

熱電発電を利用した小型コジェネシステムの開発

— 新たな酸化物材料が拓く高温廃熱回収システム —

舟橋 良次*、浦田 さおり**

エネルギー、環境問題は日々深刻になり、生活スタイルの改善と共に、産業分野でのエネルギー利用率向上の必要性が増している。廃熱から発電できる熱電変換技術の実用化のために高温耐久性と高い安全性を有する酸化物熱電材料を新たに開発し、773～1173 Kで機能する小型コジェネシステムのプロトタイプを民間企業との連携により開発した。

1 研究の背景

エネルギーの中核である石油の産出は近年中にピークを迎えると予測され、エネルギーの安定供給と地球環境問題の早期解決に人類は迫られている。そのため新エネルギー、省エネルギー技術の研究開発が多くの機関で盛んに行われている。この困難な問題の解決策の1つとして、未利用のまま大気中に捨てられている廃熱の有効利用が挙げられる。日本では年間に原油換算で数億klもの一次エネルギーを輸入し、消費している。しかし、その約70%は最終的に熱エネルギーとして大気中に棄てられている(図1)^[1]。この未利用廃熱を利用し、エネルギー効率を向上することは石油代替エネルギーの開発と共に非常に重要な課題である。

廃熱は総量こそ莫大ではあるものの、1つの熱機関から廃棄されているエネルギー量は多くない。つまり、廃熱エネルギーは広く、薄く分散している。このようなエネルギーを電気エネルギーに変換できる最有力技術として熱電発電

は注目されている。なぜならば熱電変換にはスケール効果がないため、どれだけ小さな熱エネルギーでも、それに熱電変換効率をかけただけの電気エネルギーが得られるからである。例えば我が国において、自動車や工場、ゴミ焼却場等から排出される廃熱量の20%を電気に変換できたとするならば、1年間で3.5万GWhの電力が得られるとの試算もある^[2]。この値は中規模クラスの原子力発電所1基分の電力量に相当する。また、熱電発電システムはCO₂や放射性物質を排出せず、タービン等の可動部も必要ないクリーンでメンテナンスフリーで長寿命なエネルギー変換システムである。

熱電発電の研究は長年されており、新たな材料が見つかる度に大きな期待とその後の失望があった。そのため、ユーザーからは「また熱電か・・・」等という冷たい目で見られているのも事実であった。これは良い特性を持った材料であっても、民生利用において重要な安全性、耐久性、コスト、製造技術などに重大な問題があったためである。また、10年前のアメリカでは「ガソリンは安いから、熱電発電は重要でない」と言う風潮も、熱電発電の民生利用を遅らせていた。しかし、昨今のエネルギー、地球環境問題への意識の変化により、再び熱電発電への期待が高まりつつある。それは熱電材料の研究者サイドからではなく、ユーザーサイドからのニーズによって起きている。そのムーブメントを引き起こした1つのきっかけは筆者らも含めた日本の研究者による優れた酸化物熱電材料の発見である。

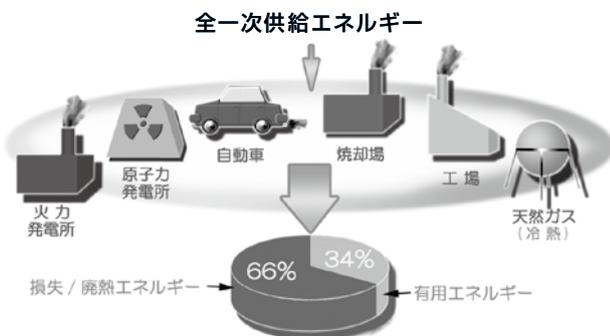


図1 莫大な廃熱量

日本では全一次供給エネルギーの約70%が廃熱として未利用のまま大気中に捨てられている。

2 熱電発電実用化に向けた戦略

エネルギー問題が深刻になるに従い、廃熱の有効利用への期待が大きくなっている。一口に廃熱と言っても約80

*産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 〒563-8577 池田市緑丘1-8-31 産総研関西センター **科学技術振興機構 〒332-0012 川口市本町4-1-8 川口センタービル * E-mail: funahashi-r@aist.go.jp

