

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5598138号
(P5598138)

(45) 発行日 平成26年10月1日 (2014. 10. 1)

(24) 登録日 平成26年8月22日 (2014. 8. 22)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 35/34 (2006. 01)

H O 1 L 35/34

H O 1 L 35/30 (2006. 01)

H O 1 L 35/30

H O 1 L 35/32 (2006. 01)

H O 1 L 35/32

A

H O 1 L 35/18 (2006. 01)

H O 1 L 35/18

H O 2 N 11/00 (2006. 01)

H O 2 N 11/00

A

請求項の数 12 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2010-171632 (P2010-171632)

(22) 出願日 平成22年7月30日 (2010. 7. 30)

(65) 公開番号 特開2012-33685 (P2012-33685A)

(43) 公開日 平成24年2月16日 (2012. 2. 16)

審査請求日 平成25年7月3日 (2013. 7. 3)

(73) 特許権者 000005821

パナソニック株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(74) 代理人 100104732

弁理士 徳田 佳昭

(74) 代理人 100120156

弁理士 藤井 兼太郎

(72) 発明者 菅野 勉

大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニック株式会社内

(72) 発明者 表 篤志

大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニック株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パイプ型熱発電デバイスの製造方法、およびその積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層方向に貫通する貫通孔を内部に有するよう、金属と熱電材料が交互に積層され、前記貫通孔の貫通方向に平行な断面において、前記貫通方向に対して、前記金属と熱電材料の積層面が傾斜している積層体を用意する第1工程と、

前記金属と前記熱電材料を接合する第2工程と、

前記積層体の両端に第1電極と第2電極とを配置する第3工程と、

を具備する、熱発電デバイスの製造方法。

【請求項 2】

前記積層された金属と熱電材料の塑性加工を行うことで、前記第2工程を前記第1工程と共に、請求項 1 に記載の熱発電デバイスの製造方法。

10

【請求項 3】

積層方向に貫通する貫通孔を内部に有するよう、金属と熱電材料が交互に積層され、前記貫通孔の貫通方向に平行な断面において、前記貫通方向に対して、前記金属と熱電材料の積層面が傾斜している積層体を用意する工程と、

前記金属と前記熱電材料を接合する工程と、

を具備する、熱発電デバイスの積層体の製造方法。

【請求項 4】

積層方向に貫通する貫通孔を内部に有し、前記貫通孔の貫通方向に平行な断面において、前記貫通方向に対して、積層面が傾斜している金属を、前記積層方向に空間を設けて積層

20

する工程と、

前記空間に熱電材料を充填する工程と、

前記積層体の両端に第 1 電極と第 2 電極とを配置する工程と、
を具備する、熱発電デバイスの製造方法。

【請求項 5】

パイプ型熱発電デバイスの製造方法であって、

下端に第 1 貫通孔を有し、その下端の方向に断面積が減少する、金属からなる複数の第 1 カップ状部材と、下端に第 2 貫通孔を有し、その下端の方向に断面積が減少する、熱電材料からなる複数の第 2 カップ状部材とを交互に繰り返し配置することにより、複数の第 1 貫通孔および複数の第 2 貫通孔から構成される内部貫通孔を有するパイプを形成する工程 (a) と、

前記パイプを、前記パイプの長手方向に沿って前記パイプが圧縮される方向に圧力を印加しながら焼結することにより、積層体を形成する工程 (b) と、

前記積層体の一端に第 1 電極を、他端に第 2 電極を配置することにより、パイプ型熱発電デバイスを形成する工程 (c) と、

を有するパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

【請求項 6】

工程 (a) において、前記パイプは、

第 1 内面および第 1 外面を有する複数の前記第 1 カップ状部材と、第 2 内面および第 2 外面を有する複数の前記第 2 カップ状部材とを、

各第 1 カップ状部材が、各第 1 カップ状部材の第 1 外面が隣接する一方の第 2 カップ状部材の第 2 内面に接するように、隣接する一方の第 2 カップ状部材に挿入され、

前記隣接する他方の第 2 カップ状部材が、各第 1 カップ状部材の第 1 内面が隣接する他方の第 2 カップ状部材の第 2 外面に接するように、各第 1 カップ状部材に挿入されることにより形成される、

請求項 5 に記載のパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

【請求項 7】

パイプ型熱発電デバイスの製造方法であって、

第 1 貫通孔を有し、金属からなる複数の第 1 平板状部材と、第 2 貫通孔を有し、熱電材料からなる複数の第 2 平板状部材とを交互に繰り返し配置することにより、複数の第 1 貫通孔および複数の第 2 貫通孔から構成される内部貫通孔を有するパイプを準備する工程 (d) と、

前記パイプを焼結する間、前記パイプの長手方向に沿って前記パイプが圧縮される方向と同時に、前記パイプの長手方向に沿って前記内部貫通孔の中心が押し出される方向または引き抜かれる方向に圧力を印加することにより、積層体を形成する工程 (e) と、

前記積層体の一端に第 1 電極を、他端に第 2 電極を配置することにより、パイプ型熱発電デバイスを形成する工程 (f) と、

を有するパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

【請求項 8】

工程 (e) において、前記パイプを構成する第 1 平板状部材および第 2 平板状部材の各接合面が前記パイプの長手方向に沿って傾斜する、前記積層体が形成される、

請求項 7 に記載のパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

【請求項 9】

パイプ型熱発電デバイスの製造方法であって、

第 1 貫通孔を有し、金属からなる複数の第 1 平板状部材と、第 2 貫通孔を有し、熱電材料からなる複数の第 2 平板状部材とを交互に繰り返し配置することにより、複数の第 1 貫通孔および複数の第 2 貫通孔から構成される内部貫通孔を有するパイプを準備する工程 (g) と、

前記パイプを焼結する間、前記パイプの長手方向に沿って前記パイプが圧縮される方向に圧力を印加することにより、第 1 積層体を形成する工程 (h) と、

前記第1積層体を塑性加工する間、前記パイプの長手方向に沿って前記内部貫通孔の中心が押し出されるまたは引き抜かれる方向に圧力を印加することにより、第2積層体を形成する工程(i)と、

