

新連載

熱あるところ

“熱電”あり!

*What's
Thermoelectrics ?*

～熱電変換技術とは～

梶川 武信 *Takenobu Kajikawa*

熱を直接電気に変換する熱電発電と電流を固体（半導体）に流し精密冷却を行う熱電冷却は、排熱利用による省エネルギー技術として炭酸ガス使用量の削減に役立つこと及び、将来炭化水素系冷媒を用いない夢の冷却システムとしても地球温暖化対策に役立つ技術の可能性を持っている。近年材料革新技術により高効率化の見通しが明るくなってきたこともあり、この熱電変換が注目され始めている。

【前編】

●木星に接近する惑星間探査機（イメージ図）
バイオニア、ガリレオ、カッシーニなど惑星間探査機では、熱電素子対を多数配置した発電装置が通信用電力源として使用されている。

熱は、太陽熱に代表されるように身の回りに満ちあふれ、エネルギーシステムの中では色々な形で利用され、変換されて最終的には宇宙へ放出されている。一般的に熱は、電気や化学あるいは機械エネルギーよりも扱いにくく、質的にも劣るとみられ、その取り扱いを効率的、経済的に行おうとすると大変やっかいな存在であるが、必要欠くべからざるエネルギーであることも事実である。

熱は、ある温度領域にわたって、化石燃料の燃焼や、電気加熱又、摩擦熱のように機械的エネルギーから作ることができる。そのような熱利用のニーズの中に高精度に、局所的にあるいは高速応答性を持って熱(温度)を得たいとかあるいは又、冷却したいという分野は民生、産業、運輸の各部門の中に数多く見られる。その中核技術に熱電冷却(加熱)又は、電子冷却(加熱)と呼ばれる技術がある。

一方、熱を用いて電気を得る方法には、熱を高温高压蒸気に変えてその力でタービンを回すランキンサイクルなど多くの方法があるが、熱電発電技術と呼ばれる熱を電気に直接変換する技術がある。

ここで掲げた二つの技術「熱電冷却技術」と「熱電発電技術」は表裏一体であり、一言で熱電変換技術と総称する技術が今回のメインテーマである。熱に関することがこれだけ身近にありながら、多分読者の

多くは「熱電変換技術」という技術の存在は御存じでも、「今、ここに使っているよ」と言われる方々は少ないと思う。

そこで「熱電変換とは何?」「何故今熱電変換なのか」という疑問に答えるべく、熱電変換の過去、現在をたどり、未来を展望してみたい。ちなみに、タイトルに掲げた「熱あるところ、熱電あり」は、大学の私の研究室に貼られているコピーで、熱電変換の研究を行う場合の原点を示したものである。これを今回の連載のタイトルとしたのは、熱電の専門家以外の分野の方々には、この視点でご自身の身の回りやご専門分野を眺めていただき、熱電の有効活用のきっかけとして頂ければの願いを込めたものである。「熱電変換」に関する連載は3回を予定しているので、第1回目は、原理的なところと最新の情報も取り入れながら歴史的な流れを解説したい。

熱電変換のしくみ

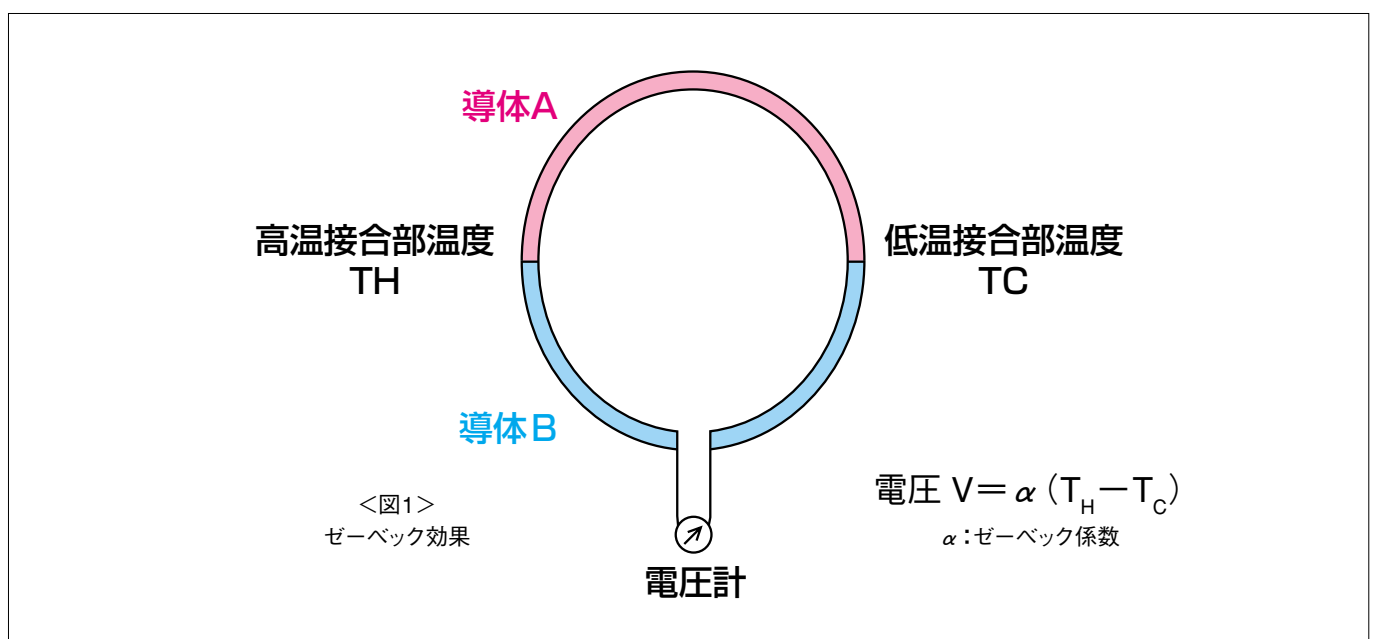
熱電変換を広義にとると、熱を直接主には電子(又は正孔)という電荷の荷体を介在して起こす種々の変換方式ということができる。今回の主題となる原理は、ゼーベック効果による発電とその逆の現象のペルチエ効果であるが、これ以外の熱電変換技術には、熱(温度差)による電子放射の差(仕事関数の差)を利用した熱電子発

電や、 β ”アルミナの特異な良導電性と温度差をナトリウム蒸気圧力差に変換してナトリウムイオンを駆動するアルカリ温度差電池(AMTEC)がある。温度差のある場に磁界を導入すると荷電体の動きは磁界の影響を受け、いわゆる熱磁気電流効果(例えばネルンスト効果)が生じ、それを利用した熱電変換もある。広義の熱電変換の個々については又、必要に応じて取り挙げて頂くとして、ここでは、はじめに記したゼーベック効果とペルチエ効果について、その仕組みを明らかにし、その工学的応用について展開して行きたい。

ゼーベック効果 (熱電発電の原理)

<図1>のように2種類の導体(又は半導体)を接合して閉じた回路を作り、2つの接合部を異なる温度に保つと、接合部間にその間の温度差と熱電能と呼ばれる物質の性質のみによって決まる物性値に比例した起電力が発生する。この現象を1821年に発見したゼーベック(T.J. Seebeck :1770-1831)の名前をとりゼーベック効果という。

