

熱電発電の実用化に向けた高効率化と毒性・希少元素代替

— 未利用熱エネルギーの革新的活用に向けて —

太田 道広

熱電発電が抱える二つの課題である、低い変換効率と毒性・希少元素の含有を解決するために、国内外の研究機関と共同して、前者についてはナノテクノロジーを、後者は元素代替を用いて解決を試みている。脚光の当たりやすい材料開発のみならず、泥臭いモジュール開発等にも精力的に取り組み、熱電発電の高効率化、低毒性化、低コスト化に道筋をつけた。さらに、熱電発電の市場開拓に積極的に関与するために、これら研究成果をもとにベンチャー企業を設立した。この論文では、基礎研究から起業までの各ターニングポイントで、著者がとった研究戦略について議論する。

キーワード: 熱電発電、ナノ構造化、元素代替、技術移転、国際共同研究

High performance thermoelectrics for power generation using earth-abundant and low toxicity elements

—Toward developing an innovative waste heat recovery system—

Michihiro OHTA

We have successfully realized greater thermoelectric performance through nanotechnology and developed alternative materials that are more abundant and less toxic than the conventional materials. These studies were conducted in collaboration with domestic and overseas research institutions. A comprehensive effort to all aspects of thermoelectrics, *i.e.* from materials to module, has realized high-performance and environmentally friendly technologies. A startup company was founded in order to develop the thermoelectric market for these technologies. This article describes the research and development strategies employed to achieve practical use of thermoelectric power generation.

Keywords: Thermoelectric power generation, nanostructuring, element strategy, technology transfer, international collaborative research

1 はじめに

普段の生活ではあまり意識されないかもしれないが、注意して我々の身の回りを見てみると、自動車、工場、パソコン等から、膨大な廃熱が利用されずに捨てられていることに気が付く。米国ローレンス・リバモア国立研究所がまとめた2016年の推定によると、米国において、一次エネルギーの中で有効活用されているのはわずか30.8%であり、実に66.4%が活用されずに捨てられている^[1]。エネルギーの最終形態は熱であるので、すなわち、このほとんどが未利用熱である。日本には少し古い推定しかないが、状況は米国と類似しており、1998年において、未利用熱は一次エネルギーの66%に達している^[2]。エネルギー白書を見てみると、1998年における日本国内の一次エネルギーの供給量は 18×10^{18} Jであるので^[3]、未利用熱は 12×10^{18} Jと膨大な量になる。人類はエネルギーを有効活用できていな

い。我々が直面しているさまざまなエネルギー・環境問題を解決するための一つの戦略がこの未利用熱の有効活用であり、その実現の鍵を握る技術がこの論文で取り扱う熱電発電^[用語1]である。熱電発電を用いることで、膨大な未利用熱を利用価値の高い電気エネルギーとして活用できる。

一般には聞きなれない熱電発電という技術は、これまで宇宙開発の中で使用されて発展してきた。1950年代の宇宙開発の黎明期から現在に至るまで、熱電発電は太陽光の届かない領域を探索する宇宙船等で、放射性同位体の崩壊熱を熱源とした重要な電源として用いられている^[4]。失敗の許されない宇宙開発において長年使用されてきたという事実は、熱電発電が高い信頼性を有する技術であることを証明している。近年、この熱電発電を、エネルギー・環境問題が深刻化する中で、民生分野でも利用しようとする試みが本格化している。例えば、12%の発電効率を示

産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門 〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央第2
Research Institute for Energy Conservation, AIST Tsukuba Central 2, 1-1-1 Umezono, Tsukuba 305-8568, Japan E-mail: ohta.michihiro@aist.go.jp

Original manuscript received July 3, 2017, Revisions received August 15, 2017, Accepted August 16, 2017

す熱電モジュール¹⁾を開発して自動車に搭載すると、7%の燃費改善が見込めるとの試算がある¹⁵⁾。ここで、熱電モジュールはマフラーの触媒後に設置することを想定しており、廃熱の温度は約720 Kである。

宇宙と民生分野においては、当然のことながら、熱電発電に要求される性能は異なる。民生応用においては、さらなる高効率化を達成すること、かつ熱電発電の核となる熱電材料に毒性や希少元素を極力使用しないことなどが要求される。さらに、民生分野で社会実装するために、熱電モジュールに加えて、その周辺技術（例えば、未利用熱を集めて熱電モジュールまで運ぶ技術）を開発してシステム化し、実際に使用実績を積むことが重要となる。その上、性能評価等の点で共通ルール（標準技術）を策定することなども必要である。著者はこれら熱電発電の抱える課題を、所属機関である産業技術総合研究所（産総研）はもちろん、国内や海外の研究機関と共に、複数の学問分野が横断した学際的な研究を実施して、一つずつ解決している。この論文では、図1に示す、高効率化、毒性・希少元素の代替、使用実績を積むためのベンチャー創業等、これまでの研究開発プロセスと、現在取り組んでいる実証実験等の研究開発で想定しているシナリオについて議論する。

2 国際的な枠組みの中でナノテクノロジーを活用して高効率化を達成

2.1 熱電材料と熱電モジュールの開発の間に横たわる障壁

熱電発電では、熱電材料のゼーバック効果を利用して、高温部と低温部の温度差（熱）を電気に変換する。そのため、熱電発電の高効率化を達成するためには、まずは、高性能な熱電材料を開発する必要がある。つまり、この分

野では材料研究が主たる研究課題で花形である。一方で、熱電モジュール開発においては、高温域でも安定して動作する電極の開発、熱かつ電気の流れを考慮した回路設計等、材料研究と比較すると泥臭い研究開発が要求される。このため、脚光の当たりやすい材料開発に多くの資源が投入される傾向にあり、モジュール開発には十分な資源が割り当てられてこなかった。

そこで、2010年度から2014年度まで実施された経済産業省（経産省）の日米等エネルギー技術開発協力事業（日米クリーン・エネルギー協力）において、この障壁を超えるべく、米国等との国際的な協力の中で、我々は、材料からモジュール開発までの学際的な研究開発を進めた。その結果、熱電材料とモジュール、両方において従来技術を凌駕する高効率化を達成した。

2.2 日米技術融合による熱電材料と熱電モジュールの開発

優れた熱電材料には、以下の二点の特性が求められる。一つに、高い発電量を得るために、電気を良く流す、すなわち電気抵抗率が低いことが求められる。さらに、熱電発電においては温度差を利用して発電するために、温度差を維持するために熱を流さない、すなわち低い熱伝導率が要求される。ただし、一般には、金属のように電気を良く流す材料は熱も良く流し、一方で、ガラスのように熱を流さない材料は電気も流さない。すなわち、熱電材料には、電気に対しては金属のようであり、一方で熱に対してはガラスのようである、相反する特性を一つの材料に共存させることが要求される。この概念は、Phonon-Glass and Electron-Crystal (PGEC) として知られており¹⁶⁾、20世紀ではその実現は困難を極めた。

