企画にあたって

木村 好里*

私たちが暮らす地球には自然界に存在する熱源、産業活動から排出される廃熱など、「熱エネルギー」が様々な規模および形態で広く分散して存在する。これらの「熱エネルギー」を「電気エネルギー」に直接変換できるクリーンな「熱電変換発電 (Thermoelectric power generation)」システムを広く社会に普及させることができるならば、省エネルギー化による化石燃料資源の有効利用、温室効果ガスの排出量削減につながり、結果として地球環境の保全に大きく貢献することができる。

1. 地球環境のためにエネルギーの有効利用を考える

四季の移ろい方に異変を感じるようになり、日々の暮らしの中でも地球温暖化を身近に意識する機会が増えてきたことから、地球環境に対する人々の関心が高まっている。温室効果ガスの排出量削減義務などを議論した国際的な会議が日本国内で開催されたことも契機となっている。1997年12月には京都議定書で知られる気候変動枠組条約第3回締約国会議 COP3¹⁾、2008年7月には北海道洞爺湖サミットが開催された。2011年現在、日本は1990年を基準年として2020年までに温室効果ガス排出量を25%削減することを目指している。これは2009年9月に New York で開催された国連気候変動サミットにおいて公約された。また、研究者にとって関心のある大型研究資金制度を見ても、環境エネルギーや低炭素化技術に関連したプログラムが増えている。

現在までに人間が長い歴史の中で築いてきた豊かな暮らしを維持しながら発展を続ける Sustainable Development を目指すことが望ましいが、それは決して容易ではなく、限りある化石燃料資源から生み出した貴重なエネルギーを有効活用することを確実な一歩として努力を続けることが重要である。利用されないまま棄てられている熱エネルギーをクリーンで使いやすい電気エネルギーとして回収できる熱電変換発電は、材料科学と材料工学の分野が環境エネルギー問題の解決に貢献できる技術分野の一つである。

2. 熱電変換発電の魅力と特徴

熱エネルギーを電気エネルギーに変換するという意味では

火力発電も同じである。火力発電では、化石燃料が持つ熱エネルギーで蒸気を発生してタービンを回転する機械エネルギーに一旦変換する。さらに電気エネルギーへと変換して電力を取り出すことになる。一方、熱電変換発電は熱エネルギーから電気エネルギーへの直接変換である。熱電変換発電の原理は基本的に熱電対の熱起電力と同じくゼーベック効果 (Seebeck effect) である。いわば熱起電力が大きな熱電対であり、一對の n 型と p 型半導体からなる熱電素子を基本ユニットとして、これら多数を直列に接続することで熱電モジュールを構成して使用されている。そこで熱電変換発電には、以下に示すような魅力的な特徴を挙げることができる。

- (1) 温室効果ガスを排出しないクリーンなエネルギー変換である。
- (2) 機械的可動部を持たない固体素子を用いるため長寿命、静粛、かつメンテナンスフリーである。
- (3) 熱量の規模には依らず温度差に応じたスケール効果のない発電が可能である。

3. 熱電変換材料の設計開発と課題

ゼーベック効果が1820年代に発見されて以来、世界中で熱電材料の研究と開発が盛んに行われてきたが、いまだに変換効率を実用レベルに引き上げることが永年の課題として残されている。最近10年を見ると、有望なパラメータを有することが期待できる系を中心に新材料の探索がなされ、ナノテクノロジーの流行と急速な発展に伴ない超格子、薄膜、層状構造など原子レベルでの構造を制御して創り出し、量子効果による高性能化の実現を目指す試みが増えてきた。熱電素子はバルク体であるため、高性能を実現したナノスケールの構造体をバルク体として実現することが課題となる。

熱電変換材料の性能は、一般に性能指数 (Figure of merit) $Z = (S^2 \sigma / \kappa)$ で評価され、ゼーベック係数 S (熱電能) と電気伝導率 σ を増大させ、熱伝導率 κ を低減させることで Z の向上を目指す。 S , σ , κ はキャリア濃度を介して互いに関連しており、独立には制御できないことが性能向上の大きな障害である。材料系によって詳細は異なるが、元素ドーピングによりキャリア濃度を最適化して出力因子 ($S^2 \sigma$ 項) を向上すること、界面導入や元素固溶によりフォノンの平均自由行程

* 東京工業大学准教授；大学院総合理工学研究科 (〒226-8502 横浜市緑区長津田町4259 G3-23)

Introduction; Yoshisato Kimura (Tokyo Institute of Technology, Materials Science & Engineering, Yokohama)

Keywords: thermoelectric power generation, Seebeck effect, electrical resistivity, thermal conductivity, figure of merit, thermoelectric module, solid state device, on-site generation, synergy effect

2011年2月9日受理

を短くして格子熱伝導率を低減することが熱電特性改善の基本的な考え方である。ここで熱伝導率はキャリア熱伝導率と格子熱伝導率の和として考えられる。同じ Z の値であっても S, σ, κ の内訳は異なるため、バランスが肝要である。 Z の単位が K^{-1} であることから、両辺を絶対温度 T で規格化した無次元性能指数 ZT も広く性能評価に用いられる。

