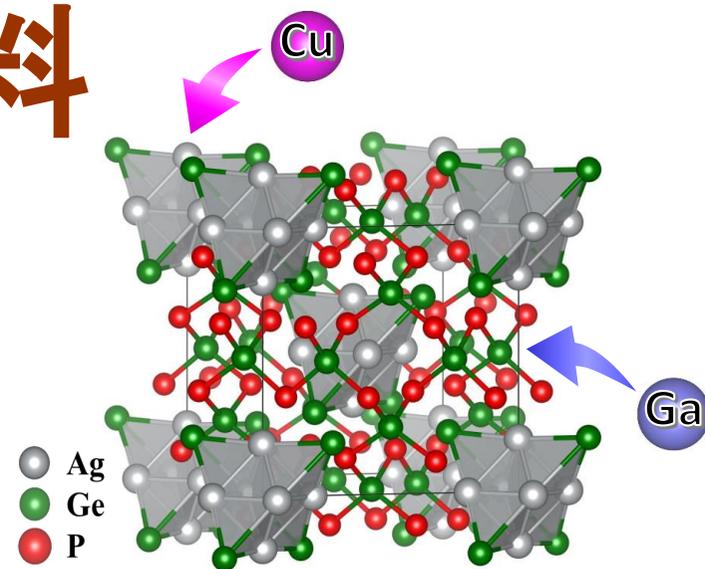


# ZT > 1を示す中温域用環境適合型 リン系熱電材料



開発した中温域熱電材料：

CuとGaで一部置換した



東京都立産業技術研究センター  
技術支援部 計測分析技術グループ  
主任研究員・並木宏允

2025年2月4日

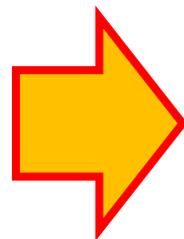
# 熱電材料開発における新技術の位置づけ

## 本技術

有害元素を含まない中温域用P型リン系熱電材料を開発  
高い熱電特性に加えて、信頼性の高いデバイス作製に必要な優れた基礎物性を実現

## 新技術の特徴と利点

- ☑ 有害元素を含まない
- ☑ 高い熱電特性
- ☑ 優れた機械特性、熱膨張特性
- ☑ ペアとなる熱電材料や金属電極の検討
- ☑ 中温域



- 環境負荷の小さいデバイスの実現
- 高変換効率デバイスの実現
- 信頼性の高いデバイスの実現
- 迅速なデバイス化の実現
- 応用可能性の高い温度域をカバー

# 熱電材料開発における新技術の位置づけ

## 本技術

有害元素を含まない中温域用P型リン系熱電材料を開発  
高い熱電特性に加えて、信頼性の高いデバイス作製に必要な優れた基礎物性を実現

・材料開発  
研究機関が主体

・製品化、事業化

## 本発表のカバーする領域

・接合技術によるデバイス作製  
・量産に向けた材料合成のスケールアップ

### ほとんどの報告

- ・材料設計
- ・熱電特性評価

デバイス作製に向けた  
・機械特性や熱膨張特性  
などの基礎物性評価  
・ペアとなる対極の熱電  
材料や金属電極の検討

・デバイス化  
企業の協力が必要

# 新技術の特徴・従来技術との比較

有害元素を含まない中温域用P型リン系熱電材料を開発<sup>※</sup>

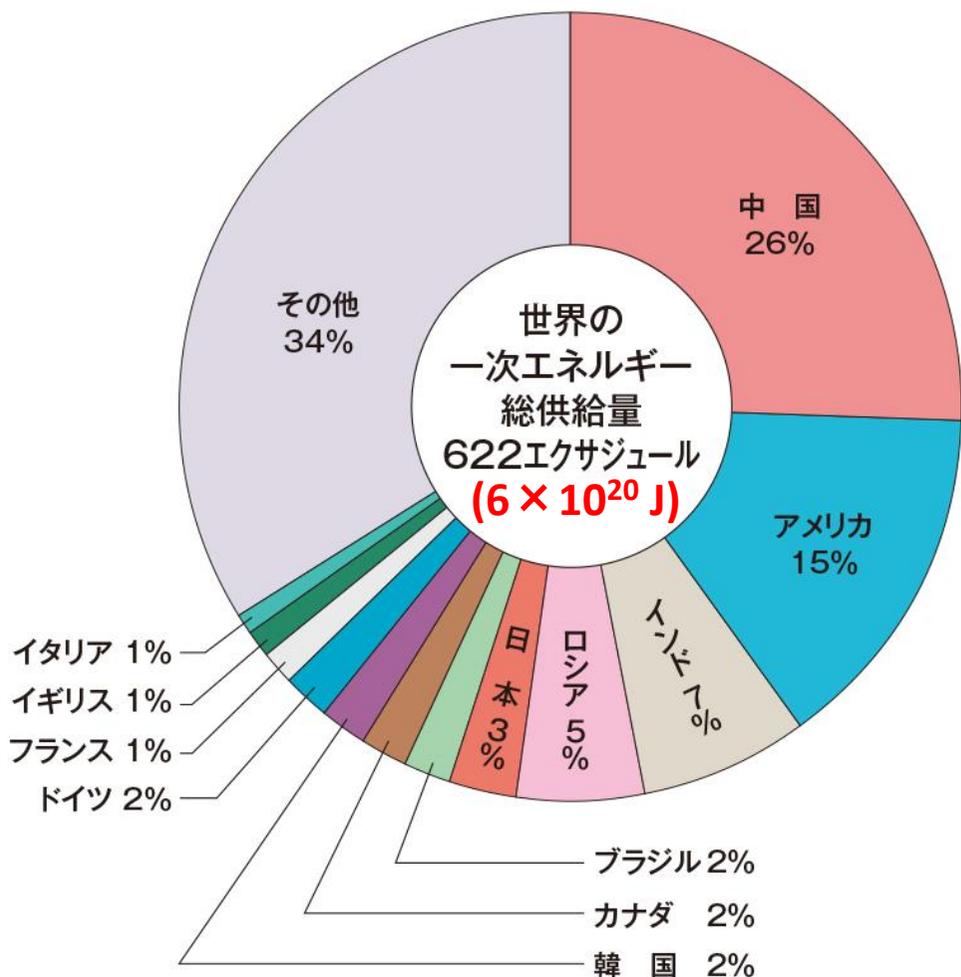
※ H. Namiki *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16(40), 54241 (2024).  
本発表で用いる本論文のグラフや表はACSからの許諾を取得済み  
Reprinted with permission from *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16(40), 54241 (2024).  
Copyright 2024 American Chemical Society.

