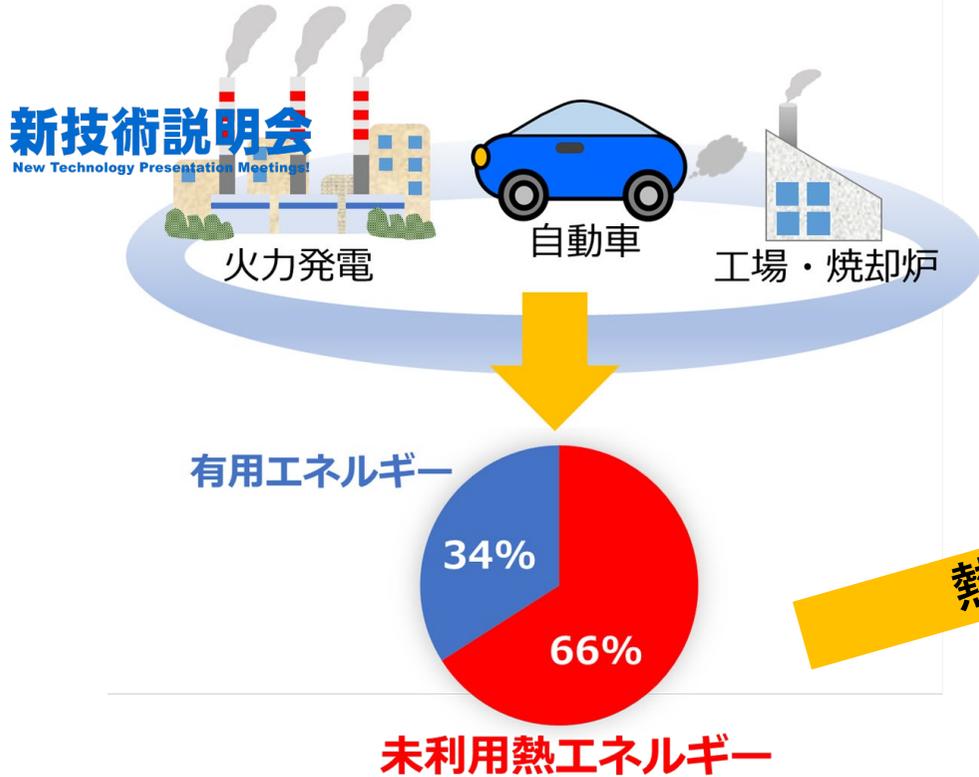


新しい熱電材料！ 「高エンタルピー合金型化合物」

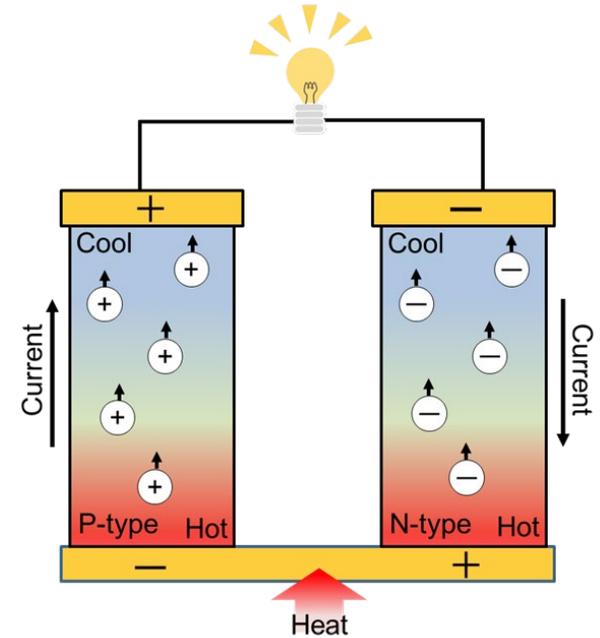
東京都立大学 理学部 物理学科
助教 山下 愛智

2024年11月26日

熱電変換とは



熱電発電モジュール



無次元性能指数 ZT

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

- S : ゼーベック係数
※温度差で生じる電圧
- σ : 電気伝導率
- κ : 熱伝導率



熱電ウォッチのイメージ

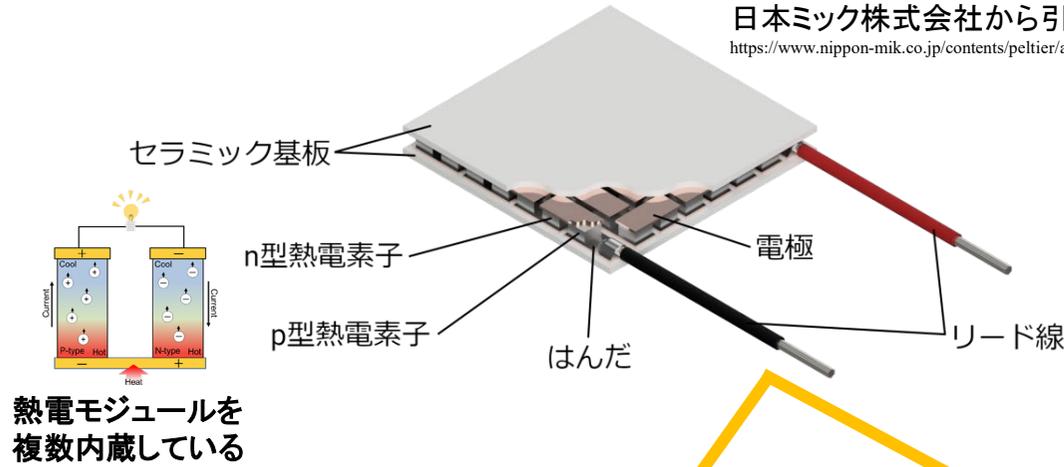


惑星探査機のイメージ

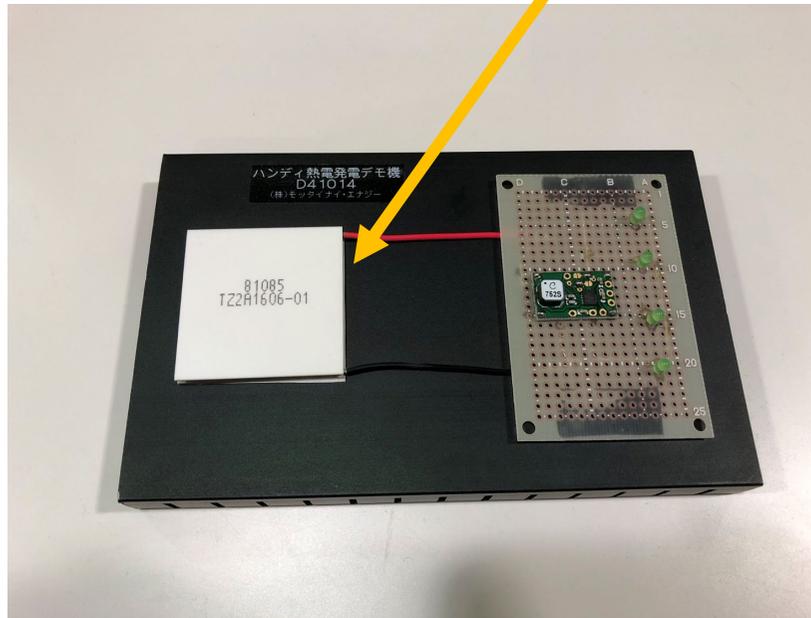
熱エネルギーを電気エネルギーに変換できる (逆も可能)

熱電モジュール

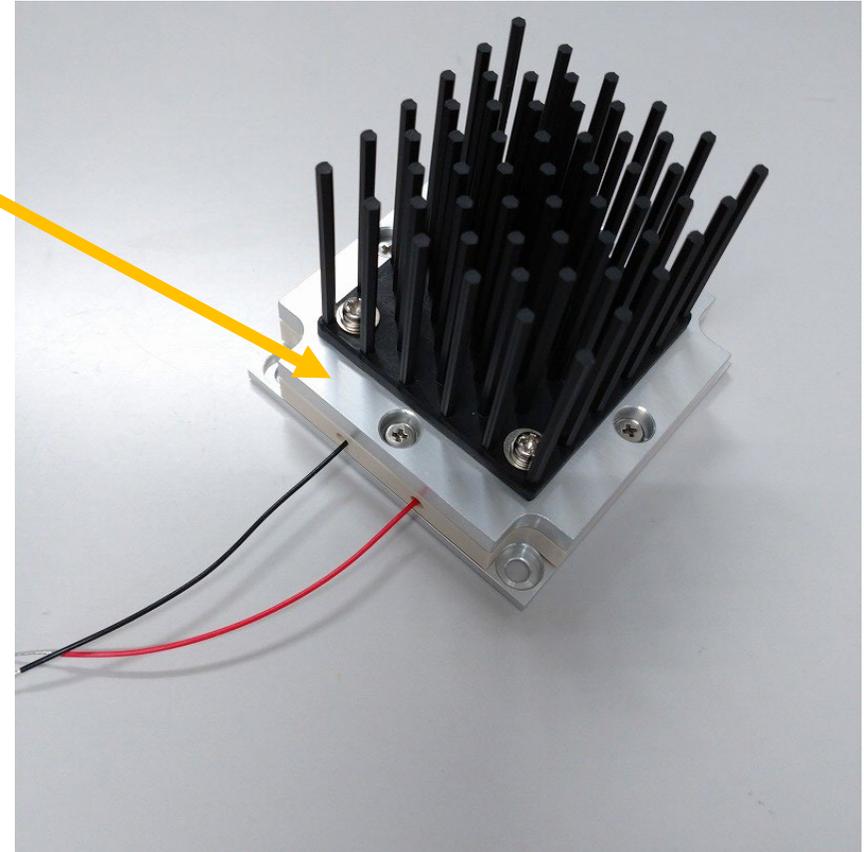
日本ミック株式会社から引用
<https://www.nippon-mik.co.jp/contents/peltier/about-tec/>



