

低温用の熱電素子に使用できる高性能材料の発見 ～ 低温度域における局所冷却・冷熱発電の実用に期待 ～

名古屋大学大学院工学研究科の 岡本 佳比古 准教授、吉川 侑磨 大学院工学研究科博士前期課程学生、和田 泰地 大学院工学研究科博士前期課程学生（当時／現：株式会社デンソー）、竹中 康司 教授らの研究グループは、これまで実用化されていないマイナス 150℃ に至る低温用の熱電素子^{注1)}に使用できる高性能材料を発見しました。

熱電変換とは、物質中の電子が電気だけでなく熱も運ぶことを利用した冷却・発電です。「冷やしたいものだけを冷やす」局所冷却など、幅広い応用が期待されています。しかし、マイナス 100℃ 以下の温度域では高性能な材料が得られておらず、ビスマス系の材料^{注2)}を利用した赤外線センサの冷却など、室温付近における限られた実用に留まっていました。

岡本准教授らは、タンタル（またはニオブ）とケイ素を含むテルル化合物^{注3)}に対してチタンを添加することにより、マイナス 150℃ に至る低温度域において、プラスの電気をもつ正孔^{注4)}と呼ばれる粒子が熱を運ぶタイプ（*p* 型^{注5)}）の優れた性能を示すことを発見しました。岡本准教授らがこれまでの研究により開発したマイナスの電気をもつ電子が熱を運ぶタイプ（*n* 型^{注5)}）の材料と組み合わせることにより、マイナス 100℃ 以下で実用水準に達する冷却・発電素子の実現が期待されます。この研究成果は、これまで大掛かりな装置で低温に冷やしてから使っていた各種デバイスや材料の局所冷却、液化天然ガスの冷熱を用いた発電などの実用化に貢献すると期待されます。

この研究成果は、令和元年 7 月 25 日付け（日本時間 0 時）に米国科学誌「Applied Physics Letters」電子版に掲載されました。また、同誌編集部により注目論文として選ばれました。

この研究は、文部科学省・科学研究費助成事業、公益財団法人旭硝子財団・ステップアップ助成、公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団・研究助成、公益財団法人稲盛財団・稲盛研究助成の支援を受けて実施されました。

【ポイント】

- マイナス 150°C に至る低温用の熱電素子に使用できる高性能材料の発見
- 得られた試料を用いた試作素子による熱電冷却^{注6)}の実証
- これまで実現していない様々な冷却・発電応用の実用化への貢献に期待

【研究背景と内容】

自動車分野において革命をもたらすと確信され、全て固体により構成される二次電池（全固体二次電池）の研究が近年世界中で行われているように、ある機能を全固体の電子デバイスにより実現することは人類社会にとって大きなインパクトをもちます。

「冷却技術」にとって、物質中の電子が電気だけでなく熱を運ぶ性質を利用した「熱電冷却素子（ペルチェ素子）」は、最有力な全固体デバイスの一つです。冷却性能を損なうことなく電子デバイスとして小型化できるため、「冷やしたいものだけを冷やす」効率のよい局所冷却が可能であり、各種の素子や材料の局所冷却などの幅広い応用が期待されています。しかし、現在のところ、熱電冷却は室温付近での冷却や温度制御においてのみ実用化されており、マイナス 100°C 以下の低温における実用的な冷却は、全て液体窒素などの低温の液体・気体やフロン類などの冷媒ガスを用いた気体圧縮冷却により行われています。実用材料としての条件を低温度域で満たす熱電変換材料が存在しないためです。熱電素子はマイナスの電気をもった電子が熱を運ぶタイプ (*n* 型) と、正孔と呼ばれるプラスの電気をもつ粒子が熱を運ぶタイプ (*p* 型) の熱電変換材料の組み合わせにより構成されます (図 1)。材料の熱膨張や力学特性を考慮すると、高性能な *n* 型・*p* 型の両方の材料を、同じ物質に対する化学組成の制御により実現する必要がありますが、これは容易ではありません。

