

令和 3 年 6 月 23 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04000

研究課題名(和文) 誘電体を活用したハイブリッド熱電材料の創製によるトレードオフ呪縛からの解放

研究課題名(英文) Release from trade-off between Seebeck coefficient and electrical conductivity by hybrid thermoelectric structures with dielectric materials

研究代表者

篠原 嘉一 (SHINOHARA, Yoshikazu)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・副拠点長

研究者番号：70343853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱電発電の性能は材料の出力因子(ゼーベック係数の二乗と電気伝導率の積)で支配されるが、ゼーベック係数と電気伝導率はトレードオフの関係にある。本研究では、高電気伝導率&低ゼーベック係数、低電気伝導率&高ゼーベック係数の二種類の材料で構成されるハイブリッド多層膜をスパッタ成膜し、膜厚の比率と熱電特性の相関を検討した。高電気伝導率&低ゼーベック係数の層の膜厚比率が小さい場合に、ハイブリッド膜の出力因子が構成材料を上回ることが見いだされた。熱電材料粉末に金属微粉を微量混合してホットプレス成形したバルクハイブリッド材料でも、ハイブリッド膜と同様に出力因子が~90%増加することが見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゼーベック係数と電気伝導率はトレードオフの関係にあり、ゼーベック係数と電気伝導率を独立に制御して、出力因子を向上させることはできない。これは材料中で同じキャリア(n型では電子、p型では正孔)が熱輸送と電荷輸送の両方を担っていることが原因である。本研究では、材料内部に熱流経路と電荷流経路を造り分けて機能分担させることにより、出力因子を向上されることが可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Thermoelectric power generation is dominated by the electric structure of thermoelectric materials. Since Seebeck coefficient and electrical conductivity are in a trade-off relation, it is difficult to control both the properties separately. In this study, the multi-layered hybrid films consisting of a high-conductivity & low-Seebeck material and low-conductivity & high-Seebeck material were prepared by sputtering method, and the effect of the hybrid structure on thermoelectric power factor was investigated. The electrical conductivity of the hybrid film was more than that of the consisting materials at a thickness ratio of a high-conductivity & low-Seebeck layer was small, resulting in an improved power factor. The hybrid bulk material was also synthesized from thermoelectric material powders and metal nano-powders using hot pressing. The mixing ratio of metal powders was ~3%. It was found that the power factor was improved by up to 90% by hybridization.

研究分野：熱電材料

キーワード：熱電材料 ハイブリッド 出力因子

1. 研究開始当初の背景

廃棄エネルギーはその90%が広く社会に分散した500K以下の低品位熱エネルギーであり、このエネルギーを電気として回収する手段として注目されてきたのが熱電発電である。現状で、500K以下に対応する材料はBi-Te系である。p型材料とn型材料を組み合わせたπ型素子に通電すると、素子の一方で吸熱、他方で放熱が生じる(ペルチェ効果、図1参照)。Bi-Te系はペルチェ素子として、光通信、半導体製造プロセスを中心とした特殊用途で普及しているが、発電素子としてはほとんど実用に至っていない。低品位熱エネルギーの回収には社会に広く普及させることが必要であるが、1)高価格、2)重金属系、3)安全性、4)環境影響、5)回収、6)資源安全保障などの問題がBi-Te系にはある。これらの問題点を克服するためには、ありふれた元素(ユビキタス系元素)で構成される新材料系の熱電材料を探索し研究開発することが急務である。

新材料系の研究開発において足枷になっているのが、ゼーベック係数Sと電気伝導率σのトレードオフ関係である。いずれもキャリア濃度の関数で、ゼーベック係数はキャリア濃度の自然対数に比例して減少し、電気伝導率はキャリア濃度に比例して増加する。

