

■ 解 説 ■

熱電変換素子の現状

Current Review on Thermo-Electric Devices

丸 山 哲 男*
Tetsuo Maruyama

〈序 文〉

石油ショック後10年を経て、我が国のエネルギー需給見通しについては官民学一体となつての多岐にわたる努力の結果、希望のもてる多くの成果を生み出しつつある。58年11月政府の総合エネルギー調査会は新しい長期エネルギー需給見通しをまとめているが、それによると70年度における一次エネルギー供給量は石油換算で521百万kℓであり、ここに占める石油の構成比は48%とあり、又「新燃料油・新エネルギー・その他」の項目が4%を占めることとなる。太陽光発電を中心としたこうした新エネルギー源開発の促進と同時に、得られたエネルギーを有効に使用する更に現在捨てているエネルギーを再回収し再利用していかんとする努力も同等の重要課題である事は言うをまたない。

現在我が国の年間総エネルギー消費量の内、鉄鋼、その他鉱工業、電力等エネルギー部門三者の合計の占める割合は60%近くであり、この内約半分のエネルギーは排熱の形で大気・河川及び海水に捨てられている。即ち実に石油換算にして1億kℓ以上のエネルギーが捨てられている事になる。もとよりこうした無駄自身が大きな問題であるが、同時にこの莫大な排熱放散が熱公害として人類の将来にとって深刻な問題である事を強く認識しなければならないと考える。

排熱エネルギーを捕捉し、最も使いやすいエネルギー形態である電気へ直接エネルギー変換する固体素子が熱電変換素子である。素子の片面に排熱を与え裏面を冷却する事により両面間で温度差が発生する。この温度差に対応して電気が発生するものでありタービン等の様な駆動部分が全くない固体素子である。基本原理（ゼーベック効果）は既に160年前のものであり、その理論的な裏づけも既に充分すぎる程確立している。

その応用も既に幾つかの具体例がある。例えば惑星

間探査衛星ボイジャーは送信用電源としてプルトニウムの放射線を熱源とする熱電変換を用いた発電設備を搭載している。又我が国でも海水温度差発電への活用を含めいくつかの試みがなされて来ている。

熱電変換素子の有効性が理解されながら、その広い応用活用がなされて来っていない最大の理由は最近に至る迄経済性が見あわなかった点につきる。今迄主として使用されてきた結晶性の半導体材料では非常に時間のかかる結晶成長及びその加工工程が素子供給の量産性の上で大きな障害となっていたし、又その事が直接的に素子の価格を非常に高いものとして来た。如何に優れた有効性を認められながらも商用電源コストの10倍以上という価格がその応用を阻んで来たと言えよう。

最近の新素材開発の流れの中で結晶性素材を使う事なく非晶質半導体を使用した粉末焼結体が結晶素材より優るとも劣らない熱電特性を有し且つ量産性のある事が確認された。材料コスト並びに加工コストも大巾に軽減され従来のコストを一挙に1/10以下にし得る所迄下って来、商用電力コストの水準に近づいている。まさに一つの大きな技術の壁を越えたと見えよう。排熱発電への本格的な熱電変換素子の利用がこの意味で黎明期を迎え急速に普及していくものと考えらる。

1. 温度差発電の原理の概略

N型半導体—P型半導体の対を図-1の如く配置し、上面（温度 T_H ）、下面（温度 T_C ）の間に温度差 $\Delta T (= T_H - T_C)$ を与えると、A、B両端子間に開放端電圧(V_{oc})が発生し、負荷抵抗(R_L)を接合して閉回路を構成すると回路に電流(I_L)が流れる。N型半導体の高温側では禁制帯中のドナー電子が熱励起により伝導帯に励起され半導体の中を自由に動ける様になる。一方低温側では相対的にドナー電子の励起は少なく、伝導帯中の電子の数は高温側よりも少ない為伝導帯電子の濃度に差が生じ電子の拡散を促す、高温側から低温側へ

