(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-40084
(P2021-40084A)
(43)公開日　令和3年3月11日(2021.3.11)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 35/32	(2006.01)	H01L	35/32	A	
H01L 35/20	(2006.01)	H01L	35/20		
H01L 35/14	(2006.01)	H01L	35/14		
H02N 11/00	(2006.01)	H02N	11/00	A	

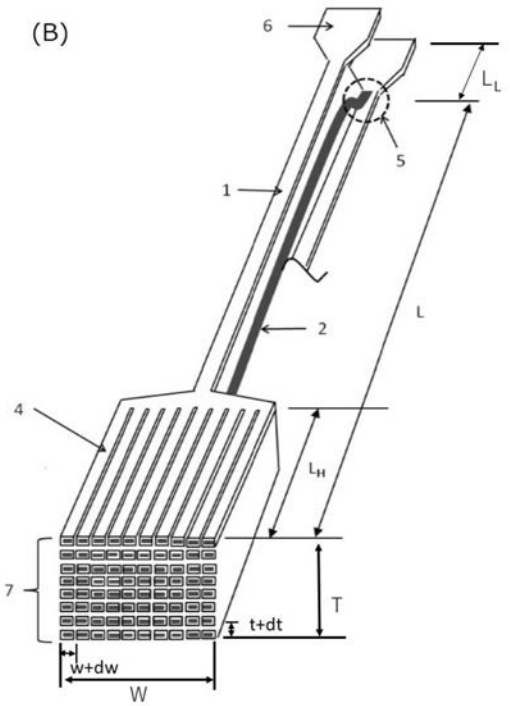
審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 17 頁）

(21)出願番号　特願2019-161839 (P2019-161839)
(22)出願日　令和1年9月5日 (2019.9.5)

(71)出願人　301023238
国立研究開発法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　児子　精祐
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　中村　照美
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　目黒　奨
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　加藤　誠一
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　国立研究開発法人物質・材料研究機構内

(54)【発明の名称】熱発電セル及び熱発電モジュール

(57)【要約】　（修正有）
【課題】安全で安価な金属の熱電材料を用いた熱発電の可能な熱発電セルを提供する。
【解決手段】熱電対の＋脚となる金属材料よりなる櫛歯型金属薄板１と、熱電対の－脚となる金属材料よりなる櫛歯型中間金属薄板２と、櫛歯型金属薄板と同じ金属材料よりなる裏打ち金属薄板を３層接合した三層積層体よりなる高温端接合部４と、櫛歯型金属薄板と櫛歯型中間金属薄板の基部に一端が設けられ、基部の複数の歯部が設けられる側と反対側に細長く伸長した連結部と、連結部の先端で櫛歯型金属薄板と櫛歯型中間金属薄板を接合してなる低温端とを単位ユニットとする。単位ユニットにおける高温端接合部と低温端を含む電気的接続が、直列的、並列的もしくは直列的、且つ、並列的に繰り返される。
【選択図】図１Ｂ



【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱電対の＋脚となる金属材料よりなる櫛歯型金属薄板と、前記熱電対の－脚となる金属材料よりなる櫛歯型中間金属薄板と、前記櫛歯型金属薄板と同じ金属材料よりなる裏打ち金属薄板を３層接合した三層積層体よりなる高温端接合部であって、
前記櫛歯型金属薄板、前記櫛歯型中間金属薄板及び前記裏打ち金属薄板は、各々に設けられた基部に対してスリットを入れた複数の歯部を有する櫛歯構造であって、各々の複数の歯部は互いに重なり合う形状であり、
前記櫛歯型金属薄板の各々の歯部は、前記裏打ち金属薄板の対応する各々の歯部と電気的に導通する導通部を有し、
前記櫛歯型金属薄板、前記櫛歯型中間金属薄板及び前記裏打ち金属薄板の各々に設けられた基部は直接的には互いに電気的に絶縁されている前記高温端接合部と、
前記櫛歯型金属薄板と前記櫛歯型中間金属薄板の前記基部に一端が設けられ、前記基部の前記複数の歯部が設けられる側と反対側に細長く伸長した連結部と、
前記連結部の先端で前記櫛歯型金属薄板と前記櫛歯型中間金属薄板を接合してなる低温端と、
を単位ユニットとし、前記単位ユニットにおける前記高温端接合部と前記低温端を含む電気的接続が直列的、並列的、もしくは直列的且つ並列的に繰り返されることを特徴とする熱発電セル。
【請求項２】
前記導通部は、前記櫛歯型金属薄板の各々の歯部の先端部と、前記裏打ち金属薄板の対応する各々の歯部の先端部とが、Ｕ字状又はコの字状に接続され、又は一体的に屈曲していることを特徴とする請求項１に記載の熱発電セル。
【請求項３】
前記導通部は、前記櫛歯型金属薄板の各々の歯部のスリット側側面と、前記裏打ち金属薄板の対応する各々の歯部のスリット側側面とが、Ｕ字状又はコの字状に接続され、若しくは一体的に屈曲又は湾曲していることを特徴とする請求項１又は２に記載の熱発電セル。
【請求項４】
前記熱電対の＋脚となる金属材料は、銅、鉄、アルミ若しくはこれらの合金から選択される金属材料であり、
前記熱電対の－脚となる金属材料は、コンスタンタン系合金であることを特徴とする請求項１乃至３の何れか１項に記載の熱発電セル。
【請求項５】
前記熱電対の＋脚となる金属材料は、クロメルであり、
前記熱電対の－脚となる金属材料は、アルメルであることを特徴とする請求項１乃至３の何れか１項に記載の熱発電セル。
【請求項６】
前記単位ユニットは、更に前記櫛歯型金属薄板の前記低温端を超えて延長した領域に位置する冷却フィンを有することを特徴とする請求項１乃至５の何れか１項に記載の熱発電セル。
【請求項７】
請求項１乃至４の何れか１項に記載の単位ユニットが、前記三層積層体よりなる高温端接合部の積層方向に積層された請求項１乃至４の何れか１項に記載の熱発電セルを複数有することを特徴とする熱発電モジュール。
【請求項８】
複数の前記熱発電セルを収容する筐体と、
この筐体と前記熱発電セルとの隙間を充填する絶縁充填材であって、前記熱発電セルの相互を絶縁すると共に、前記熱発電セルの熱変位を吸収する可塑性を有する前記絶縁充填材を用いて一体化することを特徴とする請求項７に記載の熱発電モジュール。