	環境負荷	変換効率	信頼性のあるデバイス	
	有害元素	ZT	機械特性	熱膨張特性
従来材料	×含む	○高い	×劣る	×非線形
本開発材料	○含まない	○高い	○優れる	○線形

↳ 技術の詳細は、後ほど説明

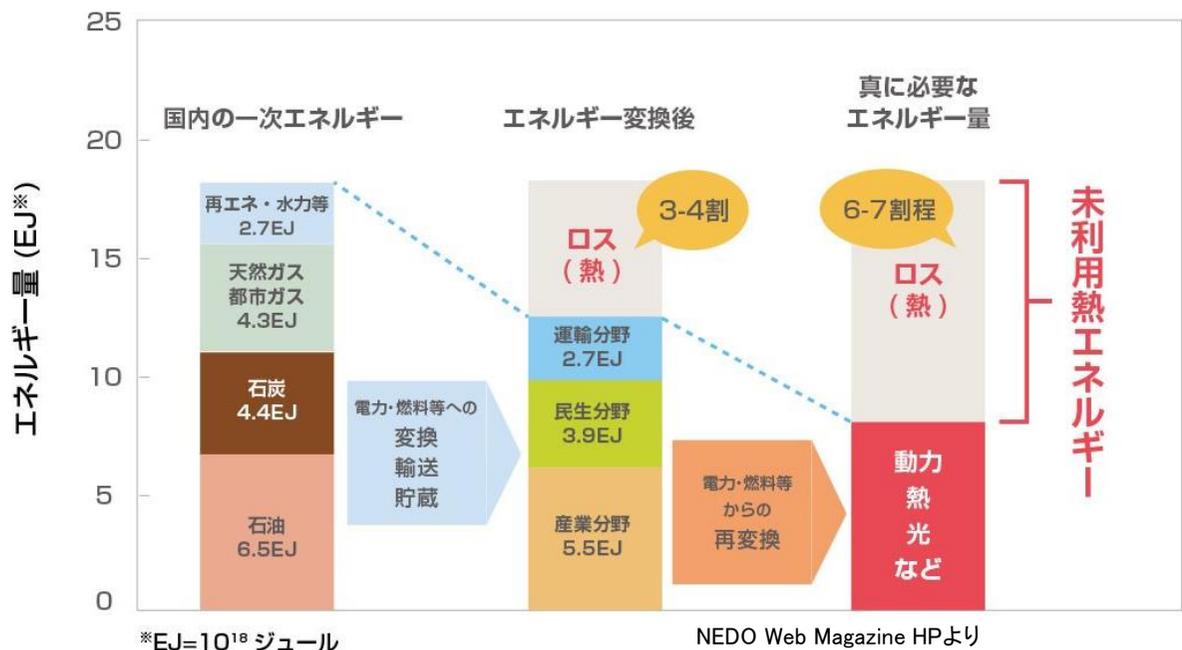
# エネルギー供給量と排熱について

世界の1年間の1次エネルギー総供給量(2022年)



出典: 電気事業連合会より許諾を受け引用

国内の1年間の排熱量  $\sim 10^{19}$  J/年



NEDO Web Magazine HPより  
資源エネルギー庁令和2年度[2020年度]  
エネルギー需給実績[速報値]を基にNEDOが作成

中温域(200~500°C程度)には、  
工業/焼却炉や工場排熱、  
自動車等のエンジン排熱などが存在

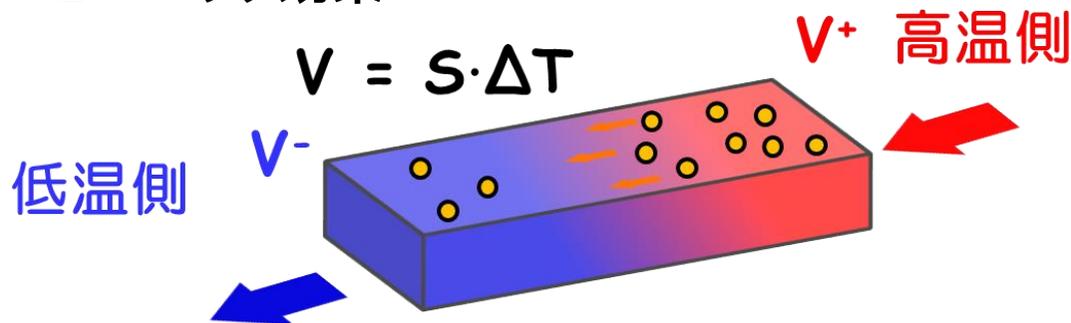
熱電材料による  
排熱回収に期待

# 熱電材料とは

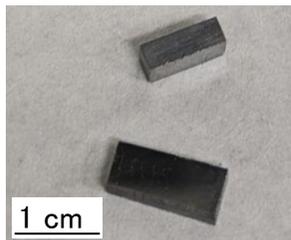
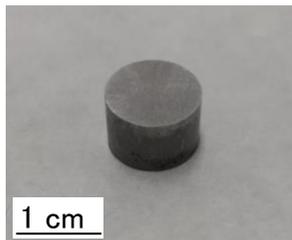
熱電材料は、熱による温度差をゼーベック効果により電力に変換する材料

