

未利用エネルギーを有効に活用する熱電発電システム

Thermoelectric Generating System for Effective Use of Unutilized Energy

新藤 尊彦 中谷 祐二郎 大石 高志

■ SHINDO Takahiko ■ NAKATANI Yujiro ■ OISHI Takashi

150℃以下の低温度の排熱は多量に存在するが、技術的、経済的な観点から捨てられているのが現状である。そこで、低温度領域の熱エネルギーの回収を目的に、排熱から直接電気エネルギーに変換できるビスマス-テルル (Bi-Te) 系の熱電変換モジュールとそれを使った発電システムの開発、及び熱電変換モジュールの長期信頼性評価手法の構築を進めてきた。その結果、熱電変換材料の組成開発とナノ結晶構造制御により、130℃において従来材よりも高い変換効率3.6%が得られる熱電変換モジュールを開発し、その熱サイクル評価試験を行うとともに、実用化に向けて草津温泉で温泉発電システムの検証を行い、高い信頼性を確認した。

Exhaust heat with a low temperature of 150°C or less exists in large quantities. However, the thermal energy cannot be used efficiently from both the economic and technical points of view. For efficient collection of this thermal energy, Toshiba has developed a thermoelectric module with a bismuth-tellurium composition, a thermoelectric system using the module, and long-term reliability evaluation technology for the module. The thermoelectric module with a nanocrystalline structure showed a conversion efficiency of 3.6% at 130°C, exceeding that of conventional materials. In addition, we confirmed the high reliability of the thermoelectric module through a study conducted at a geothermal generation system in the Kusatsu hot springs area as well as by a heat-cycle evaluation study.

1 まえがき

地球温暖化を防止するため、気候変動枠組条約第3回締約国会議 (COP3: 京都会議) では、主要先進国の温室効果ガス削減目標が設定されている。特に、温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) は、化石燃料を燃焼した際に多量に発生するため、各種エネルギー機器の高効率化と省エネルギー化による削減が重要課題となっている。また、環境への負荷が小さい太陽光発電や風力発電などの普及も進められているが、自然エネルギーの活用のため天候に左右されるなどの課題がある。

近年、未利用エネルギーを有効活用する有力な選択肢の一つとして、熱から電気を回収する熱電変換技術の期待が高まっている。排熱温度と年間排熱量の関係を図1に示す。

鉄鋼関連炉とゴミ焼却場は、排熱温度が300～600℃と高く、蒸気発電やヒートポンプの熱源利用など、排熱回収が進んでいる。一方、変電所や地下鉄駅などでの排熱温度は40～80℃と低く、有効なエネルギー回収技術が確立されていない。しかし、図に示すように150℃以下の身近に存在する比較的低温度の排熱源のエネルギー総量は膨大であり、低温度の有効なエネルギー回収技術が望まれる。

そこで、150℃以下の低温度領域の排熱を直接電気エネルギーに変換できる熱電変換技術の確立を目指し、熱電変換モジュールとそれを使った発電システムの開発を進めてきたので、得られた成果をここに述べる。

