

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「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」

研究終了報告書

研究期間 2016年10月～2020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
研究グループ長)

§ 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の電源として環境中の微小な熱を利用した発電を実現するため、熱電材料の研究を行った。実用化には現在実現している熱電性能をさらに高める必要があり、そのための熱電材料設計指針の確立と、新材料開発を行った。設計指針の確立では(a)格子熱伝導度の新しい低減方法の確立、(b)電力因子の新しい増強方法の提案を行い、高性能新熱電材料の開発に道筋をつけた。また、(c)新熱電材料の開発では、現在唯一実用化されているBi-Te-Sb系熱電材料を代替しうる材料の開発に成功した。

(a) 格子熱伝導度の新しい低減方法の確立（産総研、九州大、首都大）

格子熱伝導度を効果的に抑制する手法として、従来、かご状構造を持つ材料系において発現する原子の大振幅振動(ラットリング)が知られていた。一方、本研究ではかご状構造を持たず、平面3配位を持つテトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ や擬平面5配位を持つ LnOPnCh_2 (Pn: ニクトゲン, Ch: カルコゲン) においてもラットリングが発現することを見出した。本ラットリングをかご状材料の場合と区別して平面ラットリングと呼ぶ。かごラットリングでは3次元の間隙がラットリングの駆動に必要であったが、平面ラットリングでは逆に圧力がラットリングを駆動することを発見した。本成果はラットリングの概念を拡張するものであり、対象材料も飛躍的に増えることから、今後の熱電材料開発に大きく寄与する。

(b) 電力因子の新しい増強方法の提案（大阪大）

擬平面5配位を持ち平面ラットリングが現れる LnOPnCh_2 において、電力因子を増強する指針を提案した。具体的にはニクトゲンをより軽い元素に、カルコゲンを重い元素に置換することで電子状態の一次元性の増強と急峻なバンド分散を同時に実現することができ、電力因子が向上する。このときに得られる「微小ギャップの開いた異方的ディラック型バンド分散」は LnOPnCh_2 系の最適化指針を与えるのに留まらず、室温付近で高い電力因子を得る普遍的な設計指針を与えるものである。

(c) 新熱電材料の開発（産総研、九州大、首都大、大阪大）

格子熱伝導度が低い材料系に着目した熱電材料開発を行った。平面ラットリング及びローンペアを持つテトラヘドライトや LnOPnCh_2 系の無次元性能指数 ZT を向上させた。また、第一原理計算を活用して高い電力因子が得られる組成を調べ、その結果に基づいた新熱電材料の開発を行った。特に、格子熱伝導度の低い材料系で電力因子を高めるには、第一原理計算の活用が効果的であった。実用化を視野に入れた材料開発も行い、特にp型では $T = 467$ Kで $ZT = 0.87$ に達する α -MgAgSbの熔融法による作製方法を確立し、エネルギーハーベスティングの実現に向けた道筋をつけた。また、n型では $T = 663$ Kで $ZT = 1.1$ を示す $(\text{Mg}, \text{Y})_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ を開発した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 平面ラットリングの発現条件解明

概要:

熱伝導度を低減するのに有効な原子の大振幅振動(ラットリング)の発現には、かご状構造が必須であると考えられていた。一方、本研究ではかご状構造を持たない平面配位の物質系でも、その中心原子に化学的圧力を加えるとラットリングが誘起されることを見出し、ラットリングの概念を拡張した。ラットリングを活用した熱電材料の探索対象が平面構造物質群に広がるため、高性能熱電材料の開発が進展するものと期待される。[K. Suekuni, C. H. Lee et al., Adv. Mater. 30, 1706230 (2018); C. H. Lee, A. Nishida, T. Hasegawa, H. Nishiate, H. Kunioka, S. Ohira-Kawamura, M.

2. 四面体配位を持つ物質における電力因子に関する統一的理解

概要:

テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ や BiOCuSe など、近年、Cu のまわりにアニオンの四面体配位をもつ物質が熱電物質として注目される例が多い。本研究においては、これらの物質群に対する第一原理計算を基に、電力因子を決定する要素を統一的に理解した。特に、カルコゲンにおける p 軌道の隠れた一次元ネットワークが存在していることを見出し、これが銅の 3d バンドの一次元的な性格を増強し、熱電性能に有利にはたらいっていることを示した。[M. Ochi, H. Mori, D. Kato, H. Usui and K. Kuroki, Phys. Rev. Materials **2**, 085401 (2018).]