2000年代に入ると、米国では、クリントン大統領（当時）

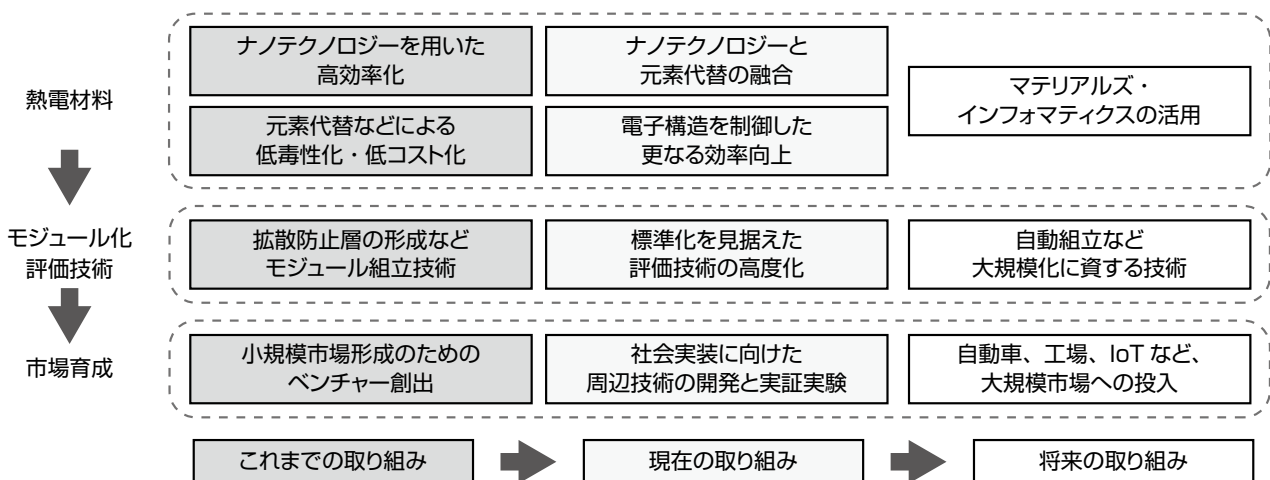


図1 熱電発電の普及のために著者らが実践してきた取り組みとこれから材料からモジュール、そしてそれらを用いた市場形成まで、学際的な研究開発を実施している。

が掲げた National Nanotechnology Initiative の国家戦略のもとで、さまざまな分野においてナノテクノロジーに関する研究開発が加速的に進んだ。例に漏れず、熱電材料でも高効率化を達成するために、ナノテクノロジーを利用して、電気と熱の輸送特性を個別に制御することを目的とした研究が推進された。ナノテクノロジーに関する研究開発は、熱電材料に限らずさまざまな分野で、当初、ナノドット（0次元）から薄膜（2次元）を舞台に推進された。一方で、温度差をつけるためにある程度の高さが必要な熱電材料は、バルク体（3次元）で使用されることが多く、そのため、ナノテクノロジーを適用することは困難を極め、結果が出るには時間がかかった。2004年、ついに、Michigan State University の Kanatzidis, Mercouri G.（現在、Argonne National Laboratory (ANL) と Northwestern University（ノースウェスタン大））のグループが、宇宙開発等で使用されてきたテルル化鉛（PbTe）のバルク体を土台として、そこに銀（Ag）、ピスマス（Bi）、追加のテルル（Te）を添加させることで、母相（PbTe）とは異なるナノサイズの第二相（ナノ構造）を形成することに成功した^[7]。ナノ構造は、熱を運ぶフォノンを散乱して格子熱伝導率を低減させ、その結果として、熱電性能指数 ZT ^[用語3] を向上させる。発表当初は、再現性の困難さから実験結果に疑問も呈されたが、我々も含め多くの研究者が実験的試行錯誤を進める中で、ナノ構造の形成で間違いなく高性能が出ることが証明されてきた。

日本では、同時期に、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のもと、高効率熱電変換システムの開発（2002年度から2006年度）というプロジェクトを実施していた。この事業では、ナノテクノロジーによる高効率化の成功前に始まったこともあり、材料研究よりも熱電システ

ムの開発に多くの研究資源が投入されたようである^[8]（著者が産総研に入所する前に立ち上がったプロジェクトで、詳しい経緯はわからない）。産総研もプロジェクトに参画し、小原春彦や山本淳らが熱電モジュールの作製とその評価技術を担当して、それらの技術を蓄積した^[9]。

熱電材料へのナノ構造形成と高効率化の技術を有する Kanatzidis のグループと、熱電モジュールの作製とその評価技術に強い産総研が、2010年度から始まった日米クリーン・エネルギー協力という枠組みの中で協力することが決まり、互いの長所を融合して、5年間（2014年度まで）、ナノ構造を形成した熱電材料とそれを用いたモジュールの開発を実施した。図2に、この共同研究の枠組みと成果を示す。日米技術の融合を促進するために、著者自身が、2011年から2012年まで一時帰国を挟みながら、約1年2カ月、Kanatzidis の研究室がある ANL とノースウェスタン大に滞在して、現地で密に連携を取りながら研究開発を実施したことも、大きな成果につながった。

2.3 バルク体熱電材料にナノ構造を形成することに成功して高効率化を達成

熱電材料へのナノ構造の形成に関しては学術体系が成立しておらず、日米クリーン・エネルギー協力の中では、実験的に PbTe の溶融・凝固プロセスを調整して、熱力学的な観点からナノ構造の形成について検討した。昇温や降温速度、保持温度や時間等を実験的に検討した結果、図3(a)に示す通り、p型の特性を示す PbTe に少量（2.0 at.%）のマグネシウム（Mg）を添加することで、ナノ構造が形成できることを見いだした^[10]。ここで、ナトリウム（Na）は古くから知られているアクセプターであり、この研究では最適な電荷キャリアの濃度となるように 4.0 at.% 添加した。

ナノ構造による ZT 向上の概念図を図3(b)と(c)に示

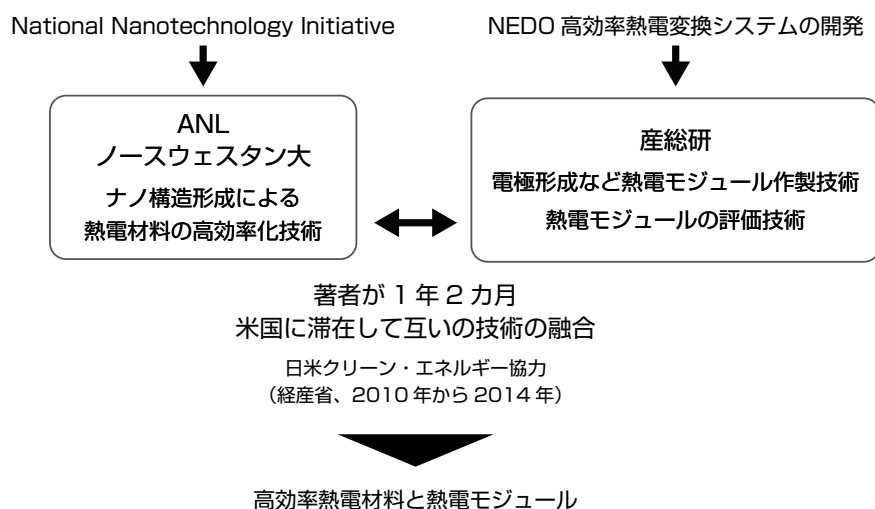


図2 高効率な熱電材料とモジュール開発を実現したANLとノースウェスタン大と産総研の共同研究

す。Mg 添加により形成したナノ構造の周辺に生じる格子歪みは、平均自由行程がナノオーダーのフォノンを効果的に散乱して格子熱伝導率を減少させる (図 3 (b))。一方で、ナノ構造は電気輸送特性 (ゼーベック係数と電気抵抗率) には影響を与えない。この理由は明確ではないが、第一に、ナノ構造とバルク体の界面が平滑であることが影響していることは間違いない。すなわち、界面に空隙等がないことで電荷キャリア (ここではホール) の散乱は引き起こされない。さらに、p 型 PbTe とナノ構造において、価電子帯のバンド・オフセットが小さいこと^{用語 4 [11]} (図 3 (c))、加えて、キャリアの平均自由行程はフォノンよりも短く、すなわち、ナ

ノ構造がキャリアの輸送に影響を与えるにはそのサイズが大きすぎることも要因として挙げられる。まとめると、ナノ構造は、格子熱伝導率のみを選択的に減少させて、一方で p 型 PbTe の優れた電気輸送特性を維持するので、その結果として熱電材料の性能指標である ZT は大幅に向上する。組成 ($\text{Pb}_{0.94}\text{Mg}_{0.02}\text{Na}_{0.04}\text{Te}$) において、 ZT は ~ 1.6 (ナノ構造を形成していない材料の約 1.8 倍) まで向上する (図 4)^[10]。我々が開発に成功したナノ構造は安定であり、例えば、溶融インゴット体を粉碎して粉末として、さらに、773 K の温度、1 時間の保持時間、30 MPa の焼結圧力で焼結してもナノ構造は維持される (図 5 (a))^[12]。ここで、図 5 (b)

