

# 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

豊田丈紫\* 嶋田一裕\*\* 橘泰至\* 加藤直孝\*

廃熱を利用した熱電変換技術による省電力機器向け電源供給を実現するため、インクジェット印刷を活用した熱電変換モジュールの低コスト製造技術開発を行った。低温焼成に有効な接着剤として導電性ガラスを合成し、500°C以下で焼付可能なバナジウム系ガラスフリットが得られた。このフリットを熱電粉末と混合してインク化し、インクジェット印刷を用いて24対の熱電素子回路を形成して熱電変換モジュールを試作した。この熱電変換モジュールは365°Cの温度差で1.3mWの出力が得られた。これより、720対の熱電変換モジュールの構成で無線センサーの動力として必要な電力を供給可能であることがわかった。

キーワード: 熱電変換モジュール, 導電性ガラスフリット, インクジェット印刷

## Development of Thermoelectric Module Using the Nanoparticles Composition Ink

Takeshi TOYODA, Kazuhiro SHIMADA, Yasushi TACHIBANA and Naotaka KATO

In order to realize electric supply for power-saving apparatus by the thermoelectric conversion technology using waste heat, low cost production technology development of the thermoelectric conversion module which utilized ink-jet printing was performed. Electrically conductive glass was synthesized as binding materials in low-temperature calcination, and vanadium based glass frit possible with a glow was obtained below 500°C. The ink which mixed this frit with thermoelectric powder was produced, and the thermoelectric conversion module was made as an experiment by forming 24 pairs of thermo element circuits using ink jet printing. The thermoelectric conversion module was obtained output 1.3mW at a temperature difference of 365°C. It was found that, above which is capable of supplying the necessary power as the power of the wireless sensor in the configuration of the thermoelectric conversion module consisting of 720 p-n pairs.

Keywords : thermoelectric module, conductive glass frit, ink-jet printing

### 1. 緒 言

太陽光や人工光, 熱, 振動などのエネルギーを収集することにより, 消費電力が極めて少ない機器のエネルギー源を確保できる可能性がある。近年, 身の回りにあるごくわずかな未利用エネルギーからも電気エネルギーを回収するエネルギー・ハーベスティング(環境発電)が注目されている。環境発電は, 無線センサー等の無給電動作を実現し, IT技術と組み合わせることでオフィスや工場内の長期間のモニタリングや空調制御等のエネルギーマネジメントシステムを実現するうえで重要な技術である。一方で, 工場等では大量の廃熱が存在していることから, 熱電変換技術を環境発電として利用し, センサー用電源へ応用することが可能である。図1に熱電変換素子の概念図を示す。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。セラミックス系の熱電材料は, 耐熱性や化学的安定性に優れ安価に製造できるため, 素子材料として有用で

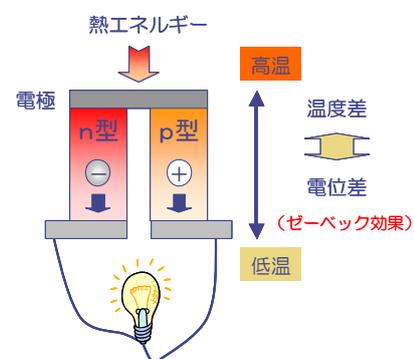


図1 熱電変換の概念図

\*企画指導部 \*\*化学食品部

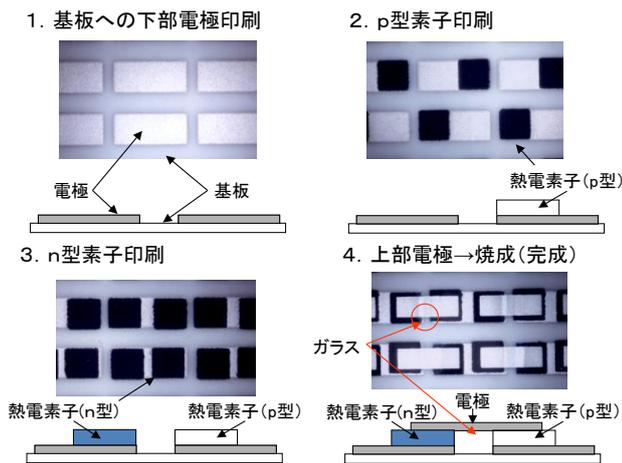


図2 印刷技術を活用した熱電素子化の概要

ある。一方で、熱電変換モジュールとして利用する際の熱応力による破壊や、煩雑な構造に起因する製造コストの増大という課題がある<sup>1)</sup>。一方で印刷技術を用いることで安価に熱電変換モジュールを製造することが可能であり、更に素子が薄膜化することで熱応力が緩和され、耐久性の向上を図ることが可能になる<sup>2)</sup>。図2は、スクリーン印刷法を活用した熱電変換素子の製造方法を示す。

