



既存材料の 100 倍以上の性能指数を持つ 熱電材料の開拓

発表論文の題目：Discovery of Colossal Seebeck Effect in Metallic Cu₂Se

(金属性を持つセレン化銅に於ける巨大なゼーベック効果の発見)

論文の著者：邊韜均¹, Robert Sobota¹, Kévin Delime-Codrin¹, 崔城豪¹, 平田圭介¹, 足立真寛², 木山誠², 松浦尚², 山本喜之², 松波雅治¹, 竹内恒博¹ (1 豊田工業大学, 2 住友電気工業株式会社)

掲載雑誌名：Nature Communications

DOI 10.1038/s41467-018-07877-5

公表日 英国時間 2019 年 1 月 8 日(火) 10:00AM (オンライン公開)

ポイント

- ※ 構造が相変態を示す物質に対し、独自の温度勾配を設定し、2相が共存する状況を作りだすと、熱電材料^{注1}として、従来材料の 500~1000 倍の出力因子^{注2}と約 180 倍の無次元性能指数^{注3}を示すことを見出した。
- ※ 熱電発電材料の探索や開拓に斬新な指針を与えた。

概要

豊田工業大学の竹内恒博教授らのグループは、住友電気工業株式会社との共同研究により、微小な温度差でも熱起電力を測定できる装置を開発し、銅 (Cu) とセレン (Se) からなる熱電材料に対し、従来とは異なる独自の温度勾配を与えた場合、特定の温度領域では、既存の熱電材料の 500~1000 倍の出力因子を示すことを見出しました。

熱電材料では、2 電極の間の温度差が ΔT の場合、電極間に熱の作用で発生する電圧 V と ΔT の比、即ちゼーベック係数^{注4} ($S = -V/\Delta T$ [VK⁻¹]) に加えて、電気の流れやすさ (電気伝導度)^{注5} (σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]) や熱の流れやすさ (熱伝導度)^{注6} (κ [Wm⁻¹K⁻¹]) が重要です。これらの物性値を用いれば、動作温度 T [K] における熱電材料の性能は、『出力因子 $PF = S^2\sigma$ [Wm⁻¹K⁻²』や『無次元性能指数 $ZT = S^2\sigma T\kappa^{-1}$ 』として算出・評価ができます。従来の実用材料では、出力因子 PF は 10³ Wm⁻¹K⁻² 台で、無次元性能指数 ZT は、SnSe で実現された 2.6 (L. D. Zhao *et al.*, Nature. **508**, (2014) 7496.) が最大でした。本研究では、Cu と Se の化合物に対し、独自の温度勾配を設定した場合に、構造相変態 (状態変化) が大きく影響して、 PF が従来の 500~1000 倍の 2.3 Wm⁻¹K⁻² に達すること、また、 ZT は既存材料の最大値の 180 倍にも相当する 470 になることを見出しました。

また、シンクロトロン光^{注7}による精密構造解析と伝導電子のエネルギー分布の計算などにより、性能指数の向上の理由を調べたところ、高温で安定化な結晶相と低温で安定化な結晶相とが併存するため、両者の間でイオンや電子がやり取りされ、電子濃度が自己調整される効果が主原因であることを見出しました。

今回発見された現象は、温度設定が特殊であることや動作可能な温度域が狭いことなど、実用化には、多くの課題が残されていますが、本研究により、相変態や複合材料を用いた熱電材料が高い性能を示す可能性が示されたため、熱電材料の開拓や探索に新たな視点が提供され、関連研究の活性化が期待されます。

本研究成果は、2019 年 1 月 8 日付けの英国科学雑誌 Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ) 電子版で公開されました。

【研究の背景】

金属や半導体などの導体中に温度勾配を与えると、試料の両端に電圧（熱起電力）が観測されます。この熱起電力を用いて発電する方法を熱電発電、その際に使う固体素子を熱電発電素子と呼びます。