一般に熱電材料の発電性能は性能指数Zで評価され、熱伝導率κを用いて次式で表される。

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

性能指数は、材料に1Kの温度差を与えた時、理想状態における熱電エネルギー変換の材料効率を示す。熱電エネルギー変換の効率は、カルノー効率(温度差/高温側温度)と材料効率の積で表される。実用熱電材料の材料効率は~30%程度である。ここでいう理想状態とは、熱電材料に温度差が与えられることで電力が生じ、外部負荷を通して電流が流れても、熱電材料の両端でペルチェ吸放熱が生じず、熱電材料の内部でもジュール発熱とトムソン効果が生じないことを意味する。熱電エネルギー変換効率の高い材料は、適用が想定される温度範囲で平均の性能指数が高い材料といえる¹⁾。

性能指数Zの分子は出力因子と呼ばれ、熱電材料の発電性能を支配する。ゼーベック係数と電気伝導率はトレードオフの関係にあるが、キャリア濃度の最適化で出力因子を最大化することはできる。しかしゼーベック係数と電気伝導率を独立に制御して、出力因子を飛躍的に増加させることはできない。これがトレードオフの呪縛である。現在の熱電材料研究は、マテリアルインフォマティクスを中心として、ゼーベック係数と電気伝導率が高いレベルでバランスした新規材料系の探索が中心になっている。

この呪縛の本質は何であろうか？それは材料中で同じキャリア(n型では電子、p型では正孔)が熱輸送と電荷輸送の両方を担っていることである。熱輸送を担うキャリアは全キャリアの一部に過ぎないが、電荷輸送を担う全キャリアが属するバンド構造の支配を受ける。ここに材料学的にメスを入れることができれば、呪縛からの解放につながると思われる。

2. 研究の目的

トレードオフからの解放の鍵は、熱輸送を担う一部キャリアと電荷輸送を担う全キャリアの伝導帯を材料内部で分断することである。これをうまく実現できれば、高い熱起電力と高い電気伝導を両立させることが現実になる(図1参照)。

ゼーベック係数については、量子効果によるゼーベック係数向上の予測²⁾が発表されてから実証研究が活発に行われたが、その効果は未だ実験的に確認されていない。

電気伝導率については、従来の熱電材料に高電気伝導率の材料(例、カーボンナノチューブ)を混合して電気伝導率を向上させる研究が、中国を中心として精力的になされた。しかしゼーベック係数低下の悪影響が大きく、出力因子の改善は見出されていない。そこで本研究では、図1のようなハイブリッド材料を創生し、それに基づいてハイブリッド熱電材料の性質を新たに見出し、ゼーベック係数と電気伝導率のトレードオフを克服する材料モデルを導くことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、図2に模式的に示すハイブリッド膜を合成した。高電気伝導性材料としてNb添加のn型TiO₂および高融点金属、高熱起電力の材料としてP添加のn型Siおよびn型Mg₂Siを

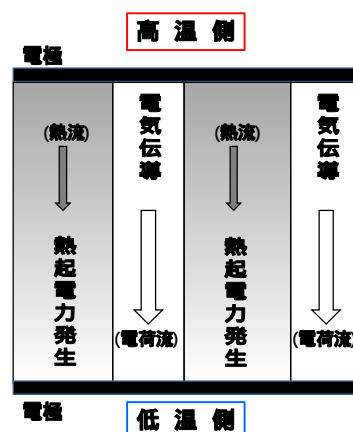


図1 熱流と電荷流の分離のイメージ

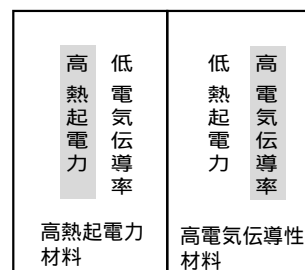


図2 ハイブリッド膜の模式図

用いた。

TiO₂は複数の準安定相が存在する。ルチル型 (a = b = 0.4584 nm, c = 0.2953 nm) とアナターゼ型 (a = b = 0.3782 nm, c = 0.9502 nm) が代表であるが、本研究では透明電極として研究開発が進んでいるアナターゼ型を対象とし、酸素雰囲気下でNbを同時スパッタすることで試料を作製した³⁾。成膜後に773Kで真空熱処理を行った。

