜はバルク体に比べて熱伝導性が低いことが明らかにされている⁷⁾。熱電変換素子の発電量は素子間の温度差の大小に影響するため、熱伝導性が低いと温度差がつき易く、バルク体以上の発電性能が期待できる。以上の点より、溶射法は

π型接合よりも有利な面が多い作製法といえる。

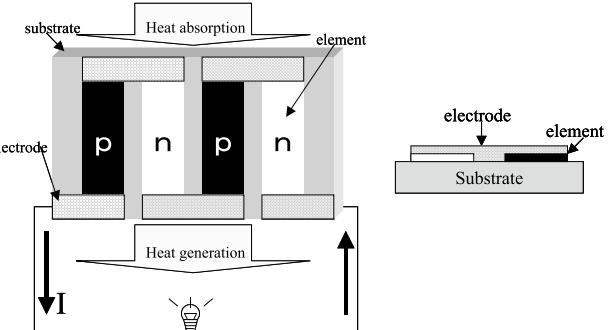


Fig.2 Schematic illustration showing structure of thermoelectric generator module by applying thermal spraying method

本研究では、p 型および n 型素子を、溶射法により作製し、溶射前後の組成変化を調査した。また、電極として銅を溶射し、熱電変換モジュールを作製し、発電効果を確認すると共に既存の製造方法との比較を行なった。

2. 実験方法

2.1 供試材及び試験方法

火力発電所やごみ焼却場のような大面積かつ高温条件下での利用を想定した場合、素子に用いる熱電変換材料は 850°C を超える高温条件下⁸⁾でも使用可能であり、かつ希少金属を含まず大量に用いても安価な酸化物系材料を選択する必要がある。

本研究では、酸化物系材料の中でも高温安定性と熱電特性に優れた材料として、p 型半導体には Ca₉Co₁₂O₂₈ を、n 型半導体には Al ドープ ZnO を選定した⁹⁾。Ca₉Co₁₂O₂₈ 粉体は Co₃O₄ と CaCO₃ を出発原料とし、固相反応法で合成を行った⁹⁾。合成した粉体を純水中に混合・分散させスラリー状にし、高速フレーム溶射法により成膜を行った。成膜後に 920°C で焼成を行い、p 型素子を作製した。

Al ドープ ZnO は導電性酸化亜鉛（ハクスイテック社）を純水中に混合・分散させスラリー状にし、高速フレーム溶射法により素子を作製した。また、X 線回折装置(X'Pert PRO MPD:パナリティカル社)を用いて 5° ~ 90° の範囲で Cu ターゲットを用いて定性分析を行い、溶射原料との組成比較を行なった。また、レーザー顕微鏡（VK-9710 : キーエンス社）を用いて、表面組織の比較を行った。

2.2 モジュール作製と評価方法

溶射法を適用して作製した素子を用いてモジュールを作製した。溶射基板として、絶縁性と低熱伝導性を持つアルミナ板を選定した。p 型、n 型材料粉体をそれぞれ 10mm × 70mm の範囲で交互に並ぶよう溶射し、素子を作製した。電極として Cu 微粉

末を用い、p型素子とn型素子を接続するように溶射を行った。最終的に、Fig.2で示した形状のモジュールを作製した。

発電性能の評価は当社で作製した簡易測定装置(Fig.3)を用いて行なった。片面はヒーターによる加熱、その反対面は水冷による冷却を行う方法でモジュールに温度差を加えた。高温側の温度はヒーターのコントローラーにより制御を行い、低温側の温度測定は接触式温度計を用いて計測した。発電量の測定はテスター(kaise社, KT-2011)を用いて行い、素子のサイズより単位面積あたりの発電密度を算出した。

