

小特集 熱電変換技術の現状と展望

2. 熱電変換について

松原 覚 衛

山口大学名誉教授, 日本熱電学会 顧問

(原稿受付: 2011年 7月21日)

熱電変換は古くて新しい技術である。熱の電気エネルギーへの直接的な変換法として, (1)ゼーベック効果を使った熱電発電 (Thermoelectric Generation; TEG), (2)アルカリ金属熱電発電 (Alkali Metal Thermoelectric Conversion; AMTEC), (3)熱電子発電 (Thermionic Conversion; TIC) の3つの方式がある。どの方式も単位面積あたりの出力密度は(1), (2)の方式で 1 W/cm^2 , (3)の方式では $6\sim 8 \text{ W/cm}^2$ であり, 太陽電池の 100 W/m^2 に比べると2桁以上も高い。

Keywords:

thermoelectric generation (TEG), thermionic conversion (TIC), alkali-metals thermoelectric conversion (AMTEC)

2.1 はじめに

エネルギーの形態は, 力学的 (機械的), 熱, 光, 化学, 原子核, 電気など様々である。これらのエネルギーは何らかの物理的効果や機器を介して相互に変換して利用している。この中で, 熱エネルギーを電気エネルギーに変換するのが熱電変換である。種々のエネルギーの中で熱電変換を位置づけると図1のように分類できる。図1に示すように, 熱を電気エネルギーに直接変換する手法と, 熱をいったん機械的エネルギーに変換してから発電機 (図1の Gen.) を回して発電する二次的な手法がある。前者には, 1200 K までの比較的低い温度域を対象にする熱電発電 (TEG) やアルカリ金属熱電発電 (AMTEC), $1000\sim 2500 \text{ K}$ までの高い温度域で熱電離プラズマを利用する熱電子発電 (TIC) がある。また, 後者には, 外部燃焼式のスターリングエンジン (Stirling engine) を使った小規模の発電法がある。

熱電変換の本格的な研究開発が始まってから半世紀を超

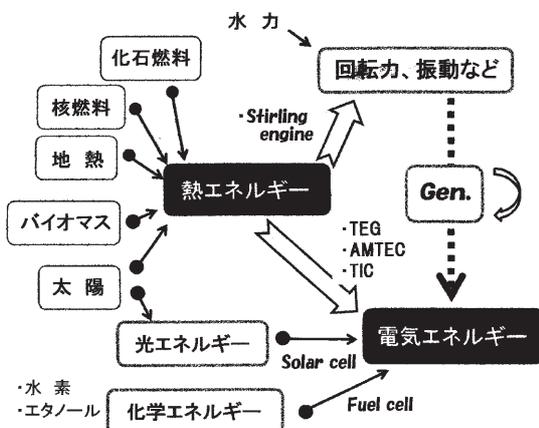


図1 熱電変換の位置づけ (Gen.は発電機)。

えようとしている。以来, この間には熱電変換の物理現象の多くが解明され, 種々の形態で発展してきた。熱電変換の研究では, 米国と旧ソ連が群を抜いている。1970年代に米国のNASAが打ち上げたアポロ15号, パイオニア10, 11号, バイキングなど多数の宇宙探査用衛星には放射性同位元素の崩壊熱を使った数Wから数百Wの熱電発電器や熱電子発電器が搭載された。それ以後, Pu^{239} や U^{235} を燃料にした惑星探査機ボイジャー原子炉衛星など大出力化の方向に向かっている。一方, 旧ソ連では, 1964年のロマーシュカ (熱出力 40 kW , 熱電発電 0.5 kW) にはじまり, 1972年代にセシウムの熱電子発電器 ($5\sim 10 \text{ kW}$) を搭載した軍事用の原子炉衛星トパーズ (熱出力 $130\sim 150 \text{ kW}$) などを打ち上げており, 多くの実績を残している。しかし, 地上での実用化はほとんど進んでいないのが現状である。

ここでは, 熱電発電 (TEG), アルカリ金属熱電発電 (AMTEC), 熱電子発電 (TIC) などの比較的小規模の直接変換法について, 研究開発の状況とこの技術の問題点, 将来性などについて述べる。

2.2 直接的な熱電変換

2.2.1 ゼーベック効果による熱電発電 (TEG)

図2は, 熱電発電 (TEG) の基本的な構造である。p型とn型半導体の一端を接合し, その接合点を加熱してゼーベック効果で熱を電気エネルギーに変換する方法である。

熱電発電の出力と変換効率はいれる熱電材料の性能指数 (Figure of Merit) Z の値で決まる。単位は K^{-1} である。通常は, Z に温度 T (K) をかけて無次元の大きさで性能を評価している。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \propto m^{*2/3} \left(\frac{\mu}{k_L} \right) T$$

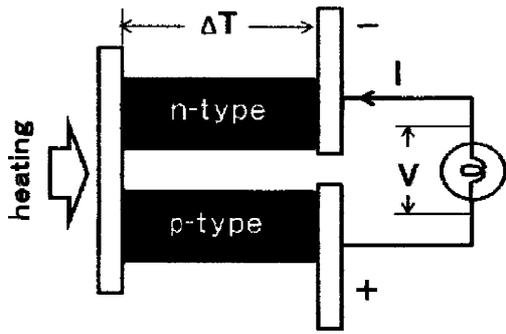


図2 熱電発電 (TEG) の構造.