熱電モジュールを
複数内蔵している



熱電発電のデモ機

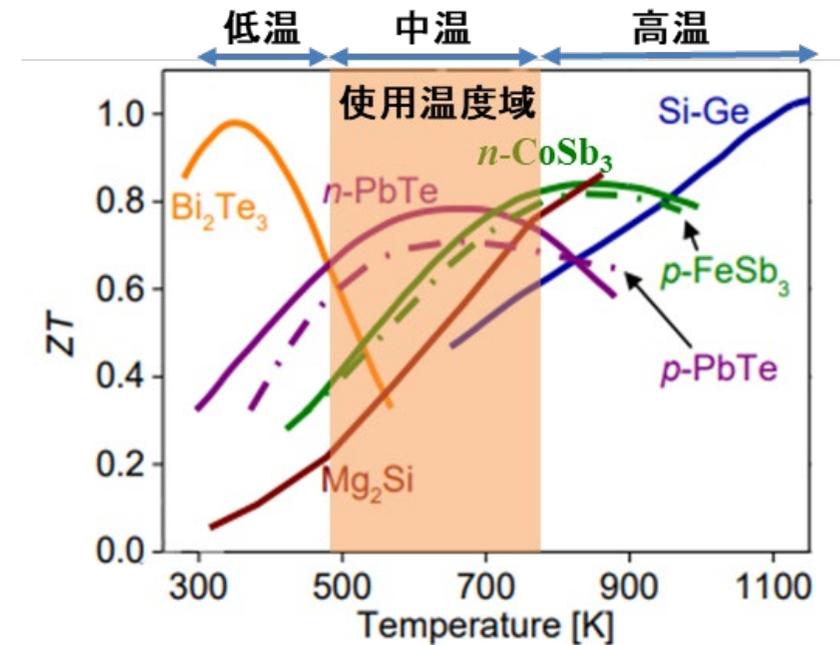
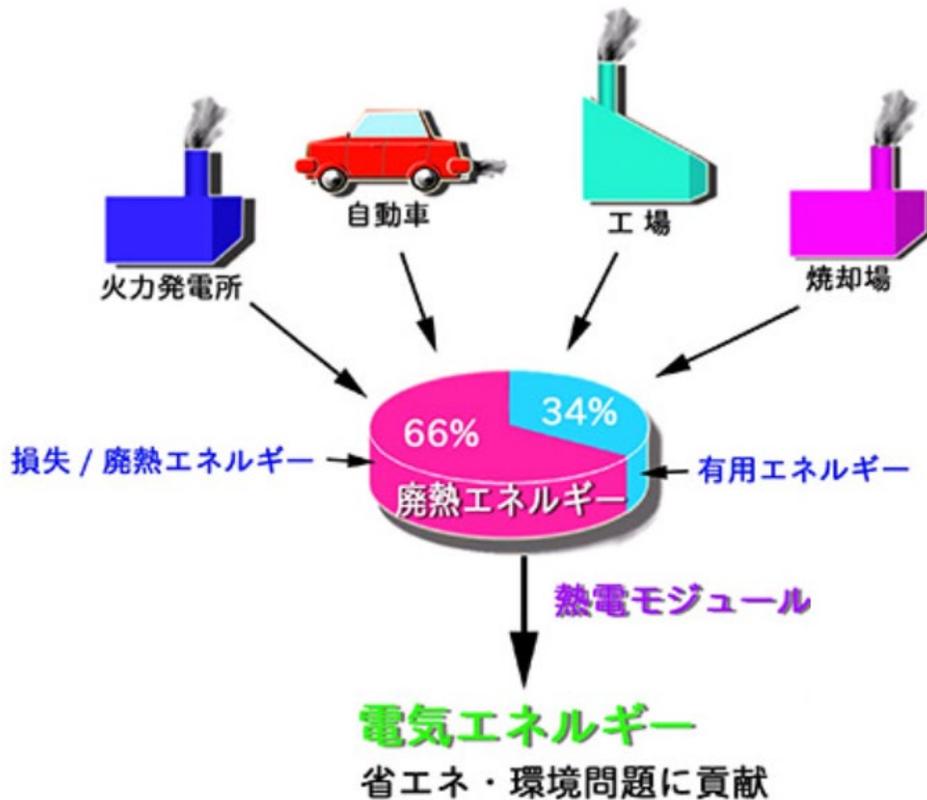


大気放熱型熱電発電ユニットの試作機

発明の背景

温暖化防止は世界の重大課題であり、排熱エネルギー活用のために熱電変換技術が注目され、より高い特性 (ZT) の材料開発が日本のみならず世界的に活発化している。

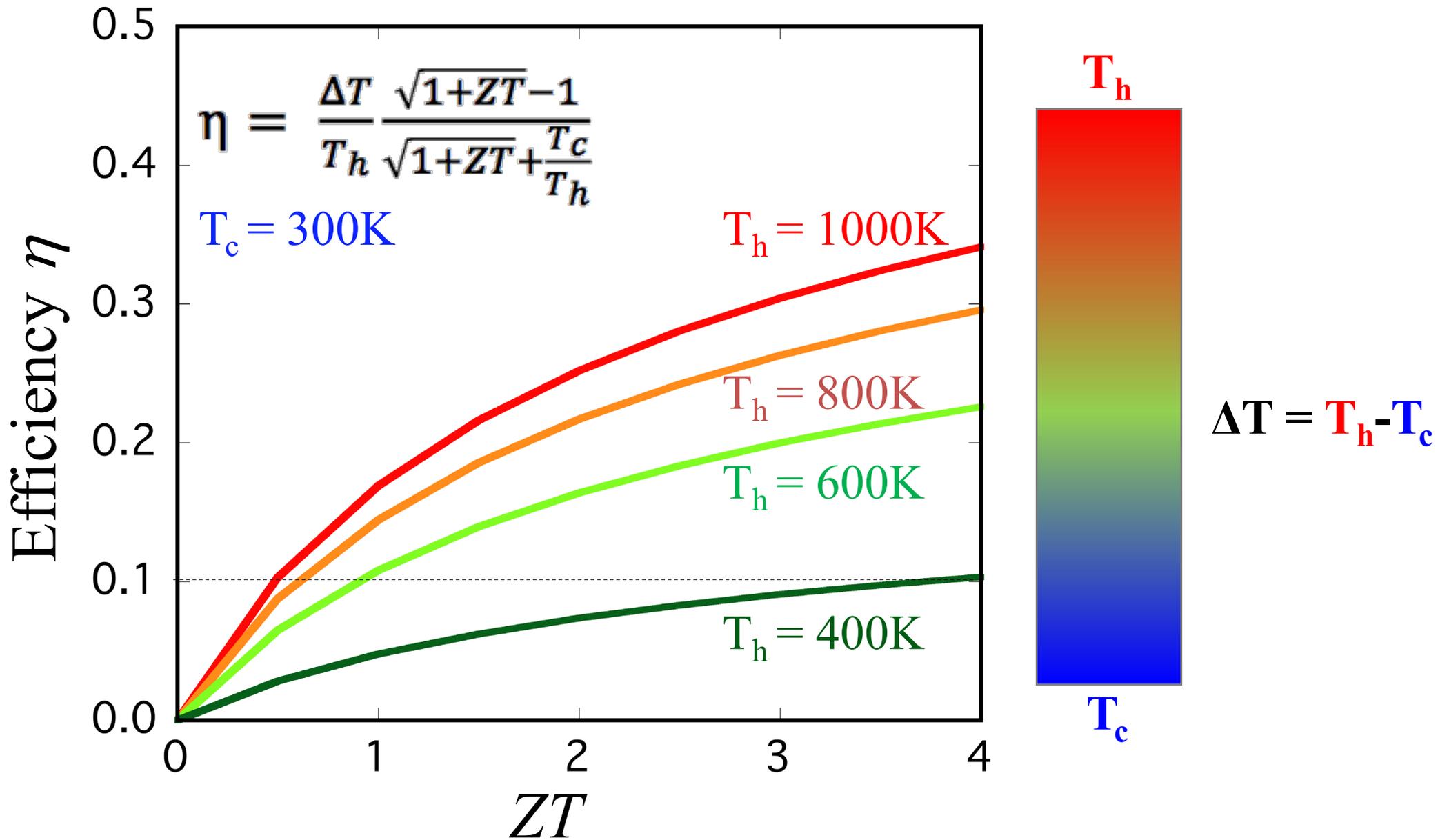
従来の Bi_2Te_3 系や PbTe 系では多くの Te を使用するので、 Te の希少性や有毒などの課題があり Te 使用量の削減も課題となっている。



代表的な熱電変換材料とその特性

発電効率の向上が課題、既存モジュールは BiTe 系、 $ZT \sim 1$ 、発電効率 $\sim \%$
 ※太陽パネルなどと比べるとまだまだ低い

熱電モジュールの発電効率

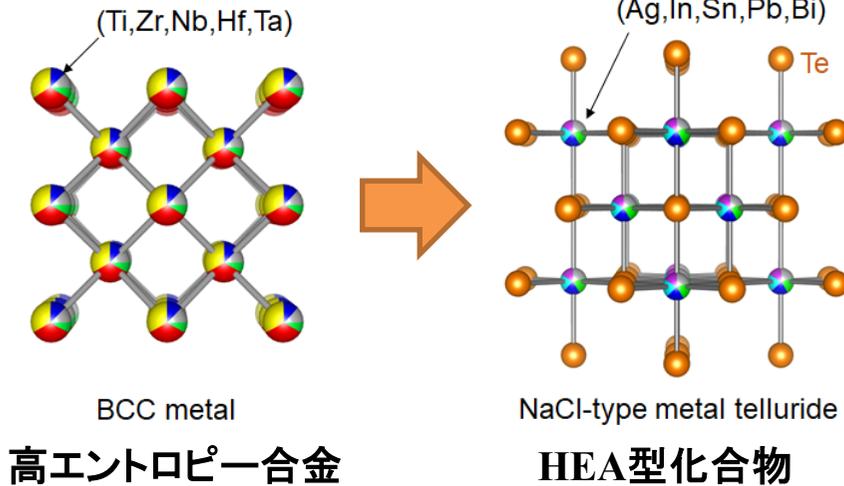


ZT 、 T_h が高いほど変換効率(発電効率)は高くなる

従来技術とその問題点

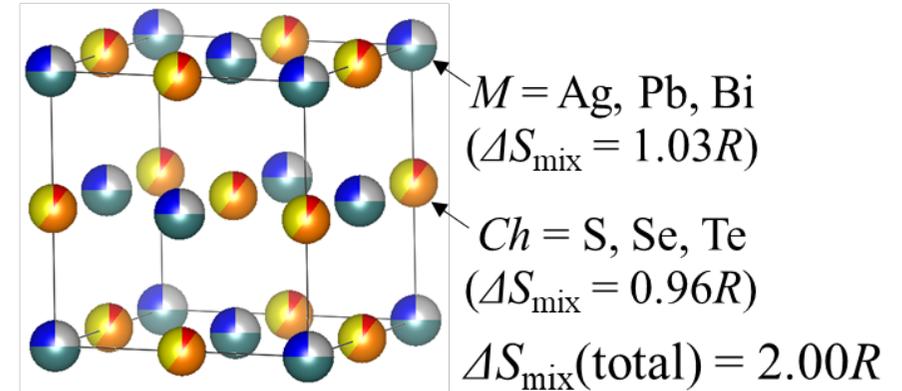
既に実用化されているものには、 Bi_2Te_3 系があるが、使用温度域が室温以上の低温付近に限られることや熱電性能ZTが1程度に限られる等の問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

