

使い捨ての“熱”に再び“命”を与えよう
~熱電変換技術の基礎~

TA講習会

日時：2016年12月7日、16：30～17：00

大阪大学大学院工学研究科

環境・エネルギー工学専攻 M1 孫一寧

QUIZ

全世界の原油埋蔵量を考えてください！

1. 琵琶湖の約何倍でしょう？

A. 0.1倍 B. 10倍 C. 100倍

約7.4倍！

2. 富士山の約何倍でしょう？

A. 0.1倍 B. 10倍 C. 100倍

約0.14倍！

エネルギー回収利用現状



熱電変換材料の登場

熱電材料の開発：発見と応用



ゼーベックの実験[1]



パルチザンの飯盒[2]

1821年: T. S. Seebeckがゼーベック効果を発見

各国でラジオの電源等として発電機の試作が行われる

～1920年: A. E. Ioffeが熱電材料として半導体が優れていることを提唱

～1940年: 第二次世界大戦、独ソ戦において通信機の電力として使用

1950～1970年: 様々な熱電材料 Bi_2Te_3 , PbTe , Si-Ge などが発見される

2000年～: 新材料の探索、ナノ構造化による性能向上

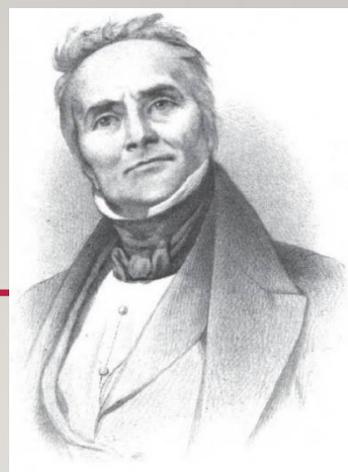
[1] <http://royoland.jugem.jp/?eid=687>

[2] <http://www.kelk.co.jp/useful/netsuden3.html>

熱電変換とは？

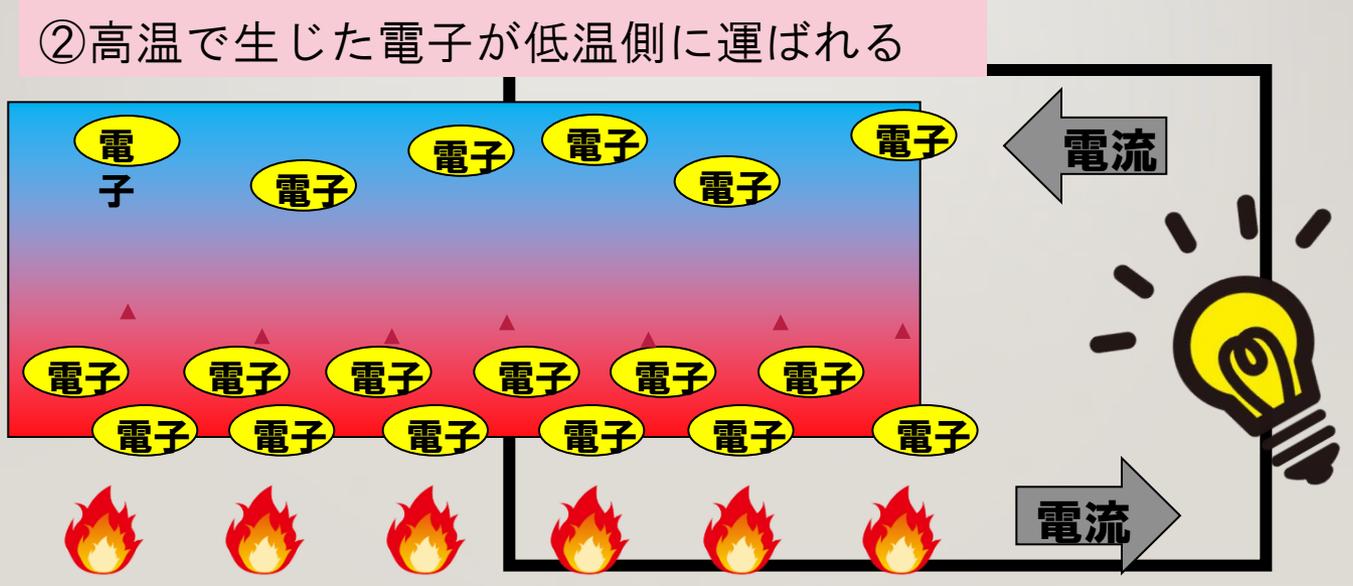
温度差 → 電位差 (ゼーベック効果)
 電位差 → 温度差 (ペルチエ効果)

