

技術解説

熱電エネルギー変換と 酸化物熱電材料の研究開発動向

Recent Progress in R&D of Oxide Thermoelectric
Materials for Thermoelectric Energy Conversion

九州大学大学院総合理工学研究院
物質科学部門
助教授

大瀧 倫卓
Michitaka Ohtaki



〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1
電話&FAX : 092-583-7465
e-mail : ohtaki@mm.kyushu-u.ac.jp

1. 熱電現象とは

固体に温度差 ΔT を与えると、起電力 ΔV が発生する。この現象は、超伝導体を除けば全ての固体に普遍的であり、発見者の名前を冠してSeebeck効果と呼ばれる。発生する熱起電力 (thermoelectromotive force) を単位温度差あたりで表したのがSeebeck係数 $S = -\Delta V/\Delta T$ であり、熱電能 (thermopower) ともいう。

発生する熱起電力を外に取り出そうとすると、外部回路までの導線に同一の物質を用いると、導線上で温度差を逆向きに辿ることになり、熱起電力は相殺されて外部に現れないから、現実には必ず異種の物質を組み合わせる必要がある(図1)。温度の計測に広く用いられている熱電対は二種類の金属線を接合して熱起電力を発生させるものだが、一種類の金属だけで熱電対を作っても出力が得られないことは、回路の対称性から見ても明らかである。

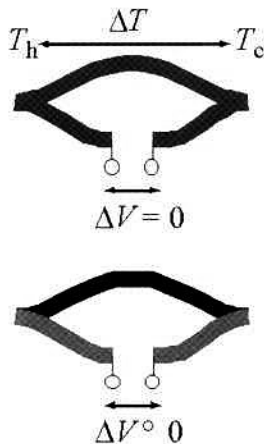


図1.熱起電力の発生

Seebeck効果は荷電キャリアの化学ポテンシャルの差によって生じる。金属では、自由電子の数は温度によってほとんど変化しないので、熱起電力の起源は電子の平均速度の違いに起因する低温側への電子のわずかな片寄りである(温度差によるフェルミ準位のわずかなシフト)。そのため金属のSeebeck係数は数~数十 $\mu\text{V/K}$ と一般に小さい。

一方、不純物伝導領域にある半導体では、熱励起によりドナーまたはアクセプターがイオン化してキャリアを供給するため、キャリア濃度は温度に対して指数関数的に増大

する。n型半導体を例にとると、図2のように、温度差を与えるとキャリア(電子)の濃度勾配が生じ、高温側の電子は濃度差による拡散力で低温側に拡散していく。一方、電離したドナー準位のほうは結晶格子中に固定されているので、高温側は負電荷不足となり正の電荷を帯びる。この電荷の偏りによるクーロン力で電子は高温側に引き戻される力を受け、最終的に両者が釣り合った定常状態に至る。結果として、多数キャリアである電子が低温側にたまることになるわけで、Seebeck係数の定義式はその正負と多数キャリアの符号が一致するようになっている。高温側でのキャリア生成によるこの効果はキャリアの拡散速度の差よりずっと大きいので、半導体では数百 $\mu\text{V/K}$ に及ぶ大きなSeebeck係数が得られる。

なお、バンドギャップの大きさに比べて十分高温になると($E_g \ll k_B T$)、半導体は固有伝導領域に入って大量の電子とホールが同時に生じるため、キャリアの濃度差は相対的にずっと小さくなってしまい、Seebeck係数の絶対値は急激に減少する。従って、高温で大きな熱起電力を得るためには、半導体のバンドギャップは十分大きい必要がある。

Seebeck効果では温度差によって熱起電力が生じるが、これと表裏一体なのが、異種物質の接合部に電流を流すと熱が吸収または放出されるPeltier効果である。この吸発熱は完全に可逆的で、電気抵抗による不可逆的なJoule発熱とは全く独立な現象である。例えば、太陽電池などにも用いられるn型とp型の接合部では、伝導電子のエネルギー準位に大きな段差ができていて、ここに外部から電圧をかけると、流れる電流の向きによって段差に相当するエネルギーが熱として吸収または放出される。

Seebeck効果で電流が流れるときには、異種物質の接合部では必ずその電流によるPeltier効果が同時に起きる。Peltier効果による吸発熱の大きさ Q は、流れる電流を I とすると $Q = \pi I = STI$ であり、Peltier係数 π とSeebeck係数 S の間には絶対温度 T を介して $\pi = ST$ の関係がある。Peltier効果については本稿では深く触れないが、冷却と加熱を電流反転のみで制御できるため、精密な温度制御や微小領域での冷却が要求される分野で実用化されている。Seebeck効果とPeltier効果、ならびに温度差のある単一物質中に電流を流したときに吸発熱が生じるThomson効果の三者を総称して熱電現象という。