* (株)サーモボニック代表取締役社長

〒106 東京都港区麻布台2-4-5, メソニック39 森ビル6F

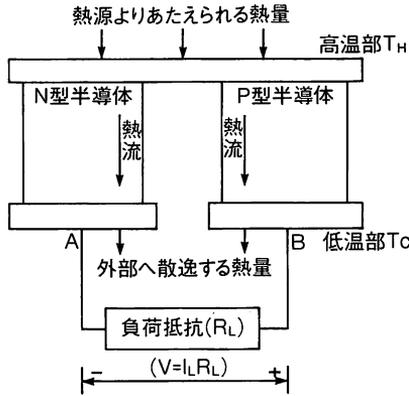


図-1

の電子拡散は電荷の移動を伴うだけに結果として高温側・低温側の両端に電位差が発生する。即ち高温側が正に低温側が負に帯電することとなる。一方P型半導体では電子の代りに正の電荷をおびた正孔が高温側から低温側に拡散することにより高温側が負に低温側が正に帯電することとなる。この状況下でN型-P型を接続すると、丁度2個の電池を直列につないだと同様の状況でA・B両端子間に電圧が発生する事となる。この時発生する電圧の大きさは使用しているN型およびP型の半導体物質の特性で決定される。この係数をゼーベック係数(S)と呼ぶ、即ち一定の温度差(ΔT)を与えた時の発生電圧(Voc)は、

$$V_{oc} = S \cdot \Delta T \dots\dots\dots(1)$$

の簡単な式で記述される。実際の熱電変換素子ではN-P対が一對ではなく多数対が使用されている。n対を直列に接続する場合には電圧は下記の通りとなる。

$$V_{oc} = n S \cdot \Delta T \dots\dots\dots(2)$$

発生電圧は上記の通り非常に簡単に表わせるが、発生電力の量と与える熱エネルギー量との間の関係はどの様になっているだろうか。素子の内部抵抗と外部負荷抵抗(R_L)の値が同じである場合(整合条件)で考えてみる。発生する電力(W_m)は、

$$W_m = \frac{V_{oc}^2}{4 R_L} = \frac{S^2 \Delta T^2}{4 R_L}$$

ここで素子に与えられた素子を貫いて流れる熱量をQとし、素子の熱伝導度をKとすると、

$$Q = K \cdot \Delta T$$

$$\text{従って } W_m = \frac{Q^2 \cdot S^2}{4 R_L K^2} = \frac{1}{4} \cdot \frac{Q^2}{K} \cdot \frac{S^2 \cdot \sigma}{K}$$

$$W_m \propto Q \cdot \Delta T \cdot \frac{S^2 \sigma}{K} \dots\dots\dots(3)$$

$$\text{ここに } \sigma = \frac{1}{R_L} \text{ (素子の電気伝導度), } \frac{S^2 \sigma}{K} = Z \text{ とお$$

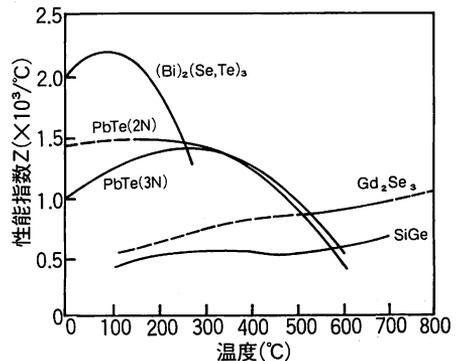
きこのZを性能指数と呼ぶ。この(3)式は熱電変換素子を使用する上で大事な要件を最も直接的に表わしている。既ち熱電変換で得られる電力は、

- 与える熱量
- 素子の両端の温度差
- 素子の材質で決定される性能指数

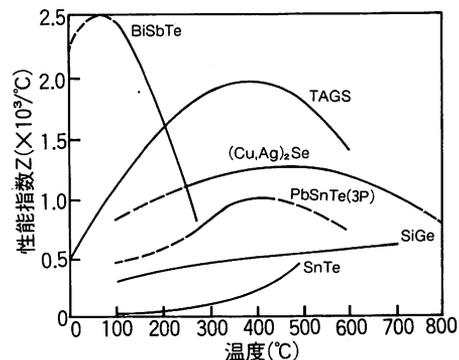
の三者で決定されその何れもが利用技術上重要な要素となる。性能指数を向上させる為には材料組成・製法等の改善を、発電システム設計上では如何に与える熱量を最大化し又低温側の熱除去をどの様に最適化して最大のΔTを得るか、この両者の組み合わせにより最も効果的な電気出力の取出しが可能となる。

2. 熱電変換素子の材料

図-2に各種の熱電材料の性能指数を示す。図に見られる如く性能指数は温度依存性がある為使用目的に応じて——使用する温度領域に応じて最も適する材料を



N型熱電材料の性能指数



P型熱電材料の性能指数

図-2

(機能材料：1982年8,9月号, 権田俊一, より)