ゼーベック効果

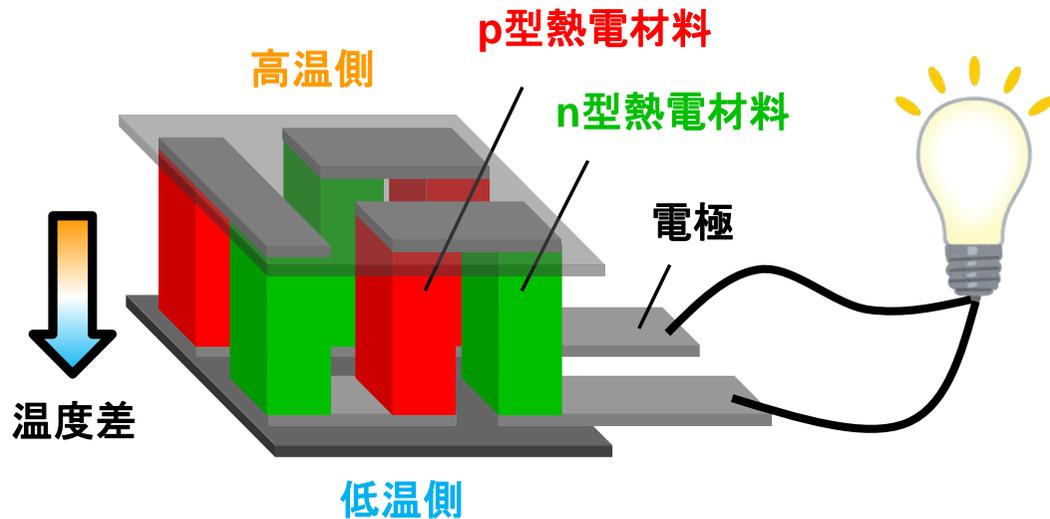
$$V = S \cdot \Delta T$$



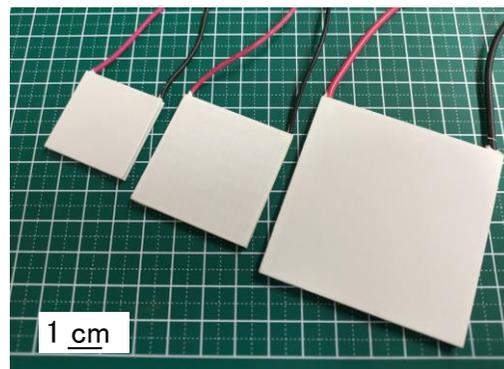
- ✓ 化学反応が無く、クリーンなエネルギー
- ✓ 可動部がなく、振動が無いため長寿命
- ✓ 数十年単位でメンテナンスが不要
- ✓ エネルギー密度が高く、小型で軽量



## 熱電デバイスの模式図



厚み数mm、□数cm程度



リジッド基板  
アルミナやアルミなど

フレキシブル基板  
ポリイミドなど

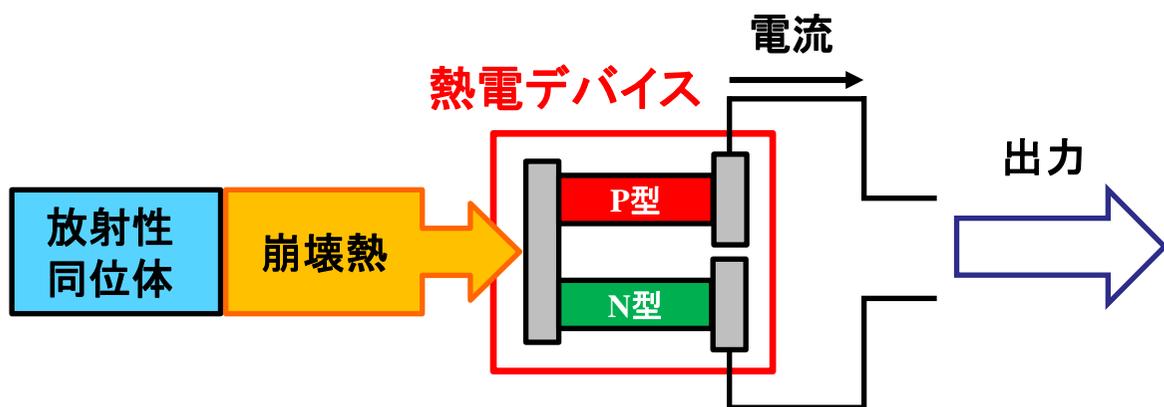
# 熱電材料とは

## 応用例

高信頼性（メンテナンスフリー、長寿命）

・宇宙探査機用電源

熱電式原子力電池 = 放射性物質の崩壊熱 + 熱電発電  
Si-Ge系(高温域用)



ボイジャーなどに搭載(1977年打ち上げ)  
45年以上たった現在でも稼働中

自立電源、小型・軽量

・熱電式腕時計



サーミック(SEIKO) 1998年  
Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系(室温~200°C以下の低温域用)

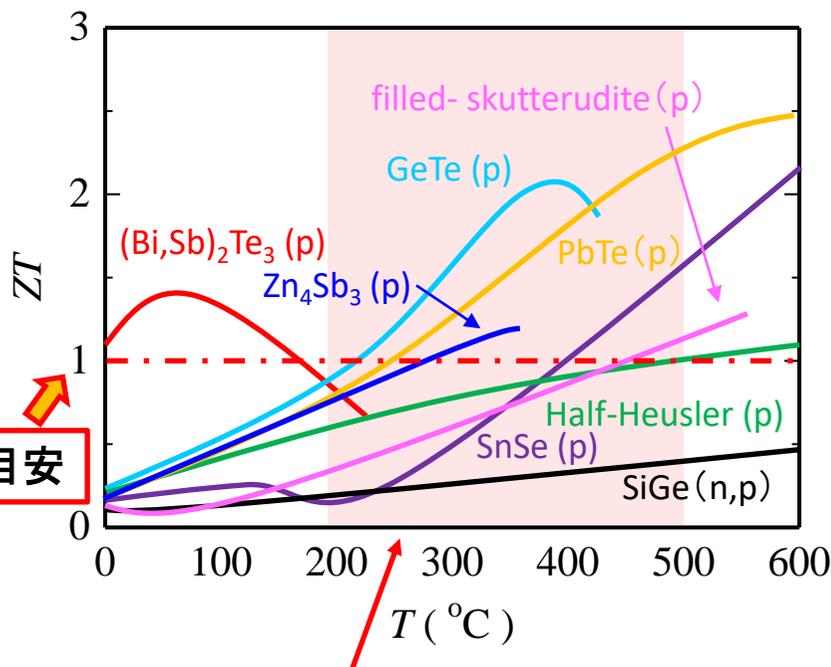
最近では熱電モジュールを搭載した  
スマートウォッチやIoTセンサ用自立電源も登場