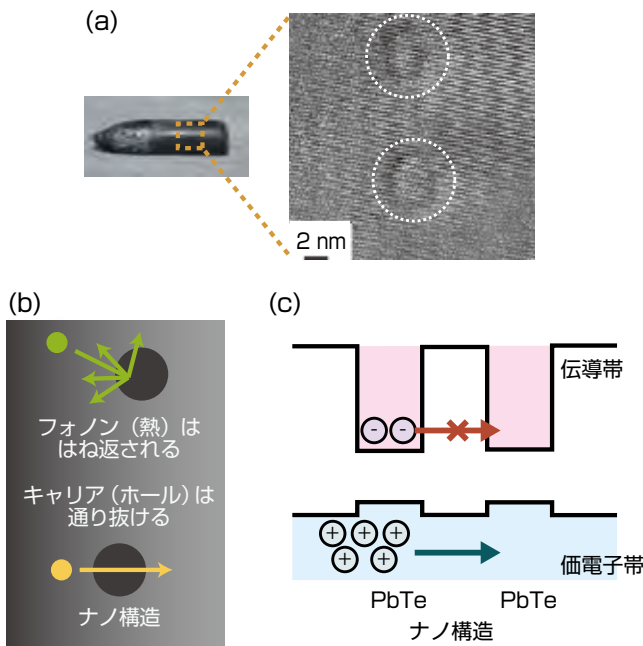


図 3 (a) p 型 ($\text{Pb}_{0.94}\text{Mg}_{0.02}\text{Na}_{0.04}\text{Te}$) Te 溶融インゴット体の外観と形成したナノ構造の透過型電子顕微鏡写真^[10]、(b) 熱電性能指数 ZT の向上をもたらすナノ構造の概念図、(c) 予想される PbTe とナノ構造の間におけるバンド配列^[11]
(a) は John Wiley and Sons の許可を得て転載。

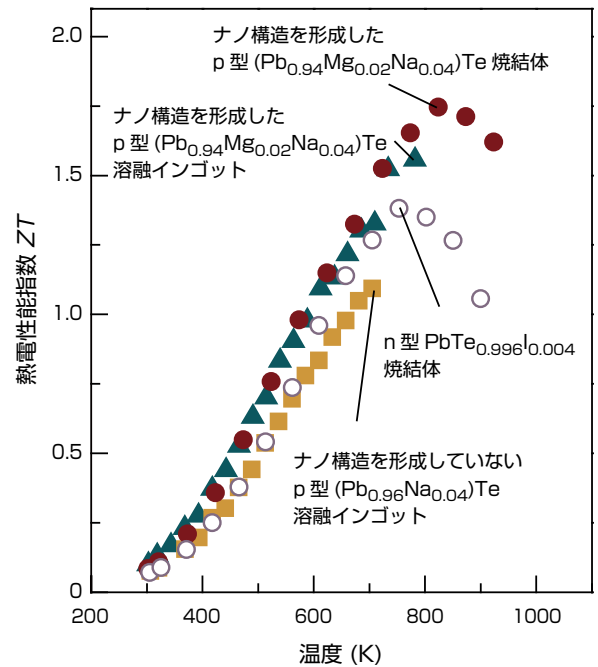


図 4 p 型と n 型 PbTe 溶融インゴット体ならびに焼結体における熱電性能指数 ZT の温度依存性^{[10][12]}

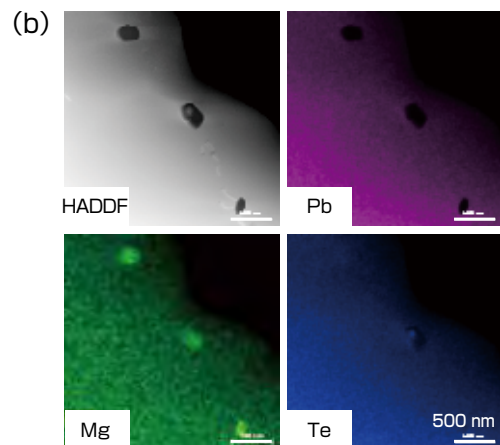
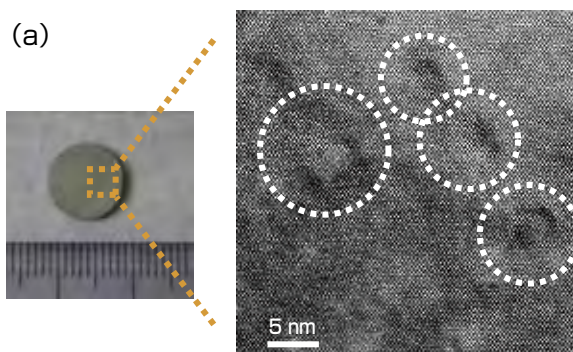


図 5 (a) p 型 ($\text{Pb}_{0.94}\text{Mg}_{0.02}\text{Na}_{0.04}\text{Te}$) Te 焼結体の外観と形成したナノ構造の透過型電子顕微鏡写真^[12]、(b) エネルギー分散型 X 線分析法による組成分析結果^[12]
両図とも Royal Society of Chemistry の許可を得て転載。

に示す通り、エネルギー分散型 X 線分析法による組成分析から、ナノ構造には Mg が主に含有されて Pb が含まれないことが明らかである。ここでの重要な進展は、加工に有利な焼結体で高い性能を実現できたことで、熱電モジュールの開発が有利になったことである。

ここでは、p 型に焦点を当てたが、ドーパントとしてヨウ化鉛 (PbI₂) を使用した n 型 PbTe 焼結体においても、p 型と同様の戦略、Mg を添加することでナノ構造が形成し、ZT を向上できる可能性があることを確認している^[13]。

2.4 材料創製からモジュール開発へ：世界最高レベルの変換効率を達成

ナノ構造の形成により p 型と n 型 PbTe の ZT を向上させることに成功して、その成果は高インパクトファクターの雑誌に掲載された^{[10][12][13]}。一般に、学術的に満足のいく成果を上げたら、材料研究者はその本分である材料研究に立ち返る。ただ、著者は、産総研という学术界と産業界の狭間で、企業の方が抱く熱電発電への大きな期待と市場が形成しない苛立ちの声を聞いていた。また、産総研には先人が作り上げた熱電モジュールの作製と評価技術がある。そこで、企業の声に応えるべく、異分野ではあったが、ナノ構造を形成した熱電材料を用いてモジュールの開発に乗り出した。

熱電モジュールは、大きくは熱電材料と電極から構成される。電極には、まず、熱電材料から効率よく電気を取り出すために電気抵抗率が低くて、かつ熱電材料に熱をよく与えるために熱伝導率が高いことが求められる。さらに、熱電モジュールは、例えば自動車で使用すると、高温側は 720 K の温度にさらされることとなる。このような高温で異種材料、すなわち熱電材料と電極を接触させると、一般的には、原子拡散等が引き起こされて材料本来の特性が劣化してしまう。すなわち、熱電モジュールにおける研究開発の重要ポイントは、熱電材料と電極との間の原子拡散を抑制することにある。さいわい PbTe は古くから知

られた材料であり、解決手段として、熱電材料と電極との間に拡散防止層として鉄 (Fe) を挿入する手段が知られていた^[14]。ただ、我々の開発したナノ構造を形成した PbTe では、拡散防止層として Fe を用いても、熱電材料と電極との間で高抵抗層の形成が確認された。そこで、Fe を土台として、さまざまな金属との合金化や混合を試み、その結果、コバルト (Co) と Fe から成る拡散防止層が、界面抵抗の低い良好な接合を与えることを見いだした^[12]。

Co-Fe 拡散防止層を形成したナノ構造化 p 型 (Pb_{0.94}Mg_{0.02}Na_{0.04}) Te と n 型 Pb (Te_{0.996}I_{0.004}) の焼結体を用いて、一段型熱電モジュールを開発した (図 6 (a) と (b))。それぞれの材料の ZT は、図 4 に示す通りで、p 型で 810 K にて ZT ~ 1.8、n 型にて 750 K で ZT ~ 1.4 である。ここで、一つの熱電素子 (熱電材料と拡散防止層) のサイズは縦 2.0 mm × 横 2.0 mm × 高さ 2.8 mm (このうち拡散防止層の厚さは、両端合わせて 0.6 mm 程度) で、開発した熱電モジュールは 8 対の p と n 型素子の組から構成される。電極には銅を用いた。表 1 に示す通り、高温側を 873 K、低温側を 303 K としたときに、一段型熱電モジュールの最大出力電力は 3.55 W、最大変換効率は 8.8 % に達した。

