

PRESS RELEASE (2024/10/18)

熱伝導度の低減による 熱電特性向上のメカニズムを原子スケールで解明 ～廃熱活用で環境問題とエネルギー問題に挑む～

ポイント

- ① 走査型透過電子顕微鏡によって、熱電変換材料であるテルル化スズに添加された銅原子の位置を原子スケールで特定することに成功
- ② 原子スケールでの元素位置の特定により、多様な銅原子由来の欠陥が協力的にテルル化スズの熱伝導度を低減させ、同材料の熱電特性の大幅な向上に繋がったことを究明
- ③ 本研究報告により、大規模な廃熱を伴う産業界全体のエネルギー収率の向上を通してカーボンニュートラル社会の実現を加速させることを期待

概要

「熱電材料」は、熱エネルギーと電気エネルギーを”不可逆的”に変換できる材料として注目を集めています。熱エネルギーを電気エネルギーに変換する現象を「ゼーベック効果 (※1)」と呼び、これまで利用されずに捨てられていた熱エネルギー、つまり”廃熱”を電気エネルギーに変換できるクリーンな発電方法であることを意味しています。高効率な熱電材料を実現するためには、対象となる熱電材料にはもともと含まれない「第三の元素」を添加することで熱電特性を高めるという手段が有効です。特に熱電材料の開発では、元素添加を通して熱伝導度を低減させて、熱電変換効率を向上させるという戦略をとります。したがって、元素添加された熱電材料に含まれる第三の元素が材料中において原子スケールでどのように分布しているのかを知ることは、熱電特性の向上のメカニズムを解明することに繋がります。しかし、原子スケールで添加元素の空間分布を特定することは、高い計測技術と解析技術を必要とするため、これまでの熱電材料に関する研究では、その詳細は明らかにされていませんでした。

今回、九州大学大学院工学研究院（クイーンズランド大学・博士課程研究生）の川見洋一郎学術研究員（論文執筆当時）、および山本知一助教、吉岡聡助教、村上恭和主幹教授、松村晶教授（研究当時）らの研究グループは、最先端の電子顕微鏡技術と情報科学的手法（微弱信号の抽出技術）を組み合わせることで、銅添加されたテルル化スズという熱電材料に存在する銅原子の位置を原子スケールで特定することに成功しました。また、計算化学シミュレーションによる検証も行うことで、なぜ銅原子が実験で観測された位置に存在できるのかを理論的に明らかにしました。銅原子は、従来考えられていたスズサイトに存在するだけでなく、スズとテルルが作る結晶格子の隙間にも格子間原子 (※2) として存在することが判明し、テルル化スズの熱伝導度の低減とそれに伴う熱電効率の向上に貢献していることが示唆されました。このように、銅原子の添加によるテルル化スズの熱電特性向上に関するメカニズムが、超顕微解析研究センターの最先端の電子顕微鏡によって視覚的に明らかになりました。

本研究の成果は2024年10月04日(金)発行のWileyの国際学術誌「Advanced Materials」オンライン版で公開されました。

【研究の背景と経緯】

地球温暖化の進行を抑制するため、二酸化炭素 (CO₂) やメタン (CH₄) などを代表とする温室効果ガスの排出量を削減する取り組みが世界中で活発に行われています。しかし、地球温暖化の直接的な要因である「熱エネルギー」そのものを活用するという視点は、これらの活動に比べて十分に注目されていません。熱エネルギーを利用して電気エネルギーを生成する材料を熱電変換材料といい、世界中で高性能な熱電変換材料の開発競争が繰り広げられています。中でも、テルル化スズ (SnTe) という熱電変換材料は、環境負荷は高いが高性能な熱電変換材料の1つであるテルル化鉛 (PbTe) の代替材料として大きな注目を集めています。ある材料が優れた熱電特性を示すには、高い電気伝導度と低い熱伝導度を両立する必要があります。ただ残念ながら、一般的にこれらの伝導特性はトレードオフの関係にあります。つまり、高い電気伝導度を示す材料は、高い熱伝導度を示す傾向にあるため、熱電特性を向上させることは難しくなります。しかし、テルル化スズに銅原子を添加することで、電気伝導度を大きく低下させることなく大幅に熱伝導度を低下させることに成功し、熱電特性の大幅な向上を実現したことが報告されました。同研究報告では、この熱伝導度低下のメカニズムについて説明がなされていたものの、十分な確証を得るには至っていませんでした。そこで、我々の研究では、電子顕微鏡を用いて原子スケールでこの大幅な熱伝導度低減のメカニズムを解明することに挑みました。

