

小特集

熱電変換技術の現状と展望

Thermoelectric Energy Conversion Technology
— Recent Research and New Perspective —

1. はじめに

小柳 剛

山口大学 大学院理工学研究科

(原稿受付：2011年8月31日)

核融合において、生み出される膨大なエネルギーを効率的にしかも安定に電気エネルギーに変換する技術の一方法として、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換技術がある(本小特集はもちろんのこと、[1-6]の最近の著作物を参考にされたい)。本小特集では、核融合におけるエネルギー変換技術の参考の一助とならんことを願って企画されたものである。

熱電変換技術はゼーベック効果を利用し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る。この効果は、1821年にT.J.ゼーベックがSbの棒の両端に温度差をつけてSbの棒に流れる電流を磁針で検出して発見したもので、温度差のある物質の両端に起電力が発生する効果である。ゼーベック効果は、熱電対に代表されるように、金属では起電力は小さく、温度センサーぐらいしか使い道がないが、A.F.ヨッフエが半導体を用いることにより、エネルギー変換効率を飛躍的に向上させられることを理論的に示したことから、熱電発電の研究が進んだ。その後、可動部がない固体素子での発電であるなどの熱電発電器の特長を活かして、宇宙などの僻地用独立電源として研究されてきた。太陽光が弱く、太陽電池での発電が無理な惑星探査衛星などの発電器は、熱電発電器の応用の代表例である。また、低温でも温度差があれば発電できることから、大規模で蒸気タービンによる発電が難しく、これまで廃熱として捨てられていた未利用エネルギーを利用できる発電方式として見直されている。この代表として、自動車廃熱から発電する発電器の開発が最近進められている。

蛇足ではあるが、ゼーベック効果が発見された当時は、A.ボルタは電池を発明していたが(1800年)、有用なダニエル電池(1836年)の発明はまだであり、電磁誘導を利用した発電機は開発すらされていなかった(ファラデーの円盤の発明は1831年)。その当時において、電気の実験を行

うための有用な電源がなく、熱電発電器(熱電池)は高電圧を発生させる電源として用いられていた(興味がある方は[7]のサイトをご覧ください)。

二酸化炭素問題、資源問題で再生可能エネルギーの利用が叫ばれている今日において、最終形態として廃棄される熱エネルギーを、再度有用な電気エネルギーに変換できる熱電発電技術はエネルギーを再利用するエネルギー・リサイクルの要の技術として考えられている。また、エネルギー・ハーベスト(環境発電)の観点から、熱電発電技術が注目されており、わずかでも熱エネルギーが存在すれば、それを利用した発電が可能であり、例えば、体温からの発電も視野に入れられている(体温で発電する腕時計が開発されている)。

熱電発電器は、p型半導体とn型半導体を金属電極を用いて π 型に接続した発電素子の接続部分を加熱し、反対部分を冷却することにより発電するものである。しかし、1対の発電素子だけでは、起電力が小さいので、これを複数個直列に接続して、上部、下部の金属電極を熱伝導率のよい絶縁体で挟んだ熱電モジュールが発電器の基本的な構成部品となっている。この熱電モジュールの設計では、電気的な設計の他に、熱的な設計も必要で、わずか数mm程度の素子の厚みに対して、数100度の温度差をつけるため、金属電極との接合部での熱応力緩和技術が重要となる。さらに、熱勾配による金属電極拡散の問題など、素子開発には、材料の性能向上以外にも多くの技術課題がある。実際の発電器は、この熱電モジュールを複数個スタックして、集熱部分、空冷または水冷などの冷却部分を設けて発電器に仕上げる。また、太陽電池と同様に、最適状態で動作できるようにパワー・コンディショナーを付加して、システムを形作る。このように、熱電発電システム形成には多くの技術的要素が必要となる。

1. Introduction

KOYANAGI Tsuyoshi

author's e-mail: koyanagi@yamaguchi-u.ac.jp

熱電発電器には、温度差による固体中の電子、正孔の移動による起電力を利用した熱電発電のほかに、真空中の熱電子の移動を利用した熱電子発電や、固体電解質中のイオンの移動を利用したアルカリ金属熱電発電 (AMTEC) などの発電方式があるが、これに関しては、第2章を参照されたい。