固体を利用した **熱・電気エネルギー変換** 可能な現象



トーマス・ゼーベック [1] シャルル・ペルチエ [2]

例…ゼーベック効果
 (N型材料の場合)



② 高温で生じた電子が低温側に運ばれる

① 高温で電子が生じる

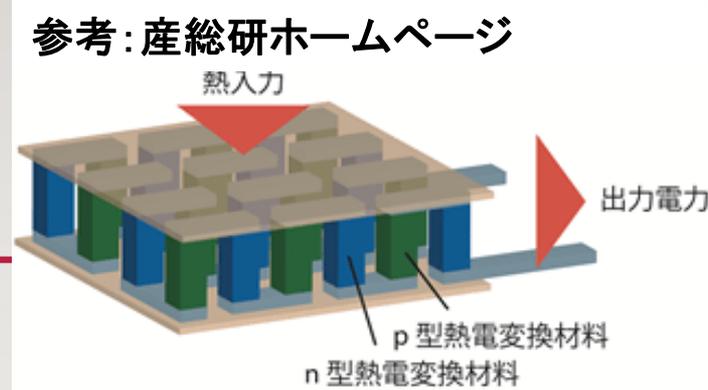
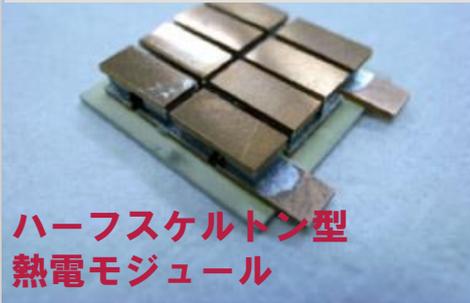
キャリア

- 負の電荷を持った電子
- 正の電荷を持った正孔

[1] https://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Johann_Seebeck
 [2] https://en.wikipedia.org/wiki/Jean_Charles_Athanase_Peltier

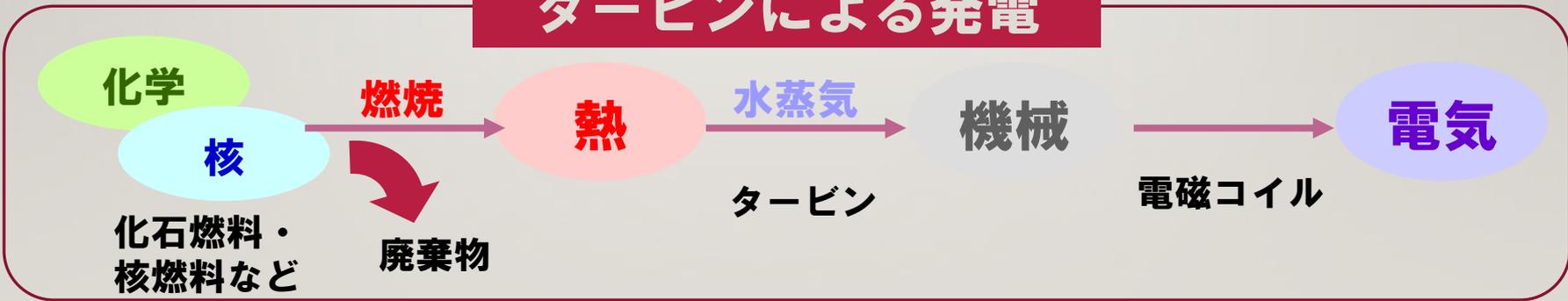
熱電モジュール

参考:産総研ホームページ



- 温度差をつけて発電（熱電発電）
- 電流を流して冷却（熱電冷却）

タービンによる発電



熱電変換による発電：電気⇔熱の直接変換



熱電モジュールの強み

利点

- ♪ NO 摩耗
- ♪ NO 騒音
- ♪ NO 廃棄物
- ♪ NO サイズ制限

応用

- | | |
|----------|---------|
| 発電素子として | 冷却素子として |
| ♠ 廃熱発電 | ♠ 冷蔵庫 |
| ♠ 極地での発電 | ♠ クーラー |
| ♠ 非常用電源 | ♠ 半導体冷却 |