ここで, S はゼーベック係数 (V/K), σ は電気伝導度 (S/m), κ ($=\kappa_e + \kappa_L$) は熱伝導率 (W/mK) であり, κ_e と κ_L はそれぞれ電子と正孔による成分である. また, m^* は電子 (または正孔) の有効質量 (kg), μ は移動度 ($m^2/Vsec$) である. すなわち, m^* が大きく, $\mu/(\kappa_L)$ 比の大きい材料ほど ZT が大きい.

図3は, 1950年代から現在までの主な熱電材料の ZT の年代推移を示したものである. 左上の挿入図は, ZT と効率 (efficiency) の関係を示す理論曲線で, カルノー効率 $\eta_{Carnot} = 0.5$ として計算されている. また, 図中の矢印の "Today" は $ZT \sim 1$ で効率 $\eta \sim 9\%$ が現状の値であるという意味である. 1950年以後, 約半世紀にわたって $ZT \sim 1$ を超える熱電材料は見つかっていないが, 1990年代に入って ZT の値が飛躍的に増大している. この背景には, 1995年に, Slack によって提唱された "Phonon Glass & Electron Crystal" の考え方がある. ガラスのように低い熱伝導率をもち, 電子は金属のように振る舞う半導体材料を指している. フォノンガラス (phonon glass) と呼ばれている.

熱電発電の研究開発の状況について述べる. $CoSb_3$ に代表されるスクッテルダイト化合物 [1], これに希土類元素を充填した RM_4X_{12} 系の化合物 ($R: La, Ce, Yb; M: Co, Fe$) がある. この化合物は, 単位格子 (unit cell) 中の R -イオンの "rattling" 効果によって格子熱伝導率が $CoSb_3$ の約 $1/5$ に減る. 例えば, $CeFe_3CoSb_{12}$ で $ZT \sim 1.2$ (at 800 K) が得られている [2]. また, 複雑な結晶構造をもつ β - Zn_4Sb_3 系で $ZT \sim 1.6$ が報告されている [3]. IV 族元素をベースとした $Ba_8Ge_{16}Sn_{30}$ 系のクラスレート化合物が画期

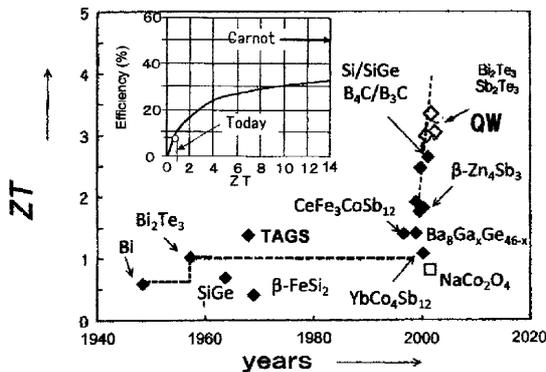


図3 ZT の年代推移 (\diamond は理論的な推定値); 挿入図は, ZT と効率の理論値 ($\eta_{Carnot} = 0.5$ のとき).

的な候補材料になるとして注目されている [4]. この化合物は, 複雑な籠状構造をもっており, 籠内の原子のフォノンの散乱によって格子熱伝導率 κ_L が小さく, 非晶質 a-Ge や石英ガラス ($a-SiO_2$) 程度である. 現状では, $ZT \sim 0.6$ (at 900 K) であるが, 元素置換やキャリアー濃度の最適化で $ZT \sim 1.5$ が実現できると見込まれている.

実用上の観点からは, β - $FeSi_2$, $MnSi_{1.73}$, Mg_2Si などの遷移金属ケイ化合物が有利である. しかし, $ZT \sim 0.2$ と低い. そこで, 我々はシラン (SiH_4) やゲルマン (GeH_4) の RF-プラズマ中でケイ化合物 β - $FeSi_2$ の微粒子 (micrograins) の界面制御について研究を行い, 特性改善に有益な知見を得ている [5-7] (2004年, フロンティア賞を受賞).

パワー因子 ($S^2\sigma$) が大きい (Zr, Hf, Ti) NiSn 系のハーフホイスラー化合物も有望な候補材料である. この系の化合物は, 多数キャリアーが金属であり, 少数キャリアーが半導体である特異な性質をもっている. 本質的に格子熱伝導率 κ_L が大きい材料であるので, 常温で $ZT \sim 0.2$ と低いが, 元素置換やキャリアー密度の最適化で性能改善できる見込みはある.

低次元の結晶構造をもつ新しい熱電材料が1993年に米国 MIT の Hicks らによって提案された [8]. このアイデアを拡張した量子井戸, 量子線, 量子ドットなどの提案もなされている. 例えば, Dr. R. Venkatasubramanian らによると, Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 を 5 nm の周期で積層した超格子で $ZT \sim 2.4$ を実現している [9]. また, 名大の太田裕道准教授らは, $SrTiO_3$ と $SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ との超格子で $ZT \sim 2.4$ (at 300 K) を実現した [10].