この課題に対して、我々は走査型透過電子顕微鏡法を用いました。この先端技術を用いることで、材料中の位置を特定することができます。ただし、原子スケールで得られる実験データは、必ずしも高い信号強度が得られるわけではありません。そこで、得られた原子の画像データに対して統計学的なノイズ除去法を適用することで、相対的に信号強度が高くなった (ノイズレベルの低い) 画像データを得ることを目指しました。また、得られた実験事実に対して、量子力学に基づいた理論計算を行うことで、実験での発見に関する更なる確証を得ることを目指しました。

【研究の内容と成果】

本研究では、銅を添加したテルル化スズ (SnTe) が極めて低い熱伝導度を示し、熱電性能指数 (※3) が大幅に向上したという実験事実に着目し、同材料中に含まれる特異な銅原子の欠陥が熱伝導率の低下に寄与しているという仮説に基づいて研究を行いました。図1は、銅を添加したテルル化スズ中に含まれる3種の元素 (スズ、テルル、銅) の配列を、ある特定の方向から観察したデータを示しています。同図の上部に示した画像は実験で得られた生データに対応し、ノイズレベルが高いため、特に銅原子の位置を特定することが難しくなっています。そこで、格子平均法 (※4) という統計学的なノイズ除去法を用いてノイズレベルを低減させました。その結果が同図の下部に示した画像になります。銅原子がスズやテルルと同じ位置に見られることから、銅原子がテルル化スズの結晶格子内に固溶していることが確認され、同材料の熱電特性の向上に寄与していることが分かりました。さらに驚くべきことに、スズやテルルが存在する位置の隙間にも、銅原子が格子間原子として存在していることが明らかになりました。格子間原子は、通常、鋼に含まれる炭素原子のような小さな原子であることが一般的です。したがって、銅原子のような炭素原子に比べて大きい原子が格子間の隙間に存在することを示した本研究は、熱電材料研究者にとって大きなインパクトを与えると期待されます。このような格子間原子は特異な原子と考えられ、上記の電気伝導度と熱伝導度のトレードオフの関係を破り、テルル化スズの熱電性能の大幅な向上に繋がったと考えられます。また、なぜこのように銅原子が格子間原子としてテルル化スズに存在できるかを理論的に示すことも重要な知見となります。そこで我々は、密度汎関数法 (※5) という量子力学の基本原則に基づいた理論によって、銅原子が他の第一遷移金属 (※6) に比べて格子間原子として形成されやすいか否かを理論的に考察しました。その結果、銅原子は他の第一遷移金属と比較して、格子間位置に存在しやすいことが分かりました。さらに、銅原子は隣接する格子間位置に移動

する際のエネルギー障壁がこれらの元素の中で最も小さく、テルル化スズという熱電材料の全域にわたって、銅原子の格子間原子が分散し得ることを説明できました。このような系統的な理論計算は、材料現象を俯瞰的に考察できるため、熱電特性の向上に関してより高度な理論背景を提供します。以上のように、本研究によって得られた知見は、革新的な熱電材料の開発に繋がることが期待されます。

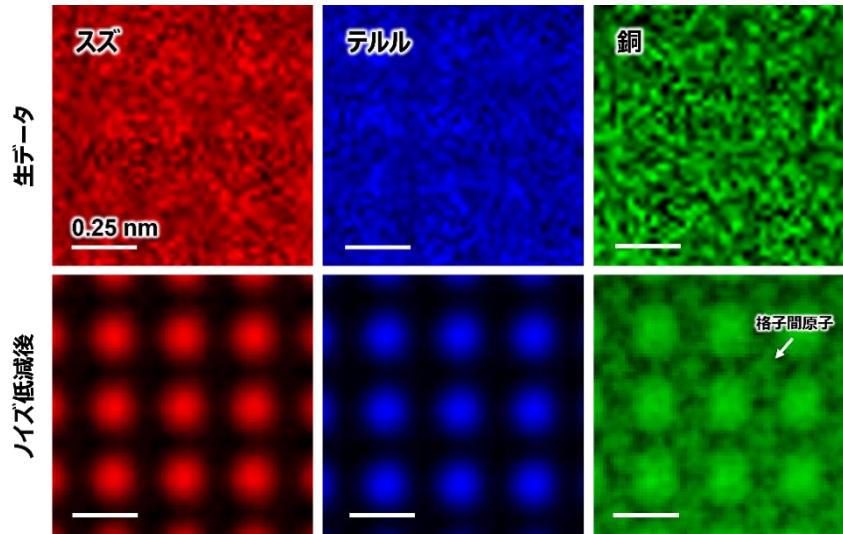


図1. 走査型透過電子顕微鏡によって抽出された銅添加したテルル化スズに含まれる3種の元素（スズ、テルル、銅）の元素マップ。上部の画像は生データに対応し、ノイズレベルが高くテルル化スズの結晶格子は明瞭ではありません。一方、下部の画像は格子平均法によってノイズレベルが低減されたことで、テルル化スズの格子が明瞭になっただけでなく、格子間原子となった銅原子も明瞭に確認されました。