【請求項９】
前記筐体は耐熱ケースであり、
前記熱発電セルを前記絶縁充填材と共に前記耐熱ケースに収容して、高温酸化を防止することを特徴とする請求項８に記載の熱発電モジュール。
【請求項１０】
前記連結部の幅を前記高温端接合部の幅の１／５０以上１／５以下とし、
前記連結部の長さを５ｃｍ以上５０ｃｍ以下とし、
前記連結部を連結部用断熱ケースに収容することを特徴とする請求項７乃至９の何れか１項に記載の熱発電モジュール。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属の熱電材料を用いた熱発電セル及び熱発電モジュールに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
廃熱を利用して環境負荷を軽減することは時代の要請であり、異種金属または半導体の両端に温度差をつけると起電力が発生するゼーベック効果は、熱エネルギーをダイレクトに電気に変換する省エネ技術として知られており、ゼーベック効果の大きい熱電材料が求められている。
【０００３】
熱電材料には、ゼーベック効果の大きさを表すゼーベック係数が大きいことに加え、電子は電気のキャリアであると同時に熱を運ぶキャリアになるので、熱伝導率が小さく、且つ電気伝導率が大きいトレードオフ関係にある特性が必要であり、それらの特性を有するビスマス・テルル合金（Bi_2Te_3）が有害であるにも拘わらず熱電材料として使われている。
【０００４】
例えば、半導体の熱電材料では、高温部で運動エネルギーの大きくなったキャリア（電子と正孔）が、温度の低い方に拡散して起電力が発生する。ｎ型とｐ型半導体では電位差が逆になるため、金属電極を介してｎ型とｐ型半導体を交互に接続したｐ－ｎ－ｐのπ型構造を複数接続して熱発電するのが一般的である（例えば、特許文献１）。
【０００５】
一方、金属のキャリアは電子だけなので、金属では、半導体のようなπ型構造にできない。金属の複数の熱電対を直列に接続すると、起電力が正の部分と負の部分が交互に発生する。更に、金属のゼーベック係数は半導体に比べ非常に小さい。そのため、金属の熱電材料は、特殊用途を除いて熱発電には使われなく、温度を測定する熱電対の材料として汎用的に使われている。
【０００６】
原理的には、金属の高温部で電子の運動エネルギーが大きくなって低温側に拡散してゼ

ーベック効果が起きることは半導体と同じであり、熱電対の金属材料を用いて熱発電することはできる。しかし、熱電対を複数接続すると内部抵抗が増加して電流は余り増加しない。つまり、内部抵抗を小さくする技術開発ができれば、熱電対の金属材料を用いた熱発電が可能になる。

【０００７】

温度測定に使われる熱電対に必要な特性は、温度に比例した電圧が安定して発生すること、測定範囲が広いこと、耐久性があること等であり、電流が少ないことは問題にならない。そのため、電流が少ない原因である熱電対の内部抵抗を小さくする技術開発は行われてこなかった。

上記の状況下にあって、地球温暖化対策として環境に優しい熱発電を普及させるためには、Bi_2Te_3のような高価で毒性のある材料ではなく、熱電対に使われるような安全で汎用的な熱電材料を用いた熱発電が必要である。

【０００８】

金属の熱電材料を用いた熱発電の先行技術として、例えば特許文献２では、二つの異種金属部材を交互に配してジグザグ状に連結し、複数個の熱電対素子が連結した直列型熱電対を形成し、その高温側を赤外線ストーブで加熱し、熱発電した電力で駆動する小型ファンで低温側を冷却して温風を発生する温風式赤外線ストーブを提案している。その技術的な工夫は、絶縁体のスペーサを用いて隣の熱電対との接触を防ぐと同時に、熱電対の間に空間を形成してファンによる冷却効果を高め、低温側の温度上昇を抑えて温度差を確保し、ファンの駆動に必要な電力を熱発電することであり、内部抵抗を低減する特段の工夫はされてない。

特許文献３では、高温端の接合面積を大きくして内部抵抗を低減することで効果的に接続数を増やす構造を提案している。しかし、その効果は限定的であり、接続数を１００対以上に増やすと内部抵抗が大きくなって電力増加が頭打ちになる問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特開２０１３－０１６６８５号公報

【特許文献２】特開２００３－１２４５３３号公報

【特許文献３】国際公開　ＷＯ２０１８／１８０１３１Ａ１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

温度測定に使う熱電対を直列接続すると、電圧が増加するが、同時に内部抵抗が増加して電流は余り増加しないため、熱電対では有効な熱発電はできないとの認識が当業者間の通説とされてきた。

本発明は上述した課題を解決するため、原理に遡って熱発電のデバイス構造を見直し、熱電対に使用されている安全で汎用的な金属の熱電材料を用いた熱電変換デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

発明者らは、熱電対に使う金属の熱電材料を用いて熱発電を行う手段として、金属のゼーベック係数が小さい弱点を補うため、先ず、通常の熱電対が０．１～３．５ｍｍφの素線であるのに対し、厚さ０．１～１ｍｍ、幅３～６ｍｍの帯状薄板を用い、次に、高温端の長さ９～１２ｃｍの範囲を３層接合した櫛歯構造にして接合面積を増やして内部抵抗を小さくすることによって、熱電対の接続数を増やすことで電圧と電流を増加させて起電力を増加することを可能にした。

続いて、金属の熱伝導率が大きいため、低温端の温度が上昇して高温端との温度差が小さくなって起電力が小さくなる弱点を補うため、表１に示すように、金属の電気抵抗が半導体のＢｉＴｅ系などに比べて３桁小さいことに着目し、高温端と低温端の間を半導体の