熱電変換発電の特徴を前述したが、それが故に見えてくる欠点の研究の課題に直結する。

- (1) エネルギー直接変換であるが故に、低い変換効率を実用レベルまで飛躍的に向上させなければならない。エネルギー直接変換材料としてライバルの太陽電池は、研究レベルで変換効率30%を実現し50%を目指す時代である。対して熱電材料は変換効率10%以上の確保が目標である。熱電変換発電システムを導入する際に高い発電効率の確保が必須である。
- (2) 機械的可動部がない固体素子であるが故に、構造材料として最低限の機械的性質が要求される。多くの熱電材料は脆い金属間化合物や酸化物であり、 n 型- p 型素子と電極の熱膨張係数差に起因して大きな熱応力が発生すると破壊の原因となる。例えば自動車に搭載する場合、昇温と降温の温度サイクルが繰り返し負荷されるだけでなく、大きな振動による外力も負荷される。
- (3) 熱量の規模を問わず温度差に応じた発電が可能であるが故に、広い温度域のカバーが必要になる。熱電特性を決める物性値にはそれぞれ温度依存性があり、最大性能を発揮する温度域は材料によって異なる。しかし一つの材料で広い温度範囲をカバーする必要はなく、温度域ごとに種々の材料を選択できることが望ましい。

4. 熱電変換発電のアプリケーション

熱電変換発電はその特長を活かす形で特殊用途において実用されてきた実績がある。例えば放射性同位元素を熱源とした宇宙探査船の電源として、古くはアポロ計画で、あるいは木星や土星など外惑星の探査機で活躍している。今、地球の環境エネルギー問題を解決するためには、民生用として社会に広く普及させたい。安全性や経済性の観点から、できるだけ希少元素や有害元素に頼らず、資源として豊富な元素を使う元素戦略に即した材料設計が重要である。

地球に様々な規模と形態で存在する未利用の熱エネルギーの総量は極めて大きい、その多くが希薄に分散している。熱は貯め易いが運び難く、電気は運び易いが貯め難いという特性を考慮すれば、熱電変換発電は熱源のあるオンサイト (on-site) で需要規模に応じた発電量を賄う小規模分散型発電に向いている。火力発電や原子力発電などの高効率で高品質な電力を安定供給できる従来型の発電方式は大規模集中型発電と呼ばれる。近年の電力自由化を背景に両者がシンクロしながら発展することが望ましい。つまりオンサイト発電が効果的な場面から熱電変換発電を浸透させるべきである。

現在までに考えられてきた熱電変換発電の用途としては、自動車や航空機など移動体、大規模な火力発電から小規模な

ガスタービン発電と組み合わせるコジェネレーション、ゴミ焼却施設や種々のプラントでの廃熱回収などが挙げられる。将来、社会により広く浸透させるためには、現在、一般住居や建築物への普及が加速している太陽光発電システムとの共存が魅力的である。自然界最大の再生可能エネルギーである太陽からの総放射エネルギーは約50億年分あると言われていて、現在サンベルト地帯を中心に開発が進められている太陽熱利用の発電システムは、油や水を蒸気にしてタービンを回す方式が主流である。レンズで集光する、選択光を熱として吸収するなど工夫は必要であるが、太陽電池と熱電材料を組み合わせる光電変換と熱電変換のシナジー効果により飛躍的な発電効率向上を目指す太陽エネルギー直接変換発電システムの開発が望まれる。

5. 現状から将来を概観するために

今回のミニ特集では、環境エネルギー問題解決に貢献できるエネルギー直接変換に着目し、熱エネルギーを有効利用する「熱電変換発電」に焦点を絞り、材料設計開発における最近の話題から実用化の鍵を握る熱電モジュールの開発状況を含めて現状から将来に向けた展望を考える。紙面の制約から興味ある研究の一部をご紹介します。

長谷崎和洋氏(島根大学)には、実用熱電材料の代表格として高性能を誇る Bi-Te 系化合物の新たな熱電特性改善指針、同じく中低温域で使用する Zr-Sb 系を紹介いただく。黒崎健氏(大阪大学)には、ナノスケール組織形成に起因して極めて低い格子熱伝導率が達成できる新しい化合物群に着目した最近の研究と将来の展望を紹介いただく。岡本範彦氏(京都大学)には、フォノン遮蔽されキャリアは通り抜ける PBET という概念を実現できる隻整合界面の制御に着目してチムニラダー化合物を解説いただく。河本邦仁氏(名古屋大学)には、酸化物系熱電材料と太陽電池を組み合わせる太陽熱利用を目指すシステム設計、2 次電子ガス量子井戸層を利用して性能向上を図るナノスケール構造制御を解説いただく。西野洋一氏(名古屋工業大学)には、低環境負荷と高性能が両立できるホイスラー型 Fe_2VAl の系統的な材料設計、実際に自動二輪車に搭載した熱電モジュールの性能評価について解説いただく。矢野歳和氏(宮城大学)には、熱電材料と太陽電池を共存させることで直接エネルギー変換のシナジズム効果を目指す具体的なシステムの実証実験研究について広い視点から解説いただく。

一般に材料設計は、相反する事象を妥協することなく高いレベルで両立させることへの挑戦である。熱電材料の設計では優れた電氣的輸送特性と低い熱伝導率を同時に達成しようとするジレンマに向き合うことになる。対象とする材料(物質)、目指す使用環境(条件)、研究者のフィロソフィーや立場の違いによって、当然のごとく優先順位のつけ方や取るアプローチ方法が異なってくる。多事争論的な思考と試行を繰り返すことで新しい熱電材料の設計指針と可能性が生まれ、議論を重ねるなかで熱電変換発電の技術が着実に発展し続けてゆくことを信じたい。