物質固有な熱により発電できる能力を示す熱電能はゼーベック係数と呼ばれ、単位温度差当りに発生する起電力の大きさ(V/K)がその単位となっている。金属で

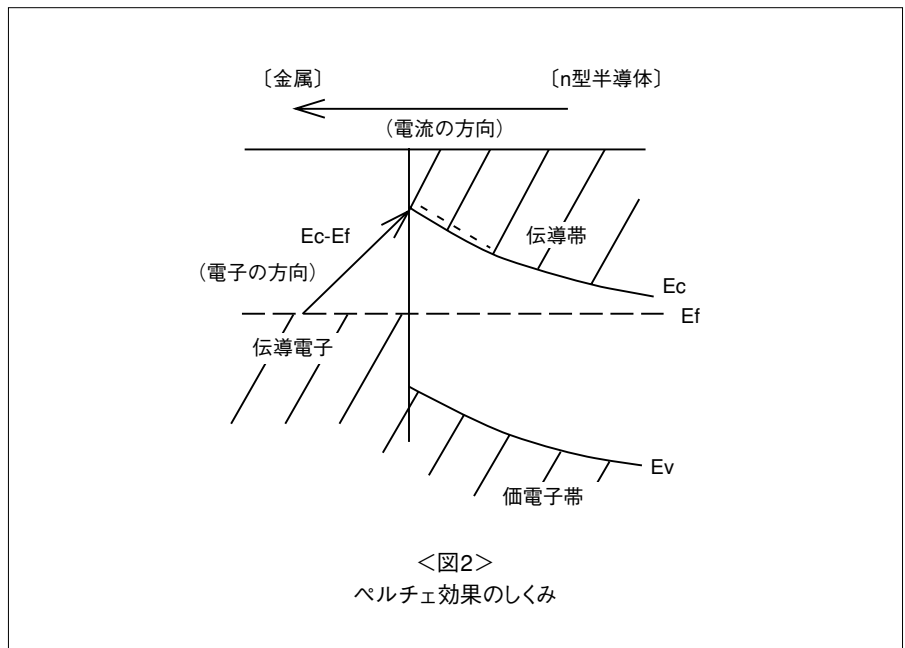


は、数～10数 $\mu\text{V}/\text{K}$ が一般的で、半導体では約 $100 \mu\text{V}/\text{K}$ のオーダーから数 $100 \mu\text{V}/\text{K}$ になるものもあるが、人為的に制御することができる。ちなみに、絶縁体に近くなると数 $10\text{mV}/\text{K}$ という大きい値をもつ場合がある。導電率とは逆比例的な関係になっている。

温度計測に用いられる熱電対(クロメルアルメル、銅コンスタンタンや白金合金)は、このゼーベック効果を利用したもので、温度に対してできるだけ直線性の良いものを選ばれる。熱電変換では電流が流れるため内部抵抗が低い必要があり、同時にできるだけ大きい起電力が必要となってくる。従って、温度に対する直線性は不要で、通常用いられる熱電半導体では熱起電力は大きい、その反面温度依存性も大きい特性を持っている。常温から 250°C 位までの発電や熱電冷却で用いられる材料にビスマス・テルル系材料がある。例えば、n型素子: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.51}$ 、p型素子: $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ が挙げられる。これらは常温付近でキャリア濃度などが人為的に操作されて最適化され $200 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度のゼーベック係数を持っている。1素子での単位温度差当りの熱起電力は小さいので、大きい出力電圧を得るためには、温度差を大きくとるか又は、各々を直列に接続していくことになる。上記の素子を用いると温度差 100K で1素子当たり 20mV となるから、通常の電池の 1.5V を得るためには少なくとも75個直列にしなければならない。出力のことを考えるとその2倍の150個程度が必要となる。

ペルチェ効果 (熱電冷却の原理)

ペルチェ効果はゼーベック効果の全く逆の現象で、1834年ペルチェ(J.C.A. Peltier :1785-1845)により見出された。二種類の導体(又は半導体)を接合した界面に電流を流すと、電流の方向に依存して電流の大きさとゼーベック係数の大きさ及び、その点の温度に比例した熱量を発生(発熱)又は、放出(吸熱)する。キャリアの流れと熱流の方向が一致する場合は熱を吸収し、接合部は冷却される方向に働



く。その様子は<図2>のように接合部の境界で、低いエネルギーを持つ電子は半導体側に運び上げられ、高いエネルギー状態に上がることになり、この時エネルギーは、格子から奪っていくので、吸熱現象となる。

熱電変換のしくみと特徴

熱電発電ではゼーベック効果及び、熱電冷却ではペルチェ効果とその原理であると述べたが、その効果を工学的にどのように利用するのかについて次に述べたい。

熱電変換システムの基本は、<図3>に示す熱電素子対と呼ばれるものとなる。図は発電の場合が示されている。n型半導体とp型半導体は電極を介して電氣的に直列に接続される。電極を介さず直接接合する場合も時にはある。熱的には並列に熱流が素子内を流れると同時に両端(図では上下)に温度差を生じさせる。ゼーベック効果のところでの例示で示したように1つ1つの素子の起電力が小さいのでこれを多数集合させる。それを熱電モジュールと呼ぶ。<図4>にはその構成を示す。この例では17対のp-n素子対が直列接続されて1つのモジュールを形成していることがわかる。上下には絶縁基板が熱伝達体との接触において電氣的短絡

を防ぐために必要に応じて付けられる。両端は電極のリード線の取り出し部となっている。

熱電変換システムは、「熱あるところ熱電あり」の原則どおりにあらゆる熱のある場での利用が考えられるが、その特徴は、(1)駆動部がないので静かであり又、振動もない。(2)構造が単純で簡単で、そのためメンテナンスフリーで信頼性の高いシステムを作りやすく又、ユニット化しやすい。(3)効率が設備の規模にほとんど無関係であるため、小規模から順次積み上げて大電力化していくことができる。(4)変動に対応しやすい応答性の良さを持っている。(5)発電に関してはどんな熱源や 200K 程度の低温から 2000K 程度の高温にも対応できる素子材料がある。直流での発電である。(6)冷却について言えば、局所性及び、超精密制御性にすぐれており、(7)欠点としては従来は効率が低いといわれ又、普及していないため高価である。しかし、半導体産業に見られる大量生産効果を上げられるモジュール構造を持っているので、大量生産になると価格の低下が十分期待できること及び、新しい材料研究が従来の低効率であるとイメージを打破しつつあり、この欠点も見直されている段階にあることは後におわかりいただけると思う。

今、何故熱電変換が注目され始めたか

これは、この連載を通じて語られることであるが、一言でいえば「ニーズとシーズが合致しはじめた時期」といえる。経済産業省では、H.12及び13年度における2年間の「先導研究」の成果を受けて、H14.9.2に熱電研究開発者にとって永年の夢であった熱電変換システムの国家プロジェクトが2/3の補助事業という形であるが、「高効率熱電変換システムの開発事業」5ヵ年計画としてスタートした。これは明確に実用化を目標にしたプロジェクトで、地球温暖化対策の「革新的温暖化対策技術プログラム」の中の一つと位置付けられている。その詳細はいずれ述べるとして、この例により、熱電産業界としても具体的に動

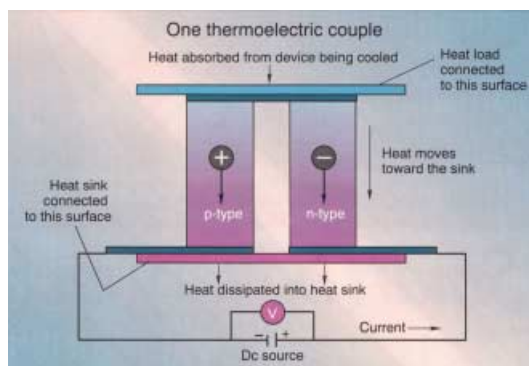
き始めた時期に現在があるという認識を持っていただけたらと思う。

まずは、シーズ面である熱電変換技術発展の歴史から眺めてみることにする。

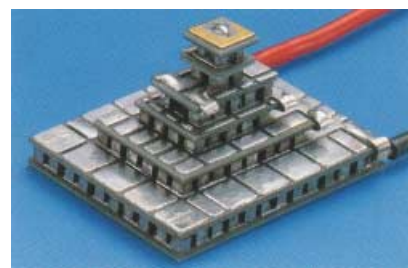
第1の波と言っても良い創成期では、文献によれば、1821年医者であったT.J.ゼーベックにより、前述の現象を実験的にプロシヤ科学アカデミーで示したとされている。当時のあらゆる種類の導体について熱電能を実験的に調べ上げゼーベック系列とも呼ばれた貴重なデータをとった。1834年にフランス、パリの時計技師であったJ.C.A.ペルチェは前述のペルチェ効果の現象を見い出したことを学術雑誌に報告したとことである。1851年にはケルビン卿(W.トムソン:1824-1907)がゼーベック効果とペルチェ効果の関係が表裏一体であることを理論的に示した。工学的応用への展開は