Kの冷廃熱から873 Kを越える高温廃熱まで温度差も広く、また気、液、固相熱と形態も様々である。温度差を利用する熱電発電にとって最も都合が良いのは高温廃熱を用いることである。しかし、一般にある程度まとまったエネルギー量の高温廃熱はボイラー等を用い熱交換器により回収可能である。そのため、熱電発電の研究においても700 K以下での作動を目指した材料開発が主に進められてきた。ただ、このような700 K以下の中低温廃熱のエクセルギー^{用語1}は高温廃熱と比べ低いため、それを回収するための熱電発電システムは大がかりなものとなる。また、中小規模コジェネレーションシステムやバイオマスを用いたボイラー等エネルギー変換の分散化が進む中、まとまった量の廃熱が得られないため、既存の熱回収システムでは効率、コスト面から廃熱の有効利用は困難であった。つまり、小規模システムからの廃熱利用のためにはできるだけ高温の廃熱を利用したい。しかし、それは熱電発電を搭載する熱システムの効率を低減させかねない。そこで筆者らは熱システムに必要な温度よりも高温で熱電変換によりエネルギーを回収し、その後で熱システムを作動させることを思いついた。発想の転換で、熱電発電からの廃熱を「母屋」の熱システムで利用する、トッピング熱回収システムを考案した(図2)。熱電発電と熱システムでのエネルギー利用率を最適化することでシステム全体のエネルギー効率を向上することが可能になると考えられる。トッピングシステムの開発において筆者らがまず注目したのが天然ガスを用いた給湯器である。

家庭用ガス給湯器において、天然ガスの燃焼温度は

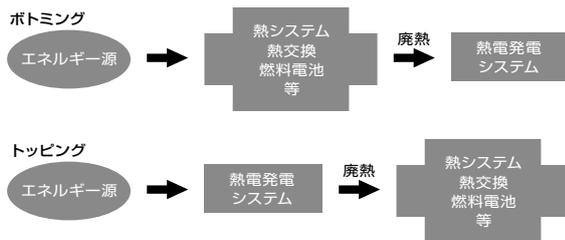


図2 ボトムング及びトッピング廃熱回収の概念

1473 Kにも達するが、給湯器から得られるのは高々323 K程度のお湯である。温度だけで見れば非常にもったいなく感じられる。そこで筆者らは、共同研究により大阪ガス株式会社とガス給湯器で熱電変換によるトッピング熱回収と給湯を同時に行うコジェネレーションシステムの作製を試みた。さらにこのコジェネレーションシステムからお湯だけではなく過熱蒸気を発生させることにも挑戦した。

3 ガス機器への熱電発電の必要性

家庭で用いられている、給湯器、コンロ、ファンヒーター

等のガス機器には着火用あるいは機器の制御用に電力が必要である。これではガス栓に加え、コンセントも近くに必要で、停電時に暖房を入れることも、お湯を沸かすこともできない、そして電気代もかかってしまうなどユーザーにとっては不便ことが多い。もしガス機器が発電し、コンセントからの電力供給が無くても自立運転可能になれば、非常に利便性が高まる。また、最近、調理機器やスチームサウナなど、過熱蒸気の一般家庭での利用が広がりつつある。小型蒸気発生器の開発は電気機器が先行しているが、エネルギー効率、加熱の瞬発力を考慮するとガス燃焼を用いた方が短時間で、大量の蒸気発生が可能となる。しかし、熱交換器の熱劣化、火災温度の低下による不完全燃焼(COの発生)が問題となり、天然ガスの燃焼を用いた小型蒸気発生器は広く実用化されていない。つまり、熱交換器表面を保護すると共に、火災温度を低下させ過ぎない技術の開発が天然ガスを用いた小型蒸気発生器開発の鍵を握っている。上記の問題を解決するためには、熱交換性能が劣化しない程度に酸化物等の耐熱性に優れた材料で被覆することが有効であると考えられる。さらにこの被覆層に熱電変換機能を持たせることができれば、ガス燃焼による蒸気と電力の同時生成が可能となり、ユーザーにとって非常に便利で、新たなコジェネレーションシステムが構築できる。

4 ガス・熱電コジェネレーションシステムに必要な技術課題

天然ガスを用いた小型コジェネレーションシステムの構築に必要な技術課題を図3に示す。「川下側」の技術から考えてみる。ガス燃焼により過熱蒸気とお湯を生成するためには熱交換により冷水を加熱する必要がある。そこで熱電モジュールの形状をパイプ型にし、パイプ外側を加熱、パイプ内に水を流し温度差を付けることで熱電発電と熱交換を同時に行えばよい。本研究で用いる家庭用元止め式湯沸かし器では熱交換器はバーナーから15～20 cm上部にあり、その間は空洞である。過熱蒸気を生成するためにはパイプ型モジュールをバーナーに接近させる必要がある。つまり、従来の熱交換器とバーナー間の空洞に熱電モジュール