合金系 or 1サイト置換型のHEA



$$\Delta S_{\text{mix}} = 1.6R, 5 \text{ element}$$

複数サイト置換型のHE化



複数のサイトを同時に置換

$$\text{より高い} \Delta S_{\text{mix}}(\text{total}) = \sum_{i=1}^n \Delta S_{\text{mix}}^i = 2.00R$$

複数サイト置換型のHE化

- ・1サイトのみHE化と比べて、より高い ΔS_{mix} を実現可能
- ⇒ HE化による熱伝導率の低減、構造安定性向上の可能性
- ⇒ 高性能かつ小型軽量なモジュール実現の可能性

A. Yamashita *et al.*, Dalton Trans. **49**, 9118-9122 (2020)

A. Yamashita *et al.*, Materials Research Letters **9**, 366-372, (2021)

『複数サイト置換型の高エントロピー合金型熱電の特許出願』

ハイエントロピー合金とは

ハイエントロピー合金(HEA)

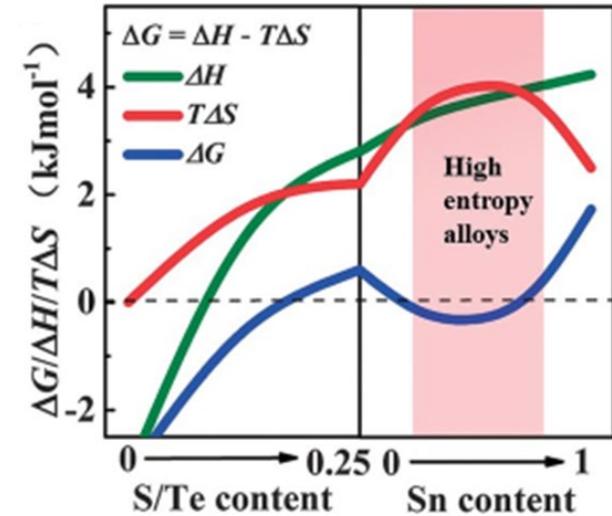
- ・ 5元素以上の多元素固溶(比率: 5-35%)
- ・ 混合エントロピー(ΔS_{mix}) $> 1.5R$

・J. W. Yeh, *Adv. Eng. Mater.*, 2004, 6, 299

・M. H. Tsai, *Mater. Res. Lett.*, 2014, 2, 107

HEAの特徴

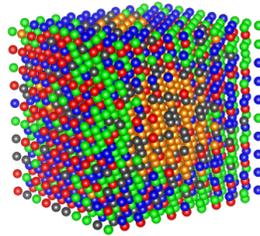
- ・ 高い ΔS_{mix} に起因して固溶体を形成しやすい
- ・ 格子の乱れの効果、耐照射性の向上など



ギブスの自由エネルギー: $\downarrow G = H - TS \uparrow$

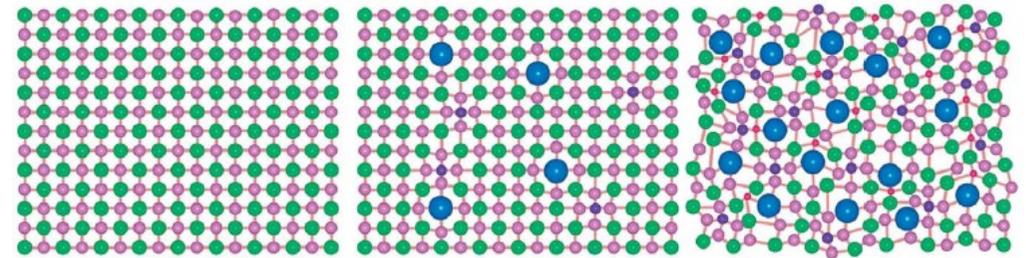
$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln c_i$$

R: Gas const., c_i : Molar ratio



A. F. Caballero et al., *J PHASE EQUILIB DIFF.* 2017

$\Delta S_{mix} < 1R$ (Low entropy alloy)
 $1R < \Delta S_{mix} < 1.5R$ (Middle entropy alloy)
 $1.5R < \Delta S_{mix}$ (High entropy alloy)



Increasing entropy

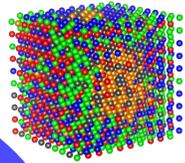
HEA化による大きな歪や乱れ等導入の実現

B. Jiang et al., *Science* 371, 830–834 (2021)

非常に高い構造安定性と耐熱性、耐酸性などを示す
 近年、構造材料分野などで大きな注目を集めている。

HEA概念を化合物へ拡張した機能性材料の開拓

ハイエントロピー合金



A. F. Caballero et al., 2017

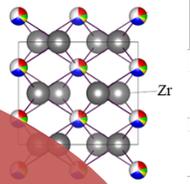
金属

構造材料

生体材料

耐熱材料

ハイエントロピー型化合物



金属・半導体・絶縁体

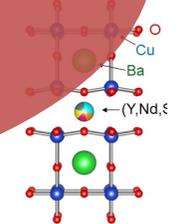
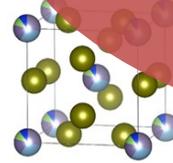
(バルク～薄膜～ナノ構造)

構造材料 耐熱材料 生体材料 誘電体

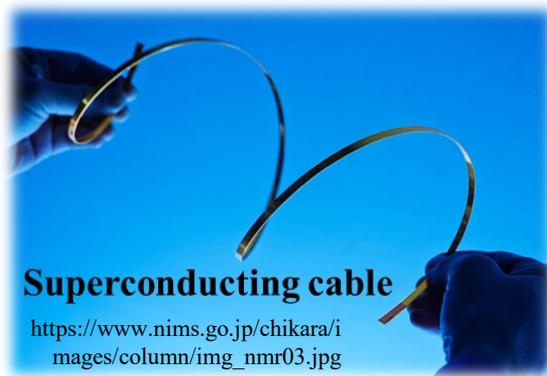
高温超伝導体 熱電変換材料

磁性材料 トポロジカル物質

電池材料 触媒



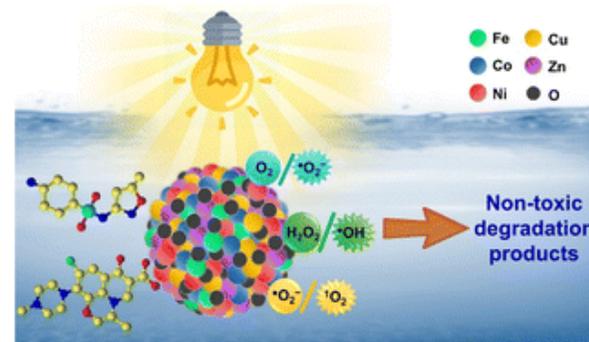
半導体



Superconducting cable

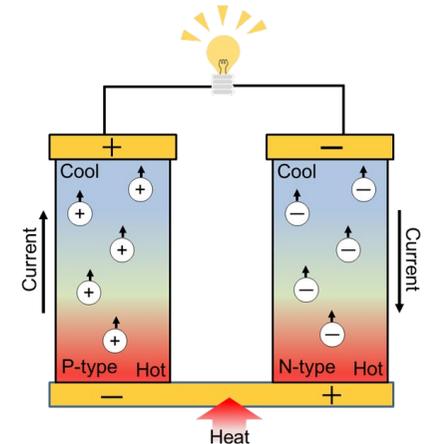
https://www.nims.go.jp/chikara/images/column/img_nmr03.jpg

高温超伝導体



S. Das, et al., *J. Mater. Chem. A* 12, 16815 (2024)

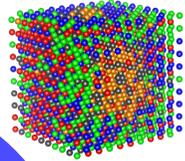
触媒



熱電変換材料

HEAの概念を「ハイエントロピー型化合物」へと展開
→ より多様な機能性の発現が期待できる

ハイエントロピー合金



A. F. Caballero et al., 2017

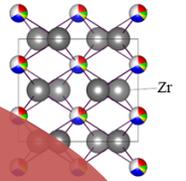
金属

構造材料

生体材料

耐熱材料

ハイエントロピー型化合物



金属・半導体・絶縁体

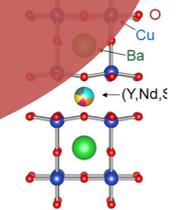
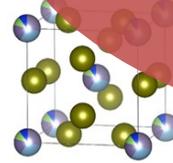
(バルク～薄膜～ナノ構造)