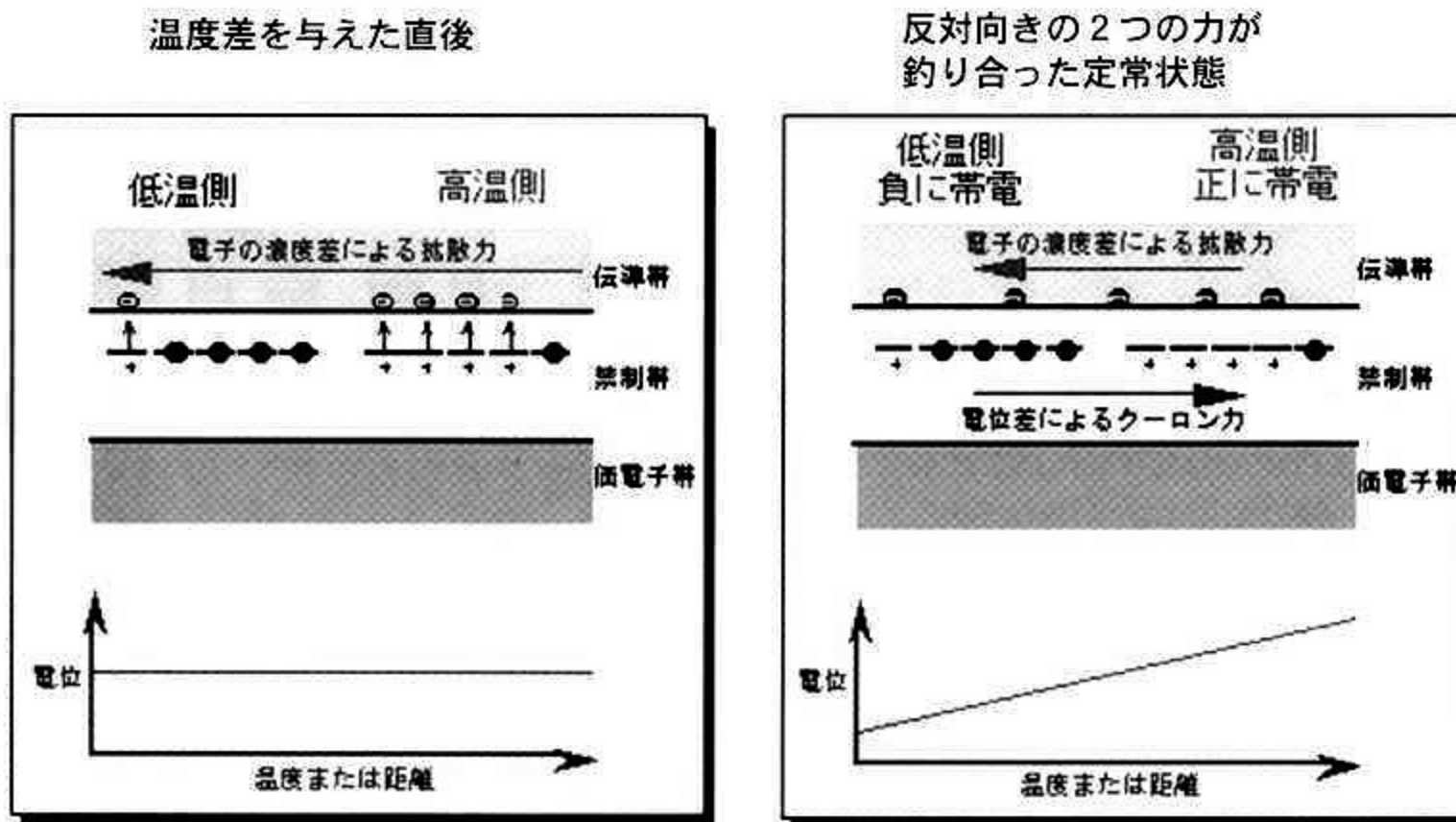


図2. n型半導体におけるSeebeck効果の原理

2. 熱電エネルギー変換とその効率

図3に示すような固体半導体素子のSeebeck効果を利用した熱電発電とPeltier効果を利用した熱電冷却は、熱電変換(thermoelectric conversion)と総称され、可動部分を全く持たない完全に電子的なエネルギー変換であるため、騒音・振動・排出物を一切伴わないゼロエミッション発電技術として、またフロンに一切依存しないヒートマネジメント技術として、他に類のない独自の地位にある。にもかかわらず、その認知度、産業応用のいずれもが、低い水準にとどまっている。その最大の理由は、熱電変換研究が隆盛を誇った1950~60年代以降、エネルギー変換効率を支配する熱電材料の性能が予想に反して向上せず、従来材料による熱電発電や冷却は、火力発電などの既存発電技術や圧縮冷凍機に比べると低効率・高コストでペイしないと考えられてきたからである。