PbTe 焼結体は、573 K から 973 K の温度範囲で高い ZT を示すが、一方で、573 K 以下の ZT は低くなる (図 4)。そこで、373 K 程度の温度で p 型も n 型も高い ZT (1.0 程度) を示す既存の熱電材料であるビスマス・テルライド (Bi₂Te₃) を低温側の素子として用いて、8 対の p と n 素子組から構成される二段型 (セグメント型) 熱電モジュールを開発した (図 6 (c))^[12]。ここで、PbTe 熱電素子サイズは一段型と同じ、Bi₂Te₃ 熱電素子のサイズは縦 2.0 mm × 横 2.0 mm × 高さ 2.0 mm である。低温側の効率が改善されたことで、高温側を 873 K、低温側を 283 K としたときに、最大変換効率は 11 % に達した (表 1)。この熱電モジュールが車に搭載されれば、上記した通り、7 % 程度の非常に

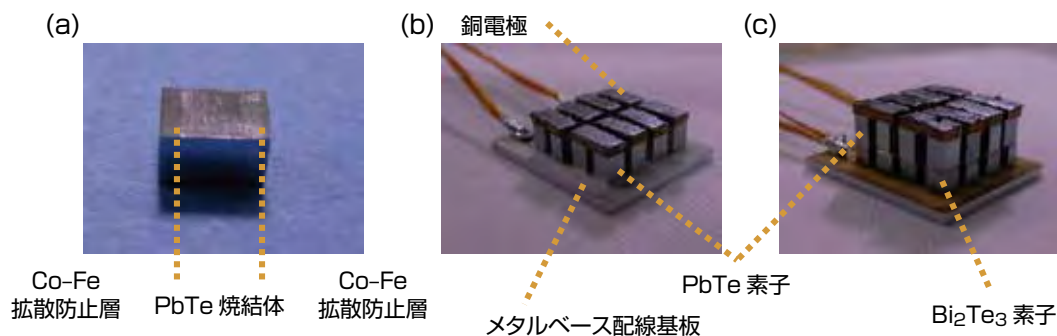


図6 ナノ構造化PbTeを用いた (a) 熱電素子、(b) 一段型熱電モジュール、(c) Bi₂Te₃とのセグメント型熱電モジュールの外観^[12]

(b) と (c) は Royal Society of Chemistry の許可を得て転載。

表1 一段型と二段型熱電モジュールの最大出力電力と最大変換効率の実測値とシミュレーション値^[12]

	高温側 温度 (K)	低温側 温度 (K)	最大出力電力 (W)		最大変換効率 (%)	
			実測値	シミュレーション値	実測値	シミュレーション値
一段型熱電モジュール	873	303	3.55	4.71	8.8	12.2
二段型熱電モジュール	873	283	2.34	2.55	11	15.6

大きな燃費改善が見込める。

次に、有限要素法により、PbTe 焼結体の熱電物性値から熱電モジュールの性能をシミュレーションした^[12]。その結果、表 1 に示す通り、理想的な熱電モジュールを開発できれば、一段型で 12.2 %、二段型で 15.6 % の最大変換効率を得られるという結果を得た。シミュレーションと実測値を解析した結果、最大出力電力と最大変換効率の実測値がシミュレーション値より低いのは、PbTe 焼結体と電極材料との界面に存在する電気抵抗がまだ大きいことと、輻射等の発電に寄与しない熱ロスに起因していることが明らかとなった。今後、界面抵抗や素子配置を改善できれば、11 % を大幅に超える効率を実現できる可能性が大いにある。

著者が研究を始めた 2002 年頃は、熱電変換効率 10 % を超えることは夢であった。熱電発電では、温度差を電気に変える半導体を利用する。一方で、半導体を用いて光を電気に変える太陽光発電がある。太陽光発電は、10 % を超えたところで市場が形成され始めた。単純な比較はできないが、エネルギー変換型半導体を用いた熱電発電で、効率 10 % の壁を超えた意味は市場形成の点から大きな意味を持つ。もちろん、高効率を達成しただけでは実用にはつながらない。5 章で紹介する通り、社会実装のための周辺技術の開発や実証実験等を実施するべく準備を進めている。さらに、現在、NEDO の未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発等から支援を頂き、大阪大学、さらに ANL とノースウェスタン大と共同して、本分の材料研究に戻り、電子構造を制御してさらなる高効率化を試みている。

3 毒性・希少元素代替：環境調和性に優れた硫化物熱電材料

3.1 硫化物熱電材料の利点と開発が困難であった理由

PbTe は熱電材料としても、さらにそれを用いた熱電モジュールにおいても、非常に優れた性能を示し、その数値は市場が要求する基準を満たしていると思われる。しかし残念なことに、PbTe の主要な構成元素である鉛は毒性元素であり、日本のみならず世界的にその使用が厳しく制限

されている。さらに、Te は白金 (Pt) と同じ程度に地殻存在量の少ない希少元素である (Te の地殻存在度：0.005 ppm)。ここで、鉛が毒性を有するからといって、その化合物の PbTe までもが毒性を有するとは限らない。言い換えれば、鉛単体の毒性を理由に PbTe の使用を制限することは行き過ぎた行為であり、我々は、冷静に PbTe の毒性について科学的に立証していくつもりである。けれども、現段階では、PbTe が社会に受容されにくいのは事実であり、また、安全性の有無を確認するために多くの時間がかかる。つまり、熱電発電の市場を切り開くためには、PbTe の研究と並行して、毒性・希少元素レスの熱電材料とそれを用いたモジュールを開発する必要がある。

PbTe の代替材料としてさまざまな材料が検討されているが、我々のグループでは古くから硫化物に注目している。硫化物の魅力は、まず、主成分である硫黄 (S) の地殻存在度が高く、また毒性の面でも大きな懸念がないことである。すなわち、社会に受容される可能性が高い。さらに、S は周期表上で Te と同族 (カルコゲン) に属し、そのために類似の化学的・物理的性質が望める。さらに、同族の酸素 (O) 等と比較して S の電気陰性度は小さく、そのため、硫化物は低い電気抵抗率を有することが多い。もちろん、硫化物熱電材料の開発には超えなくてはいけない壁がある。例えば、硫黄は高い蒸気圧を有するために、これまでは化学反応を適切に制御して目的の硫化物を合成することが困難であった。

課題となる硫化物の合成に関しては、室蘭工業大学 (室蘭工大) の平井伸治らと、強い硫化剤である二硫化炭素を用いることで低温・短時間で合成できる方法等を開発してきた^{[15]-[21]}。熱力学的な特性を考慮してそれぞれの硫化物に適した合成方法を検討しながら、n 型の電気伝導を示して高温領域 (873 K 以上) で使用できる希土類硫化物^{[16][17]}、n 型で中温領域 (673 K 程度) にて使用できる二硫化チタン^[18]、組成によって p 型と n 型を制御できて高温で使用できる層状硫化物^{[19][21]}、p 型を示し高温で利用できるシェブレル相硫化物^{[22][23]}等の開発を実施してきた。しかし、図 7 に示す通り、これらの材料系で $ZT = 0.6$

の壁を超えることはできなかった。

ここまで無機化学な観点を重視して材料の探索をしてきたが、物性物理な視点も、硫化物という非常に大きな分類の中で有望な材料を絞り込むためには必要であると痛感した。化学と物理の融合が必須であることは自明ではあるが、実践に至るには経験が必要であった。2010年頃から、物性物理の観点から硫化物熱電材料を研究している北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) の末國晃一郎 (2013年にJAISTから広島大学 (広大) に、2016年九州大学 (九大) に異動) と小矢野幹夫、広大の高島敏郎らと共同研究する機会に恵まれ、硫化物熱電材料の研究は大きく前進した。TeをSに置き換えるという産総研の当初の戦略に、JAIST、広大、九大のグループと協力し、以下の三点を追加して優れた材料を探索した^[24]。一つ目に、得られる出力電力に相当する出力因子を高くするためには電子バンドの縮重度を高める必要があり、そのためには、材料は高対称な結晶構造 (立方晶) を有することが望ましい。二つ目の要求は、格子熱伝導率を低減させるために、単位胞中の原子数が多いなど複雑な結晶構造を有することである。さらに、三つ目として、化学的な安定性を重視して、鉱物として自然界に存在する物質を参考にして材料開発を実施する。特に、社会受容性を考えて、地殻存在度が高く、毒性も問題にならない銅 (Cu) を主成分としている硫化銅鉱物に焦点を当てた。

