

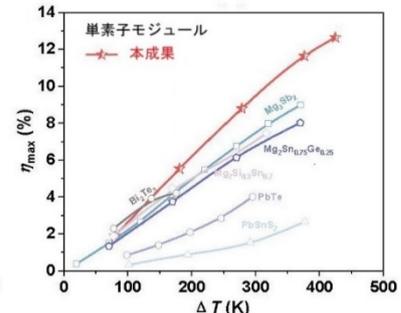
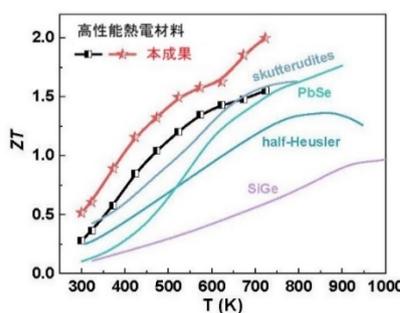
NIMS 発新材料を用いた熱電モジュールの超高性能化に成功

～チャンピオンデータ達成によりデバイス実用化へ前進～

配布日時：2024年10月23日14時
NIMS (国立研究開発法人物質・材料研究機構)

概要

1. NIMS は、資源豊富で安価な Mg_3Sb_2 系の熱電材料において、In ドーピングと焼結時間の制御により、電子伝導を大幅に向上させると同時に熱輸送を効果的に遮蔽し、性能を大幅に高性能化することに成功しました。723 K で約 2.0 の超高性能指数 (zT) と、425 K の温度差で単素子モジュールにより約 12.6% の最高変換効率を達成しました。この成果は、熱電材料デバイスの実用化に向けた重要な前進を意味します。
2. 熱電材料は固体デバイスで廃熱を電気に直接変換できるため、カーボンニュートラルと持続可能な社会を実現するための技術として期待されています。しかし、不十分な熱電性能と、材料の希少性や高コストによって、熱電技術の広範な応用は妨げられてきました。高い熱電性能を追求するには、電気伝導をできるだけ促進するとともに熱の伝導をできるだけ阻害する必要があります。さまざまな戦略による数十年にわたる努力にもかかわらず、熱電性能指数 zT の最大値が 2.0 に達する高性能熱電材料は、GeTe、PbTe、AgSbTe₂、SnSe など数個しか開発されてきませんでした。しかも、いずれも、毒性、高コスト、希少性、安定性の低さなどの多くの欠点により、これらの材料の商業的応用は非常に難しいと考えられています。
3. 今回の研究では、In 原子のドーピングおよび焼結時間の制御によって、 Mg_3Sb_2 系の合金中の原子レベルの構造無秩序を低減するとともに、フォノン散乱に相乗的に作用する微細構造を実現しました。構造的無秩序の減少により電子の局在状態から非局在状態への移行が起き、電子輸送が促進されました。一方で、構築された欠陥微細構造により複数のひずみ変動が促進され、フォノン輸送は抑制されています。これらの効果によって、大幅に改善された熱電性能は、上図のように室温で約 0.5、723 K で約 2.0 の zT を示しました。これは、 Mg_3Sb_2 系の合金で報告されている最高値です。その結果、300 ~ 723 K の温度範囲で約 1.36 という最高の平均 zT が達成されました。また、上図のとおり、本材料の単素子モジュールは約 12.6% という前人未踏の高い熱電変換効率を達成しました。
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す。Society 5.0 を実現するために必要な多数のセンサー用自立電源向けだけでなく、大きな省エネ効果に資する熱電モジュールの実用化につながる事が期待されます。さらに、構造的無秩序の減少を介して電荷が局在から非局在状態に移行する現象を活用することによって最高熱電性能を達成したことは、熱電材料の複雑な欠陥構造の制御に関するさらなる研究を刺激するでしょう。
5. 本研究は、NIMS ナノアーキテクニクス材料研究センター 熱エネルギー変換材料グループ (森 孝雄 グループリーダー) によって、国立研究開発法人科学技術振興機構未来社会創造事業 大規模プロジェクト「磁性を活用した革新的熱電材料・デバイスの開発」(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、2024年8月9日に Nature Communications 誌のオンライン版に掲載されました。



* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS (National Institute for Materials Science) に統一しております。

