



半世紀以上熱電変換の最高性能を誇る Bi_2Te_3 系に匹敵する新規材料を開発

～希少元素を大幅削減して高性能化とモジュール化に成功 熱電変換普及への貢献に期待～

2021年4月17日

国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)

国立研究開発法人産業技術総合研究所 (AIST)

国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

概要

1. NIMS は、 n 型 Mg_3Sb_2 系材料にわずかな銅原子を添加することで、高性能な熱電材料に必要な熱伝導率低減と電荷移動度¹⁾向上を両立させることに成功しました。さらに、同様に高性能化した p 型材料と合わせて、産業技術総合研究所と共同で熱電モジュールを作製し、室温と 320°C の温度差において、半世紀以上に亘り最高性能の記録を保持し続けている Bi_2Te_3 系材料に匹敵する熱電変換効率 7.3% を実現しました。この技術は、材料性能から見積もられる理論効率は約 11% とさらなる高効率化も見込まれ、希少元素である Te を主成分として含まないことから、IoT センサーの自立電源やモバイル発電機など幅広い分野での応用が期待されます。
2. 一次エネルギーの多くは熱として排出されており、特に 320°C 以下の低温域が廃熱の約 90% を占めます。この廃熱を有効活用するため、熱を電気に変換する熱電材料の開発が世界中で進められています。熱電変換効率の向上には、熱伝導率を低く、電気伝導率を高くする必要があります。しかし電気伝導率が高いと熱伝導率も高くなるという相反する性質があり、低温域の熱電変換性能は、半世紀以上も前に見いだされた Bi_2Te_3 系を超える材料はいまだに開発されていません。一方で、 Bi_2Te_3 系材料は主成分の Te が希少元素であることが、熱電発電の普及を妨げています。そこで、希少元素を極力用いずに Bi_2Te_3 系を代替できる高性能熱電材料の開発が強く求められています。
3. 本研究グループは Mg_3Sb_2 系材料に少量の銅原子を添加すると、2つの効果で熱電性能が向上することを発見しました。第一の効果は、原子間隙に挿入された少量の銅原子が、熱伝導を司るフォノン²⁾ の速度を低減し、熱伝導率を著しく低減できることです。これにより、利用熱の散逸を抑止し、高効率の熱電発電を実現できます。第二の効果は、粒界へ挿入された銅原子が電子の散乱を抑え、熱伝導率の低い多結晶試料でありながら、単結晶材料に匹敵する高い電気伝導率を実現することです。これにより、ジュール発熱³⁾ によるエネルギー損失を抑えることができます。この2つの効果により、熱電材料における電気伝導と熱伝導のトレードオフ問題を解決して、高い熱電効率を実現しました。
4. 今回の成果は、希少元素をほとんど用いない熱電モジュールの実用化および普及に道を拓くものであり、大きな省エネ効果につながるだけでなく、Society 5.0 を実現するために必要な無数のセンサー用自立電源向けの熱電モジュールの実用化にも大きな貢献が期待されます。さらに、今回見いだされた新規なフォノン散乱効果や粒界制御効果は、他の熱電材料の高性能化にも活用できる可能性があり、熱電材料の全般的な高性能化に大きく貢献することも期待されます。
5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 熱エネルギー変換材料グループの森 孝雄 グループリーダーと、国立研究開発法人産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門の李 哲虎 首席研究員らの研究グループによって行われました。また、本研究は国立研究開発法人科学技術振興機構（以下、JST）未来社会創造事業 大規模プロジェクト型 技術テーマ「センサ用独立電源として活用可能な革新的熱電変換技術」（研究開発代表者：森 孝雄）の支援を受け実施されました。
6. 本研究成果は、Joule 誌にて 2021 年 4 月 16 日（アメリカ東部時間）にオンライン掲載されます。

研究の背景

熱電材料はゼーベック効果⁴⁾により固体素子で熱エネルギーを電気エネルギーに変換する材料です。現在 320°C以下の低温域において、熱エネルギーのうち約 90%が利用されず捨てられている状況です。熱電材料としては、これまで半世紀以上、Bi₂Te₃系材料が圧倒的なチャンピオン材料として用いられてきました。しかしながら、Bi₂Te₃系材料は層状構造で加工性が良くないこと、Teが非常に希少な元素であり熱電モジュールの低コスト化が難しいことから、熱電発電の広範囲の実用化は実現できておらず、この温度領域における希少元素を極力用いない新規な高性能熱電材料の開発が強く望まれていました。

