

"やわらかい" 熱電材料を追い求めて — 有機材料が熱電変換にブレークスルーをもたらす!?

中村雅一・小島広孝

奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科

IoT技術の普及に伴い、薄型でフレキシブルな熱電変換デバイスが待望されている。軽くて柔らかい有機材料が巨大なゼーベック効果をもつことが発見され、長い歴史をもつ熱電変換材料に新たな可能性を切り開こうとしている。

熱を電気に——熱電変換の歴史と現状

熱は“エネルギーの墓場”と呼ばれることがある。熱力学第二法則によれば、あるエネルギーを別種のエネルギーに変換するとき、必ず一部分が熱エネルギーとして失われ、熱から別のエネルギーに変換しようとしても100%の効率で変換することは不可能である。つまり、エネルギー変換を繰り返すと最終的には必ず熱の世界にこぼれ落ちていき、さらにエントロピーが増大するにつれてもう何者にも変換できなくなっていく。なるほど、確かに墓場である。

また、熱は“低級エネルギー”と呼ばれることもあり、対極となるエネルギー形態の一つが電気エネルギーである。さまざまな仕事に使いやすい電気エネルギーは“高級エネルギー”とも称されるが、それを発生させるために熱エネルギーを介していることが多いのは皮肉である。現在、ほとんどの発電

所では石油の燃焼や核分裂などによって発生した熱を使い、水を沸騰させることでそれを運動エネルギーに変換し、タービンと発電機によってさらに電気エネルギーに変換している。一方、小規模な発電では別の方法が選択される場合がある。それが、導電性材料の熱電効果を利用して、熱を直接電気エネルギーに変える熱電変換と呼ばれる方法である。

熱電効果とは熱流と電流の可逆的相互変換にかかわる現象の総称で、そのうち熱流によって電流が生じる現象をゼーベック効果、その逆をペルチェ効果という。2種類の金属の両端をつないで輪にし、一方の端を温めると電流が流れるという現象がThomas J. Seebeckによって発見されたのは、1821年のことである。オームの法則を発見したGeorg S. Ohmの実験では、電源としてゼーベック効果が使われたそうである。その後、20世紀に入ってから金属ではなく半導体を用いるとより高い効率を得られることがわかり、20世紀半ばに灯油ランプや飯盒に熱電変換デバイスを組み込んだ製品が現れた。このころから、図1のようなπ型セルと呼ばれる構造がよく用いられている。アウトドア用途での小規模発電応用は今でも細々と続いており、現在でも民生品が入手可能であるが、おそらく現時点での応用の主役は人工衛星や惑星探査機の電源である。有名なところでは、1977年に打ち上げられた惑星探査機ボイジャーが、放射性物質がだす熱を利用した熱電変換デバイス (radioisotope thermoelectric generator) を搭載している。可動機構をもたないために、ロケットでの打ち上げに対しても信頼性が高く、打ち上げ後40年近く経過した今でも可動しており、たとえば同機が太陽圏を脱出したという証拠となる情報¹⁾などをわれわれに送るためのエネルギーを供給し続けている。

これだけ長い歴史と信頼性があるにもかかわらず、コスト

なかむら・まさかず ● 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科教授、1990年大阪大学大学院基礎工学研究科博士前期課程修了、博士(工学)、<研究テーマ>有機エレクトロニクス、有機熱電材料、<趣味>いろいろな機械をいじること(車、バイク、オーディオ、実験装置など)

こじま・ひろたか ● 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科助教、2013年東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、<研究テーマ>有機熱電材料の計算化学的考察、<趣味>古本収集、カメラ、CM鑑賞

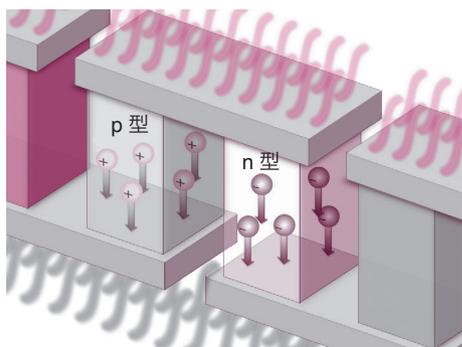


図1 熱電変換デバイスの典型的な構造

p型とn型の半導体が逆極性の熱起電力をもつことを利用して、低温側から高温側への往路をp型半導体ブロックで、低復路をn型で形成することで往復とも電力を生みだす。この一往復が“セル”と呼ばれ、十分な出力電圧を得るために多数のセルを直列接続することが普通である。