3.2 テトラヘドライトの発見

上記した四つの指針のもとで、いくつかの材料系を探索して、硫化銅鉱物のテトラヘドライトとはほぼ同じ組成の $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ において、2012年にJAISTが室温で低い格子熱伝導率を発見し^[25]、2013年には、JAIST、産総研、理化学研究所 (理研) のグループで、Cuの一部をニッケ

ル (Ni) で置き換えることにより、車の廃熱温度に近い 673 K 付近で高い ZT を実現した^[26]。この研究では、物性物理に強い JAIST が材料探索を、無機化学に強い産総研が試料作製を、大型放射光施設 (SPring-8) を有する理研が構造解析を担当した。

テトラヘドライトの結晶構造は立方晶に属する。電氣的には、CuをNiに部分置換することでキャリア濃度の調整が可能となり、高い出力因子を達成できた^[26]。熱電材料としてのテトラヘドライトの魅力は、電気抵抗率は低いのに、格子熱伝導率もガラス並みに低いこと、すなわち PGEC の特徴を有していることにある。300 K から 673 K の温度範囲において、 $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の格子熱伝導率は $0.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以下である (図 8)。低い格子熱伝導率を理解するために、放射光を用いた粉末 X 線回折実験を実施した。その結果、結晶構造内で一部の Cu 原子が大振幅で振動していることを明らかにした^[26]。この Cu の異常大振幅原子振動は、熱を運ぶフォノンの輸送を阻害するので、テトラヘドライトは極端に低い熱伝導率を有する。低い格子熱伝導率と高い出力因子の結果、図 7 に示す通り、 $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の組成において 665 K で高い $ZT = 0.7$ を実現した。

ほぼ同時期に、ミシガン州立大学の Morelli, Donald らもテトラヘドライトの開発に成功しており^[27]、2015年には、 $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の組成において 723 K で $ZT = 1.03$ を達成している^[28]。テトラヘドライトの発見は、我々の指針が正しいことを実証し、硫化物熱電材料の可能性を示した。CuとSを主成分とした硫化物で高い ZT を達成したことは、参考文献 [26] の被引用数が 90 (2017年7月現在) を超えていることからわかる通り、世界中に大きな衝撃を与えた。しかし、テトラヘドライトは、毒性元素のアンチモ

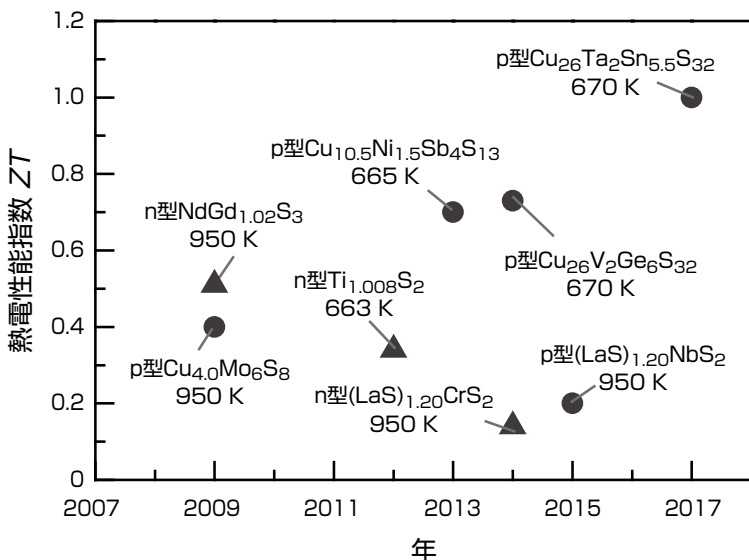


図7 これまで開発してきた硫化物熱電材料
希土類硫化物 $\text{NdGd}_{1.02}\text{S}_3$ ^[16]、二硫化チタン $\text{Ti}_{1.008}\text{S}_2$ ^[18]、層状硫化物 $(\text{LaS})_{1.20}\text{CrS}_2$ ^[19] と $(\text{LaS})_{1.20}\text{NbS}_2$ ^[21]、シェブレル相硫化物 $\text{Cu}_{4.0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ^[22]、テトラヘドライト $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ^[26]、コラーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ ^[29] と $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$ ^[31]。

ン(Sb) を含有することが実用化に進む上で課題となった。

3.3 コルーサイトの発見とモジュール化

テトラヘドライトの発見で証明された我々の戦略をもとに、引き続き、上記共同研究者らと硫化銅鉱物の中で材料探索を進め、2014年には、PbもTeもSbも含有せずに、コルーサイトとはほぼ同じ組成 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) (結晶構造は立方晶) において、673 K付近で高い ZT を実現した^[29]。コルーサイトの高い ZT は、テトラヘドライトと同様に、出力因子は高く、一方で格子熱伝導率がガラス並みに低いことに起因している。図8に示す通り、300 Kから673 Kの温度範囲において、 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ の格子熱伝導率は $0.5 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以下である。この低い格子熱伝導率に対する理解はまだ十分進んでいない。理解の第一歩として、サルバナイトとコルーサイトの格子熱伝導率を比較した。サルバナイトの結晶構造は立方晶で、化学組成は Cu_3VS_4 ($\text{Cu}_{24}\text{V}_8\text{S}_{32}$) であり、コルーサイトのそれらと似ている。一方で、単位胞に含まれる原子数が、コルーサイトは66個、サルバナイトは8個と大きく違う。図8に示す通り、サルバナイトの格子熱伝導率はコルーサイトに比べて非常に大きい。例えば、300 Kの値で、サルバナイトの格子熱伝導率はコルーサイトのそれよりも10倍以上大きい。この実験事実から、単位胞中の原子数が多いコルーサイトの複雑な結晶構造が、低い格子熱伝導率をもたらしていると結論付けられる。

ただ、ある企業からの指摘で、この材料が含有するバナジウム(V)の酸化物が強い毒性を示すとのことであった。この課題に対処するために、TeからSの代替に成功したときのように、再度、周期表に戻って戦略を練り直し、Vを

同族のNbとTaと置換することとした^[30]。同族元素ということもあって、合成プロセスに大きな変更は必要とせずに、置換はスムーズに成功した。さらに、VをNbとTaと完全置換しても優れた熱電性能が維持されることを見出し、ようやく、自信を持って環境調和性が高いといえる熱電材料の開発に成功した。最近、Snを欠損させることで、電荷を運ぶキャリアの濃度を調整でき、出力因子をさらに向上できることを見いだした^[31]。その結果、 $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$ の組成のときに ZT は1.0(670 K)まで向上している。現在は、経産省の革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業等の支援のもとで、PbTeで成功したナノ構造の形成技術をコルーサイトに応用してさらなる性能の向上を試みている(図1)。また、マテリアルズ・インフォマティクス等の情報科学を通じた材料探索を取り入れて、研究開発プロセスをスマートにすることも考えている(図1)。

性能の良い材料だけを開発しても市場では使用してもらえないので、コルーサイトにおいても熱電モジュールの開発を進めている。現在、金をベースとした拡散防止層の開発に成功しており、図9に示す通り素子の開発を進めている。

4 小さな市場で実績を積むために産総研からの技術移転でベンチャーを創業

エネルギー・環境問題への関心が高まる中、熱電発電の知名度はここ数年で間違いなく向上している。エンドユーザーに近い企業からは、「熱電発電をよく耳にするようになったが、どういふものか実際に試してみたい」という声をよく聞くようになってきた。産総研には、粗削りではあるものの、非常に高い変換効率を示す熱電モジュールや環境調和性