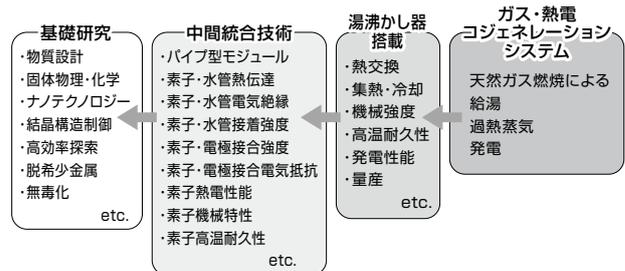


図3 ガス・熱電コジェネレーションシステムに必要な技術「川下側」からのニーズを元に「川上側」の技術を構築した。

を設置する。そして、パイプ型モジュール製造において必要な技術は、熱電素子の製造、p および n 型素子を低抵抗・高強度で接合する技術、高い熱伝達率、強い強度、電気絶縁性を有する素子とパイプとの接着技術、モジュールにガス燃焼熱を取り込む集熱技術、低コスト製造技術等である。これらの技術を構成する「川上側」の技術として、高い熱電性能を有するだけでなく、化学的にも機械的にも高温、天然ガス燃焼中で高い耐久性を有する材料、同じく高温で安定な電極及び素子と電極を接合するための材料が必要となる。さらにそれらには安全性とコスト面から毒性、希少元素が含まれないことが要求される。これらの物質を設計するため物理、ナノテク技術など作製するための化学といった基礎研究も不可欠である。本論文では熱電発電を用いた小型ガスコジェネレーションシステムの開発を目指し筆者らが取り組んできた基礎研究、それらをノウハウなどにより組み上げた中間統合技術、さらには湯沸かし器に搭載したパイプ型モジュールの発電性能について述べる。

5 基礎研究 ～新たな材料の誕生～

筆者らは 1998 年より高温、空気中でも安定で、安全、安価な酸化物熱電材料の探索を始めた。物質の設計概念は当時注目を浴びていた低次元物質、つまり層状構造である^[3]。筆者らのうち舟橋は元々層状構造を有する酸化物超伝導体の研究を行っており、そこから派生した Co 系層状酸化物を合成していた。しかし顕著な特徴も無いため開発対象の材料から除外したが、熱電特性を評価したところ、高温、空気中で良い p 型特性を示すことを運良く発見した。この酸化物の組成は $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349) であり、結晶構造の模式図を図 4 (a) に示す^[4]。この酸化物は Co の周りに 6 つの O が配位した八面体により形成される CoO_2 層と岩塩 (NaCl) 構造を持つ Ca_2CoO_3 層が交互に積層した構造を有している。この酸化物の単結晶の 973 K における

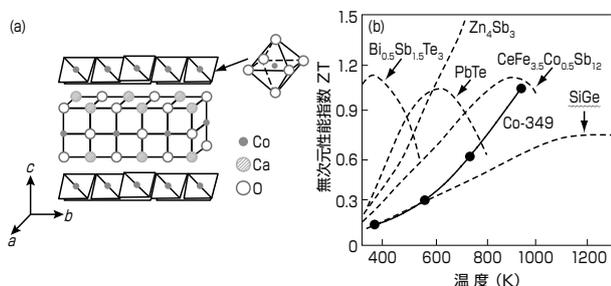


図4 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349) の結晶構造 (a) と無次元性能指数 ZT の温度依存性 (b)

Co-349は導電性の CoO_2 層と絶縁性の Ca_2CoO_3 層が交互積層した構造を有している。またこの酸化物の単結晶の ZT は973 Kにおいて1.1となった。これは10%を超える変換効率に相当する。高い ZT を示す金属系材料の性能についてもグラフに示す。Co-349を除き全ての材料の ZT は真空中で測定したものである。

無次元熱電性能指数 ZT [式 1] は約 1.1 となった。

$$ZT = S^2 T / \rho \kappa \quad \text{[式 1]}$$

ここで Z は熱電性能指数と呼ばれ、絶対温度 T を乗じた ZT を無次元熱電性能指数と呼ぶ。また、 S 、 ρ 、 κ はそれぞれ材料のゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導度で、 ZT が大きいほど良い熱電材料である。

Co-349 の ZT は従来のバルクの化合物半導体の最高値と同レベルであるが、それらの数値は真空中での測定結果であり、高温、空気中では Co-349 のみが高い熱電性能を示す (図 4 (b))。

効率の良い熱電発電システムの構築には n 型熱電材料の開発も不可欠である。しかし、上記のように優れた材料を見つけることは非常に困難であるため、筆者らは発見の確率を高めることを目的に、ゾル・ゲル合成法を用いた熱電材料の高効率探索技術を開発した。この技術を用い、これまでに ZT が 973 K においても 0.01 程度と、性能は不十分ではあるものの、高温、空気中で安定な n 型材料である LaNiO_3 (Ni-113) を独自に開発した^[5]。さらにこれらの酸化物の性能を十分に引き出すよう熱電発電モジュールの製造にも成功しているが、その変換効率は 1.5 ~ 2% 程度に留まっている。しかし、酸化物材料の大きな強みである高温耐久性を活かすことで、これまで実現してこなかった熱回収システムを構築できるものと考え、高温エネルギーの有効利用に向けた熱電発電システムの構築に取り組んでいる。