前記第2積層体の一端に第1電極を、他端に第2電極を配置することにより、パイプ型熱発電デバイスを形成する工程(j)と、

を有するパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

【請求項10】

工程(i)において、前記パイプを構成する第1平板状部材および第2平板状部材の各接合面が前記パイプの長手方向に沿って傾斜する、前記第2積層体が形成される、

請求項9に記載のパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

10

【請求項11】

パイプ型熱発電デバイスの製造方法であって、

下端に貫通孔を有し、その下端の方向に断面積が減少する金属からなる複数のカップ状部材を、空間を設けながら配置することにより、複数の貫通孔から構成される内部貫通孔を有するパイプを形成する工程(k)と、

前記パイプの各前記空間に熱電材料からなる流動体を充填することにより、積層体を形成する工程(l)と、

前記積層体の一端に第1電極を、他端に第2電極を配置することにより、パイプ型熱発電デバイスを形成する工程(m)と、

を有するパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

20

【請求項12】

工程(k)において、前記パイプは、

第1内面および第1外面を有する複数の前記カップ状部材を、

各カップ状部材が、各カップ状部材の第1外面と隣接する一方のカップ状部材の第1内面との間に空間が設けられるように、隣接する一方のカップ状部材に挿入され、

前記隣接する他方のカップ状部材が、各カップ状部材の第1内面と隣接する他方のカップ状部材の第1外面との間に空間が設けられるように、各カップ状部材に挿入されることにより形成される、

請求項11に記載のパイプ型熱発電デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は熱エネルギーから電気エネルギーへの変換を行う熱発電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

熱発電は、物質の両端に印加された温度差に比例して起電力が生じるゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術である。この技術は、僻地用電源、宇宙用電源、軍事用電源等で実用化されている。

【0003】

従来の熱発電デバイスは、キャリアの符号が異なるP型半導体とN型半導体を組み合わせ、熱的に並列に、かつ電氣的に直列につないだ、いわゆる型構造と呼ばれる平板状の構造を有している。この平板状のデバイスの一方の面を熱源に接触させ、他方の面を冷却することによってデバイスに温度差を生じさせ、発電を行うような構成となっている。

40

【0004】

また、本発明者らは金属と熱電材料であるBiとからなる異種材料の積層構造における熱電気特性の異方性を利用したデバイスにおいて、積層体における各材料の厚さの比(以下、積層比と書く)と積層方向の傾斜角度を適切に選択することによって優れた発電性能が実現することを見だし、これを利用した熱発電デバイスを発明した(特許文献1)。

【0005】

しかしながら前記従来の型構造や、特許文献1に記載のデバイス構造はどれも平板状

50

の構造を有している。したがって、温水や高温の排気ガスなどの熱源から集熱を行い、発電を行うためには、流体熱源が流れる配管と熱発電デバイスとの間に生じる隙間を何らかの形で埋める工程を設けたり、配管の表面を平面にしなければならなかったりと制約が大きかった。さらに、熱源と熱発電デバイスとの接続に熱伝導性グリースや接着剤、両面テープ等を用いなければならず、熱源から効率よく集熱を行うことができなかった。これは冷却を行う放熱部についても同様である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第4078392号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

前述の通り、従来の熱電変換デバイスでは、集熱および放熱構造の制約が大きく、効率よく集熱を行うことができない。従って多くの用途で実用に足るだけの熱発電を行うことができない。

【0008】

本発明は、前記従来の課題を解決するもので、高い発電特性を達成するために、流体熱源との良好な熱伝達が可能となる単純な構造を有するパイプ型の熱発電デバイス、および、その積層体の製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記従来の課題を解決するために、本発明のパイプ型熱発電デバイスの製造方法は、金属からなる部材と熱電材料からなる部材を交互に積層する工程と、積層された部材を接合する工程と、電極を接続する工程からなる。

【発明の効果】

【0010】

本発明のパイプ型熱発電デバイスの製造方法により、流体熱源との熱伝達が良好なパイプ型熱発電デバイス、および、その積層体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0011】

【図1】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの製造方法を示した図

【図2】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの製造方法を示した図

【図3】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの斜視図

【図4】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの断面図

【図5】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの断面図

【図6】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの断面図

【図7】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの斜視図

【図8】本発明の実施の形態1におけるパイプ型熱発電デバイスの斜視図

【図9】本発明の実施の形態1における金属と熱電材料からなる積層体の作製方法の一例を示した図

40

【図10】本発明の実施の形態1におけるカップ型の部材の断面図

【図11】本発明の実施の形態2におけるパイプ型熱発電デバイスの製造方法を示した図

【図12】本発明の実施の形態2における積層体の作製方法を示した図

【図13】本発明の実施の形態3におけるパイプ型熱発電デバイスの作製方法を示した図

【図14】本発明の実施の形態3における積層体の塑性加工の方法を示した図

【図15】本発明の実施の形態4におけるパイプ型熱発電デバイスの製造方法を示した図

【図16】本発明の実施の形態4における金属からなる部材を直線上に並べた際の図

【図17】本発明の実施の形態4における金属からなる部材を曲線状に並べた際の図

【図18】本発明の実施の形態4における金属からなる部材を、心棒を利用して並べた際

50

の図

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0013】

(実施の形態1)

図1は、本実施の形態におけるパイプ型熱発電デバイスの製造工程を示したものである。本実施の形態における熱発電デバイスの製造工程は、金属と熱電材料からなる傾斜積層体を用意する工程(S1)と、金属と熱電材料を接合する工程(S2)と、積層体の両端に第1電極および第2電極を作製する工程(S3)、とからなる。

10

【0014】

より具体的には、例えば図3に示したように、金属または熱電材料からなるカップ状の部材を製造する工程(S11)と、金属からなる部材と熱電材料からなる部材を交互に積層し、接合する工程(S12)を経て金属と熱電材料からなる傾斜積層体を製造することができる。熱発電デバイスを用いて熱発電させるためには、このデバイスの両端に電極が必要であるため、積層体を挟むように第1電極と第2電極を作製する工程(S13)が必要となる。ただし、この第1電極と第2電極とを作成する工程は、積層体の作成時でなくても良い。また、積層体のみを製造する場合は、S1とS2との工程を実行すれば足りる。より詳細な製造構成は後述する。

【0015】

20

本発明のパイプ型熱発電デバイスの製造方法によって実現されるパイプ型熱発電デバイスは、図3に一例を示したとおり、金属11および熱電材料12が交互に一定の積層比で積層されたパイプ状の積層体の両端を第1電極15および第2電極16で挟み込んだような構造である。また、その内部には、貫通孔を有している。また、図4の断面図に示したように、金属11と熱電材料12の積層面は貫通孔の軸方向23に対して一定の角度で傾斜している。さらに、この積層面は、積層した際に積層界面に隙間ができにくいようになっている。なお、貫通孔は貫通構造を有していればその断面形状は円に限定されず、図5のような楕円、図6のような多角形、あるいは不定形の形状でもよい。

