



解説

## 熱電変換研究と核融合

山口 作太郎  
(中部大学工学部)

Thermoelectric Conversion and Its Application for Nuclear Fusion

YAMAGUCHI Sataro

*Department of Electrical Engineering, Chubu University, Kasugai 487-8501, Japan*

(Received 6 September 2001)

### Abstract

Thermoelectric system has various merits for use in energy conversion because the temperature difference is only required to generate electric power and there are not movable parts in the system. However, thermoelectric system is not so popular in civil use because its energy conversion efficiency is not high in the present time. But if we consider the exergy flow even in a conventional turbine generator, the turbine generator system can not use energy completely, and a symbiotic and/or hybrid system can be applied, which is introduced in the present study. On the other hand, in fusion reactor there are many parts having large temperature difference because plasma temperature is high and superconducting magnets are used. One of the applications for superconducting system is mentioned and is called Peltier current lead. This can reduce heat leak to low-temperature system, and improve the efficiency of the whole system. Recently, material study has progressed, and various kinds of materials are proposed and studied. The magnetic field effect is introduced as investigated by the author's research group. Magnetic field effect was divided into three levels of the categories. One is in the macroscopic level, and this is characterized by the generalized Ohm's equation. The second level is characterized by Boltzmann equation, and in this level we can discuss the macroscopic transport parameters. The third level is the microscopic level and we discuss the band structure to solve the carriers themselves, for example Schrödinger equation. In this paper, our recent activities are mentioned in these fields.

### Keywords:

thermoelectric conversion, nuclear fusion, magnetic field effect, current lead, superconducting magnet, energy conversion

### 1. はじめに

筆者は1996年12月号のプラズマ・核融合学会誌に、「解説・核融合におけるエネルギー変換－熱電変換を中心にして」[1]を発表している。そこでは核融合プラズマ研究の進展によって高温高密度プラズマが閉じ込められるようになり、具体的に核反応エネルギーを電気エネルギー

*author's e-mail: yamax@isc.chubu.ac.jp*

ギーとして取り出す方策を検討する時期になっているとの観点から、下記のシステム関連の項目を述べた。

- 1) 熱電ダイバータ
- 2) 超伝導コイル・低温用システムのためのペルチェ電流リード
- 3) ネルンスト効果を利用したエネルギー変換

である。

以下に簡単に説明をおこなう。

1) はダイバータへの熱流束が極めて大きいこと、核融合炉の設計ではもっとも重要な部分になっている。そこで利用される材料はカーボンなどの半導体を利用されるが、カーボンは高温でN型の半導体となりボロンカーバイトはP型の半導体になるため、両方を組み合わせることによって発電を行える可能性があること。また、発電によって熱流束が熱伝導とは別に高温側から低温側に輸送されるため、実効的な熱伝導が向上することについての提案である。さらに、このような構成に外部電源を接続して電流を通電すれば、ペルチェ素子として機能することが可能であるため、実効的な熱伝導率のさらなる向上につながると同時に数々の実験が可能になることを述べた。その後、この研究は計算機での検討を行い、文献[2]にまとめられている。

2) の熱電電流リード (=ペルチェ電流リード, PCL) も筆者によって提案された電流リードである[3]。超伝導・低温システムは電気抵抗がゼロであるか極めて小さくなるために non dissipative system と言うことができるが、低温に保持するために電力を使う。したがって、もし低温保持電力が大きくなれば超伝導/低温システムを利用するメリットがなくなるため、広い意味での断熱技術の開発が精力的に行われている。実験室規模の超伝導コイルシステム (ITER 程度まで含む) では、大きな熱侵入は電流リード部からである。低温のシステムでは、電源は常温であり、超伝導コイルは低温であるため、電気回路に常温から低温までの温度差が生じる。この部分を電流リードと言う。簡単な解析によって銅などの良導体を用いることが選択されるが、このため温度差によって大きな熱が直接超伝導導体に入る。したがって、この熱をくみ出す必要がある。さらに、超伝導導体に直接熱が侵入するので超伝導の安定性を損なう可能性があり、慎重な熱除去対策がとられている。そこで、熱電半導体を利用してペルチェ素子構造を組み (N型半導体を電源のプラス側に接続し、P型半導体をマイナス側に接続すること)、電気回路での断熱性能を向上する方法を PCL と呼んでいる。その後、この研究は筆者が中部大に移籍した後も継続し、複数の論文が発表されている[4-6]。

3) のネルンスト効果は温度勾配に垂直に磁場が印加されているとそれぞれの方向と垂直方向に電場が誘起される現象であり、熱電効果の一種である。大きな特長は、従来からのゼーベック素子はP, N両方の型の半導体が必要とするが、ネルンスト効果素子は原理的には一つの

型の半導体で構成することができること。性能指数に外部パラメータとして磁場の2乗が乗され、性能指数それ自体が大きな値になる可能性があること。同じ性能指数であれば、ゼーベック効果素子 (=従来からの熱電素子のこと) よりネルンスト効果素子の方がエネルギー変換効率が原理的に高くなること等があげられる。しかし、物性研究としてネルンスト効果は、従来あまり研究が行われてこなかった。そこで、磁場効果の基本的な理解から進めるために、電気抵抗率の磁場依存性、ゼーベック係数の磁場依存性、性能指数の磁場依存性などを実験、理論を通じて体系的に研究を行ってきた。これらは文献[7-10]などにまとめられている。簡単に要約すると、磁場効果はそれぞれの輸送パラメータに positive にも negative にも作用し、総合的に positive に作用するようにするためには、単にマイクロプロセス (キャリアの散乱過程から求めた輸送係数) からだけ検討するのではなく、マクロプロセス (=一般化したオーム法則などに従う輸送現象のこと) も入れた総合的な検討が必要である。したがって、同時に今後も基礎的な物性研究を進める必要がある。

以上の研究と同時に、熱電変換を利用したシステム関連研究では、新たに下記の項目について研究発表を行ってきた。

4) 熱電トッピングシステム[11]

5) 発電プラントのエクセルギー解析と熱交換器での発電システム[12]

これらは、現在利用されている発電プラントを主な対象として検討を行ってきたが、将来の核融合炉でも蒸気タービンが利用されることが想定されているので、同様に利用できる技術でもある。

また、従来から熱電変換の研究は材料研究が主体となって行われてきた。そして、この5年間に材料研究が大きく変わってきた。主な材料としての研究材料(対象)は、

6) スクッテイルガイド[13]

7) 酸化物[14]

8) 超格子/ナノワイヤ構造素子[15]

9) 磁場効果

等である。

特に、筆者等のグループはMITをはじめ米国の複数の大学と8), 9)の項目に対して共同研究をはじめた段階である。そして、これらは、従来からの材料に比べて格段の進歩がある報告[16]がされはじめています。

したがって、この解説では、システム関連では、ペル

チェ電流リードと発電プラントのエクセルギー解析と熱電素子利用による効率向上についての筆者等の提案を紹介する。さらに、材料物性関連では、スクッテイルガイド、酸化物、超格子などの低次元材料および筆者等のグループが主に研究している磁場効果について紹介する。

## 2. 熱電変換素子の大規模システムへの応用

ここでは筆者が中心になって検討してきた2つの応用について紹介する。一つは火力蒸気プラントへの応用であり、内容的にはエクセルギーを利用した解析から適用可能性を検討した例である。具体的には2つの提案について述べる。次は、1996年の解説でも述べたPCLについて、筆者のグループが行った最近の数値計算および実験結果について紹介する。

### 2.1 火力蒸気プラントへの応用

最初に火力蒸気プラントの代表的なエネルギー解析の例を Fig. 1 に示す。この図は液化天然ガスを利用した発電所の例で、エネルギーの流れを示している。まず、低温 LNG を気化するときは損失がない。次に、燃料をボイラーで燃焼させることによって、燃料の持つ化学エネルギーの90%が蒸気を発生させるために利用され、10%が煙突などから外部に失われる。したがって、ボイラーは極めてエネルギー(熱)効率の高い機器と言える。その高温高圧蒸気が蒸気タービンに導かれ、蒸気タービンを駆動して発電機を回転させ発電する。電力変換効率は約40%である。そして、最後に蒸気は復水器に導かれ、水(液体)に戻される。タービンの背圧を下げるために、復水器内は真空度が高い(数十 Torr 程度)。復水器は、外部から冷却水を導き蒸気と熱交換する機器であり、ここから外部にエネルギー(熱)が失われる。その損失は、燃料の化学エネルギーの50%であり、最も大きなエネルギー損失である。したがって、火力蒸気プラントのエネルギー(熱)効率改善のためには、復水器でのエネルギー回収が一番重要と考えられ、ここに熱電変換素子を組み込んで発電する机上検討が行われた[17]。残念なことに、それらの検討では熱電変換素子を組み込んでも最終効率はほとんど改善されなく、さらに熱電素子それ自体が高価なため、かえって発電所の建設コストが増大し、割に合わない結果となった。

一方、概念としてのエクセルギーは1956年に当時の東ドイツで Z. Rant 氏によって熱工学に対して定式化され、それ以後、エクセルギーの概念は熱工学だけでなく、化学や燃焼工学の分野まで拡張され、主に省エネルギーなどの分野で広く利用されている[18]。最初にエクセル

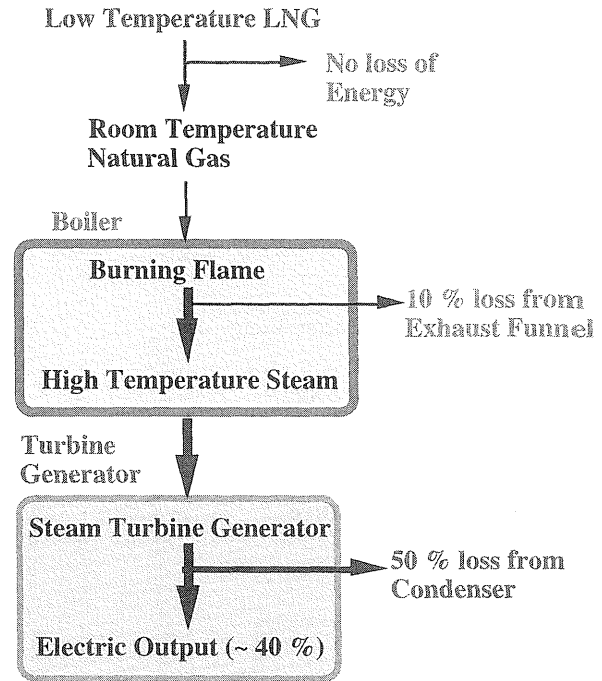


Fig. 1 Energy flow analysis of steam power plant.

