

# 酸化物を利用した高効率熱電発電プロジェクト



図1 熱電発電の様子(牧野研究室(京都大学)にて)  
熱電半導体による熱-電気直接発電で小型モーターが回転している。



(a)コバルト酸カルシウム (b)アルミドープ酸化亜鉛  
図2 生成した熱電酸化物

## 1. はじめに

近ごろ、原油の高騰や地球温暖化といった深刻な問題が取り上げられ、エネルギー問題が身近なものとして実感させられるようになってきた。そのような状況で、風力発電や太陽光発電など自然エネルギーを利用した発電が環境にやさしい発電として着目を浴びており、あらゆるエネルギーを発電に利用しようとする動きが活発になっている。その一方で熱エネルギーの多くは廃棄され、その量は一次エネルギーの60%にも及ぶことが知られている。理由として、温度が低い熱(廃熱)を発電に利用しにくいことが挙げられる。このような使えない廃熱から発電する技術として、熱電発電<sup>(1)</sup>と呼ばれる半導体を用いた直接発電が一つの選択肢として挙げられる(図1)。1998年には体温で発電して駆動する腕時計が発売された<sup>(1)</sup>ように、体温のような、本来発電に使えないような極めて低い温

度(質の低い)をもつ熱から発電できる技術である。効率が低いためコスト高で、いまだに日常で目にしない技術であるが、宇宙では30年以上も前から利用されており、実績もあがっている。近年は、新規材料やナノテクノロジーを利用した高効率化でコストを下げる研究が世界中で活発である<sup>(2)</sup>。ここでは、産学連携で実用化を目指す取り組み(知的クラスター創製事業(第二期 福岡・北九州・飯塚地域)(テーマ24:ナノ構造制御による金属酸化物の高性能化とLSI応用の研究開発))について紹介したい。

## 2. 酸化物を利用した熱電発電

1822年にゼーベックが熱電発電を発見して以来、さまざまな材料の特性が調べられ、室温付近で最も効率の良い熱電発電が行える物質として現在知られているのが、ビスマステルライド化合物( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )である。これにアンチモン(Sb)を加えるとp型、セレン(Se)を加えるとn型となり、p-n接合の熱電発電デバイスを作ることができる。すでにアメリカHi-Z社は、トラックの廃熱で発電できる熱電モジュールHZ-14を実用化している。ところが上記4物質は珍しい材料ではないものの重金属であるうえ、自動車への応用のような大量消費を視野に入ると十分な埋蔵量が望める物質でもないのが厳しい現状である。いっぽう、1990年代の初めごろから酸化物を利用した熱電発電が提案され、日本人研究者が得意としている<sup>(3)</sup>。酸化物は製造コストが抑えられるうえ、大気中での使用を考えると抜群の耐久性を誇る。酸化物熱電発電が提案され15年ほど経過した現在では、熱電発電の実用化の目安となる物性、性能指数ZT

が1に迫る高効率な材料まで提案されるようになってきた。本プロジェクトでは、熱電発電に利用できる酸化物のなかから、p型としてコバルト酸カルシウム $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 、n型としてアルミドープ酸化亜鉛((Zn, Al)O)を選択し、計画を進めている。

## 3. プロジェクトの現状

酸化物を用いた熱電材料として、コバルト酸カルシウムとアルミドープ酸化亜鉛を作製できるようになり(図2)、その特性を測定しながら素子の発電効率向上を目指しているところである。熱電発電に適した材料としては、ゼーベック係数(熱起電力)が大きいこと、電気伝導度の大きいこと、熱伝導率の小さいことが挙げられる。電気伝導度を大きく保ちながら、熱伝導率を低く抑えることは、相反するものを目指していることになるため通常不可能な目標であるが、近年のナノテクノロジーの進歩により、次々と新たな成果が発表されている<sup>(4)(5)</sup>。われわれの研究グループも多孔体を利用する独自の手法で熱伝導率を低く抑えるところまでは達成できており、引き続き高効率化を目指しているところである。

(原稿受付 2008年9月29日)

[宮崎康次 九州工業大学]

### ●文献

- (1) 坂田 亮編集, 熱電変換工学, (2001), リアライズ社。
- (2) Majumdar, A., Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures, *Science*, **303** (2004), 777-778.
- (3) Koumoto, K., ほか, Rowe, D. M. Ed., Oxide Thermoelectrics, *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, (2006), CRC Press.
- (4) Hochbaum, A. I., ほか, Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires, *Nature*, **451** (2008), 163-168.
- (5) Poudel, B., ほか, High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys, *Science*, **320** (2008), 634-638.