1885年のレーリーによる熱電発電の可能性の提案が最初とされている。

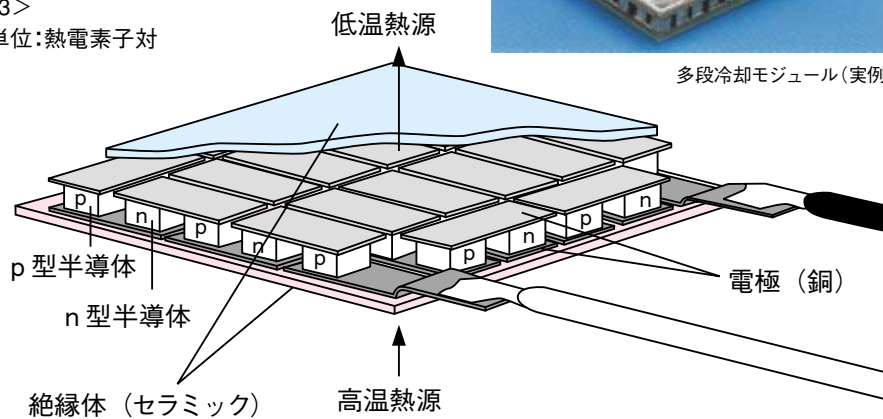
第2の波のきっかけはウクライナ生れのA.F.ヨッフエ(1880-1960)で、1929年半導体を使えば熱電発電の効率を飛躍的に向上出来ることを理論的に提案した最初の人物である。ソ連科学アカデミー半導体研究科の所長に1952年に就任し熱電半導体の基礎を築いた人である。全世界から“半導体の父”とも呼ばれているとソ連の本には書かれている。1940年代の灯油ランプの排熱や飯ごうの中に組み込まれた熱電対の集合体によるラジオ用電源など実用的な形で使われるようになった。1954年にジェネラル・エレクトリック社の技術者であったH.J.ゴールズミットは、擬多元合全系にすることにより、飛躍的に性能を上げることを提案し、現在の熱電冷却の柱となってい



<図3>
熱電変換の最小単位:熱電素子対



多段冷却モジュール(実例)



<図4>
熱電モジュールの構成

るビスマス・テルル系材料で実証した。これを受けて多くの企業は冷蔵庫など応用製品に挑戦したが、残念ながら生き残ったのは温度を精密に制御する電子恒温装置であった。この失敗の後遺症が長く尾を引くことになる。しかし、第2の波での主役は宇宙用熱電発電といえる。宇宙開発の創成期に特にポイジャーやパイオニアで知ら

れる太陽光の届かない惑星間探査機の通信用電源として実用化された。<図5>にラジオアイソトープを中心において高温電源とし、その周りに<図6>に示すように熱電素子対を多数配置した発電装置が作られ、<図7>に示すような形で惑星間探査機に組み込まれた。当初は2.7W程度であったが、木星探査用のガリレオ衛星では

約300Wに達している電力を供給出来るようになってきている。ポイジャーは20年以上無保守で働き続け、冥王星の写真を送信してきたことでも有名である。

このように第2の波は1950年代から70年代後半と位置付けられる。その間、電子冷却の実用化が静かに進行した時期で、90年代に入り、情報産業の発展と共に局所冷却素子として飛躍的な成長を遂げ、年間売上が120億円を超えてひとつの産業分野を形成するに至っている。

1970年代から1990年前半までは熱電材料の性能という点からは停滞期、言い換えれば技術の雌伏の時であった時期である。1973年のオイルショックですべての新エネルギーの技術開発が一斉に見直され、研究開発に多くの研究者が乗り出した時、熱電のみは第2の波での期待の反動から余り脚光を浴びることはなかった。<図8>を見ていただきたい、これは熱電変換材料の素子性能の変遷を1980-2000年について示したものである。1980年代までと比較し、今まさに熱電材料の世界に何かが起っていることが一目瞭然といえる図である。熱電材料の詳しいことは紙面の都合で次回以降に譲りたいが、明らかに従来とは違う新しい熱電の第3の波が今まさに来ようとしている。これを活用するデバイス、システムの可能性が大きく開けてきた時とも言えよう。

参考文献

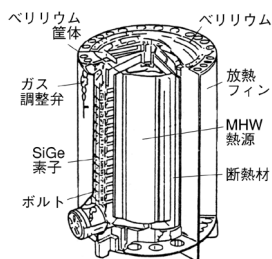
絶版となっているものが多いので、最新入手できる教科書的なものを示す。

- (1) 坂田亮ら編、熱電変換工学、リアライズ社 ISBN 4-89808-029-4C3055 (2001.3)
- (2) D.M.Rowe編、CRC Handbook on Thermoelectrics、CRC Press (1995)

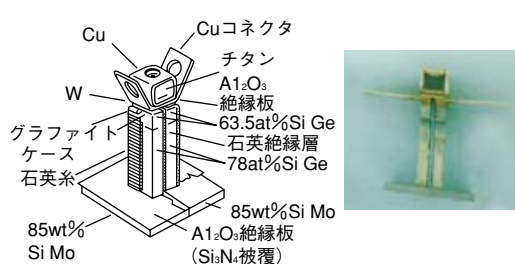
著者略歴

梶川 武信(かじかわ たけのぶ)

昭和39年 名古屋大学工学部電子工学科卒業
 昭和41年 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了
 経済産業省産業技術総合研究所(旧電子技術総合研究所)入所
 平成4年 湘南工科大学教授(電気電子メディア工学科)
 平成14年 副学長
 経済産業省「高効率熱電変換システムの開発事業」プロジェクトリーダー
 著書/熱電変換工学(共著・編)
 熱電変換システム技術総覧(共著・編)



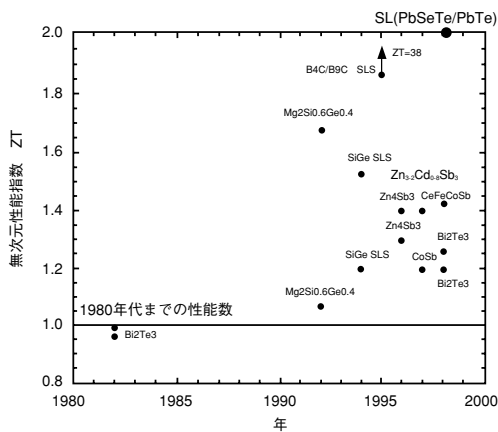
<図5>
ラジオアイソトープ熱源熱電発電機の構造



<図6>
宇宙用熱電発電機の素子対(ジェット推進研究所にて)



<図7>
ポイジャー惑星間探査機(モックアップ)に組込まれている熱電発電機(ジェット推進研究所にて)



<図8>
熱電性能の向上の変遷

※性能指数 (Figure of Merit) 通常“Z”であらわす。熱電素子の性能をあらわす指数である。熱電材料の3つの物性値からなっており、(ゼーベック係数)²×(導電率)/熱伝導率)であらわされる。次元は温度の逆数: K⁻¹となる。現在使われている電子冷却素子であるビスマス・テルル系では2.8~3×10⁻³K⁻¹である。温度Tを掛けZTとして無次元化し無次元性能指数と呼ばれている。効率・成績係数に大きい影響を与える。現状ZT=0.8が最高であるが近年図に示したように1を越え2に迫るものが現われ始め注目されている。

熱あるところ

“熱電”あり!

What's Thermoelectrics ?