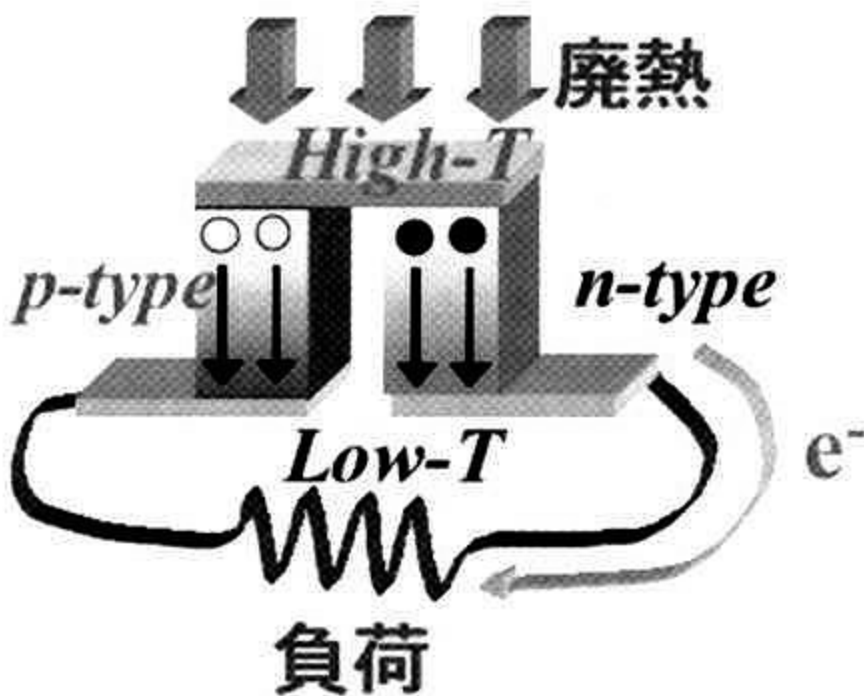


図3. 熱電変換素子の模式図

現代社会に供給されるエネルギーの一部は、輸送・貯蔵・変換・利用の過程でエネルギーとしては活用されないまま

ま廃熱として環境に排出されており、その量は全一次供給エネルギーの実に7割近くに及ぶと言われている。廃熱の多くは温度の低い(より正確には环境温度との差が小さい)低品位熱で、さらに一カ所に集中することなく広く分散して捨てられるため、膨大なこれらの廃熱エネルギーを有効に再利用するのは容易ではない。温度差さえあれば電力が得られる熱電発電は、希薄に分散したこれらの未利用廃熱エネルギーを電気エネルギーへと直接アップグレードできる「エネルギー・リサイクル」技術として、近年再び注目を集めるようになってきた。

このように熱電変換が再評価され始めた背景には、地球規模でのエネルギー・環境問題の台頭だけでなく、1990年代以降、従来の熱電半導体理論による予測を覆すような新しい材料が次々に発見されていることがある。なかでも、「イオン性化合物はキャリア移動度が低い」という理由で従来は全く無視されていた酸化物材料に、優れた熱電性能が次々に見出されている。特にその結晶構造に CoO_2 層を有する層状コバルト酸化物群は、 500°C 級の廃熱を10%以上の効率で回収し得るp型材料として期待されているし、 ZnO をベースとした酸化物群も、現在最も有望なn型材料として研究が進められている。これらの酸化物熱電材料はほぼすべて我が国の研究者によって報告されたもので、日本がプライオリティとアドバンテージの双方を保持している数少ない科学技術分野といえよう²⁾。後述するように、酸化物熱電材料のインパクトは、既存熱電材料に比べて環境に優しく低コストであると同時に、従来の熱電材料ではあり得なかった全く新しい材料設計指針が成立し得るといふ点にある。

熱流を電気エネルギーに変換する熱電発電の効率は、素子を構成する熱電材料の物性値に支配される。その様子を、p型とn型半導体から成る仮想的な単素子(unicouple)で見てみよう。

単素子の両端に $\Delta T = T_h - T_c$ の温度差があり、その熱起電力によって素子と直列な外部回路に電流Iが流れているとする。この定常状態における熱フローとエネルギー収支

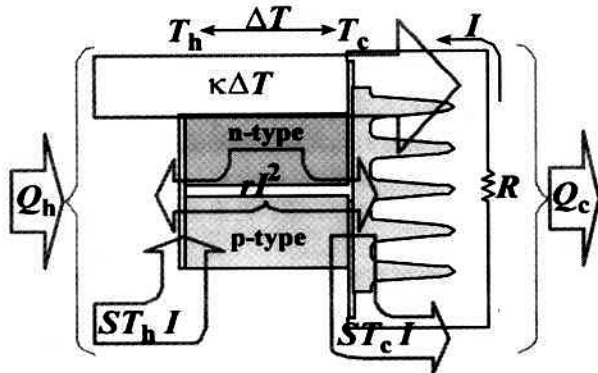


図4. 熱電発電における熱フローとエネルギー収支

を図4に示す。高温部では電流はn型からp型へ、従って電子はp型からn型へと流れるので、ここではPeltier効果により熱が吸収され、低温側では逆に熱が放出される。

温度 T_h の高温部に流れ込む熱の合計 Q_h (正が吸熱) と温度 T_c の低温部から排出される熱の合計 Q_c (正が発熱) は、それぞれ

$$Q_h = ST_h I - 1/2 r I^2 + K \Delta T$$

$$Q_c = ST_c I + 1/2 r I^2 + K \Delta T$$

で、ここで S 、 K 、 r はそれぞれ素子の平均のSeebeck係数、熱コンダクタンス、電気抵抗である。両式の右辺第一項は、電流 I によって高温部と低温部でそれぞれ吸収・放出されるPeltier熱、第二項は素子の抵抗により発生し半ずつ両端に流れ込むとしたJoule熱、第三項は熱伝導により高温部から低温部へと素子を貫流する熱流である。素子全体への熱の流入と流出の差は、結局

$$Q_h - Q_c = S(T_h - T_c)I - rI^2 = S\Delta T I - rI^2$$

となる。この値が正なら、素子への正味の吸熱を意味する。この式の値が負にならないことは、 $S\Delta T I - rI^2 = (S\Delta T - rI)I$ であり、内部抵抗によるJoule損は電流を流すための熱起電力を超えないことから明らかである。この式の右辺第一項は素子両端におけるPeltier吸発熱の差 $S\Delta T I$ として素子内部に「吸収」される熱、右辺第二項はJoule発熱 rI^2 であり、エネルギー保存の法則により、前者から後者を差し引いた残りが電気エネルギーに変換される。従って、大きな発電出力を得るためには S と ΔT を大きく、 r を小さくする必要がある。ここで、得られる電力の表式それ自体には、熱伝導に関わる項は入ってこないことに注意したい。

一方で、一般的な物性値の範囲では、これらの吸発熱の数倍量の熱流 $K\Delta T$ が、熱電現象とは無関係に素子を素通りしている。従って、エネルギー変換効率(得られる電力/投入した熱)を上げるには、無駄に通過する熱を減らすために K を下げなくてはならない。

