

# 世界最高性能のリン系熱電材料を開発

～エンジンなど500℃以下の排熱を電力へ効率的に変換～

工場や自動車等の排熱を電力に変換できる熱電材料が省エネ技術として注目されています。一方、従来の熱電材料は有害元素を含むなどの課題を抱えていました。

都産技研（地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター）は、**温度差を電力に変換する『熱電材料』**について、優れた熱電特性を有し、**有害元素を含まないp型リン系熱電材料**を開発しました。さらに、信頼性のあるデバイス駆動に重要な機械特性と熱膨張特性が優れていることも見出しました。排熱回収に関する本成果を活用して、エネルギー問題の解決やGXの実現を目指します。

## 開発のポイント

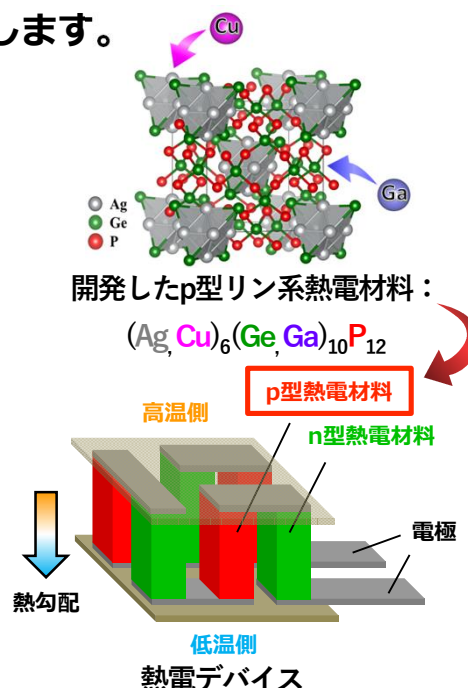
◆ **有害元素を含まないリン系熱電材料**で熱電性能の大幅な向上に成功。温度差を電力に変換する熱電性能の指標となる**ZT（無次元性能指数） > 1**を、リン系材料において**世界で初めて達成**。

◆ 熱サイクルにより生じる熱応力や膨張収縮に耐える**優れた機械特性と熱膨張特性**を実現。

◆ 優れた特性から、工場や自動車の**排熱を利用した発電、IoTセンサ用自立電源**への展開に期待。

◆ 実用化に必要な熱電デバイス作製において、**ペアとなるn型熱電材料と金属電極**の候補を提案。

（技術の詳細は次ページに記載されています）



論文誌名：ACS Applied Materials & Interfaces

掲載日：2024年9月30日（オンライン速報版）

論文タイトル：Achieving  $ZT > 1$  in Cu and Ga Co-doped  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$  with Superior Mechanical Performance and Its Fundamental Physical Properties toward Practical Thermoelectric Device Applications

著者：並木宏允\*、小林真大、西川康博、宮宅ゆみ子、佐々木正史、立花直樹 \*責任著者

DOI：<https://doi.org/10.1021/acsami.4c12963>

特許出願済：特開2022-072560

都産技研では本技術の製品化を目指し、共同研究・開発を行っていただける企業を募集しています。興味のある方は下記までお問い合わせください。

【お問い合わせ】

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

計測分析技術グループ 岩永 TEL 03-5530-2646

経営企画室 大原 TEL 03-5530-2521 MAIL koho@iri-tokyo.jp

<https://www.iri-tokyo.jp/>

# 本研究の概要

本研究では、優れた熱電特性および機械特性、線形な熱膨張特性を有する有害元素を含まない中温域p型リン系熱電材料の開発に成功しました。さらに熱電デバイス応用に向けて、開発したp型熱電材料のペアとなるn型熱電材料候補および金属電極候補の提案を行いました。

## ◆背景◆

熱によって生じる材料内の温度差を電力に変換する熱電材料は、排熱回収やIoTセンサ用自立電源としての応用が期待されています。しかしながら、中温域における従来のp型熱電材料は、①有害元素を含む、②機械特性に乏しい、③動作温度付近における非線形な熱膨張率の変化により熱電材料自身へのクラックの発生や金属電極の剥離、などの多くの課題を抱えており、社会実装を進めるためにはこれらの課題をクリアした材料の開発が求められていました。

