

「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」  
平成28年度採択研究代表者

H28 年度  
実績報告書

李 哲虎

産業技術総合研究所  
主任研究員

ラットリングとローンペアの融合的活用による熱電材料の開発

## § 1. 研究実施体制

### (1) 産総研グループ

- ① 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、主任研究員)
- ② 研究項目
  - ・平面配位を有する物質の結晶構造解析及びフォノンの研究

### (2) 首都大グループ

- ① 研究代表者: 水口 佳一 (首都大学東京 大学院理工学研究科、助教)
- ② 研究項目
  - ・擬平面5配位を有する物質の合成及び、熱電特性評価

### (3) 九州大グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
  - ・平面3配位を有する物質の合成及び、熱電特性評価

### (3) 大阪大学グループ

- ① 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)
- ② 研究項目
  - ・平面配位を有する物質の電子状態及びフォノンの計算

## § 2. 研究実施の概要

平成28年度は以下の研究を実施した。

### 1) $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ の熱電特性の置換効果[1]

$\text{CuS}_4$  四面体中の Cu を Ge および Sn で置換した  $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  ( $x \leq 0.6$ ;  $M = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) を作製し、665 K での無次元性能指数  $ZT$  が 0.46 ( $x = 0$ ) から 0.65 ( $x = 0.3 - 0.5$ ) まで 40% 増大することを示した。低温における電気抵抗率と磁化率の測定から、1 価の Cu と置き換わった Ge/Sn が 4 価であることが判り、ホールキャリア密度の減少が  $ZT$  増大の主因であると結論した。

[1] Y. Kosaka, K. Suekuni, K. Hashikuni, Y. Bouyrie, M. Ohta, and T. Takabatake, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 8874 (2017).

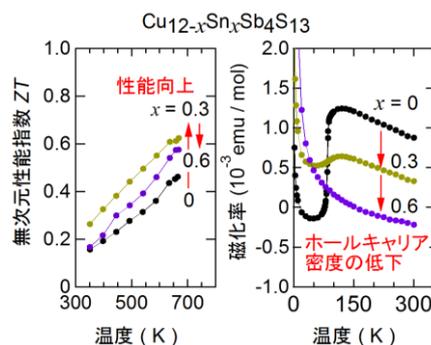


図1 テトラヘドライト Sn 置換系のホールキャリア密度の減少による性能向上。

### 2) As 系122Zintl 相の新規熱電材料の発見[2]

Sb 系122Zintl 相は主に空間群  $P-3m1$  の結晶構造をとり、Sb がローンペアを持つ。その熱伝導率は低く、 $ZT$  も 1 を超える高い値を示す。一方、As 系はこれまでほとんど調べられていない。そこで、本研究では As 系の  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Zn}_2\text{As}_2$  を作製し、その熱電特性を調べた。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Zn}_2\text{As}_2$  は  $x \leq 0.02$  で空間群  $Pnma$  の結晶構造をとる。これは Sb 系で精力的に研究された材料とは違う結晶構造である。 $x = 0.02$  の電力因子は 400 °C 以上で 1.1  $\text{mW/mK}^2$  に達し、格子熱伝導率は 600 °C 以上で 0.8  $\text{W/mK}$  と極めて低い値を示す。 $ZT$  は 630 °C で 0.67 を示す。As 系122Zintl 相は元素の組み合わせ方が膨大にあり、今後の研究により  $ZT$  が上昇する余地は大いにある。

[2] K. Kihou, H. Nishiate, A. Yamamoto, and C. H. Lee, *Inorg. Chem.*, 56, 3709 (2017).

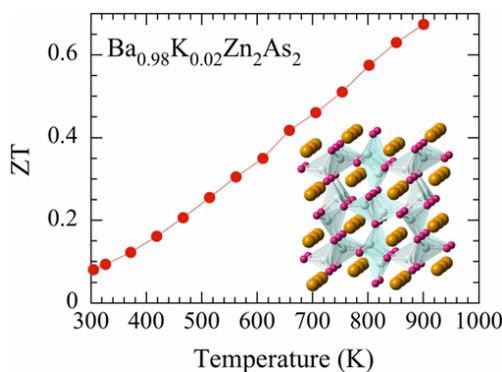


図2  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Zn}_2\text{As}_2$  の  $ZT$  の温度依存性[2]。

### 3) バンド形状と熱電特性の相関関係に関する一般論[3]

ゼーベック効果における電子バンド分散の効果を一般的に論じるにあたり、通常は放物線型のバンド形状が仮定される。しかし、現実の物質のバンド構造は放物線型からずれていることも多い。我々は放物線以外の形状まで広げた一般論を展開し、バンド端がつぶれた「プリン型」バンド形状が、電力因子増強と電子の熱伝導抑制の双方に有利であることを示した。

[3] H. Usui and K. Kuroki, *J. Appl. Phys.* 121, 165101 (2017).