

特集

熱電変換—エネルギー基幹技術への脱皮を目指して

熱電発電技術の何処が問題か

Inherent Problems in Thermoelectric Power Generation Technology

越 後 亮 三*

Ryozo Echigo

1. はじめに

多くの新しい技術はその原理が発見されてから実用化に至るまでの研究開発は何回かのブームと停滞を繰り返しながら発達していく。社会に受け容れられるか否かは技術的な内容、市場性、社会的な背景など多くの要因が関係する。新技術が成功するか不成功に終わるかの評価はかなり複雑で、その技術の新奇性が重要であることは説明するまでもないが、技術というものはもともと完成されるというようなことはあり得ない。新技術も在来技術も共に途上技術で、新技術が革新的なものでない限り在来技術にすべてとって変わるのはむしろまれで、在来技術も絶えずより高度なものに改善する努力が重ねられている。

発電についてみると日本の場合、燃料構成の変化はあるものの火力、原子力、水力が主軸になって電力が供給されている。これらの在来技術のなかでも最近ガスタービン複合ランキンサイクルへの期待が高い。また中・長期的な立場からMHD、高温ガスタービン、燃料電池等の新型電源、原子力分野では高速増殖炉、核融合炉等の新技術開発に対し長年研究が継続され、また1973年の第一次石油危機を契機に太陽エネルギー（電池、熱）、地熱、風力、海洋エネルギー（潮汐、温度差）のような自然エネルギーが多様なエネルギー技術として注目され開発が進められた。

これらの中で熱電変換も研究対象として採り上げられてきたが、もともと熱電変換の研究の歴史は古く、1820～50年にはゼーベック、ペルチェ、トムソンの3つの熱電効果が発見され、1950年代には現在の技術水準に近いものが既に実在している。しかしながら熱電変換が実用化されているのは宇宙用、遠隔僻地の電源とか機器（素子）冷却等のいわば小規模特殊用途に限

られているのが実状である。過去には何度か過大に評価され、研究開発が活性化した時期もあったが、現在では環境負荷を視野に容れたエネルギー関連技術として熱電変換のもつ優れた特徴が再び注目され、地道な努力による研究が維持されている。

本稿では「熱電変換」がエネルギー基幹技術の一角に参入できる可能性を探ることが目的である。熱電変換技術が進展していくために最も重要な課題である材料開発に関しては他稿に譲ることとし、理論解析の概要と問題点を概説すると共に熱力学的サイクルとエネルギー変換効率に関し他の熱機関との比較検討し、加熱、冷却のシステムを主として熱工学の立場から考察する。さらに熱電発電の新しい展開を行うために多孔構造をもつ熱電素子によるシステムを提案する。その中で急峻な“温度勾配”がもつエネルギー変換における新しい価値について説明し、多孔構造体内における超断熱燃焼による革新的な熱電発電システムを提案するとともに熱電発電の技術面でのブレイクスルーの可能性を探る。

2. 熱電発電の熱力学上の問題点

2.1 熱電現象と変換効率

熱電効果としてはよく知られているゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果の3つがあり、すべて可逆変化である。図-1で説明すると金属、半導体等の熱電材料のP-N素子の高温電極接点 ($x = x_0$) を加熱し、低温電極接点 ($x = 0$) を冷却することによって温度差 $\Delta T = T_H - T_L$ をつくり、起電力 ΔE を発生させ、外部負荷 R を接続して電力 $P (= j \Delta E = j^2 R)$ を取り出す。この場合加熱に必要な熱流束 q_{Hc} はペルチェ熱 q_{Hp} と伝導熱流束 q_{Hc} に費やされ、冷却熱流束 q_L はペルチェ熱 q_{Lp} と伝導熱流束 q_{Lc} を併せたものである。素子内（内部抵抗を r とする）ではジュール熱 $q_j (= j^2 r)$ が発生し、伝導熱流束に影響する。出力 P 及び変換効率 η は