～熱電変換システムの現状と動向～

【中編】

梶川 武信 *Takenobu Kajikawa*

前号(Autumn2002 vol.19)では、原理的、歴史的な視点から熱電変換(熱電発電と熱電冷却)技術について眺めてみた。今回は、「現状どうなっているか」という視点から熱電変換システムを中心に技術を紹介し、熱あるところ熱電ありを実感していただきたい。

熱電システムの特徴と 実用化の流れ

熱電変換システムでは半導体などの固体素子を多数組み合わせるため熱源や発電電力の規模を問わず、温度域も発電ではLNG(液体天然ガス)の温度-160℃から、燃焼ガスの高温域2000℃程度までの幅広い領域を対象としている。冷却では、極低温域から現状では常温～100℃前後までの温度域で利用される。又、熱源の種類にも関係なく適用できる。例えば、化石燃料の燃焼(気体)、原子炉熱(固体)、ラジオアイソトープ崩壊熱(固体)、太陽熱、地熱(温泉)、海洋温度差などの自然エネルギー(固体、液体、気体)、産業プロセスでの排熱(高炉排熱、電気炉排熱、セメント等の加工炉などの排熱)、民生用(家電機器、ゴミ処理場、コジェネ等)及び、運輸部門からの排熱、その他の未利用熱を対象とすることができる。熱電冷却

システムを対象とするものは、潜水艦、列車及び駐機中の航空機の空調といった大型のものから、局所冷却の必要なセンサー冷却までの超小型のものまでが対象となる。可動部がないため、静穏で無振動で構造が単純なものの集積であることから簡便且つ、高信頼性化しやすいシステムである。

熱電発電と熱電冷却とはお互いに技術的に刺激し合いながら進展してきた。まず、宇宙用の熱電発電が実用化した。1960年代からは熱電冷却が電子恒温槽として実用化され熱電変換の主流となった。赤外センサーの解像度向上には欠かせない冷却システムとなり、熱電対の冷接点として、又露点計として活用された。精密制御性が更に技術進歩をとげ、半導体製造プロセスにおけるエッチング液の均熱化など各種工程で活用され、製品の歩止り向上、高品質化の縁の下での力持ちとして半導体産業を支えている。局所冷却性は、CPUの冷却、光ファイバーによる通信ネットワークの進歩を支えるレーザー安定化用冷却としても活用されている。このところのIT産業の低迷により影響を受けて伸び悩んでいるものの情報通信の高度化には欠かせない基盤技術である。無振動性の特徴を活かして病院やホテルでの個人用冷蔵庫やワインセラー等の食品保管庫として

新たなマーケットを拡大しつつある。

発電への適用は、冷却の市場の拡大と共にエネルギー環境問題の深刻化などから絶えず実用化への試行が成されてきたが、残念ながら本格的な産業にまで成長していない。僻地用の分散独立電源として無線中継基地局の電源やパイプラインの腐食防止用電源としてあまり目立たないところでここ20年以上の実績を持って実用化されている。1997.12の気象変動枠組条約第3回締約国会議(温暖化防止京都会議、通称COP3)では、温暖化ガス削減目標が具体的に決まり、2002年には日本が批准し、あとロシアが批准すれば、即発効という段階にまで迫ってきた。もはや待ったなしの状況になってきており、革新的温暖化対策技術の1つとして熱電変換技術も正式な認知を受け、その貢献を具体化すべく立ち上がったところである。

熱電発電システムの 実用化事例と研究開発の動向

熱あるところ熱電ありをまさに地で行く人体の体温と大気との間の温度差を利用した熱電腕時計が日本の2社で実用化された。この事例と熱電発電に関する研究開発の事例として都市ゴミの燃焼熱利用等を紹介したい。

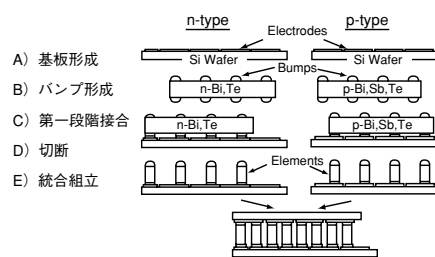
■マイクロモジュール

熱電発電による起電力は(高温接冷却と低温接冷却の温度差)とゼーベック係数(=素子固有の物性値で単位温度差あたりに発電する起電力の大きさ)及び、(素子を直列に接続した数)に比例する。最大出力をここからとりだすためには簡単な計算からこの内部抵抗に等しい負荷を持ってくれば良い。従って、その時の負荷にかかる電圧は開放電圧の半分となる。つまり、システムを駆動する電圧が1Vであれば、開放電圧は2V程度が必要である。常温付近から250℃位までに使われる素子はピスマス・テルル系(Bi-Te)材料が主流となっている。このゼーベック係数は $250 \mu\text{V}/\text{K}$ 程度であるので、1℃の温度差で2Vの起電力を得ようとする単純計算から4000個が必要となることがわかる。温度差を出来るだけ大きく取れば、それだけ個数(p-n対数でいえばこの半分)を減らすことが出来、コンパクト化がはかられる。熱電変換の特徴の1つにこれも簡単に導き出すことができるが、出力は(素子の面積と素子の高さの比)によって決まる。このことは、比が一定であれば、どんなに小さく且つ薄い素子でも同一出力が得られることを意味している。ただし、条件としては、そこを通過する熱流は同じであること及び、電極抵抗など付帯的損失は低いことである。この基本概念をベースにしたものが、マイクロモジュールと呼ばれている微小出力を発電する熱電発電システムである。

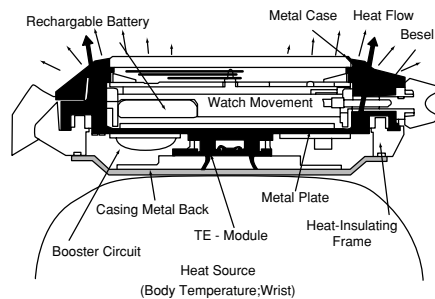
電子部品の低消費電力により現在のクォーツ式時計では $1 \mu\text{W}$ 程度の電力で駆動出来る。体温からの熱取得は接触や表面状態により大いに変わる要素があり、大気も季節的変動は大きい、利用する素子材料がピスマス・テルル系でありその単結晶性は劈開(へきかい)性が強いいため大変もろいという性質がある。これらを克服して微小素子を作成しマイクロモジュール化に成功した2例を以下に紹介したい(1)(2)。

A社は、<図1>に示す5つのプロセスにより作成していると報告されている。まず、熱電素子の上下で熱電元素をはさみ且つ、pn接合を形成させるための基板を作製する。基板として、単結晶シリコンウエハを用いている。シリコン表面には酸

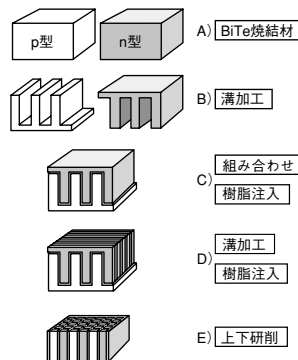
化層を $0.5 \mu\text{m}$ 程度形成する。ついで、pn接合を行うための電極をスパッタリングとホトリソグラフィによりp、n別々の基板に形成する。熱電材料上へのはんだバンプ(こぶ状のもの)形成においては、厚みに十分精度を持たせた板状に加工したBi-Te系熱電材料の両面にフォトレジストによるメッキレジスト層を形成し、湿式メッキ法によりニッケル層とはんだ層を順次形成した



<図1>マイクロモジュールの製造過程(1)



<図2>熱電腕時計の断面と熱電モジュールの配置

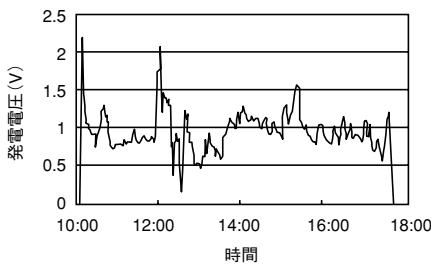


<図3>マイクロモジュールの製造過程(2)