## ◆本研究によって得られた成果◆

本研究では、 $Ag_6Ge_{10}P_{12}$ へ最適な量のCuとGaを添加した $Ag_{5.85}Cu_{0.15}Ge_{9.875}Ga_{0.125}P_{12}$ において、熱伝導率の低減と電気特性の最大化に成功しました。それにより、リン系熱電材料として初めて応用の指標となる無次元性能指数 $ZT > 1@450^{\circ}C$ を達成し、室温から450℃までの平均ZTで最高値を記録しました(図1(a))。加えて、多くの高性能な熱電材料の欠点である機械特性(ヤング率、ビッカース硬度、破壊靱性、圧縮強度)が優れていることを明らかにしました(図1(b))。

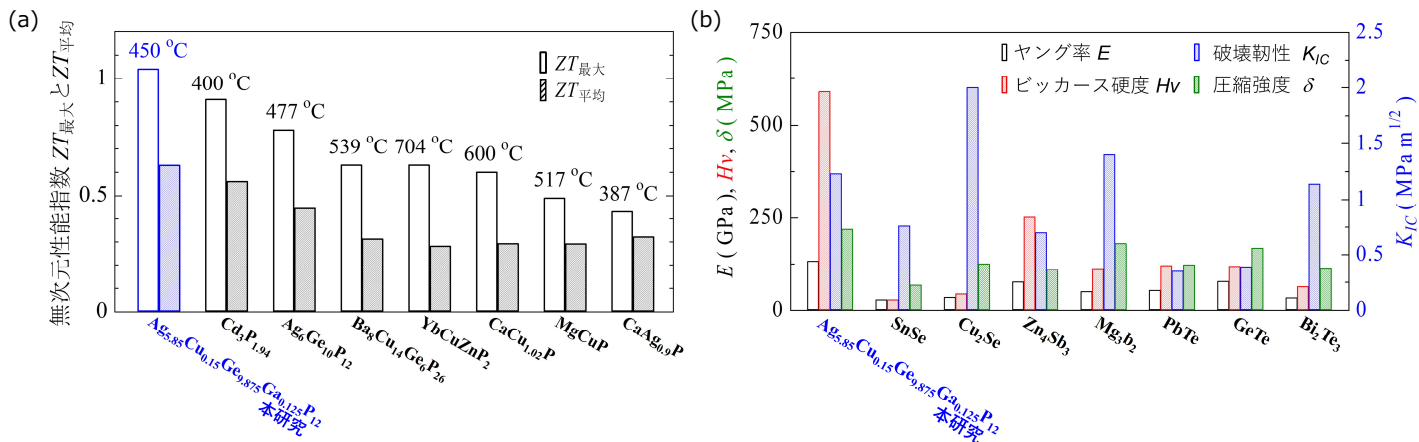


図1. 本研究で開発した $Ag_{5.85}Cu_{0.15}Ge_{9.875}Ga_{0.125}P_{12}$ と (a) 他のリン系熱電材料におけるZTの比較、  
(b) 他の高性能な熱電材料における機械特性の比較。

図2に熱電デバイスの模式図を示します。デバイス動作時に材料内に温度勾配が生じる熱電材料は、熱応力による熱電材料自身へのクラックの発生を避けるために線形な熱膨張が望まれ、その熱膨張係数は剥離しづらい電極選択の指標となります。またデバイスの出力を最大化するには、電気的な相性を表す適合因子を基にペアとなるn型熱電材料を選択する必要があります。

本研究では、 $Ag_{5.85}Cu_{0.15}Ge_{9.875}Ga_{0.125}P_{12}$ が線形な熱膨張を示すこと、デバイス作製に適した金属電極候補としてTi、V、Rh、Ptが適すること、ペアとなるn型熱電材料候補としてハーフホイスター、スクッデルライト、ケイ化スズ化マグネシウムが適することを見出し、デバイス作製の指針を提案しました。

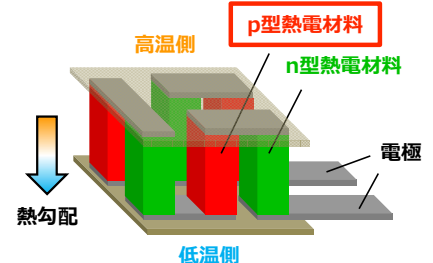


図2. 熱電デバイスの模式図

## ◆今後の展開◆

- n型熱電材料と組み合わせることで、中温域熱電デバイスの試作および発電の実証
- 本研究で得られた成果を活用いただける中小企業との共同研究を募集しています。

<https://www.iri-tokyo.jp/>