



分野：工学系 キーワード：熱電変換、金属シリサイド、エネルギー材料、半導体デバイス、電気・電子材料

高効率で熱を電気に変換する新物質 (YbSiGe)

—微小環境発電や自動車の燃費向上への応用に期待—

【研究成果のポイント】

- ◆ 室温から 100°C 付近までの低温域で、既存材料よりも高い熱電変換出力因子^{*1}を示す新物質：イッテルビウムシリコンゲルマニウム (YbSiGe) を発見
- ◆ 既存材料で高い熱電特性を示す物質には、毒性・希少性・資源偏在の問題があった
- ◆ YbSiGe は無毒で資源豊富なシリコンがベース。排熱を利用した微小環境発電（エナジー・ハーベスティング）^{*2}や自動車の燃費向上への応用に期待

❖ 概要

大阪大学大学院工学研究科の黒崎健准教授のグループは、株式会社日立製作所と共同で、室温から 100°C 付近までの低温域で既存材料よりも高い熱電変換出力因子を示す新物質：YbSiGe を発見しました（図 1）。昨年、大阪大学と株式会社日立製作所は、共同で、室温付近で高い熱電変換出力因子を示す物質としてイッテルビウムシリサイド：YbSi₂を開発しました。今回、YbSi₂のシリコン（Si）をゲルマニウム（Ge）で置換することで性能向上を図ったところ、Si の半分を Ge で置換した YbSiGe において熱電変換出力因子の大幅な向上に成功しました。これにより、薄く広く大量に存在する低品位な熱エネルギーを高品位な電気エネルギーに変換して有効活用する熱電発電技術の実用化が期待できます。

本研究成果は、2018 年 11 月 5 日付で米国物理学協会（American Institute of Physics）が発行する *Applied Physics Letters* 誌にオンライン出版されました。

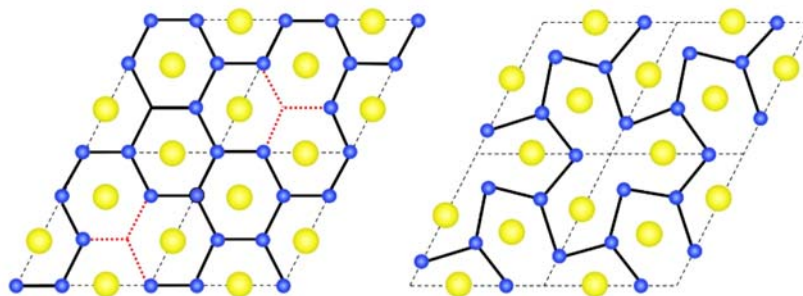


図 1 c 軸方向から描像した YbSiGe の結晶構造。黄色（大）が Yb 原子、青（小）が Si または Ge 原子を示す。左が Si と Ge の原子が規則的に配列している場合、右が配列していない場合。Si/Ge 比に応じて、規則的に配列するかが決まる。YbSiGe は右側の配列となる。

❖ 研究の背景と成果

シリコン（Si）、ゲルマニウム（Ge）、イッテルビウム（Yb）から構成される化合物：YbSiGe が、固体中の Yb の価数変動^{*3}に起因して、金属的に高い電気伝導率（ σ ）を示しながらも絶対値で 55 μVK^{-1} 以上という高い熱起電力（ゼーベック係数： S ）^{*4}を示すことを発見しました。（YbSiGe 程度の電気伝導率を示す材料（いわゆる一般

Press Release

的な金属材料)であれば、そのゼーベック係数の絶対値は通常 $10 \mu\text{VK}^{-1}$ 程度となります。) これまで、 300°C 付近から高い温度域においては、多くの新しい熱電変換材料が開発されてきています。ところが、室温から 100°C 付近という低温域においては、既存材料であるビスマス・テルライド (Bi_2Te_3)^{*5} を超える材料は見つかっていませんでした。今回発見された YbSiGe は、熱電発電における発電量や出力を決定する熱電変換出力因子 ($S^2\sigma$) という指標において、室温から 100°C 付近までの低温域で、 Bi_2Te_3 を超える性能を示しました (図 2、表 1)。

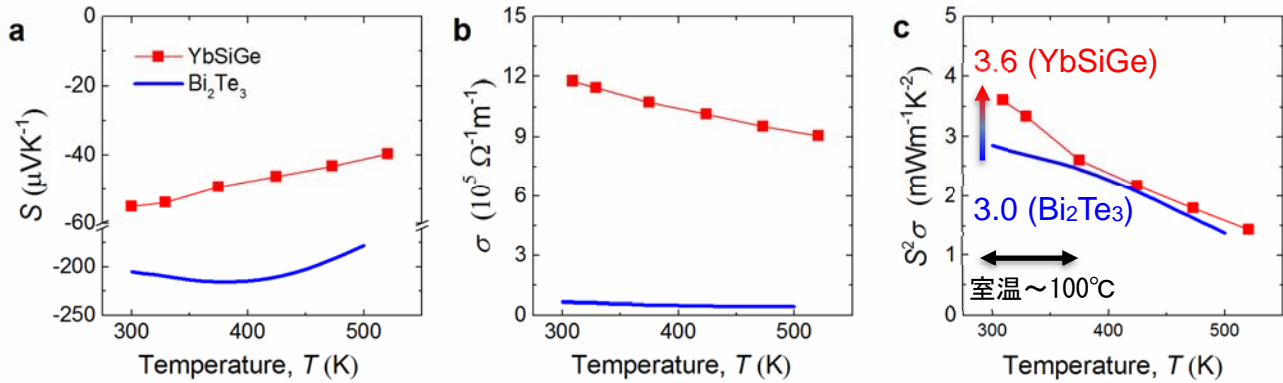


図 2 YbSiGe の熱電特性の温度依存性、(a) ゼーベック係数、(b) 電気伝導率、(c) 出力因子。

表 1 YbSiGe と Bi_2Te_3 (ともに n 型) の室温における熱電特性の比較

	ゼーベック係数、 S (μVK^{-1})	電気伝導率、 σ ($10^5 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	出力因子、 $S^2\sigma$ ($10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
YbSiGe [本研究成果]	-55	12	3.6
Bi_2Te_3 [既存材料]	-200	0.75	3.0