【0016】

角度の好適な範囲は金属11と熱電材料12との組み合わせによって異なる。例えばCuとBiの組み合わせであれば5°以上45°以下の範囲が好ましい。

30

【0017】

金属11と熱電材料12の間に隙間が無いように、金属11と熱電材料12を積層することで、熱発電デバイスの内側(貫通孔内)と外側それぞれを流れる流体が互いに混ざらないようにすることができる。図3において、内側の流体21が高温流体の場合は外側の流体22は低温流体とし、また内側の流体21が低温流体の場合は外側の流体22は高温流体とする。

【0018】

これにより、デバイスの内側と外側との間に温度差が生じ、発電を行うことができる。発電された電力はパイプ型熱発電デバイスの両端に設けられた第1電極15および第2電極16に電気負荷を接続するなどして取り出すことができる。

40

【0019】

また、図7に示すように、金属11と熱電材料12の積層体において、溝部19を設ける事もできる。溝部19には積層体が電氣的に短絡しないよう、電気絶縁体を充填する事が好ましい。溝部19に弾力性のある樹脂などを充填すれば、積層体に加わる熱応力を緩和することもできる。溝部19は単なる切り欠きとし、中空にすることも勿論可能である。さらに、図8のように、第1電極15および第2電極16の端部をパイプ形状とすれば、積層体の内筒部に流体を導入することが容易となり、より実用的なパイプ型熱発電デバイスが実現する。

【0020】

なお、金属11は、電気伝導および熱伝導の良い材料であれば特に限定されない。具体的にはCu、Ag、Al、Au等が良い。

50

【0021】

また、熱電材料12は、Bi、 Bi_2Te_3 あるいはSb、SeなどによるドーピングしたBi、 Bi_2Te_3 、 YbAl_3 、PbTeなどが良いが、これらに限定されるものではなく、様々な熱電材料を用いることができる。

【0022】

また、第1電極15および第2電極16は電気伝導の良い材料であれば特に限定されない。パイプ構造の両端に金属11を配置する構成にすれば、第1電極15および第2電極16を省略することもできる。

【0023】

実施の形態1のパイプ型熱発電デバイスの製造工程について、より詳細に説明する。まず図9に示したように、カップ型の金属からなる部材81と、カップ型の熱電材料からなる部材82をそれぞれ必要な数だけ作製する(図1のS1)。カップ型の部材の断面は図10に示したように内側面92、外側面93および貫通孔の軸91に対して一定の傾斜角度を有する2つのテーパ面からなる。

10

【0024】

カップ型の部材の作製には様々な方法が利用できる。例えば、切削加工、放電加工、鋳造加工、塑性加工、原料粉体を型に入れて焼結するなどの方法を用いることができる。中でもプレス加工などに代表される塑性加工は量産に適しているのが好ましい。

【0025】

次に金属の部材と熱電材料の部材を交互に積層し、接合する工程(図1のS2)について説明する。まずS1の工程で作製されたカップ型の金属の部材と熱電材料の部材を交互に積層して、全体としてパイプ形状の積層構造となるようにする。カップ型の部材は内部に貫通孔を有しているので、この貫通孔に対してガイドの役割を果たす棒あるいはワイヤーを通すことで容易に多数の部材を積層することができる。こうして積層された部材の接合には、高温雰囲気中で圧力を加えるホットプレスや、積層体そのものに通電し加熱を行い、同時に圧力を加える放電プラズマ焼結などの方法を用いることができる。また、銀ペーストやはんだなどを用い、金属と熱電材料の部材を積層する工程と同時に接合を形成することもできる。

20

【0026】

第1電極15および第2電極16の作製方法(図1のS3)は、蒸着法、スパッタ法などの気相成長の他に、導電性ペーストの塗布、めっき、溶射、はんだによる接合など様々な方法を用いることができる。また、積層体の両端が金属からなる部材81で終端されていれば、これを第1電極15および第2電極16として用い、S3の工程を省くことができるのはもちろんである。電極の作製を容易にするために、積層体の両端を予め研削して平坦化するなどの処理を行っても良い。なお、S3の工程は積層体作成とは独立して作成しても良い。

30

【0027】

本発明のパイプ型熱発電デバイスの製造方法においては、S2の工程において十分に長い積層体を作製した後で、必要な長さの複数の積層体に分割し、分割された各々の積層体に対して第1電極および第2電極の作製を行うこともできる。

【0028】

40

(実施の形態2)

本発明のパイプ型熱発電デバイスの製造方法では、図1のS1の工程の一部とS2の工程の一部を同時に行うこともできる。例えば図11に示したように、まず内部に開口部を有する平板状の金属からなる部材および熱電材料からなる部材をそれぞれ作製する(図11のS21)。次に図12に示したように金属からなる部材101と熱電材料からなる部材102を交互に積層し、パンチ103とダイス104を用いたプレスによる塑性加工と積層体の接合加工を同時に行い、積層体を作製する(図11のS22)。なお、図12においてダイス104の一部は断面を示している。その後第1電極および第2電極を作製する(図11のS23)。

【0029】

金属からなる部材と熱電材料からなる部材の積層と接合を行う工程S22では、積層する

50

部材の数が多すぎると各層の塑性変形の大きさのばらつきが顕著になる。したがって一度に加工する部材の数量は、あまり多くない方が好ましい。一度の加工で用いる部材の数量の好適な範囲は部材の寸法によって異なるが、20個以下が好ましく、10個以下がより好ましい。一度の加工で所望の長さの積層体が得られない場合は、工程S22を複数回繰り返し、得られる複数の積層体を一つに接合する工程を別途設ける必要がある（図11のS24）。

【0030】

工程S21の、内部に開口部を有する平板状の部材の作製には、鋳造など様々な方法を用いることができるが、板材の打ち抜きなどの剪断加工によれば容易に所望の部材を精度良く作製することができるので好ましい。

【0031】

工程S22の塑性加工においては、金属および熱電材料が固着しないカーボンなどからなるダイスを用いるのが好ましい。また、熱電材料が室温において脆性を示す場合、加熱しながら塑性加工を行うことによって部材の割れなどを防ぐことができる。塑性加工の際の加熱温度は、加工後の極端な寸法のずれを防ぐために熱電材料の融点以下であることが好ましい。また、塑性加工の際に積層体内部にマンドレルなどの芯金を挿入しても良い。