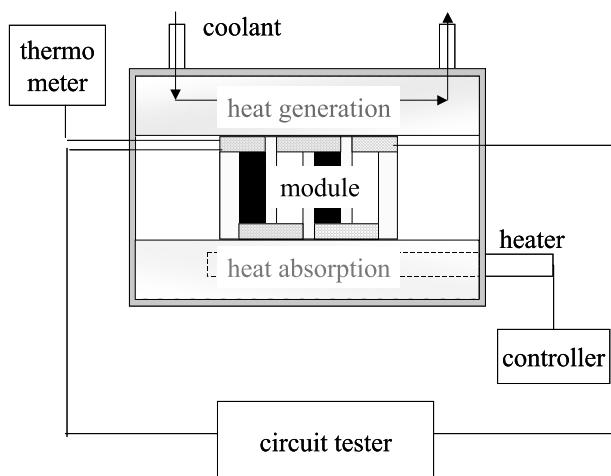


Fig.3 Schematic illustration showing structure of simple equipment for power generation evaluation

3. 実験結果

3.1 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 溶射素子の組成解析及び表面観察

溶射前後及び焼結前後の素子について出発原料である溶射材料と比較しての組成変化を調査するため、XRD定性分析を行った。Fig.4のa),b),c)にそれぞれ $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 粉体、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ の溶射膜、さらに溶射膜を920°Cで焼成形成させた素子についてのXRD定性分析の結果を示す。Fig.4b)に示す溶射膜のピークは $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ や Co_3O_4 が確認されており、原料粉体とは異なる組成であることが分かった。Fig.5のCaO-CoOの平衡状態図(CoO=64%)より、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ は893~926°Cで生成され、それ以上の温度では $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ が生成される。高速フレーム溶射のフレーム温度はおよそ2100~2600°C⁶⁾であるため、溶射フレームの熱影響により $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ の分解反応が起り、 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ が生成されたものと推察される。920°Cで焼成処理を行った皮膜のピークは $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ を示し、溶射後の $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ からの相変化により、 $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ の生成が確認できた。このように溶射法では原料組成からの相変化を伴うが、焼成処理により $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ 再生成が可能である。 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ より $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ は発電効率が高いため、必ず焼成処理は必須となる。

次に、Fig.6にレーザー顕微鏡による焼成前後の皮膜表面の観察結果を示す。溶融した球状の粒子が見られる焼成前と異なり、焼成後はCo系酸化物の特徴である平板状の粒子が見られ、焼結処理による $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ の再生成が確認された。

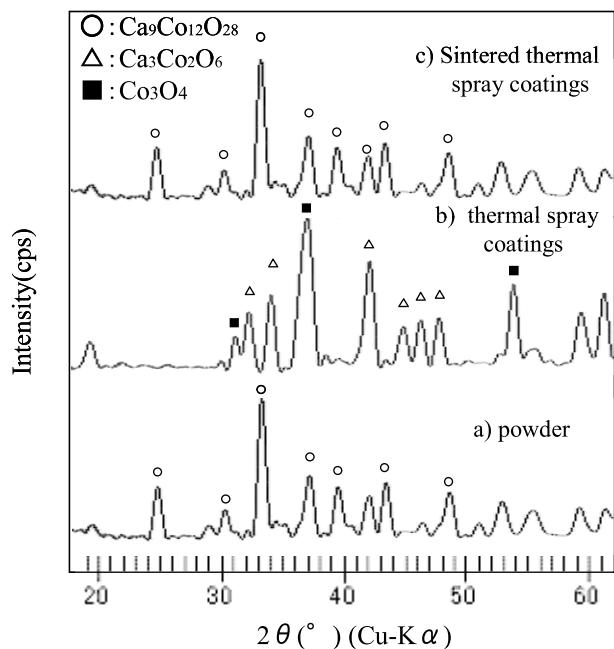


Fig.4 XRD patterns of $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ powder, thermal spray coatings, and sintered thermal spray coatings

