

NIMS NOW No. 1

「熱」世紀、到来。

守りから攻めへ！ 躍進する熱科学

「熱」世紀、到来。

守りから攻めへ！ 躍進する熱科学

暖炉や蒸気機関、エンジンなどの内燃機関。

人類は「熱」を積極的に利用することで豊かさを得た。

一方で、熱はさまざまな問題を引き起こす、厄介な存在でもある。

パソコンの内部で発生する熱は故障や寿命の低下を招き、

自動車や工場から放出される廃熱は、

ヒートアイランド現象などの環境問題を引き起こす。

これらの克服に向けて、材料は進化を遂げてきた。

21世紀、その進化はますます勢いを増している。

熱伝導メカニズムの解明が進み、

ナノレベルで熱の流れを操る時代へと突入。

散逸しやすい熱エネルギーを捉え、

より効率的に活用するため、

NIMSは理論・計算、実験、MI、

あらゆる手法を総動員し前進を続けている。

目指すは、熱の完全攻略。

その突破口に迫る。

快適で豊かな生活へと導く “攻めの熱科学”



大橋直樹
Naoki Ohashi
機能性材料研究拠点 拠点長

明かりを灯した電灯をはじめ、動作中の掃除機も、動画を見たり充電したりしている最中のスマートフォンもみな、温かくなったり熱くなったりする。電力や動力を使うと必ず出てくるのが「熱」だ。今、NIMSにおいて、熱と対峙するための機能性材料の研究開発を推進する大橋直樹はこう語る。

「使っている最中にそれらの機器が温まってしまうのは、電気抵抗や漏れ電流、摩擦などさまざまな理由によって、投入したエネルギーの一部が熱に変わってしまい、散逸してしまっているからです。電灯は、電力の100%を光に変えることはできません。電池を充電するときにも、電力の一部は熱になって逃げてしまいます。地球温暖化などの課題に対峙していくには、熱をうまく制御し、エネルギーをより効率的に利用していく必要があります」

2020年10月には、政府は日本国内における温室効果ガスの排出量を2050年までに実質ゼロにする方針を表明。これを達成する上でも、熱を制御する材料や技術の開発は待ったなしの状況にある。

生活と熱、そして材料

人は科学が生まれる前の時代から、熱との付き合い方を経験的に身につけてきた。夏は涼しく冬は暖かく過ごすために建築物の外壁に熱を遮断する性質を持つ石材や藁などを用いる、太陽光で水を温めて熱を蓄える、というように。やがて人はさらなる快適さを求め、材料を人工的に作り出すようになる。熱の散逸や伝達を押しさえこむ『断熱材料』や、高温に耐える『耐熱材料』はその一例だ。

「人工的な断熱材料として最も身近なものは発泡スチロールと言っているでしょう。その内部には無数の孔が空いていて、熱を伝えにくい性質を持つ空気をたくさん蓄えているので優れた断熱性能を発揮します。さらに今、それよりはるかに断熱性能の高い『エアロゲル』という材料が登場し、建物や電子デバイスの中で熱をブロックする断熱材料への応用が期待されています」

また、産業の発展は、材料をより高温の世界へと送りだしていった。

「火力発電所のガスタービンでは、燃焼ガスの温度は1500℃にも及ぶ超高温となります。燃焼ガスの温度が高いほどタービンの燃費が向上するため、NIMSでは耐熱性能の優れた合金の探索や、合金をさらに融点の高いセラミックスでコートするといった技術の開発にも取り組んでいます」

生活空間や電子デバイスの内部、ロケットの燃焼部……用途ごとに使用温度も求められる機能も異なることから、適材適所の材料開発が世界中で続けられている。

“攻めの熱科学”への道を拓いた「フォノン」

「連綿と行われてきた研究開発において、熱伝導の核心というべき『フォノン』の理解が熱科学を一段階上のステージに押し上げたと言っているでしょう」と大橋は言う。

そもそも熱の正体は、原子や分子の運動だ。特に、固体中では原子の振動が熱の正体であり、その原子の振動を表す概念がフォノンである。

「熱の伝わりやすさや物質の温まりやすさを理解し、それを材料設計に活かすには、フォノンの理解が欠かせません。しかし、物質の中で原子がどのように振動し、どう伝搬するのか、さらに、その様子が原子の並び方や元素の種類によってどう変化するのか、という問いへの答えを、実験のみから導くのは困難です。また、J-PARCやSPRING-8などの大型施設でフォノンを調べる実験は、誰でも簡単にできることではありません。ところが、物性理論やソフトウェア、コンピュータの発展のおかげで高精度なシミュレーションが可能になり、フォノンの様子を定量的に理解できるようになってきました。さらに、ナノテクノロジーの飛躍的な発展によって、理論をもとに設計された人工的な微細構造をつくり出し、フォノンを思いのままに操ろうとする“攻めの熱科学”が現実のものとなってきています」

シミュレーションやナノテクの恩恵を受けて大きく躍進を遂げた分野のひとつに、2020年度「NIMS Award」の授与対象となった「熱電変換材料」がある。熱を電

気に、電気を熱に直接変換できる熱電変換材料は、廃熱の約90%を占める200℃以下の熱を有効利用するための材料として有望視されている。ただし、その課題は変換効率が低いこと。現在、室温付近の温度域において最も高性能な熱電変換材料はビスマスとテルルから成る材料だ。1954年にヒロシ・ジュリアン・ゴールドスミッド氏(NIMS Award受賞、p12参照)がこの材料を見いだして以降、その性能を上回る実用材料は未だ登場していない。

