

酸化物系熱電変換材料の現状と将来 ～太陽光/熱電ハイブリッド発電デバイスの 構築を目指して～

河本 邦 仁*

1. はじめに

これまで築いてきた化石燃料依存社会がグローバルな地球温暖化、気候変動をもたらすという極めて重大なジレンマを生み出してきたため、将来は太陽エネルギー利用社会へと移行していかねばならないと誰もが考えるようになってきた。地球に降り注ぐ太陽エネルギーの量は膨大であり、そのうち利用可能とされる量(年間)は世界の一次エネルギー年間供給量の実に約60倍に達する(表1)⁽¹⁾。これは、化石燃料(石油、石炭、天然ガス)の合計埋蔵量に匹敵するほどの量である。地球を破壊に導く枯渇性エネルギー源への依存を極力抑えて、非枯渇性の太陽エネルギー利用を本気で考える時期にきていることは極めて明白であり、熱電変換科学・技術に関わる研究開発も今後は太陽エネルギー利用に積極的に貢献していかなければならない。

ビスマステルルに代表される従来材料を用いた単独システムで、太陽熱を利用する大規模の熱電発電を行うのは現実的には不可能である。非常に高いZTの材料が出てきても状況はそれほど変わらないであろう。むしろ熱電発電デバイスを

表1 地球に降り注ぐ太陽エネルギー量⁽¹⁾.

		エネルギー量 (石油換算トン)
太陽光		
地球へ照射される光エネルギー:		174 PW
実際に利用可能な光エネルギー:		1 PW
利用可能な太陽エネルギー量(年間)		7.53×10^5 Mtoe
世界の一次エネルギー年間供給量(2008年)		0.12×10^5 Mtoe
化石燃料 埋蔵量(2007年)		
石油	1兆2379億バレル	1.68×10^5 Mtoe
石炭	8475億トン	5.87×10^5 Mtoe
天然ガス	177兆 m ³	1.84×10^5 Mtoe
ウラン	547万トン	0.75×10^5 Mtoe
埋蔵エネルギー量合計		10.14×10^5 Mtoe

単独で使うのではなく、他のエネルギー変換、貯蔵デバイスと組み合わせたエネルギー集積システム(Integrated Energy System)の設計を行って、熱電発電のメリットを生かしていくのが得策と考えられる。そこで本稿では、最近提案している太陽光/熱電ハイブリッド発電デバイスの紹介と実用化のために要求される新しい熱電変換材料を概説した後、我々が現在開発に取り組んでいる酸化物系材料をご紹介します。

2. 太陽光/熱電ハイブリッド発電デバイスの提案

太陽光のエネルギースペクトルは図1に示すように、5%が紫外光、50%が可視光、45%が赤外光からなる⁽²⁾。このうち可視・紫外～近赤外光は太陽電池で電気に変換できるが、吸収されない残りの光は使われないまま逃がしているのが現在の太陽光発電である。使われない光の多くは赤外光(線)である。一方、赤外線は物体に吸収されて熱に変わるので、水を温水にして供給したり、水蒸気にしてタービン発電するのに利用できる。また、この赤外線を熱電モジュールに直接吸収させて温度差発生により発電することもできる⁽³⁾。

我々は最近、広い波長範囲にわたる太陽光をできるだけ無駄なく利用するために、太陽電池と熱電モジュールを直接組み合わせたハイブリッドデバイスを考案した(図2)⁽⁴⁾。色素増感太陽電池(DSSC)、選択光吸収膜(SLA)、熱電モジュール

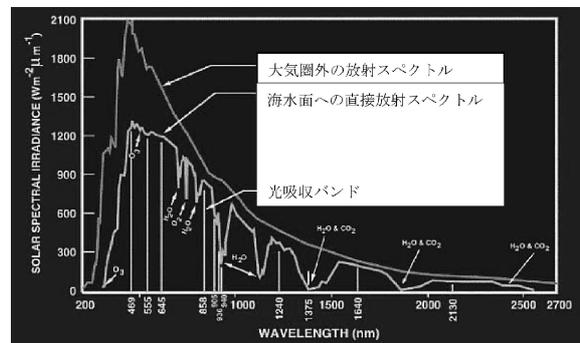


図1 地球表面と地球大気表面における太陽放射スペクトルの比較⁽²⁾.