の割に大きな出力がでないことと、さまざまな発電方法と比べて効率が低いことから、熱電変換による発電はあまり広く使われてこなかった。ところが、近年“モノのインターネット(IoT)”という言葉がよく聞かれるようになるにつれ、再び注目を集めている。近い将来、現実世界のさまざまな情報を集め、インターネットの世界に無線で送るためのごく小さいセンサー回路が服や建物などに付けられるようになると予想されており、それらの電源としていわゆる“エナジーハーベスティング(環境発電)”技術、とくに薄型フレキシブルな熱電変換デバイスの実用化が望まれるようになってきたからである。

有機熱電材料研究を始めたきっかけ

筆者(中村)の熱電に関する研究は、実はニーズありきで始めたのではなく、2002年に偶然見つけた現象に対する科学的な興味から始まった。当時、筆者は原子間力顕微鏡ポテンシオメトリ²⁾というナノスケール電位分布評価装置を開発していた。そのテストのために金薄膜上に成長させた電荷移動錯体テトラシアフルバレン-テトラシアノキシメタン(TTF-TCNQ)の微結晶を探針でなぞりながら電位を測定していた。TTF-TCNQは室温では電子帯構造的に金属であり、TTF-TCNQが金と接していれば本来電氣的に等電位のはずだが、筆者の測定では金とTTF-TCNQとのあいだに100 mVほどの電位差が観測されたのである。これがずっと頭に引っかかっていた。そして2007年ごろ、次に取り組むべきテーマを探していたとき、「もしかすると、有機導電性材料はとんでもなく大きい熱起電力をもっているのではないか?」と考え、

それを調べる研究に取りかかったのである。

研究を始めるにあたり、まずは有機低分子材料用に特化したゼーベック係数精密評価装置を自主開発するところから始めた³⁾。この装置は、微量しか入手できない分子についても不純物を含まない高純度な状態で測定できるよう、超高真空中で蒸着したきわめて高抵抗な薄膜試料でもゼーベック係数が計れるように設計されている。これを用いてさまざまな有機材料の熱電特性を網羅的に測定していたところ、2002年に見つけた現象は残念ながら熱電効果ではないことがわかったが、その代わりにC₆₀フラーレンにおいて、固体物理学の教科書に書いてあるゼーベック効果の説明では理解不能なほど巨大なゼーベック係数(> 100 mV K⁻¹)が出現することを発見した⁴⁾。

熱電材料の性能指標とゼーベック効果

ここで、熱電材料の性能指標と従来から知られている理論について概説する。熱電材料の性能は、式(1)のように表され、これは無次元性能指標と呼ばれる。

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

この値が大きいほど熱電変換デバイスの最大エネルギー変換効率が大きくなる。 α はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率である。

ゼーベック係数 α は、導電性の物質の両端に温度差 ΔT を与えたときにどれだけ電位差 ΔV が生じるかの係数であり、 $\alpha = -\Delta V / \Delta T$ で表される。固体物理において非平衡下で起こる現象の説明に幅広い成功を収めている線形応答理論に従って電荷キャリアの輸送方程式を解くと、ゼーベック係数は式(2)のように表すことができる⁵⁾。

$$\alpha(T) = -\frac{1}{eT} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu_e) \sigma_s(\epsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(\epsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon} \quad (2)$$

ここで、 e は素電荷、 μ_e は電子の化学ポテンシャル(大差はないので、以後はフェルミエネルギーと呼ぶ)、 σ_s はスペクトル伝導度と呼ばれる特定のエネルギー範囲をもつキャリアの導電率に対する寄与分を表す関数、 f_{FD} はフェルミ=ディラック関数、 ϵ は電子のエネルギー、 T は絶対温度である。直感的にわかりづらい式であるが、分母側は電位勾配による輸送係数(つまり導電率 σ)、分子側は温度勾配によって電流が流れる輸送係数である。この式に三次元半導体におけ

