

# 高効率熱電発電システムの開発

## Development of High-Efficiency Thermoelectric Power Generation System

佐野 精二郎

Seijirou Sano

水上 裕之

Hiroyuki Mizukami

海部 宏昌

Hiromasa Kaibe

地球温暖化対策の一環として、排熱エネルギーを回収し、電気エネルギーへ変換することが極めて有効である。排熱回収の方法としては各種考えられるが、可動部がなく直接発電できる熱電変換モジュールに大きな期待がかかる。熱電変換モジュールの研究は、ゼーベック効果の発見から180年以上の歴史がある。

この長い歴史にもかかわらず、普及が遅れている最大の理由は効率の低さである。しかしながら、近年熱電変換モジュールの特性が大幅に向上しており、熱電発電の可能性も急浮上している。ここでは、活発化している発電用熱電変換モジュールの開発状況と経済性について述べる。

As a measure against global warming, recovering waste heat and converting it into electrical energy is very effective. While there are various methods of recovering waste heat, much expectation is being entertained of the thermoelectric module that has no moving parts and that is capable of converting waste heat directly into electrical energy. Since discovery of the Seebeck effect, thermoelectric modules have been studied for more than 180 years.

Nevertheless, the thermoelectric module has not become widespread yet. The major reason for this is the low efficiencies of conventional thermoelectric modules. In recent years, however, the characteristics of thermoelectric modules have improved so much that the prospect of thermoelectric power generation has rapidly become very bright. This paper describes the current status of development and the economics of thermoelectric modules for power generation.

*Key Words:* Thermoelectric Power Generation, Bi-Te, Mn-Si, Mg-Si, Cascading, Waste Heat Utilization, Thermal Stress, Generation Efficiency, Energy Recovery Years

### 1. 熱電素子の材料開発状況

熱電発電によるエネルギー変換技術は、昨今の環境問題への取り組みに対する関心の高まりに呼応して、その重要性が再認識されている。2002年からは経済産業省主導による“高効率熱電発電システムの開発”が開始され、かつてない予算規模と研究組織で運営されている<sup>1)</sup>。例えば、このプロジェクトでは近い将来での実用を見据え、実際にシステムに適用することが要求される。

熱電材料の優劣は、性能指数  $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$  で定義され、ゼーベック定数 ( $\alpha$ )、電気抵抗率 ( $\rho$ )、熱伝導率 ( $\kappa$ ) の3つの物性値で決定される。Zが大きな値ほど優れた熱電材料であるが、Zはまた、温度の関数であり、ある温度で最大値をとる。

上記ナショナルプロジェクトでは、室温から600°C近辺に至る広い温度領域で、12%(さらには15%のめど)の変換効率 $\eta$ の達成を目標としている。そのためには、温度領域をいわゆる“高温側”(300から580°C)と“低温側”(30から280°C)に大別し、それぞれの温度領域で優れたZをもつ材料で熱電発電モジュール(以下、モジュールと記す)を温度勾配に沿ってスタックした“カスケード”型モジュールを採用する。これにより、トータルの変換効率 $\eta$ は、それ

ぞれのモジュール $\eta$ のほぼ足し合わせとなる。

熱電材料の選択にあたっては、優れたZを有することもさることながら、熱的安定性、環境への配慮、電極構造や被覆技術など、モジュール化にあたって周辺技術が十分に吟味されていることが重要である。表1には、このような観点から眺めた熱電発電材料を示す<sup>2)</sup>。低温モジュールには、ペルチェ素子で十分な実績があるBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系材料が最も現実的であることに異論の余地はない。一方、高温モジュールでは、n型、p型ともに多くの選択肢がある。TAGS系やPbTe系材料をはじめ<sup>3)</sup>、90年代に入ってJPL(米国)や山口および山口東京理科大学のグループを中心に精力的に研究が行われているスクッテルダイト系化合物<sup>4)</sup>、近年、わが国から発信された高温超伝導体の流れを汲む酸化物系材料などいとまがない<sup>5)</sup>。このような状況の中で、弊社ではMg<sub>2</sub>SiとMnSi<sub>1.73</sub>というシリサイド系材料を取り上げた。ヨッフエ研究所(ロシア)<sup>6)</sup>や旧科技庁金属材料技術研究所、西田勲夫博士らの長年にわたる知見と経験を生かせること<sup>7)</sup>、さらには“Environmentally Friendly”である点を重視した結果である。