* 名古屋大学教授；大学院工学研究科 科学技術振興機構 CREST；研究代表者(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)
Present Status and Future Prospects for Oxide-based Thermoelectric Materials ~To Create PV/TE Hybrid Power Generation Device~;
Kunihito Koumoto(Nagoya University, Nagoya)
Keywords: solar cell, thermoelectric, hybrid device, strontium titanate, 3D superlattice, quantum confinement, energy filtering
2010年11月28日受理

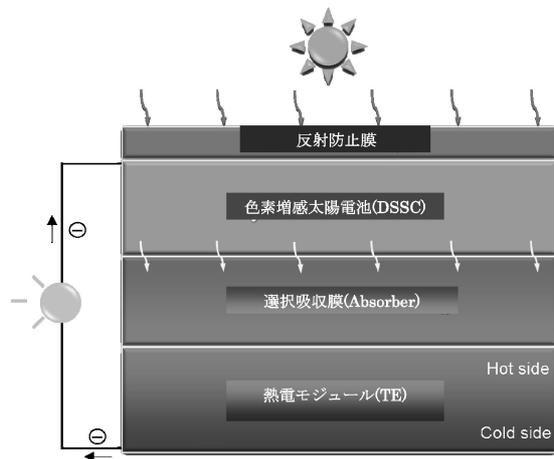
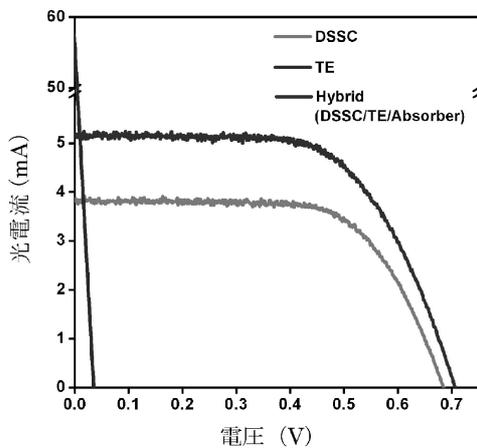


図2 太陽電池/熱電ハイブリッド発電デバイス⁽⁴⁾.



測定値	J_{SC}/mA	V_{OC}/mV	FF	η /%
コンポーネント				
DSSC	3.84	684	0.662	7.73
TE	55.56	35	0.25	2.16
Hybrid (DSSC/Absorber/TE)	5.13	705	0.64	10.22

1Sun, AM1.5 illumination. T_{hot} : 69±1°C, T_{cold} : 0±1°C.

図3 ハイブリッドデバイスの発電評価結果.

ル(TE)の3つのパーツを直接重ねたものである。このデバイスに太陽光が当たると、まずDSSCで紫外～可視光の一部が吸収されて光発電する。次いで、透明なDSSCを透過する残りの光(赤外線も含まれる)はSLAでほぼ90%吸収されて熱に変わり、TEの上部が加熱され、温度差が付与されて熱電発電する。こうして、太陽光発電と太陽熱発電を一つのデバイスで行うことができるため、デバイス全体のエネルギー変換効率を大きくすることができる。

ハンドメイドのDSSCと市販のSLAおよびTEモジュール(ビスマステルル系を使用)を組み合わせたデバイスの発電出力評価(I-V特性)を行った例を図3に示す。DSSC単独ではエネルギー変換効率は7%そこそこしかないが、TEを組み合わせることにより10%を超えてくる。さらに高性能TEモジュールを用いた評価では、小面積ではあるが14%を超える変換効率を得られており、ハイブリッドデバイスの有用性を確認している。デバイスの作製は簡単で、多数並べてつなぐことによって相当程度の発電を行うことが可

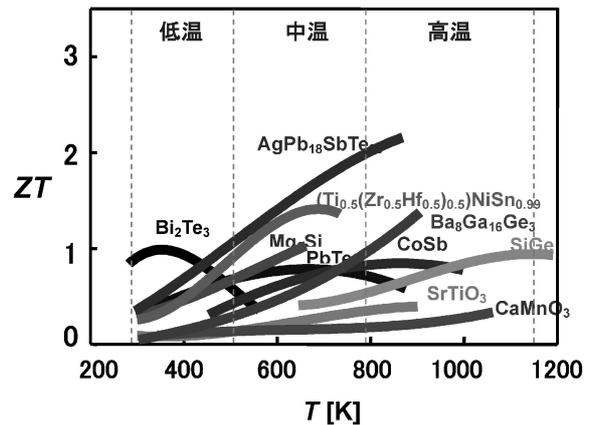


図4 n型バルク熱電変換材料のZTの温度依存性⁽⁵⁾.