6 中間統合技術

6.1 接合技術

良い熱電モジュールを得るためには熱電材料と電極 (一般に金属) 材料間で、耐熱性に優れ、高い機械強度と低

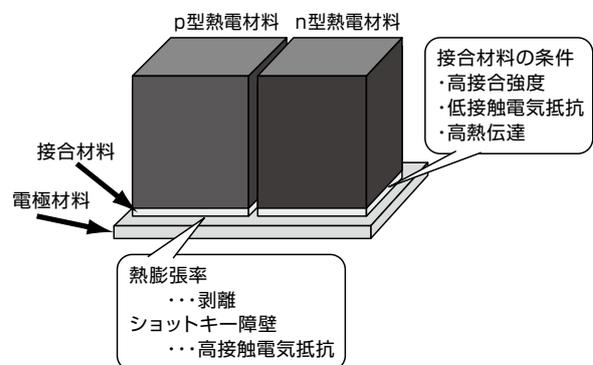


図5 接合技術における課題

接合技術は高い耐久性と発電性能を有するモジュールの作製には必要不可欠である。特に、強い接合強度と低い接触電気抵抗を実現するための接合材料と接合方法の開発が実用化において重要である。

い接触電気抵抗を有する接合を形成する必要がある。しかし、金属（本研究では Ag）と酸化物材料間の接合においては、それらのフェルミエネルギー及び熱膨張率の違いによる高い接触電気抵抗と剥離の問題が生じる（図 5）。そのため、接合材料にはこれらの問題を解決する特性が要求される。

6.1.1 素子作製

1 対の Co-349 及び Ni-113 の焼結体を Ag で表面をメタライズしたアルミナ基板に接合することで素子を作製し、接触電気抵抗と耐熱性を評価した⁶⁾。接合材料として、0~10 wt.%で Co-349 あるいは Ni-113 粉末を含む Ag ペーストを用いた。本来ならば p 型、n 型それぞれの素子に対して同じ粉末を用いる方がより良いと思われるが、スクリーン印刷により Ag ペーストの塗布には「二色刷り」の技術が必要となるため、本研究では p 型あるいは n 型の粉末を複合した Ag ペーストの一方を用い素子を作製した。酸化物複合 Ag ペーストを酸化物焼結体の表面に塗布し、アルミナ基板のメタライズ面に載せ、接合面に垂直方向に 65 kg/cm² の一軸加圧をしながら 1123 K で熱処理することで Ag ペーストを固化し、1 対の p 及び n 型焼結体から構成される熱電素子を作製した。用いた酸化物焼結体の組成は Co-349 及び Ni-113 の Ca と La の一部を Bi で置換した Ca_{2.7}Bi_{0.3}Co₄O₉ と La_{0.9}Bi_{0.1}NiO₃ で、これらの粉末をホットプレスすることで焼結体を作製した。それぞれの材料の Ca 及び La を Bi で置換した理由は p 型については S、 ρ 、 κ [式 1] の全てが改善されること⁷⁾、n 型については S を一定に保ったまま ρ のみを低減できる⁸⁾ ためである。

6.1.2 特性評価

Ag ペーストへの Co-349 粉末の複合は素子内部抵抗 R_I の減少に有効であることが分かった⁶⁾。Co-349 粉末の複合量が 6 wt.% で最も低い R_I が得られた。この低減は Ag ペーストと酸化物焼結体間の接触電気抵抗が低下し

たことに起因する。この原因については未だ解明できていないが、Ag ペーストと酸化物焼結体表面との濡れ性の改善による密着性の向上やショットキー障壁の影響の低減等が考えられる。

酸化物材料と Ag 電極を強固かつ密に接続するためには焼結体の接着面の平滑さも重要となる。そこで Ag ペーストを塗る前に焼結体表面をバフ研磨し、上記と同条件で 6 wt.% の Co-349 粉末を複合した Ag ペーストを用いアルミナ基板に接合した。その結果、焼結体表面の平滑化が良好な接合の形成に有効であることが明らかになった。

次に、熱電素子の加熱-冷却サイクルに対する耐久性について述べる。熱電素子を電気炉に入れ、空气中で 1073 K まで 3 時間かけ昇温し、そこで 1 時間保持した後、高温から直接炉外に取り出して室温まで急冷する操作を 5 回行った。加熱-冷却サイクル前後での R_I を測定し、その変化量を計算した。Ag ペーストのみで接続した素子では特に 600 K 以下でサイクル後の R_I の増加が顕著であった。一方、酸化物複合ペーストを用いた素子では加熱-急冷サイクルによる R_I の増加が非常に小さくなった⁶⁾。このことから Ag ペーストへの酸化物粉末の複合は加熱-冷却サイクルに対する耐久性の向上にも有効であることが分かった。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、Ag ペーストのみで作製した素子では Ag ペースト部分に大きな空洞が見られた。一方、Co-349 粉末を 6 wt.% 複合した Ag ペーストを用いた熱電素子では微細な空洞が見られるものの、アルミナ基板と酸化物焼結体が密に接合していた。この微細組織の改善が加熱-急冷サイクルによる R_I の増加を抑制できた原因である。空洞生成の原因として、Ag の焼結による収縮、Ag と酸化物材料間の熱膨張率の差や悪い濡れ性による剥離などが考えられる。