表1 各種発電用熱電材料の特性

材料系	組成	伝導型	最適温度 (°C)	製法	ZT	機械的特性	熱的安定性	環境性
シリサイド	Mn-Si	p	300 ~ 600	溶製材	0.80	ヤング率： 12,000MPa ポアソン比： 0.34	○	○
	Mg-Si	n	380 ~ 600	溶製材	1.07	-	要被覆	○
Si-Ge系	Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub>	n	730	ホットプレス	1.00	圧縮強度： 653MPa	10年以上	○
	Si <sub>0.8</sub> Ge <sub>0.2</sub>	p	730	ホットプレス	0.70	圧縮強度： 473MPa		
酸化物系	NaCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	p	30 ~ 500	フラックス法	1.20	-	○	○
	(Ca,Sr,Bi) <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	p	330 ~ 730	ガラスアニール	-	-	○	○
	(ZnO) <sub>5</sub> (In <sub>0.97</sub> Y <sub>0.03</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n	430 ~ 800	RTGG	0.31	-	○	○
	Zn <sub>0.98</sub> Al <sub>0.02</sub> O	n	430 ~ 700	固相反応	0.42	-	○	×
PbTe系	PbTe	n	230 ~ 577	ホットプレス	0.70	-	熱履歴あり	-
TAGS系	GeTe-AgSbTe <sub>2</sub>	p	430		1.40	-	○	-
LaTe	LaTe <sup>~1.4</sup>	n	~ 730		1.17 ~ 1.43	-	-	-
filled-Skutterudites	YbCo <sub>0.9</sub> (PtPd) <sub>0.1</sub> Sb <sub>3</sub>	n	330 ~ 630	プラズマ焼結	1.12	-	-	-
	Ce <sub>0.12</sub> Fe <sub>0.7</sub> Co <sub>3.29</sub> Sb <sub>12</sub>	p	330 ~ 630	プラズマ焼結	0.93	-	-	-
Bi-Sb-Te-Se	Bi-Sb-Te-Se	n, p	-180 ~ 250	ホットプレス	0.3 ~ 1.01	-	データ豊富	-
Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> 系	Zn <sub>4</sub> (Sb <sub>0.97</sub> Sn <sub>0.03</sub> ) <sub>3</sub>	p	230 ~ 480	プラズマ焼結	1.00	-	やや脆弱	-
	Zn <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	p	230 ~ 480	プラズマ焼結	1.22	-		-

2. 熱電素子の性能向上

2.1 Bi-Te系熱電素子の性能向上

熱電素子は、従来、ペルチェ素子として主として冷却、温度調整用に使われてきた。商品としては室温近傍での温調機器、通信用レーザーの冷却、冷蔵庫などが主要なものであった。これらの用途から、熱電素子は室温近傍での特性が最高になるように設計されてきた。

しかしながら、熱電素子を熱電発電に使用する場合は使用温度域が室温より高温側になる。このため、熱電発電に適した熱電素子はZが高いことになり、さらに高温にシフトしたものとなる。

本研究においては、次の2点から熱電発電素子の性能向上を図った例を紹介する。

- ① 熱電素子の基本特性(Z)を向上させる。  
(室温での特性を向上させ、結果的に高温での特性も向上させる)

- ② 性能指数Zのピーク位置を高温にシフトさせる。  
(低温側の性能指数が低くなくても、高温側で性能指数が向上することにより、結果として効率が上がる)

熱電素子の性能指数Zを向上させるために、ここでは原料粉末のプラズマ処理について紹介する。Zの高温シフトについては弊社と英国のCardiff大学の成果を紹介する<sup>8)</sup>。