❖ 本研究成果が社会に与える影響 (本研究成果の意義)

熱電発電技術は、小型・軽量、高信頼性、メンテナンスフリーといった特徴から、これまでは主に惑星探査機に搭載される原子力電池^{*6}の電源として利用されてきました。今回、無毒で資源量も豊富なシリコンをベースとする材料で、室温付近において、熱電変換出力因子の大幅な向上が達成されました。このことは、様々な場所で多量に捨てられている低品位な熱エネルギーを回収し高品位な電気エネルギーとして再利用する技術 (いわゆる、熱電発電技術) の実用化を加速させるものです。具体的には、**微小環境発電 (エナジー・ハーベスティング)** や、**自動車の燃費向上のための排熱回生システム^{*7}** 等への応用が考えられます。

❖ 特記事項

本研究成果は、2018年11月5日付で米国物理学協会 (American Institute of Physics) が発行する *Applied Physics Letters* 誌にオンライン出版されました。

掲載論文: High Thermoelectric Power Factor of Ytterbium Silicon-Germanium

著者: Sora-at Tanusilp, Akinori Nishide, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Jun Hayakawa, and Ken Kurosaki

DOI: 10.1063/1.5047091

❖ 補足説明

※1 熱電変換出力因子

熱電変換材料では、固体のゼーベック効果を利用して温度差から直接電力を生み出します。このときの発電性能（発電量や出力）を決定するのが、熱電材料の出力因子と呼ばれるパラメータです。出力因子は、材料のゼーベック係数 S と電気伝導率 σ を使って、 $S^2\sigma$ として表されます。なお、この出力因子を材料の熱伝導率 κ で割ってそのときの絶対温度 T をかけると熱電材料の性能指数 ZT が得られます。

※2 微小環境発電（エナジー・ハーベスティング）

高度情報化社会において重要な役割を担う膨大な数のセンサーや端末に対して、マイクロワットやミリワットといった微小な電力を安定に供給する自立型微小環境発電技術の創出が望まれています。熱電発電は、これに応えることができる数少ない現実的な選択肢の一つと考えられています。

※3 YbSiGe 中での Yb の価数変動

YbSiGe 中の Yb は Yb^{2+} と Yb^{3+} の二つの価数をとっていると考えられています。この価数変動に起因して、フェルミ準位付近の電子の状態密度が変化し、結果、ゼーベック係数が高くなっていることが推察されています。

※4 高い熱起電力（ゼーベック係数： S ）＜電気伝導率とゼーベック係数のトレードオフの関係＞

一般的に、電気伝導率が高ければゼーベック係数は低くなり、逆に、電気伝導率が低ければゼーベック係数は高くなるというトレードオフの関係が存在します。それゆえ、長年、熱電材料の出力因子 $S^2\sigma$ を大幅に向上させることは困難であるとされてきました。ところが、我々が発見した YbSiGe では、固体中の Yb の価数変動に起因して、金属的に高い電気伝導率を有しながらも絶対値で $55 \mu\text{VK}^{-1}$ 以上という高いゼーベック係数が発現し、結果、巨大出力因子が発現しました。

※5 ビスマス・テルライド (Bi_2Te_3) ＜既存熱電材料の問題点＞

既存熱電材料のうち、室温付近で最も高い性能を示すものはビスマス・テルライド (Bi_2Te_3) ですが、構成元素であるテルル (Te) の毒性と希少性やビスマス (Bi) の資源偏在性が問題となっています（右表）。熱電発電技術の広範な産業化のためには、無毒で資源量が豊富な元素（例えば、シリコン）から構成される高効率熱電変換材料の開発が望まれています。

	クラーク数	埋蔵量 (千 t)	資源の偏在	LD50 ^c
Bi	0.00002 ^a	680,000 ^b	中国 (69.1%) ^b	—
Te	0.000001 ^a	47,000 ^b	米国 (12.8%) ^b	83mg/kg ^c
Si	27.2	記載無し	記載無し	—

^a 国立天文台編 理科年表 平成2年版
^b Mineral Commodity Summaries 2005
^c MSDS 製品安全データシート[経口/ラット]

※6 原子力電池 ＜熱電発電の応用（現状）＞

惑星探査機においては、Pu-238（プルトニウム238）の α 崩壊（半減期 87.7 年）で生じる崩壊熱を熱電発電技術によって直接電気エネルギーに変換して利用しています。現状、熱電発電効率は低いものの、数十年間安定して電力を供給できるため、惑星探査機や僻地における電源として活用されています。

※7 排熱回生システム ＜熱電発電の応用（将来展望）＞

平均すると、全一次エネルギーの約三分の二が熱として捨てられています。特に自動車においては、総投入エネルギーの約七割が未利用熱エネルギーとなっています。このため、自動車からの排熱を回収し電気エネルギーとして再利用できる熱電発電が、近年注目を集めています。