だが今日、突破口が拓かれつつある。日本の熱電分野をけん引してきた河本邦仁氏(NIMS Award受賞、p14参照)は独創的なナノ構造を提案し、これを作製。フォノンを操って熱電性能を高める新たな手法を示した。そして今、NIMSでは磁性による熱電性能の増強など、新原理に基づく材料の高性能化を強力に推進中だ(p7下囲み参照)。また、NIMSの別のグループでは、地球上に豊富な元素のみを使った素子の開発に成功し、現在は企業において事業化が進められている。

広がる熱科学の世界

「熱科学は今日、磁性体のスピンを操ることによって物質を冷やす『磁気冷凍』と呼ばれる技術や、赤外線による熱の伝達、いわゆる『熱放射』によって物体の温度を制御する技術(p8下囲み参照)など、新たな領域へと広がりをみせています」

そして近年、これらを探索する手法に「マテリアルズ・インフォマティクス(MI)」という強力な武器が加わった。求める機能を持つ物質・材料を機械学習によって絞りこむこの手法によって、優れた断熱材料が見いだされるなど、その有用性は疑いようのないものとなっている(p9下囲み参照)。

「MIを活用することによって、とりわけ開発の歴史が長い断熱材料や蓄熱材料、耐熱材料に関しても新たな発明が期待できます。快適で豊かな生活の実現は、熱の制御にかかっています。NIMSは材料でそれに貢献したい」と大橋。理論やシミュレーション、実験、MIと、NIMSが有するあらゆる技術を結集し、挑戦を続けていく。



NIMSの熱制御材料
①優れた断熱性能を示す多孔質材料「エアロゲル」②航空機エンジンの高温燃焼を可能にする「ニッケル基超耐熱合金」製タービン翼③鉄・アルミニウム・シリコンから成る熱電変換材料「FAST材」を組みこんだ試作デバイス。体温が電気に変換され、LED(緑)が光る。④磁力の作用で磁性材料が発熱・吸熱する性質を利用した冷却装置「磁気冷凍システム」⑤シリコンとビスマスから成る、世界最高レベルの断熱性能を持つ薄膜材料

本質に迫り、挙動を制す 最新熱攻略法

21世紀の大きな課題である「熱」の制御。

これにどう立ち向かうべきか。

日々、その高度な制御に取り組む研究者3名が研究の進展や戦略を語る。



森 孝雄

Takao Mori

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
(WPI-MANA)
熱エネルギー変換材料グループ
グループリーダー

徐 一斌

Yibin Xu

統合型材料開発・情報基盤部門 副部門長/
データ駆動無機材料グループ
グループリーダー

宮崎英樹

Hideki T. Miyazaki

機能性材料研究拠点
光材料分野 プラスモニクスグループ
グループリーダー

「熱」という難題

—まずは、みなさんの研究の概要を聞かせてください。

森 私は、熱電変換材料を研究しています。石油、石炭、天然ガスなどに由来する一次エネルギーのうち約3分の2が廃熱として棄てられている現状の中、廃熱を電気に変換して利用できれば省エネになります。また、Society 5.0の実現には、我々の実生活から情報を収集するセンサが不可欠で、その電源としても期待が寄せられています。熱源は人体も含めて至るところにあるので、これを電気に変えてセンサを駆動させようというわけです。

熱電変換材料には、電気はよく通すけれども、熱は通さないという矛盾した性質が求められます。両立は容易ではなく、熱をいかに高度に制御するかということがひとつの重要なポイントです。

徐 私は、実験や理論、シミュレーションを駆使して熱の伝達メカニズムを解明することを中心に、放熱や蓄熱、断熱といった材料の開発にも関わっています。2002年からは、材料の構造・物性データを集約したデータベース「MatNavi」の構築に、そして2013年ごろからは、そうしたデータを大量に機械

学習にかけて最適な材料の組成を導きだす、マテリアルズ・インフォマティクス(MI)による材料探索にも取り組んでいます。

宮崎 私は長年、光デバイスの研究開発に携わってきました。したがって、お二人とは違い熱の専門家ではなく、光の専門家なのです。ところが近年、思いがけず熱分野との接点が生れました。この10年ほどの間に、加熱すると特定の波長の光だけを放射するナノ構造を材料の表面に作製できるようになりました。また、それを利用すると物体を冷却できることも分かってきました。つまり、我々光の研究者はふと気づいたら熱分野に足を踏み入れていた(笑)。今後、より貢献していくことができると思っています。

—熱は私たちにとって身近な存在ではありますが、その制御というのは難しいものなのですね。

森 電子や、光の粒子である光子はかなり高度に制御できるようになりましたが、熱の伝導を担う「フォノン」を制御しようと思っても同じようにはいきません。フォノンというのは、固体中の原子の振動が次々と伝搬していく、いわゆる格子振動によるものです。これを操るのがなぜ難しいかというと、その場にとどめておこうとしてもすぐに拡散して