2.1.1 粉体の表面処理

図1は材料粉末に各種のコーティングをした場合の推定できる効果を示している。水素還元すれば酸素濃度が低減し、特性の改善が予測できている。しかしながら、従来は水素炉で還元を実施してきたが顕著な効果は認められなかった。これは原料のBi-Teを高温に保持することは困難なため、十分な還元力を持たせられなかったと考えている。

より強い還元力を得るために、水素プラズマによる粉末還元を試みた。使用したプラズマ粉体処理装置を写真1に

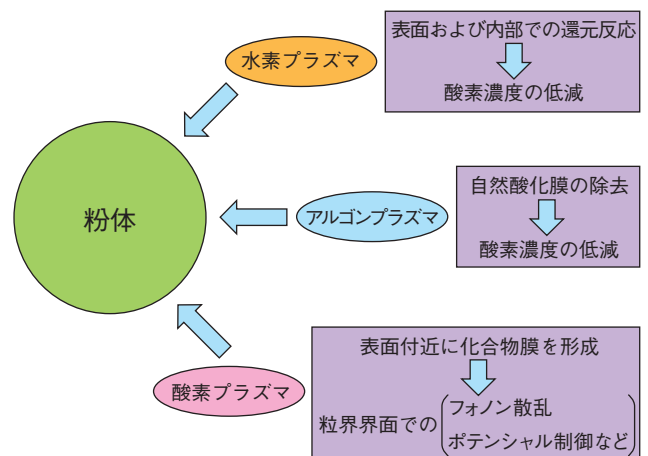


図1 粉体表面処理の考え方



写真1 プラズマ粉体処理装置

示す。プラズマ粉体処理装置は当社で設計製作したものを使用した。

写真2は水素プラズマと酸素プラズマの処理結果を示している。粉体の表面は、プラズマ処理により、変化している。未処理では、粉体の表面に多くの微小物が付着しているが、プラズマ処理したものでは除去されている。特に水素プラズマのものでは、表面が非常に清浄化されている。また、表面の酸化被膜も減少しているのが分かる。逆に、酸素プラズマでは表面の酸化が進んでいるのが分かる。

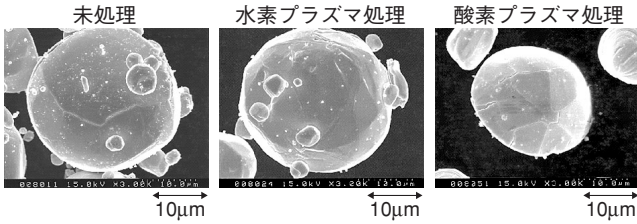


写真2 プラズマ表面処理例

図2はp型Bi-Te系熱電材料の酸素濃度と性能指数Zの関係を示したものである。酸素濃度の減少により、性能指数が向上するのがわかる。本研究では、プラズマ粉体処理の後で焼結までは、できる限り大気遮断した。しかしながら、実際には大気との接触により、自然酸化膜が発生したと考えられる。さらなる酸素量の低下には、工程全体を酸素から遮断する必要も考えられる。

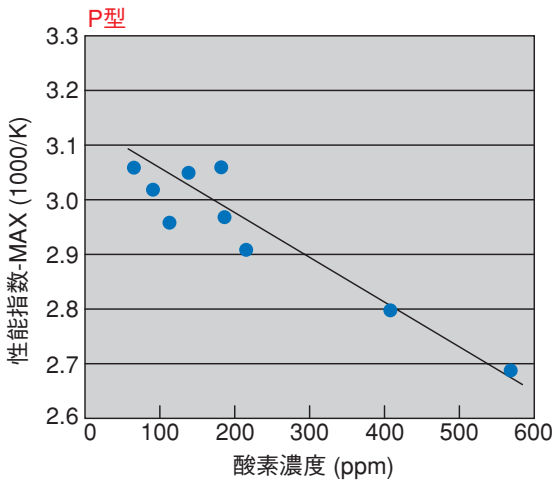


図2 酸素濃度と性能指数の関係

2.1.2 熱電特性の高温シフト

熱電素子の効率は、使用温度範囲で平均的に性能指数Zが高い必要がある。前述のように、熱電素子の現在の用途は室温近傍が多い。このため、室温で特性が高い素子が求められてきた。図3は熱電素子の特性のピーク値を高温にシフトした場合の模式図である。室温での性能指数は、従来品に比べて低下するが、高温までの特性をみると従来品よりも高い平均の性能指数が得られる。