需要は非常に明確で、市場も広い

参考：株式会社村田製作所



参考：日本ブローア株式会社

たった90gの
ちっちゃなクーラー。

baby SAMOLは手のひらに収まる、超小型サーモクーラーです。
このサイズなら、取り付ける機器への発想も、ぐーんと広がります。

超小型サーモクーラー baby SAMOL

SL-1F

- 入力電力/DC.5V 2A
- 冷却能力/Qc=5W
- 最大温度差/Δt=25℃
- 外形寸法/54x47x27mm
- 重量/約90g

SL-2F

- 入力電力/DC.12V 2.1A
- 冷却能力/Qc=10W
- 最大温度差/Δt=30℃
- 外形寸法/62x56x44mm
- 重量/約180g

SL-3F

- 入力電力/DC.12V 3.2A
- 冷却能力/Qc=15W
- 最大温度差/Δt=30℃
- 外形寸法/80x72x41mm
- 重量/約300g

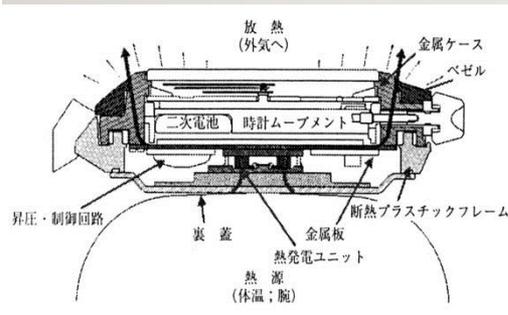
*1:[SL-1F]の重量です。 *外形寸法は、高さ×幅×奥行の表示です。

熱電変換技術の応用：熱電発電

熱発電方式時計



参考：シチズンホームページ



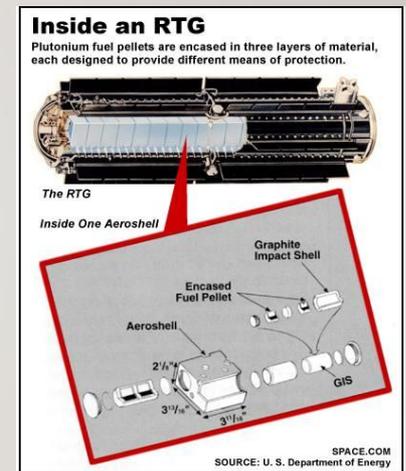
エコ・ドライブサーモ
(シチズン、1999年)

原子力電池

ボイジャー1・2号にも！



参考：U.S. Department of Energy



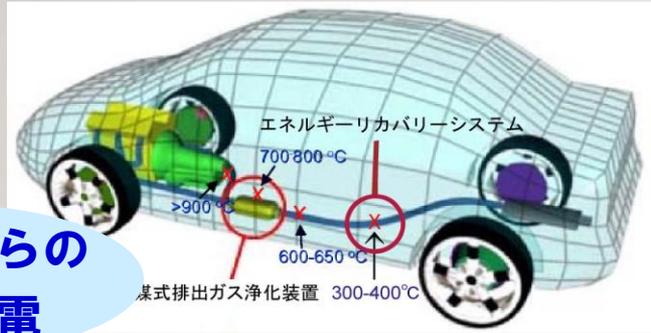
熱源アイソトープ：Pu-238
熱電材料： Si-Ge系合金
出力： 4500 W
寸法： 114 cm、Φ41 cm
重量： 55.3 kg

宇宙探査船カッシーニに積まれた熱電発電装置^[1]