のち、レジストを剥離することにより熱電材料の両面にはんだバンプを形成する。この熱電材料は、個々の素子となる大きさに切断し、次工程である基板-熱電材料の接合へ用いられる。基板-熱電材料の接合は、基板と熱電材料の位置合わせを治具を用い加圧・加熱する。この際、熱電材料と基板との間には、はんだバンプの下部にあるニッケルバンプにより $10\sim 30 \mu\text{m}$ 程度の隙間がもうけられる。これらの二種類の熱電元素付き基板は個々の素子の大きさに分割後、対向し、位置合わせを行い加圧・加熱することによりモジュールとなる。熱電時計では、単一素子寸法 $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m} \times 600 \mu\text{m}$ の104本を1つのモジュールとしたものを10個直列に接続した。温度差1℃で $10 \mu\text{W}$ が期待できる。(内部抵抗 $1\text{k}\Omega$ 、開放電圧 0.2V)断面形状は<図2>に示した。熱電モジュールによる出力により二次電池を充電しているがシステムのにも稼働消費電力量を抑制する機能をもたせ、大幅に電池寿命を伸ばしている。このマイクロモジュールは、マイクロ冷却モジュールとしても利用できるプロセスであり、 $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 102本モジュールの最大冷却能力は 0.88W 、最大温度差は 56K となる性能が確認されている。

B社では<図3>に示すプロセスによりマイクロモジュールを作成している。まずはじめにA)ホットプレス法により製造した板状のp型-BiTeSb合金、n型-BiTe合金を用意し、B)に示すようにワイヤーを用いて溝加工を行い、基台部分でつながった櫛歯状の構造物を作る。続いてC)のように両者の櫛歯と溝がかみ合うように組み合わせる。組み合わせ後のp、n櫛歯間には若干スペースが出来るが、そこにはエポキシ樹脂を毛管現象を利用して充填し固化する。このエポキシ樹脂は非常に脆いBiTe合金を固着して強度を高める作用と素子間を絶縁する。続いてD)のように櫛歯に垂直方向に更にワイヤー加工を行うと、BiTeは必要な柱状に加工される。この溝には直接エポキシ樹脂を充填し再度固化する。最後にE)のように上下を切り落とし、柱の端面は研磨し平滑化した後、蒸着法により金属膜を形成しパターン化して電

極とする。素子は $90\mu\text{m}\times 110\mu\text{m}\times 2000\mu\text{m}$ で高いアスペクト比を持たせている。充填率は50%と非常に高い値を達成し、 1°C の温度差で約0.8Vの起電力が得られ、最大出力 $17\mu\text{W}$ (内部抵抗 $9\text{k}\Omega$)を得た。時計の断面形状は基本的には<図2>と同様である。<図4>に携帯時の発電電圧の時間変化を例示として示した。



<図4>実装時の発電電圧の変化の一例

■都市ごみ焼却熱利用熱電発電システムの研究開発

1995年から1999年にかけて当時の科学技術庁及び、厚生省が取り上げた。そこでの研究開発の目的は、現状ベースの熱電変換モジュールを実炉に導入する方法を明らかにし、その結果実用化に対する問題点を明確にすることにあった。発電規模の、500W級は課題抽出を前提とした時発電出力として有意であることから選ばれた容量である。使用された熱電素子及び、モジュールは現状技術をベースにしたもので、低温域(250°C 以下)では、Bi-Te系材料が、高温域(650°C 程度)では、Pb-Te系材料が用いられた。熱源からの熱取得方式では、

- ① 炉壁輻射熱伝達型<図5>
- ② 高温空気対流熱伝達型
- ③ ヒートパイプ型<図6>
- ④ 熱媒対流熱伝達方式

の4方式が試みられた⁽³⁾。電力は、③の方式のシステムで交流電力にまで変換した実験を行い、技術的問題はないことが示された。低温域での発電システムであれば、現状モジュールでも長時間信頼性は得られる見通しを得た(ヒートパイプ型で約15ヶ月の間欠運転を含む運転実績)といえるが、高温タイプでは、変換効率が低温型とほとんど変わらず、素子に熱応力がかからない様にして信頼性を重視すると効率が

犠牲となるのが現状技術であることが明らかとなった。その他、移動体すなわち、自動車及び、ディーゼルトラックのエンジン排熱から電力を回収し燃費向上を目的とした熱電発電システムの研究開発も行われた。経済産業省が主導した先導研究(H12、13年度)においては2000cc級ガソリンを対象とした時熱回収率42%、総合効率2.5%、出力200W以上(熱入力8kW、排気入口温度 600°C)を達成する見通しを得ることが出来た。H14年9月よりスタートした国のプロジェクト“高効率熱電変換システムの開発”については次号に譲りたい。

熱電冷却システムの 実用化事例と研究開発の動向

前述したように熱電冷却システムはその特徴である精密制御性、局所性、静穏無

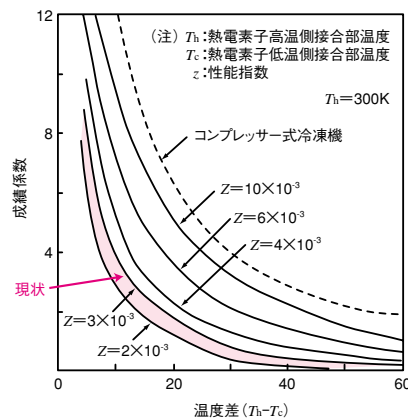
振動性のいずれか又は、その中のいくつかを活用する場において他との優位性を持ってきた。それに加えて素子の高性能化の見通し及び、高信頼性化技術の進歩により更に広い分野での利用が考えられるようになって来た。又、環境問題から脱フロン冷却方式の有効な技術としても見直されつつある。<図7>に冷却技術での指標である成績関数COP(=冷却出力/投入電力)がどの程度であるか熱電性能指数 Z を($=\alpha^2\sigma/\kappa$: α :ゼーベック係数(V/K)、 σ :導電率(S/m)、 κ :熱伝導率(W/mK))をパラメーターとして示した。

現状では温度差の小さいところでは有利であるが、コンプレッサー式冷凍機にはまだ及ばないことを示している。従って、上に述べた特徴に加えて小型、軽量性、応答性、加熱も出来る両面性などあらゆる特徴を活かす製品を市場として考えて行く