いってしまうから。フォノンはいわば“記憶力が悪い”非常に扱いにくいものなのです。

徐 電子や光子は、完全に流れを止めることができます。つまり、オンオフが可能です。ところが、フォノンの流れは絶対零度でもない限り、完全に止めることはできません。また、熱の伝導にはフォノンだけではなく、電子や光子などが複雑に関与していて、これらを同時に制御しなければなりません。そこに熱制御の難しさがあります。

宮崎 光に関しては、理論物理学者のマクスウェルが導きだした「マクスウェル方程式」がすばらしく、これに則って計算シミュレーションを設計すると、驚くほど正確に光子を操ることができます。それと比べてフォノン、そして熱の制御には圧倒的な難しさがありますね。

21世紀に出揃いはじめた強力なツール

—ナノテクノロジーやコンピュータシミュレーションの発展によって、熱の高度な制御が徐々に可能になってきていると聞きます。

森 熱電変換材料に関して言えば、物体の温度差が電気に直接変換される「ゼーベック効果」が発見されたのが1821年のこと

NIMSの熱関連研究

新原理を見だし、ビスマス・テルルを打ち破る熱電変換材料を

森 孝雄

ビスマスとテルルから成る材料(Bi₂Te₃)が、室温付近で最も高い性能を示す熱電変換材料の座に君臨して60年以上。これを打ち破るべく、新原理・新構造に基づく材料開発に世界中の研究者がしのぎを削る。そんな中、2012年に森らは、カルコパイライト系の磁性半導体において打破の糸口となり得る新原理を見いだした。それは、磁性イ

オンが電子と強い相互作用を生じ、熱電性能の増強に寄与していること。この現象は「パラマグノンドラッグ」と名づけられ、世界的な研究競争へと発展している。さらに森らは最近、室温付近から300℃の温度域においてBi₂Te₃に匹敵する性能を示す材料を見いだした。「Bi₂Te₃よりも資源豊富な材料」と言う森。現在、素子の最適化を進めている。



カルコパイライト系の磁性半導体を用いた熱電発電素子。

ですから、2021年は、それからちょうど200年という節目の年に当たります。しかし未だその効果を利用したデバイスは、広く普及するに至っていません。従来の科学技術では性能を十分高めることができなかったからです。

それが1990年代に入り、フォノンに対する理解やシミュレーション技術が進んだこ

Hideki T. Miyazaki



と、さらに、ナノ構造の作製や性能を評価する技術が発展したことで、新原理・新構造に基づく材料が次々と提案されるようになりました。我々のグループが取り組んでいるナノ多孔制御や欠陥制御といった方法もそのひとつで、材料中にナノ空孔や欠陥を形成することによってフォノンだけを散乱させて熱を通しにくくする、そうした高度な制御が可能になりつつあるのです。お二人も、ナノテクやシミュレーションに関してかなり良い技術をお持ちなのではないですか。

宮崎 ナノテクやシミュレーションの恩恵という点では、それを最も享受したのが我々光デバイスの研究者、と言えるかもしれません。私が学生のころは、光の波長というと小さいものの代名詞で、コントロールが難しいものでした。しかし今や、シミュレーション結果に基づいてCADで設計し、光の波長よりも小さな凹凸が周期的に並んだナノ構造をつくるのが当たり前になりました。このナノ構造の形状や配置、間隔を変えると、光の吸収や放射を自由に制御できます(下囲み参照)。

光の波長のうち「赤外光」が熱の運び手であることは古くから知られていました。「熱放射」という現象ですが、これを自在に操ることが可能になった結果、熱を光に変えて遠く離れた場所に伝えたり、受け取ったりでき

ようになり、熱科学との接点が生まれたというわけです。これは、ナノテクとシミュレーションなくして実現し得なかったことです。

徐 光は、シミュレーションの結果と実に見事に合致しますよね。熱伝導はまだ理論が完全に確立されていないので、すべての問題をコンピュータ上で解くことはできませんが、シミュレーションを活用することには極めて大きな意義があります。それは、現象を整理できるということです。

一言で「熱伝導」といっても熱が伝わる経路はさまざま、実験で得た計測値だけを見ても、どういう経路を通ってきたのか、何に由来して発生した熱なのかを知ることが不可能です。一方、第一原理計算によって原子や電子のふるまいをイチからシミュレーションすることによって、現象を切り分けることができる。さらに、電子とフォノンがどう関わり合っているかといった、現象同士の相関関係を整理できます。これは熱伝導の本質に迫る上で非常に重要なことです。

—熱研究におけるMIの有用性についてはどのように捉えていますか。

徐 MIでは機械学習にけるデータが大量に必要になりますが、熱特性に関する実

験データは、長年にわたる蓄積があります。また、計算を自動化して大規模に行う、いわゆるハイスループット計算が強い味方となり、計算データの蓄積も進んでいます。これらを利用して、新しい熱電変換材料や高熱断熱効果の高い材料の探索に成功しました。私たちのグループでもMIにより非常に断熱効果の高い材料の探索に成功しました。これは、材料の界面で起こる熱抵抗に関するデータがあったからこそ成し得たことです(下囲み参照)。

そして、MIにおいてもナノテクの発展は重要な意味を持ちます。たとえば温度の測定は、材料から放射される光の波長や熱膨張といった現象を通じて間接的に推測するものですが、ナノテクが登場するまでは、比較的大きな領域の情報しか得ることができませんでした。それが今では、ナノスケールの領域で起こるほんの一瞬の温度変化を捉えられるようになるなど、より精度の高いデータが得られるようになりました。データの量と質が勝敗を左右するMIにとって、これは強力な追い風です。