# 熱電材料とは

**ZT** : 無次元性能指数 (変換効率の指標)

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

$\sigma$  : 電気伝導率 ( $\text{S m}^{-1}$ )  
 $S$  : 熱起電力 ( $\text{V K}^{-1}$ )  
 $\kappa$  : 熱伝導率 ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )  
 $T$  : 温度 (K)



本開発のターゲット温度域

中温域 (200~500°C) 熱電材料候補の課題

高性能材料でも、

- 有害元素を含む材料がほとんど (環境負荷が大きい)
- 信頼性に不安
  1. 機械特性に乏しい (熱応力や外的応力による破損の可能性)
  2. 非線形な熱膨張特性 (熱サイクル下でクラックの発生、電極の剥離の可能性)

これらの課題のクリアが、中温域で信頼性のある熱電デバイスの実現と民生用途での拡大に必要

Reproduced from S. Hao *et al.*, Computational strategies for design and discovery of nanostructured thermoelectrics. NPJ Comput. Mater. **58**, (2019). Available under a CC-BY license. Copyright 2019 The authors.

Reproduced from C. Fu *et al.*, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. Nat. Commun. **6**(1), 8144 (2015). Available under a CC-BY license. Copyright 2015 The authors.

# 新技術の特徴・従来技術との比較

## 有害元素を含まない中温域用P型リン系熱電材料を開発<sup>※</sup>

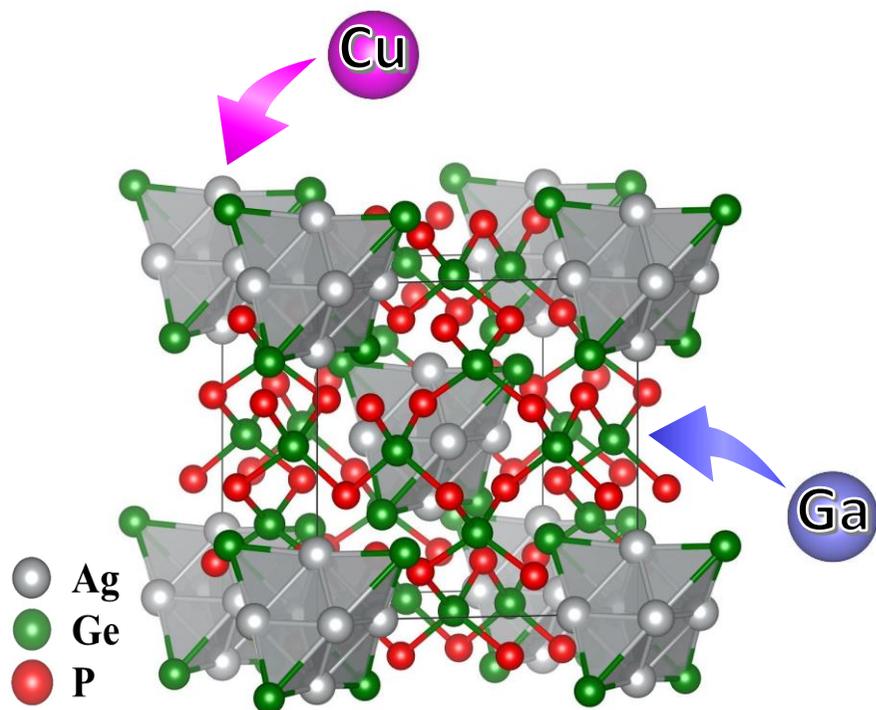
※ H. Namiki *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16(40), 54241 (2024).  
本発表で用いる本論文のグラフや表はACSからの許諾を取得済み  
Reprinted with permission from *ACS Appl. Mater. Interfaces* 16(40), 54241 (2024).  
Copyright 2024 American Chemical Society.

	環境負荷	変換効率	信頼性のあるデバイス	
	有害元素	ZT	機械特性	熱膨張特性
従来材料	×含む	○高い	×劣る	×非線形
本開発材料	○含まない	○高い	○優れる	○線形

- ① CuとGaで一部置換した $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ において、リン系材料で初めて $ZT > 1$ を達成
- ② P型熱電材料全体で比較しても、総合的に優れた機械特性を有する
- ③ 線形な熱膨張特性を有し、それに基づいた熱電デバイス作製に適した対極のN型熱電材料の候補と金属電極の候補を提案

# 新技術の特徴

- ① 有害元素を含まないリン系熱電材料 $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ を対象に、最適量のCuとGaで一部置換することで $ZT > 1$ の達成



開発した中温域熱電材料：

CuとGaで一部置換した



$ZT$ ：無次元性能指数(変換効率の指標)

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

$\sigma$ ：電気伝導率 ( $\text{S m}^{-1}$ )

$S$ ：熱起電力 ( $\text{V K}^{-1}$ )

$\kappa$ ：熱伝導率 ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

$T$ ：温度 (K)