$NaCo_2O_4$ や $Ca_3Co_4O_9$ などの層状酸化物が新しい熱電材料として注目されている [11]. 発見者である早大の寺崎一郎教授 (現在は, 名大教授) によると, $NaCo_2O_4$ はキャリアー濃度が $10^{21} \sim 10^{22} cm^{-3}$ と高いのに $100 \mu V/K$ の大きな熱電能 (ゼーベック係数) をもち, 抵抗率はこれまでの常識を破って $200 \mu \Omega cm$ と低い. 酸化物系は, 大気環境下で高温まで安定であることが最大のメリットである. この観点からも, 名大の河本邦仁教授らの $ZnO-In_2O_3$ 系で低次元のハイブリッド結晶の研究は興味深い. それは, 必要な物性パラメータを人為的に制御できる点である. 人工的に造った物質 (tailored material) といえる [12].

p, n の材料チップを金属電極で接合してモジュールをつくる. 図4は, 2004年に(株)東芝から発表された熱電モジュールである. 材料は Bi-Te 系で, サイズは $3.7 cm \times 3.9 cm$ (面積 $14.4 cm^2$), 重量は 40 g である. モジュールの加熱面を $500^\circ C$, 冷却面を $20^\circ C$ で動作させたとき 15 W の出力がある. 出力密度 (単位面積あたりの出力) は $1 W/cm^2$ である.

次に, 熱電発電の応用開発の状況について述べる. まず, 米国では, アポロ計画に基づいた研究開発 (SNAP 計画) が1961年以来続けられている. すでに, 宇宙探索電源として20数回も打ち上げた実績がある. 図5は, 1965年4月に打ち上げられた小型原子炉 SNAP-10A (Space Nuclear Auxiliary Power) の外観である [13]. この原子炉は熱出力 34 kW, 電気出力は 0.5 kW である. 熱電材料はシリコ



図4 TEG モジュールの一例：2004年に東芝が発表した[Giga Topaz™]，出力密度 1 W/cm²。

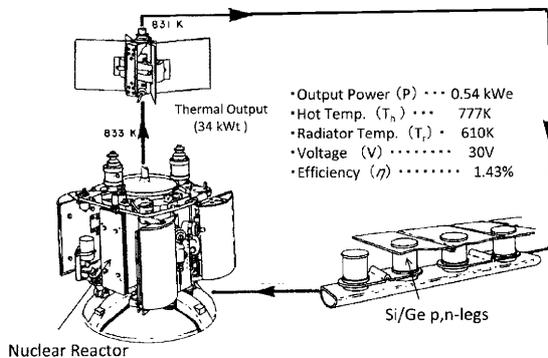


図5 SNAP-10A 宇宙炉の構成：熱出力 34 kWt，電気出力 0.54 kWe[13]。

ン・ゲルマニウム (Si/Ge) 合金であり，熱電モジュールの放熱はNaK 液体金属を電磁ポンプで循環している．熱源として濃縮U²³⁵を含む水酸化ジルコニウム Zr(OH)₄製の燃料棒37本が収納されている．燃料棒のサイズは直径 3.18 cm，長さ 33 cm で，その重さは 4.3 kg である．炉心全体の重さは 114 kg である．その後，1980年代に NASA，DOE の共同開発によって電気出力 100 kW の SNAP-100計画，1989年に宇宙船電源用の SAFE-400炉が発表された[14]．旧ソ連，フランス，西ドイツなどの西欧諸国や日本でも，宇宙開発や原子炉，太陽，排熱高温ガスの利用を目的とした熱電発電器の開発研究が進められている[15]．

熱電変換の適用分野の一つに自動車への適用技術がある．その温度レベルは 300~750℃である．筆者らは，1994年より産学官連携による山口県・国際共同研究事業（1999年までの5年間）として，新しい熱電材料の開発と自動車への適用をめざした技術開発を行った．その間，米国のジェット推進研究所 (JPL)，フランスのナンシー国立材料研究所との共同研究を実施した．また，2000年（平成12年度）・NEDO 地域コンソシアム「自動車用エネルギー回収システム」，さらに2002~2003年度・NEDO エネルギー使用合理化技術実用化開発事業「高速バス排熱ガス利用熱電発電技術の研究開発」の助成を受けて，自動車への導入効果を検討した．

図6は，ディーゼル・エンジンの排出ガス（~800 K）を熱電スタック（TE-スタック）を使って回収して電力に変換するイメージ図である．目標は，熱電モジュール効率 10~15%を実現し，産業・民生において実用化できるシステムを実証することである．図7は，このプロジェクトで(株)三五が製作したプロトタイプ of TE-stack である．2000 cc クラスの乗用車をベースに設計されている[16]．自動車への実装試験として，Co-Sb 系のモジュール 6 個と米国 Hi-Z 社の HZ-14 型モジュール (Bi-Te 系) 4 個を組み合わせた発電スタックの最大出力は 166 W であった．熱交換器と熱電モジュールとの接合界面の温度計測から，ここでの熱抵抗ロスで熱電モジュールの有効温度差がほぼ半分減っていることがわかった．接合界面での熱抵抗ロスの低減が最大の課題である．この研究成果は，実用化への第一ステップと考えている．性能が改善され発電量が 0.5~1 kW のレベルになれば，オルタネータの代替になる．