熱電素子の特性のピーク位置を高温にシフトする方法としては、次の2点が考えられる。

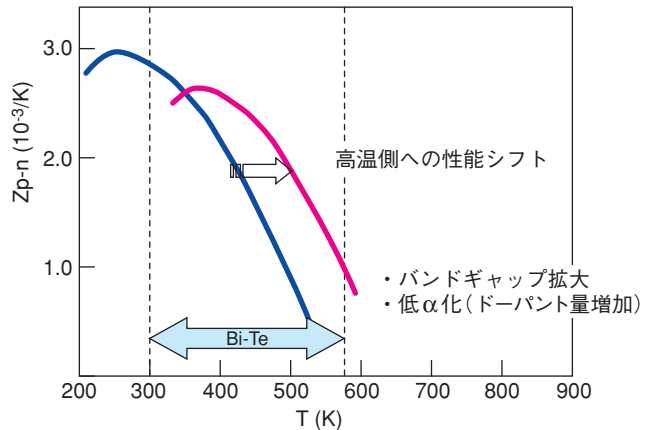


図3 特性高温シフトの概念図

- ① キャリア濃度を調整して、高温特性を向上させる。
- ② 組成の変更により、エネルギーバンドギャップを制御する。

本研究では、n型Bi-Te系熱電素子については次の2点を実施した。

- ① キャリア濃度調整による高温特性向上  
Sb-Iなどのドーパント量調整。
- ② 組成の変更によるバンドギャップ拡大  
Bi=Teの結合距離を短くする。  
Teを原子半径の小さな同族元素で置換する。

P型Bi-Te系熱電素子については次を実施した。

- ① キャリア濃度調整による高温特性向上。  
IV族元素添加など
- 前項の方法により作成した熱電素子の材料特性を図4に示す。  
n型のZの温度変化は、低温での特性を大きく低下させずに高温まで特性を維持している。  
p型の性能指数は低温では、Zは大幅に低下するが、使用温度域全体で見ると改善されていた。

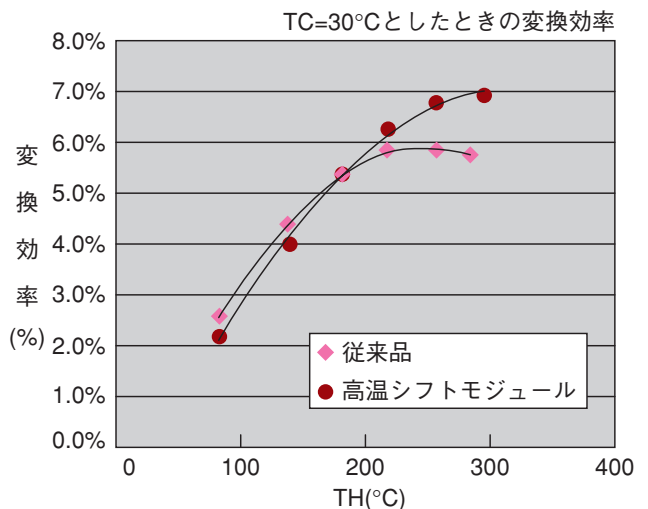


図4 特性高温シフトモジュールの効率

2.2 シリサイド系熱電素子

2.2.1 Mn-Si系熱電素子

Mn-Si系材料として、現在、 $MnSi_{1.74}$ の組成比のものについて研究開発中である。製造プロセスを最適化することにより、 $MnSi_{1.74}$ の単結晶を得ることが可能になった。写真3は $MnSi_{1.74}$ の透過電子顕微鏡像を示したものであり、結晶格子レベルで規則的な周期構造が観察されている。 $MnSi_{1.74}$ の性能向上のためには、マンガンモノシリサイド(以下MnSiと表記)の制御が重要となる。写真3の中央に $MnSi_{1.74}/MnSi$ 界面部の断面TEM写真を示す。画面右側が $MnSi_{1.74}$ に、左側がMnSiに対応している。格子レベルで明らかなコントラストが見られ、電子構造も超格子構造をとると考えられ、この二層による周期構造の層間隔や組成傾斜を制御できれば、いわゆるフォノングラス、エレクトロニックリスタル(PGEC)を実現できる可能性がある。