研究の背景

熱電材料はゼーベック効果¹⁾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 以下の低温域では、熱エネルギーのうち約 90% が利用されず捨てられています。熱電材料としては、これまで半世紀以上、Bi₂Te₃ 系材料が室温近傍の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 系材料は層状構造をもち加工性が良くないこと、Te が非常に希少な元素のため低コスト化が難しく、温度安定性も高くないことから、熱電発電の広範囲の実用化は実現できていません。このため、より高い温度域までより高い性能を発揮する、希少な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。また、新規材料として、熱電性能指数²⁾ zT の最大値が 2.0 に達する高性能熱電材料 (GeTe、PbTe、AgSbTe₂、SnSe など) が開発されてきましたが、いずれも、毒性、高コスト、希少性、安定性の低さなどの多数の欠点により、商業的应用は非常に難しいと考えられています。

研究内容と成果

Mg₃Sb₂ 系の合金は、NIMS が 2021 年 4 月 17 日付プレスリリース (半世紀以上熱電変換の最高性能を誇る Bi₂Te₃ 系に匹敵する新規材料を開発 <https://www.nims.go.jp/press/2021/04/202104170.html>) で発表したように、Bi₂Te₃ 系を置き換えることが期待されています。今回は更なる高性能化に成功しました。これまで、本材料の欠陥微細構造の複雑さが更なる高性能化の妨げとなっていました。今回、In ドーピングの導入および焼結時間の制御によって、Mg₃Sb₂ 系の合金の構造無秩序の減少およびフォノン³⁾ 散乱に相乗的に作用する微細構造を実現しました。構造的無秩序の減少によって引き起こされた電子の局在化⁴⁾ から非局在化への移行により電子輸送が大きく促進され、(図 1a)、約 174 cm²V⁻¹s⁻¹ という非常に優れたキャリア移動度⁵⁾ が実現されました (図 1b)。さらに、再構築された欠陥微細構造は複数のひずみ変動を促進し、それによってフォノン輸送を抑制して、格子の熱伝導率 κ_{lat} が約 0.42 Wm⁻¹K⁻¹ という超低値を実現しました。これらにより、私たちのサンプルは、室温で約 0.5、723 K で約 2.0 の zT を達成しました (図 2a)。これは、Mg₃Sb₂ 系の合金で報告された最高値です。この結果、300~723 K の温度範囲で約 1.36 という最高の平均 zT が達成されました。優れた熱電性能、特に極めて高い平均 zT は、モジュールの高い変換効率を追求する上で基盤となります。ちなみに、作製された単素子モジュールは、425 K の温度差で約 12.6% という最高の変換効率を示しました (図 2b)。つまり、我々の Mg₃Sb₂ 系の合金は、同時に制御された電子とフォノンの輸送を背景に、幅広い温度範囲で最高性能とそれに基づく応用可能性を示します。

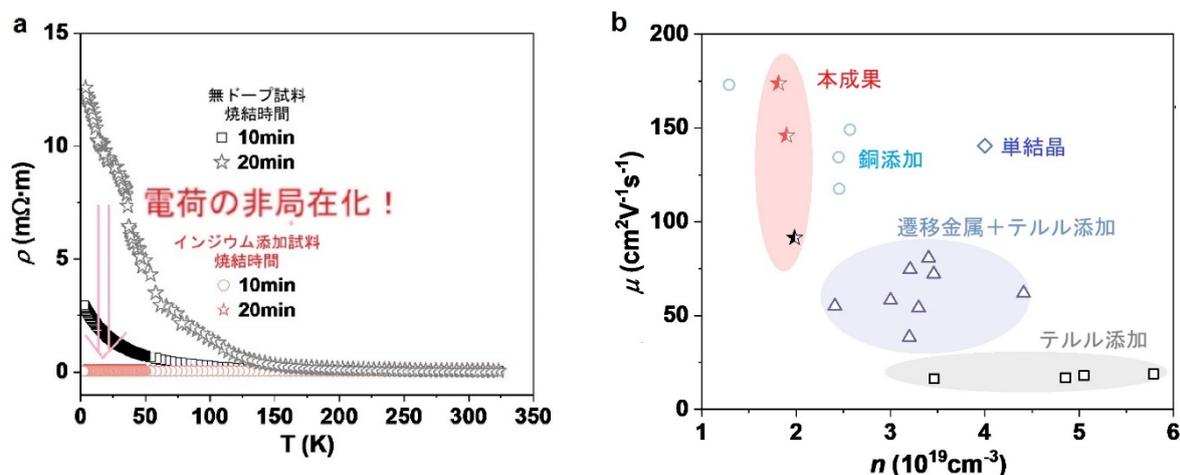


図 1 電気輸送特性 (a)低温電気抵抗率 ρ 。電荷の非局在化によって、抵抗率が大幅に減少。(b) Mg₃Sb₂ 系合金の移動度 (既報および本研究で達成した値)。