以上のことから、素子材料の熱電性能を支配するのは、素子の内部抵抗を表す導電率 σ ($\propto 1/r$)、温度差あたりの出力電圧を表すSeebeck係数 S 、および素子を無駄に流れる熱を表し、維持できる温度差を決める熱伝導率 κ ($\propto K$)の3つの物性値であり、これらから導かれる性能指数 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ が大きいほどエネルギー変換効率の高い熱電材料だということがわかる。さらに温度差 ΔT が大きいほどカルノー効率が上がるので、平均の作動温度 T を乗じた無次

元性能指数 ZT がトータルの性能指標として用いられており、 $ZT > 1$ が実用化可能な水準と言われている³⁾。

図5に示すように、性能指数 $Z = S^2 \sigma / \kappa$ を構成する3つの物性値は全てキャリア濃度 n の関数であるため、独立に制御することはできない。しかも σ と S 、 σ と $1/\kappa$ はそれぞれ n に対して明らかに相反する関係にあるから、どれかが上がれば必ず別のどれかが下がる。さらに古典的な熱電半導体理論³⁾では、 Z の分子に当たる $S^2 \sigma$ (この項は出力因子とも呼ばれ、最大発電出力に相当する)は、 $S = \pm 172 \mu\text{V/K}$ となるような $10^{19}/\text{cm}^3$ 付近のある n で物質によらず一意的に極大となる。従って、大きな Z を得るためには、まずキャリア濃度 n を最適化し、あとはキャリア移動度 μ を上げて σ を稼ぎ、一方で σ に影響しないように熱伝導率 κ の格子成分 κ_{ph} のみを減らすしか方法はないというのが、従来理論から導かれる結論であった。

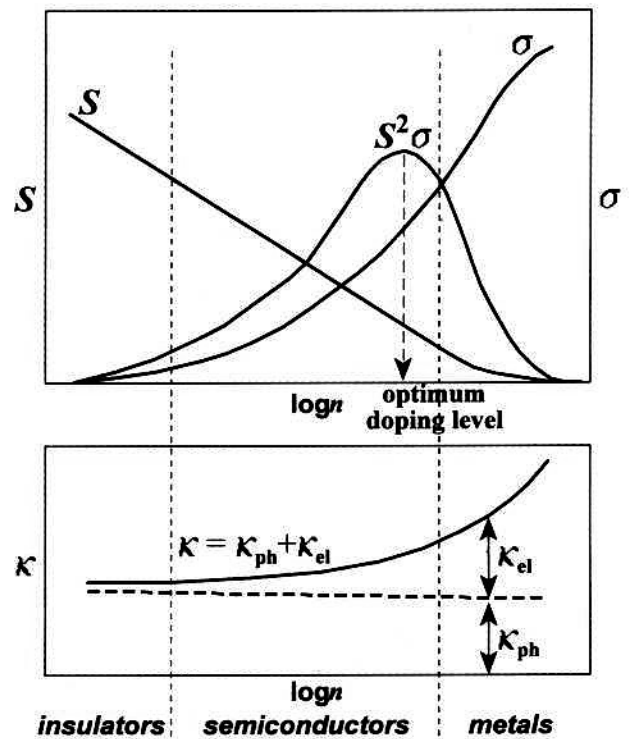


図5. 熱電物性パラメーターのキャリア濃度依存性

このような方法論から、優れた熱電材料の選定指針として高い移動度 μ と低い κ_{ph} を持つ物質が探索され、高い μ には軌道の重なり大きい等核共有結合的な原子間結合が、低い κ_{ph} には重い構成元素と複雑な結晶構造が望ましいことから、 Bi_2Te_3 系や PbTe 系など重元素を主成分とする共有結合性の強い化合物半導体が選定され、過去30年以上の長きに渡って実用材料として用いられてきた。これらの物質は、現在でも当該温度領域において最も優れた性能を示す熱電材料の一つである。

しかし、最適使用温度は Bi_2Te_3 系が室温から 200°C 程度まで、 PbTe 系が $300\sim 600^\circ\text{C}$ 程度であり、それ以上の温度では十分な性能が得られないだけでなく、材料の蒸発や酸化・熱分解が著しい。さらにゴミ焼却炉や自動車排ガスなどからの廃熱を利用した熱電発電システムの実用化研究が進

められるにつれ、重元素による環境汚染の問題も顕わになってきた。例えば自動車の排ガス温度は通常400~500℃程度だが、フルスロットル時には800℃付近に達する。またゴミ焼却炉の温度は現状でも最高で800℃程度あるから、熱資源の有効利用という点からも高温まで安定に使用できる環境負荷の小さい新材料が望まれる。唯一の高温実用材料であるSi-Ge系合金は、不活性雰囲気中なら1000℃程度まで使用できるが、原材料のゲルマニウムが極めて高価であり、コストが度外視される宇宙・軍用途以外の利用は現実的ではない。

この点で、金属酸化物は一般に高温大気中でも安定であり、低毒性かつ安価で、低コストの製造プロセスも確立しているため、広範な実用化を考える上で大きな期待が寄せられている。