ギーの紹介を行い、次にそれを利用した解析を示す。熱機関は環境との間で熱サイクルを作り、そこから仕事として利用できるエネルギーを取り出す機器であり、カルノー効率が最大効率を与える。すなわち、通常の熱エネルギーのような基準温度からの温度差ではなく、熱源からの熱流量とカルノー効率の積がエネルギーの有効利用を議論する上での基準を与える。したがって、有効エネルギーとしてのエクセルギー  $E$  は下記のように与えられる。

$$E = \frac{T_1 - T_0}{T_1} Q = \epsilon_c Q \quad (1)$$

ここで、 $E$  はエクセルギー、 $Q$  は熱量、 $T_1$  は熱源温度、 $T_0$  は環境温度、 $\epsilon_c$  はカルノーサイクル効率である。

このような定義によって、エネルギー(熱)損失するプロセスでは、エクセルギー損失も同時に発生し、これを第1種エクセルギー損と言う。一方、エネルギー損失がないプロセスでもエクセルギー損が発生する可能性がある。これを第2種エクセルギー損と言う。Fig. 2 を用いて説明する。100℃のお湯と15℃の水の混合を考える。環境温度は0℃とする。混合プロセスではエネルギー(=熱量)は保存されるのでエネルギー損失は発生しないが、混合によってエントロピー発生があり、エクセルギー損

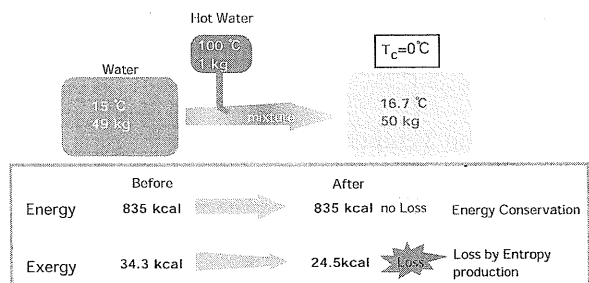


Fig. 2 Second exergy loss.

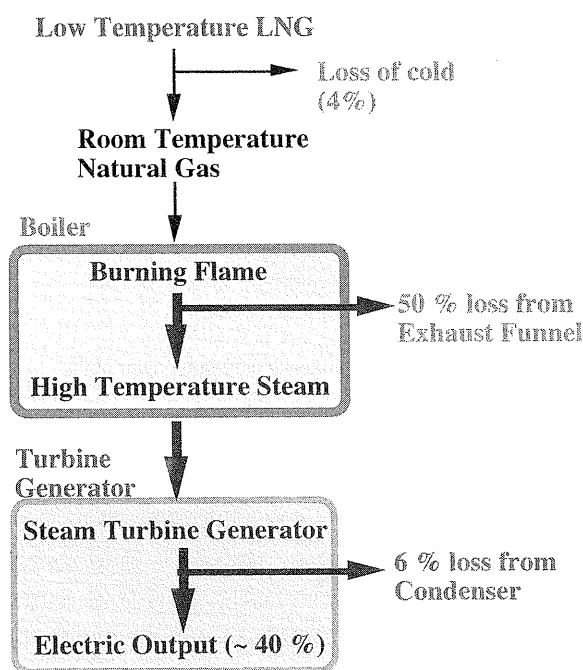


Fig. 3 Exergy flow analysis of steam power plant.

が発生する。これは、式(1)の定義から、エクセルギーが下記のように書けることからわかる。

$$E = H_1 - H_0 - T_0 \Delta S \quad (2)$$

ここで、 $H_1$  は熱源のエンタルピーであり、 $H_0$  は環境のエンタルピー、 $\Delta S$  はエントロピー差である。

すなわち、エネルギー保存のプロセスでも不可逆過程ではエントロピー生産に伴ったエクセルギー損が発生する。したがって、火力プラントなど多くの化学プラントでは数多くの熱交換器 (= エネルギー損失がない) を利用するので、第2種エクセルギー損は至る所で発生する。このエクセルギーを用いて Fig. 1 と同じように火力プラントを解析した結果を Fig. 3 に示す。この結果はエネルギー解析と大きく異なる。最も大きなエクセルギー

損はボイラー系で発生し (この過程では、エネルギーもエクセルギーも損失するので、第1種エクセルギー損と言えるが、ボイラーのエネルギー効率は高いためエネルギー損失は少ない)、復水器での損失は大きくないのである。ボイラーでは約90%のエネルギー効率で火炎エネルギーを高温高压蒸気エネルギーに変換するが、火炎温度と蒸気温度には数百°Cの温度差があるので、環境温度を基準にするとエクセルギー損が大きくなる。一方、復水器は、前節で述べたように元々環境温度とタービンの最終段から出てきた蒸気温度の差は小さいので、大熱量が復水器から環境に排出されるが、エクセルギー損は大きくならないのである。したがって、火力プラントの効率改善には、ボイラー系の改善が最も重要であることがわかる。また、LNGの昇温により冷熱の損もある。

このようなエクセルギー解析の結果は、熱電変換素子の出力が下記のように書けるため、より自然である。

$$W = Q \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{1+m}{Z T_H} - \frac{\Delta T}{2 T_H (1+m)}} \quad (3)$$

$$= Q \epsilon_C \epsilon_E$$

$$= E \epsilon_E$$

ここで、 $W$  は熱電素子の出力、 $\Delta T$  は熱サイクルの温度差、 $m$  は熱電素子の電気抵抗と外部回路インピーダンスの比、 $Z$  は素子の性能指数、 $\epsilon_E$  は素子の効率である。

つまり、熱電素子の出力はエクセルギーと素子の性能指数/温度・回路条件によって表される素子効率の積となるからである。以上の議論から以下の2つの効率向上に関する提案を行うことは自然であると思われる。

#### 提案1 [11]

ボイラー内での燃焼ガス温度は1500°Cの高温から1000°C近くまで分布し、ボイラー内の伝熱管の表面温度は1000°Cを越す。そこで、Fig. 4に示すようなシステムを提案する。熱電素子を伝熱管に取り付け、高温側温度は伝熱管の表面温度にし、低温側には蒸気タービンを駆動する高温高压水蒸気を流す構造とする。こうすれば、熱電素子による発電に預からない熱流束は低温側に伝わるので、エネルギー損は発生しない。この時、同じ温度圧力の蒸気を得るよう設計すれば、蒸気タービンへの蒸気条件は変化しないのでタービン発電機の効率は低下しない。この方法によって、従来のシステムでは大きなエクセルギー損となった火炎温度から高温高压蒸気温度までの過程で、熱電素子によって回収 (= 発電) するので

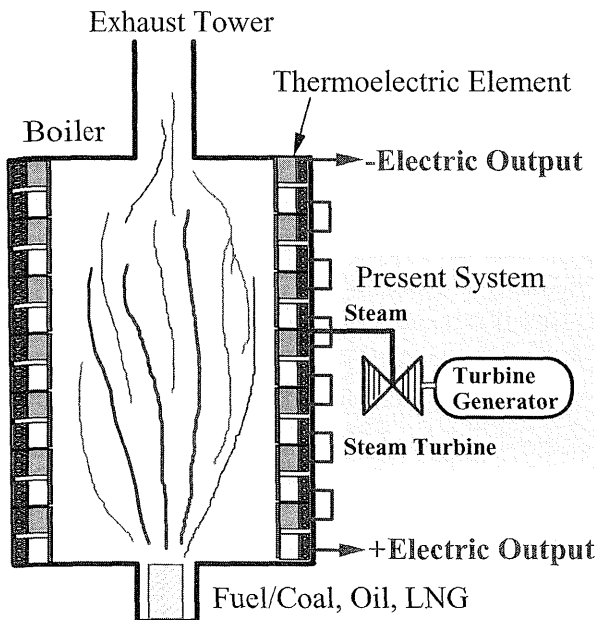


Fig. 4 Topping system by using thermoelectric element for steam power plant.

