

# 熱電発電研究開発の現状

工業技術院電子技術総合研究所  
エネルギー部環境エネルギー研究室  
太田 敏隆

## はじめに

熱電発電は半導体素子を使って熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術であり、本質的には可動部分を必要としない。このため、保守が不要で信頼性が高く、小型で静粛な長寿命の発電システムをつくることができる。

## 1. 原理

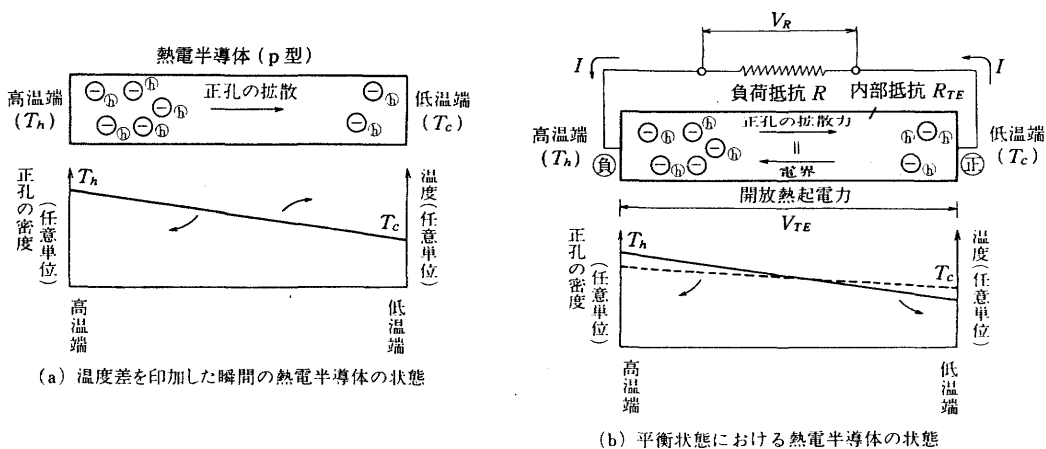
発電原理であるゼーベック効果を図を用いて説明する<sup>(1)</sup>。図1(a)にp型熱電半導体に温度勾配を生じさせた瞬間の状態を示した。高温側の正孔数は低温側よりも多くなり、図のような正孔の密度勾配が生じる。イオン化した不純物原子(アクセプタ)も正孔と同じ密度分布を生じる。しかし、正孔が半導体中を自由に移動できるのに対し、アクセプタは組織中に固定されているため、正孔だけが拡散して図1(b)の平衡状態にいたる。この状態では正孔の拡散力と電界とが釣り合っている。この電界を電圧で表したものを熱起電力といい、単位温度差当たりの熱起電力をゼーベック係数Sという。この状態で半導体に負荷抵抗Rを接続すると電流Iが流れ(図1(b))、電力を取り出すことができる。

高効率の熱電半導体は、熱伝導率 $\kappa$ が小さく、ゼーベック係数Sが大きく、電気抵抗率 $\rho$ が小さい。これらの物性値で構成される熱電半導体の評価因子を(熱電)性能指数Z( $K^{-1}$ )といい、絶対温度を乗じて無次元化したものを無次元性能指数ZTという。ここで、

$$Z = \frac{S^2}{\rho \kappa} \quad , \quad ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (1)$$

熱電半導体の最大変換効率 $\eta_{max}$ は

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{(ZT + 1)^{1/2} - 1}{(ZT + 1)^{1/2} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (2)$$



⊖: イオン化した不純物原子, ⊕: 正孔

図1 熱電発電の原理

表 1 代表的宇宙用熱電発電器

	SNAP-3A	SNAP-9A	SNAP-27	SNAP-19	MHW-RTG	GPHS-RTG
人口衛星	トランジットA	トランジット5BN	アポロ	パイオニア	ボイジャー	ガリレオ/ユリシス
BOM*1出力/RTG, W(e)	2.7	26.8	73.4	40.3	158	292
熱電素子材料	PbTe	PbTe	PbTe	PbTe/Tags	SiGe	SiGe
Pu-238燃料形態	金属	金属	微細球状酸化物	PMC*2	固形酸化物	固形酸化物
変換効率%	5.1	5.1	5.0	6.2	6.6	6.6
比出力W(e)/kg	1.29	2.2	2.3*3	3.0	4.2	5.2