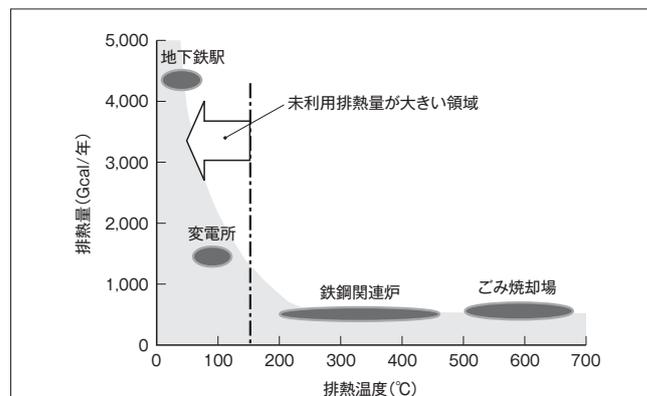


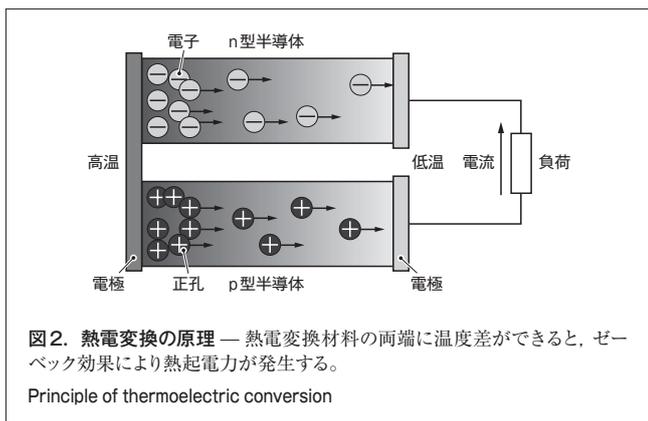
図1. 排熱温度と年間排熱量 — 150℃以下の排熱は未利用のままであるが、その排熱量は潜在的に大きい。

Relationship between temperature and total energy of waste heat during one year

2 熱電変換モジュールの構造と特長

熱を直接電気エネルギーに変換できる熱電変換の原理を図2に示す。

熱電変換材料にはp型半導体材料とn型半導体材料の2種類がある。n型半導体材料に熱が加わると、温度が高い部分の伝導電子の持つエネルギーが高くなり、温度が低いほうに伝導電子が動いて熱起電力が発生する。一方、正電荷を帯びた正孔を持つp型半導体材料は、熱が加わるとn型半導体材



料と同じように温度が高い部分の正孔の持つエネルギーが高くなり、温度が低いほうに正孔が動いて熱起電力が発生する。n型とp型半導体材料では逆の電位差となるために、n型とp型半導体材料を組み合わせると電流が流れる。この現象をゼーベック効果と呼ぶ。

3 熱電変換材料とモジュールの開発

3.1 熱電変換材料

熱電変換材料の性能指数 (Z) は、一般的に次式で表される。

$$Z = S^2 \times \frac{\sigma}{\kappa} \quad (1)$$

S : ゼーベック係数 (温度差 1°C 当たりの熱起電力)

σ : 電気伝導度

κ : 熱伝導率

(1)式より、熱電変換材料の性能指数の高い材料は σ 及び S が大きく、 κ が小さい材料であることがわかる。

熱源の温度と熱電変換材料の選択の関係を **図3** に示す。無次元性能指数 (ZT) は Z に絶対温度 (T) を乗じた値で、性能の指標となる。 900°C 以上の高温領域ではシリコン-ゲルマニウム (Si-Ge) 系及びランタン-テルル (La-Te) 系、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の中温領域では鉛-すず (Pb-Sn) 系及びテルル-セレン (Te-Se) 系、 150°C 以下の低温領域では Bi-Te 系の熱電変換材料の Z が高い。どの熱電変換材料の Z も温度の関数でピークを持ち、低温から中温、高温領域と温度が高いほうが Z も高い傾向にある。

この開発では、**図1** に示す膨大なエネルギー量が利用されていない 150°C 以下の排熱を対象とするため、Bi-Te 系材料を選択した。すなわち、熱電変換材料は Bi-Te を主成分とし、微量の Se やアンチモン (Sb) などの元素を添加後、一方向凝固法で n 型と p 型の半導体材料を製造した。一方向凝固材料のマイクロ組織とナノ結晶構造を **図4** に示す。

Bi-Te の結晶構造 (Bi_2Te_3) は、三方晶 (菱 (りょう) 面体構造) の単位胞を示し、 c 軸方向に Te-Bi-Te-Bi-Te の 5 層周期が繰り返