本研究では、低温焼付型のインクを新たに開発し、インクジェット印刷手法と組み合わせることで、低コスト化のための技術開発を行った。

## 2. 実験内容

### 2.1 熱電粉末のインク化

#### 2.2.1 導電性ガラス試料の合成

インクジェット印刷による回路形成を検討する場合、特定の位置に熱電粉末を含む液体を適量滴下すること、滴下後に熱電粉末同士が接着して熱電素子として発電特性を持つインクであることが必要となる。今回、インク材料として、ある温度で部分的に溶解することで接着して導電性の機能を持つフリット(ガラス系の微粉末)を添加剤として用いることとした。フリットの材料は、バナジウム系のガラス材料に注目した。まず、 $V_2O_5$ と $BaCO_3$ 、 $WO_3$ 及び $Fe_2O_3$ を出発原料とし、 $20BaO \cdot 10Fe_2O_3 \cdot xWO_3 \cdot (70-x)V_2O_5$ の組成で $x=0, 5, 10$ の所定の組成となるように各原料を秤量した。次に本試料をアルミナルツボに入れ、 $720^\circ C$ で1時間保持した後にグラファイトルツボ中に流し込み急冷処理することでガラス状に固化した試料を作製した。この試料を

用いて示差熱分析装置(株式会社、Thermo Plus)でガラス転移点( $T_g$ )と結晶化温度( $T_c$ )を求め、非晶質構造の確認のためX線回折装置(ブルカー株式会社、AXS, D8 ADVANCE)で結晶構造を評価した。ガラス試料の導電性は導電性付与のためのアニーリング処理を行った後、熱電特性評価装置(オザワ科学株式会社、RZ-2001i)にて四端子法で求めた。

### 2.2.2 ナノ粒子複合インクの作製

ナノ粒子複合インクは、2種類の大きさの熱電粉末と以下の方法で調整した導電性フリットを用いて作製した。まず、得られたガラス試料を粗粉碎し、タングステンカーバイト製の振動ミルで乾式粉碎した後、エタノールを溶媒として湿式ボールミルにて18時間粉碎処理することで約 $2 \mu m$ のメジアン径をもつガラスフリットを作製した。

次いで、p型( $Ca_{27}La_{0.3}Co_4O_9$ )およびn型( $Ca_{0.9}La_{0.1}MnO_3$ )の粉末と固相法で作製した約 $2 \mu m$ の同粉末を1:9の割合で混合した後、熱電粉末に対して5wt%の導電性フリットを混合した。インク化には、上記の混合粉末6gに対して1wt%のアラビアゴム水溶液15mlと微量のグリセリンを加え、自転・公転式ミキサー(株式会社、ARE-310)に $\phi 1mm$ のアルミナボールとともに投入し、2000rpmで10min混合処理を行った。

### 2.2 熱電変換モジュールの作製

熱電変換モジュールの作製は、図3に示す非接触ディスプレイ方式のインクジェット印刷機(武蔵エンジニアリング株式会社、エアロジェット)を用い、 $30 \times 30mm$ のガラス基板2枚に約 $2mm \times 4mm$ の上部電極と下

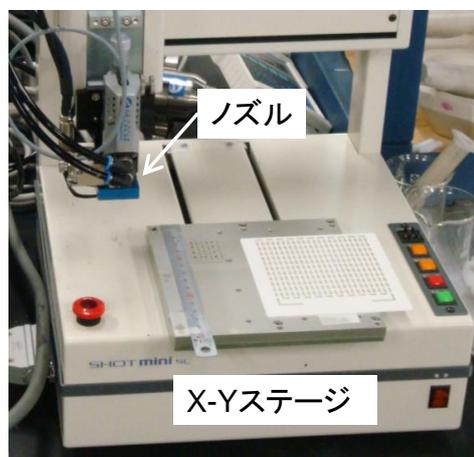
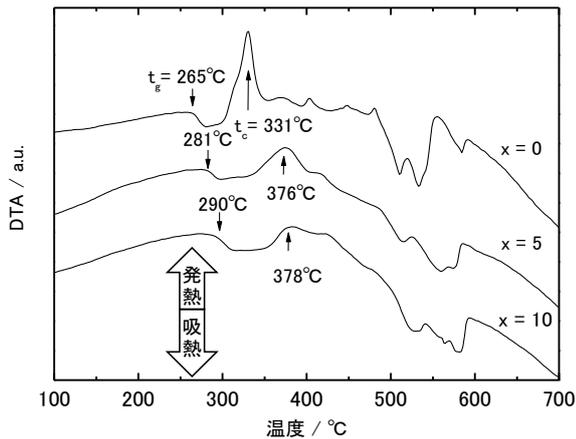
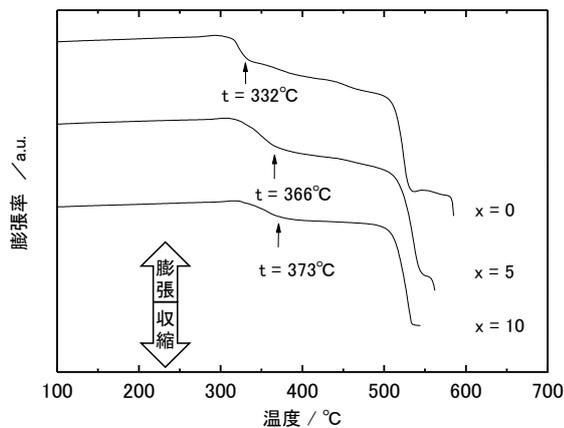