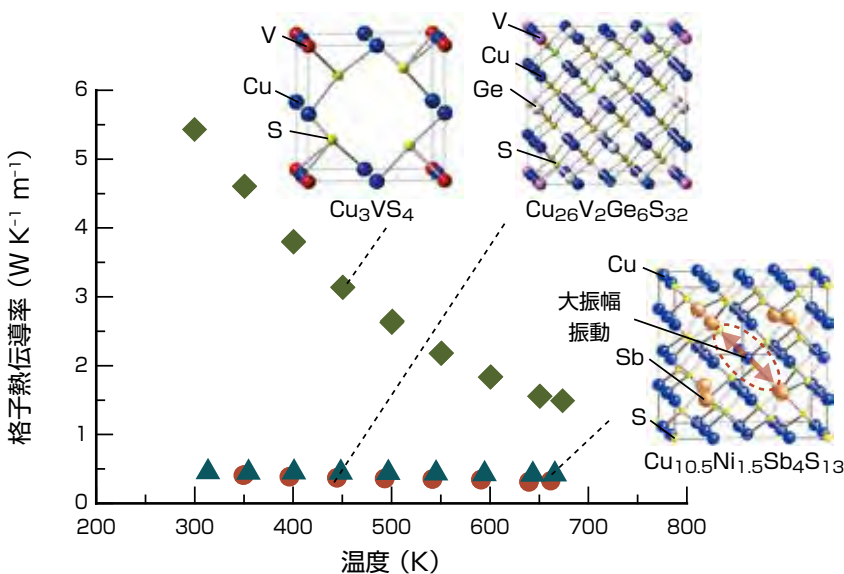


図8 テトラヘドライト $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ^[26]、コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ ^[29]とサルバナイト Cu_3VS_4 ^[29]の結晶構造とそれらの格子熱伝導率の温度依存性

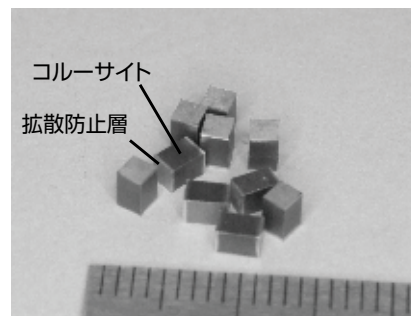


図9 コルーサイトを使用した熱電素子両端に金をベースとした拡散防止層を形成。

の高い熱電材料がある。また、熱電材料やモジュールの開発に新規に参入した企業からは、「自社で開発した熱電材料やモジュールを評価して欲しい、または評価装置が欲しい」という要望が寄せられるようになってきた。産総研には、熱電材料やモジュールを評価する技術が蓄積されている。すなわち、図10に示す通り、産総研のシーズと市場のニーズはマッチしている。しかし、例えば、産総研は製造ラインを持たないなどの理由から、企業からの声や要求に十分応えるのは困難であり、この解決には産総研の外に何らかの枠組みが必要であった。既存の企業に産総研の技術を移転するという事も考えられたが、どの企業も熱電発電に対しては可能性を探っている状態であり交渉はうまく進まなかった。また、著者自身、開発してきた技術を実際に市場で試して、その反応をフィードバックして今後の研究につなげたいという思いもあり、2016年6月に、産総研技術移転ベンチャー企業「モットイナイ・エナジー」を立ち上げた。現在、著者は技術移転をスムーズに実施するために、産総研の主任研究員を続けながらモットイナイ・エナジーの技術顧問を兼務している。

日本では成功の難しいベンチャー企業を立ち上げた理由はもう一つある。経産省や文部科学省、その関連機関等が支援して、熱電発電に関わるさまざまな研究開発ステージでのプロジェクトを立ち上げて、産総研はもちろん、大学や企業等が参画して精力的に研究を進めている。多くのプロジェクトで、自動車応用等の大きな市場をターゲットとしている。熱電発電の有する可能性、国の予算を使用する意義、企業が満足する利潤等を考慮すると、大きな市場の形成を目指すことで間違いないが、一方で、宇宙開発等の限られた分野での実績しかない熱電発電は、まずは小さな市場で使われて足腰を鍛える必要もある。米国等では、ベ

ンチャー企業が主導してすでにアウトドア製品等の小さな市場への投入が進んでいる。海外に大きな溝を開けられる前に、モットイナイ・エナジーの活動の中で、宇宙分野から民生分野への第一歩となる小さな市場形成と、その活動の中で大きな市場につながる知識が獲得できれば良いと頑張っている。

以上の背景から、モットイナイ・エナジーにおいて数年後の主力製品に育てたいと思っているのは、エンドユーザー向けへの高効率熱電モジュールと環境調和性の高い熱電材料、さらに熱電発電を開発している企業向けへの熱電材料とモジュールの評価装置とそれらの受託測定である。前者は、まずは熱電発電を知ってもらい、日本にニッチな市場を立ち上げることを目的としている。後者は、5章で触れる内容と関連するが、高精度な評価装置を市場に投入し、各社製品の特性に信頼性を付与して、市場に安心を与えることを目的としている。モットイナイ・エナジーは、この論文執筆中に、当初の目的を忘れずに創業から1年を迎えることができた。

5 今後の課題としての実証実験や評価方法

熱電発電の市場を発展させるためには、これまで述べてきた材料とモジュール開発のほか、社会実装に向けた実証実験やルール作りの一環としての評価方法の確立等を実施しなくてはならない。実証実験に関しては、熱電発電の自動車応用が望まれていることもあり、まずは、自動車に適した熱電モジュールとその周辺機器、例えば廃熱源からモジュールに熱を移動させる熱交換器等を含めたシステムを設計と開発する必要がある。さらに、そのシステムを実際に自動車に搭載して動作させて、問題の洗い出しと解決が不可欠である。これらの活動を実施するには、自動車

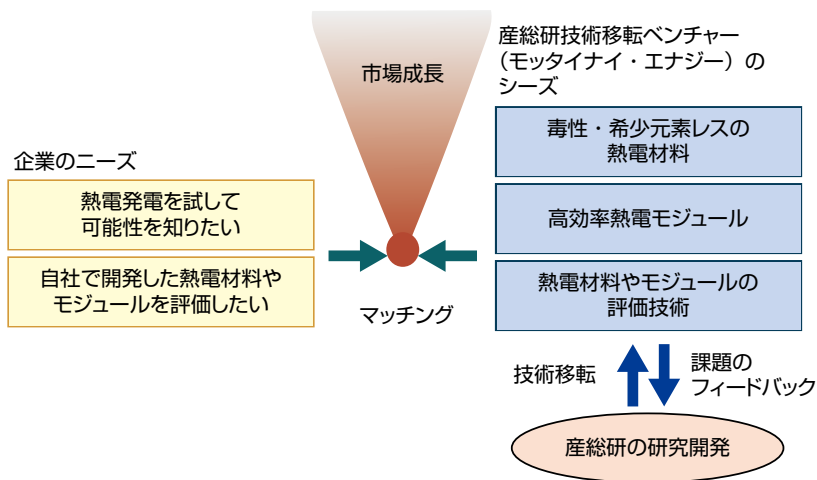


図10 企業のニーズと産総研技術移転ベンチャーのシーズ

の専門家等との協力が不可欠であり、これまでの材料やモジュール開発と同じように、国内外の研究機関・企業との連携の中で解決を図っていく。

一方、評価方法に関しては、熱電発電技術が広く普及する前に、標準化技術として確立しなくてはならない。各社・各国が独自技術や基準で、モジュールの変換効率等を数値付けして市場に出すと、互換性等で混乱が起きることは想像に難くない。産総研では、私の入所前から、国内の企業や研究機関と共に培った評価技術と装置がある⁹⁾。この装置を用いて、10年間の運用でのべ370個のモジュールを評価しており、日本のデファクトスタンダードとなっている。一方で、熱電発電はこれまで宇宙分野で使用されてきた歴史があり、この分野には優れた評価装置がある。産総研ならびに宇宙開発で活躍してきた研究機関の知が融合すれば、民生分野でも使える高精度な評価装置が開発できる。具体的には、産総研における評価技術の開発を先導してきた山本淳らを中心に、我々も参画して、宇宙開発に従事している研究機関はもちろん、評価技術の開発に意欲のある研究機関・企業との連携の中で、評価技術の相互検証を実施して、特に、誤差を生みやすい熱流の測定方法や熱輻射の影響の低減方法等について分析して改善することを考えている。

