

熱電変換セラミックス材料の研究開発

化学食品部 ○豊田 丈紫 北川 賀津一

1. 目的

現在，様々な産業分野で発生する熱エネルギーの多くは，未利用のまま廃熱として排出されている。近年，エネルギー・地球環境問題への関心の高まりとともに産業分野からの廃熱の有効利用が検討されており，熱電変換材料が注目されるようになってきている。熱電変換材料とは，ゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換することが可能な材料である。熱電変換の概念図を図1に示す。これを利用した熱電発電システムは，小規模熱源からのエネルギー回収に有効な以下のような特徴がある。

- (1) 機械的稼働部を持たないために長寿命でメンテナンス性に優れる
- (2) システム作動のための外部電力を要せず，また無排出のためクリーンで低環境負荷である
- (3) スケール効果が無くシステム全体を小型・軽量化できる

しかしながら，既存の実用材料は資源的に希少な金属を接合して用いられている。これらは高温での耐性に難があり，コスト増加の原因となっている。そこで，毒性や希少元素を含まず，高温大気中で安定なセラミックス熱電変換材料の合成とその特性評価を行い，p-n接合によるモジュールを試作して発電性能の評価を行った。

2. 内容

2.1 熱電材料の合成と物性評価

本研究開発では，熱電変換磁性体セラミックスとして以下のp型およびn型材料に注目した。すなわち， Na_xCoO_2 のp型材料と $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ のn型材料である。 Na_xCoO_2 の合成には Na_2CO_3 と Co_3O_4 を出発原料とした。 Na_xCoO_2 の分解温度以下の830℃で1時間仮焼成し，850℃で10時間本焼成した。 $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ は CaCO_3 と La_2O_3 および MnO_2 を出発原料とし，800℃で1時間仮焼成した後1200℃で10時間本焼成した。得られた試料は，粉末X線回折装置により結晶構造を評価した。

2.2 熱電素子の試作と評価

p型半導体とn型半導体の接合によるセラミックス熱電モジュールには， Na_xCoO_2 ($x=0.75$)をp型素子として，また $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ ($x=0.9$)をn型素子として用いた。それぞれの焼結体を機械加工にてペレットにし，両端に銀ペーストを塗布し焼付けることで電極を作成した。これらの素子をアルミナ基板上に交互に配置して白金線にて結線することで熱電発電モジュールを作製した。作製したモジュールは12対で構成されており，発電効果の測定ではアルミナ基板側を加熱し，低温側には特別な冷却機構は設けずに空冷とした。図2に試作した熱電発電モジュールと熱電発電性能の評価回路を示す。このときの外部抵抗は 1Ω とした。モジュールの温度差は，アルミナ基板上と素子の上部の温度をデジタル温度計にて測定して求めた。

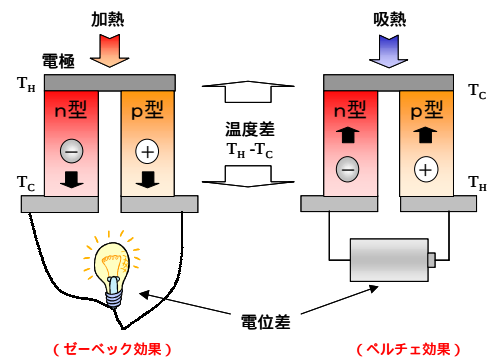


図1 ゼーベック効果とペルチェ効果の概念図

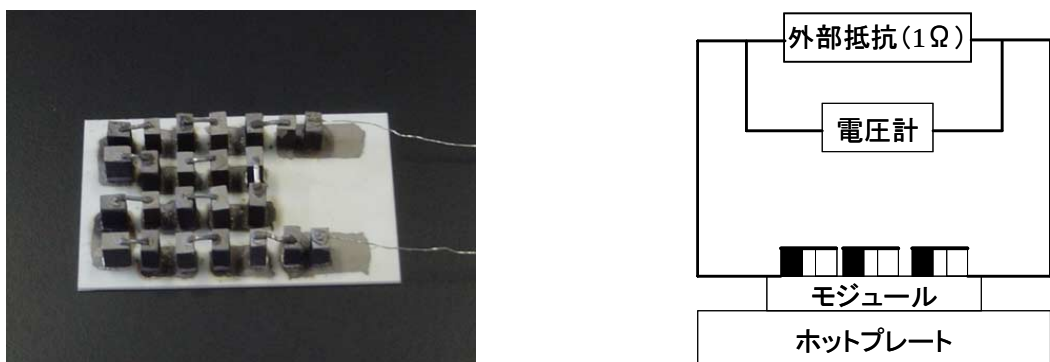


図2 試作した熱電発電モジュール（左）と熱電発電評価の概観図（右）

3. 結果

Na_xCoO_2 の粉末X線回折測定から， Na_xCoO_2 ($x < 0.7$)では γ - Na_xCoO_2 と Co_3O_4 の二相により構成されることが分かった。図3に $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ のリートベルト解析結果を示す。解析の結果， $x=0.5$ の場合の混合比は γ - Na_xCoO_2 ： Co_3O_4 = 93:7であった。一方， x が0.7以上の場合，回折ピークはすべて γ - Na_xCoO_2 にて精密化できた。 Na_xCoO_2 は x の値や焼成条件により4種類の結晶系を有し， γ - Na_xCoO_2 が最も高い熱電性能を示すことが知られている。よって本合成条件にて γ - Na_xCoO_2 の単相試料が得られる範囲は Na_xCoO_2 ($x=0.7 \sim 0.8$)であることがわかった。一方， $\text{Ca}_x\text{La}_{(1-x)}\text{MnO}_3$ はすべての組成で指数付けできることから，本合成条件にて単相試料が得られることがわかった。

次に熱電素子の発電効果を測定するために，モジュールをホットプレートにて加熱した場合（ケース1）と電熱コンロで加熱した場合（ケース2）について外部抵抗の両端における電圧を測定して出力を求めた。測定条件と熱起電力の測定結果を表1に示す。200 以下の温度域から発電が観察され，アルミナ基板の温度 $T_H = 364$ （温度差 $T_\Delta = 140$ ）で電圧および出力はそれぞれ29.8mV，7.29mWであった。既存の金属性の熱電モジュールでは200 付近が使用限界温度域であり，通常は冷却機構をモジュールに設計して運転する必要がある。今回，高温域においてもセラミックス材料によるモジュールの出力は安定しており，セラミックス熱電材料が高温大気中での発電素子として有効であることが確認された。

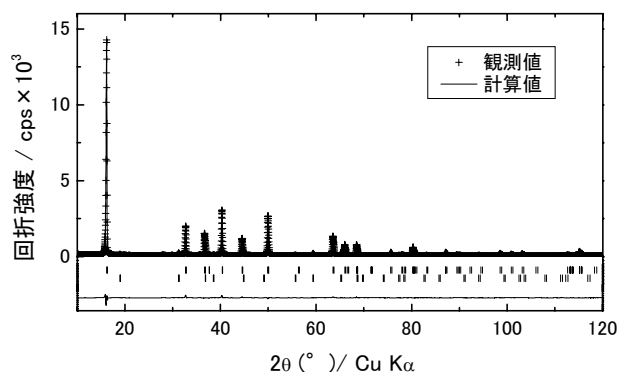


図3 Na_xCoO_2 ($x=0.5$)のリートベルト解析結果

表1 熱電素子の起電力と測定条件

	ケース1	ケース2
基板温度()	192	364
温度差()	103	140
起電力(mV)	2.5	29.8
発電能(mW)	0.06	7.29