構造材料 耐熱材料 生体材料 誘電体

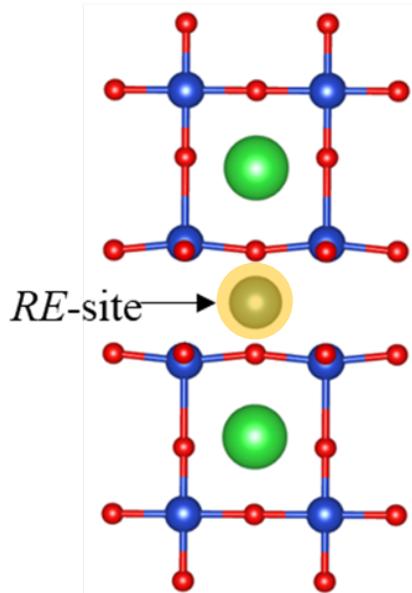
高温超伝導体 熱電変換材料

磁性材料 トポロジカル物質

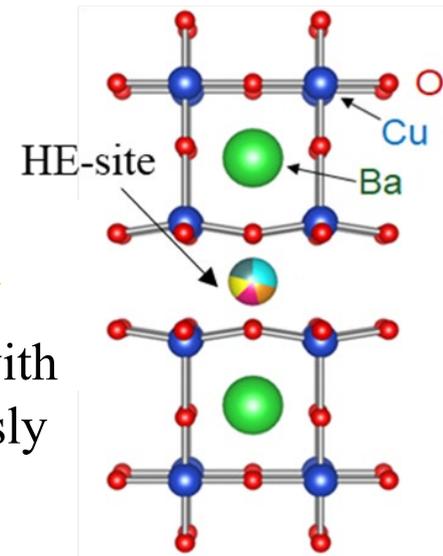
電池材料 触媒



REBCO



HE-type REBCO

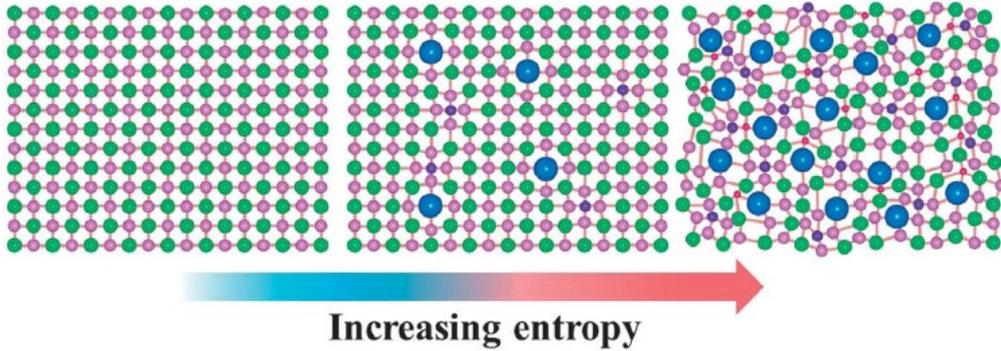


RE-site was substituted with various RE simultaneously

ハイエントロピー型化合物の概略図

熱電変換材料のハイエントロピー(HE)化

ΔS_{mix} 増大させていくと κ_L 低下の傾向



HE化による大きな歪や乱れ導入の概略図

B. Jiang *et al.*, Science 371, 830–834 (2021)

無次元性能指数 ZT

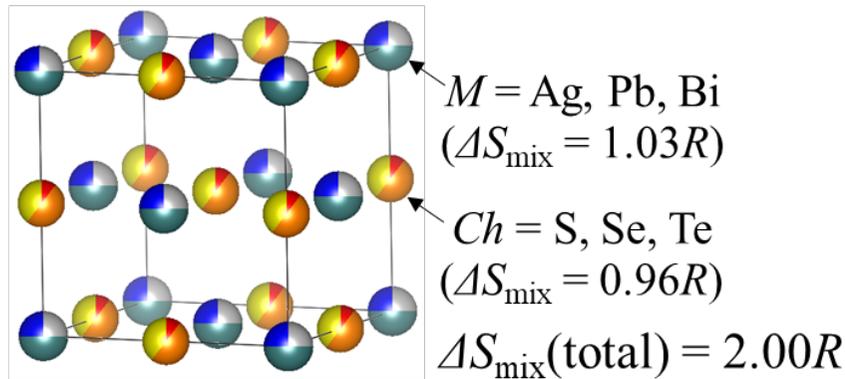
$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T$$

S ゼーベック係数

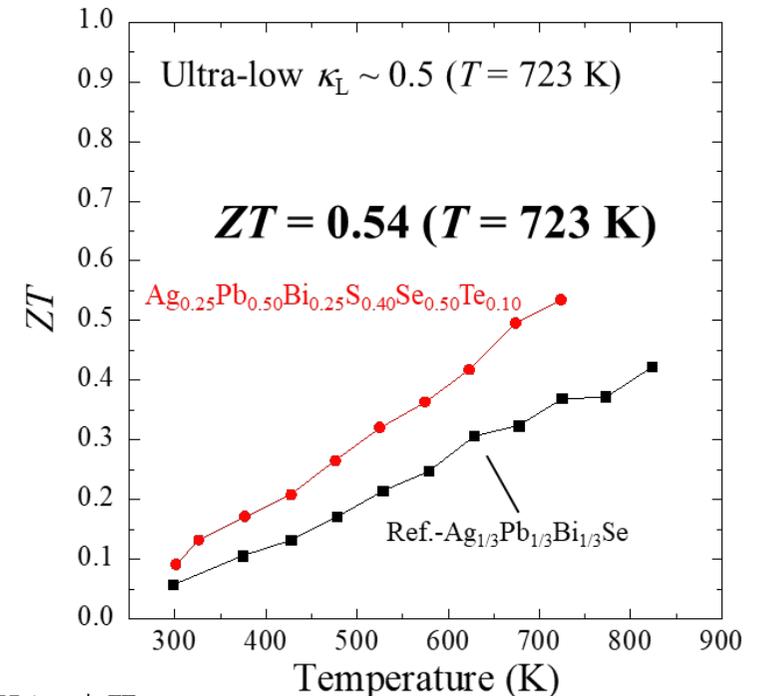
σ 電気伝導率

K 熱伝導度

格子歪み、乱れの導入
格子熱伝導率の低減
モジュールの小型・軽量化



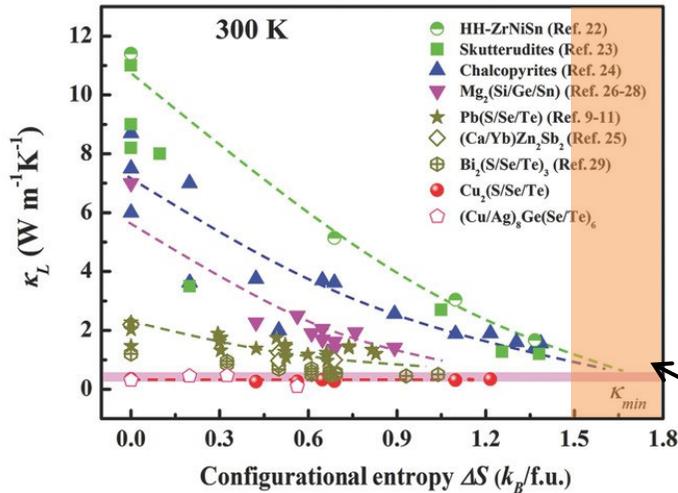
複数サイトを多元素固溶することで、
既存のHEA型材料の中で、最も高い ΔS_{mix} を実現



- A. Yamashita *et al.*, Materials Research Letters 9, 366-372 (2021)
- A. Seshita, A. Yamashita^{†,*} *et al.*, Journal of Alloys and Compound, 1004, 175679 (2024).
- A. Seshita, A. Yamashita^{*} *et al.*, Dalton Transactions (掲載決定).
- 特願2020-199059, 「熱電材料、熱電変換素子、熱電発電モジュールおよびペルチェ冷却器」, 出願日: 2020/11/30.
- 国際出願番号: PCT/JP2021/043983, 「熱電材料、熱電変換素子、熱電発電モジュールおよびペルチェ冷却器」, 出願日: 2021/11/30

熱電変換材料のハイエントロピー(HE)化

ΔS_{mix} 増大させていくと κ_L 低下の傾向



R. Liu *et al.*, *Adv. Mater.* **29**, 1702712 (2021)

ハイエントロピー化領域

無次元性能指数 ZT

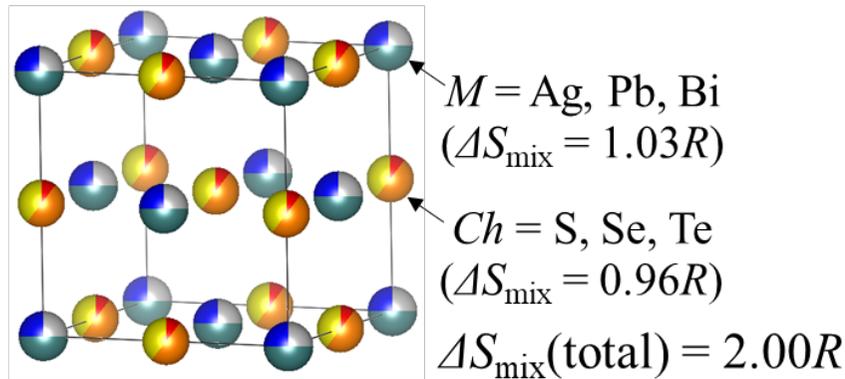
$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T$$