この分野において産総研が推進している連携の例として、経産省の革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業等の支援を受けて実施しているドイツ航空宇宙センター（DLR）との共同研究が挙げられる。DLRは、航空技術や宇宙開発はもちろん、輸送やエネルギー分野でも研究開発を実施している。実証実験と評価方法、両方の開発を協力して実施していくには適した機関である。2017年3月19日に研究協力覚書（MOU）を締結してこれから本格的に共同研究を始める。この枠組みも利用しながらこれまでと同様に、一つずつ熱電発電の抱える課題を解決していく。

6 おわりに

材料研究から起業まで、熱電発電の分野で成果は上げてきたが、確たる市場を創るというゴールはまだ達成していない。引き続き、本誌 Synthesiology 等で議論される知識を、自分の研究にうまく融合させながら、ゴールに向けて研究活動を推進していく。この研究開発の各場面で使用した国際共同研究、学際的研究、技術移転等の手法は、すでにさまざまところで議論されて重要性が認識されている。この研究開発のプロセスでは、これら手法を場面場面でうまく融合して成果を出してきた。産総研の掲げる本格研究においては、長年の議論の結果、個別事象の知は成

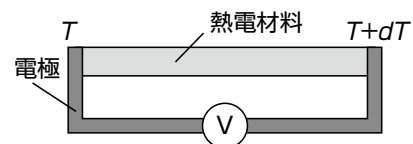
熟してきた。本格研究は、次のステージ、その知の融合や応用に議論をシフトする必要があると感じている。

7 謝辞

PbTe における材料開発においては、ANL 主任研究員とノースウェスタン大教授の Kanatzidis, Mercuri 博士と産総研研究員の Jood, Priyanka 博士に多大な貢献を頂いた。九大准教授の末國晃一郎博士、室蘭工大教授の平井伸治博士、広大教授の高島敏郎博士、JAIST 教授の小矢野幹夫博士との共同研究の中で、数々の硫化物熱電材料の開発に成功した。両材料におけるモジュール開発と評価においては、産総研エネルギー・環境領域研究戦略部長の小原春彦博士と熱電変換グループ長の山本淳氏から適宜ご教授を頂いた。モットイナイ・エナジー代表取締役の西当弘隆氏の昼夜を問わない努力により、技術移転ベンチャー企業の設立に至った。さらに、参考文献に名前を見つけることができる多くの共著者との共同研究によってこの成果は成し遂げられた。この研究は、経産省の日米等エネルギー技術開発協力事業、同省の革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業、NEDO の未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発、JSPS 科研費 (25420699)、熱・電気エネルギー財団、池谷科学技術振興財団からの支援によって実施された。

用語の説明

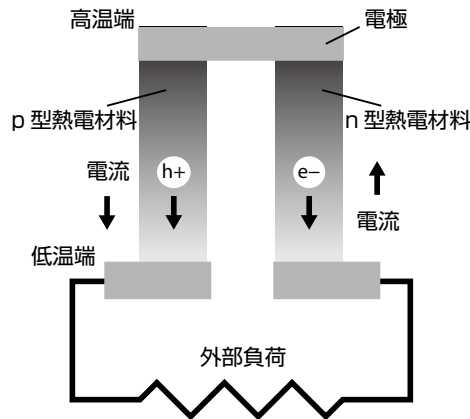
用語1：熱電発電：図aのように、二つの異なる材料（ここでは、特殊な半導体材料である熱電材料と電極材料）を接合し、一方の接合点を加熱して、二つの接合点の間に温度差 dT をつけると、その両端間に電圧 $V = SdT$ が発生する。これは、ゼーベック効果として知られており、比例定数 S をゼーベック係数と呼ぶ。このゼーベック効果を利用した発電が熱電発電である。



図a ゼーベック効果

用語2：熱電モジュール：図bに、電荷を運ぶキャリアが正の電荷を持った正孔（ホール）であるp型熱電材料と、負の電荷を持った電子であるn型熱電材料からなるpn対が1個の熱電モジュールを示す。キャリアであるホールと電子は、高温から低温側に拡散する。その結果、n型熱電材料の低温側から、高温端の電極を通して、p型熱電材料

の低温側へと電流が生じる。実際のモジュールは、もっと多くのpn対数から構成される。例えば、図6 (b) と (c) に示すモジュールは8個のpn対からなる。ここで、外部負荷の値によって得られる出力電力と変換効率は変化する。モジュールの内部抵抗と外部負荷が一致したときに、出力電力は最大（最大出力電力）になる。変換効率には熱が影響するので少し複雑だが、一般的に内部抵抗と外部負荷が一致する付近で最大（最大変換効率）となる。



図b 1対のpとn型熱電材料から構成される熱電モジュール

用語3： 熱電性能指数 ZT ：熱電材料の性能を表す熱電性能指数 ZT は、絶対温度 T と材料のゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ を用いて $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ と表せる。この ZT が高いほど、熱電材料の性能が高い。それぞれの単位は、 T [K]、 S [$V K^{-1}$]、 ρ [Ωm]、 κ [$W K^{-1} m^{-1}$] である。また、フォノン（格子振動）と電荷キャリアがそれぞれ熱を運ぶので、熱伝導率は格子寄与（格子熱伝導率 κ_{lat} ）とキャリア寄与（電子熱伝導率 κ_{el} ）の和として書ける。すなわち、 $\kappa = \kappa_{lat} + \kappa_{el}$ 。ゼーベック係数が高く、電気抵抗率が低いと出力電力が高くなる。さらに、熱電変換に必要な温度差を維持するために、低い熱伝導率（主に格子熱伝導率）が要求される。

用語4： バンド・オフセット：ここでは、二つの物質間での価電子帯上端のエネルギー差のこと。

参考文献

[1] Lawrence Livermore National Laboratory: Energy Flow Charts, <https://flowcharts.llnl.gov/commodities/energy>, 閲覧日2017-07-02.
 [2] 平田賢: 21世紀『水素の時代』を担う分散型エネルギーシステム, *機械の研究*, 54 (4), 423–431 (2002).
 [3] 資源エネルギー庁: 平成28年度エネルギーに関する年次報告(エネルギー白書2017) (2017).
 [4] A. D. LaLonde, YZ. Pei, H. Wang and G. J. Snyder: Lead telluride alloy thermoelectrics, *Mater. Today*, 14 (11), 526–532 (2011).
 [5] 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 平成19年度成果

