

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「微小エネルギーを利用した革新的な
環境発電技術の創出」
研究課題「低熱伝導率材料を用いた
熱電モジュールの開発」

研究終了報告書

研究期間 2020年4月～2023年3月

研究代表者: 李 哲虎
(産業技術総合研究所
省エネルギー研究部門
首席研究員)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究課題では IoT 技術を支える各種センサー用の電源として、環境中に存在する微小な熱エネルギーの利用を想定した熱電材料及びモジュールの開発を行った。現在、実用化されている熱電材料は約半世紀前に発見された Bi-Te-Sb 系のみである。しかし、モジュールが高価であることと、希少元素で毒性の強い Te が含まれていることが普及の阻害要因となっている。本研究ではこれらの問題を解決する完全 Te フリーの熱電材料の開発、製造コストを安く抑えるプロセスの開発及び、電極形成技術の開発を行い、Bi-Te-Sb 系に迫る高い性能を持つ熱電モジュールの開発に成功した。

(a) 熱電材料の開発

・熱電材料の作製、プロセス開発 (産総研、九州大、都立大、大阪大)

n 型の熱電材料として、前半フェーズにて我々が開発した Te を含まない $(\text{Mg}, \text{Y})_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ の性能を向上させた。従来、ドーピングされるキャリア濃度は最大で $10^{20}/\text{cm}^3$ に限られていた。本研究では焼結後の熱処理により電荷キャリア濃度を系統的に調整するプロセスを確立し、従来よりも桁多い $10^{21}/\text{cm}^3$ に高めることに成功した。これにより、キャリア濃度の最適化が可能となった。得られた熱電性能指数は $ZT=1.34$ ($T=724\text{K}$) であった。

p 型の熱電材料として、 $\alpha\text{-MgAgSb}$ のプロセス開発をおこなった。本材料は従来、ボールミルにより作製されているが、この手法は大量合成には適していない。本研究では大量合成を念頭に、溶融法及び熱処理により再現性よく作製するプロセスを開発した。得られた熱電性能指数は $ZT=0.90$ ($T=470\text{K}$) であった。

・特性最適化 (産総研、九州大、京都大)

熱電モジュールに素子を搭載するには高い熱電性能だけでなく、機械的強度や熱膨張率などの特性が最適化されている必要がある。特に熱膨張率に差があると、モジュールの耐久性が著しく悪化してしまう。本研究では $(\text{Mg}, \text{Y})_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ の熱膨張率が Bi に大きく依存性することを利用し、 $\alpha\text{-MgAgSb}$ との差を極めて小さくすることに成功した。異種材料であるにも関わらず、高い精度で熱膨張係数を一致させられたのは特筆すべき成果である。

(b) 熱電モジュールの開発

・電極形成技術の開発 (産総研、京都大、大阪大)

熱電素子をモジュールに搭載するには堅牢な電極の形成が欠かせない。特に、金属電極と素子を接合する接合材が熱電材料に拡散するのを防ぐ拡散防止層の形成が必要不可欠である。前半フェーズにて我々が開発した $(\text{Mg}, \text{Y})_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ 及び MgAgSb は両者とも揮発性及び、水との反応性の高い Mg を主成分としているため、安定した拡散防止層の形成が難しい。これまで、一体焼結による拡散防止層の形成は報告されているが、本手法は素子の大量作製には適さない。そこで、本研究では様々な手法、材料を用いて拡散防止層を形成し、最適なプロセスを探索した。その結果、両材料ともに界面抵抗値 $\sim 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ の金属膜を形成することに成功した。本結果により、新熱電素子を搭載する高性能な熱電モジュールの開発が大きく前進した。

・熱電モジュールの作製、評価 (産総研)

いまだ室温付近の最高記録を保持している Bi-Te-Sb 系の熱電モジュールは $\Delta T=250^\circ\text{C}$ で 7.2% の変換効率を持つ。本研究では MgAgSb を p 型、 $(\text{Mg}, \text{Y})_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ を n 型素子とする 2 対のスケルトン型熱電モジュールを開発した。その結果、高温側 320°C 、低温側 5°C とした時の変換効率が 7.4% ($\Delta T=315^\circ\text{C}$) と極めて高い値が得られた。本結果は Bi-Te-Sb 系のモジュールに匹敵する値である。同程度の変換効率を示す Mg_3Sb_2 系材料を用いた熱電モジュールは他のグループからも幾つか報告があるが、いずれも Te を含んでいる。一方、我々