【0032】

第1電極15および第2電極16の作製方法（図1のS23）は、蒸着法、スパッタ法などの気相成長の他に、導電性ペーストの塗布、めっき、溶射、はんだによる接合など様々な方法を用いることができる。また、積層体の両端が金属からなる部材81で終端されていれば、これを第1電極15および第2電極16として用い、S3の工程を省くことができるのはもちろんである。電極の作製を容易にするために、積層体の両端を予め研削して平坦化するなどの処理を行っても良い。なお、S3の工程は積層体作成とは独立して作成しても良い。

【0033】

また、積層体のみを製造する場合は、S1とS2との工程を実行すれば足りる。

【0034】

（実施の形態3）

本実施の形態におけるパイプ型熱発電デバイスの製造方法の工程を図13に示す。まず内部に開口部を有する平板状の金属からなる部材および熱電材料からなる部材をそれぞれ作製する（図13のS31）。次に金属からなる部材と熱電材料からなる部材を交互に積層し、接合してパイプ形状の積層体を作製する（図13のS32）。その後押し出しあるいは引き抜きなどの塑性加工によって金属と熱電材料の積層面が開口部の軸に対して傾斜したパイプ形状の積層体に加工する（図13のS33）。次に第1電極および第2電極を作製する（図13のS34）。

【0035】

工程S31の、内部に開口部を有する平板状の部材の作製には、鋳造など様々な方法を用いることができるが、板材の打ち抜きなどの剪断加工によれば容易に所望の部材を精度良く作製することができるので好ましい。

【0036】

パイプ形状の積層体を作製する工程S32では、S31の工程で作製された内部に開口部を有する平板状の金属の部材と熱電材料の部材を交互に積層して、全体としてパイプ形状の積層構造となるようにする。平板状の部材は内部に貫通孔を有しているので、この貫通孔に対してガイドの役割を果たす棒あるいはワイヤーを通すことで容易に多数の部材を積層することができる。こうして積層された部材の接合には、高温雰囲気中で圧力を加えるホットプレスや、積層体そのものに通電し加熱を行い、同時に圧力を加える放電プラズマ焼結などの方法を用いることができる。金属と熱電材料の間に銀ペーストやはんだなどの材料を挿入して接合を強化したり、接合界面の応力を緩和することもできる。

【0037】

工程S33における塑性加工の一例を図14に示す。図14では加工前の積層体111と加工後の積層体112の一部の断面、およびダイス113の断面を示した。工程S32で作製された金属と熱電材料からなるパイプ形状の積層体を、進行方向114に沿ってダイス113へと送る。加工

10

20

30

40

50

前の積層体111における金属と熱電材料の積層面はパイプの軸に対して垂直であるが、加工後の積層体112では積層面はパイプの軸に対して垂直よりも浅い傾斜角度となる。また、積層体の肉厚は減ぜられる。本工程は加工前の積層体111に対して進行方向に押す、押し出し加工としても良いし、加工後の積層体112を進行方向に引く、引き抜き加工としても良い。また、押し出しと引き抜きを同時に行っても良い。加工後の積層体の内径を制御するために、積層体内部にマンドレルなどの芯金（図14では図示を省略）を挿入しながら加工を行うのが好ましい。

【0038】

第1電極15および第2電極16の作製方法（図13のS34）は、蒸着法、スパッタ法などの気相成長の他に、導電性ペーストの塗布、めっき、溶射、はんだによる接合など様々な方法を用いることができる。また、積層体の両端が金属からなる部材81で終端されていれば、これを第1電極15および第2電極16として用い、S3の工程を省くことができるのはもちろんである。電極の作製を容易にするために、積層体の両端を予め研削して平坦化するなどの処理を行っても良い。なお、S3の工程は積層体作成とは独立して作成しても良い。

【0039】

また、積層体のみを製造する場合は、S1とS2との工程を実行すれば足りる。

【0040】

（実施の形態4）

本実施の形態におけるパイプ型熱発電デバイスの製造方法の工程を図15に示す。本実施の形態における熱発電デバイスの製造工程は、カップ型の金属からなる部材を作製する工程（S41）と、金属からなる部材を並べる工程（S42）と、並べられた金属の部材の間に熱電材料からなる流動体を充填し、積層体を作製する工程（S43）と、からなる。熱発電デバイスを用いて熱発電させるためには、このデバイスの両端に電極が必要であるため、積層体を挟むように第1電極と第2電極を作製する工程（S44）が必要となる。ただし、この第1電極と第2電極とを作成する工程は、積層体の作成時でなくても良い。より詳細な製造構成は後述する。

【0041】

カップ型の金属からなる部材を作製する工程（S42）には様々な方法が利用できる。例えば、切削加工、放電加工、鋳造加工、塑性加工、原料粉体を型に入れて焼結するなどの方法を用いることができる。中でもプレス加工などに代表される塑性加工は量産に適しているのが好ましい。

【0042】

金属からなる部材を並べる工程（S42）においては、最終的に意図したパイプ形状の積層体となるようにカップ型の金属からなる部材81を整列させることが好ましい。具体的には、図16に示したような直線状、あるいは図17に示したような曲線状に並べることができる。カップ型の金属からなる部材81の位置決めには、図18に示したように、内部に通した心棒171を用いることができる。また、後の工程で用いる鋳型に位置決めガイドとなるような溝部などを設けることによってカップ型の金属からなる部材81を所定の位置に整列させることもできる。

【0043】

金属の部材の間に熱電材料からなる流動体を充填し、積層体を作製する工程（S43）では、積層体の外形をなすような鋳型の中に並べられたカップ型の金属からなる部材81を配置し、隙間に熱電材料からなる流動体を充填する。鋳型に用いる材料は熱電材料あるいは金属と固着しないようなものを用いることが好ましい。具体的にはカーボン、セラミック、あるいはこれらでコーティングされた金属を用いることができる。また、積層体内部が中空構造となるよう、内部に心棒を配置することが好ましい。鋳型および心棒は積層体の作製後に基本的には取り外されるが、心棒がパイプ状の中空構造を有していればそのまま残しておいても良い。その場合は心棒と積層体との間は電氣的に絶縁されている必要がある。