一方、熱電変換技術には、電流により熱エネルギーを移動させる電子冷却技術がある。これは、 π 型の素子に電流を流すことにより、一方の端が冷却するペルチェ効果を利用したものであり、固体素子で冷却が可能な冷却方法として応用されている。この電子冷却素子 (ペルチェ素子) は、コンプレッサーが不要で小型化が可能、電流制御による精密な温度制御 (電流の流れる向きを逆転させると、冷却部分が発熱部分となる) が可能、コンプレッサーの冷媒であるフロン・ガスも当然必要がなく、地球環境に優しいなどの理由から、通信用半導体レーザーや半導体プロセスにおける温度制御用冷却素子、ハンディー・タイプの冷蔵庫や除湿器 (コンプレッサーのモーターがないので静かである) などに応用されている。

これらの熱電発電、電子冷却において、その発電効率、または冷却の成績係数 (COP) は、用いられた材料の性能指数 Z に動作温度 (絶対温度 T) をかけた無次元性能指数 ZT で決まる。これは、ゼーベック係数 S 、電気伝導率 σ 、熱伝導率 κ を用いて、次式で表されており、

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

これは、起電力が大きい (S が大きい)、素子の内部抵抗が低い (σ が大きい)、起電力を大きくするために温度差がつきやすい (κ が小さい)、カルノー効率が大きい (T が高い) ほど、変換効率が高くなることを意味する。現在の材料では $ZT = 1$ 程度で、高温部と低温部の温度差などにもよるが、熱電変換効率は 10% 程度、COP 値は 3 程度である。

この性能向上には単に材料の性能改善に懸かっている。熱電変換材料の開発の歴史としては、キャリア移動度が高く、電気的な性質が良好な半導体で、熱伝導率を低くするために重元素で構成されている PbTe や Bi₂Te₃ などが最初に研究されてきた。Bi₂Te₃ は現在でもペルチェ素子に用いられている材料である。また、高温用としては、熱伝導率を下げるために固溶体化した SiGe 半導体が研究されてきた。しかし、G.A. スラックによって提唱された "Phonon

Glass & Electron Crystal (熱的にはガラスのように伝わりにくく、電気的には結晶のように良く流れる)" の考えに基づく材料開発が行われるようになり、スクッテルダイト化合物やクラスレート化合物のような新しい半導体材料の研究が進められている。また、最近になって、従来材料である PbTe のナノ構造を制御した熱電材料の開発が進み、 $ZT = 1.6$ の材料も開発されてきた。このように、最近の材料開発研究では、材料のナノ構造を制御して、従来の材料の性能を超えるものを開発する研究が行われてきている。今年開催された熱電国際会議*では、ナノ構造を有した材料の発表が多く見られ[8]、新しい材料開発が展開されるようになった。

本小特集では、第2章で、熱電変換技術の概要と材料開発について、多年にわたって我が国の熱電発電の研究をリードされた松原氏による解説がなされる。第3章では、熱電発電の応用で種々の経験をもつ産業技術総合研究所の山本氏が、熱電発電のモジュールの開発例の紹介を行う。第4章では、中部大学の山口氏が実際の核融合において熱電変換技術がどのように活かされているかについて紹介を行う。最後に、第5章で、熱電変換技術の応用として、触媒を用いた水素ガス燃焼熱を熱電素子で検出する水素センサーについての紹介を産業技術総合研究所の申氏が行う。水素センサーはこれからの水素エネルギー利用社会において、重要性を帯びてくるばかりでなく、水素もしくは重水素を用いる核融合炉においても有用であると思われる。