\*1 Beginning of Missionの略

\*2 Plutonia molybdenum cermetの略

\*3 The SNAP-27 specific power is shown with the fuel-cask mass included

表 2 化石燃料利用熱電発電器とエンジン式発電機の比較

	500W熱電発電器	500Wエンジン式発電機
使用燃料	ガソリン、ジゼル油、JP-4,JP-5、ケロシン	ガソリンのみ
騒音	無音：100m地点で感知不能	工場レベルの騒音：100m地点で感知
重量	30kg	38kg
平均故障間隔	2,000時間	250時間
保守	注油不要、100時間運転後もバーナーはクリーン	150時間ごとに保守が必要
燃費	1.35kg/h	0.73kg/h

ただし、 $T_h$ 、 $T_c$ はそれぞれ熱電半導体の高温側と低温側の温度、 $(T_h - T_c) / T_h$ はカルノー効率、 $ZT = \{(\int Z dT) / (T_h - T_c)\} * (T_h + T_c) / 2$ である。このように、性能指数が大きいと効率も大きくなる。

## 2. 熱電発電の現状

熱電発電器は宇宙用、海洋用、軍用や僻地用として実用化されている。僻地用ではハイラインの電飾防止用電源や通信機用発電システムなどに使われている。たとえば、通信機用としては100台以上が稼働し高い信頼性が実証されている<sup>(2)</sup>。

表1に代表的な宇宙用発電器を示した<sup>(3)</sup>。最新のGPHS-RTGではユニット出力292W、1000℃まで使用可能なSiGe系熱電材料を使い、700Kの温度差で7%弱のシステム効率（材料効率約10%）を持つ。アポロ用は月面で、パイオニアやボイジャー用は太陽系外で、打ち上げから20年前後にわたって無保守で稼働している。

表2で500W級熱電発電器とエンジン式発電機を比較した<sup>(4,5)</sup>。熱電発電器は燃料の種類を選ばず、低騒音で軽く、また、平均故障間隔が長い上保守が容易である。燃費はエンジン式の約2倍であり、変換効率は半分程度である。この例は軍用で2kWまでの様々な出力の発電器が開発された。

現在使われている熱電発電器の出力は数kWが上限である。しかし、米国のNASA, DOEとDOD共同で開発したSP-100計画では100kW～1MWの宇宙用熱電発電システムが要素技術開発の段階をほぼ終え、比較的大規模なシステムが技術的には可能になりつつある。図2にSP-100システムのサブシステム（PCA, 出力9kWを示した。TEセルを最小単位とし、TCAという中間ユニットを設けることにより大規模化を可能にしている。出力密度は25kW/m<sup>2</sup>（75kW/m<sup>3</sup>）である<sup>(6)</sup>。

以上のように、熱電発電器は高信頼性、長寿命の保守が容易な発電器であるが、発電効率が7%程度と小さいので特殊用途に使用されている。出力は数kWが上限だが、技術的にはMW級が可能になりつつある。