【0044】

第1電極15および第2電極16の作製方法（図15のS44）は、蒸着法、スパッタ法などの気相成長の他に、導電性ペーストの塗布、めっき、溶射、はんだによる接合など様々な方法を用いることができる。また、積層体の両端が金属からなる部材81で終端されていればこれを第1電極15および第2電極16として用い、S3の工程を省くことができるのはもちろんである。電極の作製を容易にするために、積層体の両端を予め研削して平坦化するなどの処理を行っても良い。なお、S3の工程は積層体作成とは独立して作成しても良い。

【0045】

また、積層体のみを製造する場合は、S1とS2との工程を実行すれば足りる。

【0046】

以下、本発明のより具体的な実施例を説明する。

10

【実施例1】

【0047】

金属11としてアルミニウムを、熱電材料12として $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ を用いて本発明のパイプ型熱発電デバイスを作製した。予め鋳造およびプレス加工によってアルミニウムと $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ を図10のようなカップ状に成形した。カップ状のアルミニウムからなる部品は最大外径7mm、最小内径4mm、高さ6.2mm、傾斜角度 20° とし、カップ状の $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ からなる部品は最大外径7mm、最小内径4mm、高さ5mm、傾斜角度 20° とした。これらの部品を積層した際の積層方向の厚みの比は無酸素銅： $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ = 7:3である。また、カップ状の部品を積層した際の積層面は、積層方向に対して 20° の角度となるようにした。200個のカップ状の $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ からなる部品と、199個のカップ状のアルミニウムからなる部品を、両端におねじ部を有する外径4mmのステンレス製の丸棒に交互に通した後、両端に外径6mm、内径5mm、長さ50mmの銅パイプのついたカップ状の銅部品を取り付け、両端をナットで締め付けることにより固定した。この際、一方の端にナットを組み付ける前にインコネル製のばねを挿入しておくことで、カップ状の部品の積層方向に一定の圧力がかかるようにした。このようにして組み立てた部品をArフローした管状炉において、500で2時間加熱した。室温まで冷やした後で部品を取り出し、ナットおよび丸棒を取り外すと、両端部に銅パイプを備えた外径約7mm、内径約4mm、長さ約700mmの、アルミニウムと $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ からなるパイプ型熱発電デバイスが得られた。

20

【0048】

上述の手順で得られたパイプ型熱発電デバイスの両端部に第1電極および第2電極としてはんだを用いて2本の銅線を接続した。次にパイプ型熱発電デバイスの両端にシリコンチューブを接続し、80の温水を循環させ、パイプ型熱発電デバイス全体を水温20に保持した水槽中に沈めたところ、2本の銅線の間から最大1530mWの電力を取り出すことができた。

30

【0049】

同様の作製方法、および無酸素銅と $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の厚みの比（7:3）で積層角度を 5° 、 10° 、 20° 、 45° のパイプ状熱発電デバイスを作製し、同様の条件で評価を行ったところ、表1に示したような発電電力が得られた。

【0050】

【表1】

40

傾斜角度 ($^\circ$)	最大発電 電力 (mW)
5	2390
10	3480
20	1530
30	670
45	130

【実施例2】

【0051】

50

金属11として無酸素銅を、熱電材料12としてBiを用いて、本発明のパイプ型熱発電デバイスを作製した。無酸素銅からなる部品は外径16mm、内径10mm、厚さ1.5mmの平板とし、Biからなる部品は外径16mm、内径10mm、厚さ0.5mmとした。これら無酸素銅とBiの部品を5個ずつ、計10枚交互に積層し、図12に示したようなダイスとパンチを用いてプレス加工を行った。プレス加工は230℃の窒素雰囲気中で、最大1000kgfの荷重をかけて行った。加工後の積層体は外径約13mm、内径約10mm、長さ約20mmの円筒形状であった。後述する測定を行った後、積層体を切断して無酸素銅とBiの積層面を観察したところ、積層面と円筒形状の軸とのなす傾斜角度は約30°であった。

【0052】

上述した手順で、無酸素銅とBiからなる積層体を合計5個作製し、直線上に積み重ねた上で窒素雰囲気にて250℃に加熱しながらホットプレスを行い、長さ約100mmの積層体を作製した。その後、積層体の両端部にインジウムを用いて2本の銅線を接続した。次にパイプ型熱発電デバイスの両端にシリコンチューブを圧入して接続しエポキシ接着剤によってチューブを固定した。パイプ型熱発電デバイスの内部に80℃の温水を循環させ、パイプ型熱発電デバイス全体を水温20℃に保持した水槽中に沈めたところ、2本の銅線の間から最大140mWの電力を取り出すことができた。

【実施例3】

【0053】

金属11として無酸素銅を、熱電材料12としてPbTeを用いて本発明のパイプ型熱発電デバイスを作製した。無酸素銅からなる部品は外径20mm、内径15mm、厚さ1.2mmの平板とし、PbTeからなる部品は外径20mm、内径15mm、厚さ0.8mmとした。これら無酸素銅とPbTeの部品を50個ずつ、計100枚交互に積層し、外径15mmのステンレス棒に通した。この試料を、水を3%含むアルゴン雰囲気中で500℃に加熱しながらホットプレスを行い、接合された長さ約100mmの積層体を作製した。

【0054】

次にステンレス製のダイスを用いて図14に示したような塑性加工を行った。加工の際には円筒内部に潤滑油を塗布したステンレス製の外径15mmの丸棒を挿入しておき、積層体に押し出し荷重を加えておよそ毎分3mmの加工速度で塑性加工を行った。加工途中で適宜引き抜き荷重を加えて荷重を調整することによって加工速度を維持した。同様の塑性加工を合計5回繰り返し行い、外径約17mm、約内径15mm、長さ約270mmの無酸素銅とPbTeからなる円筒状の積層体を作製した。後述する測定を行った後、積層体を切断して無酸素銅とBiの積層面を観察したところ、積層面と円筒形状の軸とのなす傾斜角度は約25°であった。

【0055】

積層体の両端部にはんだを用いて2本の銅線を接続した。次にパイプ型熱発電デバイスの両端にシリコンチューブを圧入して接続し、エポキシ接着剤によってチューブを固定した。パイプ型熱発電デバイスの内部に80℃の温水を循環させ、パイプ型熱発電デバイス全体を水温20℃に保持した水槽中に沈めたところ、2本の銅線の間から最大860mWの電力を取り出すことができた。

