



平成 28 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」 調査研究報告書(公開版)

【研究題目】

排熱利用を可能とする高性能熱電材料の新しい設計指針の確立

【整理番号】

TK16-04

【代表機関】

産業技術総合研究所

【調査研究代表者(氏名、連絡先 TEL & Mail)】

李哲虎、029-861-5268、c.lee@aist.go.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

物質材料研究機構：高野義彦

高エネルギー加速器研究機構：神山崇

筑波大学：西堀英治

【TIA 外連携機関】

九州大学、首都大学東京

【報告書作成者】 李哲虎 【報告書作成年月日】 2017年4月3日

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

TIA 内の連携強化及び TIA 外の機関との連携拡大を目指し、以下のワークショップを開催した。

タイトル：TIA「かけはし」IoT ワークショップ「現場における IoT の先端活用事例」

開催日時：2016年10月19日(水) 13:00～17:00

開催場所：東京大学柏の葉キャンパス駅前サテライト1階ホール

主催：TIA「かけはし」IoT ワークショップ実行委員会

協賛：TIA

本ワークショップでは IoT を活用する企業等から現場の先端事例を聞き、今後の技術開発の方向性について議論した。また、本研究の技術シーズである熱電変換を IoT デバイス用電源に活用する可能性について模索した。大学、公的研究機関、自治体、民間企業からの参加があり、参加人数は計 89 名であった。本ワークショップにより今後の連携拡大への足がかりが得られた。

TIA の連携を足がかりとして JST の戦略的創造研究推進事業 CREST に応募し、研究領域「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術創出」において課題名「ラットリングとローンペアの融合的活用による熱電材料の開発」の申請が採択された。今後、ますますの連携強化が求められる。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

高い熱電性能を得るには電気を通し、熱は通さない散乱機構が必要となる。そのような散乱機構の一つとして原子の巨大振動「ラットリング」が知られている。従来の「ラットリング」は大きなカゴを必要とし、その中に充填された原子が大きく振動する。しかし、カゴを必要とするため、材料開発に制約があった。そこで、本研究ではカゴを必要としない「ラットリング」を調べ、カゴ有り「ラットリング」と同様の効果があるか調べた。

1) 平面3配位ラットリング

本研究では平面3配位を有するテトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ のフォノンを中性子非弾性散乱により調べた。 $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}_x(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$ ではCu原子が S_3 三角形の中心に位置する。このCu原子は大きく振動しており、カゴは無いが「ラットリング」運動を示す。このCu原子のラットリングエネルギーを調べたところ、 S_3 三角形の面積が小さいほどラットリングエネルギーが下がり、非調和性が増すことが明らかとなった。

2) 擬平面5配位

擬平面5配位を有する $\text{LaO}(\text{Bi, Sb})\text{Ch}_2$ 系 (Ch: カルコゲン) のフォノンを中性子非弾性散乱により調べた。 $\text{LaO}(\text{Bi, Sb})\text{Ch}_2$ では Ch_5 ピラミッドの底面の中心にBi原子が位置する。このBi原子は大きく振動しており、カゴの無い「ラットリング」運動を示す。本研究ではこのBi原子のラットリングエネルギーが低いほど熱伝導度が下がることが明らかとなった。

以上のように大きなカゴがなくても熱伝導度の抑制に不可欠な非調和的な格子振動を示すことが明らかとなった。また、熱伝導度の抑制にはラットリングエネルギーを下げる効果が効果的であることが明らかとなった。これらの知見は高性能熱電材料を開発する新しい指針を与えるものである。

以下に主な研究成果発表を列挙する。

1) K. Kihou, H. Nishiate, A. Yamamoto, and C. H. Lee, "Thermoelectric Properties of As-Based Zintl Compounds $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Zn}_2\text{As}_2$ ", *Inorg. Chem.*, 56, 3709 (2017).

2) Y. Kosaka, K. Suekuni, K. Hashikuni, Y. Bouyrie, M. Ohta, and T. Takabatake, "Effects of Ge and Sn substitution on the metal-semiconductor transition and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19, 8874 (2017).

3) 李哲虎、中性子散乱による $\text{LaO}(\text{Bi, Sb})\text{S}_2$ のフォノンの研究、日本物理学会2016年秋季大会、金沢大学、2016/9/15

4) 末國晃一郎、硫化銅鉱物をベースにした新しい熱電変換材料、第27回新構造・機能制御と傾斜機能材料シンポジウム <FGMs2016>、日本大学理工学部、2016/11/26

5) 水口佳一、 BiS_2 系層状化合物における超伝導と高熱電性能の発現条件、TMUシンポジウム、首都大学東京南大沢キャンパス、2016/11/28

6) 末國晃一郎、High-performance Thermoelectricity in Synthetic Minerals Based on Copper and Sulfur, The Third Joint Symposium of Kyushu University and Yonsei University (SKY-3)、九州大学、2017/2/2

7) A. Nishida, High thermoelectric performance in BiS_2 -based $\text{LaO}(\text{Bi, Sb})\text{S}_2$, IWSRFM2016, NIMS, 2016/12/20-22



8) O. Ogiso et al., Elemental Substitution Effect of SnSe, IWSRFM2016, NIMS, 2016/12/20-22

9) 山本淳、Thermoelectric Materials and Devices R&D in AIST toward high-efficient energy harvester, The AIMR International Symposium 2017, 仙台国際センター、2017/2/13

10) 李哲虎、ラットリングとローンペア 融合的活用による熱電材料開発、ENEX2017・ 戦略的創造研究推進事業 CREST・ さきがけ 「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術 創出」領域、第1回公開シンポジウム、東京ビックサイト、2017/2/17

11) 李哲虎、中性子散乱による $\text{LaOBiS}_2\text{-xSex}$ のフォノンの研究、AIST - eF/TUS (エネルギー創成科学懇談会) 研究交流会～熱電変換技術～、産業技術総合研究所、2017/3/7

12) 山本淳、サーマルプローブ法の開発と熱電材料開発への適用、AIST - eF/TUS (エネルギー創成科学懇談会) 研究交流会～熱電変換技術～、産業技術総合研究所、2017/3/7

13) 小坂康文、テトラヘドライト $\text{Cu}_{12}\text{-xMxSb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, x<0.6$) の金属半導体転移と熱電物性、日本物理学会大 72 回年次大会、大阪大学、2017/3/18

【今後の予定】

今後はラットリングの効果が最大限引き出される最適結晶構造を明らかにする。また、得られた設計指針に基づき、高性能新熱電材料の開発を行う。室温付近の熱電材料開発は CREST のもとで研究を推進する。高温材料の開発については他の補助金などの獲得を目指し、さらに推進していく。

以上。