S ゼーベック係数

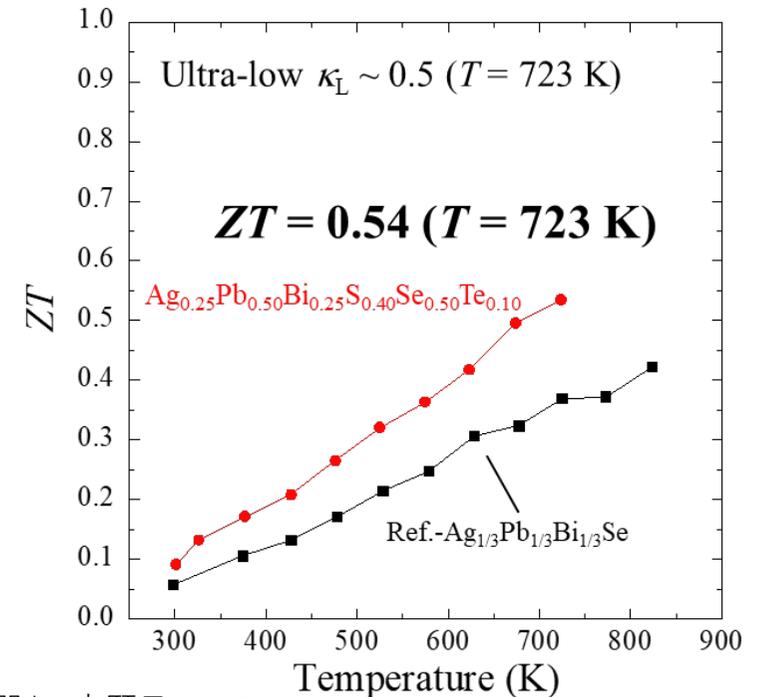
σ 電気伝導率

K 熱伝導度

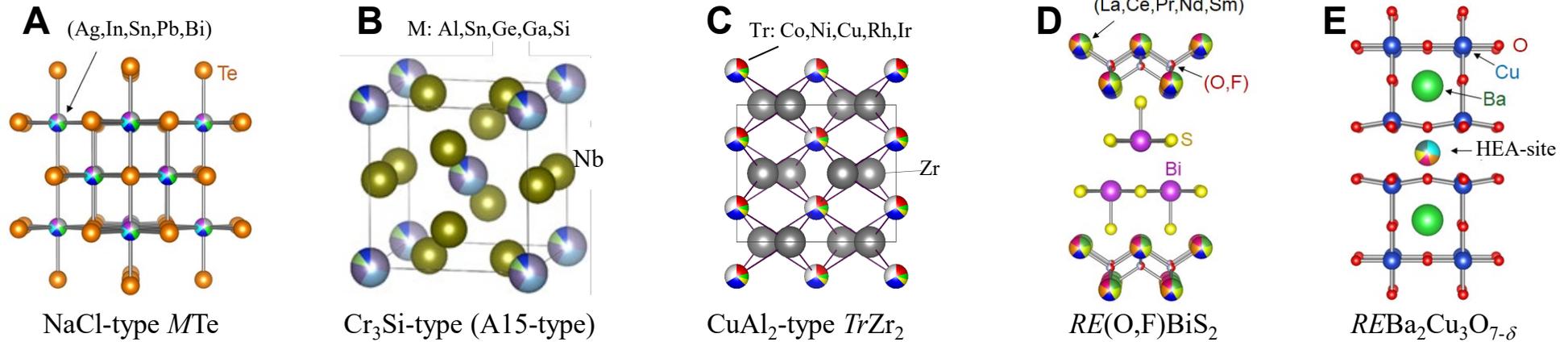
格子歪み、乱れの導入
格子熱伝導率の低減
モジュールの小型・軽量化



複数サイトを多元素固溶することで、
既存のHEA型材料の中で、最も高い ΔS_{mix} を実現



- **A. Yamashita** *et al.*, *Materials Research Letters* **9**, 366-372 (2021)
- A. Seshita, **A. Yamashita**^{†,*} *et al.*, *Journal of Alloys and Compound*, 1004, 175679 (2024).
- A. Seshita, **A. Yamashita**^{*} *et al.*, *Dalton Transactions* (掲載決定).
- 特願2020-199059, 「熱電材料、熱電変換素子、熱電発電モジュールおよびペルチェ冷却器」, 出願日: 2020/11/30.
- 国際出願番号: PCT/JP2021/043983, 「熱電材料、熱電変換素子、熱電発電モジュールおよびペルチェ冷却器」, 出願日: 2021/11/30

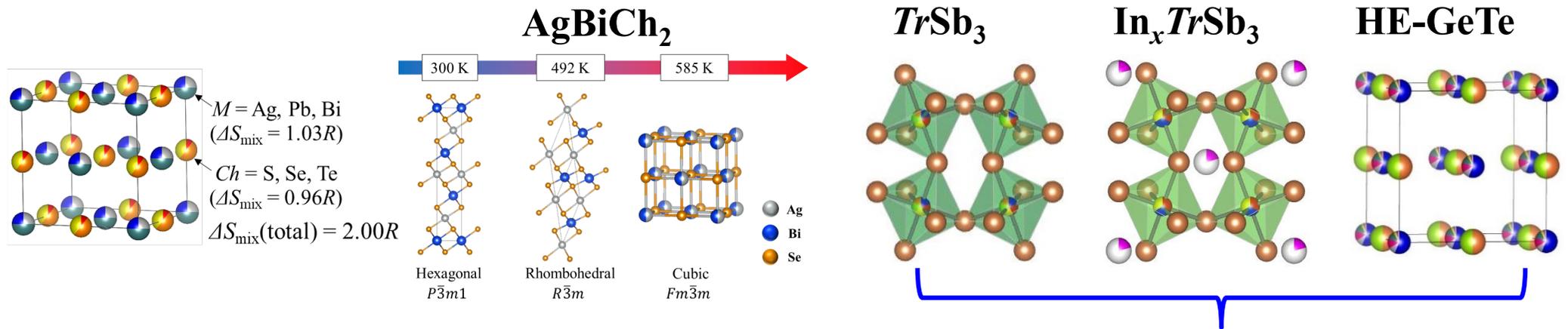


超伝導体において、HE化による特性向上や新機能性(イオン照射耐性)を獲得

(A) A. Yamashita et al., *Dalton trans.* 2020, Mizuguchi, Kasem et al., *JPSJ* 2019; *APEX* 2020

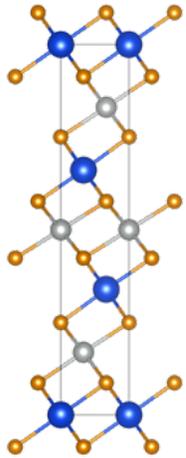
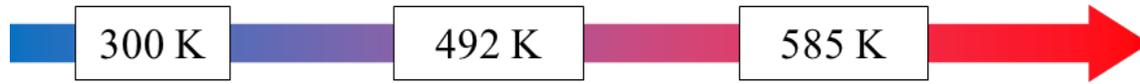
(B) A. Yamashita et al., *J. Alloys Compd.* 2021 (C) MR. Kasem, A. Yamashita*(責任著者) et al., *SuST* 2021, Mizuguchi et al., *Mater. Res. Lett.* 2020 (D) R. Sogabe et al., *APEX* 2018; *SSC* 2020

(E) A. Yamashita et al., *RSOS* 2022, A. Yamashita et al., *JJAP* 2022, Y. Shukunami, A. Yamashita et al., *Physica C* 2020, 特願: 2023-087946

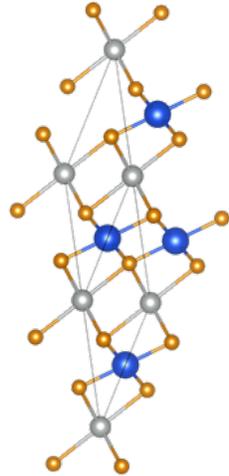


- A. Yamashita et al., *Mater. Res. Lett.* 2021
- A. Seshita, A. Yamashita(共同筆頭、責任著者) et al., *J. Alloys Compd.* 2024.
- A. Seshita, A. Yamashita(責任著者) et al., *Dalton Transactions* 2024.
- 国内特許: 2020-199059 (2020/11/30)
- 国際特許: PCT/JP2021/043983 (2021/11/30)

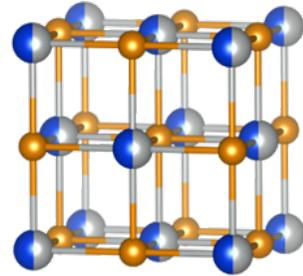
HE型熱電材料への期待: 構造安定化



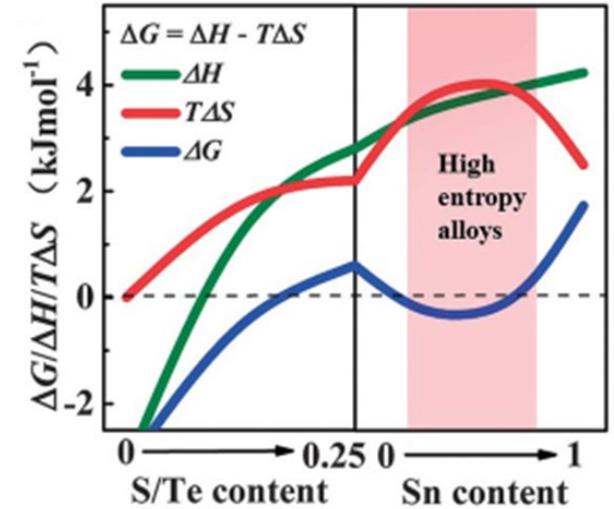
Hexagonal
 $P\bar{3}m1$



Rhombohedral
 $R\bar{3}m$



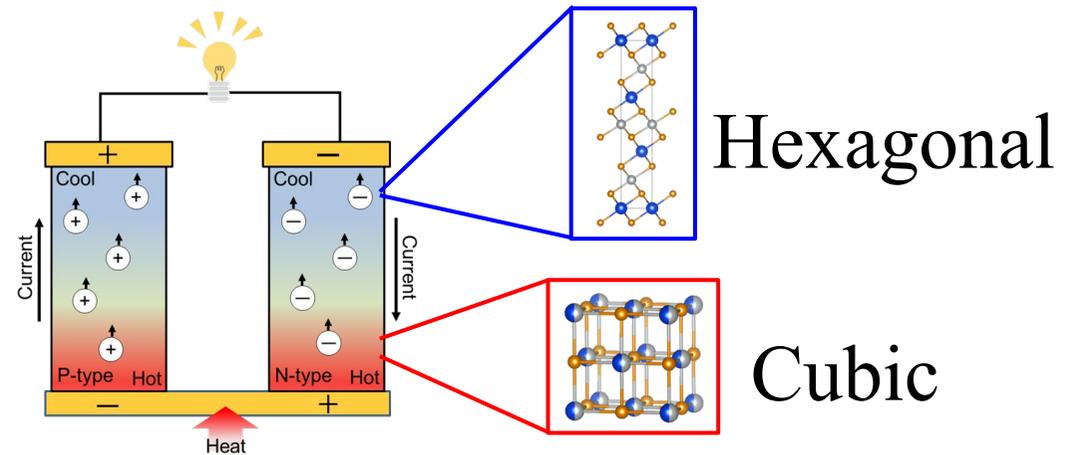
Cubic
 $Fm\bar{3}m$



高い ΔS_{mix} によるギブスエネルギーの低下
B. Jiang *et al.*, *Science* (2021)