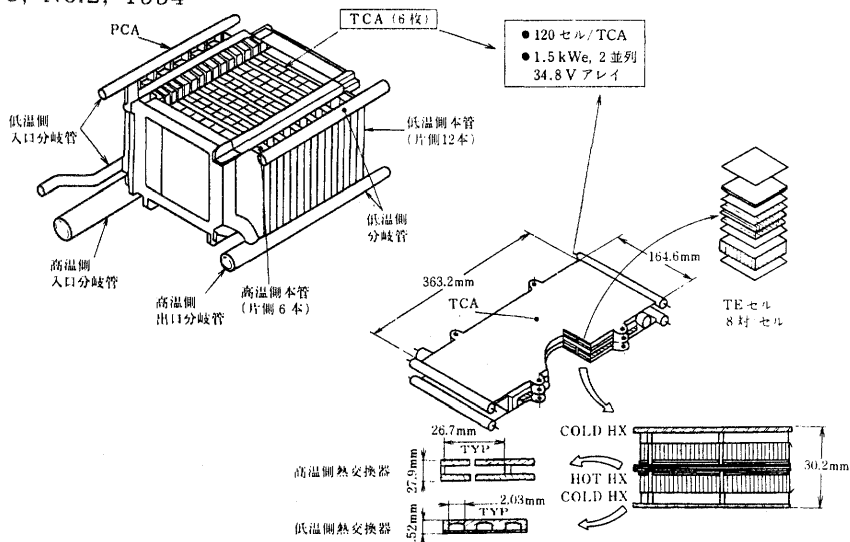


図2 100kW級宇宙用熱電発電システムのサブシステム (PCA, 出力9kW)

### 3. 研究開発の動向

1983年から10年以上の歳月と500億円以上の資金をつぎ込んだ、米国SP-100計画は要素技術の開発をほぼ終了し、地上での実地検証の半ばの段階で打ち切られた。火星の有人探査、SDIや宇宙ステーションなどの宇宙開発計画が軒並みに中止または延期されたためにSP-100計画で開発中の発電システムの応用が先送りされ、早急な技術開発は不必要と判断された事が原因である。

しかし米国ではNASA, DOEとDODをスポンサーとする熱電冷却材料の研究開発計画が今年度新たに発足し、宇宙用発電材料の2倍以上の機関が参画して研究が行われている。SP-100計画での材料開発は、材料効率を8%から10%に向上することを目標としていたが、冷却材料の研究計画ではいずれも変換効率を大幅に向上すること(例えば20%以上)をめざしており、実現すればスペースシャトルや潜水艦の空調や冷蔵庫がフロンフリーの熱電方式になるばかりでなく、逆変換である熱電発電の効率向上にも波及効果が期待できる。

わが国では通産省工業技術院のサンシャイン計画において海洋温度差発電への適用が検討され、電子技術総合研究所と新エネルギー・産業技術総合開発機構において100W級装置による実験研究が行われた<sup>(7,8)</sup>。また、大阪大学においても低温低熱落差利用熱電発電システムの実験研究が行われている<sup>(9)</sup>。コマツでは200W級排ガス利用熱電発電の実験研究が行われ<sup>(10)</sup>、大阪ガスでは100W級LNG冷熱利用熱電発電の実験研究が行われた<sup>(11)</sup>。新エネルギー関係では地熱発電への適用<sup>(12)</sup>、省エネルギー関係では自動車の排ガス利用<sup>(13)</sup>、リン酸型燃料電池の排熱利用<sup>(14)</sup>や清掃工場の排熱利用<sup>(15)</sup>に関する調査が実施された。

平成5年度からは科学技術庁振興調整費の枠組みで、傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究が開始された<sup>(16)</sup>。熱電材料の研究はその中核に位置付けられ、20%以上の変換効率を目標として産官学30機関以上が参画している。他にも厚生省科研費、工業技術院ニューサンシャイン計画などで研究開発と調査研究が行われている。

現在研究開発は米国と日本を中心に行われているが、旧リ連の蓄積も無視することはできない。特に人的には2000人に上る当該分野の研究者を抱えていると

思われ、国際的な協調体制の構築が課題になる。

熱電発電に関する技術開発課題は次の通りである。(1)材料変換効率の向上：現状の効率10%を20から30%以上へと向上させる。効率向上の77'ローチについては第4項で述べる。(2)低価格化技術の開発：量産効果や77'ロセツシグ'技術の適用により77'ローチされている。(3)システム化技術の開発：宇宙用ではMW級のシステムが可能になったが、経済性の評価が厳しい地上用の大規模発電システム実用化のために、膨大な数の素子を信頼性を確保しつつ組み上げる、システム化技術の開発が必要である。(4)熱交換技術の開発：熱電材料の性能を最大限に発揮するために、熱交換効率の向上と、均等に加熱し、均等に冷却する技術の開発が必要である。