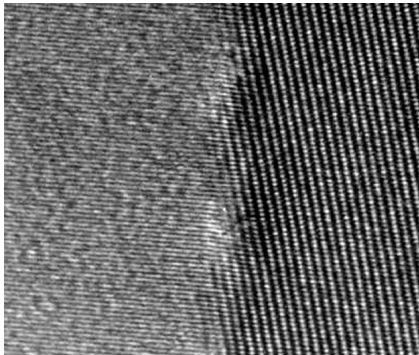


写真3  $MnSi_{1.74}/MnSi$ 界面部断TEM写真

写真4はHF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:6:13のエッチング液により $MnSi_{1.74}$ をエッチング後、電子顕微鏡で観察したものである。この写真において、ライン状の構造が観察されているが、この部分がMnSiである。このMnSiは金属に近いP型半導体的性質、つまり、電気伝導率は大きいがゼーベック

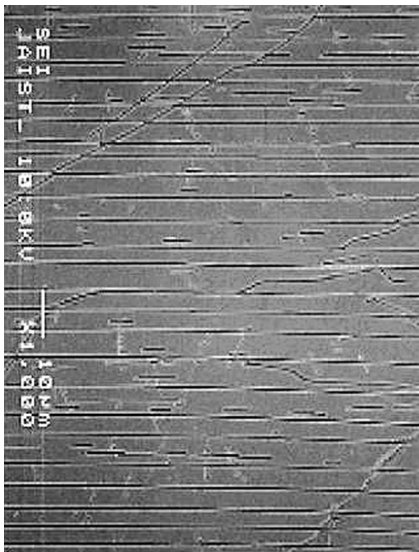


写真4 MnSiの層状構造

ク係数は小さいという性質を有する。このため、MnSiの含有量の大小は $MnSi_{1.74}$ の熱電特性に大きな影響を与える。

ドーパント量の最適化、プロセス条件の最適化などを実施することにより、図5に示すような性能指数の温度特性を得ることができた。ただしこれは、熱伝導率をWidemann-Franz則によりもとめ、性能指数Zを推定したものである。この図より、300℃～580℃の温度範囲で平均の無次元性能指数Z<sub>eT</sub>を求めると0.71となった。

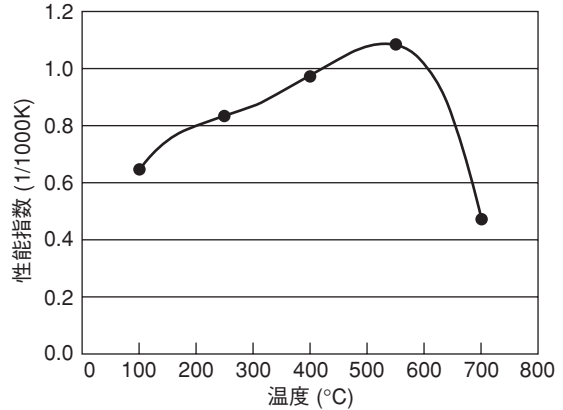


図5 MnSiの性能指数

2.2.2 Mg-Si系熱電素子

n型熱電素子としてMg<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>熱電素子の研究開発を行っている。この系は擬二元系状態図で表される。固相線と液相線の大きな温度差のため、相の均一化が難しい。このため、単に急冷凝固しただけでは、均一相を得ることが困難である。急冷凝固したサンプルについて、X線回折パターンを見るとMg<sub>2</sub>SiとMg<sub>2</sub>Snの二つの回折ピークが観察されたうえ、ピークの間にもブロードな回折線が存在し、あらゆる組成が存在していることを示す。このサンプルについて適切な熱処理を実施することにより、比較的均一な相を得ることができた。