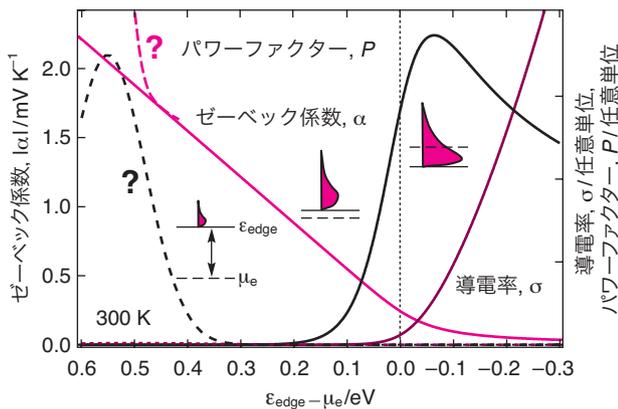


図2 従来理論に従って計算した、キャリア輸送バンド端とフェルミエネルギーの差 ($\epsilon_{\text{edge}} - \mu_e$) に対するゼーベック係数、導電率、パワーファクターの変化
点線は巨大ゼーベック効果の存在意義を概念的に書き加えたもの。

る教科書的なスペクトル伝導度を入れて計算した結果を図2に実線で示す。導電率および無次元性能指数の一部であるパワーファクター $[\alpha^2 \sigma(P)]$ についても同様に計算したものをプロットしてある。これを見ると、ゼーベック係数と導電率の両方が大きい状態が成立しないことがわかる。この点が熱電材料研究を複雑にしている最も大きい理由の一つである。そこで、パワーファクターが最大となるようにフェルミエネルギー位置を調整するのだが、これには半導体に不純物を高濃度に添加するアプローチが一般的である。

以上の要求から、長い歴史をもつ無機熱電材料研究では、不純物を添加したときのパワーファクター最大値が大きく*1、かつ熱伝導率が小さい*2半導体材料を探索してきたのである。その従来からの基準によって有機半導体を評価すると、キャリア移動度が小さいためにパワーファクターの点で不利、一方、熱伝導率はたいいていの場合無機物より小さいことから有利、両者を総合すると不利が有利に勝るという状況であった。

新たな熱電変換デバイスに要求されること

天然ガスや太陽光などの限られた一次エネルギーから最大

*1 図2で用いたスペクトル伝導度は固体物理学で最初に学ぶ自由電子近似に従っており、現実の物質ではバンド端付近の状態密度関数がより複雑に変化する。そこで、パワーファクター最大値が少しでも大きくなるように、フェルミエネルギー付近で状態密度関数が急激に変化するような材料や人工超格子などが研究されている。そのほか、パワーファクターはキャリア移動度に比例することから、キャリア移動度が大きいことも重要である。

*2 熱伝導率は、格子熱伝導率と電子熱伝導率の和であるが、金属のように極端に自由電子が多い材料を除くと、格子熱伝導率のほうが重要である。格子熱伝導率は、大ざっぱにいうと、柔らかい材料、多孔質の材料、結晶欠陥の多い材料で小さくなる。

の電力を得るためには、変換効率を最優先すべきである。しかし、エネルギーハーベスティングの場合はそもそも捨てられているエネルギーを使うので、必要量の電力を許されるコストと面積で得られ、“使いやすい”発電デバイス⁶⁾であることが重要になってくる。有機熱電材料の研究では、最終的に壁紙や衣服などに発電機構を組み込む応用を目指しており、その場合の“使いやすさ”は、柔軟で薄型であるだけでなく、熱伝導率が低く、ゼーベック係数が大きいことであると考えている。熱伝導率が十分に低ければ、高温側の熱源に密着させる必要がなく、さらに低温側をデバイス表面から大気への自然放熱に任せても十分な温度差がデバイスに与えられる。また、パワーファクターを確保したうえでゼーベック係数が大きければ、十分な電圧を得るために図1のようなセル直列接続を多数繰り返す必要がなくなり、作製コストを下げたり断線に対する耐性を増すことができる。新たに加わったこれらの要求を考慮すると、有機半導体にも分がありそうである。