異分野の知見や熱制御材料、総動員で熱に立ち向かう

—研究開発競争を勝ち抜く上で、どのよう

な戦略が必要でしょうか。

森 やはり、新原理・新構造の高性能材料を見つけることがまずひとつ。我々のグループでは2012年に、鉄と硫黄と銅でできた「カルコパイライト」という鉱物を使った熱電変換材料が室温付近で高い熱電性能を発揮することを発見しました。そのメカニズムを調べたところ、「材料の持つ磁性が熱電性能を増強している」という驚きの新原理が明らかになり、世界に強いインパクトを与えました。その後、我々はより高性能な磁性半導体熱電材料を見いだすなど、さらに研究を進展させています。そして、海外の研究チームもこれに追随し、世界的に研究競争が活発化しています(p7 下囲み参照)。

また、異分野の知見を積極的に取りこんでいくことも重要だと感じています。世界的にみて日本は磁性材料の研究が非常に強い国ですから、その利点を生かして磁性材料の研究者から知見を取りこみ材料のチューニングを図る、というように。そして、社会の中で熱を管理していくためには、熱電変換材料と断熱材料を適材適所に配置しシステム全体として高いエネルギー効率を達成するなど、材料同士の連携が絶対に欠かせません。

宮崎 材料同士の連携という点では、熱放



Yibin Xu

射の制御によって熱電変換材料に貢献できていると思っています。熱を電気に変えるには、ひとつの材料において温度が高いところと低いところをつくる必要があるわけですが、自然界では冷やすものが意外となく、人為的に冷やそうと思うとエネルギーやコストがかかります。ところが、約5年前にアメリカの研究チームによって、熱放射を利用すれ

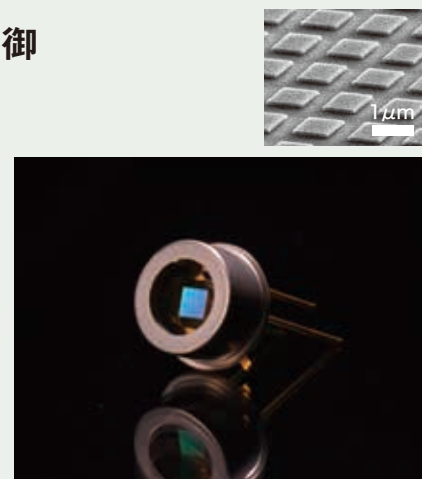
NIMSの熱関連研究

人工材料「メタマテリアル」が実現する赤外光の自在な制御

宮崎英樹

光の波長のうち、熱を運ぶ性質を持つ赤外光。「メタマテリアル」は、これを自在に操ることが可能な材料だ。金属材料の表面に刻んだ、光の波長に満たないほど微細、かつ周期的なパターンにより、光の放射や吸収をコントロールできる。今日、赤外光の自在な制御は光分野と熱分野、双方に進展をもたらした。中でも、光分野において宮崎が力を注ぐ

のが、大気中のガス分子を計測するデバイスの開発だ。これは、ガス分子の多くが持つ、赤外域の中でも特定の波長を吸収する性質を利用したもの。赤外光を照射し、透過してきた波長を調べることにより、ガス分子の種類や濃度が特定できる。宮崎は、二酸化炭素や大気汚染ガスであるノックス (NOx) の計測に成功している。



赤外光を放射する光源素子と、表面に刻んだ微細なパターン。

NIMSの熱関連研究

MIを駆使して世界最高レベルの断熱材料を

徐一斌

熱伝導をブロックする「断熱材料」。その設計において有効な戦略のひとつが、異なる物質同士の界面で生じる熱抵抗の利用だ。界面では、熱伝導の担い手であるフォノンや電子の散乱や反射が起こり、熱の流れが遮断されやすい。ただし、熱抵抗の生じ方は物質の組成比や結晶構造、欠陥の有無などいくつかの要因によって変化するため、理論・計算

による材料設計は極めて難しい。そこで徐は、マテリアルズ・インフォマティクス (MI) を活用した。まず、論文やこれまで蓄積されてきたデータベースの中から、界面の熱抵抗に関わるパラメータを12種類選択。これを機械学習にかけ、予測モデルの精度を高めていった。次に、高い精度を示した3つのモデルの共通部分を抽出。これを使い、約8万個

にも及ぶ候補物質を25個に絞りこんだ上で、合成が比較的容易なシリコンとピスマスから成る複合材料を選び、合成を開始。条件を少しずつ変えて作製を重ね、熱伝導率0.16 Wm⁻¹K⁻¹という世界最高レベルの性能を示す断熱材料の開発に成功した(p5右下に写真)。

ば遠く離れたところにある冷たいものを利用して物体を効率よく冷やせることが実証されました。「放射冷却」という現象で、中赤外光と呼ばれる波長域の光を強く放射する表面をつくと、電力を使わなくても物体がうんと冷やせることが分かったのです。

では、その遠く離れたところにある冷たいものは何か、それは宇宙です。広大な宇宙空間は -270°C と、非常に冷たいのです。

森 熱電変換材料のうち冷やしたい部分の表面構造を、大気は透過して宇宙にはよく届く波長の光だけを強く放射するような構造にすれば、熱が宇宙に吸いこまれていき、材料を冷やすことができるということですよね。