場合の１０倍以上に長くし、且つ、中間部の板幅を高温端の板幅の１／１０に狭くすることで実質的に熱伝導を抑え、低温端を空冷して６０℃以下になる構造にした。
加えて、金属の熱電材料のゼーベック係数が高温で低下しないことを活かし、高温端を５００℃以上にすることで半導体の熱電材料を超える起電力を得ることを可能にした。
【００１２】
つまり、熱電材料に要求される“ゼーベック係数が大きく、熱伝導率が小さく、且つ、電気伝導率が大きい”条件を材料の特性で満たすのではなく、金属の優れた加工性と電気伝導率が大きいことを活かした構造にすることによって、上記の条件を構造の機能によって満たし、更に、金属材料のゼーベック係数が高温で低下しないことを活かして高温で使用することによって高出力な熱発電を行うことが本発明の特徴である。
【００１３】
［１］　本発明の熱発電セルは、熱電対の＋脚となる金属材料よりなる櫛歯型金属薄板と、前記熱電対の－脚となる金属材料よりなる櫛歯型中間金属薄板と、前記櫛歯型金属薄板と同じ金属材料よりなる裏打ち金属薄板を３層接合した三層積層体よりなる高温端接合部であって、
前記櫛歯型金属薄板、前記櫛歯型中間金属薄板及び前記裏打ち金属薄板は、各々に設けられた基部に対してスリットを入れた複数の歯部を有する櫛歯構造であって、各々の複数の歯部は互いに重なり合う形状であり、
前記櫛歯型金属薄板の各々の歯部は、前記裏打ち金属薄板の対応する各々の歯部と電気的に導通する導通部を有し、
前記櫛歯型金属薄板、前記櫛歯型中間金属薄板及び前記裏打ち金属薄板の各々に設けられた基部は直接的には互いに電気的に絶縁されている前記高温端接合部と、
前記櫛歯型金属薄板と前記櫛歯型中間金属薄板の前記基部に一端が設けられ、前記基部の前記複数の歯部が設けられる側と反対側に細長く伸長した連結部と、
前記連結部の先端で前記櫛歯型金属薄板と前記櫛歯型中間金属薄板を接合してなる低温端と、
を単位ユニットとし、前記単位ユニットにおける前記高温端接合部と前記低温端を含む電気的接続が直列的、並列的、もしくは直列的且つ並列的に繰り返されることを特徴とする。
【００１４】
［２］　本発明の熱発電セルにおいて、好ましくは、前記導通部は、前記櫛歯型金属薄板の各々の歯部の先端部と、前記裏打ち金属薄板の対応する各々の歯部の先端部とが、Ｕ字状又はコの字状に接続され、又は一体的に屈曲しているとよい。
［３］　本発明の熱発電セルにおいて、好ましくは、前記導通部は、前記櫛歯型金属薄板の各々の歯部のスリット側側面と、前記裏打ち金属薄板の対応する各々の歯部のスリット側側面とが、Ｕ字状又はコの字状に接続され、若しくは一体的に屈曲又は湾曲しているとよい。
［４］　本発明の熱発電セルにおいて、好ましくは、前記熱電対の＋脚となる金属材料は、銅、鉄、アルミ若しくはこれらの合金から選択される金属材料であり、前記熱電対の－脚となる金属材料は、コンスタンタン系合金であるとよい。
［５］　本発明の熱発電セルにおいて、好ましくは、前記熱電対の＋脚となる金属材料はクロメルであり、前記熱電対の－脚となる金属材料は、アルメルであるとよい。
［６］　本発明の熱発電セルにおいて、好ましくは、前記単位ユニットは、更に前記櫛歯型金属薄板の前記低温端を超えて延長した領域に位置する冷却フィンを有するとよい。
【００１５】
［７］　本発明の熱発電モジュールは、前記単位ユニットが、前記三層積層体よりなる高温端接合部の積層方向に積層された前記熱発電セルを複数有することを特徴とする。
［８］　本発明の熱発電モジュールにおいて、好ましくは、複数の前記熱発電セルを収容する筐体と、この筐体と前記熱発電セルとの隙間を充填する絶縁充填材であって、前記熱発電セルの相互を絶縁すると共に、前記熱発電セルの熱変位を吸収する可塑性を有する前

記絶縁充填材を用いて一体化することとよい。
［９］　本発明の熱発電モジュールにおいて、好ましくは、前記筐体は耐熱ケースであり、前記熱発電セルを前記絶縁充填材と共に前記耐熱ケースに収容して、高温酸化を防止するとよい。
［１０］　本発明の熱発電モジュールにおいて、好ましくは、前記連結部の幅を前記高温端接合部の幅の１／５０以上１／５以下とし、前記連結部の長さを５ｃｍ以上５０ｃｍ以下とし、前記連結部を連結部用断熱ケースに収容するとよい。
前記連結部の幅を前記高温端接合部の幅の１／５０以上１／５以下にして熱流を抑制するもので、好ましくは１／２０以上１／８以下とし、更に好ましくは１／１２以上１／１０以下とするとよい。前記連結部の長さを５ｃｍ以上５０ｃｍ以下にして低温端の温度を常温に近い温度に維持するもので、好ましくは１０ｃｍ以上２０ｃｍ以下とする。前記連結部を連結部用断熱ケースに収容することで、熱損失を少なくできる。
【発明の効果】
【００１６】
本発明の熱発電モジュールによれば、従来の半導体熱電材料が越えられなかった６００℃の壁を超えて、９００℃の高温エネルギーを利用した高出力・熱発電の熱発電モジュールが得られる。
【００１７】
本発明は、熱発電に必要な材料特性の一部をデバイス構造の機能によって代替し、安全で安価な熱電材料を用いた熱発電を可能にするものであり、従来から進められている熱発電の材料開発と競合するものではなく、汎用的な熱電材料の性能を最大限に発揮するデバイス構造によって、熱発電の発展と普及を図るものである。
【図面の簡単な説明】
【００１８】
【図１Ａ】本発明の一実施例を示す櫛歯型熱発電ユニットの要部部品展開図で、櫛歯型金属薄板１、櫛歯型中間金属薄板２、及び裏打ち金属薄板３を含んで示している。
【図１Ｂ】本発明の一実施例を示す熱発電セルを示す構成斜視図で、櫛歯型熱発電ユニットを積層した熱発電セルを示している。
【図１Ｃ】本発明の一実施例を示す熱発電モジュールの断面図である。
【図２】本発明の熱発電モジュールと、従来例の半導体の熱電材料との起電力を比較するもので、横軸は温度、縦軸は熱起電力を示している。
【図３Ａ】本発明の一実施例を示す熱発電セル内における起電力と逆起電力の測定例を示す図である。
【図３Ｂ】図３Ａに示す測定端子番号の説明図である。
【図４】熱発電ユニットの内部抵抗に及ぼす高温端の接合長さの影響を示す図である。
【図５Ａ】０．３ｍｍΦ熱電対が４対の場合（比較例１）における銅／コンスタンタンの熱発電ユニットの構造と熱発電特性の説明図で、黒菱形◆は熱電圧と負荷電流、白丸印○は熱起電力を示している。
【図５Ｂ】高温端接合部３×１２０ｍｍの熱発電ユニットが４対の場合（比較例２）における熱発電特性の説明図である。
【図５Ｃ】高温端接合部３×１２０ｍｍの熱発電ユニットが１４４対の場合（比較例３）における熱発電特性の説明図である。
【図５Ｄ】高温端接合部３×１２０ｍｍの熱発電ユニットが４８対×３組並列の場合（比較例４）における熱発電特性の説明図である。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
本明細書における技術用語の定義
熱電対に関してはＪＩＳ　Ｃ１６０２で標準規格が定められている。
・ゼーベック係数　金属や半導体の両端に温度差を与えると温度差に比例した電圧が生じるが、その温度差と電圧の比例係数をゼーベック係数という。ゼーベック係数は温度に

よって変化する性質があり、電気を運ぶ主なキャリアが電子の場合には符号はマイナスとなり、正孔の場合にはプラスとなる。単位はＶ／Ｋであるが、金属のゼーベック係数は１０$^{-6}$Ｖ／Ｋ程度、半導体では１０$^{-4}$Ｖ／Ｋ程度であるため、単位としては通常μＶ／Ｋを使用する。

・絶対ゼーベック係数とは、測定対象の材料単体のゼーベック係数をいう。熱電対のワイヤの1つを超伝導にすることにより、他のワイヤの絶対ゼーベック係数を直接測定できる。