【今後の展開】

本研究では、銅添加したテルル化スズに含まれる銅原子の位置を原子スケールで特定することに成功しました。本研究の成果を基盤とすることで、革新的な熱電材料の開発が大きく加速することが期待されます。産業の発展に伴う大量の廃熱をそのまま大気中に放出することは、地球温暖化を加速させる一因となっています。しかし、この大量の廃熱を有効活用することは、環境問題の代表例である地球温暖化の抑制に寄与するだけでなく、冷熱技術の分野にも大きな進展に繋がることが期待されます。さらに、廃熱をエネルギー源として積極的に利用することで、従来の化石燃料に依存しないクリーンなエネルギー生成が可能となり、持続可能なエネルギー社会の実現へと繋がることが期待されます。

【用語解説】

(※1) ゼーベック効果

材料に温度差を与えると、その温度差に比例した起電力が発生するという熱電効果の1つ。ゼーベック効果による起電力は、ゼーベック係数という指標によって評価することができます。ゼーベック係数が高い材料は、高い起電力を示す材料といえるため、高いゼーベック係数を示す熱電材料を探索することが求められます。

(※2) 格子間原子

固体材料の結晶格子において、本来の原子位置ではなく、それらの隙間に存在する原子のこと。格子間原子の代表的な例は、鉄の結晶格子の隙間に存在する炭素原子です。格子間原子としての炭素を含む鉄は鋼と称され、鉄よりも機械的特性が大幅に向上されます。本研究では、テルル化スズの結晶格子の隙間に銅原子が格子間原子として存在することが直接確認されて、同材料の熱伝導度が大幅に低下したことに貢献していると考えられます。

(※3) 熱電性能指数

熱電材料特性を評価するための無次元量のパラメータで、 zT と書かれます。熱電性能指数は、ゼーベック係数、電気伝導度、熱伝導度、温度から定義できます。高い熱電性能指数を示すには、高いゼーベック係数と電気伝導度を示す材料が求められる一方で、熱伝導度は低いことが要求されます。一般的に、これらの熱電パラメータはトレードオフの関係にあるため、熱電性能指数 zT を向上させることは難しくなります。

(※4) 格子平均法

固体の結晶格子が並進対称性を持つことを利用して、数多くの等価な原子の画像を1つの画像から切り取り、それらを積算した後に算術平均をとることで、画像のノイズレベルを低減させる手法。

(※5) 密度汎関数法

固体物理や量子化学で広く使われる計算手法で、電子系の性質を量子力学的に解析するアプローチです。特に、原子・分子・材料の電子構造やエネルギー計算を行うことができます。複雑な多電子系の状態を電子密度（空間内の電子の分布）によって記述することで、電子の相互作用を簡潔に記述できるようになります。

(※6) 第一遷移金属

周期表で、スカンジウムから亜鉛（場合によっては、銅まで）を表す元素群の名称。本研究では、添加元素の銅だけではなく、第一遷移金属のすべての元素に着目して、テルル化スズ中に含まれる格子間原子の評価を行いました。

【謝辞】

本研究は、クイーンズランド大学の UQ-KU プロジェクト（代表者：野北和宏教授）、九州大学の Progress 100 でのクイーンズランド大学との共同研究（代表者：松村晶教授、当時）、マテリアル先端リサーチインフラ（ARIM）の支援を受けて行われました。

【論文情報】

掲載誌：Advanced Materials

タイトル：Cu-Atom Locations in Rocksalt SnTe Thermoelectric Alloy

著者名：Youichirou Kawami, Xuan Tran Quy, Tomokazu Yamamoto, Satoru Yoshioka, Yasukazu Murakami, Syo Matsumura, Kazuhiro Nogita, Jin Zou

DOI：https://doi.org/10.1002/adma.202410508

【お問合せ先】

<研究に関すること>

九州大学大学院工学研究院 主幹教授 村上恭和（ムラカミヤスカズ）

TEL：092-802-3497 FAX：092-802-3497

Mail：murakami.yasukazu.227@m.kyushu-u.ac.jp

九州大学大学院工学研究院 学術研究員（論文執筆当時） 川見洋一郎（カワミヨウイチロウ）

Mail：youichirou.kawami@uqconnect.edu.au

<報道に関すること>

九州大学広報課

TEL：092-802-2130 FAX：092-802-2139

Mail：koho@jimu.kyushu-u.ac.jp