宮崎 おっしゃるとおりです。放射冷却に関する研究は、近年NIMSでも若手研究者の石井智氏を中心となり、大きな成果を挙げはじめています。

—最後に、今後の研究目標を教えてください。

森 やはり、熱電発電デバイスの実用化に尽きます。我々が開拓している、磁性やナノ効果を利用したオリジナルの高性能材料を

さらに高みに発展させて、ぜひともデバイスに活用したいと思っています。また、熱電発電デバイスを開発する上では、高温側に熱を取りこみやすくしたり、低温側を放熱させたりといった全体的な熱管理技術に加え、量産化のしやすさも重要です。さまざまな手法が出そろった今こそ、これらの課題を乗り越えて熱電業界の「200年来の夢」を実現するとき、そんな強い思いを胸に研究を進めています。

徐 私の研究の出発点は常に好奇心であり、最も興味を持っているのは、熱のメカニズムです。最近、熱伝導に関する新たなチャンネル、つまり媒体や経路が見つかってきています。しかし、知られていないチャンネルはまだまだあるはずで、それを解明したいと思っています。そして材料を開発する上では、私はいろいろな手段を使っていると思っています。理論、シミュレーション、実験、MI、そのすべてを駆使して断熱材料や放熱材料、蓄熱材料の開発に結びつけていきたいですね。

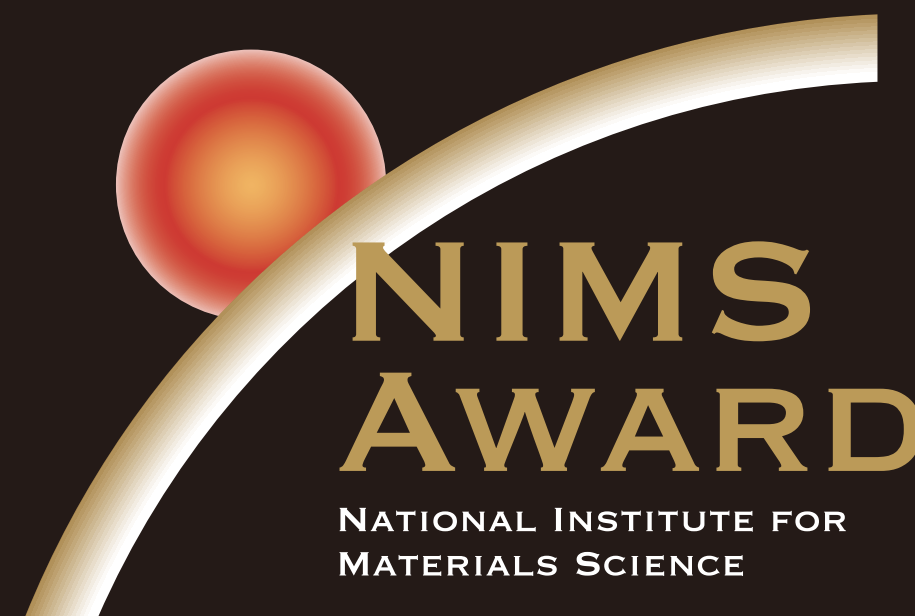
宮崎 私の目標は、赤外光を使ってイノベーションを起こしたいということです。光の中で、可視光や紫外光など波長の短い光は盛んに研究され、青色LEDの発明では



Takao Mori

ノーベル賞が授与されました。一方で、赤外光に関してはまだ多くのイノベーションの余地が残されています。私は赤外光を、他の波長と同じように発展させたい。そのひとつとして、熱の制御にも貢献していけたらと思っています。

(文・山田久美)



受賞者インタビュー

NIMS が毎年、物質・材料に関わる科学技術分野において飛躍的な進歩をもたらした個人、グループを対象に授与しているNIMS Award。

2020年度は「環境・エネルギー材料」の分野から熱と電気を変換する機能を持つ「熱電変換材料」の研究開発を先導してきた二人の研究者が受賞しました。

熱電変換材料の主な用途は物体の冷却、そして発電。その両方において傑出した性能を示す材料を見いだしたヒロシ・ジュリアン・ゴールドスミッド氏と、資源が豊富で毒性のない新しい材料系にいち早く着目しその開拓を進めてきた河本邦仁氏の、特別インタビューをお届けします。

世界最高性能を誇る 熱電変換材料の発見

Hiroshi Julian Goldsmid 氏

ニューサウスウェールズ大学 名誉教授

ヒロシ・ジュリアン・ゴールドスミッド氏は、金属や半導体に電気を流すと温度勾配が生じて一端が冷える現象による冷却技術「熱電冷却」に用いる材料として、ビスマスとテルルから成る材料の有用性を確認。これをp型・n型につくり分けて素子化し、46°Cもの温度差を生じさせることに成功した。この素子が、光通信用レーザー発振器の温度制御を可能にしたことで、今日の大容量・長距離伝送が実現。現代社会を築いたといえるゴールドスミッド氏に、自身のキャリアや今後の展望について聞いた。

1951年、英国のゼネラル・エレクトリック・カンパニーに入社。在勤中の1958年、ロンドン大学にて博士号取得。1964年に退社後、1969年までバース大学にて固体物理学の教授を務める。その後、数々の大学での客員教授を経て、現在は豪州のニューサウスウェールズ大学にて熱電変換材料の発展に努める。