・相対ゼーベック係数とは、測定対象の材料と測定電極の材料のゼーベック係数からの寄与を含めたものをいう。熱電電圧を測定するために、電圧計に取り付けられた電極を材料上に配置する必要があるため、温度勾配によって、電圧計の測定電極の一方の端子にも熱電電圧を誘導する為である。

【００２０】

以下、図１を用いて本発明に係る熱発電セルの構造を以下に説明する。

図１Ａは、本発明の一実施例を示す櫛歯型熱発電ユニットの要部部品展開図で、櫛歯型金属薄板１、櫛歯型中間金属薄板２、及び裏打ち金属薄板３を含んで示している。

図１Ａにおいて、本発明に係る熱発電単位ユニットは、櫛歯型金属薄板１、櫛歯型中間金属薄板２、及び裏打ち金属薄板３を有している。

【００２１】

櫛歯型金属薄板１は、例えば銅製の薄板で、薄板の長さＬは１００～５００ｍｍ、厚さｔは０．１～２ｍｍになっている。厚さについて数値限定の理由は、厚さ０．１ｍｍ以下では接合加工が困難になり、２ｍｍ以上では積層数が少なくなるために有効な熱電流が得られないためである。櫛歯型金属薄板１は、歯部（高温側接合部）１ａ、基部１ｂ、連結部１ｃ、低温側接合部１ｄ、扇状拡大部１ｅを有している。

歯部１ａは、裏打ち金属薄板３の長さL_Hから基部１ｂの幅を控除した長さを有するもので、例えば基部１ｂの幅を５ｍｍとすると、歯部１ａの長さは４５～９５ｍｍとなっている。歯部１ａの厚さは、櫛歯型金属薄板１の厚さｔと同じ程度になっている。隣接する歯部１ａの間にスリットを設けることで、渦電流の発生を防止している。

基部１ｂは歯部１ａを保持する剛性を有するもので、歯部１ａは例えば５本から２５本程度とするのがよい。歯部１ａと歯部１ａの隣接する間隔は、例えば１ｍｍ幅のスリットを入れた櫛歯構造にする。連結部１ｃは、歯部（高温側接合部）１ａの温度（例えば７００℃から９００℃）と、低温側接合部１ｄの温度（例えば室温）との間で、過度の熱貫流が生じるのを防止するため、例えば歯部（高温側接合部）１ａと同じ程度の断面形状とするのがよいが、これに限定されない。低温側接合部１ｄは、熱電対の低温側接点に相当する。扇状拡大部１ｅは、低温側接合部１ｄの先端側に位置して、空冷フィン６を形成する。

なお、櫛歯型金属薄板１は、銅製の薄板に限定されるものではなく、例えば鉄、クロメル等の熱電対用となる金属製の薄板でもよい。ここで、クロメルはニッケル（Ｎｉ）８９％，クロム（Ｃｒ）９．８％，鉄（Ｆｅ）１％，マンガン（Ｍｎ）０．２％の組成からなる合金である。櫛歯型金属薄板１は、銅合金、鉄合金若しくはアルミ合金でもよい。

【００２２】

櫛歯型中間金属薄板２は、例えばコンスタンタンやアルメルの薄板で、薄板の長さＬは１００～５００ｍｍ、厚さｔは０．１～２ｍｍになっている。櫛歯型中間金属薄板２の厚さについて数値限定の理由は、櫛歯型金属薄板１の歯部（高温側接合部）１ａと同様である。

櫛歯型中間金属薄板２は、歯部（高温側接合部）２ａ、基部２ｂ、連結部２ｃ、低温側接合部２ｄを有している。歯部２ａと基部２ｂは、歯部１ａと基部１ｂとは、重なり合う形状になっている。コンスタンタンとは、銅５５％、ニッケル４５％の組成からなる合金である。コンスタンタンは、熱電対用に定められた元素組成であるが、熱発電用にはコンスタンタンを含む組成のコンスタンタン系合金でもよい。コンスタンタン系合金では、銅ニッケル系の二元合金としてはCu_xNi_{1-x}（０．５≦ｘ≦０．６：ｍａｓｓ比率）

であればよく、銅ニッケルマンガン系の三元合金としては$Cu_xNi_{1-x-y}Mn_y$（０．５≦ｘ≦０．６、０．００５≦ｙ≦０．０３：ｍａｓｓ比率）でもよい。アルメルとは、ニッケル（Ｎｉ）９４％，マンガン（Ｍｎ）２．５％，アルミニウム（Ａｌ）２％，（ケイ素）Ｓｉ１％，鉄（Ｆｅ）０．５％の組成からなる合金である。

【００２３】

裏打ち金属薄板３は、例えば銅製の薄板で、長さL_Hは５０～１００ｍｍ、厚さは０．１～２ｍｍになっている。裏打ち金属薄板３の厚さｔについて数値限定の理由は、裏打ち金属薄板３の歯部（高温側接合部）１ａと同様である。裏打ち金属薄板３は、歯部（高温側接合部）３ａと基部３ｂ有している。裏打ち金属薄板３の長さL_Hは三層積層体４の長さに相当するもので、この長さL_Hの全体が高温側接合部を構成している。

なお、裏打ち金属薄板３は、櫛歯型金属薄板１と同じ材料であるのがよい。力学的設計としては、櫛歯型金属薄板１と櫛歯型中間金属薄板２の銅・コンスタンタンによる２層構造では、高温になるとバイメタルのように熱変形する。そこで、コンスタンタン薄板の裏表側に銅薄板を接合した３層構造にすると共に、櫛歯型金属薄板１と櫛歯型中間金属薄板２により生ずる熱変形を補償するように、裏打ち金属薄板３の板厚を定めて、バイメタル状の熱変形を抑える。また、裏打ち金属薄板３では、歯部３ａの間にスリットを設けることで、渦電流の発生を防止している。

【００２４】

櫛歯型金属薄板の三層積層体４は、歯部１ａ、歯部２ａ、歯部３ａが一体に積層されたものである。歯部１ａ、歯部２ａ、歯部３ａを一体的に接合することで、銅・コンスタンタンによる２層構造の接合面で発生する熱発電面積が、歯部１ａと歯部２ａの接合面と、歯部２ａと歯部３ａの接合面の二面となっている。そこで、これら両方の接合面が導通していると、熱発電の電力が歯部１ａと歯部２ａの片面接合と比較すると、例えば２倍に増加する。

この両方の接合面を導通する導通部としては、例えば、歯部１ａと歯部３ａについて、対応する各々の歯部の先端部がＵ字状又はコの字状に接続されているものでもよい。また、歯部１ａと歯部３ａについて、一枚の金属薄板が櫛歯型中間金属薄板２の歯部２ａの先端部を挟むように、一体的に屈曲しているものでもよい。