元素置換による性能向上

Ag → Cu 不純物散乱による熱伝導率 $\kappa$ の低減

Ge → Ga キャリア密度制御で出力因子 $\sigma S^2$ の最大化

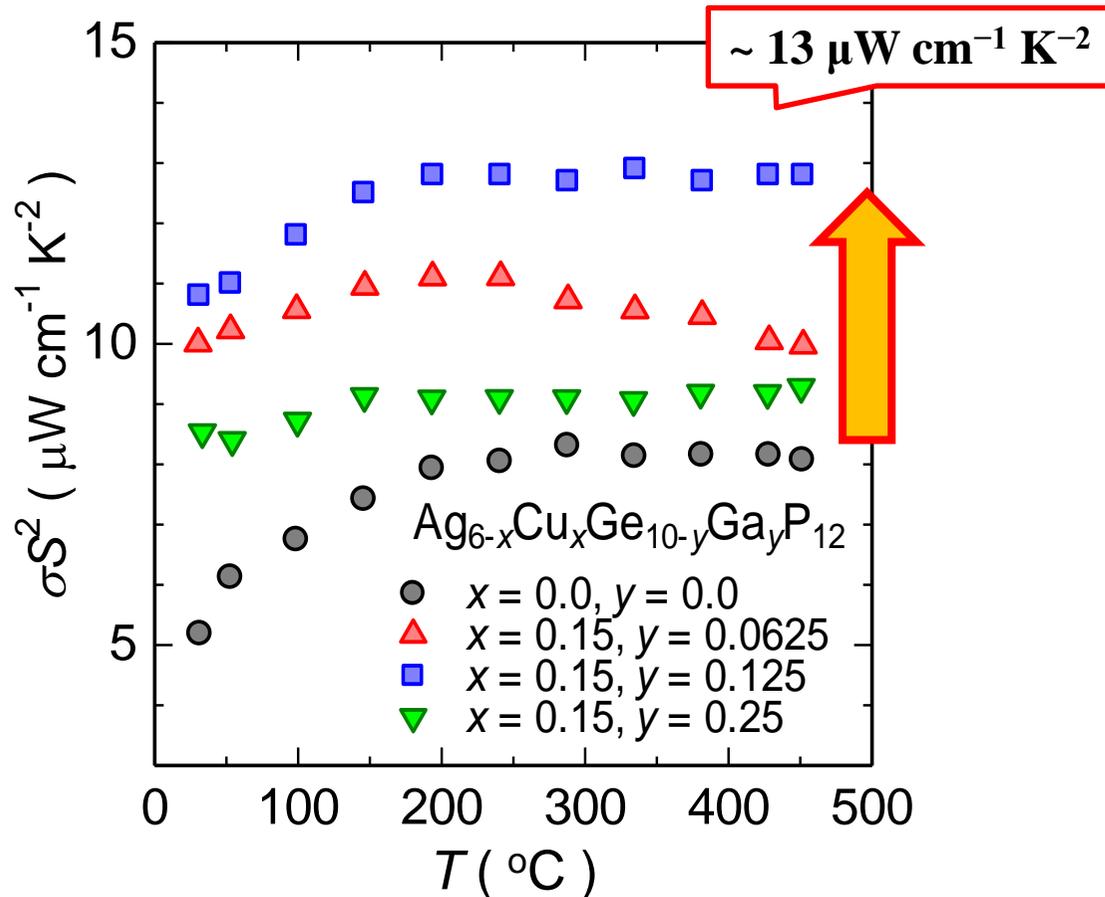
今回、この二つの効果を組み合わせることで  
応用の水準に値する材料の開発に成功

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

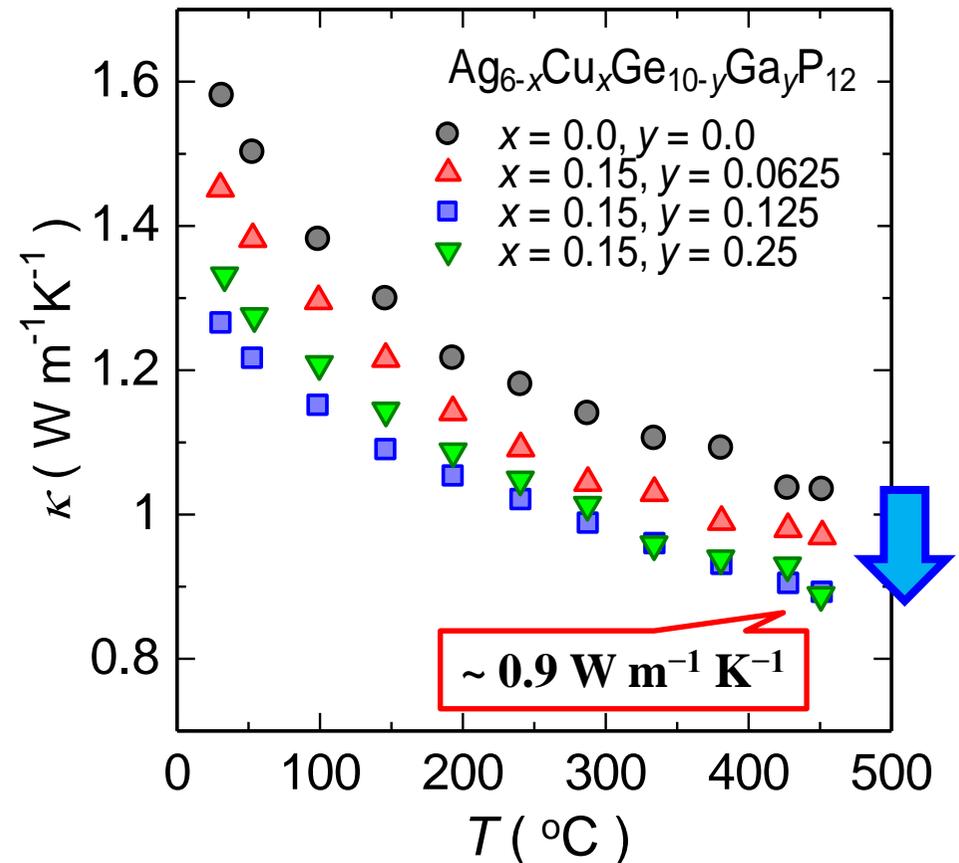
# 新技術の特徴

- ① 有害元素を含まないリン系熱電材料  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$  を対象に、最適量のCuとGaで一部置換することで  $ZT > 1$  の達成