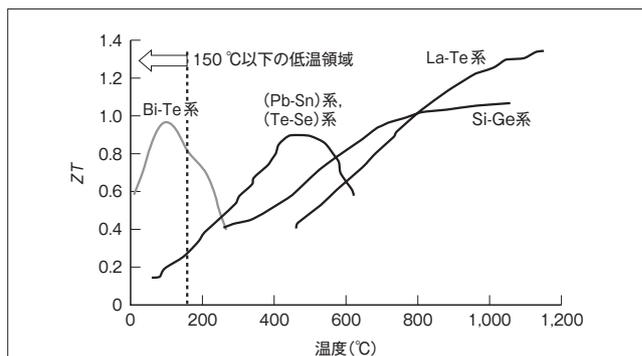


図3. 熱源の温度と熱電変換材料の選択 — 熱電変換材料には特性の良い温度域が存在する。 150°C 以下の低温領域では Bi-Te 系の材料が良い性能を示す。

Choice of thermoelectric material based on temperature of heat source

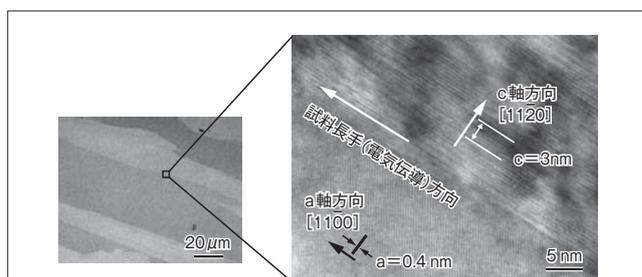


図4. 一方向凝固材料のマイクロ組織とナノ結晶構造 — Bi-Te 系の熱電変換材料は、特定の結晶方位が良好な材料特性を示すことから、電流方向に結晶方位をそろえた熱電変換材料を開発し、熱電特性を向上させた。

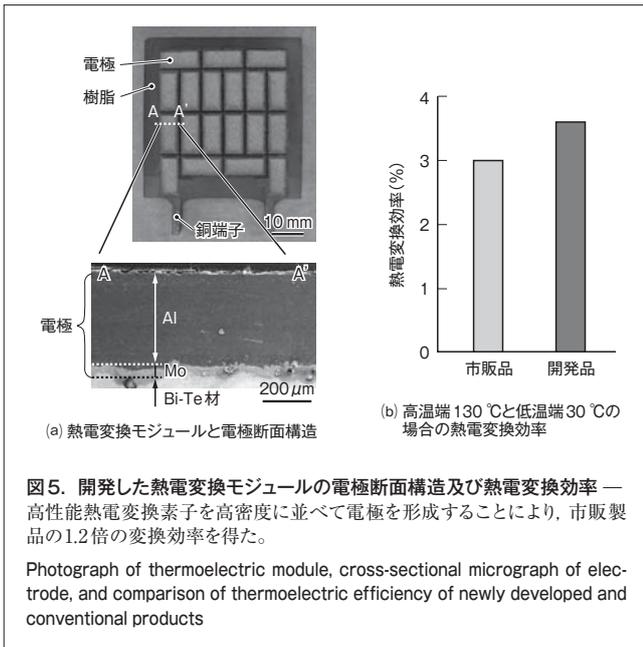
Microstructure and nanocrystalline structure in element of developed thermoelectric material

返す層状の構造である。六方晶の単位胞の格子定数は、 $a = 0.4 \text{ nm}$ 、 $c = 3.0 \text{ nm}$ である。このナノ結晶構造において、 c 軸と並行な方向に比べ c 軸に垂直方向の電気伝導率は高いことが報告されている⁽¹⁾。一方向凝固法による熱電変換材料の製造では、電気が流れる方向にナノ構造を持った a 軸をそろえた。結果として、電気伝導度は高くなり、熱電変換材料の Z は n 型 $2.6 \times 10^{-3} / \text{K}$ 、p 型 $4.0 \times 10^{-3} / \text{K}$ と大きい数値が得られた。

3.2 熱電変換モジュール

開発した熱電変換モジュールの電極断面構造及び熱電変換効率を **図5** に示す。このモジュールは、一方向凝固法で製造した熱電変換材料 p 型素子と n 型素子の棒材を交互に配列した状態で樹脂を用いてモールドし、大気プラズマ溶射により電極を形成した。電極は、拡散防止層としてのモリブデン (Mo) の上にアルミニウム (Al) 溶射皮膜を形成したものである。

このモジュールの特長は、単位面積当たりの熱電変換材料が占有する面積比が市販品の 2 倍の 80 % に、高集積化を実現した点にある。この高集積化は、一方向凝固法による熱電変換材料製造時に、長尺形状の形状及び寸法の高精度化と、p 型と n 型の熱電変換材料間のクリアランスを 0.5 mm とする



ことにより達成できた。

このモジュールの熱電変換効率 (η) は、真空雰囲気中で測定して、高温端 130℃ (403K) と低温端 30℃ (303K) の温度差 100℃ で 3.6% であり、市販品に比べ 1.2 倍の高い値を得た。

$$\eta (\%) = \frac{W}{Q} \quad (2)$$

W : 熱電変換モジュール発電量 (W)