また、この両方の接合面を導通する導通部としては、例えば、櫛歯型金属薄板１の各々の歯部１ａのスリット側側面と、裏打ち金属薄板３の対応する各々の歯部３ａのスリット側側面とが、Ｕ字状又はコの字状に接続されているものでもよい。また、歯部１ａと歯部３ａについて、一枚の金属薄板が櫛歯型中間金属薄板２の歯部２ａのスリット側側面を挟むように、一体的に屈曲又は湾曲しているものでもよい。歯型中間金属薄板２の歯部２ａの挟まれるスリット側側面は、両方の側面でもよく、また片方の側面でもよい。

【００２５】

歯部１ａ、歯部２ａ、歯部３ａの接合には、各種の接合技術が採用でき、例えば固相拡散、ロウ付け、接着剤、溶接、圧着等が採用しうる。しかし、熱発電セルの高温側接合部をなす関係で、接合界面に第３の元素が存在しないものが望ましい関係で、銅と銅合金が完全固溶体を形成することに注目し、固相拡散がよい。ロウ付けでは、通常は耐熱温度が６００℃と低い課題がある。接着剤では、有機化合物などの不純物の影響が不明、溶接では、界面形状のバラつきが大きい、通常の圧着では強度不足で高温で剥離する恐れがある、等の問題がある。

なお、櫛歯型金属薄板の三層積層体４は、基部１ｂ、基部２ｂ、基部３ｂを直接的には互いに電気的に絶縁された構造とするため、互いに直接的には接合されてはいない。基部１ｂ、基部２ｂ及び基部３ｂが互いに電気的に絶縁された構造なので、渦電流の発生を防止できる。櫛歯型金属薄板の三層積層体４は、基部１ｂ、基部２ｂ、基部３ｂが互いに直接的には接合されていなくても、歯部１ａ、歯部２ａ、歯部３ａの接合を介して機械的に一体的な構造になっている。

【００２６】

図１Ｂは、本発明の一実施例を示す熱発電セルを示す構成斜視図で、櫛歯型熱発電ユニ

ットを積層した熱発電セルを示している。
図１Ｂにおいて、本発明に係る熱発電セル７は、熱発電単位ユニットの加熱される櫛歯型金属薄板の三層積層体４（高温端接合部４）と、低温端接点５と、放熱部に設けられた空冷フィン６を備える。
櫛歯型金属薄板の三層積層体４は、櫛歯型金属薄板１、櫛歯型中間金属薄板２、及び裏打ち金属薄板３の歯部（高温側接合部）１ａ、歯部（高温側接合部）２ａ、歯部（高温側接合部）３ａが一体に積層されたもので、熱発電ユニットの高温端・接合部を構成している。また、櫛歯型中間金属薄板２の低温側接合部２ｄは、櫛歯型金属薄板１の低温側接合部１ｄに接合されて低温端接点５を形成する。櫛歯型金属薄板１の扇状拡大部１ｅは、空冷フィン６を形成して低温端を例えば６０℃以下、好ましくは室温程度に自然冷却する。
【００２７】
櫛歯型金属薄板の三層積層体４において、単一のセル状三層積層体４は、歯部（高温側接合部）１ａ、歯部（高温側接合部）２ａ、歯部（高温側接合部）３ａが一体的に積層されたもので、厚みｔ、幅ｗとなっている。単一のセル状三層積層体４と隣接するセル状三層積層体４との間隔は、厚み方向に関してはΔｔ、幅方向に関してはΔｗとなっている。単一のセル状三層積層体４と隣接するセル状三層積層体４との間隔には、絶縁充填材８を充填するのがよい。
なお、櫛歯型金属薄板の三層積層体４において、単一のセル状三層積層体４は、基部１ｂ、基部２ｂ、基部３ｂが互いに直接的には機械的に接合されていなくても、歯部１ａ、歯部２ａ、歯部３ａの接合を介して機械的に一体的な構造になっている。他の接合態様としては、単一のセル状三層積層体４において、基部１ｂ、基部２ｂ、基部３ｂが互いに直接的に機械的に接合されてはいるが、電気的な絶縁状態を確保するため、基部１ｂ、基部２ｂ、基部３ｂの各層の間に絶縁膜を形成したものでもよい。
【００２８】
このように構成された装置において、熱発電セルの各発明特定事項は、次の作用をする。
高温端接合部４は、図１Ａに示す櫛歯型金属薄板１／櫛歯型中間金属薄板２／裏打ち金属薄板３の順序で３層に重ねて接合した部分に複数本（図１Ａでは１０本）の１ｍｍ幅のスリットを入れた櫛歯構造にすることによって、銅とコンスタンタンの接合面積を増やして内部抵抗を小さくする。また、スリットを入れた細長い面積の銅とコンスタンタンの接合面とすることで、渦電流の発生を防止できる。
【００２９】
図１Ｃは、本発明の一実施例を示す熱発電モジュールの断面図である。
図１Ｃに示す熱発電モジュールでは、熱発電単位ユニットを複数（図１Ｂでは８ユニット）接続した熱発電セル７を耐熱ケース９に入れて、絶縁充填材８を充填して固定して構成されている。
【００３０】
絶縁充填材８は、可塑性を有するものがよく、高温端接合部４の温度（例えば７００℃から９００℃）でも変性しないものがよい。絶縁充填材８としては、マグネシア、ジルコニア、アルミナ等の無機材料で、１ｋＶ／ｍｍ程度の絶縁性に加え、積層間の熱変形を吸収する可塑性と耐熱性を有する絶縁充填材が好ましい。
【００３１】
このように構成された装置の動作を次に説明する。
図１Ｂに示す高温端接合部４で受熱した熱は、銅とコンスタンタンの接合面で熱起電力を発生し、櫛歯型中間金属薄板２を通って低温端接点５を経由して空冷フィン６から大気放散される。発生した熱電子は、次の熱発電ユニットの櫛歯型金属薄板１を経由して高温端接合部４に流れて熱起電力の発生を繰り返す。熱発電セルにおいては、上記のメカニズムが積層ユニット数と同じ数だけ繰り返し、増加した熱電流が正極から外部の負荷回路に流れる。
そこで、本発明の熱発電セルにおいては、熱発電セルを構成する単位ユニットにおける

高温端接合部と低温端を含む電気的接続が直列的、並列的、もしくは直列的且つ並列的に繰り返されることが可能になる。そこで、熱発電における出力電圧や出力電流が最適な値となるように、熱発電セルを構成する単位ユニットの電気的接続を選択することで、要求される発電量に対して最適な熱発電特性を有する熱発電セルを構成できる。

【００３２】

図２は、図１Ｃに示す本発明の熱発電モジュールと、従来例の半導体の熱電材料である１対のＢｉＴｅ系半導体との起電力を比較するもので、横軸は温度、縦軸は熱起電力を示している。

ＢｉＴｅ系は４００℃で熱起電力が低下するのに対し、本発明の熱発電モジュールは９００℃まで熱起電力が増加する。接続した対数が異なるが、４００℃以下の（Ａ）低温域ではＢｉＴｅ系の熱起電力の方が大きいが、５００℃以上の（Ｂ）高温域では３０対からなる本発明の熱発電モジュールの熱起電力の方が大きくなり、今までの半導体熱電材料が越えられなかった６００℃の壁を超えて、９００℃の高温エネルギーを利用した高出力・熱発電が可能になる。