6.2 電気絶縁技術

ガスコジェネレーションシステムに搭載する熱電モジュールは発電と共に、冷却に用いる水を過熱蒸気にしなければならない。そのためには、水管 (ステンレス管) と熱電素子間での高い熱伝達に加え、電気絶縁も維持しなければならない。水管と熱電素子は水管表面に溶射により形成した ZrO₂ 皮膜と電気絶縁性ペーストにより電気絶縁を維持している。ここで問題となるのが、素子と電極を接合する Ag ペーストから Ag が拡散し、ZrO₂ 層を貫通し、水管まで達することで電気絶縁の破壊が生じることである。そこでこの拡散を Ag ペーストへの他元素添加により防ぐことを試みた。特に Pd 粒子の添加により Ag の拡散を防ぐ技術は工業的に用いられているため、本研究では Co-349 粉末を複合した Ag ペーストへさらに Pd ペーストを複合する効果について調べた。

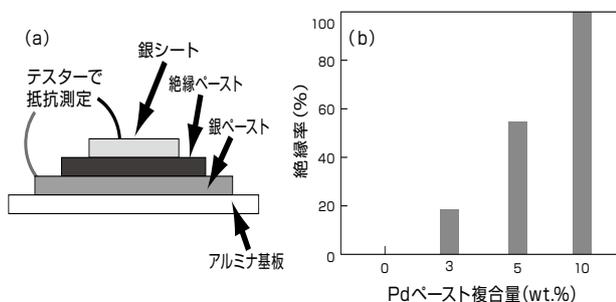


図6 多層構造の電気絶縁評価方法 (a) と 1023 K で 30 時間熱処理した後の多層試料の絶縁率の Pd ペースト複合量依存性 (b) 異なる Pd ペースト複合量で各々 5 試料を作製し、熱処理後の絶縁ペーストを介した Ag ペーストと Ag シート間での絶縁性を評価した。

6.2.1 試料作製と評価法

Agの絶縁ペーストへの拡散による電気絶縁破壊の評価法を図6(a)に示す。アルミナ板上にPdペーストを0～10 wt.%複合したAgペーストを塗布し、固化させた。その上に絶縁ペースト、銀シートの順で積層し、ペーストを固化させた。積層試料を1023 Kで30時間熱処理した後、テスターにより導電性を評価した。それぞれ異なるPd複合量で5試料を評価し、絶縁率を計算した。

6.2.2 電気絶縁率

図6(b)に各条件での絶縁率を示す。Pdペースト複合量の増加により電気絶縁率が増加し、10 wt.%の場合、1023 Kで30時間熱処理しても全ての試料で電気絶縁性を保持していた。また、SEMによる微細組織観察の結果、Pd複合がAgの絶縁ペースト中への拡散を抑制していることが分かった。

6.3 パイプ型モジュールの構造と作製

本研究で作製するパイプ型熱電モジュールの構造を図7に示す。パイプ型モジュールは27対の素子で構成される2つの素子列でステンレス水管を挟み込んだ構造になっている。p型素子には $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 、n型素子には $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ の焼結体を用いた。本研究では小型湯沸かし器への搭載を試みた。湯沸かし器の燃料室内は狭く、モジュールにはコンパクト化も要求され、熱電素子数が制限される。しかし、熱電発電で高い電圧を得るためには多くの素子数が必要となる。このジレンマを解決するため、ここでは $\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ よりもゼーベック係数の高い $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ を用いモジュールを作製した。水管と熱電素子間の電気絶縁のために水管表面に厚さ60～70 μm の ZrO_2 皮膜を溶射により作製した。その上へさらに市販の絶縁性ペーストを塗布し、素子列と水管を接着した。絶

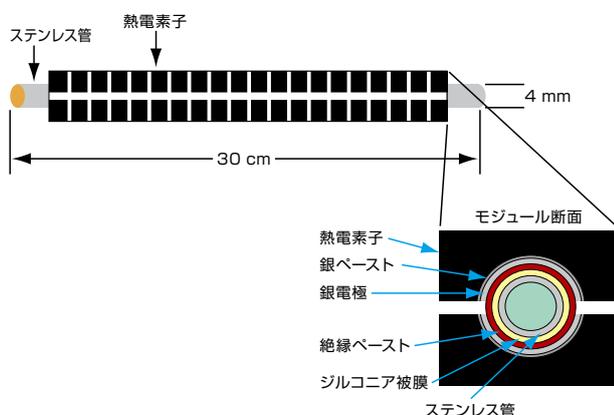


図7 パイプ型モジュールの概略図

パイプ全長は30 cmである。熱電素子とステンレス水管の間はAgペースト、Agシート、絶縁ペースト、 ZrO_2 の多層構造となっている。熱伝達性を良くするため薄い構造が望ましいが、AgペーストからのAg拡散による電気絶縁の破壊を防ぐことが必要である。