HE型 $AgBiSe_{2-2x}S_xTe_x$ の合成

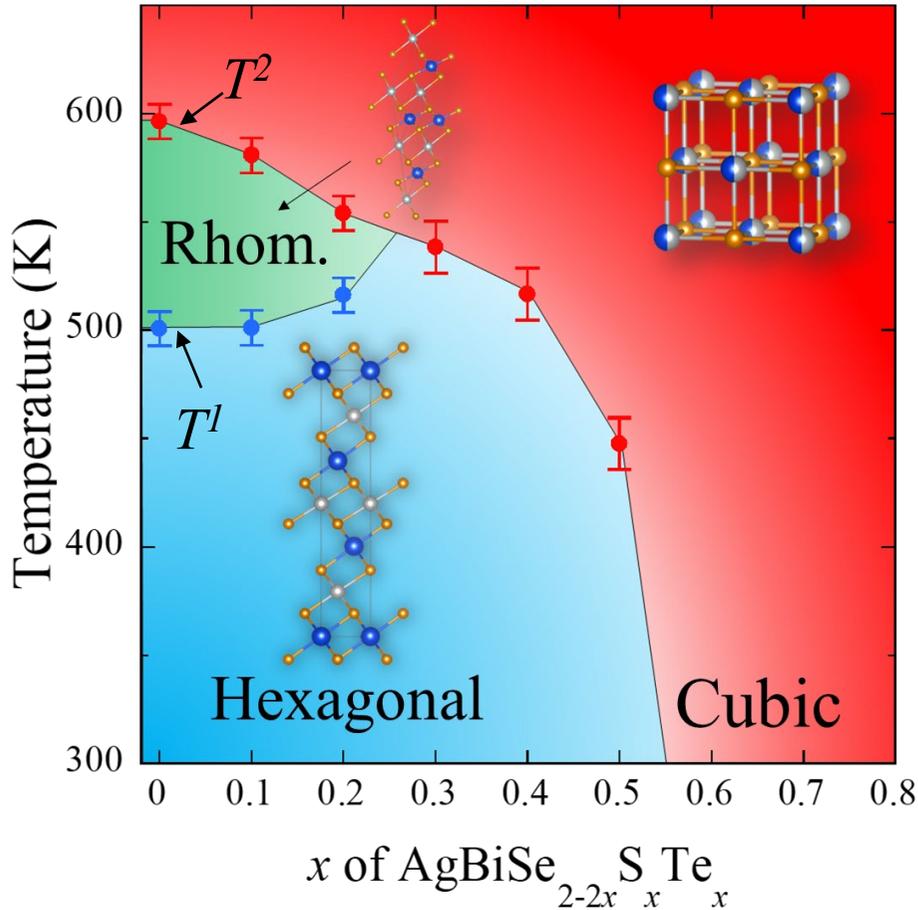
- SeサイトをSとTeで元素置換
- ⇒ Cubic型構造の安定化
- ⇒ 格子熱伝導率 k_L の低減



目的

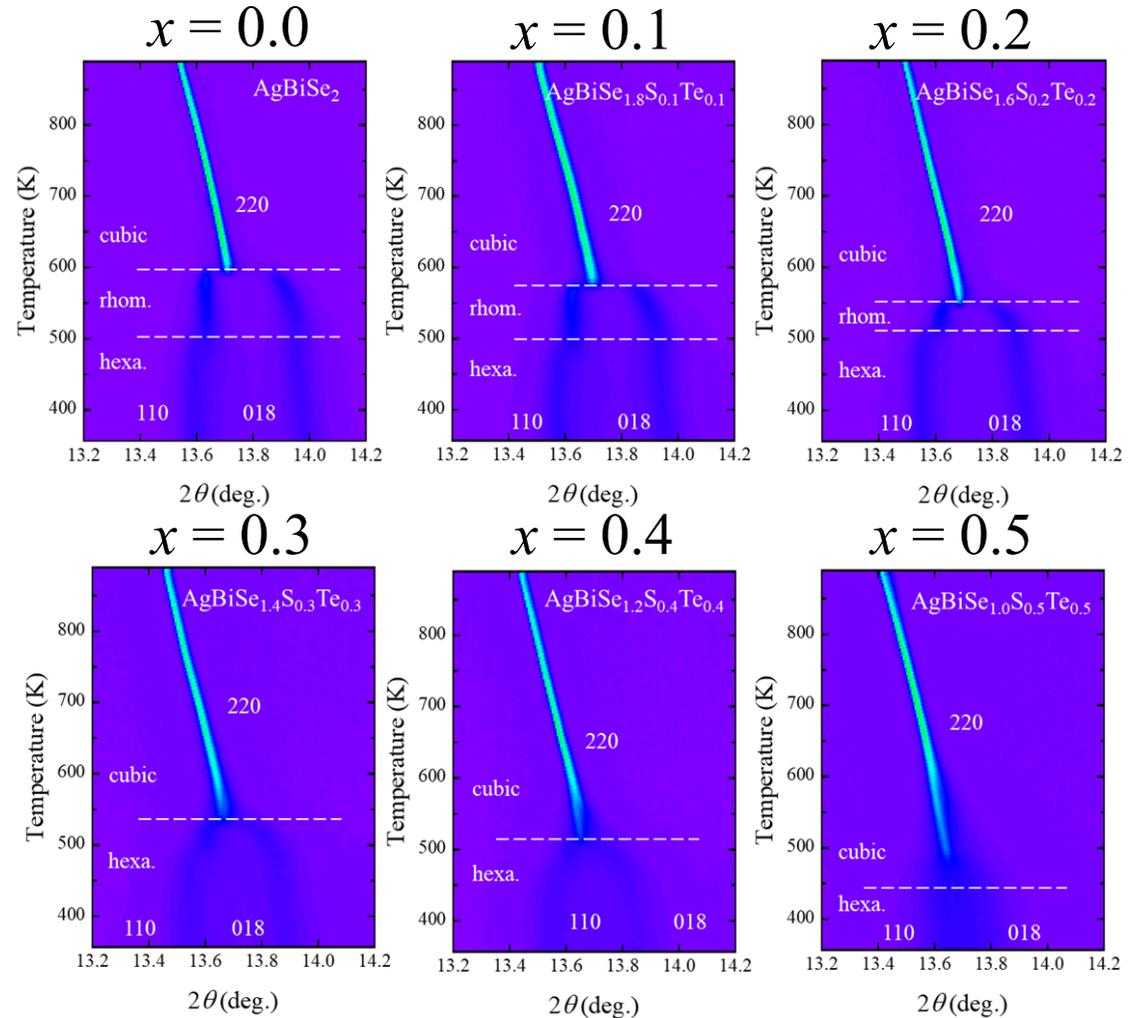
HE化によるCubic構造の安定化と熱電特性の向上

$\text{AgBiSe}_{2-2x}\text{S}_x\text{Te}_x$ のT-x相図



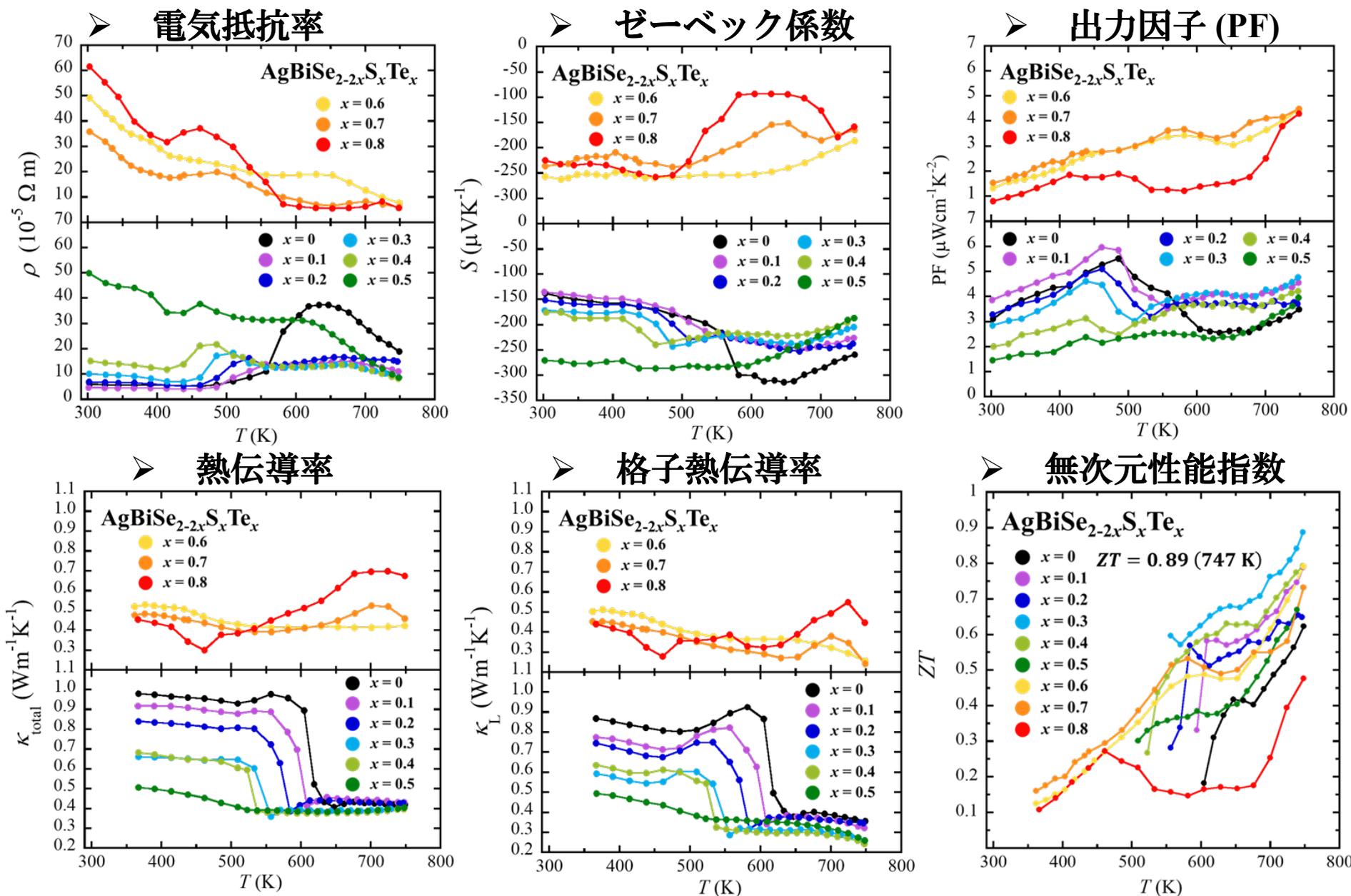
T^1 : Hexagonal \rightarrow Rhombohedral