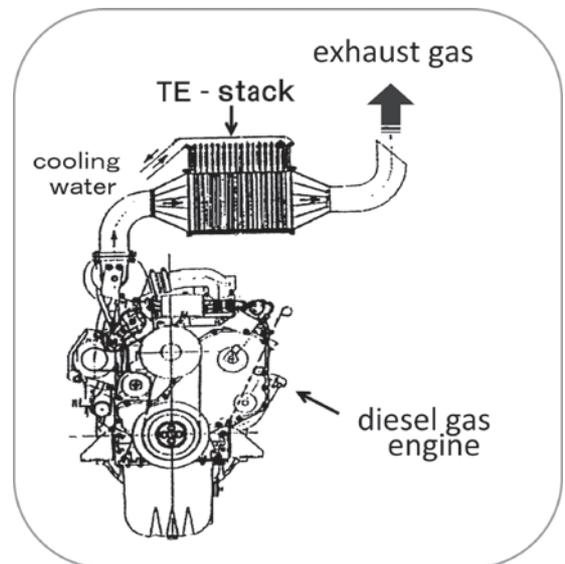


図6 ディーゼル（ガス）エンジンの排出ガスの熱（~500℃）を TE-stack で電力に変換するプロジェクト研究（2001~2006 年度）。

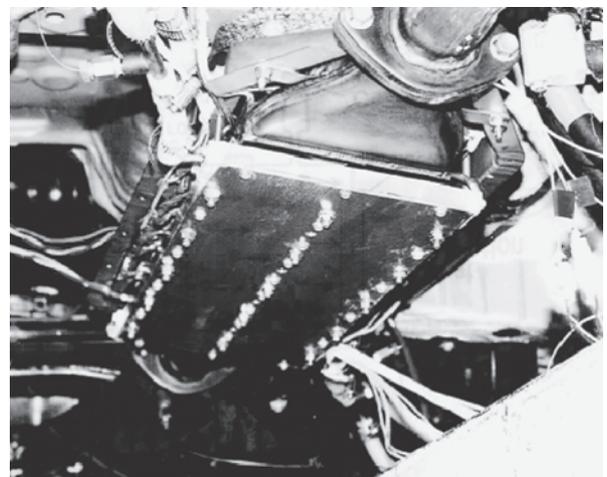


図7 2000 cc クラスの自動車に装着した熱電スタック (TE-stack) のプロトタイプ (株)三五，2000~2003年度，NEDO コンソーシアム)。

実用化のキーとなる技術は、効率の向上である。システム効率で10%のバリアーを超えることができれば、熱電の市場は確実に見えてくる。これには、熱電材料の資源量の問題や材料の性能改善など、解決すべき課題が残されている。実用化レベルでは、モジュールのコストが問題になる。価格が1\$/W（基準値）になれば、現有の電力設備（発電所、太陽電池など）と競合できる。しかし、現状では、まだこの価格より1桁高い。また、原料の埋蔵量が豊富で低コストであり、環境に優しい原料であることも重要である。この観点から、 β -FeSi₂、MnSi_{1.73}、Mg₂Si、 β -Zn₄Sb₃などの既存の熱電材料について、マイクロ構造制御や材料プロセスの面から見直しが必要である。

熱電発電（TEG）のメリットは、出力電流が大きく、単位面積あたりの電気出力（出力密度）が高い。一つの熱電モジュールで、電流5~10 A、出力密度1 W/cm²のレベルである。しかし、Si太陽電池の効率（~10%）に比べて低い。システム効率で5~7%が現状である。これは、吸熱と放熱が熱交換器を介して行う構造上の問題である。実際に、モジュールの効率12%（公認）でも熱交換器ではほぼ半分の5~6%に減ってしまう。したがって、熱電モジュールと熱交換器を一体化した熱損失の少ない熱電スタック（stack）の開発が鍵である。その他にも、熱電材料と電極との接合強度、耐熱疲労（耐久性）、コスト（経済性）などの技術的課題が残されているが、近い将来には実現可能な技術である。

2.2.2 アルカリ金属熱電発電（AMTEC）

AMTECは、イオン伝導性がある β "-アルミナなどの固体電界質にイオン(Na⁺)の濃度差を与えて発電するセルである。1962年に、米国フォードモーター社のJ.T. Kummerらが電気自動車のバッテリーとしてNaS電池を開発する過程で発見された[17]。当初は、この熱電変換はSodium Heat Engineと呼ばれたが、その後、AMTEC (Alkali Metal Thermoelectric Conversion) と呼ばれるようになった。AMTECに用いられる β "-アルミナは、分子式がNa₅LiAl₃₂O₅₁の層状構造をもつ多結晶である。この材料はNa⁺イオンの占める層面は1/6が空孔であり、550 K以上の温度ではNa⁺イオンが動きやすい構造をしている。室温では完全な絶縁体で、1000 Kでの抵抗率は $2 \times 10^{-2} \Omega\text{m}$ である[18]。