巨大ゼーベック効果の機構解明に向けて

前述のように、 C_{60} の高純度薄膜において巨大ゼーベック効果を発見したが、その後この現象の定常性や再現性などを調べていくうちに、温度を室温から上昇させていくとゼーベック係数が急激に小さくなることがわかった⁴⁾。たまたま C_{60} が室温付近で巨大なゼーベック係数をもっており、有機半導体材料の熱電特性を室温でスクリーニングしていた筆者らが、それを測定できる装置をたまたまもっていたという幸運が重なったのである。そこで、すでに室温で測定済みのものも含め、トランジスタなどに使われるさまざまな有機半導体の高純度薄膜について、温度を変えながら熱電特性を測定してみた。その結果、驚いたことにほとんどの材料で巨大なゼーベック効果が確認されたのである(図3)。

このように、巨大ゼーベック効果という特殊な現象が有機半導体にとってありふれた現象であることは確認されたが、なぜ巨大なゼーベック係数が生じるのか、また、最大ゼーベック係数やそれが得られる温度を決める因子は何かなど、まだまだ未解明なところが多い。たとえば、分子構造や形状などによって分子配向が異なり、それによって特定の方向への電気伝導性が大きく変化することはよく知られている。ゼーベック係数も同様に分子配向の影響を強く受けると予想される。図3に示す分子は、上に行くほど分子構造が二次元的である。ペンタセン(Pn)のような細長い分子の蒸着膜中では分子は基板面に対して立つ傾向が強く、ベンゾポルフィリ

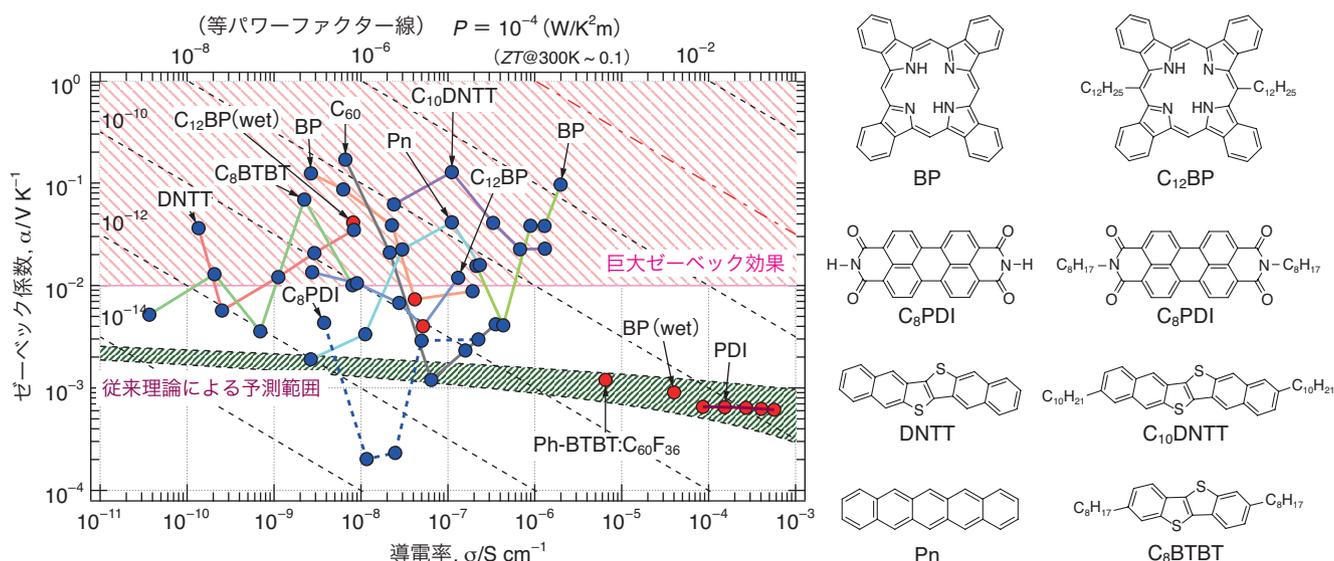


図3 さまざまな有機低分子半導体の高純度薄膜におけるゼーベック係数(縦軸)と導電率(横軸)の温度依存性。多数のプロット点が線で連結されたものは、それぞれ、左から右に向けて 300 ~ 360 K まで温度を上昇させながら測定した結果である。DNTT = ジナフトチエノチオフェン, BTBT = ベンゾチエノベンゾチオフェン。