能であるので、すぐにでも使えそうである。

しかし、このデバイスをさらに高性能化とともに実用化していくためには、DSSCの性能向上もさることながら、TEの低価格化が不可欠である。すなわち、ビスマステルル系材料は後述する様々な問題を抱えた材料であるため、これに替わる新しい熱電変換材料を開発必要がある。

3. 求められる熱電変換材料

これまでに報告されてきた新材料の無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ (Z : 性能指数, S : ゼーベック係数, σ : 導電率, κ : 熱伝導率, T : 絶対温度)と温度の関係を図4に示す⁽⁵⁾。ビスマステルルは室温～423 Kでは最高性能を誇るが、有毒性、資源量の少なさ(Ptよりクラーク数が小さい!), コスト、重量等の欠点が熱電変換材料としての広い実用化、普及を拒む要因になってきた。そこで、これを超える(代替する)材料が探索され、少なくとも中温(500~800 K)~高温(>800 K)ではビスマステルルを超える新材料が続々と報告されてきた。しかし、酸化物以外の非酸化物材料はZTが高くても耐酸化性や耐熱性に劣るばかりか、有毒・少資源量・高コストなため廃熱回収・電力変換には実用化しにくく、しかも低温域ではビスマステルルにかなわないため、真に有用な材料になっていない。低温(300~500 K)でビスマステルルを超える材料を開発しなければ、太陽熱発電は陽の目を見ないであろう。

次節では、我々がすでに低温域のn型候補材料として提案しているチタン酸ストロンチウム $SrTiO_3$ (STOと略称)について、その可能性を見てみよう。

4. 酸化物系熱電変換材料

STOはLaやNbなどをドーピングしてn型縮退半導体にすることができ、これらは室温でビスマステルル系に匹敵する出力因子を発現するが、熱伝導率が10 W/mK以上と高いために低いZT(室温で約0.08)しか示せない⁽⁶⁾。ナノ粒子化を行えば、室温の熱伝導率を単結晶の約12 W/mKから約2 W/mKくらいまで1/6に低減でき⁽⁷⁾、仮に導電率、ゼーベック係数をバルク単結晶の値に保つことができれば、ZTは

6倍上げられ0.48@300 K くらいの値は得られる。しかし、熱伝導率を低減するだけではビスマステルを超えられない。

ZT をさらに向上するには、熱伝導率低減だけでなく Z に比例する出力因子($S^2\sigma$)を同時に増大してやらねばならない。それには、量子閉じ込め効果やエネルギーフィルタリング効果等を利用して電子輸送特性を上げてやる必要がある。そこで、Dresselhaus等⁽⁸⁾が、 Bi_2Te_3 をナノメートルオーダーまで薄くすると量子閉じ込め効果により ZT が飛躍的に増大することを示した理論的予言に基づいて、STO絶縁層(バリア層)とSTO:Nb半導体層(井戸層)を交互積層させて人工超格子を形成し、層と平行方向の電子輸送特性を調査したところ、井戸層が4単位格子厚み以下の厚みになると導電率はほぼ変化しないでゼーベック係数のみ急激に増加することが判明した⁽⁹⁾。これはまさに井戸層で2次元電子ガス(2DEG)の量子閉じ込め効果が起こっていることを示すもので、井戸層(2DEG層)のみの性能を見積ると、 $ZT=2.4@300\text{ K}$ という極めて高い値が得られた⁽⁹⁾。

STO人工超格子の井戸層(2DEG)が巨大な熱起電力を発生する現象は、Fermi準位近傍の状態密度(DOS)の増加による有効質量の増大が関与していると解釈される。2DEG層のキャリア濃度およびキャリア移動度はともにバルクの値が保持されるため、熱起電力の増大がそのまま ZT の増大に反映される。したがって、“2DEG層”は ZT 向上をもたらす有力なナノ構造単位とみなすことができる。

我々は以上の検討結果から、低温(300–500 K)で $ZT>1$ を発現できるバルク熱電変換材料として、**図5**に示す3D超格子セラミックスを着想した⁽¹⁰⁾。粒子はLa-STOナノキューブ、粒界はNb-STOの2次元電子ガス層(2DEG層)からなる。粒径は10 nm以下、粒界2DEG層はSTOの1単位格子に相当する厚みを理想構造としている。このモデル材料の ZT をポテンシャルバリア高さと粒内キャリア濃度の関数としてシミュレーションした結果を**図6**に示す。シミュレーションの詳細については文献(10)を参照していただきたいが、得られた重要な点は、最適バリア高さにおける ZT が室温で1を超え、ビスマステルを超える性能を示したことである。大変心強い結果である。