研究内容と成果

本研究では、n型 Mg₃Sb₂系材料において、少量の銅原子を添加することによる2つの顕著な熱電高性能化効果を発見しました。第一の点は、原子間隙に少量の銅原子を挿入することにより、熱の伝搬を司るフォノンの状態密度のギャップが埋まり、フォノンの伝搬速度が低減して、熱伝導率を大きく低減できることを見いだしたことです。熱伝導率を小さくすることができると、利用する熱流の損失を抑えることができるので、熱電変換効率を高めることができます。第二の点は、粒界への銅原子のドーピングによって、粒界の化学的な組成や構造の制御が可能となり、熱伝導率の低い多結晶材料でありながら、単結晶材料に匹敵する高い電荷移動度、すなわち高い電気伝導率を実現できることを見いだしたことです(図1左参照)。これにより、ジュール発熱によるエネルギー損失を抑えることができます。こうして見いだされた新規なフォノン散乱効果や粒界制御効果は、本研究でターゲットとした熱電材料の高性能化(図1右参照)を実現しただけでなく、他の熱電材料の高性能化にも活用できる可能性があることから、大きな波及効果も期待されます。開発されたオリジナル材料(物質・材料研究機構においてn型、p型のそれぞれの特許出願済み)を用いて、8対の熱電モジュールを作製し(図2左参照)、室温と320°Cの温度差の低温域において、7.3%の高い熱電変換効率の実現に成功しました(図2右参照)。これはBi₂Te₃系の世界最高性能モジュールに匹敵する性能です。材料性能から見積もられる理論効率は約11%とさらなる高効率化も見込まれます。この技術は、さまざまな応用が期待される室温近傍の低温域において、半世紀以上に亘る熱電材料の開発の歴史で初めてBi₂Te₃系材料を超える可能性を持つような材料であり、熱電発電の幅広い分野での応用に新規な可能性を切り拓く顕著な成果といえます。

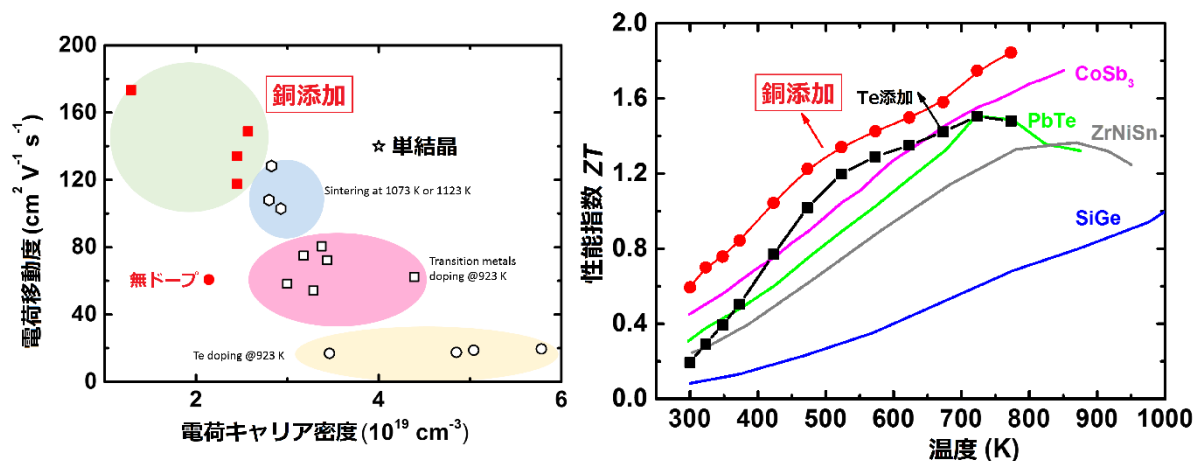


図1 本高性能化原理による高い電荷移動度(左)と性能指数 ZT(右)(●●の点)