総合効率は向上する。このようなシステムは一般的にはトッピングと呼ばれ、総合効率  $\epsilon_{TOT}$  は式(4)で表される。

$$\epsilon_{TOT} = \epsilon_1 + (1 - \epsilon_1)\epsilon_2 \tag{4}$$

ここで  $\epsilon_1$  は熱電素子の効率、 $\epsilon_2$  は蒸気タービンの効率である。このため、総合効率はそれぞれの効率よりも高い。すなわち、

$$\begin{aligned} \epsilon_{TOT} &> \epsilon_1 \\ \epsilon_{TOT} &> \epsilon_2 \end{aligned} \tag{5}$$

したがって、熱電素子効率を5%とし、蒸気タービン効率を40%とすれば、総合効率は、43%となり、全体として3%の効率向上につながる。

この提案で利用する熱電半導体は、高温側は1,000℃を超え、低温側は700℃となるので、磁気閉じ込め核融合実験装置で利用されるダイバータ材料と同じ温度領域となる。この温度領域では、スクッテルダイド系[13]/酸化物系[14]/ボロン系[19]/GeSi系[20]が候補材料となろう。実際、ボロン系は2,000℃付近まで利用できるため、温度差が大きくなることにより高い効率を実現する可能性がある。また、この場合の素子の低温端温度は、ボイラー入口温度が設計の基準を与える。

システム検討に必要な項目は、伝熱管に新たに半導体

を取り付けるために熱抵抗が増大することである。熱抵抗が大きくなれば、同等の熱流束を取るためには、ボイラーを大きくする必要がある。ボイラーの大型化例としては、ACC(複合サイクル, Advanced Combined Cycle)ガスタービンと蒸気タービンを組み合わせた発電システムがある[21]。ガスタービン出口からの温度の下がった排ガスを利用して蒸気を生成するため、大きなボイラー(伝熱面積が従来の規模に比べて10倍以上大きくなっている)を利用している。一方、従来この温度領域では、熱電半導体としてシリコンゲルマニウムGeSiが利用されてきた。これは米国のNASAがボイジャーなど太陽から遠い惑星の探査機用に開発した材料[22]であり、最近開発されたGeSiの物性値(ゼーベック係数  $2.60 \times 10^{-4}$  [V/K], 抵抗率  $2.00 \times 10^{-3}$  [ $\Omega$ cm], 熱伝導率  $5.68$  [W/(mK)])を利用すると、新たに必要な面積は、現状のボイラーの伝熱管面積の110%程度になるため、詳細な設計研究は必要であるが、それほど大きなボイラーにする必要はなさそうである。今後、詳細な設計を行い、実機試験を行ってみたいものである。

提案 2 [12]

火力発電所の中で最も大きな熱交換器である「給水加熱器」について検討を行う。前節で述べたように熱交換器では第2種エクセルギー損失が発生する。Fig. 5に、日本における典型的な発電所である70万kWの電気出力を持つ火力発電所の外力構成を示す[23]。蒸気はボイラーで発生した後、タービン系(高圧, 中低圧タービンおよび再加熱系からなる)に行き発電機を回す。タービン系の最終段から復水器(Condenser)に行くインベントリは全インベントリの半分であり、約1,200 ton/hの流量である。一方、蒸気が仕事をすると温度が下がり、気体/液体の混合状態になるが、液体はタービンブレードを痛めるので複数のタービン段から抽気する部分が約1,200 ton/hある。これは温度が高いので、エネルギー(熱)回収のために給水加熱器(Feed Water Heater)と言われる熱交換器で復水器からきた水と熱交換の後、混合してボイラーに戻される。したがって、この部分で大きな第2種エクセルギー損が発生する。この2つの媒体の温度差は300 K以上あり、エクセルギー損は約100 MWとなる。したがって、ここでの提案は、混合前の大きな温度差を利用して熱電発電を行うことである。Fig. 6にその概念図を示す。復水器からきた低温の水と注記した高温の水(蒸気)を熱電素子を挟んだ熱交換機に導いて発電を行う。最終的には両者は混合するので、熱電素子の変換効率が低いことは問題にならずに装置コストのみ

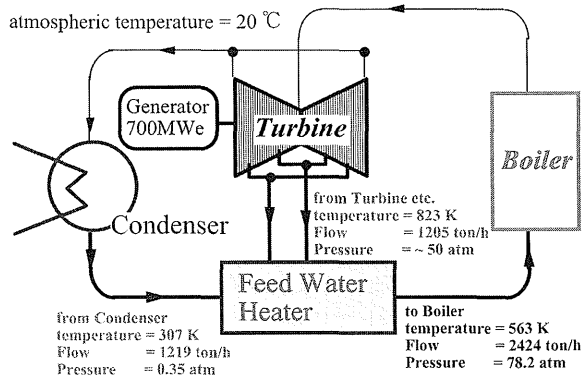


Fig. 5 Heat balance of steam power plant of 700 MWe.

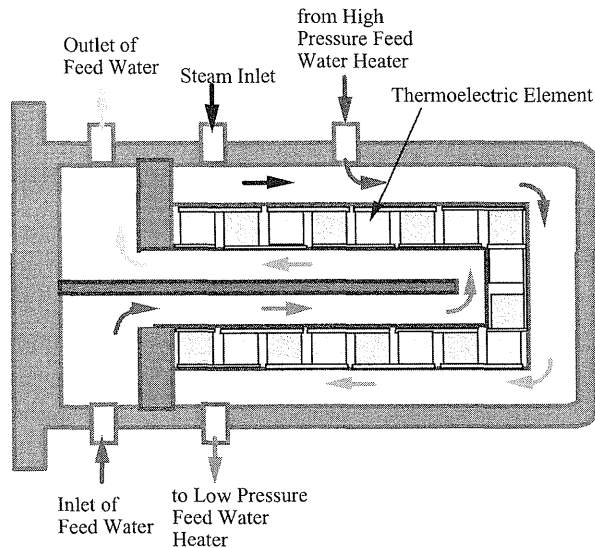


Fig. 6 Schematic drawings of thermoelectric feed water heater.

が問題になる。発電によって最終的な水のエネルギー(=熱量)は減少するので、同じ流量の蒸気を発生するには燃料が余分に必要になるが、総合効率は向上し、下記のように表される。

$$\begin{aligned} \epsilon_{TOT} &= \epsilon_1 + \frac{\Delta W}{W_{TOT}} \epsilon_{boiler} \\ &= \epsilon_1 + \frac{\Delta W}{W_{TOT}} \cdot 0.9 \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 $\epsilon_1$  は元々の効率であり、 $W_{TOT}$  は全電気出力であり、 $\Delta W$  は熱電発電で増えた電気出力であり、 $\epsilon_{boiler}$  はボイラーの効率であり、ここでは90%としている。

ここで利用する熱電半導体としてはBiTe(ビスマステル)系からPbTe(鉛テルル)系などの中温材料が想定

される。最近の結果を見れば、スクッテルグイド系/酸化物系の利用も考えられる。加熱給水器は動作媒体が液体であるため、熱伝達率が気体を利用するより高いので、装置が小型になりメリットが大きい。また、BiTe系の半導体素子は現在市販されているので、比較的实验しやすい。Fig.6の例について市販のBiTe系素子を利用すると、4.8 MWeの出力増となり、平均で0.5%の効率向上になる。この発電量は今までのBiTe熱電素子を利用した従来作られた最大の発電機よりも1,000倍以上大きな規模となる。コスト的には、熱電素子コストを現在の1/3から1/10にすれば、現状の発電機コストと同等になり、大量生産によってコストがどの程度下がるかの検討が行われはじめていて、このようなコストを実現する可能性が高い指摘もある。したがって、これも今後、詳細な設計を行い、実機試験を行ってみたいものである。特に、こちらはある程度量産が進んでいるBiTe系が利用できるため、工学的な見通しが立てやすいと思われる。

## 2.2 超伝導/低温システムへの応用

熱電変換を利用した冷却は冷蔵庫などで利用されているが、圧縮機を利用した冷凍システムに比べて効率が悪いので、利用は特殊用途など一部に限られている。冷蔵庫に広く利用されるためには、性能指数を少なくとも2倍にする必要があり、冷凍庫での利用では3倍が必要と言われている。

一方、ここで述べる提案は、超伝導コイルシステムなどより低温での応用である。より低温を達成するためには、さらに高い性能指数が必要と考えることは自然であり、従来この種の研究は行われてこなかった。しかし、発電プラントと同じように主たる設備を補助することによってシステム全体の性能向上を狙うことがこの提案の骨格である。

超伝導コイルシステムは、低温に保持される超伝導コイル系と常温に設置される電源系からなる。このため、電気回路に大きな温度差が発生する。超伝導システムそれ自体は、損失がほとんどないために電力応用を始め数々の研究/開発が行われているが、低温に保持するために電力が必要となり、この電力を極小化することが超伝導低温システムの実用化での最も大きな研究課題である。低温への熱侵入は、大きく分けて2種類ある。一つは断熱真空容器からの侵入であり、真空度の向上やスーパーインシュレーションと言われる輻射による熱侵入を低減方法が採られている。もう一つは、電流リードからの侵入である。超伝導装置が原子力発電所の1日分のエネルギーを保存するような超大型システムでは、前者に

よる熱侵入が大きいが、広く利用されている実験室レベルから核融合、加速器などで利用される大型超伝導コイル系では、後者が大きく、ここでの熱侵入低減が超伝導システムの実用化での大きな課題になっている。特に、超伝導導体に熱が直接入ってくるので超伝導の安定性の確保のためにも、電流リードからの熱侵入を抑える必要がある。

電流リードからのリークは2つのプロセスがあり、一つは常温からの熱伝導によるものであり、もう一つはリード部のジュール発熱によるものである。従来のシステムでは2種類のリーク低減策が採られてきた。一つは、低温へのリークで発生する低温ヘリウムガスを電流リード部の低温部から常温部まで通すことによって、ガスが電流リード部から入る熱と熱交換し、リークを低減する方法である。これはガス冷却電流リードと言われ[24]、この発明によって初めて超伝導コイルによる高磁場発生が実験室レベルでも可能になった。

一方、1987年の酸化物高温超伝導体(以下HTSと呼ぶ)の発見により、これを利用した電流リード(HTS電流リードと言う)の研究が盛んに行われた[25]。これは、酸化物のため熱伝導率が金属に比べて極めて低く、電気抵抗によるジュール発熱がないからである。このため、リードの低温部に利用する研究開発が大規模に行われた。これによって、熱侵入が減少したため、液体ヘリウムを利用しない超伝導コイルシステムが実用化され[26]、物性実験などに供されている。

しかしながら、超伝導低温システムの民生利用には、さらなる熱侵入の低減が求められていて、新たな提案[3]を行い、ペルチェ電流リード(PCL)と名づけた。Fig.7にシステム構成図を示す。超伝導コイルは低温で保持され、NbTi系の超伝導材料を利用したシステムでは4K付近で利用される。高温超伝導体(HTSと記す)は現時点で77K以下で利用される。一方、BiTe系の熱電半導体では、単段構成で常温からマイナス70℃位がペルチェ素子として到達可能な温度となるので、ここでは両者の間に銅リード部を挿入している。

熱電半導体を入れたときと単に銅リードだけの場合のリードに沿った温度分布をFig.8に示す。熱電半導体部では大きな温度差が発生するので、低温端での温度勾配が減少し熱侵入が低減されることが、このアイデアの原理である。

### 2.2.1 計算モデル

電流リードからの熱侵入を低減するために、1970年代にガス冷却方式が提案された。これは、常温部から侵入

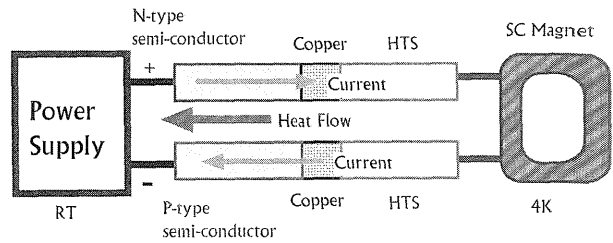


Fig. 7 Schematic structure of peltier current lead.