P添加Siは、ターゲット材料にP添加Si (0.01S/cm) を用いてスパッタ法により成膜した。

TiO₂/Si系ハイブリッド膜はNb添加TiO₂とP添加Siをスパッタ法で交互成膜し、高融点金属系材料/Mg₂Si系熱電材料のハイブリッド材料はそれぞれの原料粉を混合した後に真空ホットプレスすることでバルク成形した。

本研究は、以下の順で実施した。

- (1) Nb 添加 TiO₂ および P 添加 Si の単相膜をスパッタ成膜し、面内方向の熱電特性 (ゼーベック係数および電気伝導率) を評価し、ハイブリッド膜の成膜条件を見出す。
- (2) TiO₂/Si 系ハイブリッド膜をスパッタ法で交互成膜し、積層膜の面内方向の熱電特性 (ゼーベック係数、電気伝導率) と各層の厚さとの相関を明らかにする。
- (3) スパッタ膜で得られた相関性が膜固有の性質でないことを検証するために、高融点金属系材料/Mg₂Si 系熱電材料のバルク材料を用いてハイブリッド化の効果を検証し、トレードオフ克服の材料モデルを導く。

4. 研究成果

(1) 単層膜について

ハイブリッド膜を構成するNb添加TiO₂およびP添加Siの単相膜をスパッタ装置で成膜し、面内方向の熱電特性 (ゼーベック係数と電気伝導率) の評価を行った。基板にはガラスを用い、スパッタ膜の厚さは約1μmとした。Nb添加TiO₂の成膜では酸素分圧は1.3×10⁻² Paで一定とし、成膜後に773Kで真空熱処理を行った。

Nb組成 (Ti_{1-x}Nb_xO₂) を変化させたTiO₂膜について熱電特性の評価を行ったが、Nb組成と熱電特性の明確な相関性は得られなかった。膜中のNb組成およびO濃度について組成分析を行った結果、1) O濃度が膜によって異なっていること、2) 同一膜中においても厚さ方向にO濃度が変化していること、が見いだされた。酸素欠損は電子を生成するため、TiO₂膜中にNb添加によるキャリア電子と酸素欠損によるキャリア電子が共存することになり、Nb添加量との相関性が不明確になったと考えられる。

この原因として、スパッタプロセス中に基板温度が室温 ~ 380Kと大きく変化したことが挙げられる。基板温度を一定化させるために基板加熱 (380K) すること、成膜中に膜最表面の温度が局部上昇することを抑制するために膜厚を小さく (~ 300nm) することとした。基板温度を一定化させることにより、Nb組成と熱電特性との相関が得られた。Nb組成と電気伝導率との相関性を図3に示す。Nb組成の増加とともに電気伝導率は増加し、Nb組成が0.04を超えると電気伝導率の増加が小さくなる傾向となった。過度なNb添加はTiO₂膜中で凝集する可能性が考えられることから、TiO₂膜のNb組成は0.04としてスパッタ成膜を行うこととした。