T^2 : Hexagonal/Rhombohedral \rightarrow Cubic



Cubic構造への相転移温度 T^2 は、 x 増大に伴い大きく低下
 \Rightarrow $x = 0.6$ 以上では室温にてCubic構造を得ることに成功
 \Rightarrow 高い熱電性能指数 $ZT \sim 0.9$ を示した

熱電変換材料のハイエントロピー(HE)化

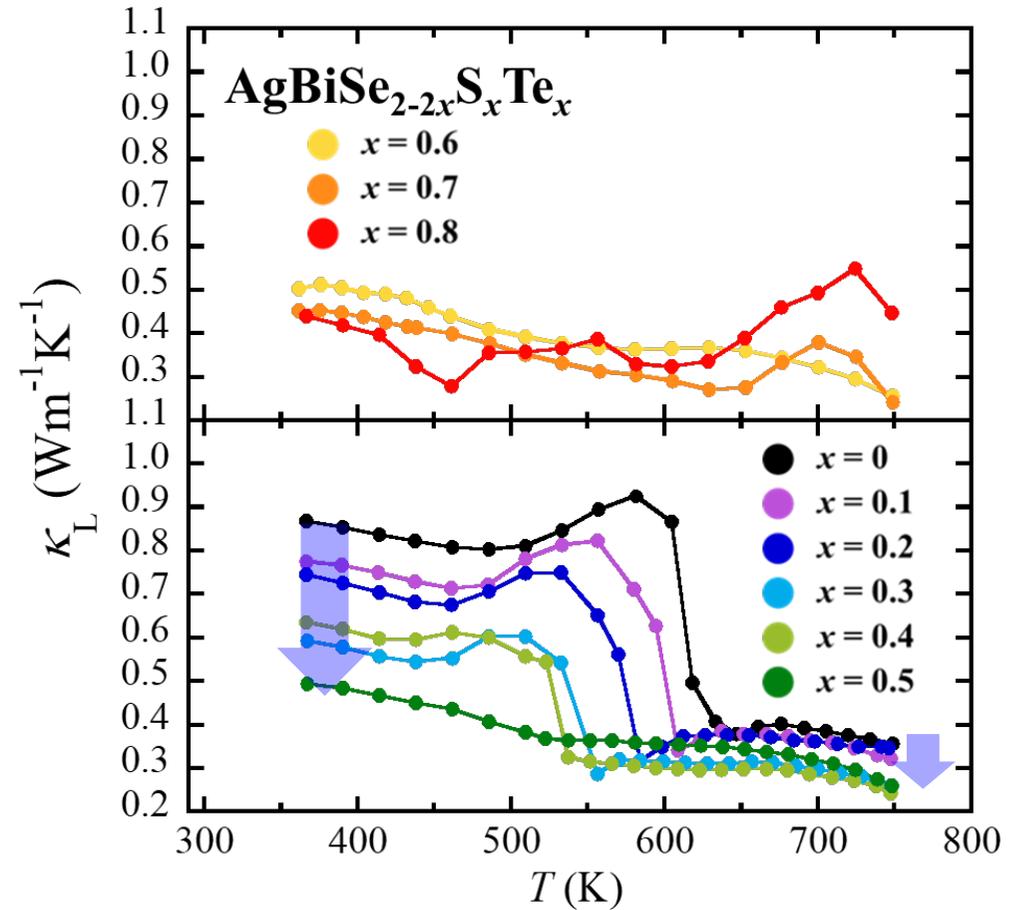
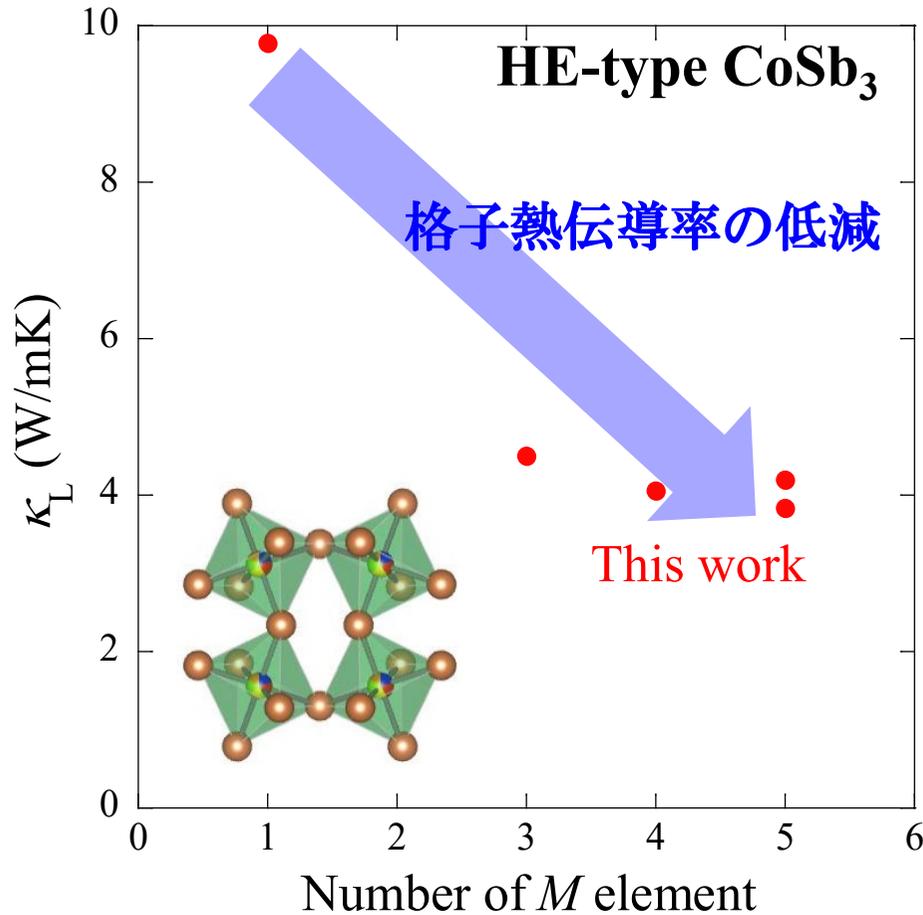


複数サイトを多元素固溶することで、高い ΔS_{mix} とZTを実現

本発明の優位性_比較表

	本発明	従来技術 先行技術文献相当	競合技術1
構成	アニオン&カチオンサイトに3種の元素 (NaCl型)	$A_n M_m M'_n Q_{2n+m}$ (NaCl型)	ハーフホイスラー化合物(MgAgAs型)
得られる特性	高い混合エントロピーで $ZT = 0.50(@700K) \rightarrow 0.9$ より高いZT実現の可能性	$ZT = 0.35(@700K)$	$ZT = 0.61(@673K)$
熱伝導率の比較	熱伝導率:室温で0.8 \rightarrow 0.5 (W/mK)以下と非常に低い。 温度差がつきやすく、 モジュールの小型化に有利	熱伝導率は、1.2~ 1.6(W/mK)の範囲 と比較的低い	熱伝導率が高く、温 度差が比較的つきに くい
毒性	Telは5%のみ Pbを使用 (Pbを含まない組成も可能) 組成条件によって、含有量の 調整が可能	Pbを使用	毒性は少ない