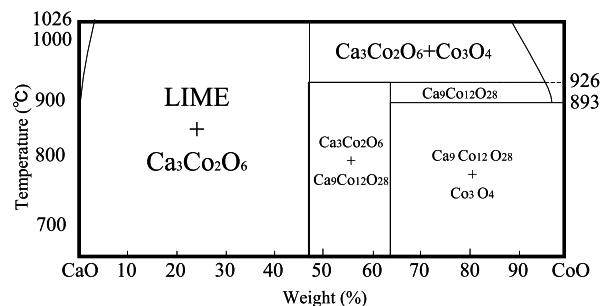


Fig.5 Phase equilibrium diagram of CaO-CoO in air¹⁰⁾

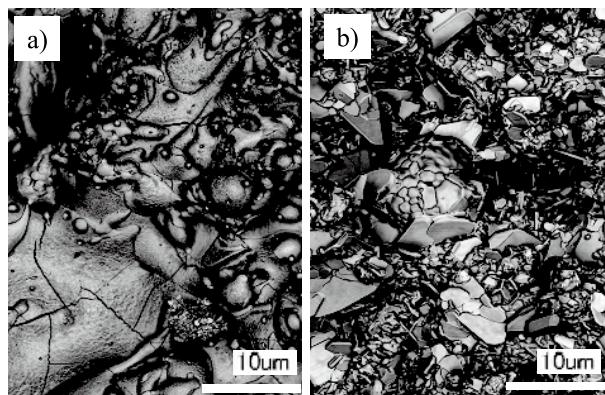


Fig.6 Microstructure of surface before and after sintering for $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ thermal spray coatings; a) before sintering, b) after sintering

3.2 Al ドープ ZnO 素子の相解析及び表面観察

Al ドープ ZnO 粉体の溶射皮膜の XRD 定性分析結果を Fig.7 に示す。溶射皮膜のメインピークは原料粉体と同じ傾向を示した。溶射前後による粉体の結晶構造の変化は見られないことから、溶射による熱影響は認められなかった。

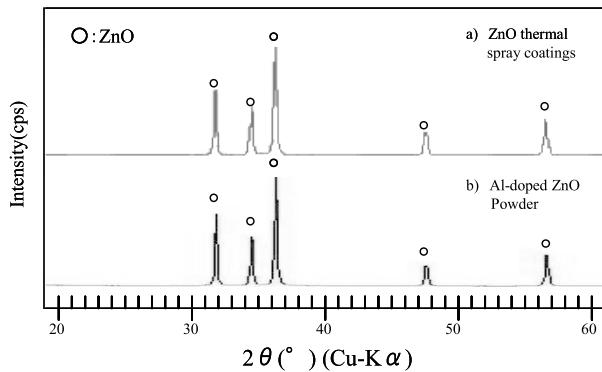


Fig.7 XRD patterns of ZnO powder and thermal sprayed coatings

Al ドープ ZnO 溶射皮膜の表面画像を Fig.8 に、バルク体の表面画像を Fig.9 にそれぞれ示す。バルク体とは異なり、溶射皮膜には溶射基板のブラスト面による凹凸のほかに、皮膜表面にき裂が認められた。セラミックは塑性変形しにくいため、溶射条件によってはヒートクラックが生じる⁶⁾。ヒートクラックについては当社で特許権を取得した「温度可変型の高速溶射装置」による低温溶射技術¹¹⁾と溶射条件の制御により、ヒートクラックを克服し緻密な皮膜の作製が可能である。

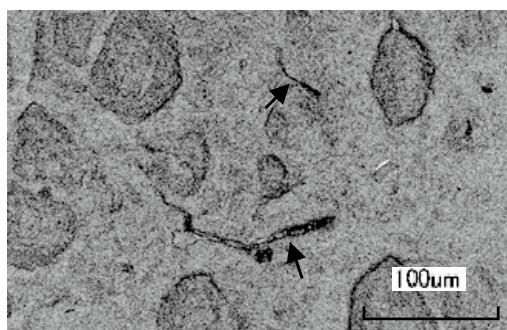


Fig.8 Microstructure of specimen of ZnO thermal sprayed coatings (arrows show crack)

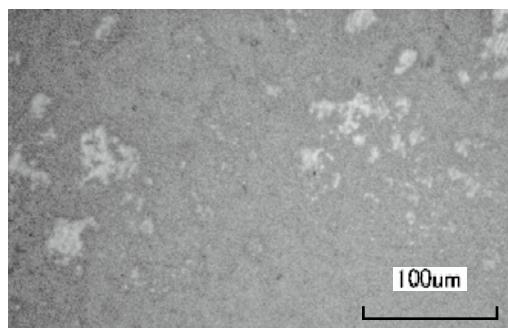


Fig.9 Microstructure of specimen of ZnO bulk

3.3 熱電変換モジュール作製と性能比較

Fig.10 に溶射法により作製した熱電変換モジュールの写真を示す。素子のサイズは 10mm × 70mm × 0.1mm、電極のサイズは 25mm × 10mm × 0.05mm、p・n 4 対型のモジュールである。