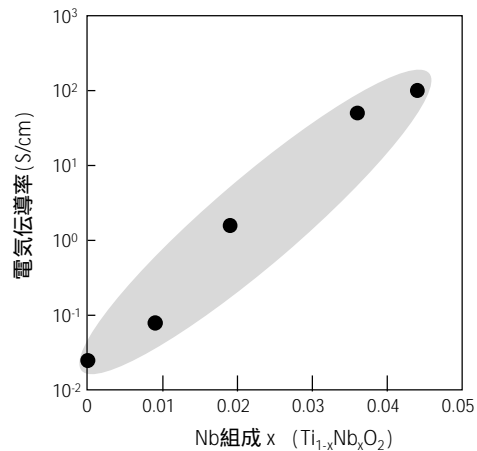


図3 スパッタ膜(Ti_{1-x}Nb_xO₂)におけるNb組成と電気伝導率の相関

(2) ハイブリッド膜について

ハイブリッド膜は膜厚 ~ 300nm、積層周期 ~ 10とし、Nb添加TiO₂層 (電気伝導率: 70 ~ 80 S/cm、ゼーベック係数: ~16 μV/K、出力因子: 0.002mW/mK²) とP添加Si層 (電気伝導率: 0.01 S/cm、ゼーベック係数: ~10mV/K、0.24mW/mK²) の積層構造とした。出力因子とは式(1)の分子に相当し、材料の発電能力を表す指標である。出力因子が高い材料ほど、発電能力が高いことを表す。TiO₂およびSiは温度差一定の環境下で時間経過とともにゼーベック係数が減少する傾向が見られ、電荷分離による焦電効果の可能性が示唆された。

TiO₂層がハイブリッド膜に占める割合 r は、0 ~ 1の範囲で6通りに変化させた。この割合 r とは (TiO₂層単相の厚さ) × 層数 / (ハイブリ

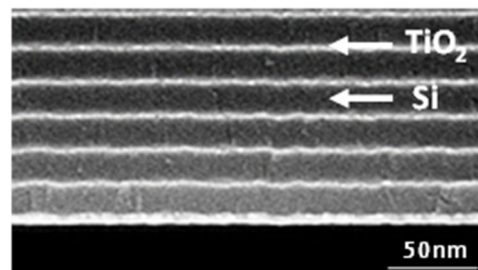


図4 TiO₂層とSi層で構成される交互積層膜の断面

ッド膜の厚さ)で算出される。ガラス基板上に作製した $r=0.13$ のハイブリッド膜の断面写真を図4に示す。連続膜が交互に積層されていることが分かる。

このハイブリッド膜について、室温で電気伝導率およびゼーベック係数を測定し、式(1)の分子により出力因子を算出した。 r と出力因子の相関を図5に示す。Nb添加TiO₂層が0.1よりも大きい場合はTiO₂層の増加による電気伝導率の増加とゼーベック係数の減少が相殺する形となり、ハイブリッド膜の出力因子は r の増加とともに減少する傾向を示した。

これに対して、 $r=0.05$ と小さい場合は、TiO₂層が挿入されて電気伝導率が増加してもゼーベック係数はほとんど変化せず、出力因子は少し増加した。熱電特性が一般複合則から外れることが見いだされたのである。従来の研究では、電気伝導層の割合が小さい場合に電子雲の染み出し効果によるゼーベック係数の増加とそれによる出力因子の増加が報告されている⁴⁾が、本研究では逆に電気伝導率の増加による出力因子の増加が示された。

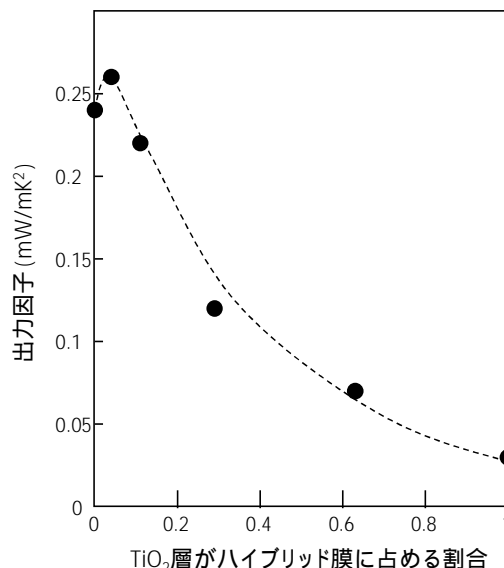


図5 TiO₂層がハイブリッド膜に占める割合と出力因子の相関

この結果について、次のように考察する。

薄い導電性 TiO₂層が挿入されても、ハイブリッド膜のゼーベック係数はほとんど変化していない。TiO₂層はハイブリッド膜の面内方向に様に生成しておらず、導電性 TiO₂層が挿入されてもSi層内を流れる熱流が変化せず、熱起電力も変化していないと考えられる。薄い導電性 TiO₂層が挿入された場合のみ電気伝導率の増加が生じており、これは不連続的な現象といえる。導電性 TiO₂層が薄い場合のみ生じる現象で、TiO₂層の連続性が損なわれている可能性が考えられる。