【００３３】

図３Ａは、本発明の一実施例を示す熱発電セル内における起電力と逆起電力の測定例を示す図である。図３Ａでは、熱発電セル内の起電力の発生状況が、各単位ユニットの測定端子毎に示されている。

【００３４】

図３Ｂは、図３Ａに示す測定端子番号の説明図である。符号＃１は熱発電セルの負極に接続された一対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型金属薄板１の連結部１ｃの当該負極近傍に設けられた測定端子である。符号＃２は、一対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型金属薄板１の高温端接合部４に設けられた測定端子である。符号＃３は、一対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型中間金属薄板２の連結部２ｃの高温端接合部４近傍に設けられた測定端子である。符号＃４は、一対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型中間金属薄板２の連結部２ｃの低温端接点５近傍に設けられた測定端子である。

【００３５】

符号＃５は熱発電セルの負極に接続された２対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型金属薄板１の連結部１ｃの低温端接点５近傍に設けられた測定端子である。符号＃６は、２対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型金属薄板１の高温端接合部４に設けられた測定端子である。符号＃７は、２対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型中間金属薄板２の連結部２ｃの高温端接合部４近傍に設けられた測定端子である。符号＃８は、２対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型中間金属薄板２の連結部２ｃの低温端接点５近傍に設けられた測定端子である。

符号＃９は熱発電セルの負極に接続された３対目の熱発電単位ユニットにおける櫛歯型金属薄板１の連結部１ｃの低温端接点５近傍に設けられた測定端子である。なお、３対目の熱発電単位ユニット以降の測定端子については、図示を省略する。

【００３６】

このように構成された装置において、熱発電セルの正極と各単位ユニットの測定端子との間の電圧と電流は、図３Ａに示す端子番号の＃２－＃４、＃６－＃８で階段状に増加する。即ち、図３Ａに示す端子番号の＃２－＃４、＃６－＃８では、銅／コンスタンタンの接合面とコンスタンタンの薄板部に相当し、熱起電力が発生する（２２．４ｍＶ＋２．１６ｍＶ）。他方、図３Ａに示す端子番号の＃１－＃２、＃４－＃６、＃８－＃９では、コンスタンタン／銅の接合面と銅の薄板部に相当し、逆起電力が僅かに発生する（－０．０６ｍＶ－０．３４ｍＶ）。熱起電力と逆熱起電力との比は、１：０．０１６となっている。

【００３７】

半導体の熱電材料のキャリアは、電子とホールがあるが、金属のキャリアは電子だけである。そのため、複数の熱発電ユニットを接続すると、原理的に起電力が正の部分と負の部分が交互に発生し、正負の起電力が打ち消し合う。しかし、本発明のデバイス構造では

、表１のように、銅とコンスタンタンの相対ゼーベック係数（４３μＶ）が小さいことが奏効し、図３Ａに示す測定例では、低温端で発生する逆起電力（－０．０６ｍＶ）は、高温端で発生する起電力（２４．４ｍＶ）に比べて非常に小さく無視できる。同様に、銅の絶対ゼーベック係数（４μＶ）がコンスタンタンの絶対ゼーベック係数（４７μＶ）に比べ１／１０と小さいことが奏効し、銅の部分で発生する逆起電力（－０．３４ｍＶ）はコンスタンタンの部分で発生する起電力（２．１６ｍＶ）に比べて十分に小さい。その結果、図３に示す２対の熱発電ユニットを接続した測定例のように、電圧と電流が階段状に増加し、原理的に発生する逆起電力は、実用上問題にならなくなる。

【００３８】

【表１】

金属材料	絶対ゼーベック係数（μＶ／Ｋ）	相対ゼーベック係数（μＶ／Ｋ）	熱伝導率（W/K）	抵抗率（μΩ･cm）	融点（℃）
Cu	4	-	398	1.6	1084
Al	2	-	236	2.5	660
constantan	47	-	22	52	1225
Cu/constantan	-	43	-	-	-
Al/constantan	-	45	-	-	-
比較例：半導体 Bi_2Te_3	400	-	2	～1000	-

【００３９】

以上説明したように、低温端を６０℃以下、さらに好ましくは室温に冷却すれば、高温端の接続数に比例して電圧と電流が増加し、熱発電モジュールの起電力が単位ユニットの積層数に比例するスケールアップ可能な設計指針になる。

【００４０】

以下に本発明の特徴を具体的に説明する。

（あ）　高温端を銅／コンスタンタン／銅の３層接合の櫛歯構造にすることにより、接合面積は、通常の０．３ｍｍΦの熱電対の点接触に比べ、３桁以上大きくなる。
（い）　接合面積を大きくすると内部抵抗が低下するが、接合長（L_H）は、図４に示すように、８０～１１０ｍｍの範囲で内部抵抗が小さくなる。接合幅を５０ｍｍ以上にすると内部抵抗が低下しなくなり、渦電流が発生するためと考えられる。
（う）　高温端から低温端への熱流を少なくし、熱損失を減少させて熱電変換率を高くするため、中間部の帯状薄板の幅を高温端の幅の１／１０程度に小さくし、抵抗が増加しない範囲で１８ｃｍ程度に長くして低温端に熱が伝わり難くすることによって自然空冷で低温端を６０℃以下にする。

【００４１】

＜比較例１＞

従来例である０．３ｍｍΦの銅とコンスタンタンの１０ｃｍ長さの素線の熱電対４対を接続した発電特性（温度４５０℃）は、図５Ａに示すように、内部抵抗：２．０Ω、無負荷電圧：４４ｍＶであり、最大出力は僅か２５０μＷである。

【００４２】

＜比較例２＞

０．３ｍｍΦの素線の代わりに、０．３ｍｍ厚の銅とコンスタンタンの幅３ｍｍの帯状薄板を用い、長さ１２ｃｍの部分をレーザ溶接で接合して高温端とし、高温端から１８ｃｍ離れた個所をハンダ付けして低温端にした熱発電ユニット４対からなる熱発電セルを比較例２として試作した。

【００４３】

比較例２の発電特性（温度７００℃）は、図５Ｂに示すように、内部抵抗：０．４Ω、最大出力：３５００μＷ、無負荷電圧：７９ｍＶになり、比較例１に比べ、内部抵抗が１／５に低減し、最大出力は１４倍、無負荷電圧は１．８倍に増加した。しかし、単位ユニットの積層数が４対と少ないため、熱発電モジュールの起電力が３５００μＷと小さく、比較例に留まっている。