#### 4. 高効率材料の可能性

熱電発電材料の高効率化はこの技術の実用化が始まったところからの課題であり、近年長い期間の低迷期を脱して比較的組織だった研究開発が行われるようになってきた。このような状況が生まれた原因のひとつは昨今のエネルギー・環境問題への感心の高まりにあると思われる。熱電発電技術は特に未利用エネルギーの有効利用技術として応用の拡大が強く望まれており、また、逆変換である熱電冷却技術は文字道理のフロンフリーの冷却・冷凍技術として、電子デバイス冷却ばかりでなく冷蔵庫や空調機への応用が期待されている。今ひとつの原因は従来大きな足枷としてその存在が意識されていた、いわゆる無次元熱電性能指数 $ZT=1$ の縛りから、熱電材料研究者の多くが解放されたことにあると思われる。本項ではこの第2の原因について概説するとともに、最近の高効率材料研究の77'ローチを新材料探索研究と変調構造材料研究の二つに大別し、それぞれの77'ローチで採用されている研究手法と最近の研究開発動向について述べる。

##### 4-1. 高性能材料研究の活性化

実用的な熱電変換材料の研究はヨッフエの熱電材料における指導原理が発表された1950年代の後半に始まった。この指導原理は半導体バンド理論に基いたものであり、主として熱電変換効率を規定する性能指数を最大にする最適キャリア濃度が存在し、室温においては $10^{25} \text{m}^{-3}$ 程度の値であるという主張である。この値は半導体のキャリア濃度に相当する。ヨッフエの指導原理は1960年代の初頭まで順調に機能し、現在実用に供されているシリコンゲルマニウム(SiGe)系、鉛テルル系及びビスマステルル(BiTe)系材料の原型が開発された。この時期には熱電発電器の効率目標は30%では控えめと考えられ、冷蔵庫や空調もすべて熱電方式に置き換えられる日が近いとさえ考えられていた。しかし、無次元性能指数 $ZT$ の上限ははるかかなたと考えられていたにも関わらず、 $ZT=1$ の壁を大きく打ち破る材料は30年近くにわたって現われなかった。そして1980年代の後半には $ZT$ の上限はおおむね1であるということを示そうとする試みさえ行われる状態であった。

この流れを変えたのが元シエット推進研究所のC.B.Viningである。Viningの主張は以下の通りである。(a)  $ZT=1$ が上限であることを示した理論的考察は現在までに測定された熱電特性のみを説明できる極めて特殊な考察に終止しており、 $ZT=1$ が上限であるといいきれないこと。(b) SiGe系材料の熱電特性を予測可能な理論に基づく、同材料の $ZT$ は最適キャリア濃度においても1を大きく越えないこと。(c) 同じく、SiGe系材料の熱電特性を予測できる理論において、微視的パラメータを実在の元素の範囲内で変化させた場合に仮想材料の $ZT$ は1を大きく上回ること。言い換えれば、SiGe系と同じ伝導特性をもつ材料系でも $ZT=1$ を上回ることが物理的にはありうること。

この主張は同時にヨッフエの時代に考えられた変換効率30%等の主張をくつがえ

す理論は存在しないことも意味する。この主張に基づく研究は1990年に細々と始められ、1992年からはジェット推進研究所において、1993年からは各所において比較的組織だつて行われはじめた。効率の大幅な向上を目標とする77°ローチは主として2つある。ひとつは有望な微視的パラメータを持ち熱電特性を評価されたことのない材料系を研究する新材料の探索であり、もう一つは量子井戸構造などの特異な構造によって発現する量子力学的効果などを利用する変調構造材料研究の77°ローチである。以下に双方の77°ローチの代表例を紹介する。

