

低温用鉄系熱電変換素子

小野 勝敏*・鈴木 亮輔*・中橋 良一*²・正田 雅裕*²

Iron-based Element for Low Temperature Thermoelectric Generator

Katsutoshi ONO, Ryosuke O. SUZUKI, Ryoichi NAKAHASHI and Masahiro SHODA

Synopsis : Direct conversion of low temperature waste heat source into electrical energy with thermoelements is an interesting and challenging problem. In this study, the thermocouple consisting of a junction between Fe and Fe-7~12mass%Al alloy has been developed. The uni-couple exhibits the power of $40\mu\text{V}/\text{K}$ at room temperature which is equivalent to that for the junction between Cu and Constantan. The iron and iron-aluminum alloy may be of great significance as materials for low temperature thermoelectric energy conversion because of their abundant production.

Cold-roll formed steel sheets were used for trial manufacture of a generator with a series connection of thermoelectric elements. The steel sheet was bent in sharp waves, wrapped with aluminum foils tightly on the reciprocal planes of the waves and heat-treated for alloying by diffusion of aluminum into the steel matrix.

Electric power generating facility using the iron and iron-based devices may have definite advantages : It has no moving parts and requires very little attention. It cannot wear out. Therefore, the determining factor of the possible use of thermoelectric generator is its efficiency. So, the latter half of this paper has been focused on the possibility to convert low temperature heat source into useful power with high efficiency. Recovery of electricity was discussed on the basis of a thermoelectric generator of the heat exchanger type in which the heat transferred by conduction through a energy panel consisted of a series of thermoelectric elements is accumulated in the air circulating as coolant and recycled as a heat source for the use to a subsequent thermoelectric panel.

Key words : thermoelectric conversion ; low temperature heat source ; seebeck effect ; Fe-Al alloy.

1. 研究の目標

発電廃熱、各種燃焼排ガスあるいは製鉄所を始めとする工場廃熱、蓄熱式太陽熱など低温熱源の電力への変換に対しては、ゼーベック効果を原理とする機械的駆動部を要しない放置型の熱電変換方式が唯一のエルギー直接変換法とみなされる。一次熱源と気象大気温度差を利用し熱電変換を行う場合、電力回収率は電力に変換されないう素子を通過する貫流熱をいかに有効に循環使用できるかにかかっており、その原理の確立がまず必要となるが、低温熱源の利用を前提とする以上莫大な量の熱電変換材料が要求されることは自明である。

本研究では、零下の温度も含む気象大気温度と上記の低温熱源温度の温度差で作動する低温用鉄系熱電変換素子を開発した。この素子は金属系素子としては高いゼーベック係数と大きな性能指数を有するFe-7~12mass%Al合金とFeとの接合素子である。その性能指数は、現在知られている最高の出力を呈する特殊用途のBi-Te系半導体熱電変換素子の100分の1程度であるが、鉄基材料の量産性は長年に

亘り量的に確保し蓄積していくならば、現在の総発電量を倍増し得るほど抜群の量的潜在力があると予想される。

本研究は鉄系素子による低温熱源利用の熱電発電と水の電気分解による水素生産を基盤とする環境低負荷型エネルギーシステムの新規構築を究極の目標としている。

2. 熱電変換素子の出力

Fig. 1に示すように周知の如くゼーベック効果は、異種の導体A,Bを2点で接合し、それぞれの接合部に異なった温度 θ_h 及び θ_c を印加すると回路に起電力 e が発生し、負荷抵抗Rに電流*i*が流れる現象である。1Kの温度差に対する起電力をA-B接合素子のゼーベック係数と呼び、それぞれの導体固有の熱電能を絶対ゼーベック係数 α という。出力Pの源泉は電流が高温側接合部を通過する際のペルチェ吸熱 q_h と低温側接合部でのペルチェ放熱 q_c の差であり、素子自体の抵抗を*r*とすれば素子のジュール熱損失を減じた次式で与えられる。

平成8年7月15日受付 平成8年11月12日受理 (Received on July 15, 1996; Accepted on Nov. 12, 1996)

* 京都大学大学院エネルギー科学研究科 (Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshidahonmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

* 2 京都大学大学院生 (Graduate Student, Kyoto University)