【００４４】

＜比較例３＞

比較例２と同じ熱発電ユニットを１４４対に増やして接続した発電特性（温度９００℃）は、図５Ｃに示すように、内部抵抗：５．８Ω、最大出力：４５０ｍＷ、無負荷電圧：３１９７ｍＶになり、比較例２に比べ、最大出力は１２８倍、無負荷電圧は４０倍に増加したが、内部抵抗が５Ω以上に大きくなる問題が再発した。

【００４５】

＜比較例４＞

比較例３の内部抵抗を小さくするため、比較例２と同じ熱発電ユニット１４４対を３組に分割して並列接続した熱発電モジュールにした。その発電特性（温度９００℃）は、図５Ｄに示すように、内部抵抗：１．０Ω、最大出力：３７２ｍＷ、無負荷電圧：１２１７ｍＶになり、比較例２に比べ、最大出力は１０６倍、無負荷電圧は１５倍になり、内部抵抗は１Ωに低下し、熱発電ユニットの並列化による効果を確認した。つまり、複数の熱発電ユニットを直列と並列を組み合わせた熱発電モジュールにすることによって、本発明は、ニーズに即した発電量にスケールアップ可能な汎用性を有する発明になる。

【００４６】

＜実施例１＞

比較例４は、熱発電ユニットの並列化により内部抵抗が低下することを実証したが、デバイスがコンパクトでなくなる。その解決のため、図１に示す高温端・接合部にスリットを入れて１０本の櫛歯構造にすると、１０組の熱発電ユニットを並列化したのと同じ効果を発揮する。実施例１では、１０本の櫛歯構造の熱発電ユニット６０組を積層した熱発電モジュール構成にした。その発電特性（温度９００℃）は、内部抵抗が０．４Ωに低下し、最大出力０．６Ｗ、無負荷電圧１．５Ｖの実用レベルになり、櫛歯構造は、デバイスのコンパクト化と内部抵抗の低下に有効であることを実証した。更に、比較例２，３，４の

高温端・接合部は、Ｃｕとコンスタンタンの２層接合であったため、高温にするとバイメタル状に曲がって変形する問題があった。そのため、実施例１では、Ｃｕ／コンスタンタン／Ｃｕの３層接合にして熱変形を防止し、高温端・接合部を耐熱ケースに入れて絶縁充填材で固定することによって熱変形と高温酸化の問題を解決した。

【００４７】

＜実施例２＞

実施例１では、熱電材として、Ｃｕとコンスタンタンを用いたが、Ｃｕの代わりにＡｌを用いた実施例２では、表１のように、Ａｌの絶対ゼーベック係数（２μＶ／Ｋ）がＣｕの絶対ゼーベック係数（４μＶ／Ｋ）の１／２と小さいため、Ａｌの部分で発生する逆起電力が半減する効果がある。一方、Ａｌ／コンスタンタンの相対ゼーベック係数（４５μＶ／Ｋ）がＣｕ／コンスタンタンの相対ゼーベック係数（４３μＶ／Ｋ）より大きいため、高温端の起電力が５％大きくなるが、低温端の逆起電力も同程度大きくなって差分は殆ど変わらない。Ａｌとコンスタンタンを用いた実施例１と同じ構造の熱発電ユニット６０組を積層した熱発電モジュールの５５０℃における最大出力は、０．２７Ｗになり、実施例１の４５％に低下する。つまり、Ａｌを使うと軽量化することができるが、融点が低いため、熱源が５５０℃に制限されて出力が大幅低下する。そのため、実施例２は、熱源が５５０℃程度の場合に限定して有効であり、本発明の効果は、半導体の熱電材料が使えない９００℃程度の高温で使用する実施例１によって発揮される。

【００４８】

金属薄板の接合方法として、実施例ではレーザ接合を用いたが、熱変形に対する耐久性があり、接合界面に形成される合金層が３００ｎｍ以下になる方法であれば、拡散接合、下地処理したメッキ法、圧延クラッド法が利用できる。例えば、大面積の金属薄板を拡散接合し、接合界面にダメージを与えないレーザ加工等で切断して櫛歯構造にすることで工業的生産が可能になる。

【産業上の利用可能性】

【００４９】

本発明によれば、有害なビスマス・テルル（Bi_2Te_3）合金を用いることなく、安価で安全な銅、ニッケル、アルミニウムを用いた熱電変換デバイスが可能になり、熱発電が広く普及する技術基盤になる。

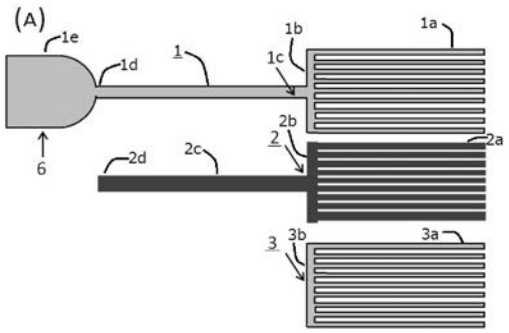
【符号の説明】

【００５０】

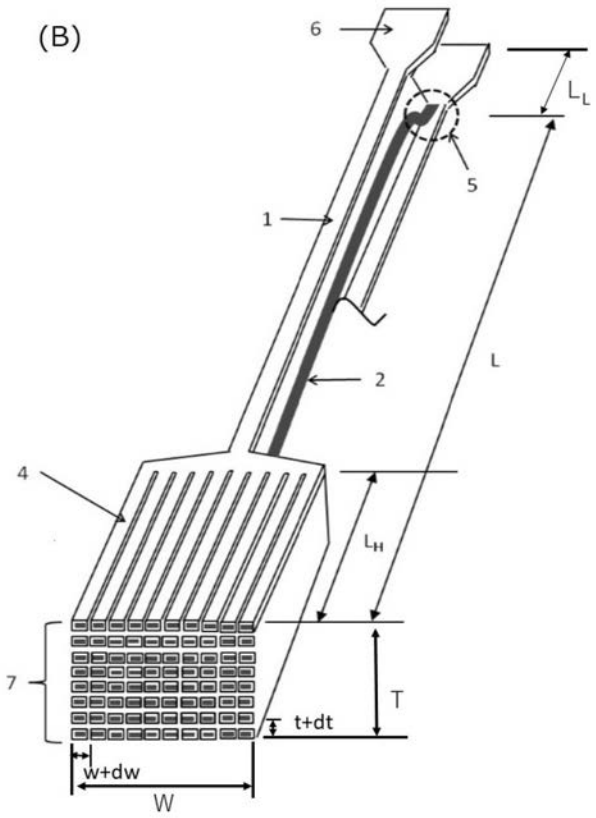
１　櫛歯型金属薄板（銅の薄板、Ｌ：薄板の長さ）
１ａ　歯部（高温側接合部）
１ｂ　基部
１ｃ　連結部
１ｄ　低温側接合部
１ｅ　扇状拡大部
２　櫛歯型中間金属薄板（コンスタンタンの薄板、Ｌ：薄板の長さ）
２ａ　歯部（高温側接合部）
２ｂ　基部
２ｃ　連結部
２ｄ　低温側接合部
３　裏打ち金属薄板（銅の薄板、L_H：薄板の長さ）
３ａ　歯部（高温側接合部）
３ｂ　基部
３ｃ　連結部
４　高温端接合部（櫛歯型金属薄板の三層積層体（L_H：接合長さ））
５　低温端接点
６　空冷フィン（銅の薄板）
７　熱発電セル

