

熱電材料の高性能化新原理および IoT 熱環境発電の実用化課題

(物材機構¹・筑波大学²) 森 孝雄^{1,2}

Material enhancement principles and applicative considerations for IoT thermoelectric power generation (¹NIMS, ² Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)
Takao Mori^{1,2}

Thermoelectrics is promising for its potential for not only energy saving by waste heat power conversion, but also for dynamical energy harvesting to power IoT sensors and devices. In order to achieve high thermoelectric performance it is necessary to overcome several intrinsic paradoxes in the requirements of physical properties. I will present several new principles and materials we are developing to try to overcome traditional limitations, based on nanotechnology, defect engineering, and new principles such as utilizing magnetism, i.e. magnetic interactions, spin fluctuation, etc. I will also present necessary considerations regarding the application of thermoelectric power generation for IoT.

Keywords : Thermoelectric; Defect Engineering; Magnetism; Nanostructuring; IoT

ゼーベック効果によって熱を固体素子で電気に変換することができる熱電材料は、その開発は、廃熱発電の省エネ効果や低炭素化¹⁾だけでなく、エネルギーハーベスティングによって Society 5.0 を支える無数の IoT (Internet of Things) センサーやデバイスの動作電源としても期待される²⁾。一方で、高性能材料だけでなく、妥当なモジュール技術の開発も重要である。特に IoT エネルギーハーベスティング用途に関しては、従来の小型熱電発電モジュール (TEG) において、材料費は総コストの微々たる割合で、例えば材料費の安さだけを売りにした低性能材料は不適當で、要請としては、熱電材料が高性能であるだけでなく、産業プロセスに適したモジュール開発であることが要求される。我々は、オリジナル高性能材料を活用した、バルク的なモジュールだけでなく、半導体熱電薄膜デバイスやフレキシブルなハイブリッド熱電大面積シートの研究開発を行っている。

材料の高性能化に関しては、熱電材料の性能を表す $ZT = S^2\sigma/\kappa$ (S : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率) において、各物性パラメータのパラドックス的な要請やトレードオフが存在し、それを凌駕するために高性能化の新原理の開発が必要である³⁾。**ナノ構造制御**においては、我々はナノミクロ多孔の活用、すなわちフォノンの選択散乱により、いくつかの材料系 (スクッテルダイト、硫化物、酸化物) において、高性能化を得ることができた⁴⁾。一方で、**欠陥制御 (defect engineering)** に関する、いくつかの顕著な高性能化効果を見出すことに成功した。例えば、世界で最もホットな熱電材料の一つである GeTe において、Cr をドーピングすることにより、Ge の欠陥形成エネルギーが低減する予想外の効果を発見し、均一な分布の欠陥およびナノ析出物の創製につながり、フォノンの強力な選択散乱実現により、バルクで $ZT \sim 2$ の高性能化を達成した⁵⁾。一方で、欠陥制御により、従来 n 型特性を得ることが難しかった GeTe において、安定な n 型特性を世界で初めて実現できた⁶⁾。熱電材料の実用

化には、整合性の良い p 型と n 型の両特性の材料を揃えることが通常必要である。さらに欠陥制御と結晶構造の関係を解明し、それまで注目されていなかった軸角というパラメーターを見出し、高性能への重要性を示し、実際に軸角の制御を通じた欠陥制御により、最高の熱電出力因子 $S^2\sigma$ を得ることに成功した⁷⁾。こうした欠陥制御 (defect engineering) が今後の熱電材料高性能化研究にますます貢献することが期待される。

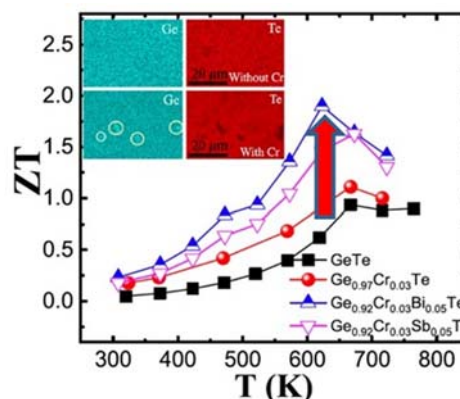


Figure: ZT enhanced by defect engineering⁶⁾.

そのほかの出力因子 $S^2\sigma$ の増大方法に関しては、我々は磁性を熱電材料に活用することで、有効性の高い熱電高性能化原理を見出してきた。すなわち、磁気相互作用やスピン揺らぎに着目して活用することで、室温や比較的高温でも有効な熱電高性能化現象を見出した⁸⁻¹⁰⁾。例えば、磁性イオンドーピングによって、磁気モーメントとキャリアのカップリングが強い系において、常磁性の系におけるパラマグノンドラッグによるゼーベック係数、熱電出力因子の増強が CuGaTe_2 や SnSe や Bi_2Te_3 など複数の系で得られている⁸⁾。新規な高性能の磁性カルコゲナイド化合物なども何種類も発掘された⁹⁾。 Fe_2VAl ホイスラー系において、スピン揺らぎによるゼーベック係数の大きな増強が示され¹⁰⁾、薄膜化によって、従来のチャンピオンのビスマステルライド系化合物の10倍以上のパワーファクターの超高性能 ($\text{ZT} > 4$) も見出された¹¹⁾。一方で、新規開発バルク材料によるモジュールは室温-300℃の温度差で、長くチャンピオンとして君臨している Bi_2Te_3 系を代替し得る世界最高性能クラスの変換効率を実現した¹²⁾。

謝辞：JST 未来社会創造事業プロジェクトメンバーに感謝する。

- 1) J. He, T. M. Tritt, *Science*, **357**, eaak9997 (2017), T. Mori, *JOM*, **68**, 2673 (2016).
- 2) T. Mori and S. Priya, *MRS Bulletin*, **43**, 176 (2018), H. Akinaga, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 110201 (2020), *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **19**, 543 (2018), I. Petsagkourakis, et al., *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **19**, 836 (2018), N. Nandihalli et al, *Nano Energy*, **78**, 105186 (2020).
- 3) T. Mori, *Small*, **13**, 1702013 (2017).
- 4) A. U. Khan, et al., *Nano Energy*, **31**, 152 (2017), *J. Mater. Chem. C*, **8**, 1811 (2020), R. V. R. Virtudazo, K. Kuroda, T. Mori, et al., *Inorganic Chem. Front.*, **7**, 4118 (2020).
- 5) J. Shuai, Y. Sun, X. Tan, and T. Mori, *Small*, **16**, 1906921 (2020).
- 6) Z. Liu, N. Sato, Q. Guo, W. Gao, and T. Mori, *NPG Asia Mater.*, **12**:66 (2020).
- 7) Z. Liu et al., *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2002588 (2020).
- 8) *J. Mater. Chem. A* **5**, 7545 (2017), *JMCC*, **6**, 6489 (2018), *Mater. Today Phys.* **9**, 100090 (2019).
- 9) *APEX*, **6**, 043001 (2013), *Angew. Chem.* **54**, 12909 (2015), *Mater. Today Phys.* **3**, 85 (2017), *Chem. Mater.* **29**, 2988 (2017), *Inorg. Chem.* **57**, 5258 (2018), *J. Mater. Chem. C* **7**, 8269 (2019).
- 10) N. Tsujii, A. Nishide, J. Hayakawa, and T. Mori, *Science Advances*, **5**, eaat5935 (2019).
- 11) B. Hinterleitner, et al., *Nature* **576**, 85-90 (2019).
- 12) p 型、n 型材料ともに特許出願。論文投稿中。