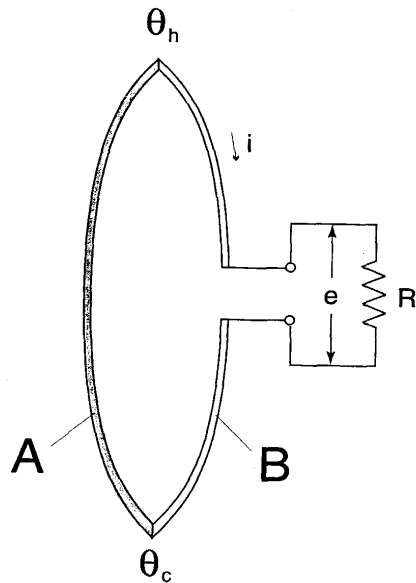


Fig. 1. Principal diagram showing thermoelectric conversion.

$$P = \Delta\alpha \cdot i \cdot \theta_h - \Delta\alpha \cdot i \cdot \theta_c - r \cdot i^2 = \Delta\alpha \cdot i \cdot \Delta\theta - r \cdot i^2 \dots (1)$$

また出力は(1)式より $i = \Delta\alpha\Delta\theta/2r$ のとき最大 P_{max} となり

$$P_{max} = \Delta\alpha^2 \cdot \Delta\theta^2 / 4r \dots (2)$$

である。ここではA-B接合のゼーベック係数を表す。

3. Fe基Al合金のゼーベック効果

3.1 実験方法

Feのゼーベック係数は250~400Kの温度範囲でほぼ一定で $+16\mu\text{V/K}$ と他の金属元素と比較して大きい。また他の元素を添加して合金にすれば絶対ゼーベック係数が大きく変化することが、Basarginら¹⁾によってFe-Ni系で報告されている。熱電素子の発生電圧を大きくするためには、一方の物質をFeとすれば他方の物質の絶対ゼーベック係数は正の大きい値をとるか、または負の大きい値をとる必要がある。Feはp型導電体であるのでFeと接合させる相手としてn型導電体が要求され、Feをn型に転換させ負の大きい絶対ゼーベック係数を付与し、しかも量産性のある元素を実験的に探索した結果、Alが極めて有効であることを見出した。

合金の絶対ゼーベック係数の測定は以下の手順に従った。Table 1 に分析値を示す高純度鉄と純度 99.9% のAlを用いてAr中高周波誘導溶解により種々の組成の均質なFe-Al合金を溶製した。さらにAr中、1423Kで72時間焼鈍を施した。その溶解インゴットから $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 12\text{mm}$ の角柱を切り出し、2つの試料をFig. 2のようにニクロム線を用いた板状ヒーターと水冷アルミニウム板に挟んで固定し、真空チャンバー内に設置した。各試料には直径0.8mm

Table 1. Chemical composition of the iron used.(mass%)

impurity	C	S	Mn	Si	Cu	Ni	Cr	O
composition	0.0014	<0.001	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.010