NIMS Awardの受賞、おめでとうございます。

ありがとうございます。とても光栄です。過去にも熱電分野の進歩に貢献した功績が認められて国際熱電学会などから賞をいただいたことがあります。NIMS Awardの受賞は、私の功績が材料科学というより広い視野で認められたことを意味しますから、とりわけ意義深く感じています。

ファーストネームは「ヒロシ」ですが、何か日本とつながりがあるのですか？

ええ、そうなんです。私の母はイギリス人ですが、父は在英の日本人でした。第二次世界大戦の勃発に伴い、父は日本に戻らな

ければならなくなり、長い間離れ離れの生活を送ることになってしまったのですが。父は、私が科学者になることを常々切望していて、実際にそうなったことをとても喜んでくれました。

熱電変換材料の研究を始めたきっかけは何だったのですか？

私は1954年に、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー（GEC）*のR.W. ダグラス博士がリーダーを務める半導体研究グループに加わりました。私に熱電変換材料の研究を促したのはダグラス博士でした。彼は「熱電冷却」という技術の存在と、その課題がエネルギー変換効率の低さにあることを把

握していました。そこで私に、一般的な電気伝導体を使って熱電冷却の性能を高めることができるかどうか、試してみるように提案してくれたのです。

1954年に、ビスマスとテルルから成る材料が優れた冷却性能を示すことを発見され、さらにその素子化を達成されましたが、そのような成果に至った経緯を教えてください。

研究を始めたばかりのころは基本的な物理学の知識しかなかったので、物理現象を極端過ぎるくらい単純に考えていました。半導体の電荷キャリアの性質・機能や、格子振動によって熱が運ばれるといったくらいの知識しかなかったのです。そうした数

少ない知識をもとに、原子量の高い元素で構成される化合物の探索を始めた中で、まず目をつけたのがビスマス・テルルでした。これはまさしく、ビギナーズラックでした。最初に目に留まった材料が、結果として最適な材料だったので。半導体物理学にあまり精通していなかったことで、かえって考え過ぎたり悩み過ぎたりしないで済んだのです。

もうひとつ幸運だったのは、グループの同僚たちが私とは異なる視点から半導体を研究していたことです。彼らは実験方法について助言してくれたり、試料の作製を手伝ってくれたりしました。そのころ、私はまだ博士号を取得していませんでしたが、同僚のほとんどは博士号を持っていましたし、半導体分野において私よりもはるかに経験豊富でした。我々は競争相手ではなく、お互いに助け合う関係にありました。

研究成果に対して、どのような反響がありましたか？

我々が論文を発表する前までは、世界を見渡しても熱電冷却の研究を行っているグループはほとんどいませんでした。ソ連の少数の科学者が似たような研究を行っていたくらいです。ところが、成果を発表するやいなや、状況は一変しました。熱電冷却の研究はまず英国で急速に活発化し、アメリカ、そしてヨーロッパ全体へと広がっていったのです。発表された論文の数は、ヨーロッパだけでもあつという間に数百本にものぼりました。

製品開発競争にはどのような影響を与えましたか？

GECには熱電冷却技術を適用できる既存製品がなく、会社として新技術をどのように扱うか決めかねていました。当時、GEC

やその他の大手電機メーカーは熱電冷却技術にあまり関心がなかったので、まずは小規模な企業にこの技術を譲り、実用化への道を拓いてもらうことを望んでいました。私自身も、当時は用途が思い浮かびませんでした。この材料が日の目を見ることになったのは、光通信用のレーザー発振器など、熱電冷却技術を活かせる新たなテクノロジーが開発されたおかげです。

ビスマス・テルルは冷却材料として優れた性能を示す一方で、熱を電気に変換する「熱電発電材料」としても世界最高の性能を誇り、今でもこれを超える実用材料は登場していませんか。これは驚くべき事実ではないでしょうか？

数十万規模にも及ぶと言われる多数の熱電発電材料がこの何十年かの間に研究されたことを考えると、驚くべきことだと思います。より優れた材料が発見されていないのは、残念なことかもしれませんが、今見つかっている材料に関しても、研究し続けたということはありません。化学組成が同じ材料であっても、結晶構造次第で物性が異なることがあるからです。たとえば、ビスマス・テルルと組成の似た材料であっても、ナノ構造を変えることによって新たな有力候補になり得るかもしれないのです。

熱電変換材料は今後どのような用途で使われることを期待されますか？

熱電発電の分野に関しては、広く分布した室温付近の熱を電気に変換できるようにする日が来るのではないかと、私は常々考えています。たとえば、海洋表面の水と深層水との温度差を利用する「海洋温度差発電」の研究はまだ進んでいませんが、そうした膨大な規模で存在する熱を有効利用するための手段になることを願っています。

また、宇宙船で使う科学機器の独立電源としてもそうですし、車両や産業プロセス、マイクロプロセッサなどから排出される熱の回収・再利用に活用できると考えます。さらには、熱電発電素子を太陽電池と組み合わせることによって、太陽電池では吸収できない波長の光までも電気に変えることが可能になり、太陽から届くエネルギーの有効利用を実現できるだろうと期待しています。