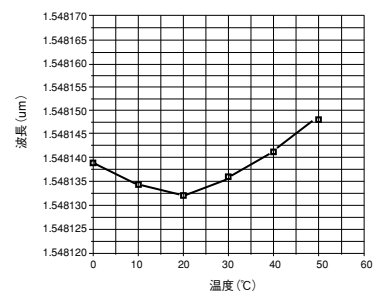


<図5> 炉壁輻射型の実装実験

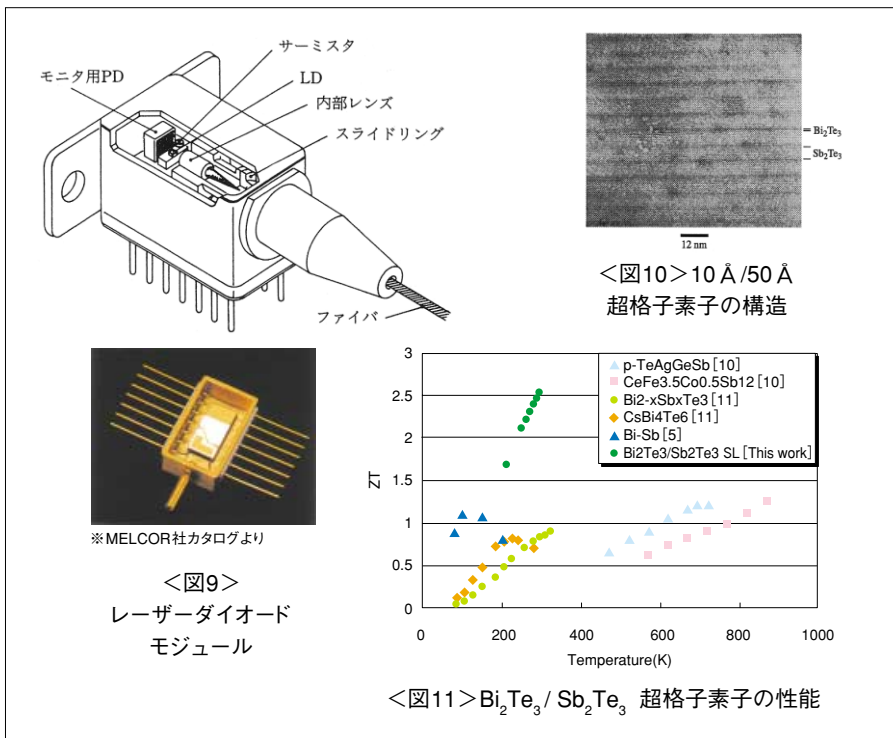
<図6> ヒートパイプ付熱電ユニット



<図7> 熱電素子の性能と成績係数



<図8> レーザーダイオードの
発振波長の温度依存性の一例



ことが基本戦略となる。

■局所冷却システム

光のON-OFF通信ではなく光の振幅、帯域及び、位相を用いたコヒーレント光通信で用いられるレーザーダイオードでは、周波数の安定性が厳しく要求される。温度の揺らぎによるS/N比の変動は通信品質に大きく影響をする。レーザーダイオードの冷却には熱電冷却方式が最適である。ダイオードの品質も向上しているがそれでも1/100°Cの温度精密制御と冷却による使用温度の安定化には他の方式では行うことができないと行って過言ではない。<図8>にレーザーダイオードの温度—波長依存性(4)及び、<図9>にレーザーダイオードモジュールの例を示した。通信システムという信頼性の最も重要な場での利用には当然厳しい要求が心臓部を支える熱電冷却システムにも科せられており、この信頼性確立のため素子材料の品質管理から全てにわたって多大の努力がはらわれ、ようやく確立したことを忘れてはいけない。局所冷却とともに赤外線センサの応用が最も早くから注目されていた。ここでは多段に積み上げたモジュールが利用されている。単段では最大温度差が60~70°Cであるが、2段では100°C近く、又、6段では126°Cとい

う性能を出している。この分野でも低温(77~200K)域での素子性能の向上が待たれている。

■熱電冷却の進展

応用の広がり益々各方面にわたっているが、高性能化に対する研究開発では、量子井戸効果や超格子構造による人為的材料構造を制御した素子、モジュールが試作される段階にまで来ている。<図10>に10 Å / 50 Åのピスマスレル(Bi_2Te_3)とアンチモンテル(Sb_2Te_3)を積層した5.4 μmの厚さの超格子熱電素子で300Kでの無次元化性能指数ZTは2.38±0.19という値が得られたとアメリカのRTIの研究者により発表されている(5)。<図11>にその温度依存性を示す。MITの研究者も鉛テル系 $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}$ / PbTe の量子ドットを用いた超格子素子により実験的に無次元性能指数ZT=1.6を達成したと発表している(6)。300KでZT=2.38を基にした性能指数Zは $7 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 以上即ち、従来の2倍以上となり、将来コンプレッサー式冷凍機の性能と肩を並べるのもあながち夢でない成果である。高性能な局所冷却デバイスとして実績を上げることにより、市場は広がり量産効果は十分期待できる可能性を持っている。又、高性能を発揮するメ

カニズムの解明によりより簡便な方法でそれらの構造を達成するブレイクスルー技術は直ちにあらわれることも期待できる。

あとがき

熱電変換技術を基礎とする産業は発展成長過程にあることが想像いただけただけのではないと思う。適用、用途の広がり技術に、より高いニーズを突き付け、それに応えるシーズ側はそれによって一層力強くなる。ニーズとシーズの良い刺激の上昇スパイラルが形成され、大きなトルネードに発達することを予感させる熱電新時代の幕開けといえるであろう。

参考文献

- (1) 渡辺滋: マイクロ熱電素子を用いた腕時計の駆動、セラミック35、10、852-856(2000)
- (2) 岸松雄: 熱電時計、日本学術振興協会極限構造電子物性第151委員会資料54、27-34(2000)
- (3) T.Kajikawa, Advances in Development of Thermoelectric Power Generation System Recovering Combustion Heat of Solid Waste in Japan, Proc.of International Conference on Thermoelectrics, 51-58(2000)
- (4) 高性能熱電変換素子調査専門委員会(委員長: 梶川)、熱電変換素子の高機能化技術、電気学会技術調査624(1997.4)
- (5) R.Venkatasubramanian et al, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, Nature, 413,597-602(2001)
- (6) T.C.Harman et al, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, Science, 297,2229-2232(2002)

著者略歴

梶川 武信(かじかわ たけのぶ)

昭和39年 名古屋大学工学部電子工学科卒業
 昭和41年 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了
 経済産業省産業技術総合研究所(旧電子技術総合研究所)入所
 平成4年 湘南工科大学教授(電気電子メディア工学科)
 平成14年 副学長
 経済産業省「高効率熱電変換システムの開発事業」プロジェクトリーダー
 著書/熱電変換工学(共著・編)
 熱電変換システム技術総覧(共著・編)

熱あるところ

“熱電”あり!

What's Thermoelectrics ?

～熱電変換技術の未来像～

梶川 武信 *Takenobu Kajikawa*

【後編】

前々号(Autumn2002, vol.19)では、熱電変換技術を原理的、歴史的観点から、また前号(Winter2003, vol.20)では、熱電変換システムを中心に現状動向の観点から紹介してきた。今回はしめくりの後編として、熱電変換技術の未来あるいは可能性という視点から熱電変換材料、モジュール、システムを概観し、いよいよ熱電変換技術が特殊な限定的用途から一般民生用として社会の役に立つため滑走路を走り始めたことを実感していただきたい。

実用化の十分条件と そのための革新技術

ある新しい製品やシステムが世の中に出て行くためには、社会からのニーズが存在することは必要条件であることは当然である。勿論ニーズも顕在化している場合と、全く新しい概念によって価値観を変えるような潜在的ニーズの両方がある。熱電変換技術(発電と冷却)に関していえば、今日の地球環境への関心の高まりと科学技術による高度文明を支えるためのエネルギー多消費時代にあっては、誰しもエネルギーを有効に使いたい又、使えるようなシステム化がなされるべきであるという強いニーズは持っているといえよう。また、冷却についても産業界では高精度で制御性

がよく且つ、高効率・高信頼性の冷却技術へのニーズは広い範囲で存在している。生活上においてもきめこまかい個別的冷却や空調への願望は強い。熱電変換技術は、和製英語と思うが“Big ‘If’、Big ‘Gain’”といわれ、「効率さえ上がれば、大いなる果実が得られる」とかなり昔からエネルギー分野では、期待の星の技術ではあった。

実用化のための十分条件をまとめれば(1)経済性と(2)信頼性に集約される。

(1)経済性獲得のために

熱電変換技術、ここでは少し出遅れている熱電変換技術にウエイトを置いているが、(1)の経済性の中では、高効率化技術特に高効率熱電材料技術の確立が最大の課題であることは論を待たない。素子を多数あつめた熱電変換モジュールは、本稿前編でみたように比較的単純な構造を持っており、従来の半導体製造プロセスやデバイス実装化技術になじむものであるため、大量生産効果が期待される技術である。<図1>に示すように大量生産効果によりコストがいかに低減化出来るかの試算がアメリカHi-Z社から提案されている⁽¹⁾。年間生産量600モジュール程度の試作段階から年産200万モジュールの量産体

制にすると約17分の1にコストが低下することを示している。200万モジュールというと相当莫大のように思うが、発電出力に換算すると概略1モジュール当り10Wの発電出力として、2万kWの発電ということになり、設備としてはそれほど大きくはない。この程度でかなりの大量生産効果が見込めることが期待出来る。