ン (BP) のような二次元平面的な分子の場合もやはり分子は基板面に対して立つ傾向が強いことが知られている。しかし、その中間のペリレンテトラカルボキシジイミド (PDI) では分子面が基板に対して並行に近い配向をとりやすい。一方、図3のなかでは、PDI や C₈PDI はほぼ通常のゼーベック効果を示すが、その他の分子はいずれかの温度で巨大なゼーベック係数が現れている。このような結果から、図4のように電流を流す方向のπ骨格間距離に最適値があるのではないかと考えている。一方、アルキル側鎖によっても分子配向やパッキングが変化するが、その寄与は今のところ明確になっていない。このほかにも、これまで得られたさまざまな実験結果は巨大ゼーベック効果の複雑さと奥深さを物語っており、なかなか明確な説明ができない状況である。しかし、この現象は物性物理学的にも応用的にも十分に意義のあるものであるとの確信をもって、物性理論や理論化学の専門家とも

協力しながら現在精力的に研究を進めている。

物性物理学的に見た本研究の面白さは、長い熱電研究の歴史のなかで広く通用してきた式(2)で説明がつかないところにある。従来理論においても、フェルミエネルギーが伝導バンド端からギャップ中に向けて離れていくと、それに比例してゼーベック係数が大きくなる(図2)ことが知られている。しかし、図3に示された分子群のHOMO-LUMOギャップはたかだか3 eV程度であり、その場合に予想される最大のゼーベック係数は5 mV K⁻¹でしかないのである。この値は、孤立準位や一次元バンドなどのスペクトル伝導度を仮定して計算しても桁は変わらない。

筆者らは、式(2)の前提となる近似によってこの食い違いが生じていると考えている。有機半導体のなかを流れる電流は、図5のように分子骨格の歪みや周辺分子の誘電分極の衣をまとったポーラロンと呼ばれる準粒子が担っている。しかも、室温以上の温度でのキャリア輸送は分子振動の影響でバンド伝導ではなく、分子内振動と強く結びついたホッピング伝導となることが多い。このとき、ポーラロンの流れである電流と分子振動の流れである熱流のあいだには、強い相互作用が働いているはずである。それに対して、従来の理論は、電流と熱流をできる限り別個に取り扱っているところに盲点があると考えている。無機材料の物性を説明することを目的に“かたい”格子と“かたい”バンドを基本として展開されている従来の理論に対して、“やわらかい”格子と“やわら