縁ペーストの固化後の厚さは150～300 μm であった。熱電素子は酸化物焼結体を切削によりアーチ状に加工し、6 wt.%でCo-349粉末を複合したAgペーストを用い、アーチ部にかかる圧力が50 kg/cm^2 の下、1123 Kで接合し、素子列を得た。この素子列を表面を絶縁処理した水管に接着し、全長が30 cm (54素子対) のパイプ型モジュールを作製した^[9]。

7 小型ガス・熱電コジェネシステムの構築^[10]

上記のモジュールを2本束ね、元止め式湯沸かし器に搭載した(図8)。湯沸かし器のガス燃焼により、モジュール外部を加熱すると同時に、湯沸かし器からの温水(約313 K)を16 $\text{cm}^3/\text{分}$ の流量で水管に流すことで、熱電素子に温度差を付け発電した。

ガス燃焼中、熱電モジュール周辺の温度は約1473 Kに達した。湯沸かし器の火力を最大にした時、開放電圧(V_o)と最高出力(P_{max})はそれぞれ1.3～1.5 V、0.28 Wとなった。モジュールの V_o が0.6 Vあるいは1.0 Vになる火力条件で1時間連続して発電させた後燃焼を止め、室温まで冷却する方法で発電特性を繰り返し測定した。その結果、1時間の加熱と冷却を繰り返しても、発電特性の劣化は見られなかった。また、モジュールの水管の終端からは約473 Kの過熱蒸気を得ることができた。このように、直接熱交換が可能なパイプ型熱電モジュールを取り付けることにより、普通の湯沸かし器が、多機能なコジェネレーションシステムとなった(図9)。さらに、熱電素子に覆われていない水管を湯沸かし器に装着した場合に比べ、パイプ型熱電モジュールを装着しガス燃焼を行った場合の方が、排気ガス温度は高く、CO分圧も低減していた。これは、水管を酸化熱電素子で覆うことにより、表面温度の低い水管を

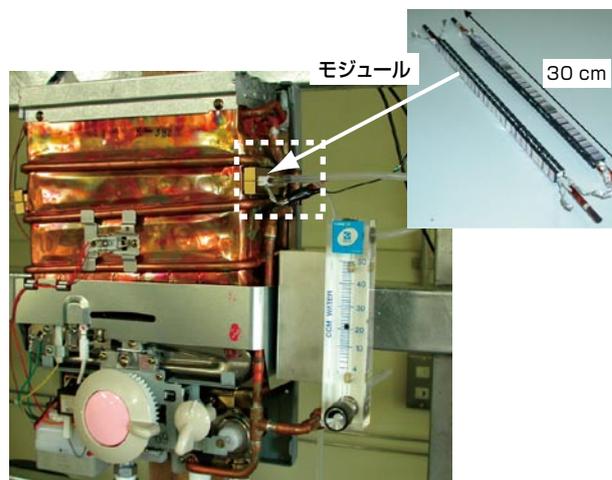


図8 パイプ型モジュールとモジュールを装着した元止め湯沸かし器。ガス燃焼により、湯沸かし器から温水、モジュールから過熱蒸気と電気が同時に得られた。

装着した時に起きているガス燃焼温度の低下を抑え、不完全燃焼を防いでいるためと考えられる。

一般に、廃熱回収とは熱機関のサイクルが終わった後の排気ガス等を用いるもの（ボトミング）と考えられている。しかし、天然ガスは約 1473 K で燃焼するものの、湯沸かし器から得られる温水の温度は高々 323 K 程度しかない。つまり、燃焼により生じた熱エネルギーを有効に使っていないことになる。そこで、まず使われていない高温の熱エネルギーを熱電発電で使い、その廃熱で水を加熱すれば、高いトータル効率での熱利用が可能となると考えられる。このようなトッピングによる熱回収は高温でも使用できる酸化物材料であるからこそ可能であり、新たな熱電発電の利用方法である。

8 今後の展望

ここでは、高温廃熱の有効利用を目指した酸化物熱電発電システムの開発について述べた。このシステムを構築するためには熱電材料の開発からスタートする必要がある。これについては幸運に恵まれ、優れた変換効率と耐久性を有する Co 系層状酸化物を見いだすことができた。この物質は高温、空気中での熱電発電の実用化を可能にただけでなく、異なる機能を有するナノブロックの集積（ナノブロックインテグレーション）による高熱電性能発現の実証例として学会で高く評価された。しかし、発電システムの構築には新たな高性能物質の開発と共に、本論文で述べた接合、電気絶縁、伝熱技術など多くの技術、ノウハウを統合し、量産技術も開発しなければならない。さらに熱電発電を広く普及するためには、p 型材料の Co、n 型材料の La、ペーストに用いた Pd の使用量の低減あるいは非金