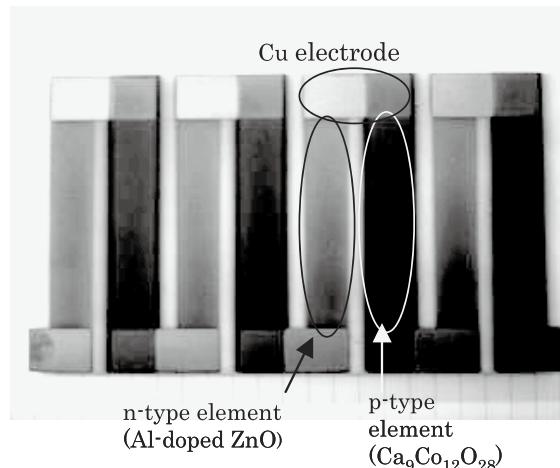


Fig.10 Photograph showing thermoelectrical module made by thermal spraying method

Fig.10 のモジュールを用いて 700°C の温度差をかけて発電性能を確認した。今回の溶射法により作製したモジュールの発電密度は 2.5 µW/cm³ レベルであることが確認できた。これにより、溶射法を用いた熱電変換モジュール作成が可能であることが検証できた。しかし、市販されているレベルの熱電変換モジュールの発電密度は 1W/cm³ 以上のレベルである。また、Souma らの研究結果¹²⁾によると、同様の酸化物系材料のバルク体で作成されたモジュールの発電密度はおよそ 9mW/cm³ であり、今回のモジュールはそれらバルク体のモジュールより低い発電性能を示した。今回のモジュールの電気抵抗は皮膜のき裂のためにバルク体より高く、発電性能の低下に大きく影響したと考えられる⁴⁾。

4.まとめ

これまでに得られた調査内容を要約すると、次の通りである。

- 1) 高速フレーム溶射法を適用した熱電素子の作製に成功した。
- 2) 溶射法により作製した素子を用いて熱電変換モジュールを作製し、実際に発電が可能なことを確認した。
- 3) p 型素子の場合、溶射のフレーム温度により材料粉体の相変化が見られた。再加熱処理を行なうことで、バルク体と同様の組成の素子を作製することができた。
- 4) n 型素子の場合、バルク体と同様の組成を持つ素子を作製ができた。

今後は、当社の特許技術である低温溶射技術を適用した溶射条件の適正化や後処理工程の制御による溶射素子の導電性の向上を図り、既存のモジュール以上の性能を持つ熱電変換モジュールの作製を目指す。

5. 謝辞

本研究は、九州工業大学の宮崎研究室、松本研究室、並びに九州大学の大瀧研究室のご指導とご支援により行われました。ここに改めて、関係各位様へ厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 資源エネルギー庁：平成22年度 エネルギーに関する年次報告 (2010)
- 2) 日本エネルギー経済研究所計量分析ユニット編：EDMC/エネルギー・経済統計要覧 (2009年版) (2009)
- 3) 野澤哲夫：廃熱や振動からの発電技術が実用期へ 日経エレクトロニクス2008/12/15号 p.97, (2008)
- 4) (社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編：熱電変換材料,日刊工業新聞社 (2005)
- 5) 豊田丈紫ほか：石川県工業試験場報告No.54, p.37 (2004)
- 6) 沖 幸男監修：溶射技術入門,日本溶射協会 (2006)
- 7) 上野和夫、袖岡賢ほか：Journal of Japan Thermal Spraying Society 37(2), 53-60 (2000)
- 8) 厚生省：ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン (1997)
- 9) 野村大志郎：フジコー技報No.16 p.61 (2008)
- 10) E. Woermann, A. Muan : Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry (1970), Vol32: 1455
- 11) 特許第3978512号、特願2003-209398
- 12) Souma, T ; Ohtaki, M. ; Shigeno, M. ; Ohba, Y. ; Nakamura, N. ; Shimozaki, T. : Proc. 25th Int. Conf. Thermoelectrics, pp.603-606 (2006)