* 東京工業大学工学部機械科学科教授
〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1

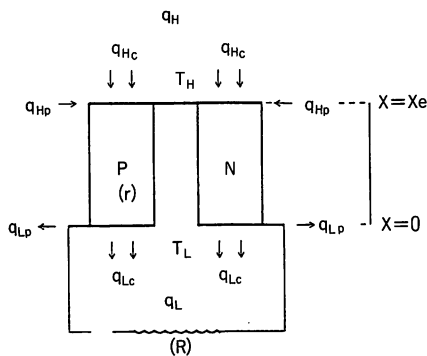


図-1 熱電変換モデル

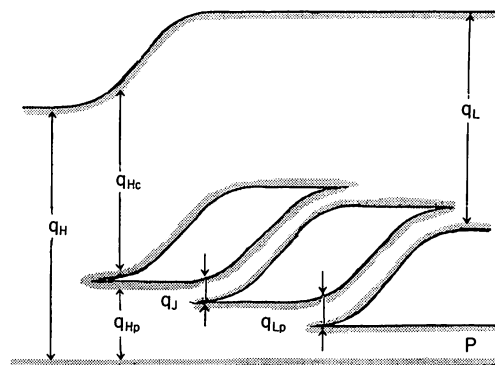


図-2 熱電素子内のエネルギーフロー

$$P = \alpha_{AB}^2 \sigma (\Delta T^2 / x_c) \cdot m / (1 + m)^2$$

$$\eta = \frac{P}{q_H} = \eta_c \frac{m / (1 + m)}{\{1 + (1 + m) / ZT_H - \eta_c / (1 + m)\}}$$
 α_{AB} はゼーベック係数, σ は電気伝導度, m は電気抵抗比 ($=R/r$), η_c はカルノー効率, Z は性能指数で λ を熱伝導率として次式で定義される.

$$Z = \alpha_{AB}^2 / r \lambda = \alpha_{AB}^2 \sigma / \lambda$$
 P と η の最大値は $m = 1$, $(1 + ZT_m / 2)^{1/2}$ のときに実現する. ただし $T_m = T_H + T_L$ である. 優れた半導体熱電材料では無次元性能指数 $ZT_H \approx 1$ である. 金属材料の ZT の値は $1 \sim 2$ 桁小さい (熱伝導率が大い) ため現在では熱電発電材料の候補にも昇っていない. $T_H = 1300K$, $T_L = 300K$ の場合, 出力最大時 ($m = 1$) で 0.137 , 効率最大時 ($m = 1.27$) でも 0.139 程度で, そのエネルギー構成の概要を図-2に示す. 図中の幅はエネルギー流束の大きさに比例して画いてある. 加熱熱流束 q_H の過半はもともと熱電変換に関係のない無効な伝導熱流束 q_{Hc} に費やされ, 有効なペルチェ吸熱 q_{Hp} はむしろ脇役になっている. $ZT_H \approx 1$, $m = 1$ の代表的な場合についてみると伝導熱流束はペルチェ吸熱の約2倍にもなり, しかもペルチェ放熱を差し引いた正味のペルチェ熱 ($q_{Hp} - q_{Lp}$) のうちの約半分はジュール熱 q_J となって, 変換効率 $\eta = \eta_c / 6$ となり, 温度が低いと効率はさらに低くなる. また材料が飛躍的に進歩して $ZT_H \approx 2$ になったと仮定しても最大効率は 0.220 程度で, 目標としてはあまりにも低い. この点が熱電発電における最大の問題点であり, ガスタービン, 燃料電池等他の発電設備に対抗し得る競争力は期待できないことが技術開発上の最大の阻害要因であろう.

2.2 性能指数Zに関する問題点

性能指数Zは熱電変換のなかで特別な重みのあるパ

ラメーターであり, 基礎研究のみならず技術開発においても最も重要な指標である. 高い $Z (= \alpha_{AB}^2 \sigma / \lambda)$ 値を実現するために大きな電気伝導度 σ と同時に熱伝導率 λ の小さな熱電材料を開発することが求められるが, このことは一般的に固体のもつ物性値の特性と相容れない. 変換効率の式に目を転じると分母

$$\{1 + (1 + m) / ZT_H - \eta_c / 2(1 + m)\}$$

の構成はペルチェ吸熱 q_{Hp} を1とした場合, 第2, 3項は熱伝導項 q_{Hc} で, そのうち第3項はジュール発熱による熱伝導の低減分にあたる. $ZT_H \approx 1$ とすると伝導熱流束はペルチェ吸熱のほぼ2倍にあたることは既に述べたとおりである. Zは非可逆過程である熱伝導と可逆過程であるペルチェ熱を結び付けることによって導出されていることを忘れてはならない. つまり後述の熱機関はすべて可逆過程のみで構成され, その次で検討されるので効率の検討等で可逆・非可逆を結合するような操作は行わないのである.