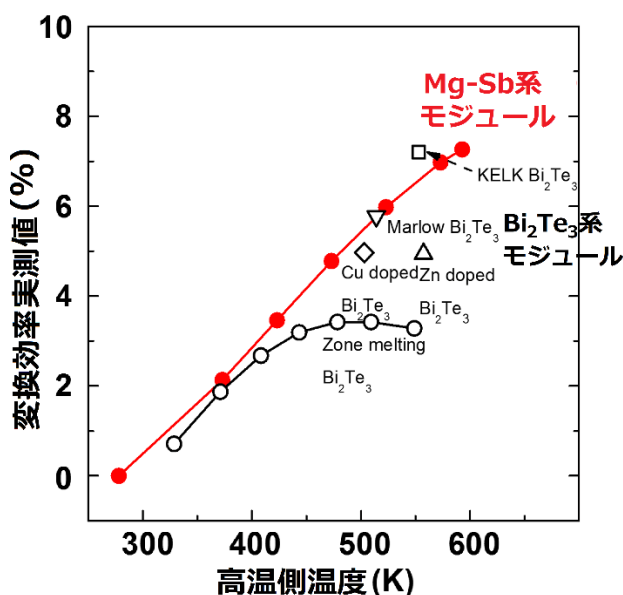


図2 開発した Mg_3Sb_2 系材料で作成したモジュール (左) とその変換効率 (右) (●の点)

今後の展開

今回の研究では、新たな高性能化原理の学理探求の結果、新規な高性能熱電材料を見いだしました。材料の高いポテンシャルを実証するために、発電モジュールも作製し、非 Bi_2Te_3 系材料で、 Bi_2Te_3 系の最高性能モジュールに匹敵する性能を実現しました。これにより、希少な材料である Te を含まない低価格で広範囲に適用可能な熱電モジュールの実用化を進め、省エネに加え、Society 5.0 を実現するために必要な無数のセンサー用自立電源向けの熱電モジュールの実用化にも貢献します。さらに、本研究で見いだされた新原理の活用によって、他の温度域にも活用できる新規な高性能熱電材料の研究開発も引き続き推進していきます。

掲載論文

題目：Demonstration of Ultrahigh Thermoelectric Efficiency of ~7.3% in $Mg_3Sb_2/MgAgSb$ Module for Low Temperature Energy Harvesting

著者：Zihang Liu (NIMS), Naoki Sato (NIMS), Weihong Gao (NIMS), Kunio Yubuta (東北大), Naoyuki Kawamoto (NIMS), Masanori Mitome (NIMS), Keiji Kurashima (NIMS), Yuka Owada (NIMS), Kazuo Nagase (AIST), Chul-Ho Lee (AIST), Jangho Yi (NIMS), Koichi Tsuchiya (NIMS), and Takao Mori (NIMS)

雑誌：Joule

掲載日時：アメリカ東部時間 2021 年 4 月 16 日 (日本時間 17 日)

用語解説

- 1)電荷移動度：固体の中での電気伝導を担う電荷、すなわち電子やホール移動のしやすさを示す量。
- 2)フォノン：固体において格子を構成する原子の振動を量子化した準粒子のこと。フォノンによって、熱が伝搬する。固体内部における熱伝導率の担い手。
- 3)ジュール発熱：固体の中に電流を流したときに電気抵抗のために発生する損失熱エネルギー。
- 4)ゼーベック効果：物体に温度差をかけたときに、温度差に比例して電圧が発生する現象。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA) ナノマテリアル分野 熱エネルギー変換材料グループ

グループリーダー 森 孝雄 (もり たかお)
TEL: 029-860-4323
E-mail: MORI.Takao[at]nims.go.jp
URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/MORI_Takao?locale=ja

(報道・広報に関すること)
国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017
E-mail: [pressrelease\[at\]ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease[at]ml.nims.go.jp)

国立研究開発法人産業技術総合研究所 広報部 報道室
〒305-8560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1 つくば本部・情報技術共同研究棟
TEL: 029-862-6216, FAX: 029-862-6212
E-mail: [hodo-ml\[at\]aist.go.jp](mailto:hodo-ml[at]aist.go.jp)

国立研究開発法人科学技術振興機構 広報課
〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3
TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432
E-mail: [jstkoho\[at\]jst.go.jp](mailto:jstkoho[at]jst.go.jp)

(JST の事業に関すること)
国立研究開発法人科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部 低炭素研究推進グループ
加藤 真一 (かとう しんいち)
〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町
TEL: 03-3512-3543, FAX: 03-3512-3533
E-mail: [alca\[at\]jst.go.jp](mailto:alca[at]jst.go.jp)