酸化物材料を含めて最近開発された熱電変換材料は中温～高温で高い ZT を示すが、室温付近ではいずれもビスマステルよりはるかに低い ZT しか示せないことを考えると、STOの“2DEG層”は低温域(300–500 K)の ZT を増大させるのに極めて有効なナノ構造であるといえる。バルクナノ材料は高温に曝すとナノ粒子が粒成長して性能を劣化させると考えられるので、低温域でしか使用できないが、ビスマステルが抱えるさまざまな問題(資源、毒性、コスト、etc.)を鑑みると、3D超格子STOセラミックスはビスマステルを超える(代替する)有望な材料になると期待される。

5. 今後の展望

3D超格子セラミックスはまだ実現していない。これを実現するには通常の材料プロセスに替わる新しいプロセスが必

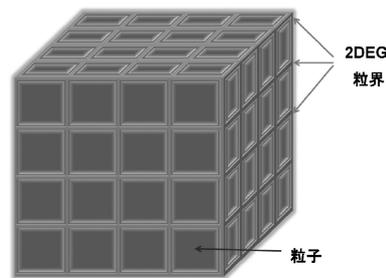


図5 3D超格子セラミックスの構造；粒子：La-STO，粒界：Nb-STOの2DEG層⁽¹⁰⁾。

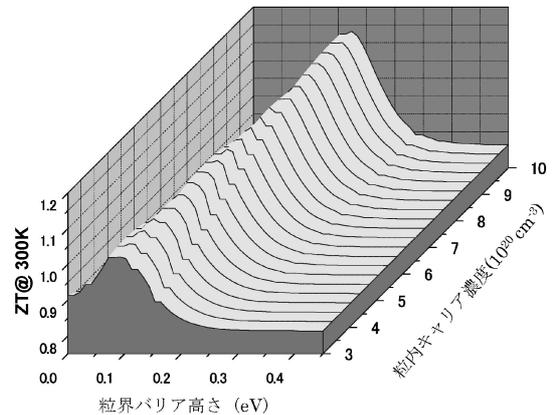


図6 3D超格子STOセラミックスの ZT と粒界バリア高さおよび粒内キャリア濃度の関係⁽¹⁰⁾。

要である。我々は10 nm前後のSTOナノキューブを合成するプロセスを開発したが⁽¹¹⁾、キューブ表面にさらにNbを結合し、これらを3次元の秩序構造へと集積したのち、緻密化と同時にNbを粒界へ(デルタ)ドーピングする必要がある。このプロセスは大変困難だがやりがいがあるもので、鋭意開発に取り組んでいる。

一方、ビスマステルに替わるp型材料の候補が未だになく、この探索・開発も今後の大きな課題である。知恵を結集して早急にやる必要がある。

文 献

- (1) 地球環境問題を考える懇談会、「生存の条件-データ集」, 旭硝子財団, (2010) p. 71.
- (2) <http://ja.wikipedia.org/wiki/>
- (3) R. Amaty and R. J. Ram: J. Electron. Mater., **39**(2010), 1735–1740.
- (4) N. Wang and K. Koumoto: CP200910216162.8 (2009).
- (5) 河本邦仁他：マテリアルステージ, **10**(2010), 34–37；セラミックス, **45**(2010), 533–537.
- (6) S. Ohta, H. Ohta, K. Koumoto, *et al.*: J. Appl. Phys., **97**(2005), 034106; Appl. Phys. Lett., **87**(2005), 092108.
- (7) Y. F. Wang, K. Koumoto, *et al.*: Appl. Phys. Express, **3**(2010), 031101.
- (8) M. S. Dresselhaus, *et al.*: Phys. Rev. B, **47**(1993), 12727–31; Phys. Rev. B, **47**(1993), 16631–34; Appl. Phys. Lett., **74**(1999), 4005–7.
- (9) H. Ohta, K. Koumoto, *et al.*: Nature Mater., **6**(2007), 129.
- (10) R. Z. Zhang, K. Koumoto, *et al.*: J. Am. Ceram. Soc., **93**(2010), 1677–1681; K. Koumoto, *et al.*: Annu. Rev. Mater. Res., **40**(2010), 363–394.
- (11) K. Fujinami, *et al.*: Nanoscale, **2**(2010), 2080–2083.