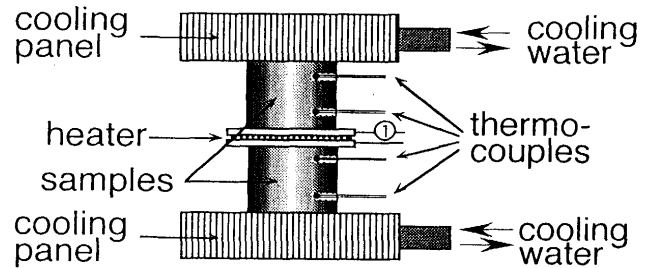


Fig. 2. Apparatus for measuring Seebeck coefficient. ①: Nichrom wire

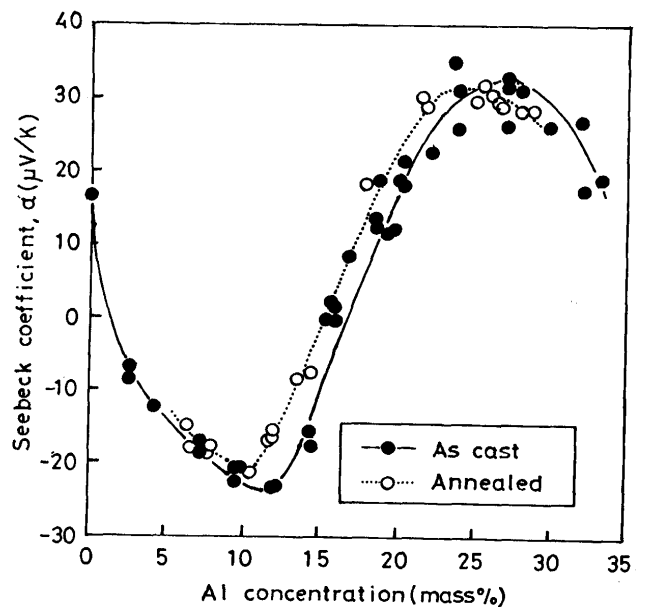


Fig. 3. Absolute Seebeck coefficient of Fe-Al alloy.

の穴を開け、その間隔を精密ノギスで正確に測定したのち、測温用熱電対を差し込んだ。熱電対にはテフロン被膜を施した芯線直径 $127\mu\text{m}$ の銅線及びコンスタンタン線の組み合わせを用いた。測定中はヒーターで発生する熱の漏洩を防ぐため、チャンバー内の真空度を $1.86 \times 10^{-1}\text{Pa}$ とした。測定はヒーターに20~35Vの直流電圧を5V間隔で印加して定常状態としたのち、銅線間及びコンスタンタン線間の起電力をナノボルトメーターで測定した。この値を2点間の温度差で割り、銅及びコンスタンタンに対するゼーベック係数を求め、次には銅及びコンスタンタンの絶対ゼーベック係数を差し引いて合金の絶対ゼーベック係数値とした。

3.2 実験結果

常温におけるFe-Al系の絶対ゼーベック係数の測定結果をFig. 3に示した。Alの添加とともにFeは電子の挙動が急

激にn型へ向かい、3mass%Alでn型に転移する。Fe-Al系状態図を参照するとFe中のAlの固溶限は15.5%であるから、固溶体領域にゼーベック係数が極小となる組成があり、凝固そのままの試料では12mass%Alにおいて $-24\mu\text{V/K}$ を示す。したがってFeとの接合素子のゼーベック係数は $40\mu\text{V/K}$ となる。またAl濃度の増加とともに再びp型に転じ、19mass%AlよりAl高濃度側は金属間化合物FeAl相であり、25mass%Alでゼーベック係数は極大を示す。Al以外にSiも同様にFeのゼーベック係数をn型に遷移させ、Fe-Al合金より劣るものの、Fe-Si合金の5mass%SiにおいてFeとの接合ゼーベック係数は極大値 $25\mu\text{V/K}$ 値が得られている²⁾。したがってAlの一部をSiで置換することによりAlの使用量を節約することができる。Table 2に上記の鉄系カップルと、従来知られている最も高いゼーベック効果を示す金属・合金系カップルのゼーベック係数とを比較しているが、その起電力は希有で高価なNiを高濃度で含有する非鉄系と比較して遜色のない高い値である。

Feに添加して絶対ゼーベック係数に大きな変化を与えるAl及びSiには(1)価電子数が大きい、(2)ともにFeに対して親和性が強く、多くの金属間化合物が存在するなどの共通点がある。金属の絶対ゼーベック係数はフェルミ面近傍での電子状態により決定される。Fe原子は3d軌道が電子で満たされていないので、価電子の大きな元素と合金をつくる場合は、この3d軌道に電子が入りやすい。Fig. 4はFeの状態密度を模式的に描いたものであるが、3dバンドの状

Table 2. Thermoelectric power of various junctions.