選ぶ必要がある。一般的に言える事は最高使用可能温度が高いもの (SiGe, etc.) は性能指数が低く、性能指数の高いカルコゲン系のは余り高い温度迄使えないという傾向がある。従って中低温の排熱利用による発電の様な場合には何よりもその発電効率を重視したいが為に最高使用可能温度に制約があっても、より高い性能指数のものを選ぶべきであろう。

熱電材料については性能指数の図にみられる如く各種の材料が検討されて来ているが、最近発表されている鉄—シリコン系のを除いてはその殆どが単結晶を用いている。単結晶材料を用いる場合には結晶成長の速度が一般にかなり遅く量産性に欠けるきらいがある点と、成長した結晶の内部歪みから来る割れ易さが加工歩留りを低下させるといった問題点があり、その何れもが熱電材料のコスト高につながっていた。次に結晶材料を特性から考えてみる。前述の性能指数 ($Z = \frac{S^2 \sigma}{K}$) を再び検討してみる時、電気伝導度 (σ) と熱伝導度 (K) の2つの物理量が大事な役割を果たしているのは明らかである。Zを最大化する為に σ は大きい程、Kは小さい程良いのは勿論である。然しながら一般的に結晶性物質にあっては σ とKは並行関係にあり、電気伝導を増加させようと思えば熱伝導も増加するという関係にあって、Zの極大化に限度がついて回っていたと言えよう。

一方非晶質物質にあっては、熱伝導と電気伝導をほぼ独立に制御する事が可能となり、材料組成、非晶質物質の製法によっては相関係のない状態で熱伝導を最小化し電気伝導を最大化する事が可能となった。この成果は熱電材料にとって画期的な事であり、現在既に商品化が行われているが、更に今後の高性能化に向けての大きな道を拓いたものと言えよう。

次に重要な点としては、前述の問題点を内在している単結晶と対比しての粉末焼結材料についてであろう。

単結晶材料の代りに粉末焼結体を熱電材料として使用しようという考えは古くからあり、量産性或いは経済性からの有利さも以前より言われていた事である。然しながら実績としての成功例は今迄皆無に等しい。この理由は、ひとえに焼結体の特性が単結晶のものに比べて大きく劣る事にあった。

結晶性素材を粉末化し、加圧成型—焼結したものを微視的に考えると、グレインの集合体であり、各グレインの内部は単結晶となっている。

この時、電気伝導、熱伝導の両者ともその特性は殆ど粒界で決められて来る事となる。

従って熱伝導の大きさは粒径に対応して、その粒界での散乱で決って来るので、かなり小さな値とする事が可能であるが、性能指数に効いて来る電気伝導度を大きく取る事は困難である。

即ちキャリアの移動度は粒界で大きく阻害されるからである。

粉末焼結の手法は確かに量産性があり、経済的な有利さがある。然しながら前述の様な理由から、結晶性素材を用いての粉末焼結体は、極端な表現をすれば、実用的な意味を持たない。