属による代替技術も将来的に必要となる。

熱電発電の市場はこれから構築されていく段階にある。実用化にはまずユーザーと共に廃熱による熱電発電の価値を創造しなければならない。そのためには、モジュールに熱電変換プラスアルファの機能を持たせる、あるいは熱電モジュールを搭載するシステムに新たな付加価値を与えることが必要である。酸化物熱電モジュールの場合、低温側の温度が高くできるため、トッピング熱回収により廃熱を有効利用することができる。この概念を用いれば、ボイラー、燃料電池等、高温で使用する熱交換、エネルギー変換機器のトータル熱効率の向上に期待が持てる。また、熱電変換の強みである高出力密度も自動車など移動体や携帯用電源等への応用に好都合である。ちなみに Co-349/Ni-113 熱電素子では約 2 MW/m³ の出力密度が得られる。

ここで述べた技術統合により開発された熱電発電システムを熱機関に取り付け、廃熱が有効利用できたとき、それを心待ちにしていたユーザーに新たな価値を与えると共に、エネルギー問題解決に大きく貢献するものと期待できる。

なお、ここで示した結果の一部は他誌でも紹介されている^[10]。

謝辞

パイプ型モジュールを作製するにあたり、役立つアドバイスを下さいました大阪ガス株式会社エネルギー技術研究所の久住喜徳シニアエンジニアと毛笠明志シニアエンジニアに感謝の意を表します。また本研究の一部は NEDO 産業技術研究助成事業 (ID06A39002d) により行われています。

用語説明

用語1：エクセルギー：他のエネルギーに変換可能な有効エネルギー。

キーワード

熱電発電、酸化物、モジュール、廃熱

参考文献

- [1] 平田賢：省エネルギー論、オーム社 (1994)。
- [2] 大熊謙治他：熱電シンポジウム99論文集、96 (1999)。
- [3] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus: Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B*, 47, 12727 (1993)。
- [4] R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka: An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, L1127 (2000)。
- [5] R. Funahashi, S. Urata and M. Kitawaki: Exploration of n-type oxides by high throughput screening, *Appl.*

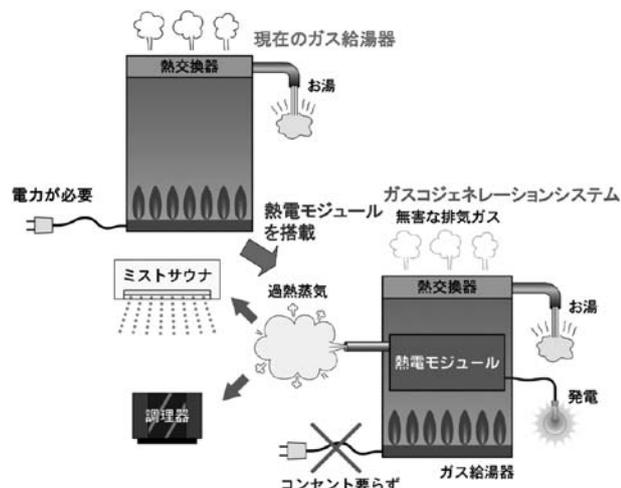


図9 湯沸かし器がコジェネレーションシステムに熱電モジュールを装着し、トッピング熱回収を行うことで、温水に加え電気と過熱蒸気を同時に生成することが可能となった。また、排気ガス中に含まれるCO量も低減することが出来た。

- Surf. Sci.*, 223, 44 (2004).
- [6] R. Funahashi, S. Urata, K. Mizuno, T. Kouuchi and M. Mikami: $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ thermoelectric devices with high output power density, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1036 (2004).
- [7] S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, K. Ueno, S. Sodeoka and H. Yamada: Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials $\text{Ca}_{3-\chi}\text{Bi}_\chi\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0.0 < \chi < 0.75$), *Chem. Mater.*, 12, 2424 (2000).
- [8] R. Funahashi, M. Mikami, S. Urata, M. Kitawaki, T. Kouuchi and K. Mizuno: High-throughput screening of thermoelectric oxides and power generation modules consisting of oxide unicouples, *Meas. Sci. and Tech.*, 16, 70 (2005).
- [9] R. Funahashi, T. Mihara, S. Urata, Y. Hisazumi and A. Kegasa: Preparation and properties of thermoelectric pipe-type modules, *Proc. of 2006 Int. Conf. Thermoelectrics*, 58-61 (2006, Vienna).
- [10] 舟橋良次, 浦田さおり: 廃熱を有効利用する酸化物熱電発電モジュールの開発, *応用物理*, 77, 45-48 (2007).