	Junctions	Seebeck coefficient $\Delta\alpha(\mu\text{V/K})$
Conventional	Cu - 60%Cu40%Ni	40
	Fe - 60%Cu40%Ni	51
	90%Ni10%Cr - 60%Cu40%Ni	61
This study	Fe - 88%Fe12%Al	40

態密度は起伏の激しい形をしており、フェルミ面はこの中にある。もしFeに他の元素を添加してもバンド構造は変化せず、フェルミ面も位置だけが左右に移動するものとすれば、フェルミ面の位置がAからBへずれたならば図のように状態密度曲線の傾き、 $dN(E)/dE$ は正から負へ変化する。絶対ゼーベック係数はBlattら³⁾によれば $dN(E)/dE$ に比例するのでこの値が正から負の値に変化したならば、絶対ゼーベック係数の値も正から負の値へ遷移する。Feに価電子の大きいAl, Siのような元素を添加した際にこのようなフェルミ面の移動が起きるとすれば、これらの元素の合金化によるFeのp型からn型への遷移を説明できる。また、Pelletierら⁴⁾は絶対ゼーベック係数は格子欠陥による電子散乱に深く関係していると考察している。したがってFe-Al合金溶製後の焼鈍の有無により測定値に差が生じているのはそのためであると推察される。

4. 鉄系素子直列結合エネルギーパネルの作製

Fig. 1の原理に従うならば素子の構造と配列に関して種々のパターンが考えられる。Fig. 5は本研究においてまず試作した素子直列結合型パネルの概念である。このパネ

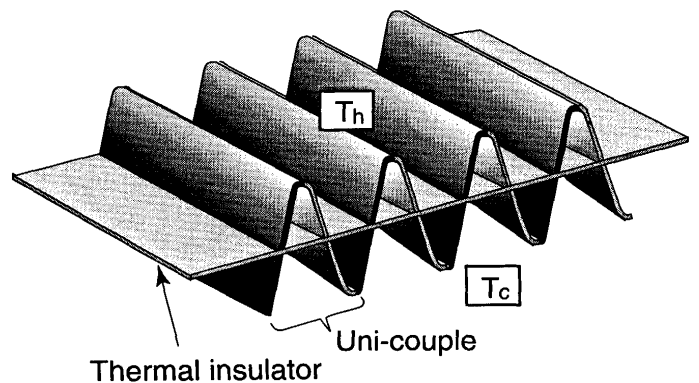


Fig. 5. Schematic illustration of the energy panel consisting of a series of laminated Seebeck effect generators.

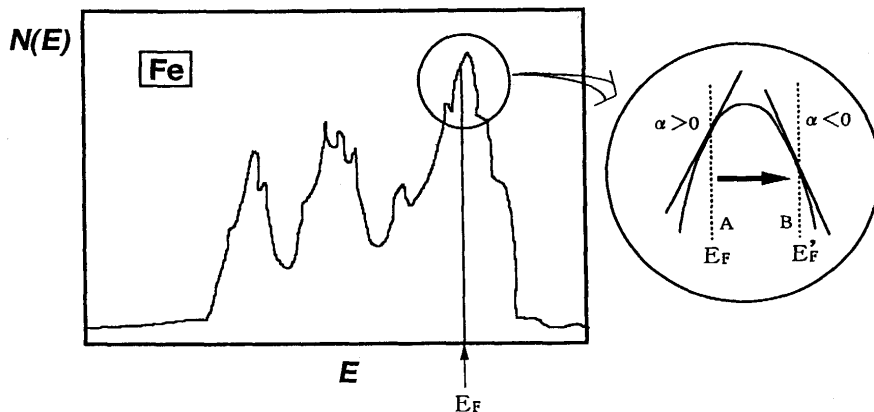


Fig. 4. Density of states in pure iron.

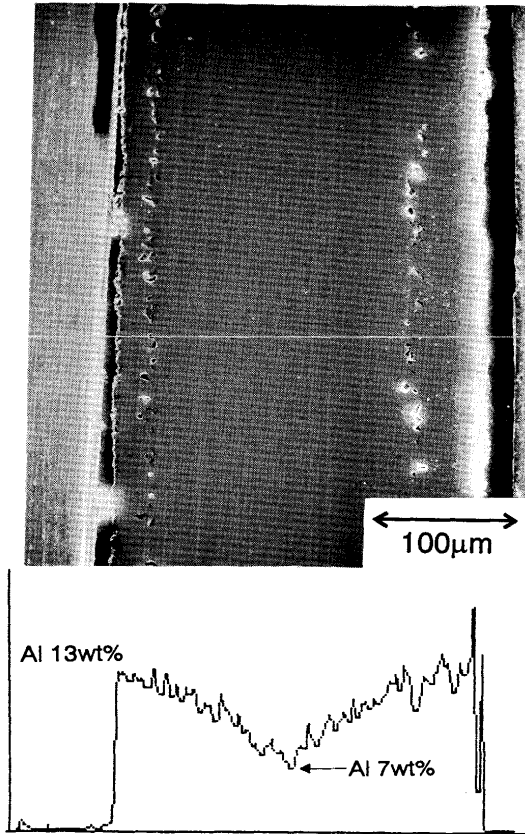


Fig. 6. Cross-sectional view of the Fe substrate annealed at 1273K for 5 hrs after wrapped by Al foil and Al profile determined by the EPMA line analysis.