図8に、AMTECの基本的な構造図と動作原理を示す。真空密閉した容器内に、点線で囲んだ2つの領域（ナトリウムを蒸気化する加熱部と放熱して液体に戻す凝集部）がある。発電セルには、 β "-アルミナ中にNa⁺イオンが通過できるように多孔質の電極（電流リード）がつけてある。 β "-アルミナの厚みは薄いほど出力は高いが、機械的強度を考慮して1 mm程度のもが使われている。 β "-アルミナの一面が900~1300 Kで加熱されると、この電極界面でNa⁺イオンと電子が発生し、電子は電流として外部負荷に電力を供給する。Na⁺イオンは右側の電極との界面で電子と結合して中性になり、さらに冷やされて底部の凝集器（reservoir）に戻る。この凝集器の温度は400~700 Kである。実際の発電では、電磁ポンプ（図8のEM-pump）かウイックポンプ（Wick pump）を使って β "-アルミナ中

に連続的にナトリウムを循環する。動作温度は、 β "-アルミナ磁器やナトリウムを供給する金属管などの耐熱温度を考慮して1200 K、低温側の温度はNaの蒸気圧から550 Kである。

図9は、芝浦工大のエネルギー環境技術研究室（田中耕太郎教授）で研究開発中のAMTECセルの外観の一例である。左図がセルの内部構造で、直径30 mm、長さ70 mmの管状容器内に37本のエレメントが収納してある。また、右図はエレメントの外形で、穴のあるSUSの円板に5本のエレメントがさし込んである。セルの高温側温度は900~1200 Kで、出力は約7 Wである[19]。

研究開発の状況は、米国では、NASAのジェット推進研究所（JPL）が中心に深宇宙探査衛星用の電源開発が行われている。ARPS (Advanced Radioisotope Power System) 計画と呼ばれている。木星や冥王星などの探査衛星には太陽電池が使えないため、熱源に放射性同位元素（PuO）の崩壊熱を使う。情報を地球に送信するための通信器の電源として使うので電気出力は150 W程度の小容量のものだが、運用年数約15年（木星までの衛星の飛行時間3.5年、冥王星までの飛行時間9年）の性能が求められている。2003年に木星探査のための衛星Europa（エウロパ）Orbiter、2004年にPluto-Kuiper（冥王星）を打ち上げている

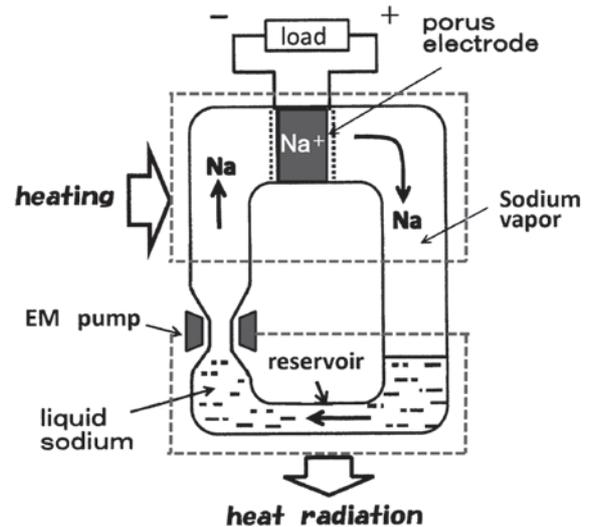


図8 アルカリ金属熱電（AMTEC）の構成。

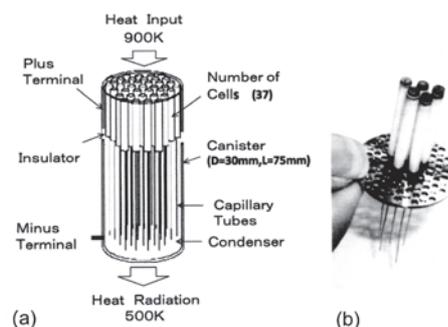


図9 (a) AMTEC要素を容器内に収納した発電セル、(b)要素の外観（直径3 cmの発電セルで出力7 Wを発電する）[20]。

[20]. その他、フォードモーター社で、出力1 kWのプロトタイプで実験されたという報告がある[21].

わが国においては、1988年から1994年まで、先導的基盤研究の一環として AMTEC の研究開発が行われた。AMTEC は 1100 K で動作し、ナトリウム蒸気圧差を利用する発電であるので、高温でのセラミックスとの強度な密着性が求められる。このプロジェクトメンバーである電総研（現在は、産業技術総合研究所）の増田俊久氏らの研究成果報告によると、活性金属による β -アルミナ磁器と金属との接合法について詳細に検討して、活性金属として Zr を添加した Ti-Cu-Ni-Zr のろう材を開発した。このろう材を用いて β -アルミナ磁器管に高温接合し、これに TiN 電極膜を焼付けて発電セルを試作している。