経済性の真の鍵は熱電材料の高効率化であることを前述したが、高効率化へのアプローチが数多く見出しされ、実証され始めてきている。熱電材料性能の表現方法は前編でも述べているが、性能指数Zであらわされ(単位温度差当りの発生電圧であるゼーベック係数の自乗)×(導電率)÷(熱伝導率)で表される。このZを温度特性と含め最大にすることが要求される。そのためのアプローチは大別して、①天然に存在する材料の特性・構造の活用、②人為的にマクロからナノまでの材料構造を制御する方法(ティラードマテリアルといわれる)及び、③各種プロセスの最適化(組織、不純物濃度、種類、プロセスなどの最適化)があり実際上はこの3つをミックスさせて開発が進められている。従って、過去にすでに取り上げられて研究が行われた材料であっても視点を変えて取り組まれることにより全く新しい姿となって高効率を達成することがしばしばである。最も古くから

取り上げられ現在でもまだ色々な角度から研究されているビスマス・テルル系材料も異方性の活用と微細グレイン化によりZが $3 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ を越えるものの工業的生産の見とおしはできています。

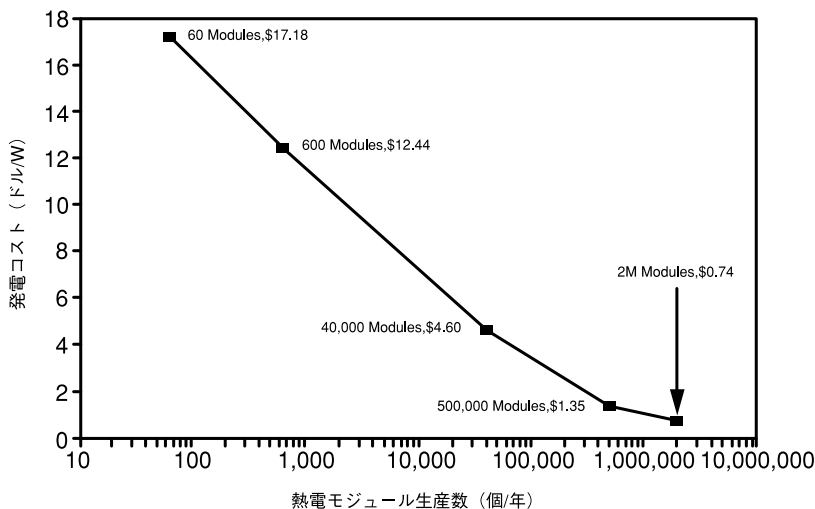
熱電材料は温度の敏感な特性を持っている。言いかえると個々の材料は、得意な温度領域を持っていると言うことである。

従って、広い温度領域を利用しようという高温熱源(600から1000℃)を対象とする熱電発電では、低温域(常温付近)中温域、高温域とそれぞれの温度域で最高の性能を持つ素子を組み合わせて使うことにより高効率化を達成することが必要である。このために種々の熱電材料が取り上げられているのである。もう一つの理由は、なるべ

く環境に優しく、取り扱いがしやすく且つ、資源量の豊富で安価な、安定な素材で構成出来れば理想的であると考えているからである。現在のところ①ナトリウム・コバルト酸化物のような層状酸化物、②コバルト・アンチモンのようなスキテルダイト系、③亜鉛・アンチモン化物、④ゲルマニウム系やスズ系の複雑結晶構造を特徴とするクラスレート(双晶系)、⑤従来材料系であるビスマス・テルル系、鉛テルル系、シリサイド系、などが取り上げられ検討が進められている。無次元性能指数ZTとして1.0~1.4を有するものが出はじめています。

材料研究における別の大きな流れは、ゼーベック係数と導電率及び、熱伝導率の間のお互いの関係を出来るだけ独立にしようという究極の構造制御技術によって熱電素子を製作しようとする研究である。本来温度勾配によって引き起される起電力は、輸送現象からいえば電荷間の平均自由行程に依存することから、構造制御薄膜技術を駆使して量子井戸効果や、有効質量の異なるキャリアポケットなどを作り、これらによって電荷荷体の密度を局在化させることで導電率とは独立により大きい起電力を引き出し、同時に格子による熱伝導を抑制させることで従来の理論にとらわれない高性能化を達成しようとするものである。90年代前半からアメリカのマサチューセッツ工科大学で組織的に取り組みが始められ、成果が上がってきた。<表1>にその実験結果の例示を示した⁽²⁾。量子ドット効果を活用することでZTに換算して1.6を常温付近で達成させているとしている。未だ実験室レベルであるが、今後の発展への見通しを大いに明るくする実験データといえる。

<図1>熱電モジュールの大量生産効果



<表1>量子ドット効果による熱電素子の高性能化⁽²⁾

試料	ゼーベック係数 ($\mu\text{V/K}$)	ZT	電荷密度 (cm^{-3})	移動度 (cm^2/Vs)
n-量子ドット素子A	-219	1.6	1.2×10^{19}	370
n-量子ドット素子B	-208	1.3	1.1×10^{19}	300
n-BiSbSeTe既存素子	-228	0.9	4.6×10^{19}	110

※量子ドット素子の熱伝導率=0.58W/mK、既存素子の熱伝導率=1.36W/mKを仮定。

(2)信頼性向上のために

熱電変換は多数の素子をn型素子—電極—p型素子—電極—n型素子……と電気的に直列に熱的には並列に配列されたモジュールが1つの単位になる。これを多数あわせてユニットやシステムを構成することになる。構造は単純であっても実用レベルでの信頼性を確立するには幾つかの技術が必要となる。何故なら、熱電変換システムの素子の上下には必ず温度差がつけら

れており、温度が違うということは材料の熱膨張に差があるということである。そのため熱応力が働き素材の一番弱いところに歪を集中させモジュールを破壊する方向に働くからである。温度の立ち上がり、立ち下りなどの繰り返し運転も同様なダメージを与える可能性がある。

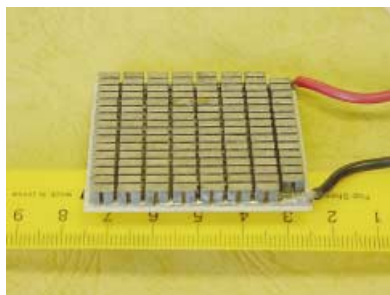
熱電冷却ではすでに実績があり、<図2>に示すようなスケルトン構造にすることによって熱応力を緩和して、高い信頼性を確保している。<図3>に従来型の両面にアルミナ絶縁基板で挟み込んだモジュールの場合と比較して高信頼性すなわち無保守性をもたせることが出来ることが明らかとなっている。熱電発電においては条件が厳しくなるが基本的考え方は同じで、高い信頼性を確保出来そうである。しかし、高温であるため固有の材料やプロセス技術が必要となる。電極と熱電材料の接合技術の確立はその大きな課題といえる。熱電材料の上に島状の中間層を作り電極の接合と応力緩和を同時に達成する技術などが完成に近づいている。

実用化に向けてのプロジェクトのスタート

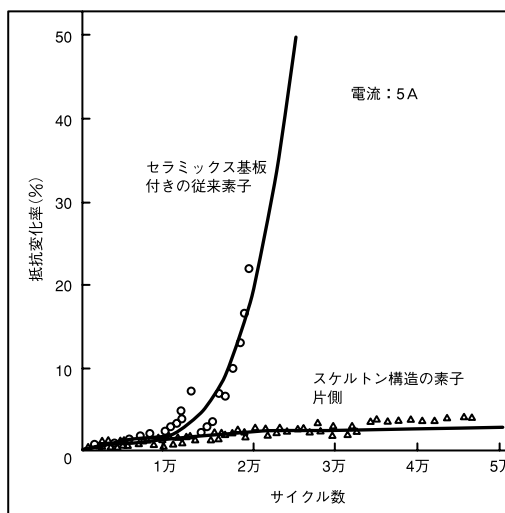
熱電変換の中の熱電冷却技術は、すでに半導体プロセス産業、食品産業・生活及び、光情報産業の中に市場を見出し社会への浸透が始まっている。最終目標は、代替フロンなどを用いた圧縮機による従来型の空調や冷蔵冷凍庫に代替する熱電冷却システムを市場に出すことがあるが、高性能素子技術の成熟に合わせて次々と競合相手を近い将来には打ち破っていくであろう。その意味で熱電冷却産業は更に広い市場を獲得していくものと思われる。すなわち既に自立した産業となっているとみてよいと思われる。