熱電発電により、熱から電気を効率的に生み出す為には、一定の温度差で大きな出力を得られること、および、熱エネルギーをできるだけ逃がさないことが必要です。前者を評価する指標は、『出力因子 (PF [$Wm^{-1}K^{-2}$])』と呼ばれ、 $1\text{ }^{\circ}C$ の温度差で得られる電力を表しています。また、後者まで含めた指標が、『無次元性能指数 (ZT)』であり、それが大きいことは熱から電気へのエネルギー変換効率が高いことを意味します。

出力因子や無次元性能指数を飛躍的に向上できれば、廃熱等から電力を効率的に生み出し、有効利用することができます。省エネルギー社会を構築するための基盤技術として、熱電材料の研究は長年行われてきていますが、残念ながら現状では、幅広い産業利用を生み出す程の性能が得られていません。産業利用の観点からは、実用温度領域において、4を超える無次元性能指数と、 $10\text{ }mWm^{-1}K^{-2}$ を超える出力因子が強く求められています。

【研究内容と成果】

本研究では、Cu と Se からなる化合物 Cu_2Se を用いました。この材料は、 $70\sim 120^{\circ}C$ 付近において構造相変態を示し、低温相では菱面体晶に、高温相では逆蛍石構造として知られる立方晶になります。

高温相は、固体の中を Cu イオンが活発に動き回る超イオン伝導体であることが知られており、試料に電場を印加することで、Cu イオンが試料内で容易に動く特徴を有しています。また、低温相では、Cu が安定に留まれる位置が複数個所存在し、Cu イオンがそれらの間を動き回ることも明らかにされています。これらの特徴から、低温相でも高温相でも原子の振動が伝わり難く、結果として、熱電材料として重要な『熱を伝え難い性質（低熱伝導度）』が生み出されています。 Cu_2Se の中で原子振動が伝える熱流は、ガラス内に於て原子が運ぶ熱流の半分程度で、熱伝導度になると約 $0.5\text{ }Wm^{-1}K^{-1}$ 程度になります。

本研究では、自己発熱合成法^{注8}とパルス通電焼結法^{注9}により作製した Cu_2Se 試料に対して、図1に模式的に示すように、2つのヒーター (#1, #2) で試料の上下方向と面に沿う方向に温度勾配を作った上で、面に沿った方向に対するゼーベック係数を測定しました。測定の結果、相変態温度の近くで、図2に示すように、ゼーベック係数が、低温側で極めて大きな負の値を示してから、高温側で大きな正の値を示すことを明らかにしました。ゼーベック係数 S の絶対値の最大値は約 $4500\text{ }\mu VK^{-1}$ であり、この値は、電極間に温度差を与えたときに生じる電圧が、一般的な熱電材料の $10\sim 20$ 倍ほどになることを意味しています。

次に電気抵抗率（電気伝導度 σ の逆数）を測定したところ、その大きさは、一般的な熱電材料と同程度 ($1\times 10^5\text{ }\Omega m$ 程度) であることがわかりました。

得られる電圧が大きく、電気伝導度 σ が同程度であれば、出力因子 $PF = S^2\sigma$ [$Wm^{-1}K^{-2}$] は、必然的に大きくなります。実際に、その値は図3に示すように $2.3\text{ }Wm^{-1}K^{-2}$ にも達し、実用化されている熱電材料の $500\sim 1000$ 倍にも相当します。さらに、作製した試料の熱伝導度は、先に説明をした構造的な特徴の故に、伝導電子の寄与を合わせても $1.8\sim 3.0\text{ }Wm^{-1}K^{-1}$ と小さく、この値を使って計算される無次元性能指数 ZT は、ゼーベック係数が負になる条件で約 470、正になる条件で約 100 に達し（図4）、これまでに報告された最大値 ($ZT=2.6$) の $40\sim 180$ 倍になっています。

【現象理解】

シンクロトロン光を使った結晶構造解析、電子のエネルギー分布およびゼーベック係数の計算を駆使することで、出力因子と無次元性能指数が極めて大きくなる現象は、低温相と高温相の共存により生み出されていることを明らかにしました。それぞれの相（結晶構造）が安定化する組成が若干異なることで、図5に模式的に示すように、相変態時に高温相と低温相が共存します。温度の変化と共にそれぞれの相の組成が変