出力因子  $\sigma S^2$  の最大化



熱伝導率  $\kappa$  の低減

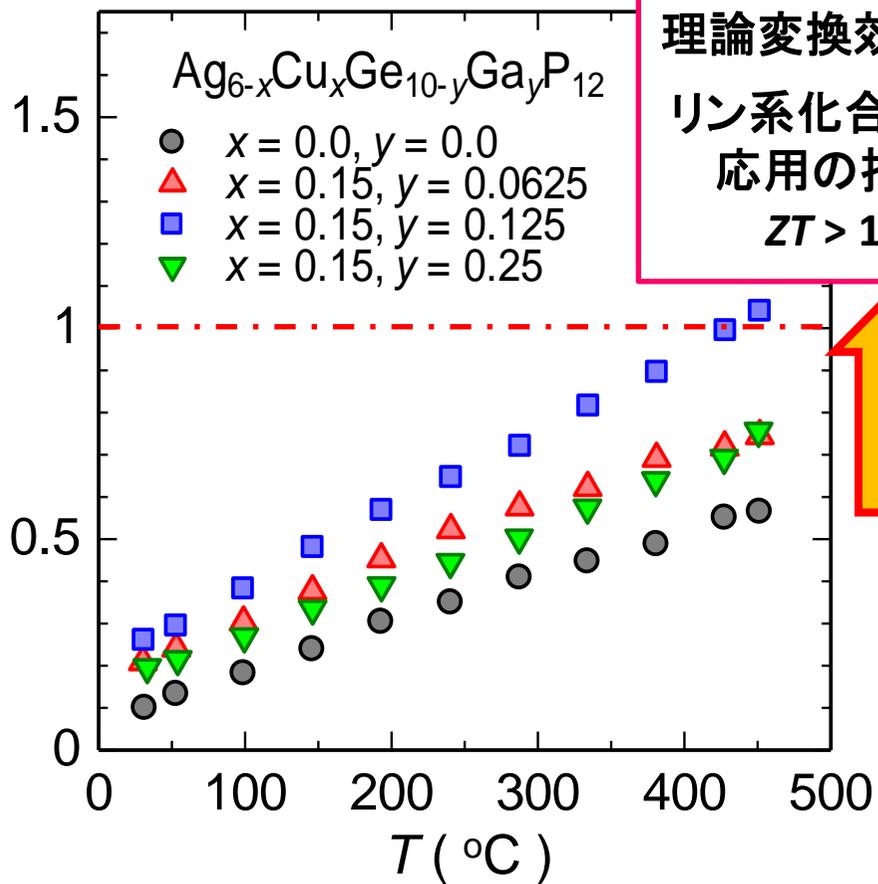


$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$$

# 新技術の特徴

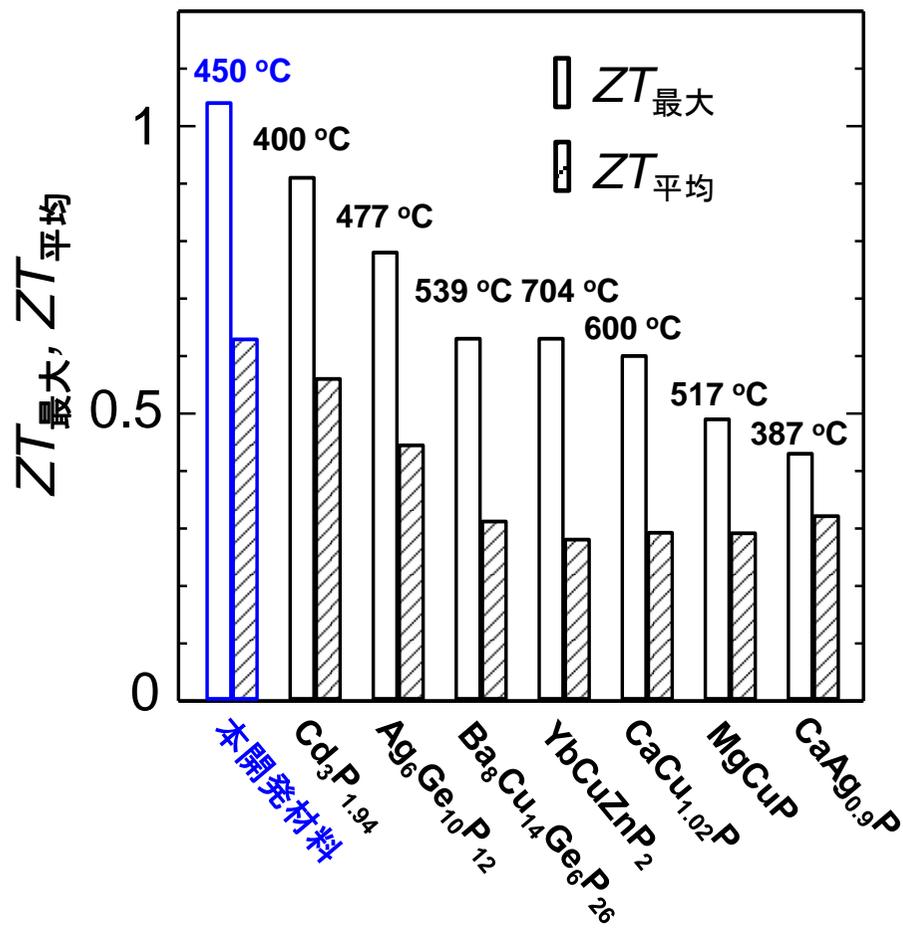
- ① 有害元素を含まないリン系熱電材料  $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$  を対象に、最適量の Cu と Ga で一部置換することで  $ZT > 1$  の達成