図10は、Na 溶液温度 1047 K で、3 個のエレメントを直列接続したときの電流-電圧、出力特性である。この実験では、開放電圧 3.4 V、短絡電流 14 A、最大出力 7.6 W が得られている[22]。この研究成果によると、Na 液温度 1173 K において出力密度 0.73 W/cm²、効率 30% を達成している。

AMTEC の発電性能は、主として β -アルミナとの内部抵抗、熱損失、Na の流量などで決まる。また、熱損失は、セルの表面からの輻射や電流リードを通しての熱伝導損失である。実用化には、(i)損失を低減し、エクセルギー効率を上げる、(ii)高圧側に循環する金属ナトリウムの流量を増やす（電力設備としての大容量化）、(iii)耐熱性、耐久性、信頼性を上げる、などの技術的な課題がある。(i)は、 β -アルミナの内部抵抗や電極接合抵抗などのオーミック損失である。また、電流母線を通して熱伝導で失われる熱損失も大きい。(ii)は、液体ナトリウムを凝集器から高圧側に循環するために、電磁ポンプかウィックポンプが使われている。電磁ポンプは駆動するための電力が必要である。一方、ウィックは微細な繊維質の毛細管現象を利用している。この方式は、液体ナトリウムの流量に限界があり大容量化には適さない。(iii)は、1200 K の高温ナトリウム蒸気中での β -アルミナと電極との熱的安定性の高い、モリブデン (Mo) や窒化チタン (TiN) などの多孔質電極が使われている。Rh_xW (x=1, 2) が長時間使用での耐久性が確認されている[23]。このように解決すべき技術上の課題はあるが、集光型太陽熱を熱源にした kW 級の AMTEC 発電システムが実現する可能性は高い。

2.2.3 熱電子発電(TIC)

熱電子発電は、高温に加熱した電極からの熱電子放出を利用して熱エネルギーを電力に直接変換する方法である。その原理を図11に示す。熱電子を放出するエミッタと電子を捕集するコレクタとが0.5 mm 以下の狭い間隙を保って対極に配置した構造をしている。その雰囲気によって真空型とプラズマ型がある。真空型の TIC では、エミッタとコレクタ電極間に発生する空間電荷によって出力電流が減少する。一般には、この空間電荷を低い電離電圧 (3.89 eV) をもつセシウム (Cs) のプラズマによって除去している。プラズマ中のセシウムイオン (Cs⁺) は、空間電荷を中和するだけでなく、電極の仕事関数を適正化する作用がある。これには非点火モード (nonignited mode) と点火

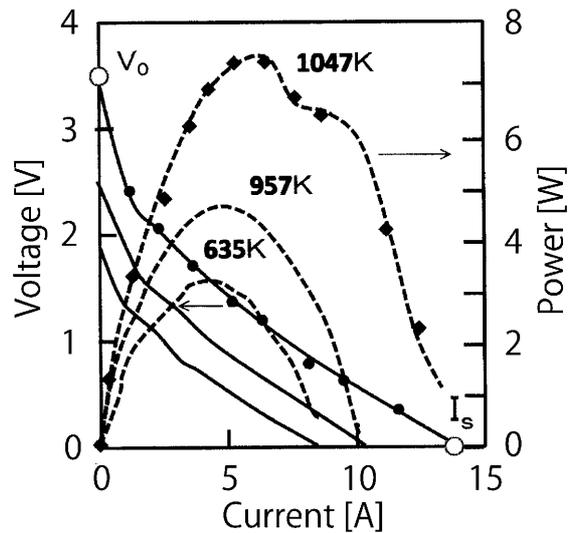


図10 AMTEC 実験器の電流・電圧・出力特性（3 個のセルを直列接続）[22].

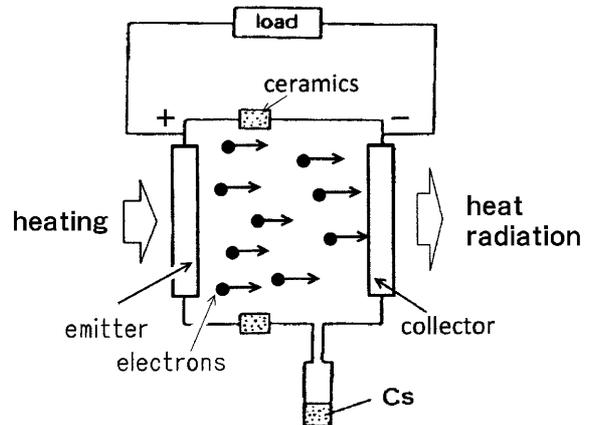


図11 熱電子発電 (TIC) の原理図。

モード (ignited mode) がある。非点火モードは、表面電離によってつくられる正イオンの数が空間電荷を中和するのに十分でないので出力電流が小さい。これに対して、点火モードはプラズマ放電を維持する電圧 (~0.3 V) だけ出力電圧が低下するが、高い出力電流が得られるため、現在殆どの TIC は点火モードで設計されている[24].

エミッターは大きい仕事関数を持ち、電極の熱応力緩和と安定性が重要である。この観点から、タングステン (W: 4.62 eV)、モリブデン (Mo: 4.38 eV)、レニウム (Re: 4.85 eV) などが使われている。近年、高融点金属酸化物 WO_x や MoO_x、アルカリ金属酸化物 (Ba, Sr, Ca) O などが注目されている[25].