化し、その結果、熱起電力の測定を行っている低温相（試料上部）においてキャリア（伝導電子、ホール）の濃度が減少し、大きな熱起電力が生み出されていることを解明しました。また、通常は、キャリア濃度の減少が抵抗の増大を生み出しますが、電流が低温相の下に存在する金属的な高温相を流れることで、低い抵抗を維持できることもわかりました。さらに、共存する両方の相がともに熱を伝え難いために、結果として巨大な無次元性能指数が得られたことがわかっています。

この機構が理解できたことで、広い温度領域において、高性能を維持できる熱電材料の新しい開発指針が生み出されました。

【実用化への課題】

本研究が対象とする熱電材料の性能指数は、既存材料のそれよりも極めて高く、応用も期待されます。しかし、現状では、高い性能を示す温度範囲が狭い上、試料上面から熱が逃げる問題があります。

熱電発電にて大きな電力を得るためには、大きな温度差を使うことが一般的ですが、本研究で開発した材料にはこの手法を適用できません。また、特定の狭い温度領域でしか高性能でないため、厳密にその温度にしないと利用が難しいとも言えます。表面から熱が逃げる問題は、エネルギー変換効率を低下させます。無次元性能指数から単純に計算されるエネルギー変換効率を得られないことを意味します。

本研究で明らかにされた材料は、熱電発電の利用を飛躍的に増大させる可能性を秘めていますが、新技術として応用に利用する為には、これらの問題を解決する必要があります。

【今後の展望】

本研究で得られた材料は、極めて大きな出力因子と無次元性能指数を示しています。このことは、非常に小さな温度差からも発電できることを意味しています。高い性能が得られる温度は限られていますので、現状では、その応用は、超高感度センサーや微小温度差発電の利用などに限られるでしょう。しかし、本研究成果は、複合材料（複数の異なる物質からなる材料）を用いることで、熱電発電素子を高性能化できることを示していますので、熱電発電素子の性能を著しく高める為の新しい材料設計が構築できます。これにより、廃熱から電力を生み出す熱電発電技術の著しい進展に繋がることが期待できます。

【謝辞】

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の平成 27 年度エネルギー・環境新技術先導研究プログラム『超高性能バルク熱電材料（ZT20 以上）の創製』（委託先：住友電気工業株式会社 学校法人トヨタ学園豊田工業大学）の援助により実施されました。

【論文情報】

論文名 Discovery of Colossal Seebeck Effect in Metallic Cu_2Se （金属伝導を示す Cu_2Se に於ける巨大なゼーベック効果の発見）

著者名 邊韜均¹, Robert Sobota¹, Kévin Delime-Codrin¹, 崔城豪¹, 平田圭介¹, 足立真寛², 木山誠², 松浦尚², 山本喜之², 松波雅治¹, 竹内恒博¹ (1 豊田工業大学, 2 住友電気工業株式会社)

雑誌名 Nature Communications

DOI 10.1038/s41467-018-07877-5

公表日 英国時間 2019 年 1 月 8 日(火) 10:00AM (オンライン公開)