今後の目標をお聞かせください。

たとえば、ビスマス・テルルは単結晶として作製すると非常に強い磁気特性を示すのですが、この性質を活かしたプロジェクトなど、実行に値する魅力的で有力なプロジェクトを見いだすことが目標のひとつです。これは、私個人だけでなく、熱電分野全体の目標でもあります。

最後に、研究者としての道を歩み始めた若者たちにアドバイスをお願いします。

私は熱電分野で長い間、研究を続けてきました。まだ新人で経験が浅かったころは、一緒に働いていた大勢の博識な先輩方に対して委縮しないように気を張っていたものです。幸いなことに、上司だったダグラス博士は、私が納得のいくまで研究できるように配慮してくれました。彼は協力的で、必要以上に干渉しない素晴らしいアドバイザーでした。そうした経験から、何かいいアイデアが浮かんだら、それを徹底的に追求することが大切であることを学びました。すぐに良い結果に結びつかなくても、将来的に役立つかもしれないのです。このような姿勢で研究に取り組むことは、他人がやった研究をただ引き継ぐよりもずっとやりがいがあるはずです。（文・ロバート・キャメロン）

環境にやさしい材料で 熱から電気を取り出す

河本 邦仁 氏

Prof. Kunihito Koumoto

名古屋大学 名誉教授、公益財団法人名古屋産業科学研究所 首席研究員、
アブドゥルアジズ国王大学 非常勤卓越教授

河本氏は、熱電変換材料の高性能化には希少元素や毒性を含む元素が必須と考えられていた中、「環境調和型」をコンセプトに材料開発を推進。画期的なナノ構造の提案から、作製、性能実証まで主導し、無毒性化への道筋を示した。さらに、無機物と有機物の複合化によってフレキシブルな熱電変換材料を開発するなど、新たな材料系を次々に開拓。今日の熱電分野をけん引する河本氏に、着想の原点や研究の変遷を聞いた。



1979年、東京大学大学院にて博士号取得。卒業後、同校にて約13年研究に従事し、1992年から名古屋大学教授。2015年3月に退職し名誉教授に。以降、公益財団法人豊田理化学研究所をはじめ、中国、韓国、豪州、サウジアラビア等の大学・機関において熱電変換材料・デバイスの研究開発に従事している。

NIMS Awardの受賞、おめでとうございます。

ありがとうございます。“熱電の父”と呼ばれるゴールドスミッド先生と一緒に受賞でき、大変光栄です。何より、熱電変換材料がNIMS Awardの対象になったことが嬉しいです。

熱電変換材料の研究を始めた経緯を教えてください。

きっかけは偶然でした。1980年代に東京大学で助手としてセラミックスの研究をしていたころ、学生の卒業研究で炭化ケイ素(SiC)の物性を調べることになりました。ところが、試料をつくらうにも焼結がうまくいかず、粉末が固まらない。仕方なくボソボソの状態測定したところ、熱と電気の伝導性から、これは熱電変換材料になり得ると直感しました。

熱を電気に変換する基盤となるのが「ゼーベック効果」という現象で、物質の両側に温度差があると、それに比例して電位差(熱起電力)が生じます。熱起電力を高めるには、温度差がつきやすいように熱伝導率が低いほうが望ましい一方で、電気伝導率は高いほうが良い。ところが、金属のように電気を通しやすい物質は通常、熱も通しやすい。つまり、熱電変換材料には相反する性質が求められます。その点、SiCは電気伝導率が高いのに熱伝導率は低かった。多孔質でボソボソだったため熱を通しにくかったのでしょう。多孔質SiCの可能性について論文を出したところ、日本の熱電分野をけん引していた松原寛衛先生の目に留まり、研究を本格化することになりました。

「環境調和型」というコンセプトは当初から決まっていたのですか。

太陽熱や人間活動から出る廃熱利用の重要性、また、それを実現するために熱電変換材料の開発を進める必要性は松原先生が強く訴えておられ、私も賛同しました。ただ、決して華やかとは言えない分野で、ピスマスとテルルから成る熱電変換材料を超えるものがなかなか現れず、日の目を見ない状況が続いていました。ピスマス・テルルは耐熱性が低いことや、希少元素で毒性のあるテルルを含むことが実用化の拡大を妨げていました。社会的にも毒性元素による公害問題が顕在化していた中で、新材料開発のあり方として環境調和型のコンセプトは必然でした。

熱電変換材料は難しいと言われる中、環境調和型の材料で模索する道は困難を極めたのではないですか。

「ナノブロックインテグレーション」の考案が

転機となりました。簡単に言うと、電気を通す導体のナノブロックと、熱を食い止める絶縁体のナノブロックを組み合わせて周期構造をつくるという概念です。

熱電変換材料の性能は、電気伝導率 σ ・ゼーベック係数 S ・熱伝導率 κ の3つの物性で決まります。 σ が高く、 S が大きく、 κ が低いことが望ましいのですが、 σ を高めようとすると S は小さく κ は高くなってしまふ……というトレードオフの関係にあります。単純な結晶構造の中で3つの物性を独立に制御するのは極めて難しい。そこでナノスケールの物質を2種類以上組み合わせて「人工超格子(ハイブリッド結晶)」をつくり、それぞれのブロックで物性を制御しようと考えたのです。