2.3 熱力学的検討とケルビンの関係式

3つの熱電効果は可逆過程である. 図-1に示す熱電素子において単位電荷を準静的に移動させ一巡した場合, 接点ではペルチェ熱の吸収・放出がありまた温度勾配のある部分ではトムソン熱の発生・吸収があるが, エネルギー保存則である熱力学第1法則によると電荷のする仕事と授受する熱量は等しい. またそれぞれの素過程におけるエントロピー変化の総和はその可逆性から0になる. これらのエネルギー保存則とエントロピー変化からいわゆるケルビンの関係式がえられる. $\alpha_{AB} = \pi_{AB} / T$, $d\alpha_{AB} / dT = (\tau_A - \tau_B) / T$ ペルチェ熱は絶対温度に比例することおよびゼーベック係数 α_{AB} が温度に依存しない時にはトムソン効果は無視できる. 後に熱サイクルを検討するための参考に各素過程におけるエントロピー変化を示す.

$$\frac{\pi_{AB}(T_H)}{T_H} - \frac{\pi_{AB}(T_L)}{T_L} - \int \frac{\tau_A - \tau_B}{T} dT = 0$$

上式において最終のトムソン熱の項は小さく、第1項と第2項のペルチェ項はほぼ等しく両者はバランスしている。 τ_A, τ_B が温度に依存しない時のトムソン効果によるエントロピー変化 ΔS は

$$\Delta S = (\tau_A - \tau_B) \log(T_H/T_L)$$

と表され τ_A, τ_B を比熱とみなせば数学的表現は定積(あるいは定圧)変化過程と同じになる(3.2参照)。

3. 熱機関としての問題点

3.1 基本的な熱機関

一般に熱機関のサイクルを議論する場合、理想気体の準静的可逆変化を考えるのが普通である。従って熱伝導のような具体的な加熱・冷却方法は特定しない。さらに強調しておきたいことはこれらの熱力学的変化では時間・空間の尺度を考えないことである。一見簡単なことのようにであるが熱電変換を対象として議論する場合には色々な場面で重要である。熱機関の熱力学変化(一巡サイクル)は圧縮, 加熱, 膨張, 放熱の4つの素過程で構成されるものとする。各素過程はそれぞれ等温, 断熱, 定圧, 定積等が適用される。最も基本的なカルノーサイクルは2つの等温変化と2つの断熱変化からなっている仮想的な機関で, 高温熱源 T_H と低温熱源 T_L 間で作動する機関のなかで最高効率(カルノー効率) $\eta_c = 1 - T_L/T_H$ が得られ, 実働熱機関の究極的な目標になっている。前述した熱電発電の変換効率の式にも η_c の因子が含まれているためカルノー機関との類似性を連想させるが, あまり根拠がない。エネルギーの基幹技術として稼働している熱機関はそれぞれの特徴を活かした領域・分野に定着しながらもより高性能を目指して技術開発が進められている。大規模な発電(火力, 原子力)にはランキンサイクル, 運輸等(自動車, 鉄道)の小規模分散動力源としてはオットー, ディーゼル等の往復動機関, 航空機あるいは最近の定置電源としてガスタービン(ブレイトン)サイクルが広く用いられている。最近のエネルギー消費量の中でも大きな比率を占める空調機器(冷暖房)には逆ランキンサイクルの断熱膨張過程を等エンタルピー膨張変化に置き換えたものが基本サイクルとして用いられているが, フロン問題と関連して新しい技術開発が必要な分野であり, 熱電変換技術の展開が期待されている。ここでは次項での議論の参考のため代表的な熱機関の熱サイクルの $p-V, T-S$ 線