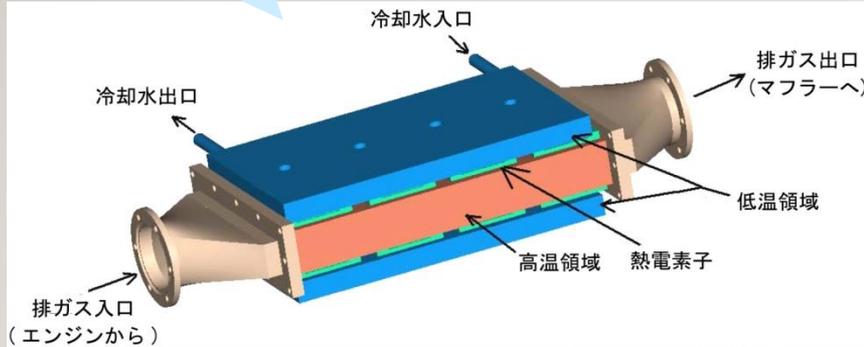
野外、僻地などのポータブルの（微小）電源として使用される

[1] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cassini-Huygens>

熱電変換技術の応用：熱電発電

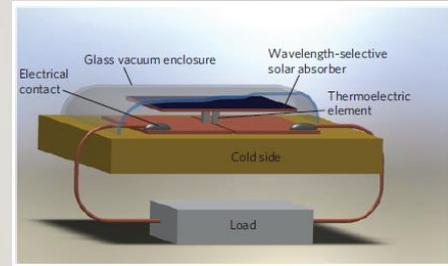


自動車からの
排熱発電



200~300°Cの温度差で
500 W (12 V) の出力を目指す

太陽熱発電+給湯



ZT≒1で
変換効率~4%+給湯
ZT≒2で
変換効率14%+給湯

集光→熱電+給湯システム

- ✓ 自動車の廃熱利用が各自動車会社で検討されている
- ✓ 給湯との併用によるエネルギー利用が提案された*

*D. Kraemer, et al., Nature Materials, 10, 532-538.

熱電変換技術の応用：熱電冷却



ワインクーラー・冷蔵庫 [1]



CPU冷却モジュール [2]

培養インキュベーター [3]



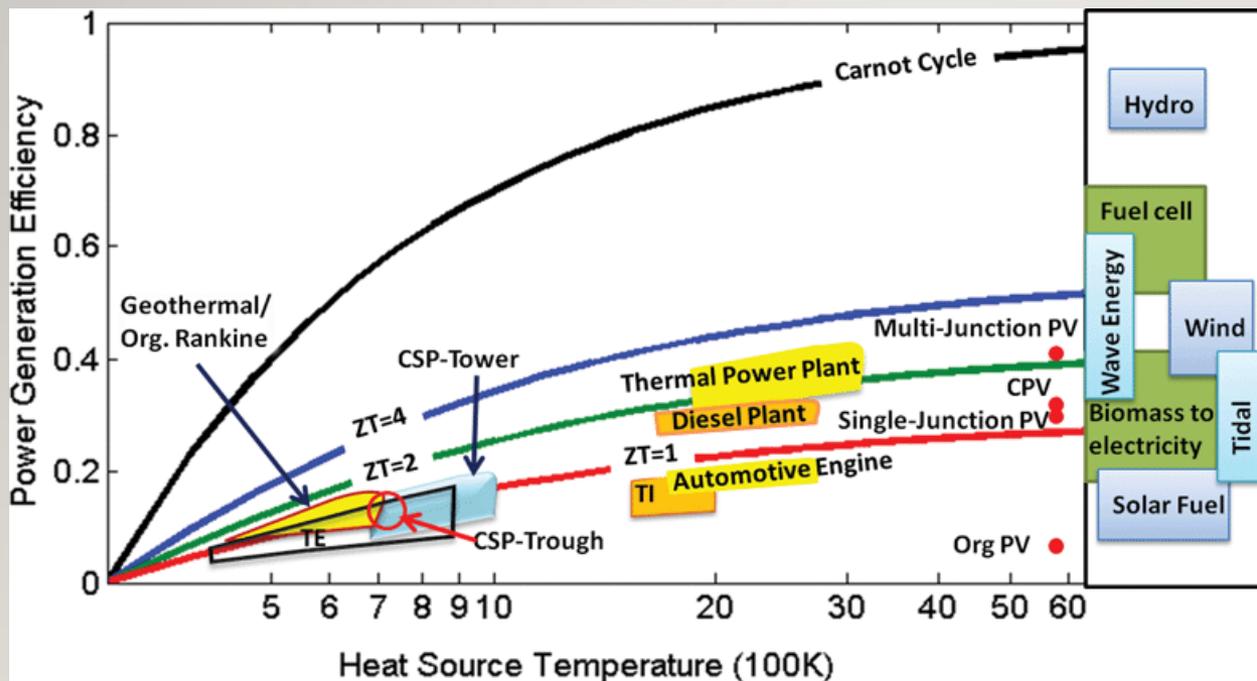
光通信用レーザー発振部の冷却 [1]