3. 金属酸化物の特徴と熱電材料の可能性

従来の熱電半導体理論は、自由電子モデルに基づく一電子の平均場近似が前提であり、電子-電子間や電子-格子間の相互作用は基本的に無視されている。このモデルは、Siや化合物半導体などバンド幅が広く移動度の高い物質についてはよい近似で、上述のように従来の熱電材料選定指針の理論的根拠を提供してきた。この方法論は、米のSlackにより提唱され新規熱電材料の指導原理として現在広く受け入れられている「Phonon Glass & Electron Crystal (PGEC)」⁹⁾にもほぼそのまま継承されている。充填スキューライトに代表されるPGEC物質と既存材料に共通しているのは、なるべく共有結合性の高い物質を選ぶことによって高い μ を確保し、その構造要素として重い原子や弱結合原子、あるいは大きな結晶空隙を持たせることにより κ_{ph} を下げるという考え方で、基本的に伝導電子は平均場をストレスなく伝導している点では旧来の熱電半導体と同様である。事実これらの物質群では、格子フォノンの散乱中心は電子の伝導経路と空間的に同一あるいは極めて近い場所に位置するので、例えば充填スキューライトでは κ_{ph} の低下に伴って μ が大きく下がってしまい、期待どおりの性能は得られていない。

では、我々がターゲットとしている酸化物は、これらの半導体とどのように違うのだろうか。

価電子が負イオン側へ大きく偏ったイオン性物質中では、伝導電子は陽イオン上に局在する傾向が強く、さらに原子間の軌道の重なりも小さいから、イオン結合性が強い酸化物材料では伝導電子の移動度は一般に小さく、熱電材料としてはどう見ても不利だというのが従来理論から導かれる結論であった。実際、導電性薄膜や電極に用いられている良導電性酸化物の多くは、移動度ではなく金属並みの高濃度キャリアドープで σ を稼いでいるという点でいわば典型的な「金属」であり、このような高いキャリア濃度では大きな S は通常期待できないから、熱電性能が低いという予測はそれほどの外れではない。

この状況を打開する方法の一つは、酸化物における高キャリア移動度の実現であり、もう一つは σ と S と κ を互いに縛り付けている古典的な自由電子モデルからの脱却である。例えばZnO系酸化物は後述するように酸化物としてはキャリア移動度が高く、既存材料に匹敵する電気的な熱電性能を示す。一方、電子や格子の相互作用が強い酸化物で

は、自由電子モデルは破綻している可能性が高い。キャリアが格子歪みを引きずってホッピング伝導するCaMnO₃系ペロブスカイト型酸化物は、移動度がBi-Te系の1/200程度しかないにもかかわらず、性能はBi-Te系の1/7に達するから、移動度から予測される理論値の30倍近い性能を持っていることになる。この事実は、局在化したキャリアがその移動度の値では説明できない優れた熱電性能を示すことを例証している⁹⁾。

酸化物、特に遷移金属酸化物の伝導現象の特徴としては、①イオン性が大きい、②軌道の方向性の寄与が大きい、③物質中で伝導電子が不均一に分布しており、単純に体積で割った電子密度では比較できない、④結晶構造が多様で、低次元構造を取るものも多い、⑤構成元素の不定比性が大きく、結晶構造を保ったまま高濃度の不純物や格子欠陥が導入されうる、といった点が挙げられる。これらの特徴をうまく利用することにより、従来の熱電材料とは全く異なる材料設計が可能になる。例えば、①②によって強相関などの特異な伝導機構による巨大熱起電力が発現し、①③④⑤の寄与により格子フォノンと伝導電子を独立に制御できる可能性が考えられる。

4. 様々な酸化物熱電材料の特徴と性能

図6に、酸化物材料について報告された熱電性能の推移を示す⁶⁻¹²⁾。熱電材料としての酸化物に関する研究報告は、高温超伝導酸化物関連の物性研究を除けば1990年代前半の研究が端緒といえる。初期にはn型材料の研究が進展し、特に我々が見出したZnO系はn型酸化物としては現在に至るも最も大きな ZT を示す高温型の酸化物熱電材料である¹⁰⁾。1997年には、それまで優れた材料が見出されてこなかったp型酸化物に、酸化物全体から見ても異例といつてよい傑出した熱電性能が報告された。この層状酸化物NaCo₂O₄^{11,12)}は、キャリア濃度が古典論から予測される最適値に比べて2~3桁高い「金属」でありながら、熱電能が $\sim 100 \mu\text{V/k}$ と