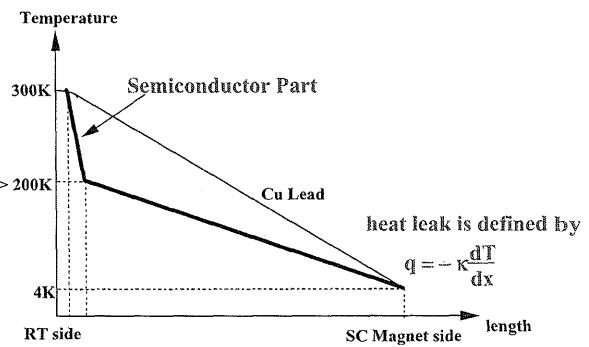


Fig. 8 Temperature profiles of current leads of copper and copper with thermoelectric material.

する熱を低温で熱侵入によって発生したガスで冷却してする方式であり、これによって初めて実験室レベルでも高磁場の発生が可能になった。超伝導コイル用の銅リードの熱計算は文献[24]に詳しく書かれていて、それを記述する方程式は下記のようなものである。

$$\frac{d}{dx} \left( \kappa A \frac{dT}{dx} \right) - f m C_p \frac{dT}{dx} + \frac{\eta I^2}{A} = 0 \quad (7)$$

ここで、 $T$  は電流リード温度、 $x$  はリードに沿った座標、 $I$  は全電流、 $A$  はリード断面積、 $C_p$  は流れるガスの定圧比熱、 $m$  はガス流量、 $\eta$  は電気抵抗率、 $\kappa$  は熱伝導率、 $f$  はガスとの熱交換率である。

ここでの仮定は、それぞれのリード部分の温度とそこを流れるガス温度が同じであるとしているが、これは、十分に実測値とあう結果を与える。この方程式は、変数変換を下記のように行い計算を行う。

$$u = \frac{I}{A} x \quad (8)$$

すなわち、単位電流あたり、単位面積あたりの最適値電流を求めるために式(7)を解くのである。式(7)を解くことによって、低温端での熱侵入量は、その熱によって、

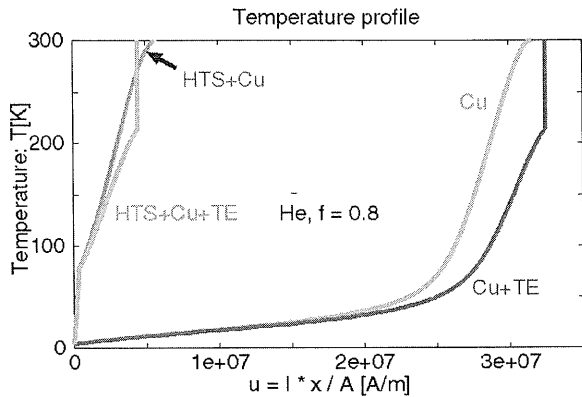


Fig. 9 Calculated temperature profiles of various types of current lead.

液体窒素／ヘリウムが蒸発するとして、そのガスを冷却に利用すると仮定して、求めている。これを自己冷却条件と言う。

今回、熱電素子を持ち込んだが、この部分については、下記の式が成立する。

$$\text{div}(\kappa \text{ grad} T) + \eta J^2 - T \frac{d\alpha}{dT} \text{ grad} T \cdot J = 0 \quad (9)$$

ここで、 $\alpha$  はゼーベック係数、 $J$  は電流密度である。

以上の方程式に利用される材料の物性値(電気抵抗率、熱伝導率、ゼーベック係数)は温度の関数であり、これらを self-consistent に解く必要があり、最初に奥村によってなされた[4]。そして、実験データを解析すると同時に実際の装置の設計に利用されるためにより詳細な実験条件が持ち込める数値計算コードが佐藤らによって開発された[5]。

計算結果の例を Fig. 9 に示した。この例では、冷媒としてヘリウムを利用し、温度は 4.2 K とした場合についての計算である。わずかな厚さの熱電素子に大きな温度がついていることに注意せよ。4つのケースに温度分布を式(8)で示した座標で表している。それぞれ簡単に説明する。

- Cu: 銅のみを用いたリード
- Cu+TE: 銅に熱電半導体(TE)を利用したリード
- HTS+Cu: 高温超伝導体(HTS)と銅を用いたリード
- HTS+Cu+TE: HTS, 銅および熱電半導体を利用したリード (Fig. 7 に対応する)

ここで用いたHTSについては、文献[27]のパラメータを

Table 1 Heat leak per unit current at 4.2K for selected values of  $f$ .

$f$	1.0	0.8	0.0
Cu	0.93	1.14	43.53
Cu + TE	0.91	1.11	30.43
HTS + Cu	0.75	0.93	42.61
HTS + Cu + TE	0.66	0.83	29.05

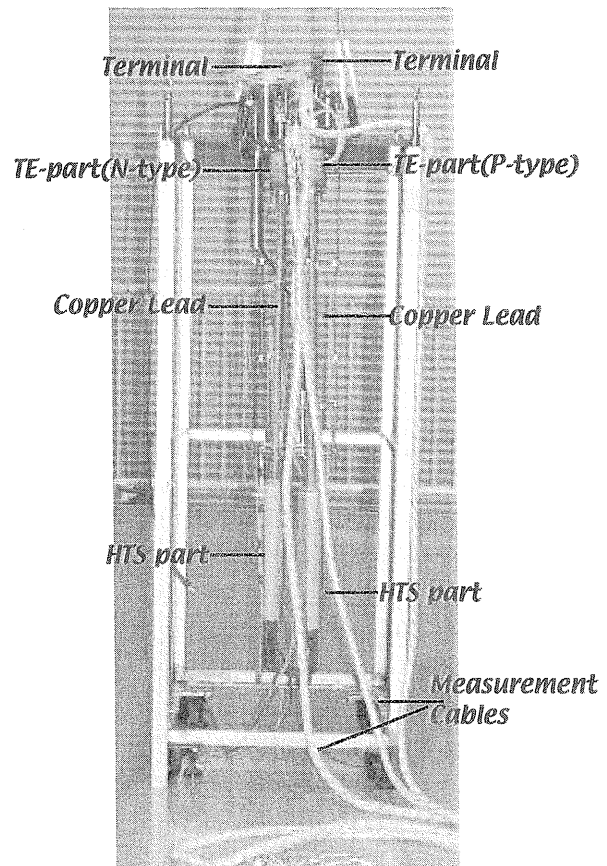


Fig. 10 Picture of the peltier current lead.

利用した。また、発生するヘリウムガスと熱交換する割合 ( $f$  値) は 0.8 とした。また、熱電半導体はここではビスマステルル系を用いた。TE を利用することによって低温への熱侵入が低減し、最終的な結果は  $f$  値を変数にして Table 1 にまとめた。この表に見られるように、現状の熱電半導体を利用することにより、熱侵入が低減できる。特に、最近開発された HTS を利用したリードと組み合わせるとその効果は大きくなる。

### 2.2.2 原理実験および今後の方向

以上で述べた原理に従い、液体窒素を用いた実験が最初に行われた[3]。そして、本年になり液体ヘリウムを利用して、HTS を組み込んだ小型の実験装置が製作され、原理実証実験が行われた。Fig. 10 にその装置を示す



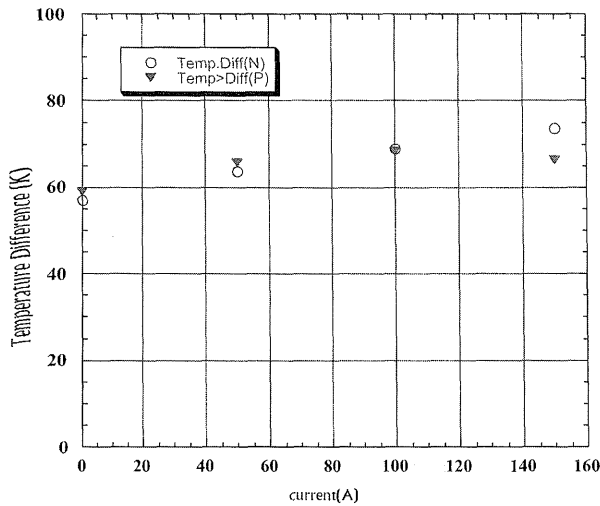


Fig. 11 Temperature differences versus currents in the experiment.

[28]. 半導体を納めた容器と銅リードの部分, HTS まで FRP の容器に入れてある. そして, FRP の下部は解放されていて, この部分から液体ヘリウムが入ってきて, 常温部のポートからガスを抜く構造であり, それぞれにガス流量計が取り付けられている. 常温部の銅電極は水で冷却を行っていて, 温度制御ができる構成である. したがって, N, P 型半導体それぞれ分離して熱侵入等が測定できるようになっている. この実験装置はガスとの熱交換比率を 0.8 とし, HTS[27] の長さは 250 mm であり, 高温端温度が 40 K 以下であれば, 最大電流 250 A まで通電可能な設計になっている. リード全体は熱電半導体の室温近くの物性値で最適化設計されていて, 半導体の大きさは 15 mm 角, 厚み 5 mm であり, 銅電極にハンダで接合してある. 銅リード部の長さが 1 m であり, 銅リード部の断面積は, 銅の電気抵抗率, 熱伝導率の温度依存性を考慮して最適設計が行われている. また, ガスとの熱交換を良くするために, 細い複数の導線を束ねて利用している.