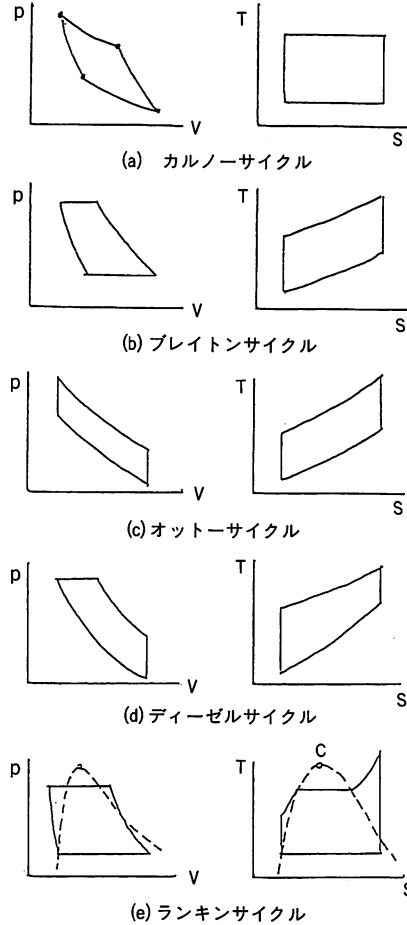


図-3 諸熱機関のサイクルの $p-V, T-S$ 線図

図を図-3に示しておく。

3.2 熱機関対応上の疑問点

熱電発電は熱機関の一つとして位置づけられていてしばしば類似の熱機関を考え, 検討されることが多い。厳密な意味では対応する熱機関は存在しないと考える方がむしろ正しいかもしれない。ここでは従来対応すると考えられる熱機関について敢えて考察してみる。たとえば図-4¹⁾に示されるように蒸発器と凝縮器が配置され, それぞれ高温と低温の接点に対応させるとともに蒸発と凝縮の潜熱はペルチェ熱に充てている。熱機関における蒸発器, 凝縮器, 配管のようなハードは作動流体を閉じ込め, 循環させ, また熱の授受(場合によっては断熱)をしたり様々であるが, 理想化した熱サイクルではハードと流体の局所的な温度は等しい。熱電変換におけるハードとは $P-N$ 素子本体の中でも格子(フォノン)に該当し, 作動流体は電荷担体(キャ

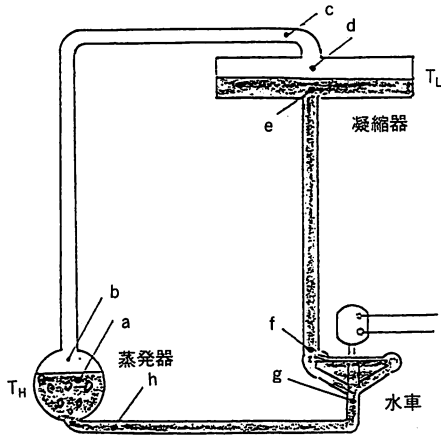


図-4 熱電発電に対応する熱機関¹⁾

リヤガス)にあたる。ペルチェ吸熱・放熱が起きる温度一定条件下とはフォノンの温度(熱機関系では管壁温度)が一定であることを意味(壁温一定加熱)し、キャリアガスのエネルギー状態は変化すると考えるのが適当であろう。このループを熱力学的にみると不明確で曖昧な点がある。上昇管(蒸気相)・下降管(液相)の管壁および作動流体の温度分布、圧力分布が特定されない熱機関としての姿が判然としない。熱電変換では T_H と T_L 間の温度分布は熱伝導によってほぼ直線的に変化しているが、図-4の熱機関を熱電変換と切り離して純粋に熱機関と見なせば飽和蒸気曲線に沿う変化過程と必ずしも一致しない。このように類似点もあるが相違点も多い(2.3参照)。