性能指数の測定結果を図6に示す。最大のZが1.5 × 10<sup>-3</sup>K<sup>-1</sup>程度の値が得られた。300℃～580℃の温度範囲での変換効率は5.5%と算出された。組成の最適化、均一化およびキャリア密度の最適化を行うことにより、さらに性能指数Zは向上するものと考えている。

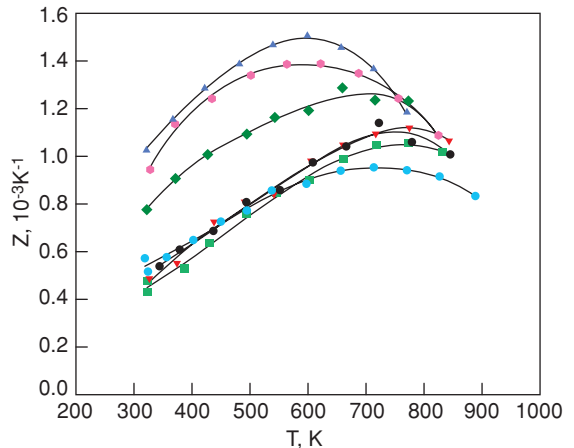


図6 Mg-Siの性能指数

Mg-Si系熱電素子の問題点として、高温時での熱電特性の安定性がある。そこで、真空中において温度600℃の条件で15時間の放置試験を行った。ゼーベック係数( $\alpha$ )、電気抵抗率( $\rho$ )ともに放置試験後大きく変化することがわかった。この特性変化は、 $Mg_2Si_xSn_{1-x}$ の固相反応が十分には進んでおらず、サンプルの一部分にMgの偏析などが生じ、これが揮発するために起きるものと考えられる。この現象を抑えるためには、相の均一化、保護膜の形成が必要になる。

Mg-Siに種々のコーティングを施し、580℃でのパワーファクターを時間の関数として示したのが図7である。コーティングが有効な場合には十数時間ではほとんど変化しておらず、コーティングなしに比べて熱的安定性が得られている。しかしながら、まだ時間も短く、実際の使用を考えた場合には不十分である。また、現状では真空雰囲気中での実験結果であり、大気中や実際の環境での調査が重要な課題となる。

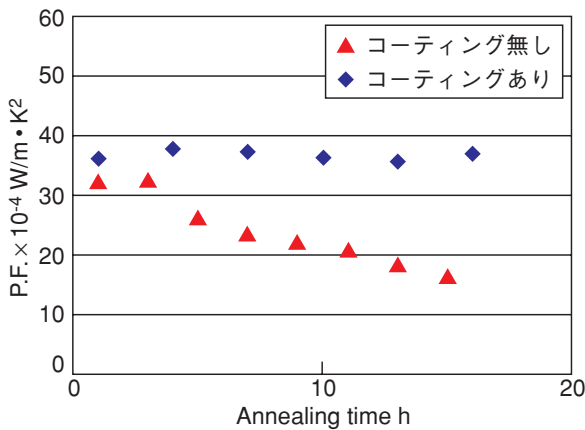


図7 580℃保持による特性変化

### 3. 経済性について

#### 3.1 回収エネルギー

省エネルギー化にとって重要なのは、熱電素子が破損するまでに発電するエネルギーが熱電素子を作るのに必要なエネルギーよりも大きいことである。

図8は各種発電法のエネルギー回収年(自分を作るのに使ったエネルギーを発電により何年で回収できるか)を示したものである<sup>9)10)</sup>。現在使われている火力発電所、原子力発電所は0.1年以下の値となっている。近年脚光を浴びている風力発電は2年以下、太陽電池は10年となっている。これに対してBi-Te系の200℃クラスの熱電発電は0.85年であり、十分に競争力があると考えられる。