この装置を用いて最近行った実験結果を Fig. 11 に示す. 図はそれぞれの電流の時の温度差を表していて, 電流値をゼロから 150 A まで変化させた. 熱電半導体の熱伝導率は, 常温付近では銅の 1/200 以下であり, そのため, 電流がゼロであっても温度差が発生し, N, P それぞれ 60 K 程度の温度差が発生している. 電流を増大することによって, ペルチェ効果のため温度差は大きくなる. そして, 熱電半導体には最適電流値が存在し, この場合では P 型がほぼ 100 A 程度で最大温度差を与えるが, N

型では 150 A 以上に最適電流があると推測される.

以上の実験結果は, 熱侵入を低減したことの直接的な証明になる. 以下では, 今後の PCL の研究開発方向などについて現在筆者のグループが考えていることを記述する. まず, 最初に熱電半導体を持ち込むことによって余分な発熱が発生する. そして, 抵抗の上昇によって電力消費が増大する. 実験では, 50 mV 程度の電圧上昇になっている. しかし, この程度の上昇は電源内のトランジスタやサイリスタの電圧降下に比べて極めて低く, 実際上大きな電源を用意する必要はなく, 従来からの電源で対応できる. さらに, 熱電半導体は, 従来効率が低いために利用されてこなかったが, 液体ヘリウムや液体窒素を作る冷凍機の効率に比べると格段に高いので, 熱電半導体を持ち込むことによって, 電力消費を減らすことができる. さらに, 熱侵入が低減すると冷凍機能力に余裕が出るので, マグネットの安全性が向上したり, 大型のマグネットに適用が広がる. そして, 冷凍能力の低い機器を利用できるため, 装置コストの低減など広いメリットを享受できるようになる.

次に, 核融合研究に適用することを考える. このためには大電流化の必要がある. PCL の最適電流は下記のように表される.

$$I_{opt} = \frac{\alpha}{r_c} T_c \quad (10)$$

ここで,  $r_c$  は素子の抵抗であり,  $T_c$  は素子の低温端温度であり,  $\alpha$  はゼーベック係数である.

$T_c$  および  $\alpha$  は素子の物性値で決まる量であり, 半導体の形状などには関連しない. 一方,  $r_c$  は形状にかかわる量であり, 素子の厚さを半分にするれば抵抗値は半分になる. したがって, 素子の厚さを半分にすると最適電流は倍になる. 一方, その時の温度差は変化しない. したがって, PCL としての性能は変化しない. 一方, 素子の厚さは熱応力など工学的に決まり, 現状の市販されているペルチェ素子で 60°C の温度差に対して 1 mm の厚さが取られている. したがって, 5 mm を用いたのは極めて安全サイドの実験を行ったことになる. 実際, 運転ミスなどによって大きな温度差がついたときに, 熱応力に十分耐えうるようにするためある程度厚くする必要があろう. こうのような考慮をした上で, 2.5 mm 厚さの BiTe 系の材料を用いた 14 kA の電流に対する電極の大きさは, 120–140φ 程度であり, それほど大きくならない.

応用としては, 単に核融合にとどまらず, 超伝導/低温システム一般に関する問題であるため, 広く利用でき

る技術となろう。特に、最近ではヘリウムガスを用いない超伝導コイルが物性実験などで広く利用されるようになってきた。Table 1にもあるように、これは  $f=0$  に対応する条件になり、熱電半導体の効果は大きくなる。特に、これらのコイルでは電流値が300 A以下であるため、上で述べたような実験レベルで十分対応可能な状況であり、実機を作るレベルになっていると思われる。さらに、熱電半導体の熱伝導率が銅の1/200以下であるため、電流を通電しなくても熱侵入が低減できる。したがって、ヘリウムフリーマグネットでは電源を入れてから、冷却し終わるまでの時間を短縮できる可能性がある。そして、熱電半導体部分でさらなる大きな温度差を得るためには、多段のペルチェ素子構造の利用が期待される。多段化によって、同じ材料を用いても温度差を1.5倍程度にできるため、さらなる熱侵入の低減が期待できる。

また、現在 HTS を利用した 77 K での超伝導/低温システムの研究が進んでいる。特に、米国では HTS を利用した電力ケーブルの研究がエネルギー省 (DoE) を中心に進んでいて、実機レベルの実証実験の段階まで達した。このような、77 K 系のシステムでは、HTS を利用した熱侵入の低減方法は採ることができなく、現状では熱電半導体を利用する方法が唯一の方法となる。さらに、熱電半導体はそれ自身が半導体であるため、金属に比べて大きな電気抵抗率を持ち、さらにペルチェ効果によって大きな電位差を発生するので、これらの電位差は超伝導素線の電流の不均一性を低減することに利用できる[29]。大型の実験装置などで試してみたい実験の一つである。

最後に、材料研究サイドから PCL について述べる。最初に述べたように、Superlattice/Nanowire などの量子効果素子の研究が現在進んできている。このようなマイクロ構造を持つ素子は基本的には低温素子であると言える。したがって、現在は BiTe 系の材料を利用しているが、今後さらに性能の良い材料が開発されれば、今以上に大きな効果が期待できる。

### 3. 熱電変換での磁場効果と最近の新しい材料

熱電変換での磁場効果については、最初にネルンスト効果について解説を行う。これは従来のゼーベック効果を利用した発電とは物理プロセスが異なるため大きな可能性がある。次は、磁気ゼーベック効果について述べる。過去の実験データの矛盾を指摘し、この研究チームが行った研究によって統一的に理解できるようになったことをまとめる。以上が磁場効果についてである。最後に、最初に述べたように、最近熱電材料に関しては複数の新

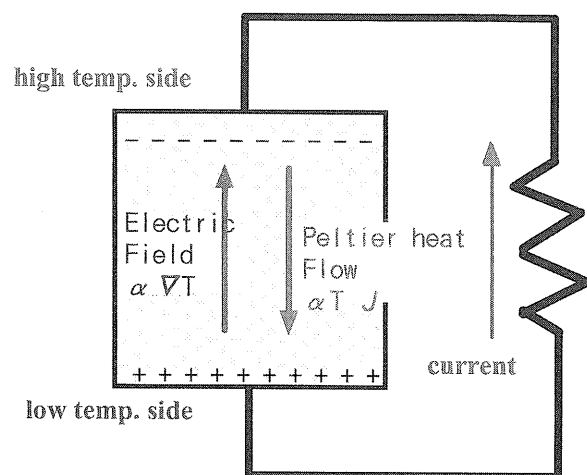


Fig. 12 Heat and current processes of seebeck element.

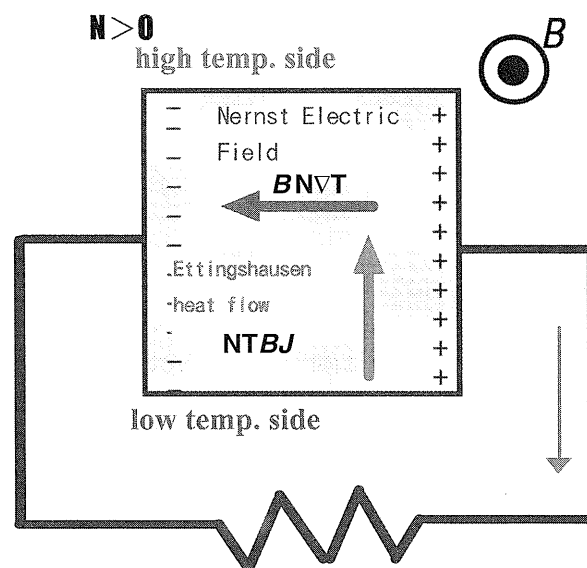


Fig. 13 Heat and current processes of Nernst element.

しい材料が報告されるようになってきた。これらについて概説的に述べる。

#### 3.1 ネルンスト効果を利用した発電

ネルンスト効果を利用した発電とゼーベック効果を利用した発電とは、物理過程が基本的に異なる。それぞれを Fig. 12 および Fig. 13 に示す。ゼーベック素子での発電では、発電によって素子内に流れる電流が流れるが、これによって熱が高温側から低温側に流れる。これは、ペルチェ熱流と呼ばれる。発電能力が大きければ大きいほど、高温側から低温側への熱流は増大する。一方、ネルンスト素子の発電は異なる。発電に伴う熱流束はエッチ

ングスハウゼン熱流と呼ばれ、それは低温側から高温側に流れる。このようなことは、このプロセスが可逆過程であるため初めて成立する。したがってこの時の発電効率を式で表すと下記のようなになる。

$$\epsilon_S = \frac{\text{Peltier Heat}}{\text{thermal conduction} + \text{Peltier Heat}} \quad (11)$$

$$\epsilon_N = \frac{\text{Ettingshausen Heat}}{\text{thermal conduction} - \text{Ettingshausen Heat}} \quad (12)$$

すなわち、エネルギー変換にかかわる熱の流れが逆方向になるため、発電効率に大きな差が現れる[30]。つまり、発電にかかわるペルチェ熱/エッチングスハウゼン熱が大きくなると、ネルンスト素子では急激に効率が向上するが、従来から研究されてきたゼーベック素子では飽和気味に効率が向上する。