類似点としては起電力 E_{AB} が凝縮相の静水圧 p に相当し、ケルビンの関係式は相変化に対するクラペイロンの式に該当すること($dE_{AB}/dT = \pi_{AB}/T, dp/dT = \rho_v L/T$)、また電荷担体1個あたりのペルチェ熱 π_{AB} は潜熱 L に、トムソン熱 τ_A, τ_B は電荷担体のそれぞれの相における比熱に、さらに外部負荷 R で消費される仕事は凝縮相である流体の水圧が水車タービンにおいてする仕事に対応している。

相違点としてはまず熱電変換では電荷輸送と熱伝導が連係している($Z = \alpha_{AB}^2 \sigma / \lambda$ に象徴されている)が、対応する熱機関においては T_H と T_L 間の熱伝導は殆ど意味がない。作動流体の輸送するエネルギー(流束)は管壁および作動流体の中を流れる伝導熱流束と較べて圧倒的に大きい。これは熱機関では σ / λ が分離されていることを意味している(σ の部分は流体によるエンタルピー輸送に当たる)。またジュール熱と管路摩擦抵抗を対比させることもあるが後者は理想化した

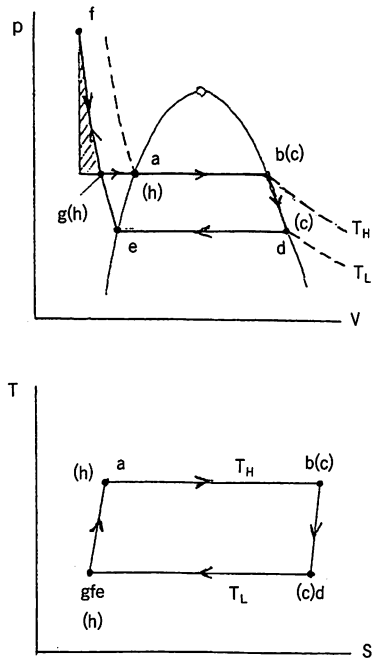


図-5 対応する熱機関のp-V, T-S線図

可逆変化過程では存在しないが、熱電発電では理想化してもジュール熱はなくなる。後に述べるように作動ガスの違いも大きい。

以上の議論を踏まえてこの熱機関のp-V線図、T-S線図を書いてみよう(図-5)。既に述べたようにこの熱機関の素過程ははっきりしない部分があるが、正しく記述できたという保証はないので参考程度に止められたい。図-5に示すとおり温度 T_H の蒸発器内の液相aと気相bは等温(等圧 p_H)変化であるがb~c間の変化過程はつまびらかでない。d~e間は温度 T_L における凝縮過程である。e~f, f~g間の変化はこの機関の心臓部分で、それぞれ静水圧による圧縮行程と水車タービンによる動力発生(膨脹)にあたり、ここでは等温変化と考えた。g~h(あるいはもっと広範囲にe~h)間の変化は特定できない。このエンジンは熱機関というより水力発電系に相当し、蒸発器は太陽エネルギーによる大海等からの蒸発、凝縮器は山間部にそそぐ降雨である。動力発生部は液相にあり、3.1に示した基本的な熱機関のいずれと較べても類似性はなく、気・液2相サイクルであるランキンサイクルと比較しても全く趣を異にしている。まして熱電発電の解析に表されるカルノー効率 η_c をもってカルノー機関を連想するのは正しくない。サイクルを構成する熱力学的変数である $T_H, T_L, p_H, p_L, Q_H, Q_L$ 等のパ

ラメーター間の関係と熱電発電との関連性（例えば圧力差 Δp と起電力との関係）等不明な点が多い。以上の議論を要約すると熱電発電を熱機関として見た場合、非可逆現象を含む基本的な点で異なっており、いままでの学術の枠組みには必ずしもとらわれる必要はない。新しい発想による新しい展開の可能性がある。

3.3 熱電発電に対する非可逆過程の熱力学²⁾

古典熱力学では空間・時間は考えないので速度の概念もない。温度差、温度変化は考えても温度勾配は存在しない。熱電変換の場合には温度差をつくるために熱伝導とそれによって生じる温度勾配が基本にあり、しかもこの変化過程は非可逆である。準静的可逆変化過程のみで構成されている熱機関のサイクルは理想化して可動部分の摩擦とか作動流体の圧力損失等は考えないが、熱電発電においては正孔、電子のような電荷担体（キャリア）を作動ガスとし理想化しても非可逆損失であるジュール熱を無視することはできない。したがって熱機関と熱電変換はいくつかの基本的な点で大きな違いがあり、両者の間には果たして接点があるのか疑問が残る。