このアイデアは、日々の研究から感覚的に得られたものです。最初に着手したSiCや並行して取り組んでいた炭化ホウ素(B_4C)は酸化しやすく応用範囲が限られるため、名古屋大学に着任した1992年ごろからは金属酸化物に狙いを変えました。その中で比較的よい熱電性能を示したのが、酸化亜鉛と酸化インジウムが交互に重なる2次元層状物質だったことから、積層構造が性能向上のカギを握っているのではないかとにらんでいました。

一方このころ、ナノ物質研究の大家であった米国のドレッセルハウス先生が、熱電変換材料の薄膜をナノメートル以下まで薄くすると、材料中に含まれる電子が狭い領域に閉じ込められて特異な振る舞いをする2次元電子ガスが生成し、熱電性能が著しく向上することを理論的に示されました。

先ほどの酸化亜鉛と酸化インジウムから成る層状物質も、一層あたりは原子・分子レベルの厚さです。ドレッセルハウス先生の理論どおりの現象が起こっているのだろうと密かに想像したわけです。また、東京大学の寺崎一郎先生らが「層状コバルト酸化物」が高い熱電性能を示すと発表されたこ

ともヒントとなり、積層構造によって物性を制御するというナノブロックインテグレーションの概念が強固なものとなっていきました。

ナノブロックインテグレーションで、実際にどのような材料を開発されましたか。

熱電変換材料で効率よく発電するには、電流の担い手が正孔(+)であるp型と、電子(-)であるn型の材料を交互につなぐ必要があります。p型は寺崎先生や産業技術総合研究所の舟橋良次氏らが発表した層状コバルト酸化物がすでにありましたから、我々はn型材料の開発に着手しました。

注目したのは「チタン酸ストロンチウム($SrTiO_3$ 、以下STO)」というありふれた酸化物です。本来は絶縁体ですが、ニオブなどを少量添加すると特殊な電子状態となり、室温でも比較的高い電気伝導性を示します。ただ、熱伝導率の高さがネックでした。そこで精密な超極薄の製膜技術を駆使し、ニオブを添加して電子を生成したSTO層と、添加していない絶縁体のSTO層を交互に積層して超格子を作製した結果、単結晶のSTOに比べ30倍の熱電性能($ZT^*=2.4$)を達成しました。同時にそれはドレッセルハウス先生の理論の初実証でもありました。2007年のことです。

これには熱電分野はもとより、酸化物エレクトロニクス分野からも大きな反響がありました。さらに、テレビで特集が組まれたり、センター試験で初めて熱電変換に関して出題されたりと、一般の人からは遠い存在であった熱電分野への関心の高まりは実に感慨深いものでありました。

ね、ルービックキューブのような立体物にするのです。キューブ間の隙間、つまり粒界に2次元電子ガスを生成させるには、STO粒子のサイズを揃え、粒界にニオブを均一に分布させる必要があります。研究員や学生が試行錯誤を重ね、7年以上かけて製法を確立しましたが、まだ再現性に課題が残っています。

一方、思いがけず良い結果を招いたのはフレキシブルな熱電変換材料です。層状構造を持つ無機物「二硫化チタン」に着目した研究員が、層間にいろいろな分子の挿入を試す中で、有機物のヘキシルアミンを挟むと熱電性能が高まることを見つけました。しかも有機物を含有したことで、柔らかくなる素材となったのです。その後、大量合成プロセスを開発した研究員が、体温を利用する「自己発電型電子皮膚(e-skin)」の開発に発展させています。

今後の熱電変換材料開発に対する期待をお聞かせください。

やはり熱の有効利用を前進させてほしいです。私も現在、サウジアラビアの大学と共同で、石油燃焼時に出る灰を原料にカーボンナノチューブを合成し、熱電変換材料に応用することを目指して研究しています。世界、特に韓国や中国ではフレキシブル熱電デバイスの研究開発が盛んなので、日本も負けずにオリジナルな材料・デバイスを開発していったほうがいいです。(文・堀川晃菜)

*熱電性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$; Tは絶対温度、ゼーベック係数Sは温度差1Kあたりの熱起電力

MANA

International Symposium 2021

jointly with ICYS

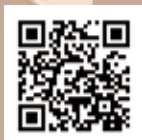
参加登録
受付中!

(無料)

2021/3/1まで

2021/3/2 tue. - 3 wed.

ONLINE



〈特設サイト〉はこちら ⇨⇨⇨

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(WPI-MANA)は、ナノテクノロジーに基づいた“ナノアーキテクトニクス”という新しいパラダイムを開拓しています。そして毎年「MANA国際シンポジウム」を開催し、最先端のナノテクノロジーを駆使した材料科学の現状と将来の展望について、多くの著名な科学者や若い研究者が議論する機会を提供しています。

第14回となる「MANA国際シンポジウム 2021」では、若手国際研究センター(ICYS)と共同で、最新の研究成果を紹介します。特に、さまざまな分野で今日の物質・材料研究をリードしてきたMANAサテライト主任研究者に焦点を当てるほか、3人の著名な研究者に基調講演をいただきます。

材料科学に関心のある多くの方々にご参加いただき、斬新なアイデアを得る機会としていただければ幸いです。



NIMS NOW vol.21 No.1 通巻186号 2021年2月発行

国立研究開発法人 物質・材料研究機構



古紙配合率70%再生紙を使用しています



植物油インキを使用し印刷しています