そこで性能指数と言われるパラメータを導入して効率を計算する。それぞれの物理過程に対する性能指数 (Figure of Merit) は以下のように定義される。

$$Z_S = \frac{\alpha^2}{\kappa \eta} \quad (13)$$

$$Z_N = \frac{NB^2}{\kappa \eta} \quad (14)$$

ここで、式(13)はゼーベック素子に対する性能指数( $Z_S$ )であり、 $\alpha$ はゼーベック係数、 $\kappa$ は熱伝導率、 $\eta$ は電気抵抗率である。また、式(14)はネルンスト素子に対する性能指数( $Z_N$ )であり、 $N$ はネルンスト係数であり、 $B$ は磁場である。性能指数を関数として、効率を計算し、Fig. 14に示す。この図において、横軸は性能指数であり、縦軸は300 K-800 Kの熱サイクルを想定した時の効率である。これを見ると、性能指数 $Z$ が $0.001 \text{ K}^{-1}$ を超すあたりから急激にゼーベック素子とネルンスト素子の効率に違いが出てきて、 $Z=0.00151 \text{ K}^{-1}$ では効率が30%を超す。ただし、熱力学第2法則によって熱は全体として高温側から低温側に流れるため、カルノーサイクル効率が上限となる。この値は現在火力発電所や原子力発電所で用いられているタービン発電機と同等のものである。これは $ZT=1.2$ であり、現在のゼーベック素子材料ではすでに達成されている値である。さらに、ネルンスト素子の大きな特徴は、ゼーベック素子のようにN型、P型両方の材料を必要とするのではなく、一方の材料だけで素子を構成できることである。さらに、磁場が外部パラメータとして入ってきているので、材料だけで性能指数

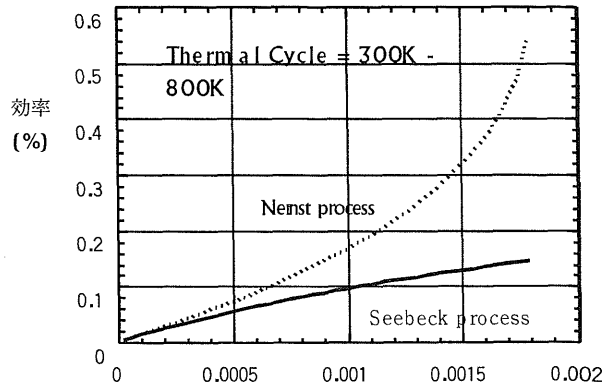


Fig. 14 Energy conversion efficiencies versus figure of merit for Seebeck element and Nernst element.

が決まるわけではなく、最近の大型超伝導コイル技術の進展によって、極めて少ない電力消費で大きな磁場が発生できるようになってきたことは、この研究を進める基盤が整いつつあることを意味している。

ゼーベック素子材料とネルンスト素子材料は、基本的に異なっていて多くの材料ではネルンスト係数などは測定されていない。このため、理論的な検討と同時に基本的な材料の測定実験が行われる必要があり、今までにインジウムアンチモン (InSb) の数個の単結晶に対して実験的な研究を行ってきた。その結果の一部は、総合研究大学院大学学位論文 (池田一昭：ネルンスト効果を利用した直接エネルギー変換のための基礎研究) にまとめられている。そこでの結論を簡単に述べる。

- 1) 実験を行った Intrinsic InSb では、 $ZT=0.001$  を達成した。これは、doping を増やすことによってさらに高い値をめざすことができる。
- 2) 材料としては、電子とホール両方の移動度の積が高く、バンドギャップエネルギーの高い材料が望ましい。
- 3) 最適な磁場が存在する可能性がある。

最近、下記でも述べることになるが、電子だけでなくホールの移動度が高い材料が見つかってきている。さらに、材料科学の進展によって、ある程度パラメータを制御できる可能性も高まってきている。特に、最近では人工格子/超格子などの研究が進んできているので、元々その潜在的な可能性が高いネルンスト素子について、さらなる研究の進展が望まれている。

### 3.2 磁場中の半導体の輸送現象

熱電半導体の磁場効果の研究は古くは1960年代初頭から行われてきた。これは、前節で述べたネルンスト効果とは違い、ゼーベック素子ではあるが、磁場印加によ

て各種の輸送パラメータが変化し、総合的に性能が向上することが期待された。検討された材料は主にビスマスアンチモン (BiSb) [31]であり、磁場を印加することによって、

- 1) 電気抵抗率  $\rho$  は増大する (磁気抵抗効果)
- 2) 熱伝導率  $\kappa$  は減少する (磁場中の熱伝導)

3) ゼーベック係数  $\alpha$  はある磁場に対して最大値をとることが、多くの研究者によって共通に指摘されてきた。性能指数  $Z$  は式 (13) のようにかけるため、上記の 1) では磁場印加によって劣化し、2) では増大し、3) では最適な磁場であると増大することを意味するので、全体として磁場印加によって性能指数が増大するか、減少するかはそれぞれのパラメータの変化の程度によることがわかる。

最初に、1960年代に行われた positive effect となった実験結果 [32] を Fig. 15 に紹介する。この例では、性能指数を決めるそれぞれのパラメータを独立に測定し、磁場が 0.5 T 程度で性能指数が 2 倍になっている。これは非常に大きな進歩である。しかしながら、この論文では電極の取り付け方、形状および実際に素子を作り性能が向上したかどうかについては述べられていない。

これに対して、1990年代にロシア・ヨッフエ研究所で行われた実験では、BiSb の性能が高くなる液体窒素温度程度で高温超伝導材とペアを組み、磁場印加によって素子として性能が向上することが確認されている [33]。その実験データを Fig. 16 に示す。この例では、60 K - 80 K で磁場を 0.14 T 印加することによって、性能指数が約 2 倍になっている。そして、これでペルチェ素子を構成し、温度差が磁場印加によって増大していることが確認されている。その意味で、磁場印加は全体として positive effect であると結論づけている。

一方、同じく BiSb に対しては 1990年代により詳細な実験 [34] が田沼らによって日本でなされた。Fig. 17 に結果を示す。BiSb の単結晶の結晶軸と磁場方向それぞれに温度範囲を常温から 100 K 程度までデータを丹念に取得した。磁場印加によってゼーベック係数は増大しているが、しかしながら、性能指数はすべての範囲で減少している。これは、電気抵抗率の増大がまさったからである。このような negative effect の報告はまれである。それは多くの実験者がそのような結果が出た場合には論文発表をあまり行わないためである。そして、複数の研究者にインタビューした結果、同様な negative effect を観測した研究者もいた。

そこで、我々はどこにそのような大きな矛盾が生じる

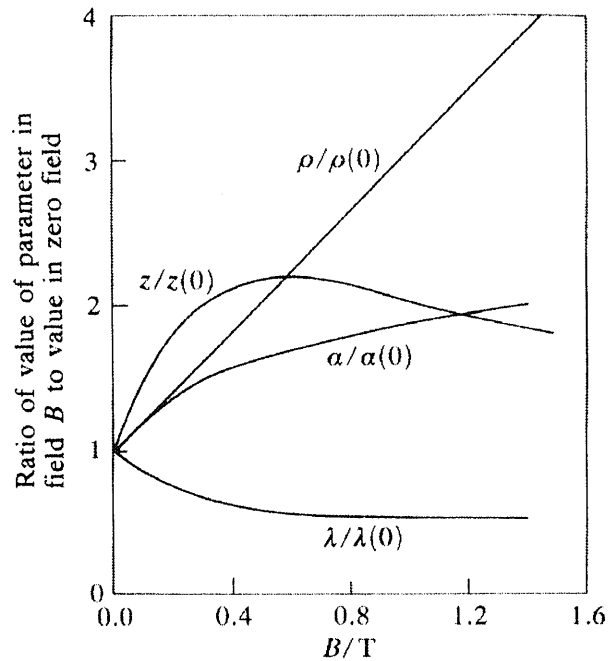


Fig. 15 Seebeck coefficient, electrical resistivity, thermal conduction and figure-of-merit versus magnetic field in 160 K (ref. 32).

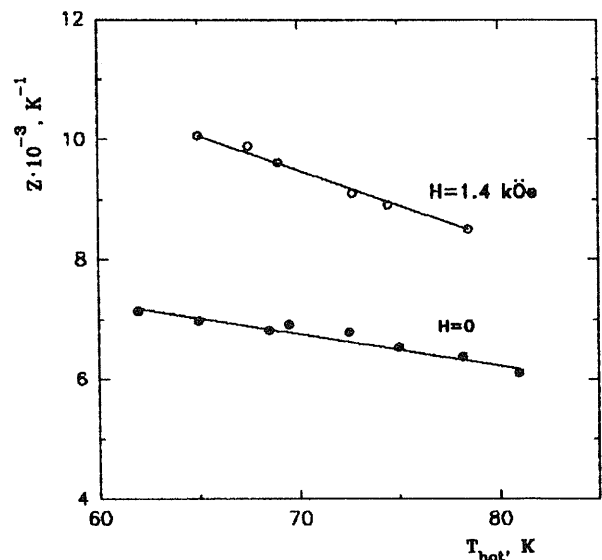


Fig. 16 Figure-of-merit versus magnetic field (ref. 33).

か原因を突き止める研究を始めた。これらの現象は、ミクロ的な現象 (ボルツマン方程式などから導かれる輸送係数) とマクロ的な現象 (オーム法則および熱流の方程式から導かれる輸送係数) を総合的に理解することを要請し、単に輸送現象がミクロ的に説明できれば理解が深まることを意味しない。したがって、磁場中での性能指

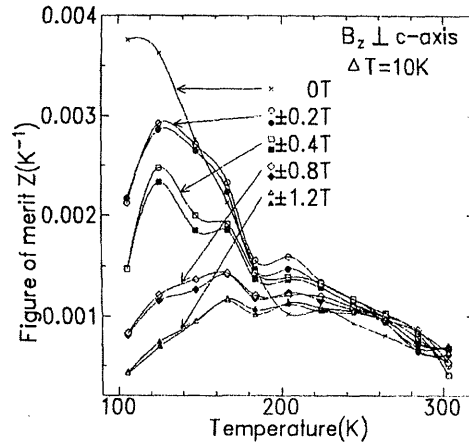
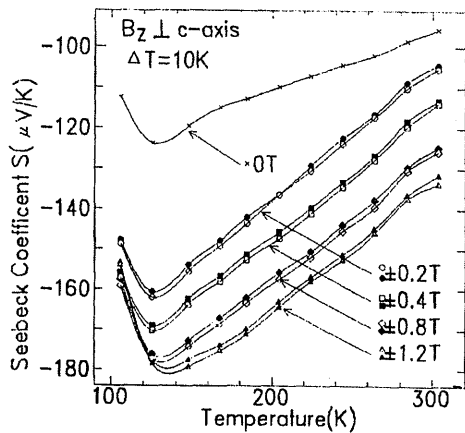


Fig. 17 Seebeck coefficient and figure-of-merit versus magnetic field in various temperature (ref. 34).