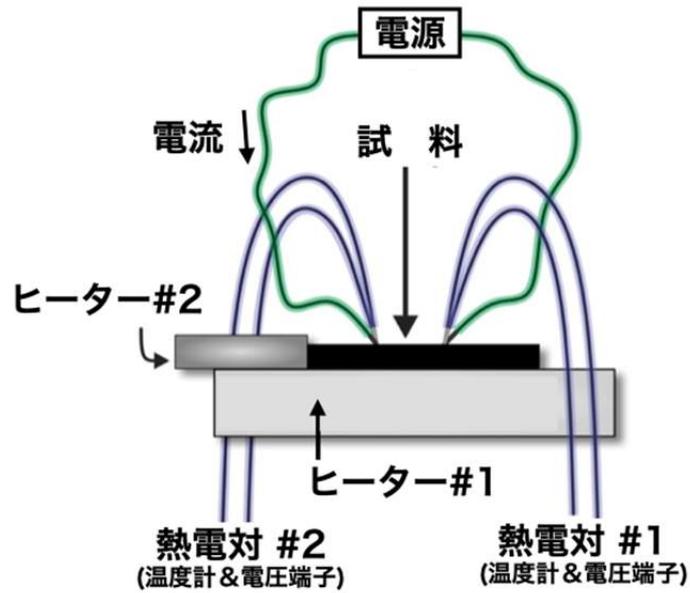


図1 巨大なゼーベック係数の測定を可能にした実験装置の模式図。0.5秒ごとに測定することで、温度差0.1°Cで発生する熱起電力の測定を可能にした。

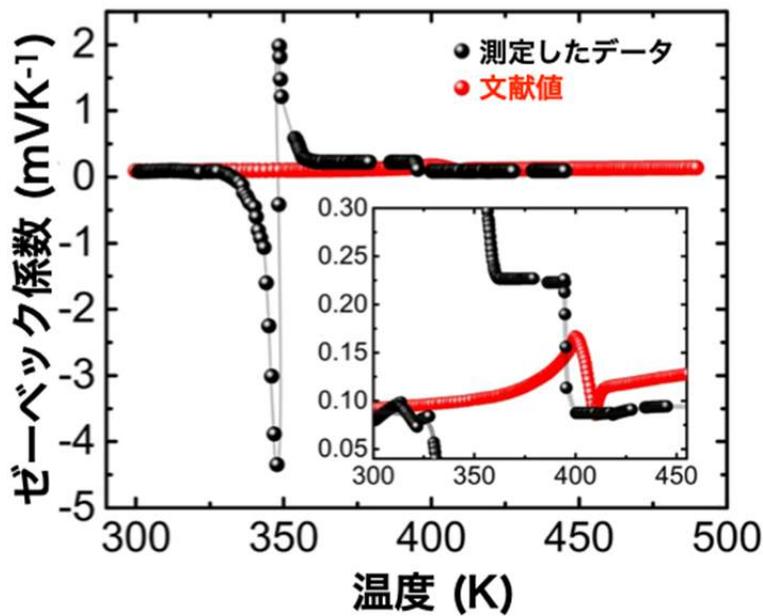


図2 349K (76°C) 近傍でゼーベック係数 (熱起電力) が発散的に大きくなっていることがわかる。温度勾配の異なる装置で測定された文献値 [H. Liu *et al.*, *Advanced Materials* **25**, 6607-6612 (2013).]には、発散的に大きくなるゼーベック係数が観測できていない。

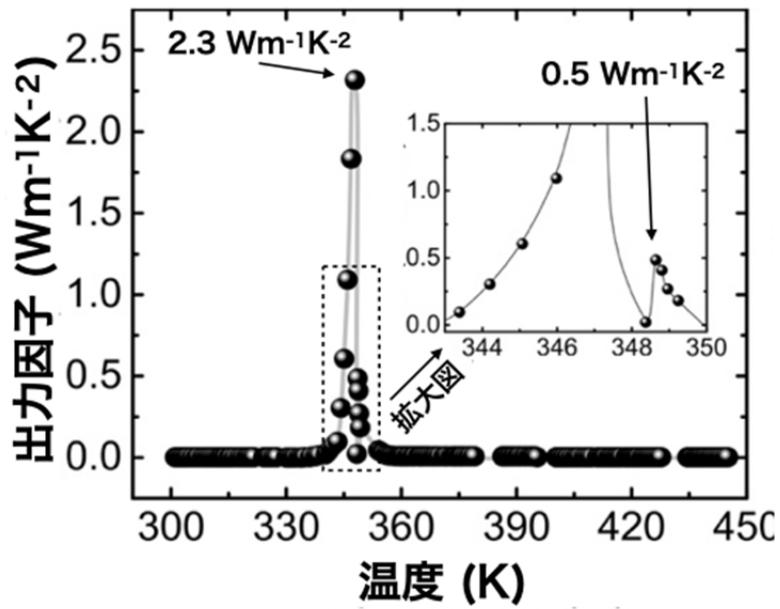


図3 観測された巨大な出力因子。最大値は $2.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ にも達し、一般的材料が示す値よりも、2桁～3桁大きな値となっている。