ルの作製には厚さ 0.25mm, 幅 100mmの自動車用鋼板を用い, アコーデオン状に屈曲させたのち交互の脚の全面に所定量の厚さ15µmのAlフォイルを巻き付けて鋼板と密着させ, 拡散熱処理により合金化したものである。Fig. 6に合金部の断面とAl濃度プロファイルを示している。Al濃度の均質化と断面のコーナー部に見られるポイドの生成に関してはさらに合金化プロセスの検討を要するが, 冷延鋼板の直接応用は溶接無しの素子直列接合の簡便な手法として意義がある。次に, 高温と低温側の空気熱源を素子の中央部で断熱板により隔離しなければならない。本パネルではこれを木製とした。

5. システムの電力回収率

低温熱源による熱電変換においては, 低温であるがゆえに素子自体の変換効率は原理的に限界が生じる。とくに金属系熱電変換素子は出力に対する電流の寄与を大きくすることができる反面, 熱伝導率が大きいため, 素子単独では出力に対して極めて大きな貫流熱損が避けられない。したがって素子のモジュール積層型構造の熱電変換機関を構成したとしても, 全体の変換効率は素子の特性値に依存するある限界以上にはなり得ない⁵⁾。すなわちこの方式では, 直

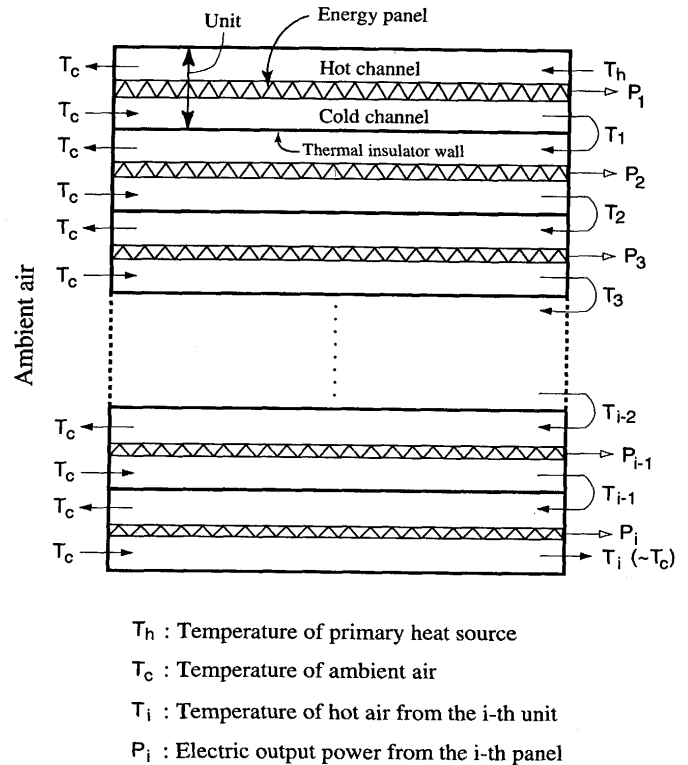


Fig. 7. Cross section of a conceptual thermoelectric conversion system.