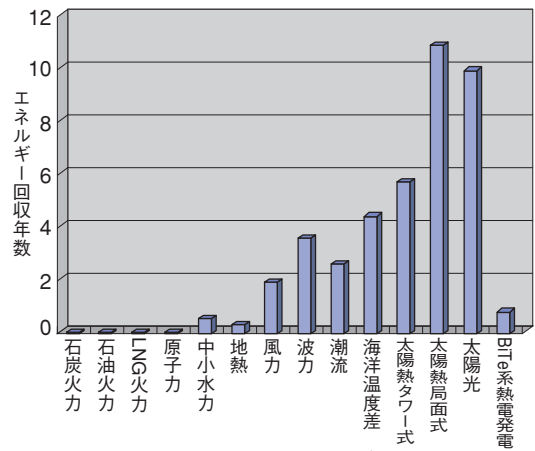


図8 エネルギー回収年比

#### 3.2 モジュール価格

製造価格については、材料の違い、工程の違いなどにより、推定することは非常に難しい。しかしながら、販売価格についてはインターネット上で調べることが可能である。図9はインターネット上でBi-Te系熱電モジュールの販売価格を調べた結果である。

販売価格は7\$から42\$の範囲で分布している。最高価格はI社の42\$で発電用のモジュールである。I社の最大発電量は40×40mmで12Wと推測されるので3.5\$/W、420円/Wと考えられる。

図4に示した弊社のBi-Te系熱電素子の出力は40×40mmで21Wである。これが量産でき、現在のI社と同じ価格でできるとすると、240円/Wとなる。

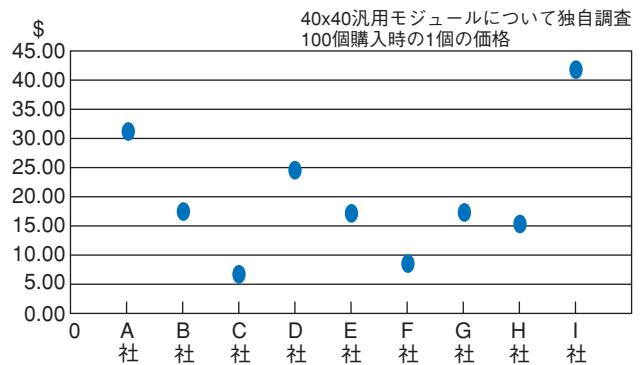


図9 モジュールの価格

### 3.3 システム価格

表2は家庭用3kW太陽電池システムの2001年度のコストを示したものである<sup>11)</sup>。周辺機器の主体はインバーターであり、熱電素子と共通と考えられる。上記熱電素子のモジュール価格240円/W、インバーターなどの周辺機器を155円/W、熱交換機11万円/kW程度であると考えたとシステム価格505円/Wとなる。これは十分実現可能と考えられる。

表2 太陽電池システム価格

	太陽電池
モジュール価格	520円/W
周辺機器	155円/W
標準工事費	110円/W
合計	785円/W

簡単に経済性を計算すると次のようである。

1Wのシステムあたりの経済計算

$$\begin{aligned} \text{年稼働時間} &= 365 \text{日/年} \times 24 \text{時間} \times 0.65 \text{稼働率} \\ &= 5694 \text{時間/年} \end{aligned}$$

$$\text{発電量} = 5694 \text{時間/年} \times 1\text{W} = 5.7\text{kWh/年}$$

$$\text{省エネ価格} = 5.7\text{kWh/年} \times 10 \text{円/kWh} = 57 \text{円/年} \cdot \text{W}$$

$$\text{回収年} = 505 \text{円/W} \div 57 \text{円/年} \cdot \text{W} = 8.9 \text{年}$$

$$\begin{aligned} \text{発電コスト} &= 505 \text{円/W} \div 5.7\text{kWh/年} \cdot \text{W} \div 10 \text{年} \\ &= 8.9 \text{円/kWh} \end{aligned}$$

表3は2001年度の各種発電法と1kWhの電力コストを表している<sup>12)13)</sup>。

熱電発電については上記計算のように8.9円となり、十分に競争力のあるものとなってきている。

上記計算の基本は十分に熱源がある場合であるが、この条件を満たせばBiTe系熱電発電実用化の可能性は非常に高いと考える。さらに、高温側を有効活用するカスケードモジュールが開発されると経済性はさらに向上すると考えている。