1964~1968年に米国のNASAが行ったSET計画がある。太陽エネルギーからの熱エネルギーを回転法物面鏡で収束してエミッター電極を加熱する方式も検討されている。この太陽熱電子発電の性能は、電気出力 92 W、電圧 3.8 V、効率 5.6% である[26]。米国は、アポロ計画と関連して宇宙ステーション用の電源、電気推進用の電源として 10~300 kW 級の原子炉と組み合わせた熱電子発電の開発研究が早くから進められている[27]。旧ソ連では、1971年に世

界最初の 5~10 kW 級の原子力発電器トパーズ (TOPAZ) が開発された。この原子炉は、Zr(OH)₄ 液体金属を減速材として用いた中性子炉で、炉心には79本の燃料要素と5個の熱電子発電器があり、核燃料の酸化ウラン(UO)とモリブデン(Mo)のエミッター電極とが0.4 mm 間隔でとり付けられている。効率7%で5~6 kW の出力が得られている。出力密度は1~1.2 W/cm²で、1000時間以上の運転実績がある[28]。

わが国では、太陽炉熱電子発電の研究が産総研、東北大学科学計測研究所、企業の研究所等で行われた。図12は、東北大学の太陽炉熱電子発電の実験器(a)と内部の電極構造(b)である。この実験結果によると、エミッター温度1400~2000 K、コレクター温度600~1000 Kで作動したとき、出力電圧0.7~1 V、出力電流密度1~10 A/cm²、出力密度1~10 W/cm²が報告されている[29]。また、産総研では、エミッターに(0001)配向のレニウム(Re)のFGM(傾斜構造)電極、コレクターにMo板上にスパッタしたNbO_x薄膜電極で、電極間隔は0.2 mmの実験用TIC発電器が製作されている。因みに、(0001)配向のReのCs蒸気中での仕事関数はφ_E~5.2 eV、NbO_xはφ_C~1.35 eVである。図13は、電流-電圧特性である。図中の●印が最大出力の点である。エミッター電極を1826 Kで加熱したとき、出力

密度8 W/cm²が得られている[30]。最近、傾斜構造材を用いた熱電子発電の研究が注目されている。エミッター電極面はRe/Wで、コレクター電極面は高融点の金属酸化物である。電極間隔は0.2 mmである。エミッター温度1817 K、コレクター温度1015 Kで作動したとき、電圧0.6 V、電流密度J=15.6 A/cm²で、出力密度9.65 W/cm²が報告されている[31]。

米国スタンフォード大学で光電変換と熱電子発電を組み合わせた発電方式PETE (Photon Enhanced Thermionic Emission) が発表された[32]。真空中に熱電子放出するにはエミッターを2300 K程度にまで加熱する必要があるが、この素子は光電効果と熱電子放出の相乗効果で理論上では変換効率60%になるという。

2.3 まとめ

以上述べたように、熱電変換の研究は米国と旧ソ連が群を抜いている。しかし、宇宙探査のための研究開発が主流であり、地上での開発はほとんど進んでいない。これには、いくつかの理由が考えられる。その一つは、他との競合性で不利である。広義に解釈すると、火力発電や原子力発電も二次的な形態での熱電変換である。この場合には、1つの発電所で30万から50万 kW の発電量がある。当然、これに太刀打ちできるレベルではない。中規模のものではディーゼルエンジンを使った10~200 kW 級の発電機があり、小規模のものではLPGカセットガスを燃料にした100 W~1 kW 級の発電機がすでに市販されている。この点では、他と競合しない太陽電池や燃料電池とは明らかに不利である。その2は、熱効率が低いことである。熱電発電(TEG)は熱交換器が必要である。熱交換器を使って熱電モジュールへの熱伝達とモジュールからの放熱をしている。そのため、仮に発電モジュールの効率が12%(現状値)であっても熱交換器で約半分の6%に減ってしまう。この問題が、まだ克服できていない。その3は、コストと資源の埋蔵量の問題である。現状では、熱電モジュールのコストが1\$/W(基準値)の10~15倍である。生産量が10⁶個/年で基準値になるという試算もあるが、地球資源の埋蔵量との関係でそれには限界がある。

熱電変換の最大のメリットは、単位面積あたりの出力密度が高いことである。熱電発電(TEG)とアルカリ金属熱電発電(AMTEC)では約1 W/cm²、熱電子発電(TIC)では3~9 W/cm²である。これは、太陽電池の100 W/m²よりも2桁以上も高い。この点に着目すれば、太陽熱発電や熱電変換と太陽電池とのハイブリッド型ソーラセルが実現する可能性は高い。また、省エネルギーとエコロジーの観点から、ディーゼルトラックや自動車の排熱、温泉熱や地熱などの熱電変換技術の躍進に期待したい。

参考文献

[1] H. Anno, K. Matsubara, T. Caillat and J.P. Fleurial, Phys. Rev. B **62**, 10 737 (2000).
 [2] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Science **272**, 1325 (1996).