図3 インクジェット印刷装置の外観



(a)熱重量測定



(b)熱膨張測定

図4 示差熱分析の結果

[ $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{WO}_3 \cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$ , ( $x=0, 5, 10$ )]

部電極を印刷した。次いで、上部電極上にp型とn型インクにてそれぞれ約φ1mmの素子を印刷した後に大気中にて24時間乾燥させ、下部電極と張り合わせて電気炉中で500°C、1時間保持することで熱電変換モジュールを試作した。得られた熱電変換モジュールは、熱電発電効率特性評価装置(ULVAC RIKO社製, PEM-2)を用いて発電特性を評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 導電性ガラスの物性評価

図4に合成した導電性ガラスの示差熱分析測定の結果を示す。図4(a)の熱流(DTA)は、250°C付近から600°Cにかけて相変化するに伴う発熱や吸熱のピークが観察され、その位置からガラス転移温度( $T_g$ )、結晶化温度( $T_c$ )が求まる。本測定結果から、 $x=0$ では $T_g=265^\circ\text{C}$ 、 $T_c=331^\circ\text{C}$ であり、 $x=5, 10$ ではそれぞれ $T_g=281^\circ\text{C}$ 、 $290^\circ\text{C}$

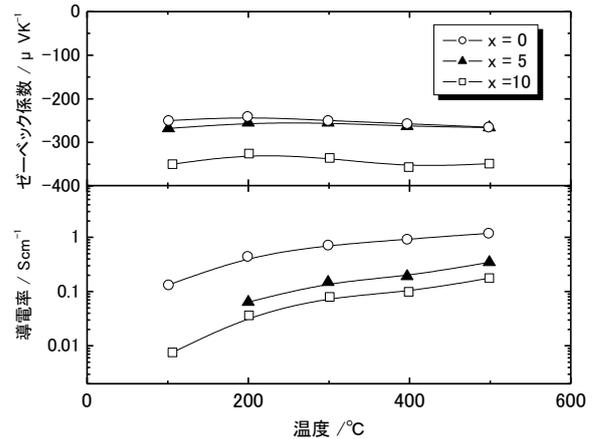


図5 アニーリング処理(500°C, 1h)したガラス( $20\text{BaO} \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{WO}_3 \cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $x=0, 5, 10$ )のゼーベック係数と導電率

°Cと $T_c=376^\circ\text{C}$ 、 $378^\circ\text{C}$ となり、 $\text{WO}_3$ の添加量が大きくなるに従い上昇した。また、図4(b)の熱膨張率の曲線は、すべての $x$ において室温から温度の上昇とともに膨張を示し、各組成のガラス転移点以降で収縮を示した。収縮の変曲点は、おおむね結晶化温度と同等の温度であり、これらの温度以上ではガラスの部分溶解により融着機能が発現することが明らかになった。また、X線回折測定結果は、両試料とも非晶質材料に特徴的なブロードな回折ピークのみが観察された。

図5にガラス試料を500°Cでアニーリング処理した後の電気的特性を示す。 $x=0$ では、室温から500°Cの範囲で $10^{-1}$  S/cm以上の高い値を示し、またゼーベック係数は負の大きな値を示した。このことから、試作したガラスは良好な導電性を示すと同時に、電子をキャリアとするn型の熱電材料の機能を有することが明らかになった。

#### 3.2 フリット添加焼結体の熱電特性

熱電特性へ及ぼすフリットの添加効果を調べるため、

表1 熱電性能におけるフリットの添加効果  
(測定条件: 500°C, 大気中)

	p型		n型	
	フリットなし	フリット添加	フリットなし	フリット添加
ゼーベック係数 ( $\mu\text{V/K}$ )	160	174	-120	-137
導電率 (S/cm)	9.4	10.3	$4.3 \times 10^{-2}$	1.5