## 無次元性能指数 $ZT$



最適組成の実現  
理論変換効率 5~10%  
リン系化合物で初めて  
応用の指標となる  
 $ZT > 1$  の達成

平均  $ZT > 0.6$  (27-450 °C) もリン系材料で最高性能

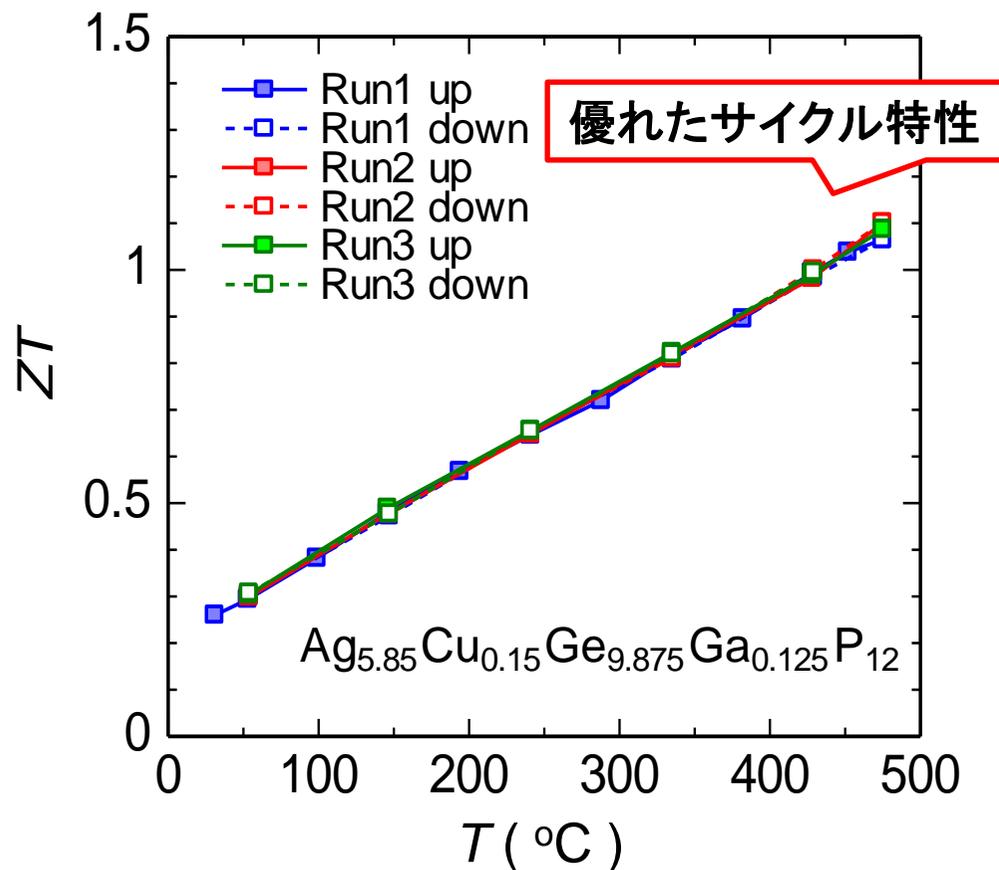
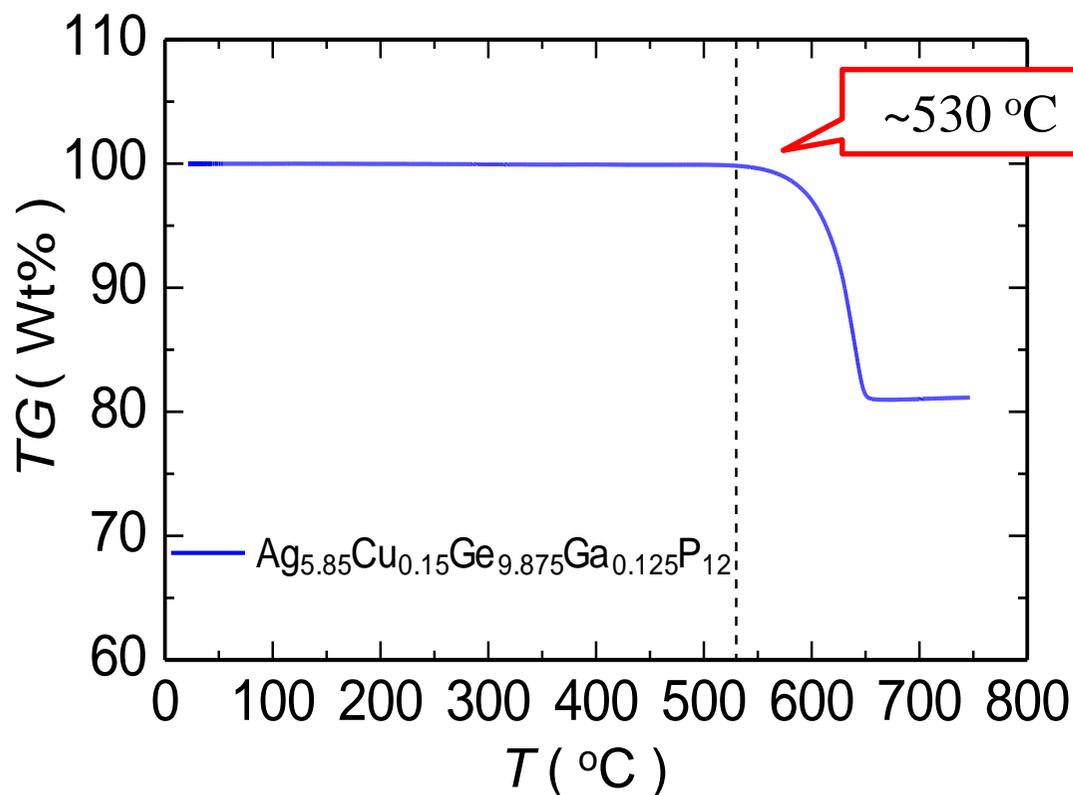


$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$$

# 新技術の特徴

- ① 有害元素を含まないリン系熱電材料 $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ を対象に、最適量のCuとGaで一部置換することで $ZT > 1$ の達成

