

「高効率熱電変換システムの開発」プロジェクトについて

湘南工科大学 梶川 武信 Takenobu KAJIKAWA

Key Words: 熱電材料, 地球温暖化対策, 熱電変換モジュール, 熱電変換システム

1. 背景

■熱電効果

2種の金属または半導体のp型とn型で接合部を持った対(カップル)をつくり、両接合部に温度差 ΔT をつけると熱起電力が生ずる現象をゼーベック効果と言います。これに外部負荷を接続すれば電力を取り出すことが出来ます。逆に、接合部に電流を流すと、各々の接点で吸熱・放熱が生じます。これをペルチェ効果と言います。これらは固体素子中の電子の挙動によって生ずるものですから、稼動部がなく、熱と電力の直接相互変換が可能であり、多様な応用への潜在力を秘めています。

■熱電変換の変遷

熱電効果は19世紀前半に発見され、180年以上の歴史があります。ペルチェ効果を利用した熱電冷却は、小型・軽量の特徴を活かした局所冷却や精密な温度制御に実用化が進んでいます。一方、熱電発電は効率が低いが信頼性が高いため宇宙探査機電源など特殊用途でのみ実用化されています。これまでの間、素子材料の性能は期待されたほど向上して来ませんでした。

しかし、1990年代後半に、エレクトロニクス技術の進歩と材料科学の精緻化により、大きな熱電材料革新が起こり、性能が飛躍的に向上しました。

現在、熱電変換は、その特徴を発揮し、省エネルギーや地球環境問題解決への強力なツールとして活躍できる可能性が生まれてきたと考えています。

■熱電変換効率とは

熱電変換効率 η は、熱電変換素子に流入する熱量 Q_a と電力 P_g の比で定義され、熱電変換の基本関係から次式で表わされます。

$$\eta = \frac{P_g}{Q_a} = \frac{\Delta T_j}{T_{hj}} \frac{\frac{m}{1+m}}{1 + \frac{1+m}{ZT_{hj}} - \frac{\Delta T_j}{2T_{hj}(1+m)}}$$

ただし、 T は温度(K)、 Z は熱電性能指数(1/K)、 m は(負荷抵抗)/(内部抵抗)、添字 hj は高温接合部温度(K)です。

この関係から、効率を高めるには、温度差を大きくとり、熱電性能指数 Z 値を高めることであることがわかります。

■最重要因子：熱電性能指数 Z

性能指数 Z は、材料の性能を表わすパラメータの一つであり、次式で定義されます。

(λ :熱伝導率(W/mK), σ :導電率(S/m), ρ :抵

抗率(Ωm)、 α :ゼーベック係数(V/K))

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\lambda} = \frac{\alpha^2\sigma}{\lambda}$$

熱電材料の性能向上とは、この Z 値を高めることに他なりません。また、この Z 値に温度を掛けて無次元化した無次元性能指数 ZT の値を高くすることでもあります。図1は ZT 値と温度比(=低温接合部温度/高温接合部温度)に対する熱電変換効率を示します。