報告書次世代型熱電変換技術に関する調査 (2008).
 [6] G. A. Slack: *CRC Handbook of Thermoelectrics* (D. M. Rowe ed.), CRC Press, London, 407–440 (1995).
 [7] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis: Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science*, 303 (5659), 818–821 (2004).
 [8] 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 「高効率熱電変換システムの開発」事後評価報告書 (2007).
 [9] H. Wang, R. McCarty, J. R. Salvador, A. Yamamoto and J. König: Determination of thermoelectric module efficiency: A survey, *J. Electron. Mater.*, 43 (6), 2274–2286 (2014).
 [10] M. Ohta, K. Biswas, SH. Lo, J. Q. He, D. Y. Chung, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Enhancement of MgTe nanostructures in p-type PbTe doped with Na_2Te , *Adv. Energy Mater.*, 2 (9), 1117–1123 (2012).
 [11] K. Biswas, JQ. He, QC. Zhang, GY. Wang, C. Uher, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit, *Nature Chem.*, 3 (2), 160–166 (2011).
 [12] XK. Hu, P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiata, M. G. Kanatzidis and A. Yamamoto: Power generation from nanostructured PbTe-based thermoelectrics: comprehensive development from materials to modules, *Energy Environ. Sci.*, 9 (2), 517–529 (2016).
 [13] P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, XK. Hu, H. Nishiata, A. Yamamoto and M. G. Kanatzidis: Enhanced average thermoelectric figure of merit of n-type $PbTe_{1-x}I_x$ -MgTe, *J. Mater. Chem. C*, 3 (40), 10401–10408 (2015).
 [14] 堀康彦: 熱電変換技術ハンドブック (梶川武信監修), エヌ・ティイー・エス, 東京, 400–405 (2008).
 [15] M. Ohta, HB. Yuan, S. Hirai, Y. Uemura and K. Shimakage: Preparation of R_2S_3 (R: La, Pr, Nd, Sm) powders by sulfurization of oxide powders using CS_2 gas, *J. Alloy. Compd.*, 374 (1–2), 112–115 (2004).
 [16] M. Ohta and S. Hirai: Thermoelectric properties of $NdGd_{1+x}S_3$ prepared by CS_2 sulfurization, *J. Electron. Mater.*, 38 (7), 1287–1292 (2009).
 [17] M. Ohta, S. Hirai and T. Kuzuya: Preparation and thermoelectric properties of $LaGd_{1+x}S_3$ and $SmGd_{1+x}S_3$, *J. Electron. Mater.*, 40 (5), 537–542 (2011).
 [18] M. Ohta, S. Satoh, T. Kuzuya, S. Hirai, M. Kunii and A. Yamamoto: Thermoelectric properties of $Ti_{1+x}S_2$ prepared by CS_2 sulfurization, *Acta Mater.*, 60 (20), 7232–7240 (2012).
 [19] P. Jood, M. Ohta, H. Nishiata, A. Yamamoto, O. I. Lebedev, D. Berthebaud, K. Suekuni and M. Kunii: Microstructural control and thermoelectric properties of misfit layered sulfides $(LaS)_{1+m}TS_2$ (T = Cr, Nb): the natural superlattice systems, *Chem. Mater.*, 26 (8), 2684–2692 (2014).
 [20] P. Jood and M. Ohta: Hierarchical architecturing for layered thermoelectric sulfides and chalcogenides, *Materials*, 8 (3), 1124–1149 (2015); Correction: 8 (9), 6482–6483 (2015).
 [21] P. Jood, M. Ohta, O. I. Lebedev and D. Berthebaud: Nanostructural and microstructural ordering and thermoelectric property tuning in misfit layered sulfide $[(LaS)_{d,1-d}NbS_2]$, *Chem. Mater.*, 27 (22), 7719–7728 (2015).
 [22] M. Ohta, H. Obara and A. Yamamoto: Preparation and thermoelectric properties of Chevrel-phase $Cu_xMo_6S_8$ ($2.0 \leq x \leq 4.0$), *Mater. Trans.*, 50 (9), 2129–2133 (2009).
 [23] M. Ohta, A. Yamamoto and H. Obara: Thermoelectric properties of Chevrel-phase sulfides $M_xMo_6S_8$ (M: Cr, Mn, Fe, Ni), *J. Electron. Mater.*, 39 (9), 2117–2121 (2010).
 [24] 末國晃一郎, 高島敏郎, 太田道広, 山本淳: 熱電変換材料として魅力的な人工硫化銅鉍物とそれを用いた発電モジュール

- ルの開発, *あたりあ*, 54 (7), 335–338 (2015).
- [25] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga and M. Koyano: Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with low thermal conductivity, *Appl. Phys. Express*, 5 (5), 051201:1–3 (2012).
- [26] K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto and M. Koyano: High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite, *J. Appl. Phys.*, 113 (4), 043712:1–5 (2013).
- [27] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, XY. Zhou and C. Uher: High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites, *Adv. Energy Mater.*, 3 (3), 342–348 (2013).
- [28] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia and V. Ozolins: Increasing the thermoelectric figure of merit of tetrahedrites by co-doping with nickel and zinc, *Chem. Mater.*, 27 (2), 408–413 (2015).
- [29] K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka and T. Takabatake: High-performance thermoelectric minerals: colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), *Appl. Phys. Lett.*, 105 (3), 132107:1–4 (2014).
- [30] Y. Kikuchi, Y. Bouyrie, M. Ohta, K. Suekuni, M. Aihara and T. Takabatake: Vanadium-free colusites $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}$) for environmentally-friendly thermoelectrics, *J. Mater. Chem. A*, 4 (39), 15207–15214 (2016).
- [31] Y. Bouyrie, M. Ohta, K. Suekuni, Y. Kikuchi, P. Jood, A. Yamamoto and T. Takabatake: Enhancement in the thermoelectric performance of colusites $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{E}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{E} = \text{Sn}, \text{Ge}$) using E-site non-stoichiometry, *J. Mater. Chem. C*, 5 (17), 4174–4184 (2017).

執筆者略歴

太田 道広 (おおた みちひろ)

2002年に九州工業大学で博士号を取得。その後、物質・材料研究機構と室蘭工業大学で研究を進め、2006年から産総研に勤務。2013年から同研究所の主任研究員。2011年から2012年には、米国アルゴンズ国立研究所とノースウェスタン大学に1年2カ月滞在して研究活動を実施。2013年度から2016年度まで東京理科大学の非常勤講師。2016年にはベンチャー企業(モックイナイ・エナジー)を設立して技術顧問を兼務。現在、経済産業省の革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業のテーマリーダー等を務める。



査読者との議論

議論1 全体について

コメント (金山 敏彦:産業技術総合研究所)

この論文は、熱電発電について、独自の材料開発からモジュール化を経て社会実装に至る、著者の一貫した研究戦略を論述しており、シンセシオロジーの趣旨に適合しています。専門性の異なる他機関との共同研究を積極的に展開して、有効な成果に結びつけていることも、他の範となる事例です。

コメント (内藤 茂樹:産業技術総合研究所)

未利用熱を利用する技術は究極の省エネルギー技術であり、電力・鉄鋼・自動車・化学等の産業分野への波及効果は大きく、社会的価

値は大きい。著者の進めてきた研究のシナリオと社会実装のためにベンチャーを創設する等の取り組みはシンセシオロジーに掲載する価値がある内容と思われま

議論2 熱電発電の意義について

コメント (内藤 茂樹)

電力・鉄鋼・化学等の産業分野の廃熱利用に関するイメージが沸かない。社会実装上、このイメージを業界にPRする必要があり、それを共有することで公的資金の導入に繋がるのではないかと考える。

回答 (太田 道広)

ご指摘の通り、現状では、多くの分野において熱電発電の応用はイメージしにくいものがあります。熱電発電の応用を進めるためには、熱電発電のみならず、その周辺技術、例えば、それぞれの応用先に適した熱交換器を提案して開発する必要があります。この研究ではその第一歩として、5章で紹介した通り、自動車を舞台に周辺技術も含めた研究を進めていきたいと考えております。周辺技術も含めた開発が必要だということを明確にするために、図1やこの論文を修正しました。

議論3 社会実装への取り組みについて

コメント (金山 敏彦)

単なる技術開発で終わらず、熱電発電技術の社会実装や普及を目指して、ベンチャー創業や評価方法の標準化に踏み出していることは、この論文の重要なメッセージです。しかし、これらを論じた4章および5章は、概念的な記述に留まっています。より具体的に、4章では起業したベンチャーがどのような事業内容を目的としているのか、5章では国際共同研究や企業・他機関との連携を通じてどのように標準化や実証実験を進めようとしているのかに、触れることができれば、著者の意図がより明確になります。

回答 (太田 道広)

ご指摘ありがとうございます。4章に起業したベンチャーの事業内容と目的を追記しました。5章にも、今後計画している国内外の研究機関との共同研究の内容と目的について触れました。ただし、これらは、2と3章で触れた成果がすでに出た研究開発とは異なり、まだ始まったばかりの取り組みです。そのため、具体的な内容に欠けることをお許しください。

議論4 熱電発電モジュールの構造と特性について

質問・コメント (金山 敏彦)

この論文の内容を理解するには、熱電発電モジュールの構造についての知識が必要です。その基本構造の図示と共に、説明を追加することを勧めます。特に、なぜ、p型とn型の両タイプの半導体材料を必要とするかを述べてください。

また、次の用語が無定義で使われています。定義あるいは説明を追加してください。a) ナノ構造:極めて一般的な広い意味を持つ用語であり、この論文で使われている独特の意味の説明が必要です。b) バルク体:極狭い分野でのみ使われている用語です。c) 最大出力電力:「最大」とは何でしょうか。d) 最大変換効率:変換効率の定義および「最大」とは何でしょうか。

回答 (太田 道広)

ご指摘ありがとうございます。用語説明2を設けて、熱電モジュールの構造、最大出力電力、最大変換効率を説明しました。ナノ構造とバルク体はこの論文で定義しました。