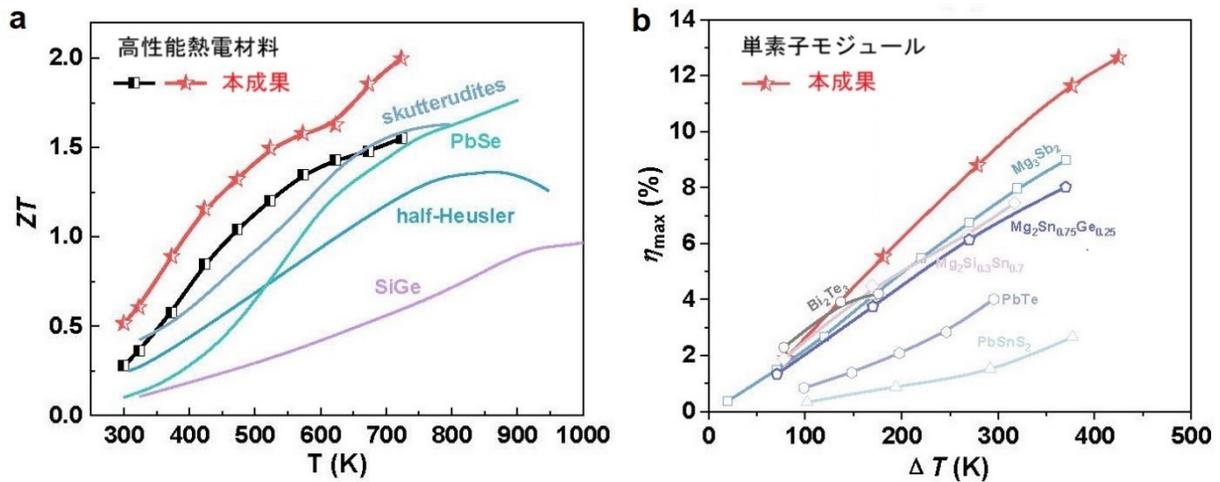


図2 熱電材料およびモジュールの性能 本研究の Mg_3Sb_2 系合金の(a)性能指数 zT (b)単素子モジュールの温度差 ΔT の関数としての最大変換効率。他の高性能熱電材料・単素子モジュールとの比較。

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、 Bi_2Te_3 系を置き換えるだけでなく、より高温域の 723 K まで使用できると期待されている新規な高性能熱電材料である Mg_3Sb_2 系の合金の大幅な高性能化に成功しました。本システム材料で最高性能を実現しただけでなく、これまでのあらゆる単素子デバイスにおいて最高の変換効率を実現しました。これにより、希少な材料である Te をほとんど含まない低価格で資源豊富で、広範囲に適用可能な熱電モジュールの実用化を進め、Society 5.0 を実現するために必要な多数のセンサー用自立電源向けだけでなく、大きな省エネ効果に資する熱電モジュールの実用化にも貢献できると考えます。さらに、本研究で見いだされた新原理を活用し、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にも引き続き取り組みます。

掲載論文

題目：High-performance Mg_3Sb_2 -based thermoelectrics with reduced structural disorder and microstructure evolution

著者： Longquan Wang, Wenhao Zhang, Songyi Back, Naoyuki Kawamoto, Duy Hieu Nguyen, and Takao Mori

雑誌： Nature Communications (DOI: 10.1038/s41467-024-51120-3)

掲載日時： 2024 年 8 月 9 日

用語解説

- 1) ゼーベック効果：物体中に温度差があると、温度差に比例して電圧が発生する現象。
- 2) (熱電)性能指数：熱を電気へと変換する効率を表す無次元の量。ゼーベック効果が大きいほど、また抵抗率と熱伝導率が小さいほど大きくなる。
- 3) 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。フォノンによって、熱が運ばれる。固体内部における熱伝導の担い手。
- 4) 電子の局在：無秩序な材料では、本来自由に伝搬できるフェルミ準位付近の電子の波動関数が局在した状態になること。
- 5) 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。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

NIMS ナノアーキテクトニクス材料研究センター 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@nims.go.jp

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/MORI_Takao?locale=ja

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 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@ml.nims.go.jp