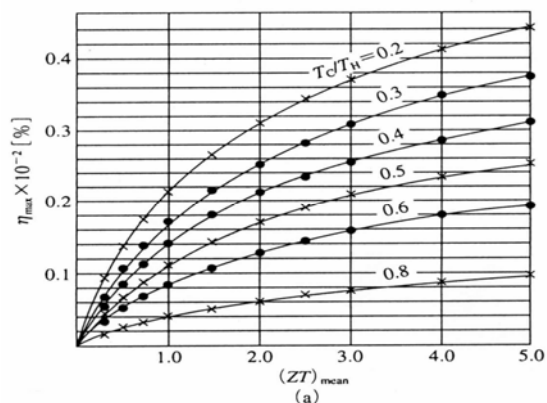


図1 ZT 値と温度比および熱電変換効率の関係

■性能向上のアプローチ

熱電変換における近年の研究開発は、 Z 値を上昇させるために、ゼーベック係数を高く保ちつつ、導電率 σ と熱伝導率 λ の関係を分断するために力が注がれてきました。熱伝導率の中の電気を運ぶことに関係しない成分の極小化を図っています。例えば、複雑結晶構造系材料やナノレベル粒界の制御等の研究が、材料基礎科学から材料製造プロセス工学に至る広範囲の学問分野にまたがって行われてきました。最近、その努力が実りはじめ、これまでにない高い Z 値が見出され、 ZT 値では1をはるかに超え2以上の素子も作成されるようになり、今までなかなか打ち破れなかった性能向上の見通しが、ようやく明らかになってきました。

■モジュール化とシステム化技術の重要性

素子材料の性能向上とともに熱電変換システムを実用化する上で重要な課題は、熱電変換素子を電極と接合させてモジュールを作成することと熱電変換モジュールと熱源との間の熱抵抗の低減です。高温側と低温側の熱源間に大きな温度差がありながら、熱電変換素子と電極接合、及びモジュールと熱交換器による熱電変換部の構成を誤ると、熱電変換素子両端の温度差は半分にも満たなくなります。

熱源から熱電変換素子への熱伝達形態は、用途

に応じて、対流、放射、熱伝導またはその組み合わせになりますが、各形態に応じた熱輸送手段の伝熱促進が極めて重要です。経済性と信頼性も加味して的確なシステム構築が不可欠です。

2. 本プロジェクトの位置付け

■国の支援

最近の材料開発の新たな展開は、熱を直接電力に変換出来る熱電変換に新たな光明をもたらしました。その結果、熱電変換システムが、国の推進するエネルギー消費削減の施策「地球温暖化対策推進大綱」に位置づけられている「革新的エネルギー消費削減技術」の一つに取り上げられることになりました。国の支援（2/3助成）による、かつて無い予算規模（5年間で約25億円）と研究開発チームによる「高効率熱電変換システムの開発」が2002年度から5ヵ年計画で始まりました。

■政策的位置付けと本プロジェクトによる期待効果

地球温暖化対策推進大綱の中では、2008～2010年に二酸化炭素排出量を1990年比で2%削減する。そのうち「革新的なエネルギー・環境技術」で0.6%削減する。本プロジェクトによる熱電変換システムの実用化により、二酸化炭素排出抑制への貢献として2010年には7.3万トン、発電量として213GWh/年の省エネルギー達成を目指します。

■目標

産業および民生の分野から発生する排熱などの未利用熱エネルギーを熱電変換素子によって電気エネルギーに変換・利用することの出来る熱電変換モジュールおよび熱電変換システム技術を実用化します。

■研究開発の技術目標

○高効率熱電変換モジュールの開発

熱電変換モジュールの両電極間温度差550Kのとき、熱電変換効率15%の目処を確立します。

○熱電変換システムの開発

産業用および民生用での各種排熱を利用した熱電変換システムを実証し実用化技術を確立します。

■個別開発テーマと担当

○高効率熱電変換モジュールの開発

- ・高温域 Zn-Sb 系, 低温域 Bi-Te 系材料を用いたカスケードモジュールの開発
(宇部興産(株))
- ・高温域 Co-Sb 系, 低温域 Bi-Te 系材料を用いたカスケードモジュールの開発
(株)エコ・トゥエンティワン
- ・高温域シリサイド系, 低温域 Bi-Te 系材料を用いたカスケードモジュールの開発
(株)小松製作所