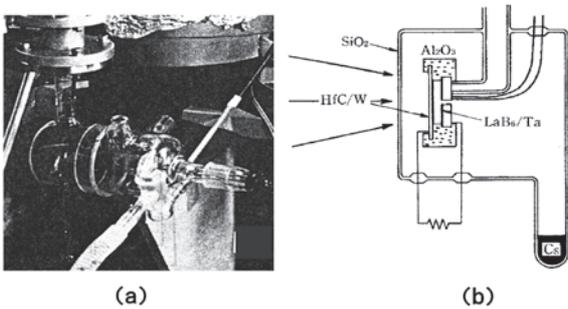


図12 太陽炉を熱源とする TIC の一例 (a) 実験器の外観、(b) 内部構造[30]。

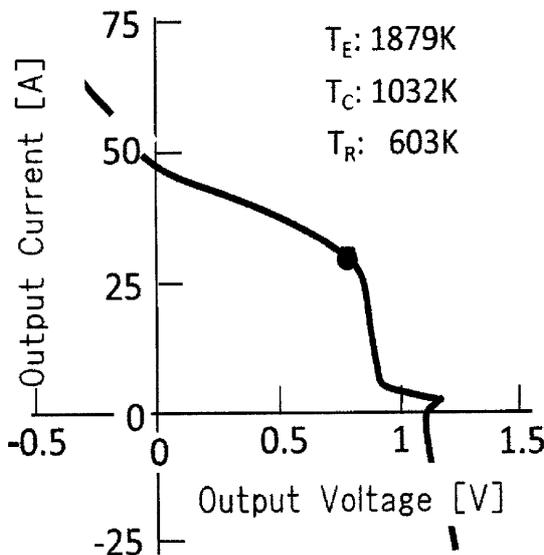


図13 傾斜構造材料 (FGM) のエミッターを用いた TIC の出力電流・電圧特性の一例[31]。

- [3] T. Koyanagi, K. Hino, Y. Nagamoto, H. Yoshitake and K. Kishimoto, Proc. 16th Int. Conf. on Thermoelectrics, 66 (1997).
- [4] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack and S.B. Schujman, Appl. Phys. Lett. **73**, 178 (1998).
- [5] K. Matsubara, K. Kishimoto and T. Koyamagi, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 2569 (1991); AIP Conf. Proc., **316**, 123 (1995).
- [6] T. Miki, Y. Matsui and K. Matsubara, J. Appl. Phys. **75**, 1693 (1993).
- [7] K. Matsubara, K. Nagao, K. Kishimoto and T. Koyamagi, Thin Solid Films **381**, 183 (2001); J. Appl. Phys. **92**, 4393 (2002).
- [8] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 12727 (1993).
- [9] R. Venkatasubramanian, Nature **413**, 597 (2001).
- [10] H. Ohta and K. Koumoto, Nature Materials **6**, 129 (2007).
- [11] I.T. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchiyama, Phys. Rev. B **56**, 12685 (1997).
- [12] K. Koumoto, Y.F. Wang, R.Z. Zhang, A. Kosuga and R. Funahashi, Annual Rev. Materials Res. **40**, 363 (2010).
- [13] D.W. Staub, SNAP 10A Summary Report, Atomic Int. Report NAA-SR-12073, March 25, 1967.
- [14] D.I. Poston, Nucl. News, Dec. (2002).
- [15] M.D. Fisher *et al.*, Adv. Energy Conv. **2**, 275 (1962).
- [16] 平成12年度・NEDO「自動車用熱電エネルギー回収システム」成果報告書, 290 (2000).
- [17] T. Cole, Science **22**, 4614 (1983).
- [18] 坂田亮編：熱電変換－基礎と応用－（裳華房，2005）.
- [19] http://www.meo.shibaura-it.ac.jp/tanaka/02_01.html
- [20] JHU/APL Website; <http://pluto.jhuapl.edu/mission.htm> Last accessed Dec. 28 (2004).
- [21] 増田俊久, 本田武夫, 藤井孝博：電子技術総合研究所彙報 **57**, 551 (1993).
- [22] R.K. Sievers *et al.*, Proc. 33rd IECEC No. 98, 359 (1998).
- [23] 新藤正士：プラズマ・核融合学会誌 **70**, 1045 (1994).
- [24] D. Lieb, F. Ruffeh, Proc. 3rd Int. Conf. on Thermionic Elect. Power Gen. 1091 (1972).
- [25] E.I. Grigorbev, Re Texnika, **2**, 2 (1977).
- [26] D.S. Beard *et al.*, Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf., 1036 (1972).
- [27] P. Louklove and J.G. Desteese, Thermoionic Conversion Specialist Conf. 59 (1971).
- [28] F. Huffman, P. Reagan, G. Miskoiczy and O. Merrill, 17th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf. 1908 (1982).
- [29] 矢田慶治：文部省科学研究・エネルギー特別研究，昭和60年度報告書 117 (1986).
- [30] 福田隆三：1995年度・傾斜機能材料論文集(FGM'95) 161 (1995).
- [31] T. Cole, Science **22**, 4614 (1983).
- [32] <http://wirelessbroadband.seesaa.net/article/171979074.html>