

## 熱電変換における材料からデバイスまでの一貫した研究開発

(産総研 GZR) 太田 道広

An integrated approach to thermoelectrics: from materials to devices (*Global Zero Emission Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○  
Michihiro Ohta

This talk discusses our longstanding efforts to develop chalcogenide-based thermoelectrics covering materials development to device fabrication. For high-temperature bulk thermoelectric materials based on PbTe and room-temperature bulk thermoelectric materials based on Ag<sub>2</sub>Se, nanostructure control leads to an enhanced thermoelectric figure of merit. Sulfides called colusites (A: Nb, Ta; E: Ge, Sn) have been developed as cost-efficient and environmentally friendly thermoelectric materials. The power generation of thermoelectric devices made of these advanced materials have been demonstrated.

*Keywords: Thermoelectrics, Nanostructuring, Element strategy, Chalcogenide, Thermoelectric power generation*

本講演では、カルコゲナイド系熱電変換における材料からデバイスまでの一貫した研究開発について紹介する<sup>1)</sup>。具体的には、ナノ構造制御による高温熱電材料 PbTe や室温熱電材料 Ag<sub>2</sub>Se 系バルク体熱電材料の高効率化、元素代替による資源制約の少ない硫化物熱電材料コルーサイト Cu<sub>26</sub>A<sub>2</sub>E<sub>6</sub>S<sub>32</sub> (A: Nb, Ta; E: Ge, Sn) の開発、そして、それら最先端材料を用いた高性能熱電変換デバイスの開発について議論する。

我々は、ナノ構造制御により、カルコゲナイド系熱電材料の高効率化を達成した。PbTe 系バルク体熱電材料においては、熱力学的知見に基づいてその作製プロセスを制御することで、Mg や Ge 由来のナノ構造の析出に成功した。形成したナノ構造は熱を運ぶフォノンを効果的に散乱するため、熱伝導率が低くなり、熱電性能指数  $zT$  の大幅向上を達成した<sup>2,3)</sup>。Ag<sub>2</sub>Se 系バルク体熱電材料においては、走査型透過電子顕微鏡の観察から、準安定相である単斜晶系がナノサイズで形成していることを見出した。この単斜晶系がキャリアの移動度を低下させて、電気抵抗率が高くなり、その結果、 $zT$  が低い値に留まっていた。我々は、S や Se をわずかに過剰にすることで、単斜晶系の形成を抑制でき、Ag<sub>2</sub>Se 本来の直方晶系に安定化させることに成功した。その結果、キャリアの移動度と電気抵抗率は改善して、 $zT$  も大幅に向上した<sup>4)</sup>。

PbTe や Ag<sub>2</sub>Se は優れた熱電特性を示す一方で、その構成元素が毒性 (Pb や Se) や希少元素 (Te) という課題を抱えている。そこで、我々は、資源制約の少ない元素 (Cu と S) から構成されるコルーサイトに注目した。コルーサイトは、その複雑な結晶構造などに起因して熱伝導率は低い。さらに、Cu<sub>26</sub>Ta<sub>2</sub>Sn<sub>6</sub>S<sub>32</sub> において、Sn を欠損させることでキャリア濃度の制御に成功し、電気特性の改善に成功した。その結果、これまで希少・毒性元素を用いないと達成が困難であった  $zT=1.0$  の壁を資源制約の少ない

材料で突破した<sup>5)</sup>。

熱電変換デバイスは、熱電材料だけではなく、電極や接合材料などから構成され、実用化のためにはそれらすべてを最適化しなくてはならない。例えば、デバイスを長時間、高温にさらすと、熱電材料と電極の間に意図しない反応や拡散が生じ、その界面の電気抵抗が上昇して変換効率が減少してしまうことがある。これを防ぐために、熱電材料と電極の間に拡散防止層を設ける。上記したナノ構造化 PbTe 熱電材料では、Fe をベースとした材料を拡散防止層として開発し、電極との間に電氣的・熱的に優れた接合を実現した。その結果、ナノ構造化 PbTe と室温熱電材料 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> との二段型熱電変換デバイスにおいて、世界最高レベルの最大変換効率 12% (高温側 : 873 K、低温側 : 283 K) を達成した<sup>3)</sup>。さらに、コルーサイトに関しては、Au が適した拡散防止層であることを見出し、Cu<sub>26</sub>Nb<sub>2</sub>Ge<sub>6</sub>S<sub>32</sub> の組成において、最大変換効率 3.3% (高温側 : 570 K、低温側 : 297 K) での発電を実証した<sup>6)</sup>。

本稿で紹介した研究成果の一部は、ノースウェスタン大とアルゴンヌ国立の KANATZIDIS Mercouri G.博士、九大の末國晃一郎博士、産総研の山本淳氏と JOOD Priyanka 博士などとの共同研究によって成し遂げられた。本研究の一部は、経産省の革新的なエネルギー技術の国際共同研究開発事業、ならびに NEDO の未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発による支援を受けて実施した。

- 1) M. Ohta\*, P. Jood, M. Murata, C.H. Lee, A. Yamamoto, H. Obara, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1801304.
- 2) X.K. Hu, P. Jood, M. Ohta\*, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiate, M.G. Kanatzidis, A. Yamamoto, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 517.
- 3) P. Jood, R. Chetty, M. Ohta\*, A. Yamamoto, M.G. Kanatzidis, *Joule*, 2018, **2**, 1339.
- 4) P. Jood, R. Chetty, M. Ohta\*, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 13024.
- 5) Y. Bouyrie, M. Ohta\*, K. Suekuni, Y. Kikuchi, P. Jood, A. Yamamoto, T. Takabatake, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 4174.
- 6) R. Chetty, Y. Kikuchi, Y. Bouyrie, P. Jood, A. Yamamoto, K. Suekuni, M. Ohta\*. *J. Mater. Chem. C*, 2019, **7**, 5184.