我々は、タンタル（またはニオブ）とケイ素を含むテルル化物 Ta_4SiTe_4 (Nb_4SiTe_4) に対してチタン (Ti) を添加することにより得られた針状試料が (図 2)、低温で優れた *p* 型の熱電変換性能を示すことを見出しました。冷却能力の目安となる出力因子^{注7)}はマイナス 60°C において最大値 $60 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ に達し、0°C からマイナス 150°C の幅広い温度範囲でビスマス系実用材料の室温における値 (約 $35 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$) を超える大きな値を示しました (図 3)。我々は、これまでの研究によりモリブデン^{注8)}を添加した Ta_4SiTe_4 が低温で優れた *n* 型の熱電変換性能を示すことを見出しています。これらの *p* 型と *n* 型の材料を組み合わせることにより、マイナス 100°C 以下の低温で実用水準に達する熱電変換素子の実現が期待されます。実際、我々は *p* 型と *n* 型の Ta_4SiTe_4 針状試料を組み合わせた素子を試作し、熱電冷却による温度降下を確認しました (図 4)。今後、数 mm 角の材料を合成し、これを用いた熱電素子を作製することにより、高温超伝導デバイスなどの局所冷却や液化天然ガスなどの冷熱を用いた熱電発電など、これまで不可能であった応用の実用化に貢献できると期待されます。名古屋大学では本成果をもとに特許出願しており、本材料に関する技術移転の取り組みも始めています。

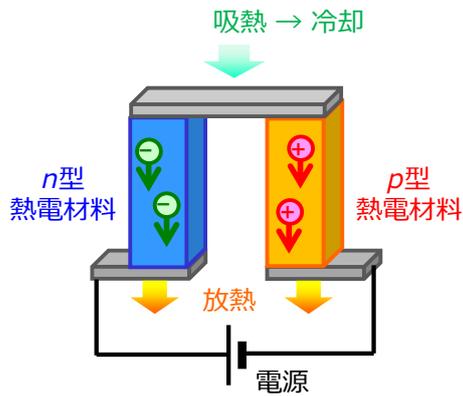


図1. 熱電冷却素子¹⁾の概略図.

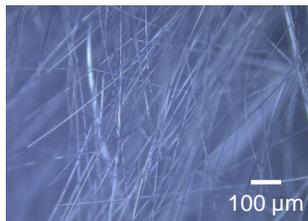


図2. チタン(Ti)置換したTa₄SiTe₄針状試料.

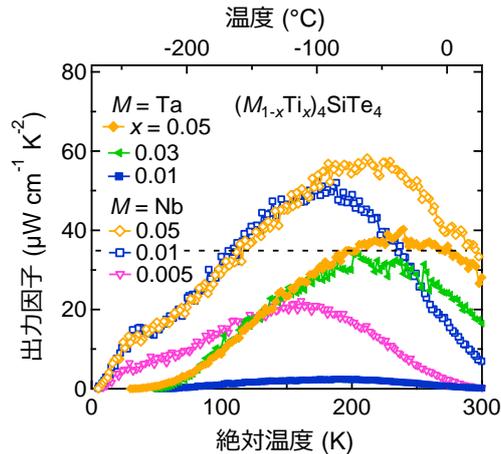


図3. 本研究において得られたp型材料⁵⁾の出力因子⁷⁾. 破線はビスマス系実用材料²⁾の室温の値の目安を示す.

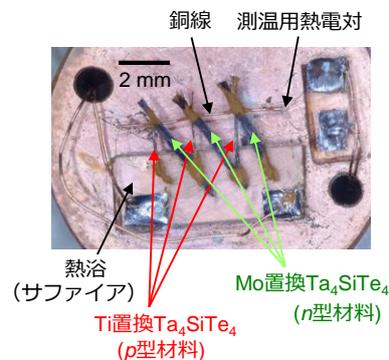


図4. p型・n型⁵⁾Ta₄SiTe₄針状試料を用いて試作した冷却素子.

【成果の意義】

・局所冷却により、低温で動作するデバイス・材料の冷却コストを削減

今回発見した新材料は、実用水準に達するバルク材料が存在しないマイナス 100°C 以下で優れた冷却性能を示します。本材料を用いた熱電冷却素子を用いることで、これまで不可能であった低温度域における局所冷却が可能になると期待されます。現在、超伝導を用いたデバイスや線材だけでなく、高感度なセンサ・CCD 素子・増幅器といった様々なデバイスが、液体窒素・ヘリウムなどの低温の液体や冷媒ガスを用いた気体圧縮冷却により冷却され、使用されています。液体やガスを用いる装置はどうしても大掛かりになり、必要な部分だけを局所的に冷却することは困難です。また、このような冷却装置に必ず存在する駆動部がノイズの原因にもなります。それに対して、熱電冷却を用いた冷却素子は小型化でき、かつ必要な部分だけを局所的に冷却できます。ノイズの原因となる駆動部もありません。熱電冷却により、冷却コストの削減、小型化、ノイズの低減による高性能化に繋がると期待されます。