参考文献

- [1] H.J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Springer Verlag, Berlin, 2010).
- [2] 梶川武信監修: 熱電変換技術ハンドブック (エヌ・ティー・エス, 2008).
- [3] D.M. Rowe ed., *Thermoelectrics Handbook: macro to nano* (CRC press, Florida, 2006).
- [4] 坂田亮編: 熱電変換 - 基礎と応用 - (裳華房, 2005).
- [5] 日本セラミックス協会, 日本熱電学会編: 熱電変換材料 (日刊工業新聞社, 2005).
- [6] 梶川武信, 佐野精二郎, 守本純編: 新版熱電変換システム技術総覧 (リアライズ理工センター, 2004).
- [7] Thermo-Electric Generators, <http://www.aqpl43.dsl.pipex.com/MUSEUM/POWER/thermoelectric/thermoelectric.htm>
- [8] ICT2011, <http://ict2011.its.org/>

(※International Conference on Thermoelectrics)

小特集執筆者紹介



こやなぎ つよし
小柳 剛

山口大学大学院理工学研究科物質工学系学域、教授。主な研究分野：熱電変換材料や磁性半導体材料の開発。学生時代から磁性半導体の薄膜成長及びその磁気光学効果の研究を行ってきたが、最近では熱電半導体焼結体材料の開発に従事している。経歴：京都大学大学院工学研究科電子工学専攻修士課程修了。同大学院学位取得（工学博士）。近況：就職を担当しているが、就職意欲の低い学生の対応に苦慮している。



まつばら かくえい
松原 覚衛

1932年生まれ。山口大学名誉教授。2004年に設立された日本熱電学会（Thermoelectric Society of Japan）の理事、副会長を経て、現在は顧問。1955年京都大学工学部助手、助教授を経て、1984年山口大学工学部教授（電子工学）、工学博士。1996年3月に山口大学を定年退官の後、山口東京理科大学・基礎工学部教授（電子工学）。2007年4月より同大学 先進材料研究所客員教授。専門は電子物性・材料工学であり、主として熱電変換の躍進をめざして新材料の研究と応用開発を行なった。2004年に3d 遷移金属ケイ化物（FeSi₂）の微粒子のrf-プラズマ処理の研究でフロンテア賞、2011年に日本熱電学会賞を受賞。趣味は油絵。



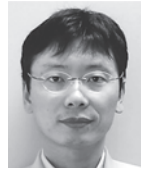
やまぐち さたろう
山口 作太郎

名古屋大学理学研究科修了後、三菱電機（1981年から1992年）、核融合科学研究所（2001年まで）での勤務後、中部大学・電気工学科および超伝導センターに所属。主に、超伝導直流送電システムおよび関連分野の研究開発等を行う。趣味は研究以外にガーデニングだと思うが、実体はほとんど何もできてない。



かわはら としお
河原 敏男

中部大学超伝導センター教授。1966年大阪生まれ。京都大学博士（理学）。防衛大学校、大阪大学などを経て現職。専門分野は、応用物理、低温工学、薄膜・表面物理。研究テーマとして、超伝導、熱電半導体、非晶質、ナノ制御・ナノデバイスなどの研究を進めている。



しん うすく
申 ウソク

産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 電子セラミックプロセス研究グループ長。主な研究分野はセンサデバイス。韓国ソウル出身で98年名古屋大学で学位後（テーマはナノ構造半導体 SiC の発光）今の研究所に採用。名大留学生の頃は、プラズマ研の学生さんと一緒にサッカーを作り毎週土曜日にボール遊び。家族は妻と3人娘と犬。



にしほり まいこ
西堀 麻衣子

九州大学シンクロトン光利用研究センター、准教授。専門は無機材料科学。動作条件下でのその場材料分析を基盤として、機能性材料の動的特性と構造の相関解明をめざし日々精進中の身です。趣味は博多のうまいもの（酒も含む）めぐりです。



まつばら いちろう
松原 一郎

産業技術総合研究所ナノテクノロジー・材料・製造分野研究企画室長。主な研究分野は機能性材料の開発。これまで高温超伝導体、酸化物熱電材料、ガスセンサ材料の開発に従事。無機材料から無機・有機ハイブリッド材料に展開中。美味しいうどんも作りたい。