【実施例4】

【0056】

金属11として無酸素銅を、熱電材料12としてBiを用いて本発明のパイプ型熱発電デバイスを作製した。カップ型の無酸素銅からなる部品はプレス加工および切削加工により作製し、最大外径7mm、最小内径4mm、高さ6.2mm、傾斜角度20°とした。次に3.5mm周期で配置された1mm幅で高さ0.5mmの突起を有する半円筒状のカーボンからなる第1の鋳型の中に50個のカップ型の無酸素銅からなる部品を直線状に並べた。次に並べられた部品の開口部にアルマイト処理された外径4mm、肉厚0.8mm、長さ200mmのアルミパイプを挿入し、Biの融液を注ぎ込むための穴が空いた半円筒状の第2のカーボンからなる鋳型をかぶせた。

【0057】

上述のようにして組み立てられた鋳型を窒素で充填されたグローブボックスの中に移し、ホットプレートにて400℃に加熱した。次に別途加熱して融かされたBiの融液を流し込

10

20

30

40

50

み、無酸素銅からなる部品の隙間にBiを充填した。次にホットプレートによる鋳型の加熱をやめ、ホットプレートの表示温度が60 になるのを待ってから鋳型をグローブボックスから取り出した。鋳型から中身を取り出し、余分なBiを削り落としたところ、内部にアルミニウムのパイプを備えた無酸素銅とBiの積層体からなる円筒状のパイプ型熱発電デバイスが得られた。

【0058】

次に積層体の両端部にインジウムを用いて2本の銅線を接続した。そしてパイプ型熱発電デバイスの両端のアルミパイプにシリコンチューブを接続した。パイプ型熱発電デバイスの内部に80 の温水を循環させ、パイプ型熱発電デバイス全体を水温20 に保持した水槽中に沈めたところ、2本の銅線の間から最大750mWの電力を取り出すことができた。

10

【0059】

以上より、本願発明の製造方法により上述の電力量を取り出せるパイプ型熱発電デバイス、および、その積層体を製造することができた。

【0060】

従来の平板型熱発電デバイスからパイプ型熱電デバイスを作成するためには、例えば、流体熱源が流れる配管と熱発電デバイスとの間に生じる隙間を何らかの形で埋める工程を設けたりする必要などがあり、パイプ型熱電デバイスを作成する実効的な方法がなかった。

【0061】

これに対して、本願発明のパイプ型熱発電デバイス、および、その積層体の製造方法により、上述の電力量を取り出すことができるパイプ型熱電デバイスを製造することができるため、本願発明の製造方法の技術的意義は高い。

20

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明にかかるパイプ型熱発電デバイスの製造方法によって、流体の熱を利用したパイプ型の形状を有する発電デバイスを容易に生産できるので有用である。

【符号の説明】

【0063】

- 1 1 金属
- 1 2 熱電材料
- 1 5 第1電極
- 1 6 第2電極
- 1 7 パイプ型熱発電デバイス
- 1 8 貫通孔
- 1 9 溝部
- 2 1 内側の流体
- 2 2 外側の流体
- 2 3 貫通孔の軸方向
- 8 1 カップ型の金属からなる部材
- 8 2 カップ型の熱電材料からなる部材
- 9 1 開口部の軸
- 9 2 内側面
- 9 3 外側面
- 1 0 1 金属からなる部材
- 1 0 2 熱電材料からなる部材
- 1 0 3 パンチ
- 1 0 4 ダイス
- 1 1 1 加工前の積層体
- 1 1 2 加工後の積層体
- 1 1 3 ダイス