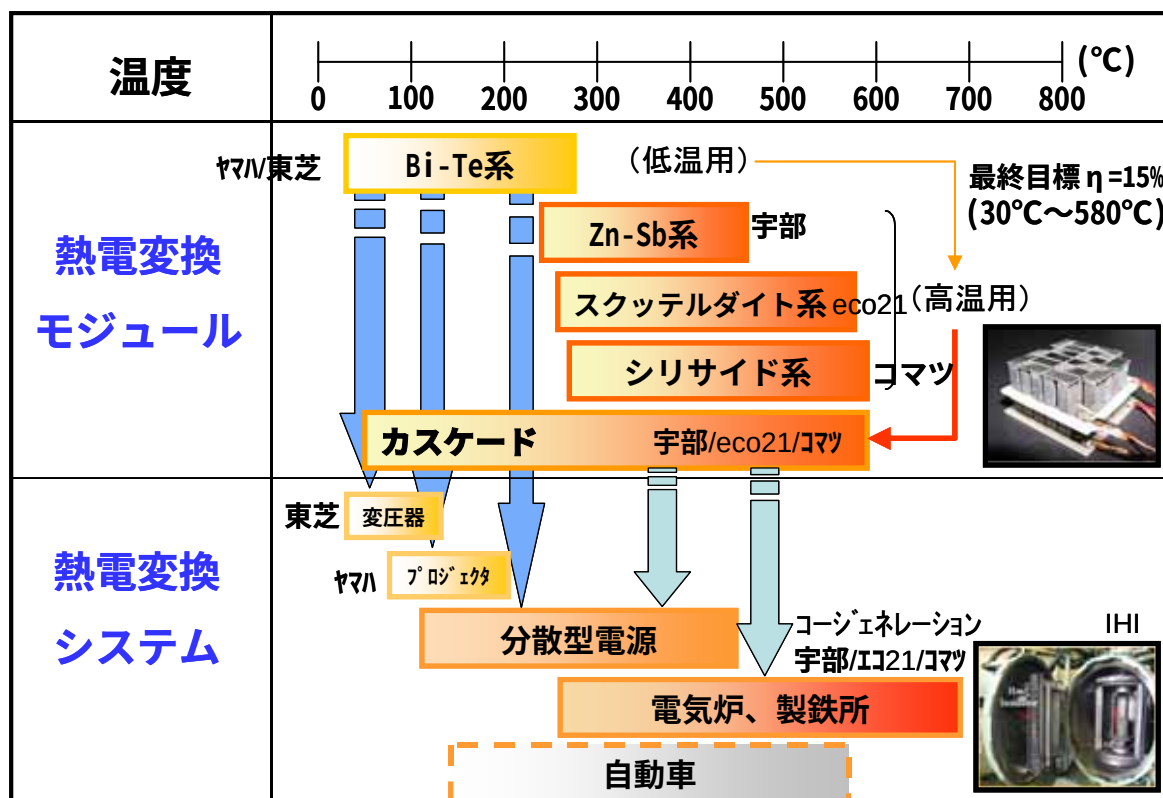


図2 熱電変換モジュール&システムの適用温度域

3. 本プロジェクトの目標と開発テーマ

- ・ プロジェクター光源等の低温域排熱利用熱電変換モジュールの開発
(ヤマハ㈱)

○熱電変換システムの開発

- ・ ディーゼルエンジンコージェネレーション向け高効率熱電変換システムの開発
(㈱小松製作所)
- ・ 抵抗加熱式工業炉用熱電変換システムの開発
(石川島播磨重工業㈱)
- ・ 低温排熱 (変圧器用等) 回収熱電変換システムの開発
(㈱東芝)
- ・ プロジェクター光源等の低温域排熱利用熱電変換システムの開発
(ヤマハ㈱)

図2は熱電変換モジュールと熱電変換システムの関係を実用温度域に応じて整理したものです。

4. 研究開発成果 (H16 年度末の中間評価結果)

■高効率熱電変換モジュールの開発成果

- 高温域 Zn-Sb 系, 低温域 Bi-Te 系材料を用いたカスケードモジュールの開発 (宇部興産㈱)
 - ・ 作製プロセスと元素添加により β -Zn₄Sb₃ の高性能化を達成。
 - ・ 素子断面積の最適化による p 型 Zn-Sb 系/n 型 Co-Sb 系材料を用いたカスケードモジュールにより変換効率 4.5% ($\Delta T=200K$) を達成
- 高温域 Co-Sb 系, 低温域 Bi-Te 系材料を用いたカスケードモジュールの開発 (㈱エコ・トゥエンティワン)