非晶質素材の粉末焼結体にあっても、勿論、焼結体特有の粒界は存在するし、その粒界に於ける散乱により熱伝導度を小さく抑える状況は類似している。

然し電気伝導の経路を粒界に於て設定する事が出来、キャリアの移動に對し不連続点をなくし得る。

この結果、高い電気伝導度が得られ、結晶性素材の焼結体では得られない特性となっている。

サーモボニック社の熱電材料は、こうした非晶質素材の焼結体であるが、その特性の一例を図-3に示す。

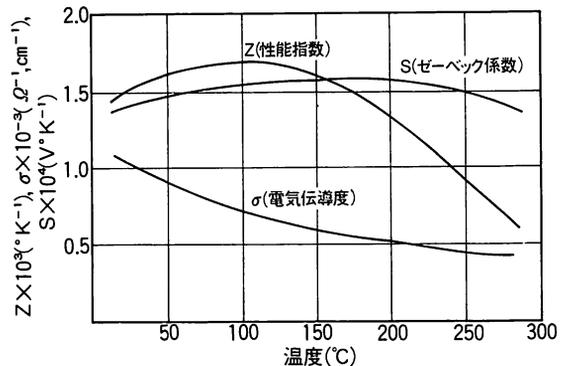


図-3

図中Z・S・ σ の値はN-Pの平均値で示してある。

3. 熱電変換素子及び発電システム設計上の諸問題

3.1 熱電変換素子の構成

熱電変換素子のユニットは使用する目的に応じて、その寸法、形状等は広範囲に設計出来る。

図-4にサーモボニック社MODEL-4HG-01の断面構造、又表1に基本特性を一例として示す。更に図-5

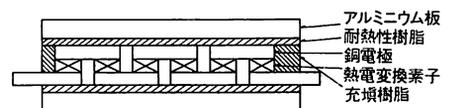


図-4

表1 サーマボニック社 MODEL-4HG-01の
基本特性

外形寸法	61×31×6.2mm
半導体チップサイズ	4×4×1mm
N-P対数	35対(直列接合)
素子の内部抵抗	50±5mΩ (25℃)
ユニット面積当りの熱抵抗	0.84℃/W
半導体チップにかかる 実効温度差	ユニット両面に かかる温度差の 81%
実効温度差200℃の時の	
熱電変換効率	5%
開放端電圧	2V±10%
最高負荷電流	12A±10%
最高電気出力	12.5 watt
最高連続使用温度	250℃

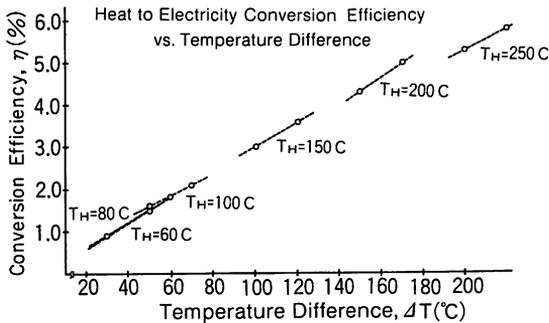


図-5

に実効温度差と変換効率の関係を図示する。ユニット全体にかかる温度差の内基板、電気絶縁層による熱抵抗を最小にし、半導体素子にかかる温度差を最大化する事が高効率化につながるが一方では、充分な電気絶縁を得る事と同時に表面基板の熱による膨張、収縮による歪みが素子内部に及ぶことを防ぐという要請を満たさねばならない。MODEL-4HG-01では、この相反する要件を満たす為に、高熱伝導で且つ耐高温性の弾性をもった樹脂を絶縁層に使用している。熱電変換素子は排熱発電一つの大きな目的としている為に耐環境性の問題も考慮されねばならない。排熱源の近傍は一般的にはかなりよごれていて、ほこり、高湿度、或いは腐食性のガス等の存在も予測せねばならないだろう。素子の長期間の連続使用を考える時、こうした環境条件に対する対策も必要となる。図-4の外周に充填してある樹脂は半導体素子の保護を目的としたものである。表面基板の選択は、熱伝導度、変形の度合、機械強度、耐腐食性、コスト等の要素をもとに目的に

応じて決定されねばならない。極めて腐食性の高い環境下で使用する場合には、アルミナセラミックの利用が一般的であるし、高電気絶縁性を維持しながら高い熱伝導度が要求される特殊な場合には、ベリリア基板或いは、最近発表されている優れたシリコンカーバイドの基板等も考えられる。

然しながら殆どの応用ではアルミ・銅等の金属板が総合的に適していると思われる。

3.2 電気出力の電圧-電流の関係

熱電変換素子は今迄述べてきた如く、素子に与えられる熱エネルギーの一部が、電気エネルギーに変換されるものであって、通常何ワットの電力が得られるといった記述がされる。ところが、得られた電力を使用する立場からすると、ワットのみならず、所要の電圧、電流が必要となる。例えば前述の4HG-01型の場合、実効温度差200℃を与えて整合条件で負荷電圧1V、電流12Aがとれても、利用面からすると電力としては12Wであっても、電流値は3Aで充分。但し4Vが必要という場合がままある。この場合、四つのユニットを直列につなげば確かに4Vは得られるが、過大の電流値であることと、不必要なコスト高にもなる。

熱電変換素子の興味深い所は、入熱量を一定にした時、上記電圧-電流の関係は、その積-電力値が一定である限り、半導体素子の幾何学的寸法の変化のみで理論的には任意に変えられる所にある。

例えば前述の4HG-01では4mm角のチップを使用しているが、これを2mm角のチップに変えたと同一ユニット面積内に四倍のN-P対を実装する事が出来(実際にはチップ間の間隔等の為、四倍迄はいかないが)、その結果(2)式より明らかな通り四倍の電圧が発生する。但し発生電力は一定である為、電流値は四分の一となる。従って発電システム全体の設計時点には、勿論モジュール内、モジュール間の直列、並列の組合せを考慮するが、それ以前に最小単位としてのユニットの電圧-電流の関係を目的に応じて設定出来る事となる。