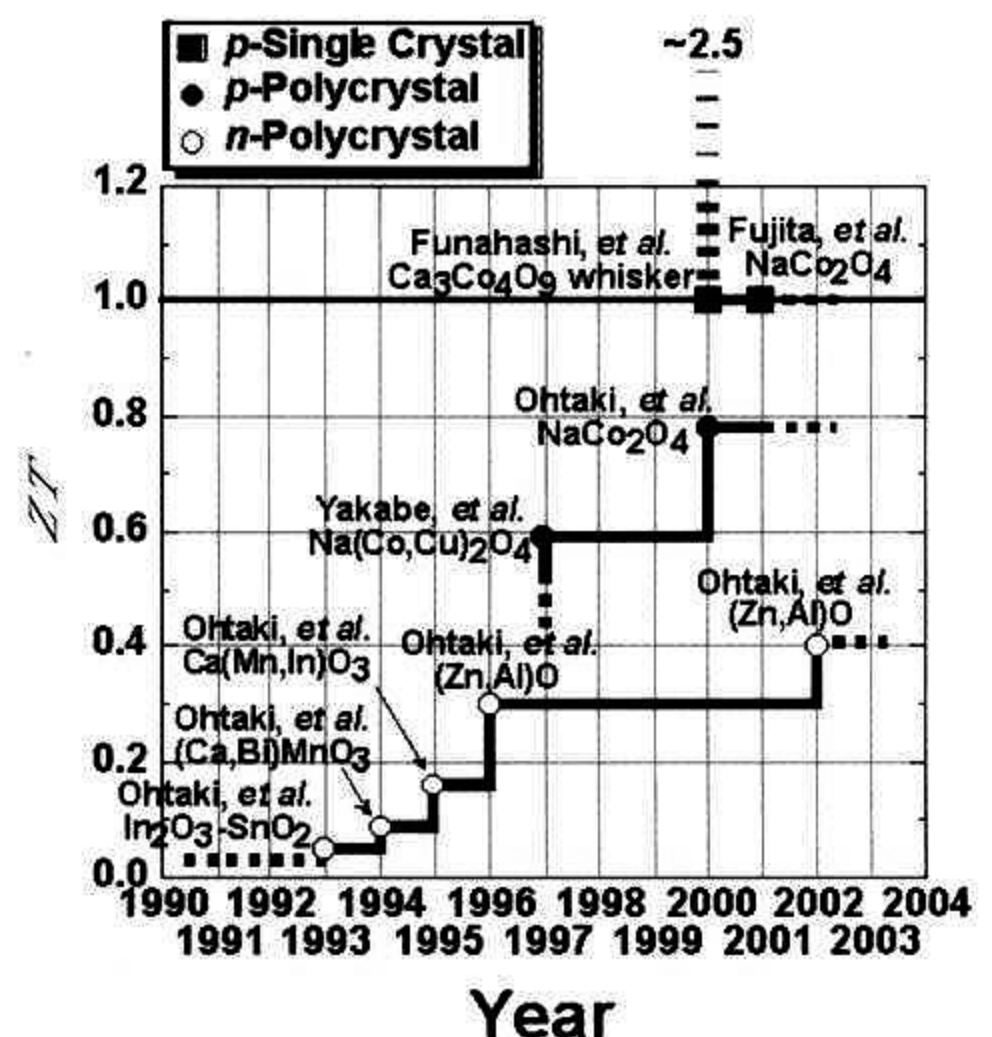


図6. 酸化物熱電材料の最高性能推移

異常に大きく、その理由として高温超伝導酸化物のような電子強相関が考えられている¹³⁾。これを契機にCo系層状酸化物の研究が進み、2000年代に入ると微小な単結晶試料ではあるが $ZT \sim 1$ が達成され^{14,15)}、多結晶試料でも合成法の改良により $ZT \sim 0.8$ が得られている¹⁶⁾。

酸化亜鉛ZnOは約3.5eVの広いバンドギャップを持ち、通常はn型半導体である。電気的な熱電性能を示す出力因子 $S^2\sigma$ は酸化物中最大で、宇宙用熱電発電器に実用化されているSi-Ge系合金に匹敵する。ZnOの伝導帯は Zn^{2+} の4sと4p軌道の性格を強く反映するため、キャリア移動度はAlを2%ドーブしたZnOで $\sim 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (室温)と酸化物としてはかなり高い。Znは金属元素の中では電気陰性度が大きく、ZnO中の Zn^{2+} の価電子状態は炭素やケイ素によく見られる sp^3 混成にむしろ近いことから、酸化物としては共有結合性が強いことが示唆される。

ZnOに1~2%のAlをドーブすると、導電率が室温で3~4桁増大して金属的挙動を示すようになる^{10,17)}。熱電能は温度と共に単調に増大して1000℃では $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ 近くに達する。出力因子 $S^2\sigma$ は、図7に示すように室温から1000℃という広い温度領域で $8 \sim 20 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$ という極めて大きな値が得られる。

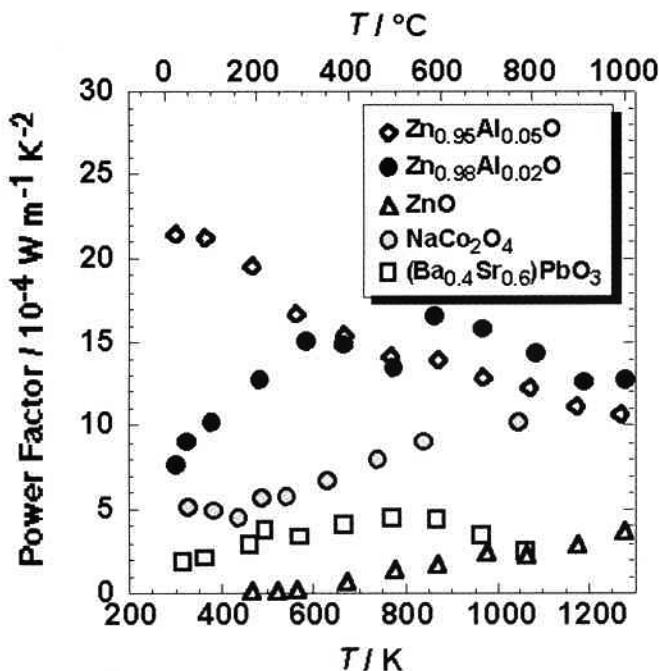


図7. 多結晶酸化物熱電変換材料の出力因子

一方、 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ の κ は室温で $40 \text{ W}/\text{mK}$ 、1000℃でも $5 \text{ W}/\text{mK}$ 程度あり、一般的な熱電材料の数~数十倍に及ぶ。このため大きな出力因子は相殺されてしまい、現時点での性能指数 Z は最大で1000℃での $0.24 \times 10^{-3}/\text{K}$ にとどまるが、高温ほど性能が向上するため、無次元性能指数 ZT は1000℃で0.3と実用水準の3割に達している。