- ・ Co-Sb 系スクッテルダイト系材料をベースに希土類金属添加による高性能化を達成。
- ・ 原料組成粉に急速凝固法の確立。
- ・ カスケードモジュールで変換効率 9% ($\Delta T=400K$) 達成。

○高温域シリサイド系, 低温域 Bi-Te 系材料を用いたカスケードモジュールの開発 (㈱小松製作所)

- ・ 高温シリサイド系モジュールで変換効率 8.4% 達成。
- ・ 低温域 Bi-Te 系材料で変換効率 7.2% を達成。
- ・ 両者を使用したカスケードモジュールで世界最高レベルの変換効率 12.1% を達成。

○プロジェクター光源等の低温域排熱利用熱電変換モジュールの開発 (ヤマハ㈱)

- ・ 独自の液体急冷法を確立。
- ・ 結晶方位制御と固化成型技術により世界最高水準の変換効率 5.6% ($\Delta T=150K$) を達成。

■熱電変換システムの開発成果

- ディーゼルエンジンコージェネレーション向け高効率熱電変換システムの開発 (㈱小松製作所)
 - ・ 熱抵抗低減を図るため、相変化による沸騰・凝縮型熱交換器を完成。
 - ・ 熱交換率 60.5%、システム効率 3.4% を達成。
- 抵抗加熱式工業炉用熱電変換システムの開発 (石川島播磨重工業㈱)
 - ・ 受熱部に熱放射を利用し、熱抵抗を飛躍的に低減。
 - ・ ユニット効率 6.9% を達成。

表 1 高効率熱電変換モジュールの開発目標と達成度

分類	熱電変換モジュール	目標	使用温度域 TH~TL (ΔT)	目標 効率[%]	実績 効率[%]	達成度
(1) 高温域 熱電変換モジュール & カスケード型熱電変換 モジュール	① Zn-Sb	中間	450°C~250°C 723K~523K(200K)	4.5 (Zn-Sb 系)	4.5 (Zn-Sb 系 /Co-Sb 系)	達成
		最終		5.5	—	—
	② Zn-Sb/Bi-Te カスケード	最終	450°C~50°C 723K~323K(400K)	11.0	—	—
		中間	427°C~27°C	9.0	9.9	達成
	③ Co-Sb/Bi-Te カスケード	最終	700K~300K(400K)	11.5	—	—
		中間	580°C~30°C	12.0	12.4	達成
(2) 低温域 熱電変換モジュール	① Bi-Te	最終	130°C~30°C 403K~303K(100K)	3.6	2.8	—
		中間		4.2	—	—
	② Bi-Te	最終	200°C~50°C 473K~323K(150K)	3.5	5.5	達成
		中間		5.3	—	—

表2 高効率熱電変換システムの開発目標と達成度

分類	熱電変換システム	目標効率		実績効率[%]			達成度
				現状		H16年度末	
産業用	① 抵抗加熱式工業炉用 (IHI)	中間	・モジュール端温度400℃～50℃の輻射伝熱環境下で効率4.5%のユニット*1を開発	・ユニット効率6.2% (発現率82%)	←	←	達成
		最終	・モジュール端温度600℃～50℃の輻射伝熱環境下で効率10.0%のユニット開発	—	—	—	—
	② デイゼンエンジン・コージェネレーション向け (コマツ)	中間	・熱交換器効率58% ・500℃～50℃の熱源条件下でシステム効率3.4%、発電出力1kW級開発	・熱交換器効率60.5% ・システム効率3.1%	・単一ユニット*2で効率3.4%達成	1kW級で3.4%達成見込	達成
		最終	・熱交換器効率77% ・500℃～50℃の熱源条件下でシステム効率4.3%、発電出力3kW級を開発	—	—	—	—
	③ 変圧器用 (東芝)	中間	・熱電変換システムとして2.0%の目処を確立	・2.0%の道筋を得た	・2.0%の目処を確立	モジュール達成が条件	達成
		最終	・社会実用関連機器適用システムとして3.0%の目処を確立	—	—	—	—
民生用	① プロジェクター用 (ヤマハ)	中間	・150℃～50℃の熱源条件下で システム効率2.0% ・200℃～50℃の熱源条件下で システム効率3.0%	・150℃～50℃で2.2% ・200℃～50℃で3.2%	←	←	達成
		最終	・150℃～50℃の熱源条件下でシステム効率3.2% ・200℃～50℃の熱源条件下でシステム効率4.5%	—	—	—	—