・低温における冷熱発電・環境発電の実用化に貢献

今回見出した新材料は、温度差により発電する熱電発電素子の材料としても有望です。我々の社会には、液化天然ガスなど、用途の要求から低温に保たれている物質が数多く存在します。本研究により見出された低温用熱電変換材料は、そのような低温に保

たれた物質と外気温の間の温度差を利用した冷熱発電にとっても有望です。熱電発電素子は、駆動部がない電子デバイスであるためメンテナンスフリーであるといった特徴を生かして、我々の身の回りの様々な温度差や廃熱を利用した環境発電・廃熱発電への応用が期待されています。

【用語説明】

1) 熱電素子と熱電変換材料

冷媒ガスの圧縮・膨張による吸熱・発熱を利用した冷却や火力や原子力で得られる熱を動力に変え発電機を回すことによる発電と異なり、熱電変換では電子が電気だけでなく熱も運ぶ性質を利用して、直接熱エネルギーと電気エネルギーを変換する。そうした機能をもつ素子を熱電素子、そのような素子に使用される材料を熱電変換材料と呼ぶ。熱電変換を用いることにより、冷却や発電が可能である。冷却に使用する熱電素子は熱電冷却素子（図 1、ペルチェ素子とも呼ばれる）、発電に使用する熱電素子は熱電発電素子と呼ばれることもある。電子デバイスであることにより小型化が容易であることを利用した局所冷却や、メンテナンスフリーであることを利用した環境発電など、幅広い応用が期待されている。

2) ビスマス系実用材料

現在、全ての実用熱電冷却素子¹⁾に使用されている実用材料。主成分は Bi_2Te_3 （テルル化ビスマス）。室温付近では十分な性能を有するが、低温では著しく性能が低下する。

3) タンタル、ニオブ、ケイ素、テルル

タンタル（元素記号 Ta）：遷移金属元素の一つ。小型コンデンサ、人工骨や人工関節などに使用される。ニオブ（元素記号 Nb）：遷移金属元素の一つ。高張力鋼の添加剤、特殊合金や超伝導材料として用いられる。ケイ素（元素記号 Si）：典型元素の一つ。半導体などに幅広く使用される。テルル（元素記号 Te）：典型元素の一つ。DVD のデータ記録層やビスマス系の熱電変換材料に使用される。

4) 正孔

半導体などの物質において、周囲と比べて電子が一つ少ない状態。プラスの電気（電荷）をもつ粒子として振る舞う。

5) *n* 型と *p* 型

n 型：マイナスの電気（電荷）をもつ電子が電気や熱を運ぶ物質。*p* 型：電子とは逆に、プラスの電気（電荷）をもつ正孔⁴⁾と呼ばれる粒子が電気や熱を運ぶ物質。例えば、「*n* 型半導体」は電子が電気伝導を担う半導体である。高性能な *n* 型・*p* 型の両タイプの熱電変換材料を、同じ物質に対する化学組成制御により揃えることで、効率の良い熱電素子をはじめて実現できる。

6) 熱電冷却と熱電発電

それぞれ、熱電変換を用いた冷却と発電。熱電冷却は、ペルチェ冷却とも呼ばれる。電子デバイスであることにより小型化が容易であることを利用した局所冷却や、メンテナンスフリーであることを利用した環境発電など、幅広い応用が期待されている。

7) 出力因子

物質のゼーベック係数（物体に 1 K の温度差を与えたときに生じる起電力）の二乗

を電気抵抗率で割った量で定義される、熱電冷却・発電の性能の目安となる指数の一つ。室温付近で使用されるビスマス系の実用材料²⁾の値は約 $35 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 。

8) モリブデン

遷移金属元素の一つ。元素記号 Mo。工具鋼などの各種合金や、潤滑剤に用いられる。

【論文情報】

雑誌名 : Applied Physics Letters

論文タイトル : Hole-Doped $M_4\text{SiTe}_4$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) as an Efficient p -Type Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications

著者 : Yoshihiko Okamoto, Yuma Yoshikawa, Taichi Wada, and Koshi Takenaka

Department of Applied Physics, Nagoya University

DOI : [10.1063/1.5109590](https://doi.org/10.1063/1.5109590)