Q : 熱電変換モジュールへの入熱量 (W)

4 熱電変換モジュールの熱サイクル信頼性評価

熱電変換システムは、稼働中に生じる熱応力の影響で信頼性を損なわないことが必要である^[2]。モジュールの高温面と低温面には温度差が存在し、この温度差によってモジュールに熱応力が生じる。この開発では、熱電変換モジュール全体をモデル化し、熱弾塑性有限要素法により熱応力の発生を評価するとともに、長期的な運用を想定した熱サイクル信頼性試験により耐久性を検証した。

4.1 熱電変換モジュールの熱応力評価

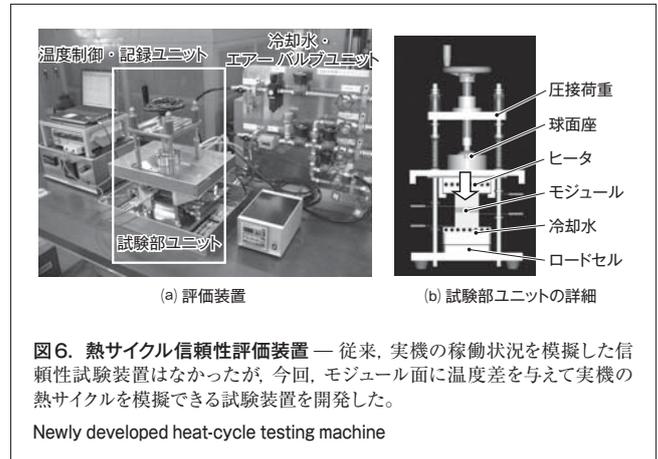
有限要素解析では、18対のp型とn型の熱電変換材料、電極 (MoとAlの溶射皮膜)、銅端子、及びモールド樹脂をそれぞれモデル化し、要素数80,784、節点数93,756の6面体要素から成る3次元モデルを用いた。熱伝導解析を行い、得られた温度分布に基づき弾塑性熱応力解析を行った。

熱伝導解析では低温面は25℃一定の条件を与え、高温面を25℃から125℃へ変化させており、この温度変化によって発生する熱応力を計算した。熱応力は電極の中心部分に集中しており、高温面と低温面の熱伸び差に起因した曲げ応力に

よると考えられる。すなわち、構造設計上、電極を厚くすることにより熱応力低減を図ることができる。

4.2 熱サイクル信頼性試験

実機で想定される温度サイクルの下での熱電変換モジュールの長期的な信頼性評価を行うために、図6に示す熱サイクル信頼性評価装置を開発した。



評価装置は実環境と同様、熱電変換モジュールに圧接力をかけた状態で低温面を25℃に保持し、高温面を50℃から130℃に変化させた熱サイクルを負荷できる。また、き裂の発生に伴う熱電変換モジュールの内部抵抗変化をモニタリングしており、モジュールの損傷状態の検出が可能である。

この開発では、解析で得られた“電極を厚くすると熱応力が低減される”という設計指針によりモジュール構造の最適形状を決定するとともに、熱サイクル評価装置により健全性の検証を行った。その結果、信頼性の高い熱電変換モジュールを開発することができた^[3]。

5 実用化に向けた取組み

熱電発電システムの特長には、①構造が簡略、②回転駆動部が不要、③メンテナンスフリー、④騒音がない、及び⑤発電量に適したサイズが選択できる、が挙げられる。

現在、東芝は、熱電発電システムの実用化に向けた取組みとして、温泉熱を熱源とした温泉発電システムを群馬県草津町と共同開発している。2004年3月から、試作機で約9,000時間の発電を行い、その発電データを基に図7に示す検証機を2005年12月に完成させた。2008年1月時点で、発電運転時間約20,000時間に達しており、特に問題は発生していない。

温泉熱をエネルギー源とする温泉発電システムの長時間発電の様子を図8に示す。温泉発電は、天候などに左右されることなく、24時間連続して発電を行うことができる。このため、単位面積当たりの発電量が太陽光発電よりも大きいことが