3.3 発電モジュール設計上の諸問題

(1) 集熱-放熱効率

発電モジュールに対してどれだけの入熱量があるかは、電気出力をどれだけ取り出せるかの最大のポイントである。同時に、入熱エネルギー量の5%程度のみが電力に変換され、残りは反対側に抜けて来るためその熱エネルギーを有効に取り去らないと発電に効果的な素子両面間の温度差がとれない事となる。従って発電モジュールの熱設計の中で、この集

熱—放熱の設計が重要となってくる。

入熱側について言えば、多くの場合、高温の気体或いは液体が、排気ダクトであったりパイプの中を流れており、そのダクトの表面に熱電変換素子を配置する事になる。即ち熱の媒体の動きと直角の方向に熱エネルギーを取り出す事になり、熱回収効率が低くなってしまふ場合がある。この為、効率を上げる為には、時には高温気体流の中にヒートパイプを導入する等の工夫が必要になる。

一方放熱側について言えば、より高い温度差を得る為に、通常は水冷が望ましい。大型のモジュール、例えば1m×1mのモジュールを例にとりて考える時、水冷でもその配管の仕方は配慮せねばならない。即ち出来るだけ1㎡内の全てのユニットの冷却を均等にしないと各ユニット間での電圧差が発生する結果となる。こうした具体的な熱設計、温度分布等の詳細は今後夫々の应用到って検討し最適化を求めていくであろう。

水冷が不可能である場合、温度差は若干減少するが、自然空冷又は強制空冷という事となる。近時、各種のすぐれたアルミフィンも市場にあり、こうしたフィンとの組み合わせによる設計を行う事となろう。

4. 出力電力の安定化

排電発電はもとよりその熱源は排熱である。冒頭に記した如く、熱起電力の電圧は素子にかかる温度差に比例する。この為、排熱温度の変動、排熱エネルギー量の変動は、そのまま、電圧変動につながると考えねばならない。その本来の性質より排熱温度及びエネルギー量は変動するものと考えられるだけに、出力変動に対して何らかの対策が必要となる場合も多いと、一般的には考えられる。

この対策としては幾つかの方法が考えられる。まず熱源自身が連続的でなく間欠的な場合には、熱媒に一度、熱交換を行い、熱のリザーバーに熱エネルギーを移動して、その中で熱電変換を行う事が望ましい。

次に連続的な熱源ではあっても、温度変動の激しい場合には、熱コンデンサーの活用が考えられる。一般に熱電発電のシステムにあつては、熱回収側には構造材としての金属板が用いられるが、この金属板の熱容量が大きい場合には、温度の短期変動はならされてしまい、自動的に安定化される事となる。然しながら、ゆっくりとした長周期の変動には出力が応答してしまい、別途の対策が必要となる。こうした場合には出力

側に簡単な電圧制御回路を取りつけるのが現実的な答えとなろう。勿論こうした出力の安定化の問題は、得られた電力を何に活用するかに依存している。電池の充電用とか、電気分解の電源に使用する場合のように出力変動が殆ど気にならない場合から、半導体用電源として使用する時の様に厳しい安定度を要求されるもの迄、広い範囲にわたっている。基本的には、熱容量による平滑化と電圧制御の要求に応じた組み合わせで殆どの場合には、±5%程度には抑えられよう。

5. 熱電発電の経済性

熱電発電コストの算定は、その発電規模によりかなり変化するが、以下に一つの試算を参考に供する。前提として幾つかの設定を行う事とする。

- (1) 発電システムをまとめあげる為、熱電変換素子の他に構造材、水冷配管、水循環ポンプ、直流—交流変換器等etc.を含め総コストが素子コストの2.5倍かかるものとする。
- (2) 実効温度差200℃で25Wの出力が得られる素子の単価が10,000円とする。
- (3) 年間稼働率8,000時間とし、10年間使用。
- (4) 初期設備費に対する金利は年率10%とする。

以上4つの前提をおくと、得られる電力コストとしては19.40円/KWHとなり現在の電力代とほぼ匹敵する。4つの前提条件に対する検討について述べると、(1)については前述の通り発電規模によりまず大巾に変化する事、次に直流のままの使用か交流に変換しての使用か、更に熱リザーバー、熱交換器を用いるか否か、冷却塔を設置してのクローズループでの冷却を行うのか否か等々で大巾に変動する。素子の価格の何倍かかるかの係数は1.5から3.5の範囲位で変動する。