#### 4-2. 新材料の探索研究

スカッテルグイト構造の化合物、特にIrSb<sub>3</sub>はRensselaerのSlackとジェット推進研究所(JPL)のCaillatによって有望な材料であることが独立に予測され、実験研究が進められている<sup>(17)</sup>。Slackは全ての二元化合物を検討し、28種類の有望な半導体を見いだした<sup>(18)</sup>。三元およびさらに複雑な化合物はウクライナ原子力研究所のMarchuk(Mn<sub>4</sub>Al<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>)やモスクワ工科大学のDashevsky(HfNiSn)らによって行われている。Slackらによって提案された重フェルミオンとその関連物質もコーネル大学などで、総合的な検討が行われている。

日本では山口大学、東北大学や電総研などにおいて、それぞれスカッテルグイト構造材料<sup>(19)</sup>、ホロンリッチホウ化物-SiC系<sup>(20)</sup>や遷移金属ケイ化物<sup>(21)</sup>などの新材料研究が活発に行われている。次に示すMg<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>材料は最近日本で行われた新材料の成果である。

アンチモンを添加したn型Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>材料と銀を添加したp型Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>材料においてそれぞれ $1.61 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (663K)と $2.67 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (629K)の最大性能指数が得られた(図3)<sup>(22)</sup>。熱電特性のうち熱伝導率の値は計算値を使用しているが、p型材料の無次元性能指数ZTは1.68であり、イリニウムアンチモン化合物と同じく有力な新材料の候補である。実用化のためには材料の酸化とマグネシウムの蒸発を抑制するための研究が必要であるとされている。

#### 4-3. 変調構造材料の研究開発

##### (1) 傾斜構造材料

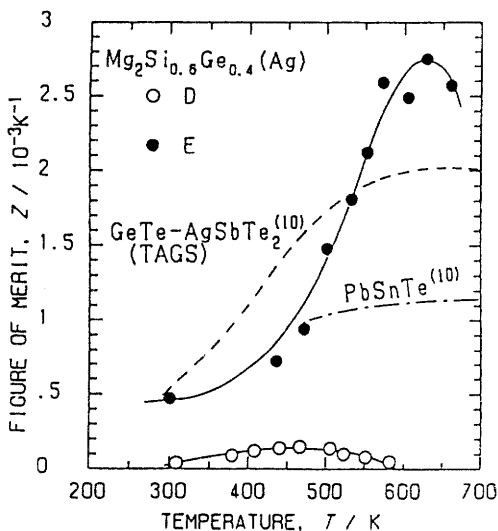


図3 p型Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub>における性能指数の温度依存性

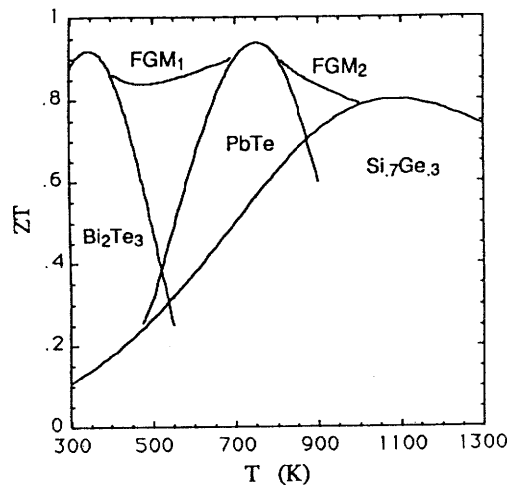


図4 傾斜構造化による性能指数の向上効果

表3 傾斜構造熱電発電器の目標性能

	高温部(1300K~1000K)	中温部(1000K~600K)	低温部(600K~300K)
形 状	円盤型、直径2cm	0.5x1cm、素子 x 47	0.5x1cm、素子 x 47
変換効率 (%)	4.2	8.5	9.8
発電密度 (W/cm <sup>2</sup> )	0.63	1.2	1.3
出 力 (W)	2.0	3.8	4.1

傾斜構造材料を熱電材料に適用するという考えは目新しくはないが、組織的な実験研究が試みられる例は科学技術振興調整費の計画が初めてである。計画では、低温用材料としてBiTe系、中温用材料として鉛テルル系、高温用材料としてSiGe系材料を使用し、特に異種材料間の接合部における熱応力の緩和や構成元素の拡散防止、性能指数の向上のために傾斜構造を適用し、最終的には温度差1100Kにおいて20%以上の変換効率を達成することを目標にしている。