3. 電力因子を増強する微小ギャップの開いた異方的ディラック型バンド分散の提唱

概要:

首都大グループによって実験研究が進められている擬平面5配位系 LnOPnCh_2 (Pn:ニクトゲン、Ch:カルコゲン)において、電力因子を増強するための元素置換指針を理論的に研究した。この物質群は層状構造を持つが、一次元性の強い電子状態が隠れていることが特徴である。ニクトゲンをより軽い元素に、カルコゲンを重い元素に置換することによって、電子状態の一次元性を増強し、かつフェルミ準位付近のバンド分散を急峻にすることができ、それが電力因子増強に有利に働くことを見出した。また、この研究を通じて、室温付近において電力因子を増強する上で、「微小ギャップの開いた異方的ディラック型バンド分散」が極めて有利であるという普遍的な熱電物質設計指針を得た。[M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, Phys. Rev. Applied **8**, 064020 (2017).]

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. α -MgAgSb の効率的な作製方法確立

概要:

α -MgAgSb は $T = 525 \text{ K}$ で $ZT = 1.4$ に達する高性能熱電材料として知られており、世界中で研究が活発化している。本材料系は低温相あり、単相作製が難しいので、これまでは準安定相の作製が可能なボールミリングを用いて作製されてきた。しかし、ボールミリングは大量合成に向いておらず、商業利用に適さない。今回、我々は溶融法により、単相の α -MgAgSb の作製に成功した。得られた溶融体は $T = 467 \text{ K}$ で $ZT = 0.87$ を示す。 α -MgAgSb が熱電素子材料として実用化される際は、大量合成に向けた本溶融法が採用される可能性が高い。

2. 高い熱電性能を示す n 型 122Zintl 相 $(\text{Mg},\text{Y})_3(\text{Sb},\text{Bi})_2$ の開発

概要:

122Zintl 相の熱電材料はほとんどが p 型であり、n 型は 2016 年に発見された $\text{Mg}_3(\text{Sb},\text{Bi},\text{Te})_2$ に限られていた。本材料は 716 K で $ZT = 1.5$ を示すことが報告されている。今回、我々は Mg^{2+} イオンを Y^{3+} イオンに置換することでも n 型の熱電特性が得られることを見出し、Te フリーで高い性能を示す材料を得た。試料は大量生産に向いている溶融法で作製した。 ZT は 473 K で n 型の Bi-Te-Sb 系を上回り、 $T = 663 \text{ K}$ で $ZT = 1.1$ に到達した。本材料は室温でも $ZT = 0.4$ と比較的高い値を示しており、室温から 473 K の温度範囲で実用的に作動する熱電モジュール用素子の有力な候補材料である。

< 代表的な論文 >

- (1) K. Suekuni, C. H. Lee, H. I. Tanaka, E. Nishibori, A. Nakamura, H. Kasai, H. Mori, H. Usui, M. Ochi, T. Hasegawa, M. Nakamura, S. Ohira-Kawamura, T. Kikuchi, K. Kaneko, H. Nishiate, K. Hashikuni, Y. Kosaka, K. Kuroki, and T. Takabatake, Adv. Mater. **30**, 1706230 (2018).
- (2) C. H. Lee, A. Nishida, T. Hasegawa, H. Nishiate, H. Kunioka, S. Ohira-Kawamura, M. Nakamura, K. Nakajima, and Y. Mizuguchi, Appl. Phys. Lett. **112**, 023903 (2018).

(3) M. Ochi, H. Usui, and K. Kuroki, Phys. Rev. Applied 8, 064020 (2017).

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 産総研グループ

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 研究グループ長)

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

主たる共同研究者: 水口 佳一 (首都大学東京大学院理学研究科 准教授)

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

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

・平面3配位を有する物質の合成及び、熱電特性評価

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

・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) 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

- ・中性子非弾性散乱の実施に関して J-PARC の研究グループと共同研究を行った。
- ・非調和振動フォノンの解析に関して NIMS の只野央将氏と共同研究を行った。
- ・かご状材料のスキュレルダイトの研究に関して室蘭工大の関根ちひろ教授と共同研究を行った。
- ・ラットリングの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。
- ・ラットリングの解析に関して神戸大学の藤 秀樹 教授と共同研究を行った。
- ・電子構造の解析に関して広島大学の佐藤 仁 准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。
- ・SnSe の圧力下におけるフェルミ面の出現 (リフシツツ転移) による電力因子増強に関する研究を大阪大学の酒井英明氏と行った。