導電性 TiO₂層の厚さがハイブリッド膜の0.1以上では、出力因子が元の材料の出力因子を超えることはなく単調に変化する、導電性 TiO₂層が薄い場合のみの現象で、材料系固有の特徴ではないと考えられる。

(3) バルクハイブリッド材料について

Mg₂Si系熱電材料と高融点金属系材料をハイブリッド化し、ハイブリッド膜で得られた結果の検証を行った。高融点金属系材料としてWおよびWSi₂のナノ粒子(粒径~300nm)を用い、Mg₂Si系熱電材料粒子(粒径30~60μm)と混合後にホットプレス成形した。高融点金属系材料の体積比は0.02程度とした。

バルク成形体について室温にて電気伝導率およびゼーベック係数を測定し、式(1)の分子により出力因子を算出した。その結果を表1に示す。n型Mg₂Si系熱電材料ではハイブリッド化により出力因子が70~90%増加し、p型では~20%増加した。導電性材料の微量添加による

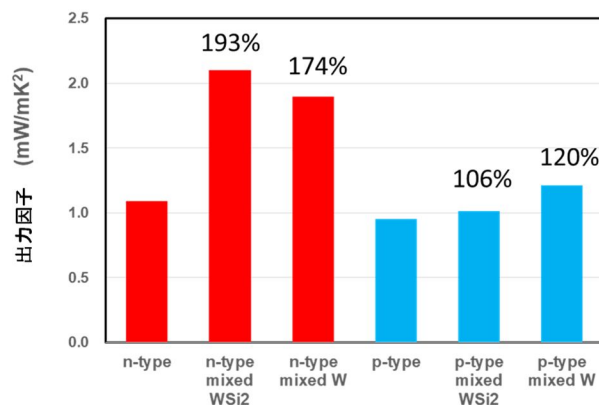


表1 Mg₂Si系ハイブリッド材料の出力因子

ハイブリッド化によって、出力因子が増加、特にn型では大きく増加することが明らかになった。この結果も電気伝導率の増加によるもので、ゼーベック係数はほとんど変化しなかった。参考として、高融点金属系材料の体積配合比を0.1と大きくする実験を行ったが、出力因子は元のMg₂Si系熱電材料よりも小さくなることが確認された。

このバルクハイブリッド材料の結果は、ハイブリッド膜の結果と良い一致を示しており、ハイブリッド化による熱電性能向上は可能であることが示された。表1は室温のみの結果であるが、室温~800Kの温度範囲においても同様の出力因子増加の傾向は認められた。

本研究で注目すべきは電気伝導率の増加である。この性能向上については、(2)で考察した。それを元にハイブリッド材料モデルを作成した。モデルを図6に示す。図1との差異は、電気伝導層が薄いこと、電気伝導層が上下に貫通しておらず不連続であること、である。薄い電気伝導層が不連続に存在することで、電荷流の流れはハイブリッド材料中でスムーズになっても、電荷

流は材料中でほとんど影響を受けることなく熱起電力を発生する。

電気伝導層と熱起電力発生層との相互作用については今後の研究が必要であるが、本研究によってハイブリッド化によってゼーベック係数と電気伝導率のトレードオフを克服することが可能であることが実験的に示された。

参考文献：

- 1) 篠原嘉一, エネルギーデバイス, Vol.3, No.6, 39-42, (2016).
- 2) L. D. Hicks et al., *Phys. Rev. B*, 47, 12727-12731, (1993).
- 3) F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.*, 31, 646 (1959).
- 4) H. Ohta et al., *Nature Materials*, 6, 129-134,(2007).