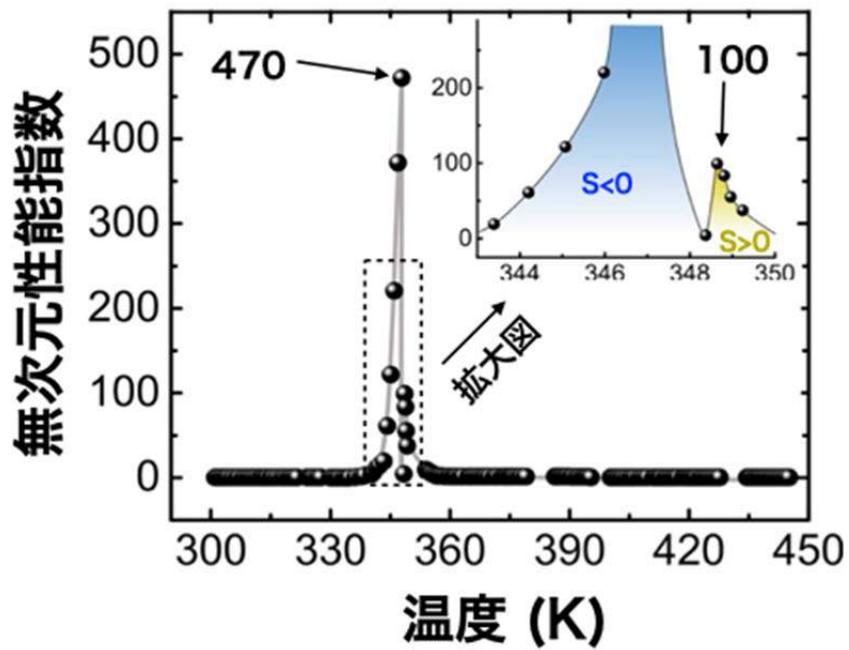


図4 無次元性能指数。最大値は約470に達している。この値は、これまでにバルク材料で報告されている最大値の180倍にも相当する。

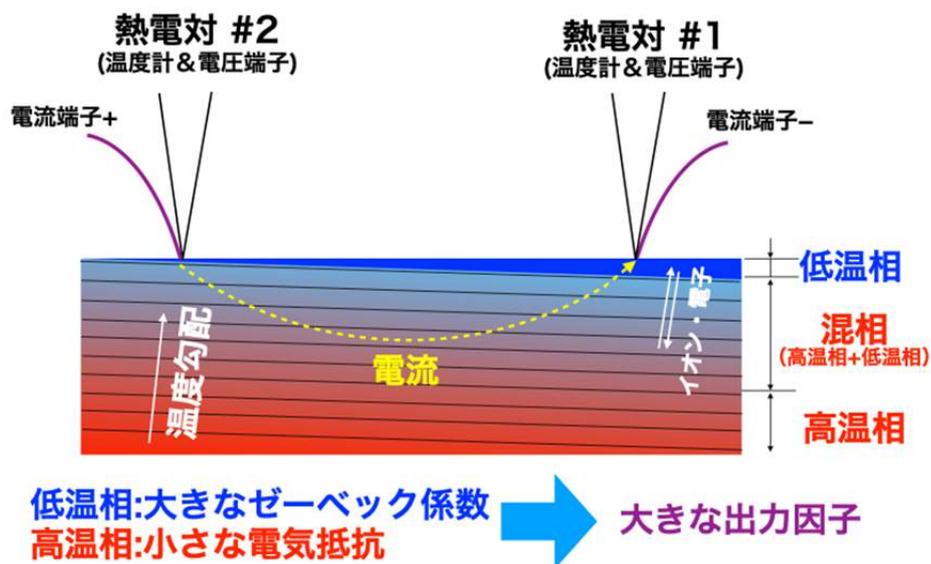


図5 巨大な出力因子を可能にする試料内の構造。大きな熱起電力を生み出す低温相と小さな電気抵抗で特徴づけられる高温相が共存する。この構造により、一般的な材料よりも500倍から1000倍大きな出力因子が観測できるようになる。