数の向上をねらうためには、マイクロ/マクロの両側面からの素子の最適化が必要であると考え、従来から主に研究がなされてきたミクロ的な現象よりもマクロ的な現象を最初の研究対象として行った。以下にその結果を述べる [35]。一般化オーム法則およびそれに付随した熱流束密度の方程式を以下に示す。

$$E = \eta J + \alpha \text{grad} T + RH \times J + NH \times \text{grad} T \quad (15)$$

$$q = \alpha T J - \kappa \text{grad} T + NTH \times J + LH \times \text{grad} T + \phi J \quad (16)$$

ここで、 $E$  は電場の強さ、 $J$  は電流密度、 $\eta$  は電気抵抗率、 $\alpha$  はゼーベック係数、 $T$  は温度、 $R$  はホール係数、 $N$  はネルンスト係数、 $H$  は磁場、 $q$  は熱流束密度、 $\kappa$  は熱伝導率、 $\phi$  は電位ポテンシャルである。

この方程式をサンプルの形状、磁場、電極などの条件を入れて self-consistent に解くことを行った。InSb に対して行った計算した一例を Fig. 18 に示す [35]。この例では、ゼーベック効果、ネルンスト効果、ホール効果、リーギルデック効果をすべて取り込んだ結果である。温度差はサンプルの左右方向にあり、磁場は紙面に垂直方向である。このため、ネルンスト電圧は上下方向に発生し、ゼーベック電圧は左右方向に発生する。Fig. 18 の上図では、このため等電位ポテンシャル面は斜め方向に等間隔で並ぶ。一方、これに電極を取り付けると、端部の電場が短絡されるために、大きく電位分布を変化させる。そして、定常的にサンプル内に電流が流れることを意味する。それが下図に示されている。このため、等価的なゼーベック係数は電極を付けることによって減少する。これは、温度差の傾き方向に垂直な方向の長さ（以下で

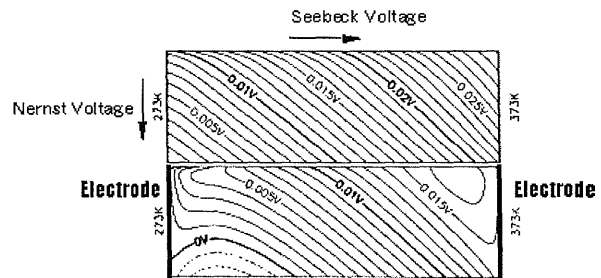


Fig. 18 Electric potential contour of InSb with and without electrodes (ref. 35).

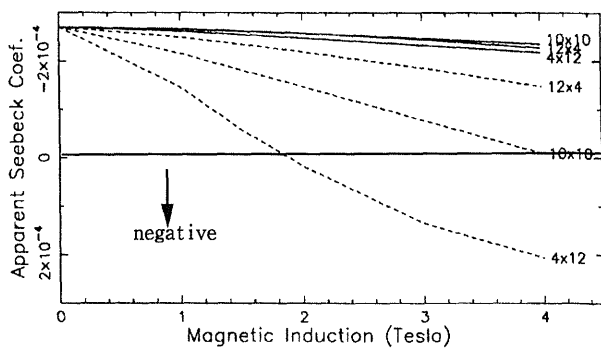


Fig. 19 Calculated Seebeck coefficients of various shapes of samples with electrodes (ref. 35).

は幅と言う) が長ければ長くなるほど大きな影響が与えられる。つまり、サンプルの形状に強く依存することが理解できる。そして、幅が広いサンプルでは最終的には印加磁場の増大によって反転することが計算から得られた。計算結果を Fig. 19 に示す [35]。ほぼ正方形のサンプル (10×10 と表示、前者が長さで後者が幅) では 4 T 付

近で反転し、 $12 \times 4$ の細長いサンプルでは符号の反転がなく、 $4 \times 12$ の幅広のサンプルでは2 T付近で反転する。そして、いかなるゼーベック係数の増大は生じない。

この計算結果を確認するために、電極を付けた形状の異なった複数のサンプルを用意して、等価的なゼーベック係数がどのように変化するかを測定した[36]。結果をFig. 20に示す。磁場の方向は単結晶を用いたため、BiSbのbinary方向である。ここでサンプルST10はサンプルHY10はより幅広である。実験結果を要約すると、

- 1) ゼーベック係数の磁場依存性は温度によっても異なる
- 2) 幅広サンプルは細長サンプルより低い磁場でゼーベック係数が反転する
- 3) 最終的には、符号が反転する。

であり、ほぼ計算結果と合うのであるが、低い磁場の時にゼーベック係数が増大することは、実験では観測されたが、計算では再現されなかった。

これは、Fig. 18で述べたようなモデルでは当然であり、ゼーベック係数の増大はこのレベルでの現象ではなくて、よりマイクロレベルでの現象であると考えられた。そこで計算機コードが完成してから、より詳細にパラメータを変化させて実験での観測値がどのように変化するかを奥村が中心になって調べた。その結果を以下にまとめる。

- 1) 磁気抵抗効果は、サンプルがfat(電流の流れる長さ方向と幅の比で、幅が大きい形状)の時には、極めて大きく出る。これは、今までの実験値と計算値のかなり良い一致を示した。
- 2) 磁気ゼーベック効果は、サンプルがfatであると磁場印加によって急速にゼーベック係数が変化する。この時、

$$aRN > 0 \tag{17}$$

ここで、 $R$ ：ホール係数、 $a$ ：ゼーベック係数、 $N$ ：ネルンスト係数であると、ゼーベック係数は増大する。

一方、

$$aRN < 0 \tag{18}$$

の時には、減少する。ホール係数およびゼーベック係数の符号は元々半導体の極性を示す定義と考えられるため、この積は常に正である。したがって、式(17)、(18)の符号はネルンスト係数の符号によって変わると考えられる。ネルンスト係数の符号は半導体の極性によって変わらなく、キャリアの散乱過程によって変化することが

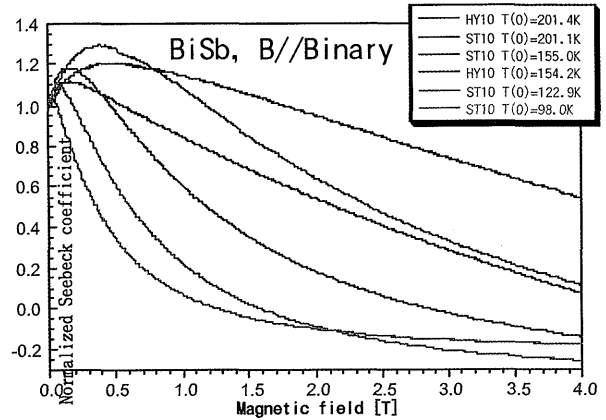


Fig. 20 Experimental Seebeck coefficients of Bismuth-antimony alloy versus magnetic field in various temperatures (ref. 36).

わかっている。そして、通常のイオンアコースティック散乱過程では、ネルンスト係数は負である。したがって、通常の材料であれば、3つのパラメータの積の符号は負となり、常にゼーベック係数は磁場の増大に従って減少するはずである。そして、式(18)の場合、数値計算では、最終的にはゼーベック係数が反転して負になった。

しかしながら、ビスマスアンチモン (BiSb) の単結晶に対する実験データは磁場の増大によってゼーベック係数は増大し、その後減少し、最終的には符号を反転する。このような実験結果は、今までに行われた実験[32]でも、最初増大し、その後減少する結果が得られていて、我々の実験及び計算と一致する部分がある。

しかしながら、実験では低い磁場ではゼーベック係数は増大している。したがって、これはマクロ方程式にパラメータとして代入するマイクロなゼーベック係数それ自体が変化していると考えなければならないことを示唆している。実際、マイクロ過程から巨視的なパラメータを得るために使われる、ボルツマン方程式を磁場環境下で解くとゼーベック係数が増大する結果が得られている。

そして、最初の問題に戻るが、前述のロシアチームと日本チームの相反する実験結果を確認するために、形状および電極の構造を直接研究者に問い合わせを行った。その結果はロシアチームは細長いサンプルで実験を行い、日本チームは幅広サンプルを用いていた。したがって、両者の異なった結果は見かけ上であり、本質的な相違は存在しないと思われることが判明した。

以上が、現時点での筆者と共同研究者が行ってきた研究の一端である。現時点では、さらに多くのことが判明してきているが、これらは論文の発表を待って記述した

い。

### 3.3 最近の材料研究の進展

この節では2つの項目について簡単に解説を行う。最初に、スクッテルダイトと言われる材料で、これはMX<sub>3</sub>系化合物(M=Co, Rh, Ir, X=P, As, Sb)およびこれに似た電子構造を持つRM<sub>4</sub>X<sub>12</sub>系化合物を指している。語源としては、ノルウェーのスクッテルド地方から産出される鉱物CoAs<sub>3</sub>から来ている。この材料は特異な電子構造を持っていて、通常の材料であれば電子の移動度の方がホールの移動度より高いのであるが、これは逆にホールの移動度の方が高いのである。これについては、1950年代に最初の報告がされ、その後米国ジェット推進研究所(JPL)などが中心になり、1990年代から熱電材料として本格的に研究[13]が始まった。日本では、山口大学などで研究が始められた。それらの研究は、元来移動度が高いので電気伝導率は高くなりやすいことから、熱伝導率を下げることによって性能指数を向上させようとする観点から研究が進められた。熱伝導率は、常温付近で用いられるBiTe系の材料より数倍高いとされている。現時点では、性能指数(=温度の逆数のディメンジョンを持つ)と温度の積は、800 K付近で、BiTeの最高値が得られる300 K付近より高いとされている。そのため、BiTe系材料と多段で組み込んだ素子などが想定され、高温から中温領域での利用が期待されている。