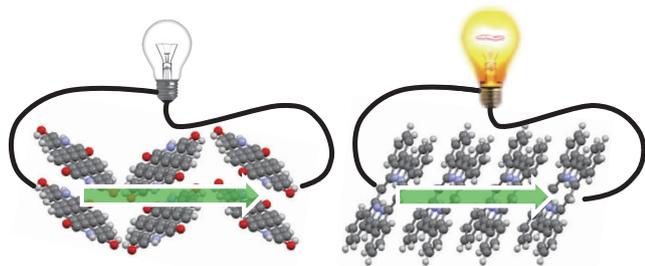


図4 巨大ゼーベック効果に対する分子配向の影響の一例

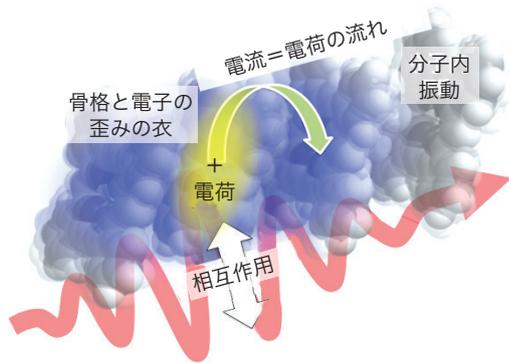


図5 分子集合体のなかを流れる電流および熱流と分子内振動の絡み合いを示した概念図

かい” キャリアが絡み合う有機材料の熱電現象では、理論をスタート地点からやり直す必要があるだろう。

一方、応用面では、ゼーベック係数が 100 mV K^{-1} を超えることに特別な意味がある。図2から、パワーファクターが最大値をとるようにフェルミエネルギーを調整すると、ゼーベック係数は 0.1 mV K^{-1} 程度になることがわかる。人体などの低温熱源によってデバイスに生じる温度差はせいぜい 10 K であるから、電子回路の動作に必要な 1 V 程度の電圧を得るためには 1000 個程度のセルを図1のように直列接続しなければならない。ところが、巨大ゼーベック効果によって図2の点線のように新たなパワーファクターのピークが生じると、 100 mV K^{-1} 以上のゼーベック係数を発電に用いることができるようになり、図6のように単一材料を電極でラミネートするだけで 1 V の電圧が得られるわけである。図1と図6のどちらがよりフレキシブルデバイスに適した構造であるかは自明であろう。

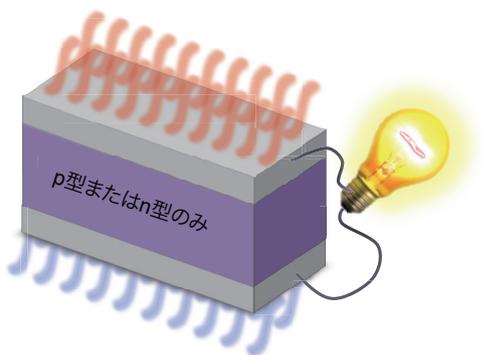


図6 巨大ゼーベック効果を示す材料による究極にシンプルな熱電変換デバイス構造
厚み方向を拡大しており、実際にはシート状に薄いデバイスとなる。

限られた紙幅のなかで、熱電変換の歴史と基礎、さらには、筆者らがまさに格闘中の巨大ゼーベック効果について、そのややこしさと面白さを紹介することを試みたが、読者諸氏に伝わっていれば幸いである。筆者らの研究室では、ここで紹介した有機低分子材料のほかに、タンパク質単分子接合を用いてカーボンナノチューブの高導電率を生かしたまま熱伝導率を大幅に抑制する研究⁷⁾なども行っている。こちらは研究室レベルではあるが、手で軽く触れるだけで電気を起こすことができる“発電する布”ができ上がりつつある段階である。これらさまざまなアプローチにおいて有機分子の特徴を生かすことで、長い歴史がある熱電材料研究にまったく新たな道を切り開くことを目指し、これからも研究を進めていきたい。

謝辞：本研究は、2008年以降のさまざまな研究をベースに書かれています。これまでの支援〔科学研究費補助金 No.20655040, 15K21163, 15H01000 ほか、とくに新学術領域研究「 π 造形科学：電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出」、村田学術振興財団研究助成、奈良先端科学技術大学院大学グリーンフォトンクス研究プロジェクト、日本化薬(株)〕、ならびにかかわった共同研究者のみなさまに感謝いたします。

参考文献

- 1) R. Cowen, *Nature*, **489**, 20 (2012).
- 2) M. Nakamura, N. Goto, N. Ohashi, M. Sakai, K. Kudo, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 122112 (2005).
- 3) M. Nakamura, A. Hoshi, M. Sakai, K. Kudo, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1197**, D09.07 (2010).
- 4) H. Kojima, R. Abe, M. Ito, Y. Tomatsu, F. Fujiwara, R. Matsubara, N. Yoshimoto, M. Nakamura, *Appl. Phys. Express*, **8**, 121301 (2015).
- 5) 竹内恒博, 日本熱電学会誌, **8**(1), 17 (2011).
- 6) 特許庁, 平成25年度特許出願技術動向調査報告書：熱電変換技術, 平成26年3月 (https://www.jpo.go.jp/shiryou/pdf/gidou-houkoku/25_thermoelectric.pdf).
- 7) M. Ito, N. Okamoto, R. Abe, H. Kojima, R. Matsubara, I. Yamashita, M. Nakamura, *Appl. Phys. Express*, **7**, 065102 (2014).