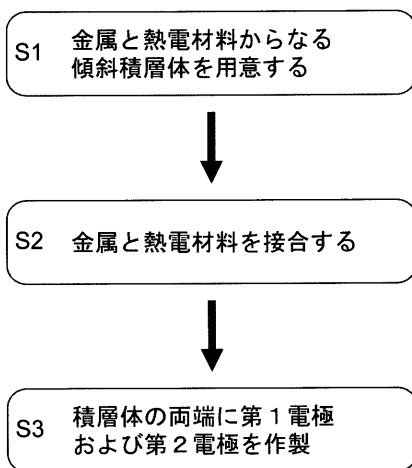
30

40

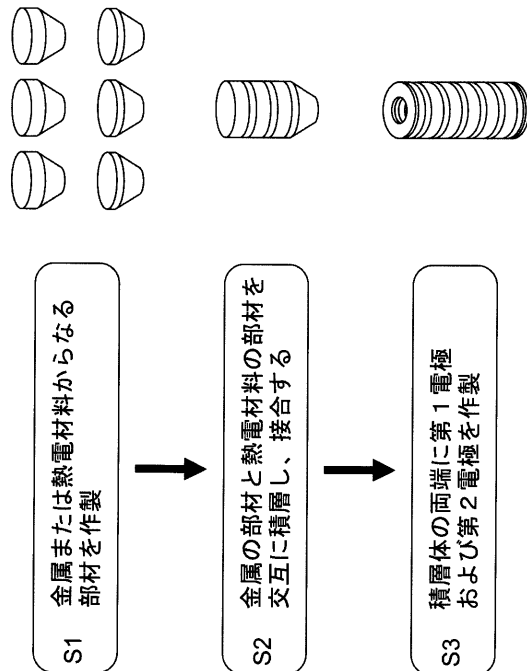
50

1 1 4 進行方向
1 7 1 心棒

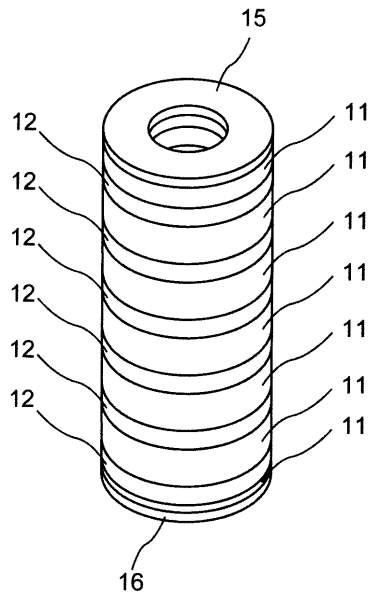
【図 1】



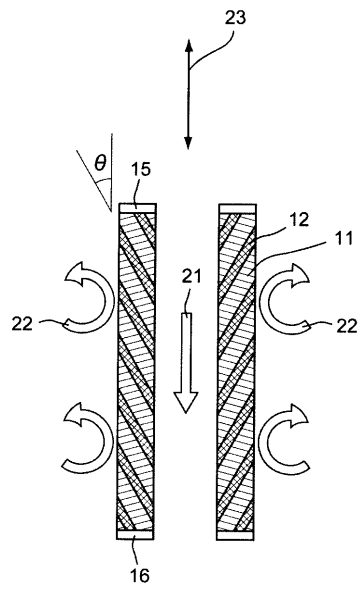
【図 2】



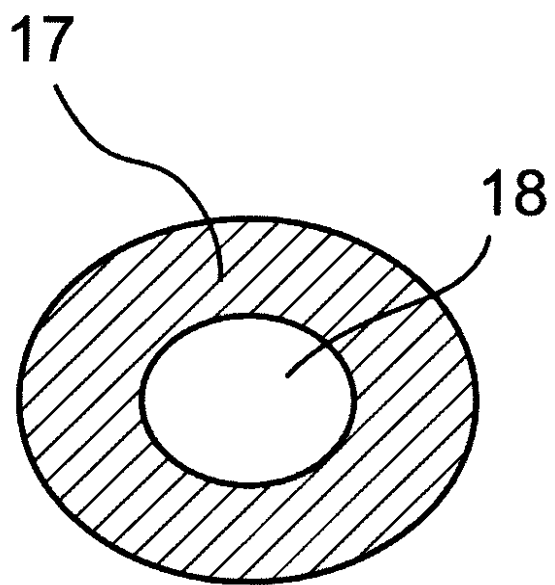
【図 3】



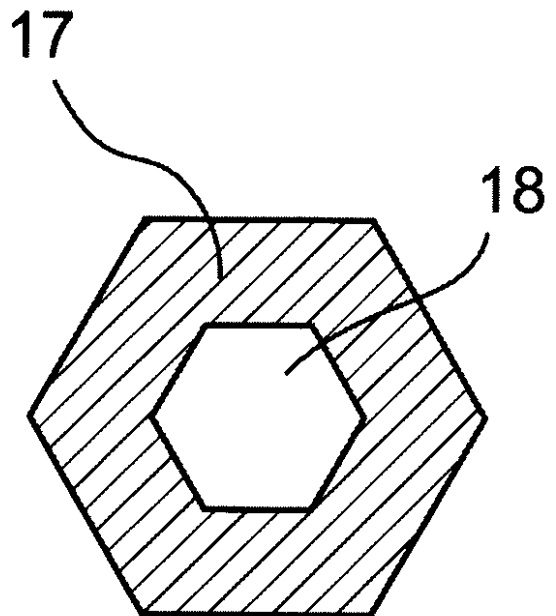
【図 4】



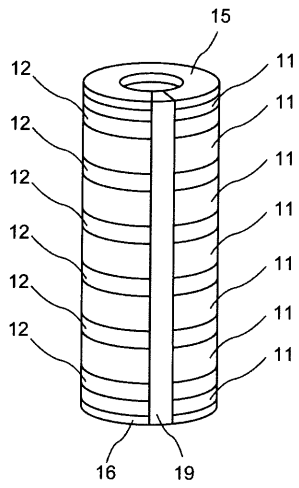
【図 5】



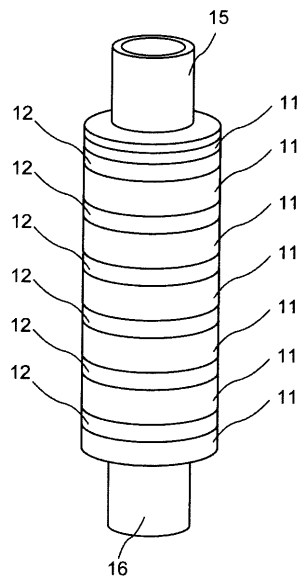
【図 6】



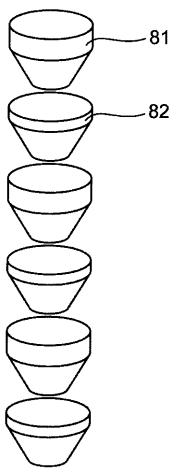
【図 7】



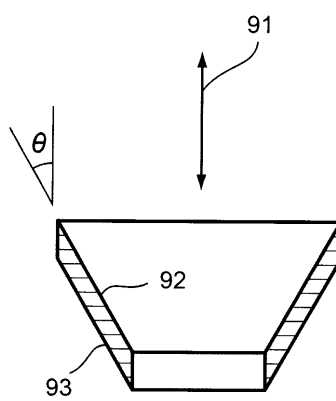
【図 8】



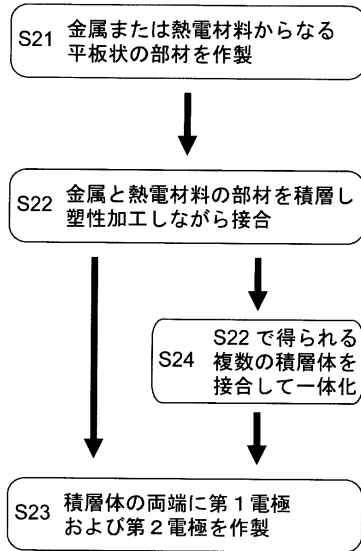
【図 9】



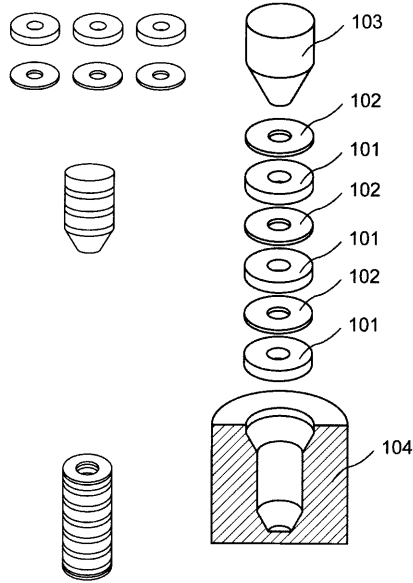
【図 10】



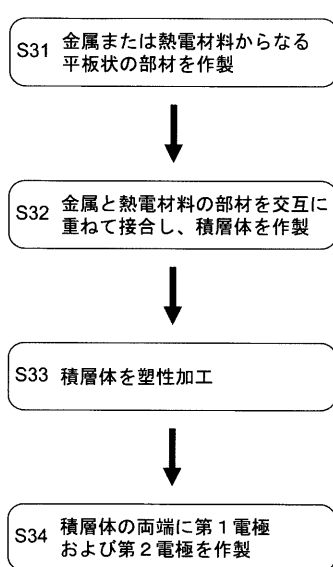
【図 1 1】



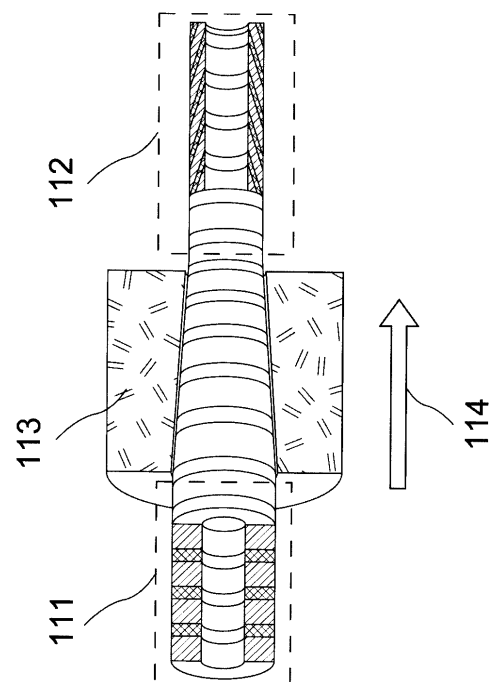
【図 1 2】



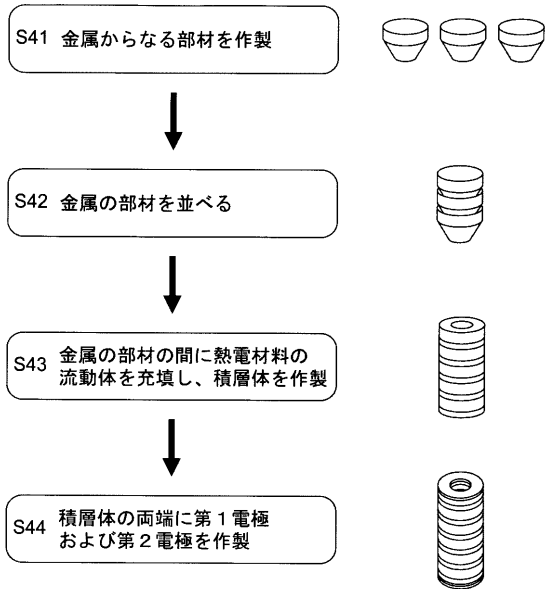
【図 1 3】



