

省エネルギー資源社会実現に向けた低環境負荷/低コスト 熱電変換材料の調査研究

(一財)高度情報科学技術研究機構 研究員 荒木 拓海

概要

高効率な熱電素子の開発は、1次エネルギーの転換時に環境中に捨てられる排熱からも電力として莫大なエネルギーを回収できることから、省エネルギー資源社会の実現に大きく貢献するものである。効率の良い熱電材料は、材料が得た熱エネルギーを、“原子核による熱伝導(フォノン)”よりも“電子による電気伝導”の方へ有効に変換できる分子・原子構造をもつ。しかし、実験的事実だけから、この機構を推定したり、物質群の中から特性改良の可能性のある材料を探索することは非常に困難である。

本調査研究では、有望な材料における熱電変換機構の試験的なシミュレーションを行い、電気伝導率向上と熱伝導率低減を同時に実現できる最適化の方向を探った。さらに、今後の熱電材料開発を効率的に牽引できる理論・シミュレーション手法の開発計画を作成して、省エネルギー資源社会の早期実現に資することも目的に設定した。

有機系の具体的な材料としては、2012年に産業総合技術研究所(産総研)によって開発された比較的安全で市販材料である導電性高分子 PEDOT:PSS を基にした薄膜や、富士フィルムやテキサス A&M 大学の研究グループの開発したカーボンナノチューブ(CNT)と高分子をベースとした複合材料などがある。これらは従来の有機材料よりも非常に高い熱電変換効率を示しており、無機系の熱電変換素子とは異なり、軽量でフレキシブルなために繊維などに組み込むことが可能である。しかし、無機系の熱電変換素子に比べると熱電変換性能は半分程度であり、さらなる性能向上が望まれている。特に PEDOT:PSS に関しては、ナノ結晶の配列の仕方やキャリアドーピングの濃度等により熱電変換の性能が著しく変化し、これらの条件を系統的に明らかにすることは、産業利用(フレキシブル性、コスト)の面から非常に重要である。現段階ではフレキシブルな熱電素子は変換性能、コスト面の改良・促進が活発に行われている段階

であり、近い将来には人の衣類等の繊維の中に組み込み、人の発する熱から電気を取り出すことができる可能性がある。

一方、無機系の熱電変換材料に関しては有機系材料よりも熱電変換性能が高い反面、有毒性などの安全面が問題となっていたが、近年安全性の高いマグネシウム (Mg) とシリコン (Si) からなる化合物 Mg_2Si が注目されている。これは熱電変換性能が実用化の目安となる基準を超える材料であり、軽量で資源的に豊富で、かつ Bi、Te 系のような毒性がないために、環境負荷の少ない次世代省エネルギー資源社会を実現するための材料として期待されている。しかし、産業利用（フレキシブル性、コスト）の面に関しては製造法に必要な指針や N 型や P 型のようにキャリアドーピングするための置換原子の選択による性能の差異等を明確にする必要があるという課題がある。

実際の熱電変換材料においては、ゼーベック係数向上、電気伝導率向上、フォノン散乱を制御して熱伝導率を小さくする材料設計が重要な課題であり、元素置換等を容易に行うことのできるシミュレーションを用いて材料の設計指針を探索することが求められている。熱電変換材料のゼーベック係数を求める場合には第一原理計算により、バンド構造を求めキャリア輸送計算を行う。フォノン輸送や格子熱伝導の定量的な解析において、非調和原子間力定数を求める場合では、最近では密度汎関数摂動理論が使われている。また、電気伝導性に関しては半無限系として扱う電極を考慮した第一原理伝導計算法があるが、この手法では主に非平衡 Green 関数法とランダウアー公式が使われている。近年研究されている有機/無機熱電材料の特性を把握するには、電子による電気伝導特性、熱伝導だけでなく、原子核による熱伝導まで考慮したシミュレーションモデルが必要となり、上述した計算方法を全て内包するようなシミュレーションが必須である。このようなシミュレーション手法を開発するのが今後の課題となる。

現段階では熱電変換素子の開発・設計は膨大な数の条件(材料選択、原子ドーピングなど)が存在し、日々性能の向上に向けて進んでいる段階である。実験・理論・シミュレーションの連携を密に行うことが今度更なる熱電変換素子の開発・促進を促すであろう。図 1 は最近注目されている無機系材料の Mg_2Si のゼーベック係数をシミュレーションしたもので、室温の温度領域で一番高い変換性能が得られる可能性を示した結果である。数多ある熱電変換素子の材料から有効的に設計をしていくにはこのようなシミュレーションは必須となる。

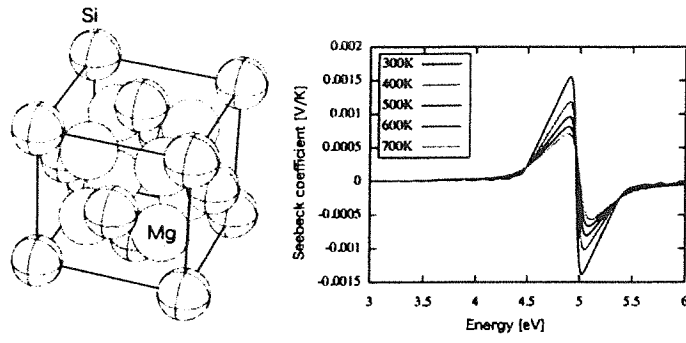


図 1: Mg₂Si の結晶と熱電変換性能を表すゼーベック係数