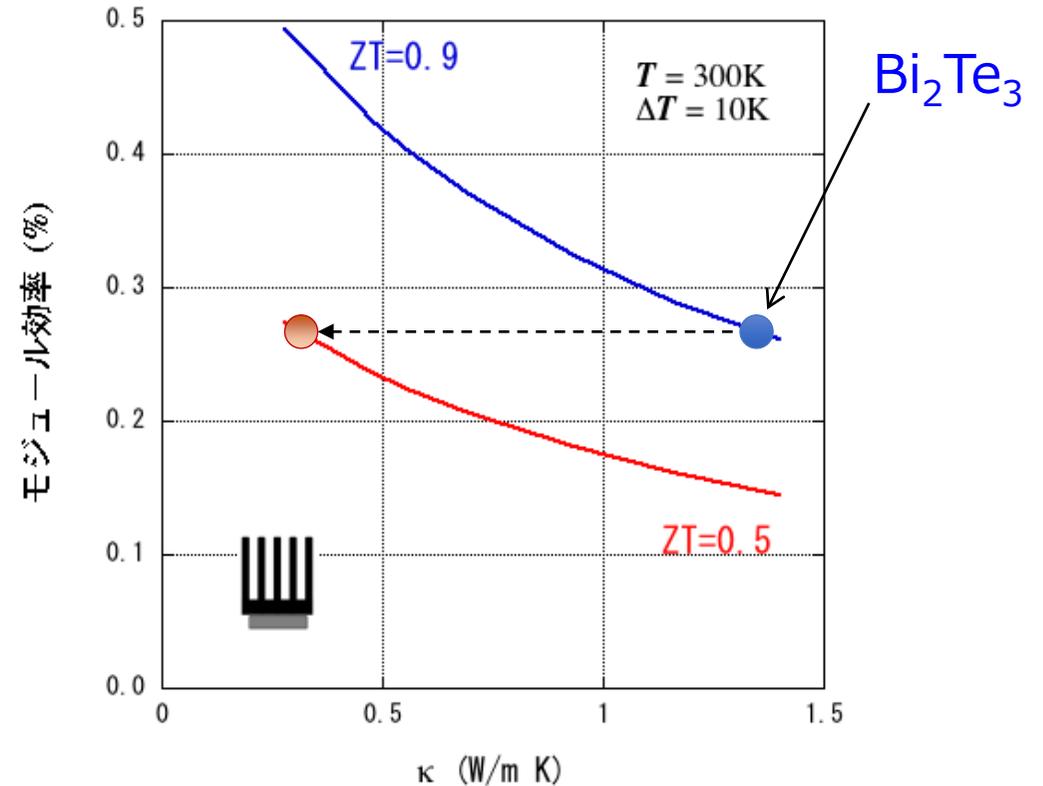
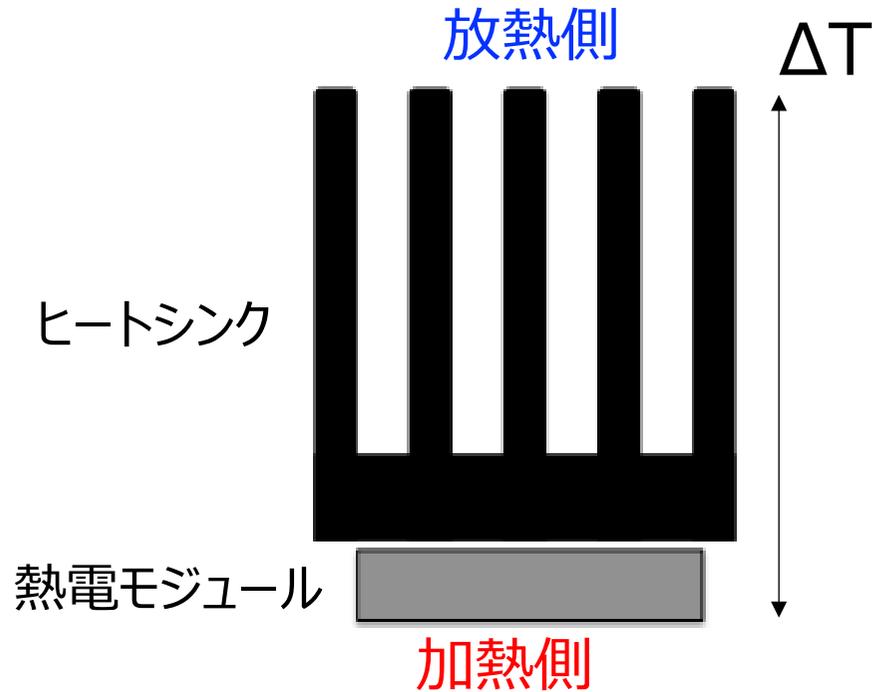
HE化による格子熱伝導率の低減



ハイレントロピー化によって格子熱伝導率が大幅に低下
⇒ 高性能化だけでなく、モジュールの小型・軽量化に繋がる

モジュール変換効率と熱伝導率の関係

産総研の熱電Gから提供



低いZTでも熱伝導率が低いと、変換効率は同じになる
⇒ 低熱伝導率の熱電材料開発は非常に重要

同じZTでも、低い熱伝導率を有するモジュールの方が発電効率は高くなる

ハイエントロピー型GeTeの熱電特性

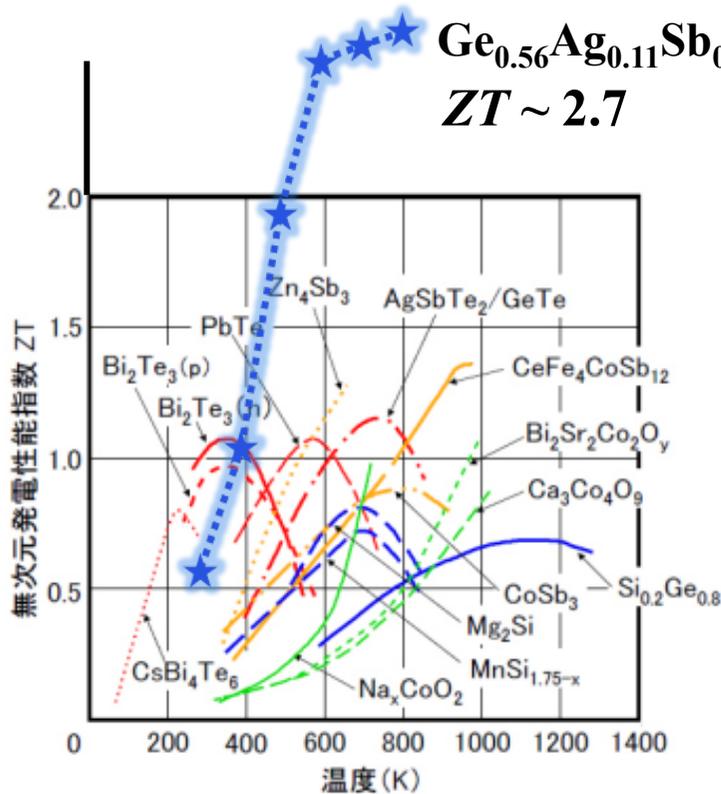
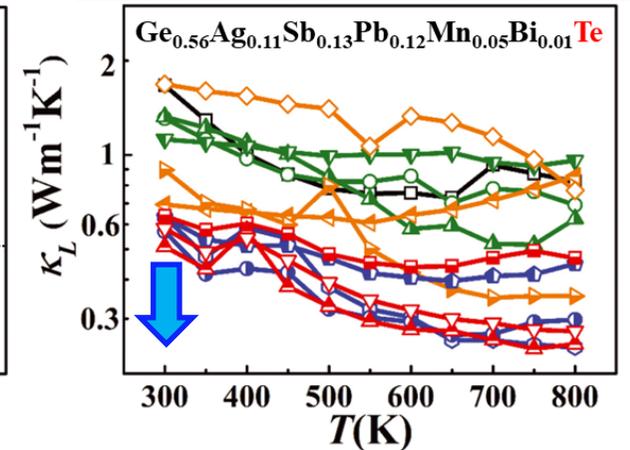
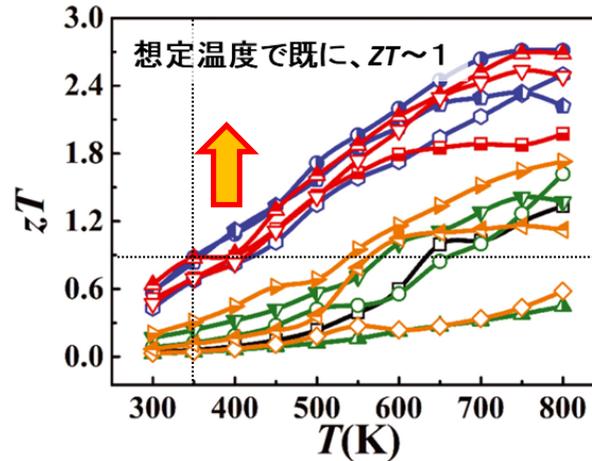


図3 代表的な熱電材料 [5]

$\text{Ge}_{0.56}\text{Ag}_{0.11}\text{Sb}_{0.13}\text{Pb}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{Bi}_{0.01}\text{Te}$
 $ZT \sim 2.7$

室温付近で既に $ZT \sim 1$ と高い値を示す



Binbin Jiang et al., Science 377, 6602 (2022)

熱電材料の ZT の歴史から見ても、
ハイエントロピー型GeTeは突出して高い ZT を示す

目的

複数サイト置換によって、さらなる熱伝導率の低減を行う

⇒ **世界最高性能の熱電モジュールの実現を目指す**

新技術の特徴・従来技術との比較

- 複数サイト置換によるハイエントロピー化に成功した。
- AgBiSe₂系従来材料の問題点であった、構造相転移を抑制し、構造安定化と高性能化に成功した。
- 格子熱伝導率の大幅な低減に成功した。
- 本技術の適用により、格子熱伝導率の大幅な低減と高性能化ができるため、高性能かつ小型・軽量な熱電モジュールの実現が期待される。
- 既存モジュールは、室温付近でZT~1に限られるが、より高温で高いZTを実現できる。
⇒ **世界最高性能の熱電モジュールの実現が期待される**

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、体温や工場、車、周辺機器の熱源に熱電モジュールとして適用することで、廃熱エネルギーを電気エネルギーとして回収するメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、IoT機器やセンサー類用の独立電源としての用途も期待される。
- また、超伝導体や電池材料、触媒等に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、ハイエントロピー化による熱伝導率の大幅な低減と高性能化が可能なところまで開発済み。しかし、さらなる性能向上とモジュール評価の点が未解決である。
- 今後、さらなる高性能化に向けた組成制御やモジュール作製と評価について実験データを取得し、小型軽量な熱電モジュールに適用していく場合の条件設定を行っていく。

- 未解決の組成制御については、ハイスループットな合成技術により克服できると考えている。
- モジュール作製の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、IoT機器やセンサーを開発中の企業、宇宙分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

- 本技術は熱エネルギーを電気エネルギーに変換可能なため、熱電モジュールとして使用することでより企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導等

- 発明の名称 : 熱電材料、熱電変換素子、熱電発電モジュールおよびペルチェ冷却
- 出願番号 : 特願2022-565521
- 出願人 : 東京都公立大学法人
- 発明者 : 水口 佳一、山下 愛智

東京都立大学

産学公連携センター URAライン

T E L 042-677-2202

e-mail ragroup@jmj.tmu.ac.jp