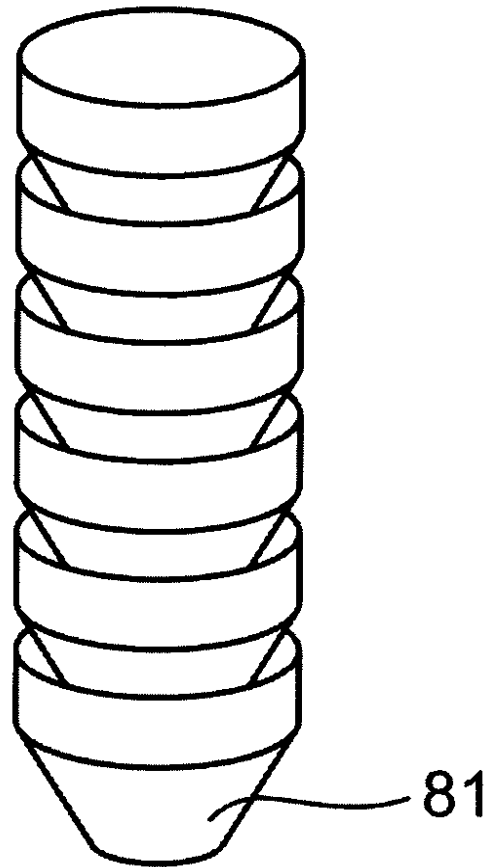
【図 1 4】



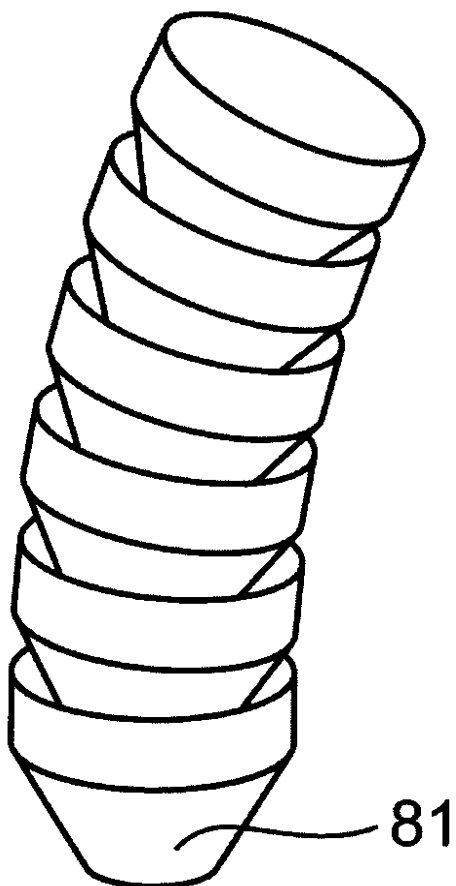
【図 15】



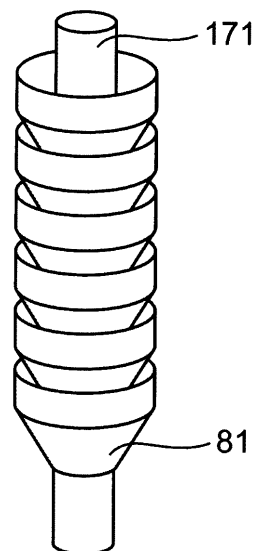
【図 16】



【図 17】



【図 18】



フロントページの続き

- (72)発明者 酒井 章裕
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 高橋 宏平
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内
- (72)発明者 山田 由佳
大阪府門真市大字門真１００６番地 パナソニック株式会社内

審査官 安田 雅彦

- (56)参考文献 特開２００１－２１７４６９（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－３１９９４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－００８３６３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００８／０５６４６６（ＷＯ，Ａ１）
独国特許出願公開第１９８０４４８７（ＤＥ，Ａ１）
米国特許出願公開第２００６／００４８８０９（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２００８／０３０３３７５（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

H 0 1 L 3 5 / 2 8 - 3 4
H 0 2 N 1 1 / 0 0