【用語解説】

*1 熱電材料

金属や半導体材料などの電気を通す導体中では、伝導電子が動き回ることができます。伝導電子の運動状態は温度により変化するため、伝導電子のエネルギー分布もまた、温度によって変化します。導体の中に温度勾配をつけた場合、伝導電子のエネルギー分布の変化によって電圧（熱起電力）が生み出されます。この効果をゼーベック効果と言います。大きなゼーベック効果（熱起電力）を発生し、抵抗が小さい材料を用いると、温度差から発電ができます。これを熱電発電と呼び、熱電発電を行う素子を熱電発電素子と言います。熱電発電素子内に使われる材料が熱電材料です。

*2 出力因子 (PF)

熱電発電素子で発電を行う際には熱電材料内に電気が流れますので、熱電材料には、大きな熱起電力（大きなゼーベック係数）に加えて、電気抵抗が小さいことも求められます。ゼーベック係数 S [VK^{-1}]^{注4}と電気伝導度 σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]^{注4}を使って計算される出力因子 $PF = S^2\sigma$ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$]から $1\text{ }^\circ\text{C}$ の温度差で得られる電力を求めることができます。出力因子は熱電材料の性能を表す指標の一つとして使われています。

*3 無次元性能指数(ZT)

熱電発電素子の性能は、その中で使われる材料（熱電材料）において、熱起電力（ゼーベック係数 S [VK^{-1}]^{注3})が大きく、電気抵抗（内部抵抗、電気伝導度 σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]^{注4}の逆数）が小さく、かつ、熱を逃がさないために熱伝導度 κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]^{注5}が小さいことが求められます。したがって、熱電発電素子内で使われる熱電材料の性能は、ゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導度 κ を用いた指標 $ZT = S^2\rho^{-1}\kappa^{-1}$ で評価されます。 ZT は無次元性能指数と呼ばれ、熱電素子におけるエネルギー変換効率を決定する因子になっています。 ZT が大きくなると、熱機関としての最大効率であるカルノー効率に漸近するように変換効率が高くなります。

*3 ゼーベック係数

温度差が $1\text{ }^\circ\text{C}$ ついたときに得られる電圧をゼーベック係数 S [VK^{-1}]と呼びます。

*4 電気伝導度

金属や半導体材料などの電気を通す導体に電圧を印加すると電流が流れます。電流密度 (\mathbf{J} [Am^{-2}])は電場（電圧の勾配, \mathbf{E} [Vm^{-1}])に比例します。 ($\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$) その比例係数を電気伝導度 (σ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$])と呼びます。電気伝導度は電流の流れやすさを表します。その逆数は、比抵抗あるいは電気抵抗率 (ρ [Ωm])と呼ばれます。

*5 熱伝導度

物質に温度勾配をつけると、その大きさに比例する熱流が物質内を流れます。熱粒密度 (\mathbf{Jq} [Am^{-2}])は、温度勾配 (∇T [Km^{-1}])に比例します。 ($\mathbf{Jq} = -\kappa \nabla T$) その比例係数を熱伝導度 (κ [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$])と呼びます。熱伝導度は熱の伝わりやすさを表しています。

*6 シンクロトロン光

光速に近い速さで直進する電子が電磁石によって進行方向を変えられた際に、非常に強い電磁波が発生します。これをシンクロトロン光と呼びます。シンクロトロン光のエネルギーは、赤外光から硬X線まで、幅広く分布する為に、様々な先端実験に用いられます。

***7 自己発熱合成法**

元素から化合物を合成する際に発生する反応熱により、試料全体を合成する方法。物理的に混合された元素粉末を混ぜ合わせ押し固めた後に、その一部を加熱するのみで試料全体を化合物化することができます。適用できる材料は限られますが、特殊な装置を必要としない簡便な化合物作製手法です。

***8 パルス通電焼結法**

黒鉛の型に粉末状の試料を入れ、1軸圧力を加えながら大容量のパルス電流を与えることで、固体を作り出す手法です。パルス電流により発生するジュール熱により試料が加熱される。粒子間で高い熱が生じるため、粉末を効率的に固体化することができます。この手法を用いることで、空隙を含まない高密度の試料を作製することができます。電気伝導度や熱伝導度は密度により変化してしまうので、正確な値を決定するためには高密度の試料が必要です。本研究では、試料を高密度化する目的で、この手法を利用しています。