*1 ユニット：熱電変換システムの最小単位

*2 単一ユニット16ヶで1kW級システムを構成

○低温排熱 (変圧器用等) 回収熱電変換システムの開発 (株東芝)

- ・低温排熱回収要素試験用小型システムで、熱電変換ユニット効率 2% ($\Delta T = 80K$) を達成。

○プロジェクター光源等の低温域排熱利用熱電変換システムの開発 (ヤマハ株)

- ・ランプ外壁から吸熱伝導部材を介して集熱部最適設計を確立。
- ・システム変換効率 3.2% ($\Delta T = 150K$) 達成。

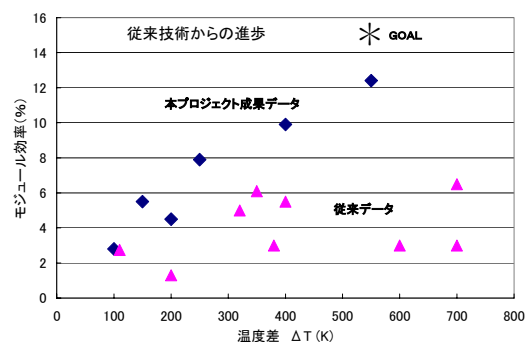


図3 熱電変換モジュールの効率の進展

5. 成果の位置付けとコスト見通し

熱電冷却システムは、その利便性、局所性、精密制御性、応答性といった特徴を発揮して、性能が少し低いにもかかわらず実用に供されています。発電の場合には、競合技術のレベルが高いので熱電モジュールの高効率化は実用化に対して必須条件となっています。

図3は、従来モジュールにおける変換効率の実績と本プロジェクトにおいて達成された成果について比較したのですが、概略的に、ほぼ従来の2倍の高性能化が達成できたといえると思います。高温域ではプロジェクト終了時には、約3倍の高性能化されたといえるレベルに達すると想定しています。また、プロジェクトの中では、高性能化に加えて、信頼性試験を実施し、耐久性のあるモジュール技術の確立を目指しています。

コスト見通しに対しては、図4に示されるように、熱電モジュールの製造工程がエレクトロニクス産業の大量生産効果をもっていることから、生産量に対して飛躍的なコスト低減が経験的に可能であると見通されています。

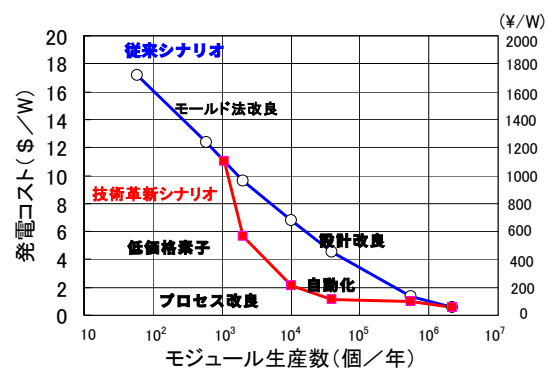


図4 熱電発電モジュールコスト低減化シナリオの例

現状、市場に提供されている低温用発電モジュールは1000円/Wレベル(数千個/年生産)ですが、本プロジェクトにおいては高効率化と低コスト化を進め、100円/Wレベル(200万個/年生産)のモジュールを社会に提供し、普及させる考えです。