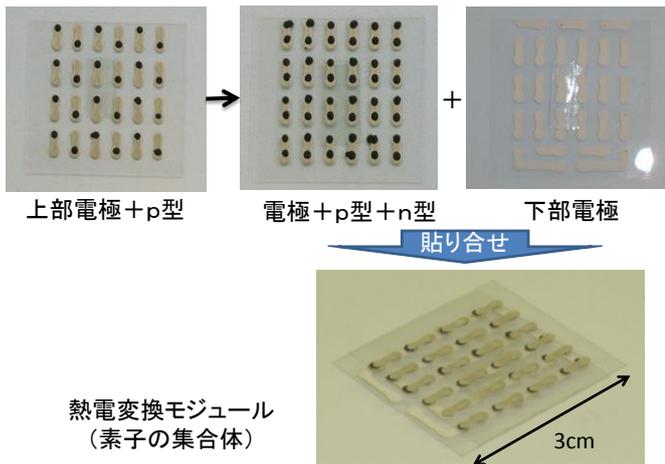


図6 熱電変換モジュールの製造工程

20BaO · 10Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · xWO<sub>3</sub> · (70-x)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (x=5) のフリット粉末 (平均径 0.6 μm) を準備した。次いで、p型 (Ca<sub>2.7</sub>La<sub>0.3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>) および n型 (Ca<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>) の熱電粉末 (平均径 2.0 μm) に対してフリット粉末を 5wt% 添加して均一に混合し、成型した後に 500℃ で 1 時間保持のアニール処理を行うことで熱電素子を試作した。表 1 に素子の熱電特性の測定結果を示す。p型は導電性フリットの添加により電気的特性の大きな差異は得られなかった。一方で、n型は導電性フリットの添加によりゼーベック係数と導電率が向上した。特に導電率は  $4.3 \times 10^{-2}$  S/cm から 1.5 S/cm と 1 桁以上の上昇が認められた。開発した導電性フリットは、500℃ のアニール処理により粉末の接着効果を示すことから、電気的特性の低下を招くことなく焼結性が向上することが明らかになった。

### 3. 3 熱電変換モジュールの特性評価

図 6 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写真を示す。熱電モジュールは素子の大きさが約 φ 1mm で 24 対の直列から成っている。図 7 に試作した熱電変換モジュールの発電特性を示す。モジュールの高温端の温度が 531℃、低温端が 149℃ で、モジュールの温度差が 382℃ のときの開放電圧、内部抵抗および最高出力は 0.1V、2.2Ω、1.3mW であった。この結果より省電力機器の動作に必要な電気容量 (単三電池規模: 1.5V, 25mA) は 720 対の直列素子で構成される熱電変換モジュールで実現できる。これは、インクジェットのパターンを改良して素子の集積化を図ることと無線機器と同等の大きさ (約 5cm × 5cm) で実現

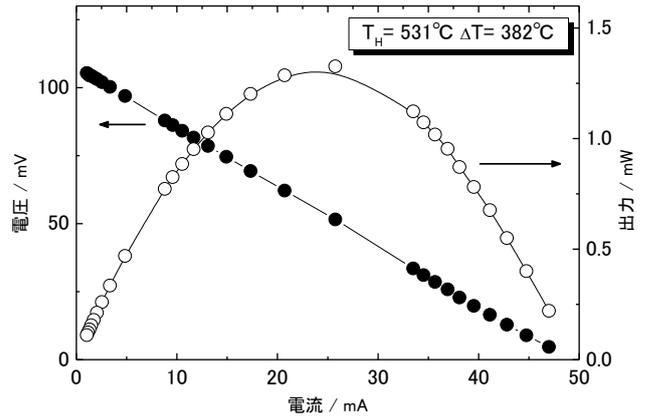


図7 試作した熱電変換モジュールの発電特性

可能である。

## 4. 結 言

本研究では、熱電変換モジュールの製造工程の簡略化を図るための熱電インクおよびインクジェット印刷手法の開発について検討し、以下の結果を得た。

- (1) n型の良導電性の熱電材料として機能するバナジウム系の導電性ガラス試料を合成した。
- (2) 熱電粉末に添加することで、500℃の低温熱処理条件で熱電粉末の素子化が可能である導電性ガラスフリットを開発した。
- (3) 導電性ガラスフリットを添加した熱電粉末のインクを開発するとともに、インクジェット印刷手法を用いて熱電変換モジュールを試作した。

## 参考文献

- 1) 豊田丈紫, 佐々木直哉, 嶋田一裕. “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”. 石川県工業試験場報告, 2007, No.57, p.53-56.
- 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”. セラミックス, 2011, No.46, p.933-937.