列結合の素子群を複数段に積層配列して一つの熱電変換機関とする構造になっており, 両面に温度差を印加して各列の間には熱抵抗は極力存在しないとしている。したがって, 各列素子群からの電気出力は相互に連動しており独立ではなく, 機関全体の変換効率は各列の効率の積に依存する乗法性に支配され, 無限段数においてもある限界値に収斂する。

本研究では, パネルと称している直列結合素子群からの出力が各列相互に独立であり, ゆえにシステム全体の電力回収率が各列出力の加法性で決まる構成にすることが可能ならば, 列数の増加とともに回収率も増大することに着目し, 以下に述べるような熱電変換-熱交換複合方式を概念の域を出ないが検討した。

Fig. 7はそのシステム概念図である。すなわち, 水蒸気, 熱空気あるいは温水など温度 T_h の一次熱源をNo. 1ユニットの高温チャンネル内に導入し, パネル背面の低温チャンネルには反対側の入口より気象大気から取り入れた空気を導入する。ただしユニット内での両熱源の流動モードは温度差が最も大きくなる, したがって出力が最大となるよう熱交換のための向流, 並流の流路設計を適当に行うものとする。この過程で一次熱源のエンタルピーの一部はパネルより出力 P_1 として取り出され, 残りは貫流熱として低温チャンネル内の冷却熱源に吸収されて次第に温度が低下し, 大気温度とほぼ等しくなって大気中へ放出される。一方, 冷却用としてユニットの低温チャンネルへ取り入れ

られた空気は、貫流熱を蓄積して次第に温度が上昇し、所定の温度に達したのち次段ユニットの高温熱源として高温チャンネルへ送り込まれる。ここで所定の温度とは一次熱源のエンタルピーから電気出力 P_1 を差し引いたエンタルピーを保有する空気の温度であり、したがって貫流熱のほぼ全量が次段パネルの作動熱源として保存されることになる。またパネル内で発生する電流によるジュール熱及びパネル表面からの輻射熱は全てシステム内部に蓄えられており、損失とはならない。引き続き後段ユニットにおいて前記と同様なプロセスを繰り返すと、ユニットの高温チャンネルへ循環される作動空気の温度 $T_1, T_2, T_3, T_4 \dots$ は、次第に気象大気の温度に近づいていく。また明らかに後段ユニットへ向かうに従ってパネル両面の温度差は小さくなって行くので、パネル厚さも適当に薄くして電流を確保し、各パネルからの出力の低下を防ぐ配慮が必要である。

このような熱交換方式を併用すると各ユニットのパネルは固有の高温、低温熱源を所有する独立的な存在となり、システム全体の出力は $P_1, P_2, P_3 \dots$ の合計で表される。いま大気温度を基準に考えると、全ての過程が理想的に行われると仮定すれば、最終段ユニットの低温チャンネルからの排出空気の温度が大気温度とほぼ等しくなる時電力回収率は最大となる。しかし実際問題としてパネル厚さを薄くするには限度があり、また無限にユニット数を増やせる訳ではないので、電力回収率は物量的、技術的な限界に到達する。

6. 総括

低温熱源の形態は多様であるがエネルギーの総量としては莫大である。その電力としての回収に対して熱電変換に着目し、まず変換素子材料を実験的に選定した結果、FeとAl低濃度のFe-Al合金との接合が種々の条件を満足すると結論に達した。この接合起電力は常温付近で $40 \mu\text{V}/\text{K}$ であり、今後の正確な電気抵抗の測定に待たなければならないが、Fe-Al合金中のAlの最適濃度は7~12mass%にあると考えられる。

素子直列結合型熱電変換パネルの試作には冷延鋼板を使用し、その平板を多数の波状に折り曲げたのち合金とすべき部分にAlフォイルを密着して拡散熱処理により合金化した。本パネルの性能に関する検討は今後の課題である。

金属系熱電変換素子は変換電力に対して貫流熱が極めて大きいため、その循環使用は電力回収率の向上に対して必須条件である。本研究では初歩的ではあるが熱電変換-熱交換複合方式による電力回収の原理に関して述べた。

文 献

- 1) O.V.Basargin and A.I.Zakharov: Fiz. Metalloved, 37 (1974), 891.
- 2) 小野勝敏, 鈴木亮輔, 中橋良一: 材料とプロセス, 4 (1995), 1532.
- 3) F.J.Blatt, P.A.Schroeder and C.L.Foiles: Thermoelectric Power of Metals, Plenum Press, New York, (1976), 147.
- 4) J.M.Pelletier and R.Borrelly: Mater. Sci. Eng., 55 (1982), 191.
- 5) G.W.Sutton編, 秋山 守, 棚澤一郎訳: 直接エネルギー変換, 好学社, 東京, (1968), 166.