図4は横軸に温度を縦軸に無次元性能指数をとったときに傾斜構造化による性能指数の向上効果を示している<sup>(23)</sup>。図中のFGM1とFGM2はそれぞれBiTe系と鉛テルル系及び鉛テルル系とSiGe系の間に生じる性能指数の低下を補う仮想的な傾斜構造材料の性能指数である。

表3に傾斜構造化の効果をおり込んだ場合の変換効率等の開発目標値の例を示す。発電密度と出力は熱電発電器のトップに熱電子発電器を設置し、入熱流束20W/cm<sup>2</sup>としたときの設計値である。この表の値を目標として既存材料の傾斜構造化や新しい材料作製技術による傾斜構造形成などの研究が進展中である。

(2) 超格子構造材料

材料作製技術の進展により、今までにない構造の作製が可能になってきた。特に薄膜技術においては望ましい特性を得るために設計した原子レベルの構造を実現する技術が可能になりつつある。また、電子計算機と物性理論の進展により、希望する特性を発現するための材料設計や特定の構造が持つ特性の理論的解析が一部で可能になってきた。このような状況を受けて、マクロスコピックな傾斜構造ばかりでなく、量子井戸構造や一次元構造等のミクロスコピックなヘテロ構造を利用した熱電変換材料の研究を行う素地が整いつつある。

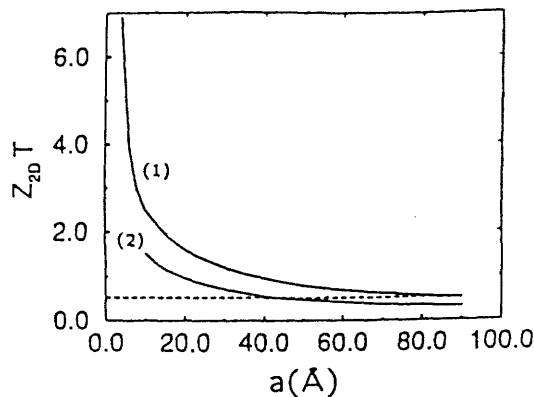


図5 二次元構造BiTe系材料の性能指数と層の厚さの関係

(1)はa0-c0面の層、(2)はa0-b0面の層で二次元構造を作った場合。破線：バルク

このような状況を受けて、最近、薄膜ヘテロ構造を使って性能指数を向上するという提案が増えてきた。現在のところ、理論解析に留まっているが、無次元性能指数を10以上に見積るなどハルク材料の特性を大きく上回る可能性が示されている。ちなみに、 $ZT=10$ という値は30%以上の変換効率に相当する。

図5は二次元構造BiTe熱電材料の無次元性能指数と各層の厚さとの関係である<sup>(24)</sup>。実線(1)と(2)は層の方向を示している。層の方向を適当に選ぶと、性能指数は破線で示したハルク材料の値の13倍になることが示されている。続報によると、1次元電子ガスを利用すると性能指数が更に向上し、ハルクの値の26倍になることが示された<sup>(25)</sup>。他にもBiTe-SbTeやBiTe-SbTe超格子ヘテロ構造において、界面における格子の摂動によるフォノンの散乱効果によって熱伝導率を大幅に低減させ7以上の無次元性能指数が得られるという理論予測も行われた<sup>(26)</sup>。実験による検証が待たれる提案である。

#### おわりに

熱電材料、モジュール、システムの研究人口は年を追うごとに増えつつある。また、本質的なブレイクスルーをめざした研究が活発化していることを考えると、今後の研究開発に注意を払う必要がある。