本来このような材料開発はシステム検討に基づいて方針が決められるはずである。しかし、この解説で述べてきた応用例では主に利用先が熱交換器になる。それは、現時点では熱電素子の性能が低いために主たるエネルギー変換機器ではなく、それを補助的に補う機器として利用することが現時点での利用法であるという観点である。すると、熱伝導率を低くして効率を上げる方策は、熱抵抗を上げることになるのでシステム全体が大きくなり、コストを上げる要因になる。その意味で、より詳細なシステム検討が急がれる。

最後に、ここでもう一つ材料の話題をあげる。それは1993年にMITのHicks & Dresselhausが提唱したアイデアであり、超格子/ナノワイヤなどの低次元素子と言われる材料[37, 38]である。一般に電気伝導率を上げるためにキャリア濃度を上げるとゼーベック係数は低下する。一方、半導体では熱伝導率のキャリアによる寄与はもとも低いのであるレベルまではそれほど上がらない。したがって、あるキャリア濃度で性能指数を最大にする最適値が存在するはずであるという観点から研究が行われてきた。これに対して、超格子/ナノワイヤの考

え方は、これは、通常のバルク材料(三次元材料)ではなくて、構造として薄膜(二次元材料)やワイヤ(一次元材料)そして最近では量子ドット(0次元材料)などまで話題が広がっている。このアイデアの基本はフォノンによる熱伝導率を下げるると同時に、パワーファクタと言われるゼーベック係数の2乗と電気伝導率の積を同時にあげようとする方法である。すなわち、パワーファクタは次元によって状態密度が変わることを利用して向上することを探している。一方、フォノンによる熱伝導はフォノンの自由工程より量子井戸(薄膜だとその厚さ、ナノワイヤであればその径)の大きさが小さければ大きな散乱を受けるために低下するとするものである。

その後、これらのモデルの実験的な検証が行われ、文献[30]などの報告によれば、通常の材料の2倍の性能指数が得られている。さらに、Kogaらはこのモデルの改良を行い、より詳細なモデルを作ると同時に新たな提案[39]を行っている。また、日本ではMITと同様な材料を用いて二次元の薄膜を製作している防衛大学のチームがあり、そこでは驚くべき結果[16]が得られている。この報告を再確認するために、筆者らのグループは防衛大学のチームと研究交流をはじめている。さらに、筆者等のグループはこの超格子/ナノワイヤ素子を提案したMITのグループと共同研究を進めているので、新たな進展があったときには再度報告したいと思っている。

### 謝辞

以上述べた研究をここまで進めることができたのは、中部大学学長/飯吉厚夫先生、イオン工学研究所/江浦隆氏、熱電変換研究会会長/坂田 亮先生、日本サンマイクロスシステムズ/安光正則氏らの支持があったためであり、ここに厚くお礼申し上げます。また、共同研究として活躍してくれた下記の方々に感謝を捧げます(敬称略)。松阪大学・奥村晴彦、埼玉大学・長谷川靖洋、中部大学・中村圭二、アラサット・佐藤 堅、名古屋大学・佐藤利和。また、各種の実験を進める上で有用であった有限要素法の計算を行ってくれた核融合科学研究所の林 浩己氏に感謝します。さらに、東芝、日立製作所、アイシン精機、フェロテック、東洋鋼鉄など多くのメーカーからの協力で研究を進めることができました。ここに厚くお礼申し上げます。

### 参考文献

- [1] 山口作太郎：“核融合炉におけるエネルギー変換-熱電変換を中心にして-”，プラズマ・核融合学会誌

- 72, 1283 (1996).
- [ 2 ] S. Yamaguchi, A. Sagara, A. Komori, T Tazima, O. Motojima, A. Iiyoshi, K. Matsubara, M. Onouka, K. Koganezawa and T. Matsuda, *Proc. 18th Symp. Fusion Tech.* (1995) p.267.
- [ 3 ] S. Yamaguchi, K. Takita and O. Motojima, *Proc. 16th Int. Cryogenic Eng. Conf / Int. Cryogenic Mat. Conf. (ICEC16/ICMC)* (1997) PART-2, p.1159.
- [ 4 ] H. Okumura and S. Yamaguchi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7**, 715 (1997).
- [ 5 ] K. Sato, H. Okumura and S. Yamaguchi, *accepted for publication in Cryogenics*.
- [ 6 ] S. Yamaguchi *et al.*, *20th Int. Conf. Thermoelectrics*, P3-4, Beijing, China, June (2001).
- [ 7 ] S. Takayama, Y. Hasegawa, T. Oike, H. Okumura, N. Satoh and S. Yamaguchi, *19th Int. Conf. Thermoelectr (ICT2000)* PI-11, Cardiff, UK (2000).
- [ 8 ] Y. Hasegawa, T. Oike, H. Okumura, N. Sato, S. Yamaguchi and S. Takayama, *19th Int. Conf. Thermoelectr (ICT 2000)* PI-4, Cardiff, UK (2000).
- [ 9 ] H. Okumura, Y. Hasegawa, T. Oike, N. Sato, S. Takayama and S. Yamaguchi, *19th Int. Conf. Thermoelectr (ICT2000)* K2-2, Cardiff, UK (2000).
- [10] S. Yamaguchi, Y. Hasegawa, T. Oike, H. Okumura, N. Satoh and S. Takayama, *19th Int. Conf. Thermoelectr (ICT 2000)* H2-2, Cardiff, UK (2000).
- [11] S. Yamaguchi, N. Kondoh, I. Yonenaga, Y. Hasegawa and T. Eura, *Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectr (ICT99)* Baltimore, USA, (2000) p.84.
- [12] N. Kondoh, S. Yamaguchi, I. Nomura, Y. Hasegawa and T. Eura, *Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectr (ICT99)* Baltimore, USA, (2000) p.88.
- [13] J.P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky, *Proc. 16th Int. Conf. Thermoelectr (ICT97)* Dresden, Germany, (1998) p.1.
- [14] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).
- [15] T.C. Harman, D.I. Spears and M.P. Walsh, *J. Electron. Mater.* **28**, L1 (1999).
- [16] H. Uchino, Y. Okamoto, T. Kawahara and J. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1675 (2000).
- [17] 芹生尚之, 山口裕美他: 火力発電所における排熱利用熱電発電による所内率低減の検討調査報告書, 通産省エネルギー庁委託調査(平成8年3月, 財団法人エネルギー総合工学研究所).
- [18] H.D. Hannemann, *BWK* **8**, 212 (1956); 石谷清幹編: 熱管理士教本-エクセルギーによるエネルギーの評価と管理 (共立出版, 1977); 押田勇雄著: エクセルギー講義 (共立出版, 1986); 押田勇雄著: エクセルギーのすすめ (講談社ブルーバックス B-727, 1988).
- [19] F. Thevenot, *J. Eur. Ceram. Soc.* **6**, 205 (1990).
- [20] I. Yonenaga, T. Goto, X.F. Tang and S. Yamaguchi, *Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectr*, Baltimore, USA (1999) p.436.
- [21] 火力原子力発電技術協会編: 複合発電-改訂版 (社火力原子力発電技術協会発行, 1998年6月).
- [22] G.L. Bennett, *Space Power*, **8**, 259 (1989).
- [23] 電気学会編, 電気工学ハンドブック (2001年2月).
- [24] M.N. Wilson, *Superconducting Magnets* (Oxford University Press, 1983).
- [25] A. Ballarino, Application of High Temperature Superconductors to Accelerators, LHC Project Report 420, CERN.
- [26] K. Watanabe, S. Awaji, J. Sakuraba, K. Watazawa, T. Hasebe, K. Jikihara K. Yamada and M. Ishihara, *Cryogenics* **12**, 1019 (1996).
- [27] M. Okada, K. Tanaka, T. Wakuda, K. Ohta and J. Sato, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 1904 (1999).
- [28] S. Yamaguchi *et al.*, *submitted to Rev. Sci. Instrum.*
- [29] S. Yamaguchi, J. Yamamoto and O. Motojima, *Cryogenics* **36**, 661 (1996).
- [30] T.C. Harman and J.M. Honig, *Thermoelectric and Thermomagnetic effects and applications* (McGraw-Hill Inc., 1967).
- [31] M.W. Yim and A. Amith, *Solid-State Electron.* **15**, 114 (1972).
- [32] G.E. Smith and R. Wolfe, *J. Appl. Phys.* **33**, 841 (1962).
- [33] M.V. Vedernikov and V.L. Kuznetsov, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press Inc., 1995) p.609.
- [34] S. Tanuma and M. Sakurai, *J. Adv. Sci.* **7**, 163 (1995).
- [35] H. Okumura, S. Yamaguchi, H. Nakamura, K. Ikeda and K. Sawada, *Proc. 17th Int. Conf. Thermoelectr (ICT98)* Nagoya, Japan (1998) p.89.
- [36] Y. Hasegawa, T. Oike, H. Okumura, N. Sato, S. Yamaguchi and S. Takayama, *19th Int. Conf. Thermoelectr (ICT 2000)* PI-4, Cardiff, UK (2000).

## 著者紹介



やまぐち さたろう  
山口 作太郎

最近の研究の一部を紹介しましたが、研究対象が多岐にわたるので少し整理をする必要を感じています。集中する方向としては、広い意味でのエネルギー変換です。2001年4月に核融合科学研究所から中部大学に移りました。アレコレ新しいネタを掘り起こし、新しいシステムの可能性を探ることを楽しみにしています。



- [37] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 12727 (1993).  
[38] L.D. Hicks and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **47**, 16631

- (1993).  
[39] T. Koga, T.C. Harman, S.B. Cronin and M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B **60**, 14286 (1999).