(受付日 2007.12.25, 改訂受理日 2008.2.19)

執筆者略歴

舟橋 良次 (ふなはし りょうじ)

1992年3月名古屋大学大学院理学研究科博士前期課程修了、同年4月工業技術院・大阪工業技術試験所入所(現 産業技術総合研究所関西センター)。1998年12月名古屋大学大学院工学研究科結晶材料専攻博士(工学)取得。これまで、超伝導、熱電など機能性酸化物の研究に携わっている。本論文では、主として材料開発と接合技術の開発を担当した。

浦田 さおり (うらた さおり)

1999年3月国立佐世保工業高等専門学校物質工学科卒業、2002年6月産業技術総合研究所関西センター派遣研究員、2006年4月科学技術振興機構CREST技術員。高専以来新たな熱電材料の探索や高性能発電モジュールの作製技術の開発に携わっている。本論文では、主として素子化技術の開発とモジュールの製造と評価を担当した。

査読者との議論

議論1 本研究開発の最大の困難点

質問 (小林 直人)

戦略的な見通しの下に小型ガスコジェネレーションシステムの開発を目指して、材料探索・開発等の基礎研究、それらをノウハウなどにより組み上げた中間統合技術、さらには湯沸かし器に搭載したパイプ型モジュールの発電など一連の意義ある研究開発を行ったと理解しました。この中で最も困難な点はどんなところだったのでしょうか。またそれをどのように克服できたのでしょうか。

回答 (舟橋 良次)

技術的に一番困難であるのは、材料開発です。新物質の発見は狙ってできるものではなく、運も味方につけなければなりません。p型材料についてはCo系層状酸化物を見つけることができましたが、n型材料の開発に苦勞しております。モジュール製品化の研究は本論文でも記載した通り、様々な連携や情報収集により思ったよりすんなり進めることができたと感じています。熱電発電を実用化するために本当に困難であるのは、技術的なことより、熱電変換技術の価値作りでした。いきなり、小型ガスコジェネレーションシステムへの応用を思いついたわけではありません。メリット、デメリットを見据え、多くの分野のユーザーの意見を集め、やっと出たアイデアがトッピングであり、

具体例としての小型ガスコジェネレーションシステムでした。

議論2 今後の研究の課題

質問 (小林 直人)

本文に書かれていたように、高温での効率的な熱電発電システムによる廃熱回収が出来れば、省エネルギーに向けた大きな貢献ができると思います。本研究開発はその一里塚になったと思いますが、今後克服すべき最大の課題は何でしょうか。

回答 (舟橋 良次)

モジュールの量産化と信頼性向上です。もちろん変換効率が低いため、新材料の探索も必要ですが、まず現状の性能で実用化できる熱電変換の市場を構築することが急務と考えております。

議論3 n型熱電材料開発の見通し

質問 (小林 直人)

本研究開発では、高性能のp型酸化物熱電変換材料に比べて、n型酸化物熱電変換材料の性能はまだそれほど良くなく、今後の研究の大きな課題だと認識しました。今後のn型熱電材料の開発の戦略や見通しを聞かせてください。

回答 (舟橋 良次)

材料開発には2つの戦略を持っております。1つは近い将来構築される熱電変換の市場で用いられる材料の開発です。これは全く未知の材料を開発するのではなく、ここで紹介したNi、Mn系酸化物の性能を元素添加、プロセス技術を駆使して向上させる予定です。さらに熱電変換の市場を大きくするためにはp、n型ともに今の材料の性能では不十分です。これに関してはナノテクによる結晶構造制御あるいはコンビナトリアル技術による高効率探索技術などを用い、全く新しい物質を創製していく必要があります。

議論4 高温からの熱回収システムの効果

質問 (小林 直人)

小型コジェネレーションの開発については、システムとしての実証を行ったという点で、大変大きな意義があったと考えられます。また、今回の小型実証システムは、高温における電気変換利用、中間温度における熱利用、さらに高温蒸気の利用など、総合的な熱エネルギー利用として効率的であると考えられます。実際の応用の場面ではこのようなトッピングによる高温からの熱回収は、湯沸かし器以外にどのような利用形態が考えられますか。

回答 (舟橋 良次)

基本的に水などと熱交換を行うシステムであれば搭載は可能であると思います。例えば湯沸かし器よりも大きな、ボイラーのフィンなどに用いることもできそうです。ただ重要なことは元システムの主目的を大きく損ねないことです。さらには固体酸化物型燃料電池(SOFC)も候補かもしれません。SOFCの作動温度は技術進歩により年々低下しています。そのため高温側に温度マージンが出来ます。このマージンを熱電変換で有効利用できるかもしれません。

議論5 本研究の成果の熱電発電市場への効果

質問 (小林 直人)

本研究成果による熱電発電市場への効果ですが、現状の他の技術や製品の現状と比べて、その中にどの程度の革新性を持ち込むことになると考えられますか？

回答 (舟橋 良次)

まだ熱電発電の市場はありません。そのためこの論文に書いたように、これまでとは違った評価軸で熱電発電の価値を評価し、熱電発電マーケットを構築することが必要であり、そのためのベンチャー創業を予定しております。