κ を低減する様々な方法が検討されているが¹⁷⁾、フォノン熱伝導率 κ_{ph} は大幅に低減できるものの、 σ が同時に減少してしまうため、結果的に ZT の最大値を更新するには至っていない。原料に酸化物超微粒子を用いることにより、 $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ で973Kにおいて $Z = 0.8 \times 10^{-3}/\text{K}$ 以上、 ZT に換算すると約0.8を達成した¹⁸⁾と報告されたが、追試の報告

例はないようである。我々は緻密なZnO焼結体中に微小細孔を分散させることを試み、 S のみが特異的に増強されることを見出し、概算値で $ZT=0.4$ を得た¹⁹⁾。微細構造制御による熱電性能の向上が期待される。

傑出したp型酸化物熱電材料として知られるようになった $NaCo_2O_4$ は図8のような層状結晶構造を持つCo酸化物で、 CoO_6 八面体が稜共有で平面的に連結した CoO_2 層の間に、約50%欠損したNaの層が挟まっている。キャリア濃度が高く移動度は低いという「金属」でありながら大きな正の熱電能を示し、面内方向の $S^2\sigma$ が室温付近で約 $50 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{mK}^2$ とBi-Te系に匹敵するp型性能を示す^{12,13)}。

この物質の優れた熱電性能の理由は、金属的な高い n にもかかわらず異常に大きな S と、シリカガラスより低い κ にある。前者はキャリアが大きなエントロピーを伴って移動するためと考えられており、スピンのゆらぎによる電子強相関が指摘されている。実際、「重い電子系」と呼ばれるf電子系を持つ物質と同程度の大きな電子比熱係数が測定されている²⁰⁾。具体的な機構としては低スピン状態の Co^{3+} と Co^{4+} 間の電荷移動に伴う大きなスピン自由度の変化が提案されている²¹⁾。酸化物結晶中で低スピン状態を取れる3d遷移金属はCoのみにほぼ限定されており、Co系酸化物のみに優れたp型性能が見出される一つの理由と考えられている。

一方、焼結体の κ は室温から800℃の範囲で1~1.6 W/mK 程度と低く、低 κ 物質の代表とも言えるシリカガラスを下回る²²⁾。層状構造中のNa層のランダムな欠損状態が、固溶体中の点欠陥によるフォノン散乱の増強に似た効果を実現していると推測されている²³⁾。ただし、最近の単結晶試料の測定では面内方向の κ は室温付近で $20 \text{ W}/\text{mK}$ 、500℃で $5 \text{ W}/\text{mK}$ と非常に高い¹⁵⁾。多結晶試料では結晶子のランダム配向や粒界が大きく寄与していると考えられる。

多結晶試料の性能は現状では単結晶の物性値からの類推よりかなり低い。Naの不定比性が顕著で、調製条件による物性のばらつきが大きいことも一因であろう。我々は単相の焼結体試料を粉砕して再び焼結させる「2段階焼結」を行ったところ、 S と σ の双方が20~40%向上し、600℃で $Z = 0.88 \times 10^{-3}/\text{K}$ 、無次元性能指数は800℃で $ZT = 0.78$ を

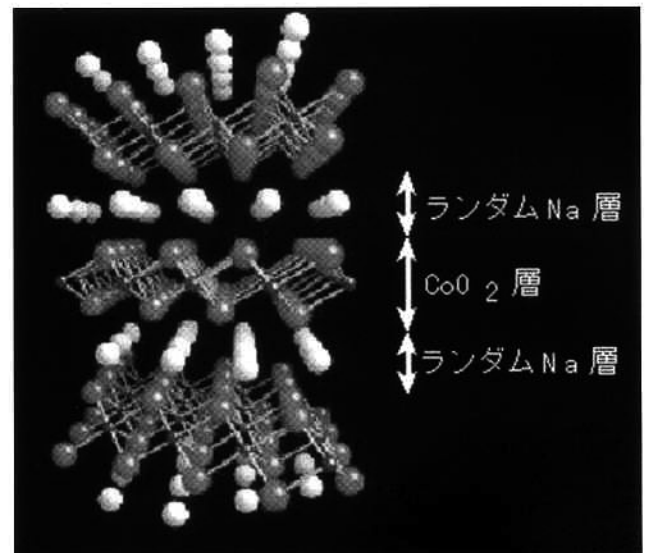


図8. 層状構造酸化物 $NaCo_2O_4$ の結晶構造

得た^{16,24)}。反復焼結により結晶子内部の二次元性が向上するとともに、粒界の状態が改善されたと考えられる。

他の層状コバルト酸化物としては、Co-232相と呼ばれる $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_y$ やCo-225またはCo-349相と呼ばれる $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ などが見出されている。詳細は他の総説等^{2,25,26)}に譲るが、特に後者は単結晶ウィスカーでZTが約1~2.5という性能が報告され、今後の進展が注目されている。

これまで報告された主な酸化物熱電材料の性能指数の温度依存性を、既存または研究中の非酸化物熱電材料と比較して図9に示す。特に NaCo_2O_4 を始めとする層状Co酸化物においては、キャリア伝導層での電子相関による大きな熱電能と、ランダム層や格子のミスフィットなどに起因する低い熱伝導率が特徴的で、少なくともp型酸化物材料に関しては、実験室レベルなら既にほぼ実用水準に達しているといつてよい。今後の課題はp型材料の最適化と安定性の追求、そしてなによりも相方となる優れたn型酸化物材料を見出すことである。