静謐で無振動、温度の微調整が可能なことを利用した冷却用途に用いられている

- [1] [株式会社KELKホームページ](#)
 [2] <https://ja.wikipedia.org/wiki/CPUの冷却装置>
 [3] [オガワ精機株式会社ホームページ](#)

熱電モジュールの欠点



欠点

- 発電効率が低い
→ 5~10%の変換効率
→ 民間用の製品が実用化されていない

そもそも
ZTとは？

- 高いZTは高い変換効率をもたらす (ZT=1, 800°Cで7~8%)
- およそZT=1程度が実用化の目安

熱電材料の性能指数

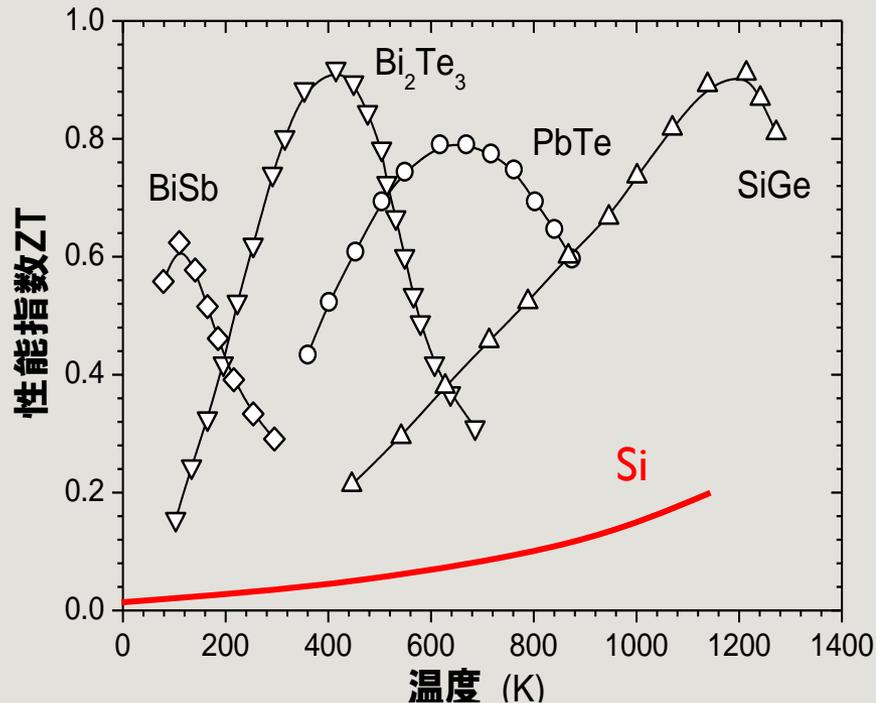
無次元性能指数 ZT

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T$$

(材料の起電力)

S	: ゼーベック係数	(VK^{-1})
σ	: 電気伝導率	($\text{W}^{-1}\text{m}^{-1}$)
K	: 熱伝導率	($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
T	: 絶対温度	(K)

材料で決まり、如何に大きな ZT を持つ熱電変換材料を開発するかが課題



熱電材料の現状

高性能材料

Bi₂Te₃, PbTe, SiGe

- ×有毒
- ×高コスト
- ×希少

Si

- 低毒性
- 低コスト
- 豊富
- ×低性能

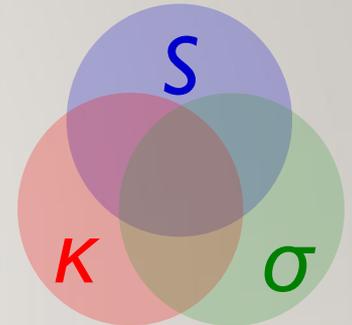
環境に優しいSiベース熱電材料を注目!