この疑問に対して熱電変換の問題はポテンシャル（勾配）と流束の関係式を基本に体系化された「非可逆過程の熱力学」の恰好の題材として古くから研究されてきた（1930～40年代）。この方法は3つの熱電効果及びケルビンの関係等を理解する上で有用ではあるが、エネルギー変換機器としてみた場合の出力、変換効率等の最終的な結果は2.1の内容と同じである。この手法では可逆過程と非可逆過程を一括して取り扱えるのが特徴で、類似する熱機関を考えたりするとむしろ混乱の原因になる。この方法によると効率 η の式の中の η_c は可逆過程の部分のみから得られるので、可逆効率 $\eta_R (= 1 - T_L/T_H)$ と定義され、形式的には似ているがカルノー効率 η_c ではない。 η_R が形式上実現するのは Z と m （電気抵抗比）が共に無限大の時で、出力はゼロになる。つまり実際には η_R に近づけたり、実現することはできないことを意味している。熱電発電はカルノー機関を始めとする熱機関と基本的な処で異なっていることを理解した上で研究開発を進める必要がある。

4. 熱電発電技術の何処が問題か

熱エネルギー変換機器としての熱電発電に関する学術の基礎は既に確立されていて、熱機関との相似性も示されてきたが、その論拠は必ずしも明確でないこと

は既に述べた。熱機関では高温と低温の温度差は作動気体の可逆変化である膨張とか圧縮によって生じるのに対し、熱電変換では非可逆過程である熱伝導が関係している。このことから両者を同列で議論すると矛盾が生じることになる。しかしながらこれらの矛盾点が新しい発想の拠り所になる可能性がある。

例えば図-5の対応する熱機関における気相上昇管の T_H と T_L 間の熱伝導は殆ど意味がなく、作動流体の輸送するエネルギー（流束）は管壁および作動流体の中を流れる伝導熱流束と較べて非常に大きくなることは3.2で説明した。これは熱電材料の研究開発が目指している σ と λ の分離、すなわち大きな電気伝導度 σ と小さな熱伝導率 λ を加熱・冷却のシステムとしての実現できる可能性を示唆していると考えてもよい。

あるいはまた熱電発電の出力 P の構成について考えてみると起電力 E_{AB} と電流密度 j から構成されていて、それぞれゼーベック効果とペルチェ効果の2つの可逆変化が関係している。したがって出力を表す式の中にはもともと熱伝導率は介在しないのであるが、この点は2.2 性能指数 Z の項目でも指摘したとおりである。さらに出力の式 P を変形して

$$P = \alpha_{AB}^2 \sigma \cdot \Delta T \cdot \frac{\Delta T}{x_s} \cdot \frac{m}{(1+m)^2}$$

のように4つの因子で表すことができる。第1は出力因子と呼ばれ、熱電（可逆）効果のみで表されている。2, 3番目の因子は温度と温度勾配の積で、通常の熱機関の出力は温度差のみに比例するのに対し熱電変換では温度勾配³⁾も価値があることを表している。第4因子はジュール熱に関係している。 P の式をみる限り熱電素子に温度差あるいは温度勾配を発生させるのに熱伝導が直接関係していない。ひとつの連続した固体材料中の温度差あるいは温度勾配が熱伝導と無関係ではあり得ないが、それを発生させるのに熱伝導に頼らなければならない根拠もまたないのである。つまり熱伝導と温度差の関係において熱伝導が能動的に働くのか、あるいは創られた温度差の結果生じる熱伝導（受動的）であるかによって大きな違いがある。

以上を要約すると熱電発電では通常の熱機関のように可逆過程のみで基本的な熱サイクルを検討することはもともと不可能であったにも拘らず、長年にわたり熱伝導モデル（図-1）が熱電変換の基礎研究、技術開発の拠り所となっており、既成概念に捉われない加熱・冷却システムが考えられたり、検討されたことがなかった。したがって熱機関でいうと具体的な加熱・冷却