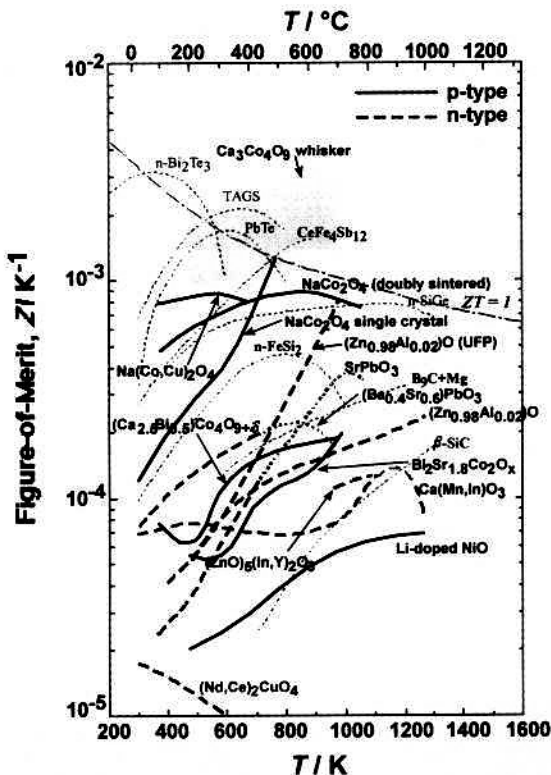


図9 酸化物と他の熱電変換材料の性能指数

5. おわりに

広く分散した廃熱エネルギーを熱電発電で有効エネルギーとして回収しようとした場合の潜在熱電発電電力量の試算がある²⁷⁾。それによると、対象を移動体熱源、コージェネレーション廃熱、一般産業廃棄物焼却熱、産業用プロセス廃熱の4種の廃熱源とし、熱電素子の性能として現状レベル($ZT=0.77$)と中期目標レベル($ZT=2$)を想定した場合、表1に示すように現状レベルでも年間1万8千ギガワット時の発電量になり、これは石油換算で年間450万キロリットル、実に100万kW級原子力発電所の2基分強、横浜市4つ分の年間家庭用電力量に相当する。例えば自動車廃熱の場合は素子材料の性能を含めたモジュール効率が約5% (車種や部位によって若干違う)、廃熱有効利用率は50%と仮定されている。全体のシステム効率は2.5~7%程度として

計算されており、これは現在NASAが採用している深宇宙探索用の熱電発電機の効率と同程度だから、現状の材料性能を考へてもさほど無理な仮定ではない。細かな前提条件には議論があるだろうが、熱電発電による未利用熱エネルギー回収が実用化された場合には、極めて大きな経済波及効果を持つことを端的に示すものといえる。また、自動車廃熱回収モジュールの価格を1台当たり1万円とすれば、年間自動車販売台数を700万台として年商700億円の新規市場が出現することになり、新産業創生への期待も大きい。安価・安全・軽量で使いやすい酸化物熱電材料の実用化が切望される。

6. 文献

- 1) 大瀧倫卓: 金属, 68, 1101 (1998).
- 2) K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama, Ed.: "Oxide Thermoelectrics for Recent Research Developments in Applied Physics", Research Signpost, Kerala, India (2002).
- 3) 上村欣一、西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988).
- 4) D. M. Rowe, Ed.: CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Inc., Boca Raton (1995).
- 5) C. B. Vining: in CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Inc., Boca Raton, p.279 (1995).
- 6) M. Ohtaki, et al.: Proc. 12th Int. Conf. Thermoelectrics, IEEEJ, Tokyo, p.212 (1993).
- 7) M. Ohtaki, et al.: J. Mater. Chem., 4, 653 (1994).
- 8) M. Ohtaki, et al.: Proc. 13th Int. Conf. Thermoelectrics, AIP, p.115 (1994).
- 9) M. Ohtaki, et al.: J. Solid State Chem., 120, 105 (1995).
- 10) M. Ohtaki, et al.: J. Appl. Phys., 79, 1816 (1996).
- 11) H. Yakabe, et al.: Proc. 16th Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE 97TH8291, IEEE, Piscataway, p.523 (1997).
- 12) I. Terasaki, et al.: Phys. Rev. B, 56, R12685 (1997).
- 13) 寺崎一郎: 固体物理, 33, 217 (1998).
- 14) R. Funahashi, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 39, L1127 (2000).
- 15) K. Fujita, et al.: Jpn. J. Appl. Phys., 40, 4644 (2001).
- 16) 大瀧倫卓, 前田英司: 粉体および粉末冶金, 47, 1159 (2000).
- 17) 大瀧倫卓: Materials Integration, 13, 27 (2000).
- 18) 草野大介, 堀康彦, 泉邦和, 梶川武信, 志田啓亮: 日本金属学会誌, 63, 1429 (1999).
- 19) M. Ohtaki, et al.: Proc. 22nd Int. Conf. Thermoelectrics, in press (2003).
- 20) Y. Ando, et al.: Phys. Rev. B, 60, 10580 (1999).
- 21) W. Koshibae, et al.: Phys. Rev. B, 62, 6869 (2000).
- 22) M. Ohtaki: Proc. 18th Int. Conf. Thermoelectrics, IEEE 99TH8407, IEEE, Piscataway, p.565 (1999).
- 23) K. Takahata, et al.: Phys. Rev. B, 61, 12551 (2000).
- 24) E. Maeda, et al.: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 25, 237 (2000).
- 25) 松原一郎, 舟橋良次: セラミックス, 36, 582 (2001).
- 26) 大瀧倫卓: 熱処理, 41, 114 (2001).
- 27) 大熊謙治, 太田敏隆, 梶川武信: 熱電変換シンポジウム'99論文集, 96P (2001).