熱電性能の向上

S , σ , κ は互いに密接に連携し、どれか一つだけいじるのが難しい

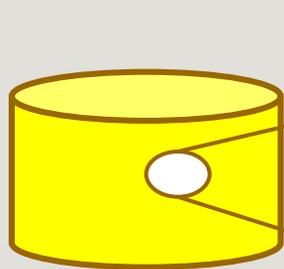
$$\uparrow ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

S : ゼーベック係数 (VK^{-1})
 σ : 電気伝導率 ($\text{W}^{-1}\text{m}^{-1}$)
 κ : 熱伝導率 ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
 T : 絶対温度 (K)

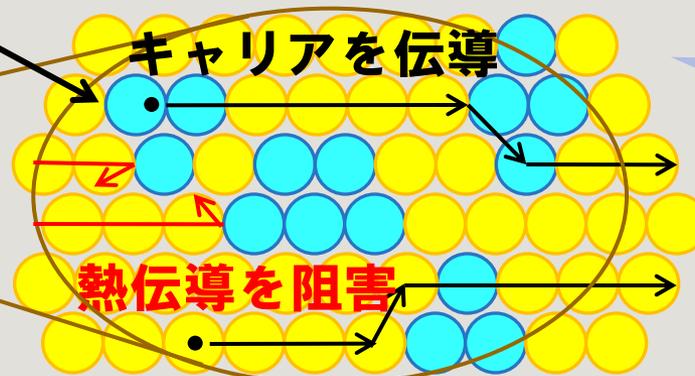


ナノ粒子（析出物）
サイズ：10 nm ~ 1 μm

$S^2 \sigma \leftarrow$ 維持



Siナノコンポジット



ZT を大幅に
向上できる

$\kappa \leftarrow$ 低下

研究の例

既存熱電材料

Bi_2Te_3 など
 (希少
 有毒
 偏在)

チェン
 ジーム!

革新的熱電材料

Si + ナノ析出
 (低毒性) (高性能化)
 (低コスト)

Siナノコンポジット
 高効率熱電材料

実用化

広範な分野へ応用

低炭素社会実現
 へ貢献

全ての新車乗用車に熱電システムを搭載した場合*

➤年間新車乗用車登録台数
 410万台(2008-2012平均)