のモジュールは希少元素の Te を全く使用しておらず、Te 完全フリーの熱電モジュールとしては最高記録となる。本結果は Bi-Te-Sb 系を代替する熱電モジュールの開発を加速する重要な成果である。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 高い熱電性能を示す Te フリーの n 型熱電材料(Mg,Y)₃(Sb,Bi)₂ の開発

概要:

Mg₃Sb₂が n 型で高い熱電性能を示すことはすでに報告されていたが、毒性が強く希少元素である Te が含まれている。また、ドーピングできるキャリア濃度も最大で 10²⁰/cm³ に限られていた。本研究では Y 置換を行うことにより Te を完全に排除した材料を開発した。さらに焼結後の熱処理によるキャリア濃度の制御手法を確立し、キャリア濃度を従来よりも一桁多い 10²¹/cm³ に高めることに成功した。これにより、最適なキャリア濃度を実現することが可能となった。

「K. Kihou, et al., J. Mater. Res. Technol. 10, 438 (2021).」

2. 第一原理計算に基づく電子-格子相互作用の導出

概要:

熱電性能の温度依存性を正確に計算するためには、電子の緩和時間の温度依存性を正確に計算する必要がある。そこで、本研究では電子-フォノン散乱による電子の緩和時間を第一原理的に計算する枠組みを構築した。その結果、実験から得られた Mg₃Sb₂ のゼーベック係数及び電気抵抗の温度依存性をほぼ再現できるまで、理論計算の精度を高めることに成功した。本成果は他の材料系にも適用可能であり、熱電特性の理論計算の精度を高めるものである。

「H. Mori et al., Phys. Rev. B 104, 235144 (2021).; 森仁志、第一原理計算に基づく熱電物質の電子輸送特性における電子-フォノン散乱効果に関する理論研究、博士論文、阪大(2021)」

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 高性能熱電モジュールの開発

概要:

MgAgSb を p 型、(Mg,Y)₃(Sb,Bi)₂ を n 型素子とする 2 対のスケルトン型熱電モジュールを開発した。その結果、高温側を 320°C、低温側を 5°Cとした時の変換効率が 7.4%と極めて高い値が得られた。本効率は、Te 完全フリーのモジュールとしては最高記録となる。また、いまだに最高記録を保持している Bi-Te-Sb 系のモジュールにも匹敵する値である。

2. 電極形成技術の開発

概要:

MgAgSb 及び Mg₃Sb₂ は揮発性及び、水との反応性の高い Mg を主成分として含んでいるため、安定した電極の形成が難しい。これまで、本材料系の電極を一体焼結で形成したとする報告はあるが、本手法は素子の大量作製には適さない。本研究では市場投入を視野に入れ、素子の大量作製を可能とする MgAgSb 及び Mg₃Sb₂ への金属膜の形成技術を開発し、界面抵抗値 ~10⁻⁵ Ωcm² と実用的な値を得ることに成功した。本結果は高性能熱電モジュールの開発を可能とする重要な成果である。

3. 大量合成に適した熱電材料作製プロセスの開発

概要:

α-MgAgSb は高い性能を示す p 型の熱電材料であるが、その作製は大量合成に適さな

いボールミルが用いられていた。単相の α -MgAgSb は合成が難しく、これまで大量合成に適した溶融法では作製に成功していない。本研究では溶融試料にさまざまな熱処理を行い、再現性よく単相の α -MgAgSb を作製するプロセスの開発に成功した。これにより、市場導入の際に要求される量を低コストで合成することが可能となる。

「特開 2021-036579、熱電変換材料及びその製造方法」

< 代表的な論文 >

1. K. Kihou, H. Kunioka, H. Nishiate, and C. H. Lee, "Thermoelectric properties of yttrium-doped $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ synthesized by melting method," *Journal of Materials Research and Technology*. 10, 438-444 (2021).