熱電発電に関しては、既に述べているように特殊な限定的な用途でのみ利用されている⁽³⁾。惑星間探査機用電源、パイプラインの電食防止用電源、遠隔地無線中継基地用電源、腕時計、防災用ローソクラジオ、ガス灯制御用、軍用の可搬型静穏電源などである。これらの限定的用途から脱皮し産業用排熱、民生用排熱、運輸

<図2>片側スケルトン型熱電モジュール



<図3>極性反転繰り返し試験によるモジュール内部抵抗の変化率 (セラミック基板付きと片側スケルトン型との比較)



部門からの排熱などエネルギーシステムの各種排熱利用としてあるいは分散型独立電源として活用されるためには、前述したいくつかのブレークスルー技術を確認して行くことが必要になる。同時に社会に普及するという事は、既存の競争者に打ち勝つ力と導入の必然性がなくてはならない。従来いくつかの熱電変換技術に関する国の主導するプロジェクトは存在したが実用システムまでは到達できていない。このシリーズで述べてきたので読者はご理解いただけたと思うが、熱電技術のシーズ面(技術を向上させる種となる要素技術)ではようやく少しずつ成熟の段階に達してきた。効率面でも他のエネルギー変換機器とそれほど見劣りしない値が得られるようになってきた。平成12年度と13年度の2ヶ年をかけ

て熱電変換素子に関する体系的調査研究が経済産業省と新エネルギー・産業技術研究開発機構(通称:NEDO)の主導の下に(財)省エネルギーセンターの中で検討された。それらの結果を引き受けた形で平成14年度ようやく国の主導する熱電変換システムを実用化に持っていくためのプロジェクトが始動した。

それは、経済産業省主導による「高効率熱電変換システムの開発」プロジェクトで、正式には、平成14年9月からスタートした。このプロジェクトでは、最終目標として、熱電変換モジュールの高温と低温の電極間に550℃の温度差を付けた時にエネルギー変換効率15%を達成する熱電変換モジュールの完成を目指すもので、同時に産業用と民生用の排熱を利用した熱

電変換システムの実用化技術を確立しようとする計画である。期間は5ヶ年で平成14年度から18年度までとなっている。平成16年度には中間評価を行い前記の高効率熱電モジュールでは12%を実証することとしている。計画では、このように高効率熱電変換モジュールと熱電変換システムの開発とを同時平行的に行い、熱電モジュールをシステムに組み込むことを行っていかうとしている。研究開発チームは公募により選考決定され、(財)エンジニアリング振興協会(独立法人産業技術総合研究所と共同での評価技術の確立、普及のための調査研究(湘南工科大学との共同研究を含む))、石川島播磨重工業(株)(産業用システム開発)、宇部興産(株)(熱電モジュールの開発)、(株)エコトエンターワン(熱電モジュールの開発)、(株)小松製作所(熱電モジュール及び産業用システムの開発)、(株)東芝(熱電モジュール及びシステムの開発)、ヤマハ(株)(熱電モジュール及び民生用システムの開発)という顔ぶれである。このプロジェクトは、競争と協調の環境の中で、熱電変換(発電)システムを具体的な形として、世の中で実用化に耐えられる成果を最終的に提示していくことを目的とした我が国いや世界でもはじめての系統的熱電変換実用化技術開発であると位置付けられる。2010年度には原油換算7万5千klの等価の省エネルギーを熱電変換システムによって達成すると言うシナリオは出来上がっている⁽⁴⁾。

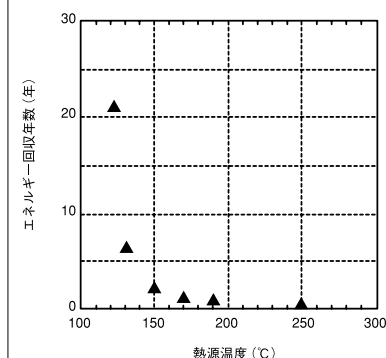
熱あるところ、熱電あり

エネルギー変換機器としての実用性を明らかにする上で重要なファクターとして、エネルギーペイバックタイム(又は、エネルギー収支比)がある。これは、システムの建設と運用のために必要なエネルギー(投入エネルギー)とシステムにより産出されるエネルギーとの比を表している。投入エネルギーは設備のためのエネルギーと運用エネルギーとに分けられる。設備のためのエネルギーは、素材エネルギー、製造エネルギー、輸送エネルギー及び、建設エネルギーの和である。これをもとに年間産出エネルギーから年間平均運用エネルギーを

差し引いた正味産出エネルギーで設備エネルギーを除いた比は、エネルギー回収年と呼ばれる。つまり、何年で自分のためエネルギーを回収出来るかを表している。熱電変換システムは、温度条件などによって素材の種類から性能及び、その形状まで大きく変化する。従って、結果は例示として考えてみる必要があり、1つの目安を与える。無次元性能特性 $ZT=1.0$ とした場合、熱源温度の違いによるエネルギー回収年数の変化を<図4>に示した⁽⁵⁾。熱源温度200℃程度でも回収年は1年弱であり実用化の視点からは十分であることがわかる。

ここ数年、熱電変換材料技術に目覚しい進展がみられ、既存熱電材料の性能の2倍以上が得られる状況となって来た。まだ実験室レベルで工業化には少し時間が必要であるが、ニーズが工業化を加速させる可能性は十分ある。これからの社会は個人個人の自主性、個性が尊重され、地球環境や他の人々との共生をはかりながら個人の快適性が追求された生活環境の確保が望まれる時代となると思われる。身近な分散した熱源から熱電変換システムによってその場で必要だけ発電し利用することにより、個人の意志を尊重した適所適時の快適性、利便性が確保されるであろう。それは比較的小さい電力を利用したモニターであったり、知覚増強であったりする。これらは我々の生活を変えていくであろう。一方、究極の省エネルギー技術として産業でのあらゆる機器の排熱源には熱電発電装置が付加され、機器の制御系等補機の電源は熱電発電で置換えできるようになると思われる。それは熱利用設備の独立設置化が可能となることを意味する。小規模では給湯設備や暖房設備の自立化が既に提案されているが、拡大していけばコージェネレーションの自立化、その発展として産業用熱プロセスの自立化は十分見通せる。発展途上国では無線による携帯電話の普及が、有線電話インフラを飛び越えてしまったように、発展途上国などの地域での産業展開が、電力インフラを前提にしなくても良くなり、産業成長構造にも変化を与えると言うところまで行くのではないと思われる。

<図4>熱源温度による熱電発電システムのエネルギー回収年数の変化



“熱あるところ、熱電あり”は、将来の社会・生活上、更に有意義なものとして活用出来る可能性を示唆しているのではないだろうか。当節の流行語を応用すれば、熱電は“ユビキタス”・エネルギー社会の基幹になるといえるであろう。

参考文献

- (1) J.C.Bass et al, Thermoelectric generator for diesel trucks, Proc. of 10th International Conf. on Thermoelectrics, 127-131 (1991)
- (2) T.C.Harman et al, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, Science 297, 2229-2232 (2002.9)
- (3) 坂田ら編、熱電変換工学、リアライズ社 (2001.3)
- (4) 梶川、尾崎、高効率熱電変換システムの開発、第50回応用物理学関係連合講演会 10-YB(27) (2003.3)
- (5) 堀、山本、太田、200℃級熱電発電システムのエネルギー収支の検討、新エネルギー・環境研究会資料 FTE-99-2(1999)

著者略歴

梶川 武信(かじかわ たけのぶ)

昭和39年 名古屋大学工学部電子工学科卒業
昭和41年 名古屋大学大学院工学研究科

修士課程修了
経済産業省産業技術総合研究所
(旧電子技術総合研究所)入所

平成4年 湘南工科大学教授
(電気電子メディア工学科)

平成14年 副学長

経済産業省「高効率熱電変換システムの
開発事業」プロジェクトリーダー

著書/熱電変換工学(共著・編)
熱電変換システム技術総覧(共著・編)