#### 参考文献

1. 太田敏隆、田中耕太郎：熱電変換技術の現状と将来、日本機械学会誌、95、786-794、(1992)
2. 森本ほか：低消費電力マイクロ波通信システム用電源システム、NEC技報、35、No11、p.72(1982)
3. D.M.Rowe:United States Thermoelectric Activities in Space, *Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, 133-142 (1989)
4. G.Guazzoni, J. Angello, and A. Herchakowski: Regenerative Burner System for Thermoelectric Power Sources, *Proc. 2nd Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, 121-125 (1978)
5. G.Guazzoni: Military thermoelectric generators, D.M. Rowe(ed.), *The First European Conf. on Thermoelectrics*, Peter Peregrinus Ltd.(1988), p.302
6. V.C.Truscello & L.L.Rutger: The SP-100 Power System, *Proc. Ninth Sympo. Space Nuclear Power Systems*(1992), p.1-23
7. 梶川武信ほか：低熱落差利用熱電発電、電総研調査報告208号(1983)
8. エンジニアリング振興協会：海洋温度差発電システムの研究、サンシャイン計画推進本部(1982)
9. K.Matsuura, D.M.Rowe, K.Koumoto, G.Min, and A.Tsuyoshi: Design optimization for a large scale low temperature thermoelectric generator, *Proc. 11th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 10-16(1992)
10. M.Ohaku and K.Uemura: Thermosiphon-type thermoelectric electricity generating system using a low grade heat source, *Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, 165-170 (1989)
11. K.Hirao, Y.Kitano, M.Hamada, and T.Maruyama: Thermoelectric power generation by thermoelectric devices utilized cold heat of LNG, *Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, 160-164(1989)

12. 電力中央研究所：半導体を利用した熱電変換技術の可能性に関する調査、新エネルギー・産業技術総合開発機構(1993)
13. E. Takanose and H. Tamakoshi: The development of thermoelectric generator for passenger car, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* 467-470(1994)
14. 電力中央研究所：熱電変換素子を用いた発電システムに関する調査、新エネルギー・産業技術総合開発機構(1994)
15. T. Kajikawa, M. Ito, E. Shibuya, and N. Hirayama: Conceptual design of thermoelectric power generation system utilizing heat of combustible solid waste, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 491-496(1994)
16. M. Niino and L. Chen: Projected research on high-efficiency hybrid direct energy conversion system, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 527-531(1994)
17. T. Caillat, A. Borshchevsky, and J-P Fleurial: Preparation and thermoelectric properties of p- and n-type  $\text{IrSb}_3$ , *Proc. XIIIth Int. Conf. on Thermoelectrics*(1995), to be published.
18. G. Slack: New materials and performance limits for thermoelectric cooling, D.M. Rowe(ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press Inc.(1995), to be published.
19. K. Matsubara, T. Iyanaga, T. Tsubouchi, K. Kishimoto, and T. Koyanagi: Thermoelectric properties of (Pd, Co)Sb<sub>3</sub> compounds with skutterdite structure, *Proceedings of the XIIIth Int. Conf. on Thermoelectrics*(1995), to be published.
20. 後藤孝、伊藤永二、向田雅一、今井義雄 他：SiC-B<sub>4</sub>C系共晶セラミックスの熱電性能、第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1995), 印刷中。
21. Y. Sawade, T. Ohta, A. Yamamoto, T. Tanaka, and K. Kamisako: Large thermoelectric figure of merit value of the undoped ruthenium sesquisilicide by HIP method, *Proc. XIIIth Int. Conf. on Thermoelectrics*(1995), to be published.
22. Y. Noda et al.: *Materials Transactions, JIM*, 33, 851-855(1992)
23. L. W. Whitlow, T. Hirano, and M. Miyajima: Numerical analysis of efficiency improvements in functionally gradient thermoelectric materials, *Proc. 11th Int. Conf. on Thermoelectrics*(1992)244-248
24. L. D. Hicks & M. S. Dresselhaus: Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, 47, (1993), 12727-12731.
25. L. D. Hicks & M. S. Dresselhaus: Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Physical Review B*, 47, (1993), 16631-16634.
26. R. Venkatasubramanian, M. L. Timmons, and J. A. Hutchby: Monolithically interconnected, superlattice-structured thermoelements (MISST) in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Materials for high-performance thermoelectric cooling devices, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 322-327(1994)