表3 発電コスト比較

	kWh コスト	耐用年数
水力	13.6円	
LNG	6.4円	40年
石油	10.2円	40年
原子力	5.9円	40年
風力	10～24円	
太陽光	66円	20年
熱電		10年

### 3.4 市場

Bi-Te系熱電素子とシリサイド系熱電素子の性能向上を図り、それをカスケード化することにより、12%の変換効率を目指す。この結果、熱電変換システムに適正に導入すると6%の熱電変換システム効率が得られる。これは従来実施された廃棄物焼却炉熱電変換の効率3.6%と比較して大幅な進歩であり、実用化に向かっての道が大きく開かれる。

省エネルギー効果としては、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への適用を検討する。

国内における総効果は以下の様に予測される。平成22年末でディーゼルエンジン型コージェネは2,848MWが稼働すると予測されている。排熱量はほぼそれに等しいので、全機に適用すれば2,848MW×6%=171MWの回収となる。また、毎年120MWがコンスタントに導入されると予測されている。新規導入機に使用され、平成22年末ですべての新規導入機に乗ると仮定すると720MWに使用される。これは普及率25%になる。

市場の大きさは平成22年までに364億円、平成22年度で60億円の市場になる。

省エネ効果としては43MW、一年の稼働時間を3900時間とすると、167GWhが得られる。原油換算量4.06万kl/年の省エネ、CO<sub>2</sub>削減量約2.02万トンが期待される。

### 謝辞

本研究開発は平成14年度エネルギー使用合理化技術開発費等補助金(革新的温暖化対策技術開発：高効率熱電変換システムの開発事業)において行われたものである。

## 参考文献

- 1) <http://www.nedo.go.jp/informations/other/140814/140814.html>
- 2) 平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務成果報告書, エネルギー使用合理化技術開発補助事業, “高効率熱電変換素子開発先導研究”, 平成14年4月
- 3) CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe, CRC Press, Inc. (1995) Ch.22, pp.267
- 4) CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe, CRC Press, Inc. (1995) Ch.21, pp.257
- 5) I.Terasaki, Y.Sasago and K.Uchinokura, Phys. Rev., B56, R12685(1997)
- 6) CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe, CRC Press, Inc. (1995) Ch.25, pp.299
- 7) 熱電変換工学—基礎と応用—編集委員長 坂田 亮 リアライズ社 2001年3月 第2編 1.9 遷移金属ケイ化合物
- 8) Generalized Report FY1997-FY2000, “The thermoelectric recovery of waste heat”, Ref. GR1, NEDO Report
- 9) “200℃級発電システムのエネルギー収支の検討”, 新エネルギー・環境研究会試料, 試料番号 FTE-99-2, 堀 康彦, 伊藤哲夫, 山本 淳, 太田俊隆, 1999年2月1日, 電気学会
- 10) “発電プラントのエネルギー収支分析”, 電力中央研究所報告, 研究報告: Y90015, 平成3年11月, 財団法人電力中央研究所
- 11) <http://www.nedo.go.jp/taiyoshitsu/index.html>
- 12) [http://www.nedo.go.jp/intro/shinene/pdf/s1\\_s.pdf](http://www.nedo.go.jp/intro/shinene/pdf/s1_s.pdf)
- 13) <http://www.iae.or.jp/energyinfo/energydata/data1012.html>

## 筆者紹介



Seijirou Sano  
さの せいじろう  
**佐野 精二郎** 1971年, コマツ入社.  
 現在, コマツ 研究本部所属.



Hiroyuki Mizukami  
みず かみ ひろ ゆき  
**水 上 裕 之** 1981年, コマツ入社.  
 現在, コマツ 研究本部 技術研究所所属.



Hiromasa Kaibe  
かい べ ひろ まさ  
**海 部 宏 昌** 2000年, コマツ入社.  
 現在, コマツ 研究本部 技術研究所所属.

## 【筆者からひと言】

熱電発電をはやく事業化したい。