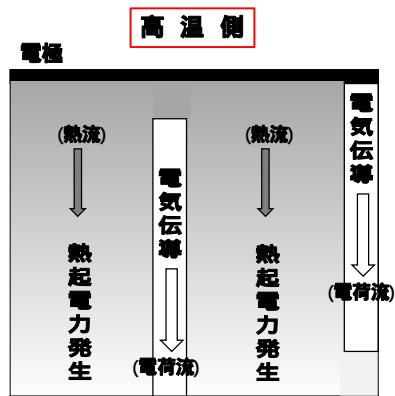


図6 熱流と電荷流の新分離モデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takagiwa Yoshiki, Shinohara Yoshikazu	4. 巻 172
2. 論文標題 A practical appraisal of thermoelectric materials for use in an autonomous power supply	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 98 ~ 104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2019.07.022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 R. Maeda, H. Kawakami, Y. Shinohara, I. Kanazawa, M. Mitsuishi	4. 巻 251
2. 論文標題 Thermoelectric properties of PEDOT/PSS films prepared by a Gel-film formation process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS LETTERS	6. 最初と最後の頁 169 ~ 171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.05.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 篠原嘉一	4. 巻 -
2. 論文標題 熱電発電に用いる熱電材料およびその製造方法の選択	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 エコデザイン・プロダクツ&サービス 2018シンポジウムProceedings	6. 最初と最後の頁 93-95
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Maeda, Y. Shinohara, H. Kawakami, Y. Isoda, I. Kanazawa, M. Mitsuishi	4. 巻 32
2. 論文標題 The Conducting Fibrillar Networks of a PEDOT:PSS Hydrogel and an Organogel Prepared by the Gel-film Formation Process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 135403-135409
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/abd1a9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 篠原嘉一、前田諒太
2. 発表標題 The Next Direction of Thermoelectric Materials for Power Generation
3. 学会等名 日本MRS創立30周年記念シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠原嘉一、磯田幸宏、高際良樹、後藤真宏
2. 発表標題 発電用熱電材料の現状について
3. 学会等名 第29回日本MRS.年次大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠原嘉一
2. 発表標題 日本のthermoelectricsを振り返る（令和元年，ZTを知る）
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠原嘉一、渋谷直哉、岡部敏弘
2. 発表標題 熱電発電の社会実装に向けた熱電材料および合成プロセスのエネルギーペイバック時間の評価
3. 学会等名 第28回MRSJ年次大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠原嘉一
2. 発表標題 熱電発電に用いる熱電材料およびその製造方法の選択
3. 学会等名 エコデザイン・プロダクツ&サービス 2018シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Shinohara, M. Shibuya, T. Okabe
2. 発表標題 Environmental effect of Thermoelectric Materials and Synthesis Processes for GHG Reduction
3. 学会等名 Materials Research Meeting2020 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 篠原嘉一、高際良樹、磯田幸宏、渋谷直哉、前田涼太
2. 発表標題 熱電材料とその応用の現状について
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 磯田幸宏、多田智紀、鶴殿治彦、篠原嘉一
2. 発表標題 WあるいはWSi ₂ 粉末と混合したMg ₂ SiSn系材料の熱電特性
3. 学会等名 第17回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 Y. Shinohara, O. Umezawa	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 19
3. 書名 Thermoelectric Power Generation from Waste Heat、Handbook of Ecomaterials	

1. 著者名 篠原嘉一	4. 発行年 2019年
2. 出版社 NTS	5. 総ページ数 7
3. 書名 車載用高効率熱電変換材料、サーマルデバイス	

1. 著者名 O. Umezawa, Y. Shinohara, K. Halada	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 35
3. 書名 Growth of Ecomaterials and Eco-efficiency in Major Metallic Structural Materials、Handbook of Ecomaterials	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関