８　絶縁充填材
９　耐熱ケース
１０　連結部用断熱ケース

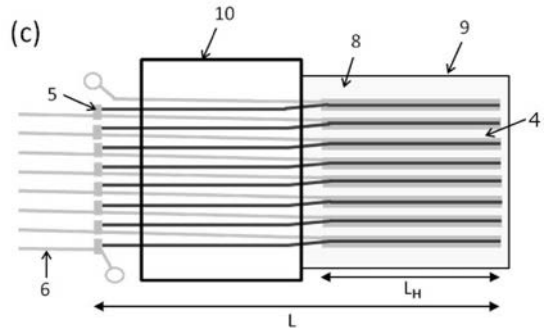
【図１Ａ】



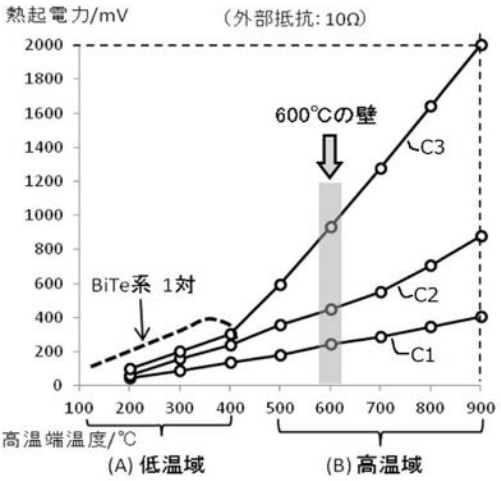
【図１Ｂ】



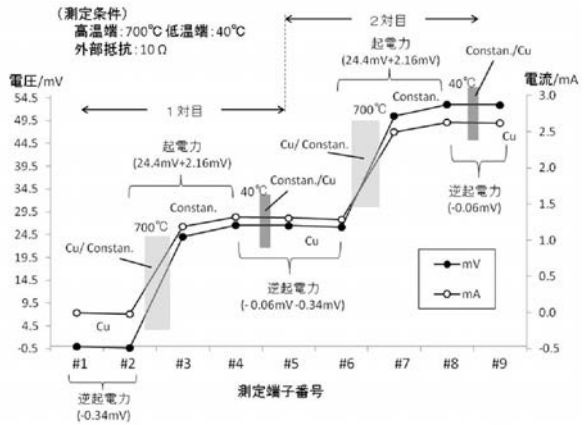
【図１Ｃ】



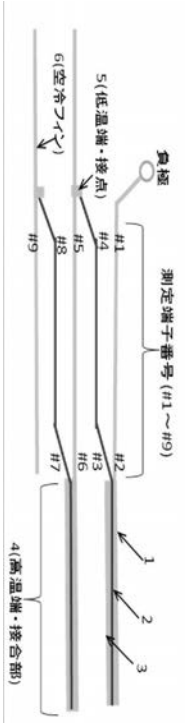
【図２】



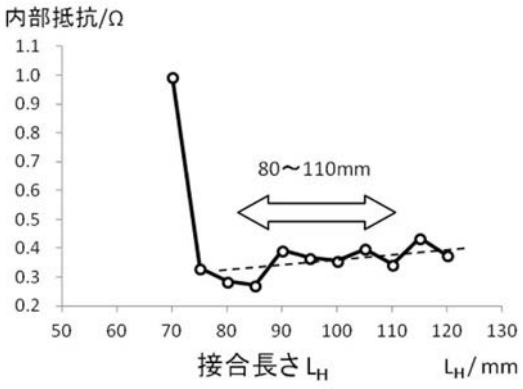
【図３Ａ】



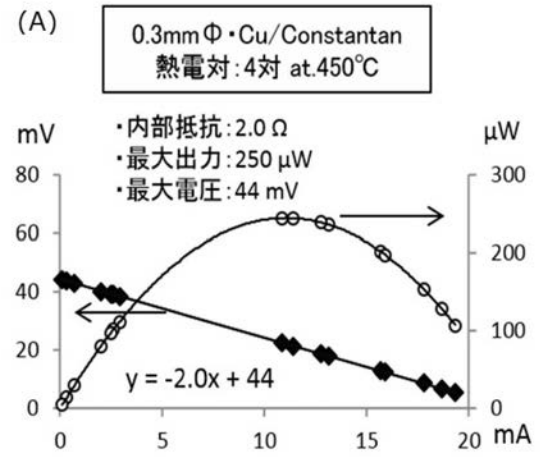
【図３Ｂ】



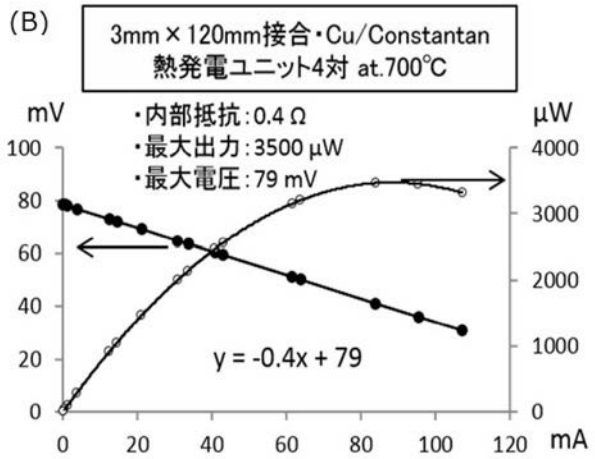
【図４】



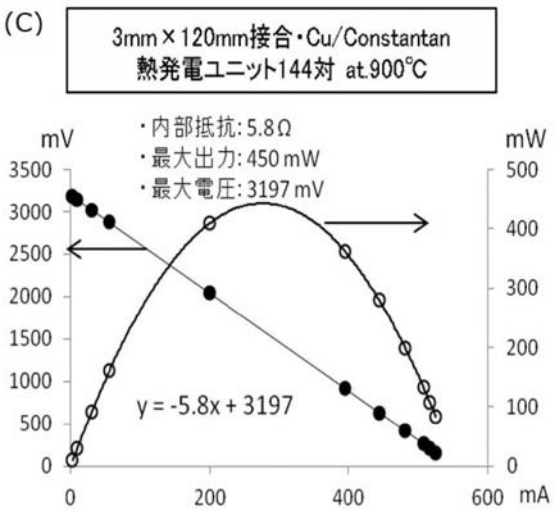
【図５Ａ】



【図５Ｂ】



【図５Ｃ】



【図５Ｄ】