図7. 温泉とわき水との温度差で発電する温泉発電システム — 温泉熱を利用した熱電発電システムを開発し、群馬県草津町で稼働中である。運転時間は20,000時間、総発電量は1,000 kWhに達している。

Thermoelectric system for power generation utilizing heat source of hot spring

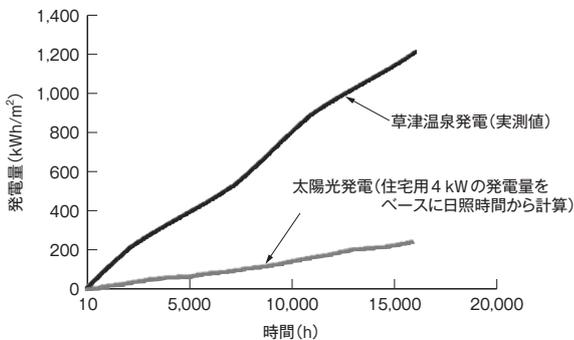


図8. 長時間継続的に発電できる温泉熱発電 — 安定した熱源を利用した温泉熱発電は、天候などに左右されることなく継続的に発電することができ、長時間の連続運転もできる。

Total power generation per unit area of thermoelectric generating system in hot spring capability for long-term operation without maintenance

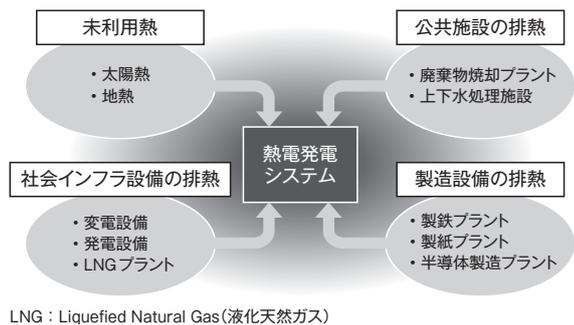


図9. 様々な熱エネルギーを有効利用できる熱電発電システム — 熱電発電システムは温度差さえあれば発電できる。この特長を生かして、様々な排熱や未利用熱を有効に活用できる。

Thermoelectric generation system enabling expanded use of various unutilized energy sources

わかる。熱電発電システムは、温度差さえ得られれば継続的な発電が行えるため二次電池の使用も最小サイズに抑えられ、太陽光発電とは異なった使用方法が期待できる。

排熱を有効に利用することが可能な熱電発電システムは、新エネルギー機器として注目度が上昇しつつある。熱電発電システムにより発電可能な熱源を分野ごとに図9に示す。熱電発電システムは、温度差さえあれば発電することができるので、今後、公共分野、社会インフラ分野、及び一般産業分野などからの排熱の有効利用が考えられる。

6 あとがき

ここでは、熱電変換モジュールを使った発電システムの開発と信頼性評価、及び実用化に向けた取組みについて述べた。熱電発電システム普及加速のポイントとして、社会の認知度を高めること、及び積極的な国からの支援が重要であると考えられる。

熱電変換モジュールの開発及び熱電変換モジュールの長期信頼性評価は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業「高効率熱電変換システムの開発」として2002年から2006年度に行われたものである。

文献

- (1) 梶川武信, 熱電変換システム技術総覧. リアライズ理工センター, 2004, 350p.
- (2) 伊藤義康, パーソナル分散型エネルギーシステム. 東京, 養賢堂, 2005, 197p.
- (3) Nakatani, Y., et al. Mechanical aspects of structural optimization in a Bi-Te thermoelectric modules for power generation. Mater. Rec. Soc. Sympo. Proc. 842, 2005, p.S4.7.1 - S4.7.6.



新藤 尊彦 SHINDO Takahiko

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主査。エネルギー機器全般の材料開発に従事。日本機械学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



中谷 祐二郎 NAKATANI Yujiro, D.Eng.

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 高機能・絶縁材料開発部主務, 工博。エネルギー機器全般の構造強度技術の開発に従事。日本機械学会, 日本材料学会会員。

Power and Industrial Systems Research and Development Center



大石 高志 OISHI Takashi

東芝テクノコンサルティング(株) 技術コンサルタントグループ 参事。エネルギー機器全般の材料開発に従事。

日本機化学会会員。

Toshiba Techno Consulting Corp.