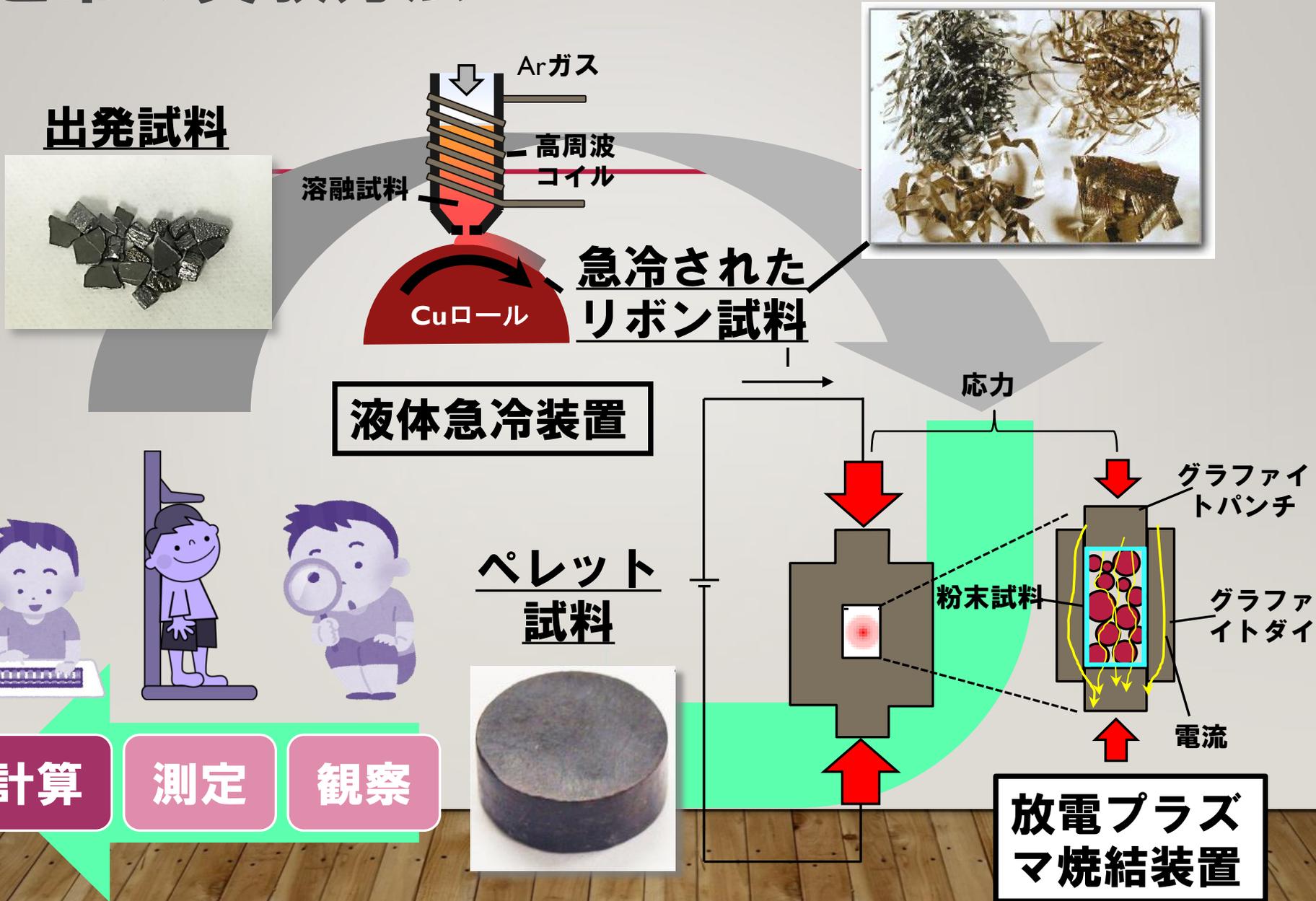
➤ZT=1

➤燃費を10%向上

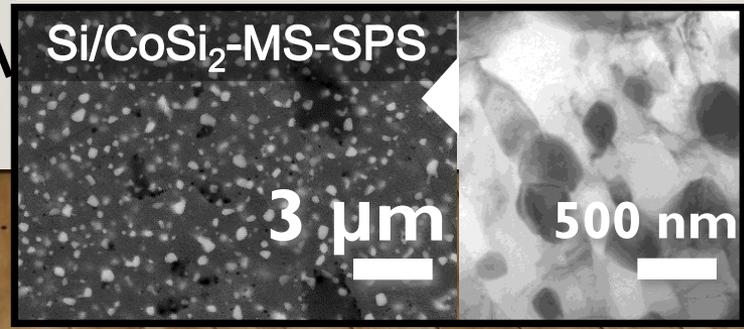
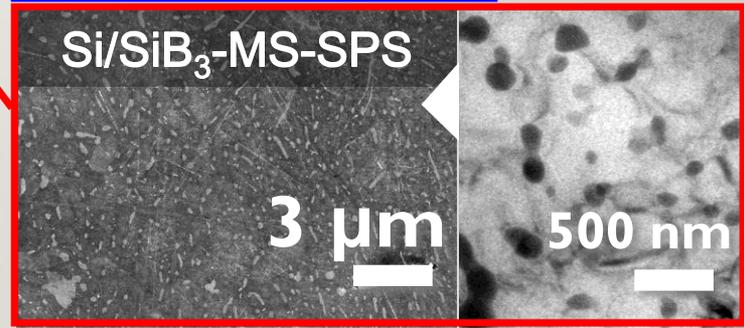
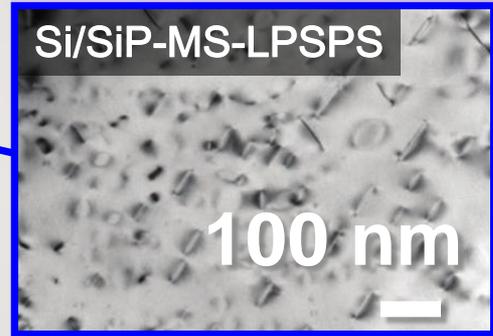
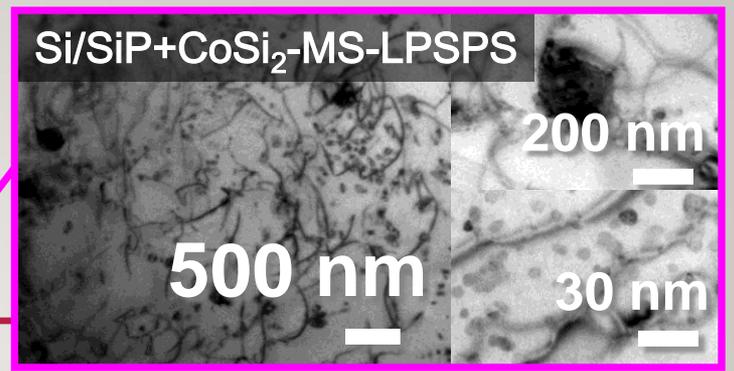
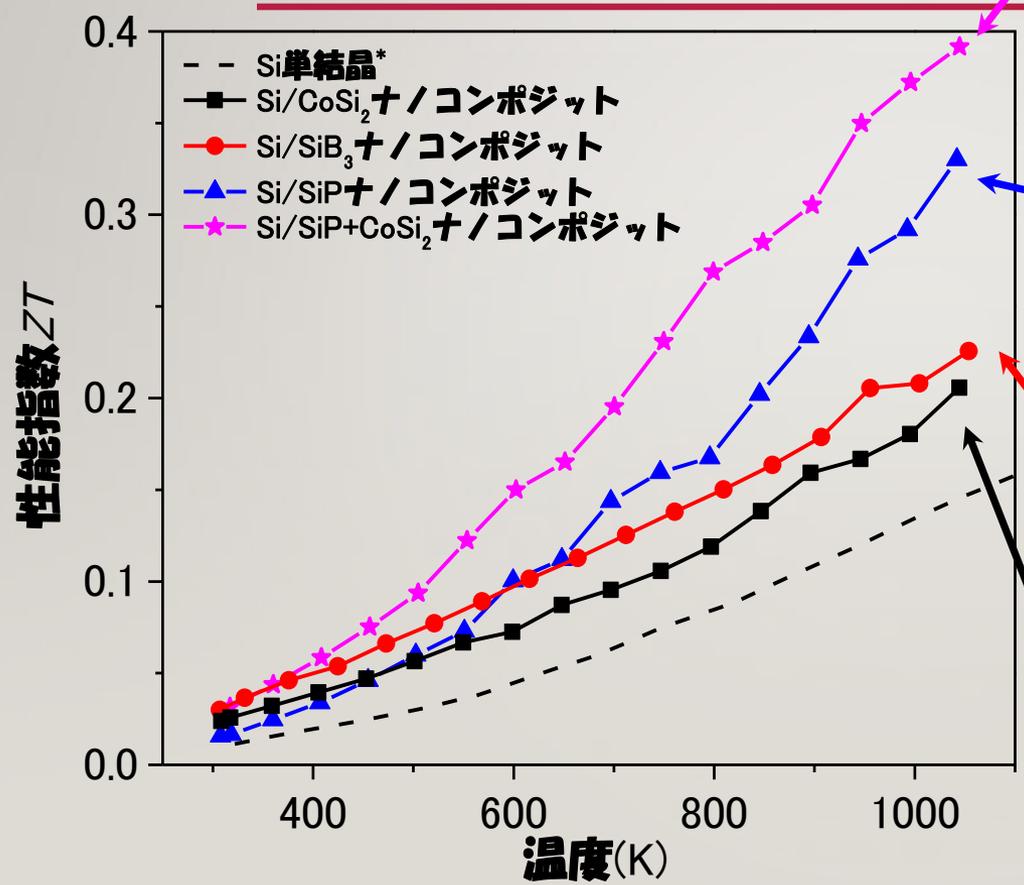
80年生(樹齢80年)のスギ
 3億本が1年間に吸収する量

CO₂削減量
 430万t/年(10年目)

通常の実験方法



研究の成果



* S. Bux, et al., Adv. Funct. Mater., 19, 2445–2452

まとめ

- 熱電変換は熱電現象に基づく、熱・電気間の直接エネルギー変換である
- 小型化が容易、無振動・静謐、低効率などの特徴により、応用として電子デバイスの冷却、僻地等の電源などが主となっている
- 変換効率は動作温度、温度差、外部／内部抵抗の比、無次元性能指数 $ZT = a^2 \sigma T / \kappa$ に依存する
- 既存材料は重元素からなる縮退半導体であり、 Bi_2Te_3 、 PbTe 、 Si-Ge 合金などがある
- 従来からのキャリア濃度調整と元素固溶のほか、ナノ構造化（微細析出、複合化、低次元化）による性能向上が図られている