(2)については現在ほぼこの水準に達しており極めて現実的な設定と言えるし、又(4)についても同様である。(3)の稼働率はかなり高い設定の如く見えるが、多くの排熱源が連続運転で行っている事を考えれば、それ程非現実的ではない。むしろ問題点は10年間の耐用年数の方にある。現在の熱電変換素子はその長期信頼性のデータが不足しており、何れも加速試験の結果からの外挿データである。この為本前提の中での不確定要因の唯一のものはこの10年間の耐久年数という事になり今後の確認がまつられる。

以上のことから考えると、熱電発電はその技術的な見地のみならず、経済性からみても充分実用化可能の段階に達していると言えよう。長期的にみるならば、

商用電源の電力コストは年率で数%の上昇は見込まざるを得ず、一方熱電発電はその量産化と更に一層の性能向上に伴いワット当りのコストは低減されて行く。敢えて私見を述べるならば、数年の間に商用電力コストの半額にもなり得ると確信している。

6. 今後の展望

今迄述べて来た通り、160年前の発見はその後多くの素材開発と結びつき、更に非晶質素材の出現という素材革命とあいまって今まさに開花しようとしている。熱電変換素子自身の技術的水準並びにその経済性は明らかに実用段階に達している。然しながら、その具体的な応用に関しては特定なものを除いて未だ親しみのあるものになっていないのが今日現在の状況であろう。

新しい発明発見が商品化され、世の中に導入されていく過程には2通りある様に思える。華々しくデビューしたスターが一挙に花道をかけ上って行くものと、何度か話題にされながら、何故かかずもれているものがある。熱電変換素子はこの後者の典型といえよう。この背景にはエネルギーの変換効率が低いとか、コストが高いとか諸々の理由はあった。然しながら、太陽電池の例を考えると、変換効率の上でも、経済性の上でも同様の問題があったし、現時点でも未だ問題が全て解決している訳ではない。(少なくとも発電コストの点に於いて……)。ただ将来の代替エネルギーの重要な一部として認識し、開発し、壁を乗り越えていかんとする決意があった為に大きな進歩を遂げて来ている。

エネルギー問題はどの一つの技術をとってみても、それだけで解決出来る性格のものではない。化石燃料に代る新しいエネルギー資源の開発も、省エネルギー対策も、そして可能な限りの廃棄エネルギーの回収、再利用も、その何れもが組み合わされて初めて解決に向えるものであろう。こうした観点から、その一部としての熱電発電の利用技術、応用技術の開発が切に望まれるものである。今直ちにでも利用が考えられる所が夫々の産業分野に豊富に存在しているのは周知の事実である。実際に排熱源に取付け、発電を行い、その中で更に効率化を計っていくという応用技術開発に全てがかかっているといっても過言ではあるまい。

勿論熱電変換素子自身の改良開発も重要である事は言うをまたない。現在の熱電変換効率5%程度のものから10%に、15%にという効率向上の為の努力が必要であり、又現実各地の研究機関で積極的に行われている。こうした材料開発は、材料組成と同時に材料生

成の方法とも密接な関係がある。この意味でイオンクラスタースタービームを使つての薄膜材料(京大—高木研)も一つの試みとして、その研究の発展に興味を持たれる。

一方熱電変換素子の改良は、半導体チップが同一の物であっても素子構成上の改良で特性向上が期待される点がいくつかある。その大きなポイントは前述の素子構造上使用している電気絶縁層の熱抵抗を低下させる事と、単位面積内のチップの実装密度を増加させる点であろう。

以上応用技術の開発、素材開発、ユニット構造の改良とあいまって、長期にわたる信頼性の確認がなされていく事となろう。

現在の開発動向からすると5年以内にも、10%の変換効率、10年以上の耐久性、ワット当り200円という、熱電変換素子の時代に到達し得るものと考ええる。この時少なくとも日本国内で300万kw程度の熱電発電が行われると考えるのは、筆者のみの夢ではあるまい。

最後に本文の中では、熱電発電についてのみ記して来たが、熱電変換素子はペルチェ素子としても使用出来、電流を素子に流すことによってヒートポンプとして使用出来る。従つて電子冷却素子としての機能を持っている。電子冷却素子は民生用機器、産業用、医療機器用等多くの応用があるが、本文では紙面の都合上一切割愛した事を付記する。