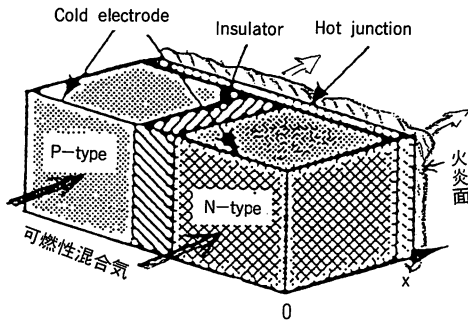


図-6 多孔構造熱電素子の概念図

系も含めた体系的な技術開発が必要なのである。

5. 加熱・冷却系の新システム—多孔構造熱電素子—

図-6に示すような多孔構造熱電素子を用い、その中に直接可燃性混合気を流して上流の低温側接点を冷却し、かつ下流の高温接点近傍に火炎面を安定させるような燃焼制御ができれば $0 \sim x_0$ の範囲で温度差をつけることができる。この場合熱電素子内の温度分布は混合気と素子間の熱伝達（固体と作動流体間の熱の授受を熱伝達といい、固体内あるいは静止した流体内の熱の移動である熱伝導と区別する）によって決まるが、有効な加熱を実現するための火炎の位置と同時に上流側接点の冷却特性が特に重要で、従来のように素子内熱伝導が決定的な役割を担っているのではない。ただし熱伝達によってつくられた温度分布の結果に応じた熱伝導までがなくなる訳ではない。また同一素子、同一の温度差 ΔT に対しても温度分布の形状は混合気の流動状態によって決まる熱伝達に支配されるので、熱伝導の熱流束の分布も変化する。また急峻な温度勾配を維持することも可能となる。多孔構造熱電素子内の電流密度は両端の温度差で決まるので電気伝導と熱伝導を材料面でなく加熱・冷却の体系的な側面から分断し、革新的な道が拓ける可能性がある。

もう少し別の側面から見ると熱電素子の中を流れて

きて本来損失となるべき伝導熱流束はジュール熱及び低温接点で放出されるペルチェ熱と併せて可燃性混合気流によって回収され、下流側における燃焼のための予熱エネルギーとして利用できる。燃焼ガスの平衡温度はこのようにエネルギーを上流側に還流させる等燃焼方法を工夫することによって理論燃焼温度以上に設定することもできる。このような燃焼形態を採用すると燃焼過程の非可逆性のために失われるエクセルギーを一部回収することができる。その他往復流動系による超断熱燃焼法⁴⁾を適用するとさらに興味深い熱電発電法⁵⁾が考えられるが、詳細は省略する。

6. 結 び

熱電発電が他の発電設備、機器と比肩して基幹エネルギーシステムの中に参入するためには多くの関門がある。安易な見通しを語ることは研究者として厳に慎まなければならないが、技術を進展させるために夢は必要である。本稿では熱電変換の学術、技術の基本的な点で疑問点、問題点があることを指摘した。熱電変換が真にエネルギー機器となるためには材料開発の飛躍的な進歩と基礎学術の再構築が必要である。

参 考 文 献

- 1) G. W. Sutton, "Direct Energy Conversion", McGraw-Hill Book Company, Inc. New York (1966).
- 2) G.N.Hatsopoulos and J.H.Keenan: Thermodynamics of Thermoelectric Generators, Chapter 15 in "Direct Conversion of Heat to Electricity" ed. by Joseph Kaye and John A. Welsh.
- 3) R. Echigo, et al. An Advanced Thermoelectric Generation Concept based on Steep Temperature Gradient yielded by Combustion in Porous Thermoelectric Elements, Proc. 10 Int. Heat Transfer Conf. 1994 Brighton, UK
- 4) K. Hanamura, R. Echigo and S. A. Zhdanok, Superadiabatic Combustion in a Porous Media, Int. J. Heat Mass Transfer 36, 13 pp. 3201-3209, 1993.
- 5) 越後亮三: 熱電変換による高性能発電システム, 機械の研究 (養賢堂) 46巻 8号 1-8頁, 1994.