概要:

$\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi,Te})_2$ は 716 K で $ZT = 1.5$ を示す n 型の高性能熱電材料であることが報告され、多くの研究が勢力的に行われている。しかし、それらの多くは大量合成に適さないボールミルで作製されている。また、毒性が強く希少元素である Te を含んでいるのも市場投入にはマイナスである。本研究では Mg を Y に置換することで n 型の熱電特性が得られることを見出し、完全に Te フリーな高性能熱電材料の開発に成功した。試料作製は大量生産に向いている溶融法を用いた。本材料は Bi-Te-Sb 系を代替する材料として大いに期待される。

2. H. Mori, M. Ochi, and K. Kuroki, "First-principles study of the electrical resistivity in zirconium dichalcogenides with multivalley bands: Mode-resolved analysis of electron-phonon scattering," *Physical Review B* 104, 235144 (2021).

概要:

フォノンによる電子散乱の効果を第一原理的に評価することで、いくつかの熱電材料における輸送特性を計算し、実験結果を概ね再現することに成功した。また、輸送特性のフォノンモードによる寄与の分解を行い、バレー内散乱の寄与が支配的に大きいことを示す結果を得た。これにより、これらの熱電物質においては、マルチバレー型バンド構造が電気抵抗率を低減する役割を果たしていることがわかった。

3. A. Yamashita, Y. Goto, A. Miura, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Mizuguchi, "n-Type thermoelectric metal chalcogenide $(\text{Ag,Pb,Bi})(\text{S,Se,Te})$ designed by hybrid high-entropy alloying," *Materials Research Letters* 9, 366-372 (2021).

概要:

近年注目を集めるハイエントロピー合金(HEA)の概念を取り入れた新しい金属カルコゲナイド系熱電変換材料 $(\text{Ag,Pb,Bi})(\text{S,Se,Te})$ の開発に成功した。カチオンサイトとアニオンサイトの複数サイトを同時に多元素固溶することで、既存の HEA 材料の中で最も高い混合エントロピーを実現した。高温側の熱電特性評価から、非常に低い格子熱伝導率(0.46W/mK, T=723K)を示すことを明らかにした。また、 $ZT=0.54(T=723K)$ を示し、母物質である AgPbBiSe_3 を上回る比較的高い値を示した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 産業技術総合研究所グループ

研究代表者: 李 哲虎 (産業技術総合研究所省エネルギー研究部門 首席研究員)

研究項目

- ・熱電材料 122 Zintl 相の特性最適化
- ・熱電モジュールの開発

② 東京都立大学グループ

主たる共同研究者: 水口 佳一 (東京都立大学大学院理学研究科 准教授)

研究項目

- ・LnOPnCh₂ 系の熱電材料開発

③ 九州大学グループ

主たる共同研究者: 末國 晃一郎 (九州大学大学院総合理工学研究院 准教授)

研究項目

- ・熱電材料 MgAgSb の特性最適化

④ 大阪大学グループ

主たる共同研究者: 黒木 和彦 (大阪大学大学院理学研究科 教授)

研究項目

- ・第一原理計算に基づくモジュール動作温度領域における熱電特性の最適化
- ・欠陥の形成エネルギー計算による元素置換のし易さの評価、並びに接合材料に適した元素選定

⑤ 京都大学グループ

主たる共同研究者: 黒崎 健 (京都大学複合原子力科学研究所 教授)

研究項目

- ・熱電材料の特性評価
- ・熱電素子の耐久性評価

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・MgAgSb 及び Mg₃Sb₂ を素子とした折り紙熱電モジュールの開発に関して東京大学の塩見淳一郎教授及び、早稲田大学の岩瀬英治教授と共同研究を行った。
- ・電子状態・局所構造解析に関してローマ大学の N. L. Saini グループと共同研究を行った。
- ・結晶構造解析に関して広島大学の森吉千佳子教授と共同研究を行った。
- ・結晶構造解析に関して北海道大学の三浦章准教授と共同研究を行った。
- ・結晶構造解析に関して東北大学の南部雄亮准教授と共同研究を行った。
- ・プローバによるゼーベック係数評価に関して東京工業大学の片瀬貴義准教授と共同研究を行った。
- ・結晶構造解析に関して筑波大学の西堀英治教授と共同研究を行った。