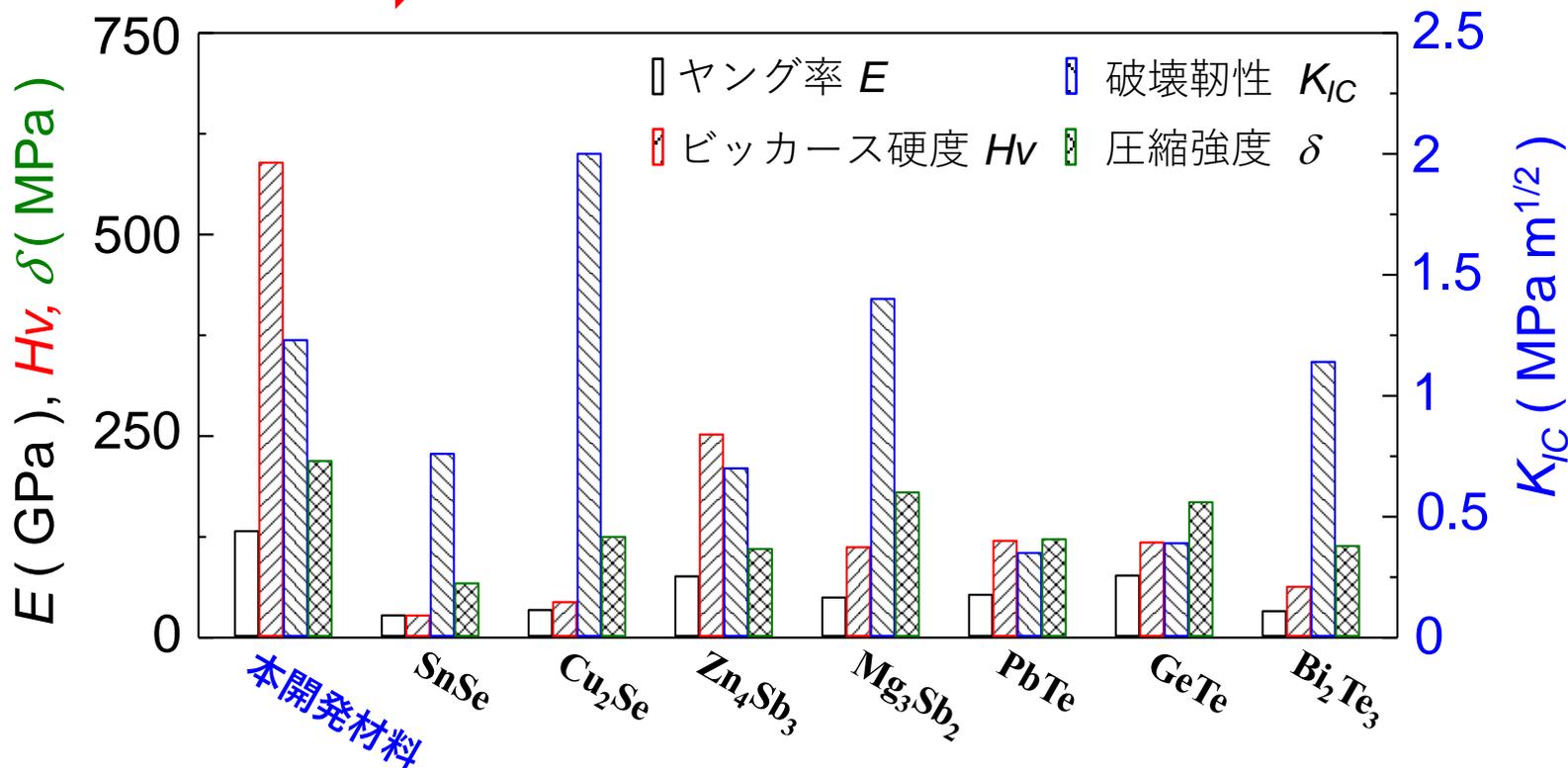
~530 °Cまで分解しない**熱安定性**



# 新技術の特徴

## ② 優れた機械特性

どの物性値も高い方がよい → P型熱電材料と比較しても、総合的に優れた機械特性を有する



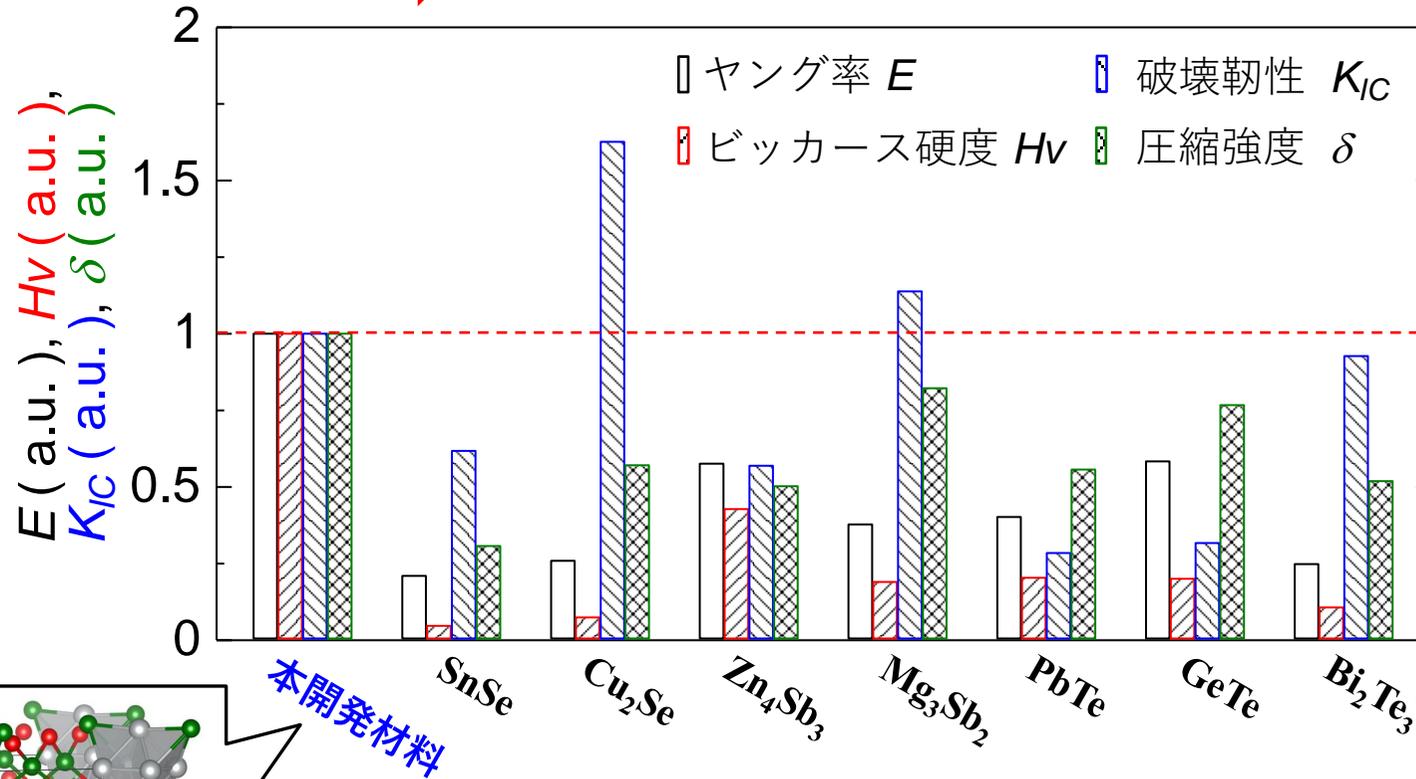
ヤング率  $E$  (変形しづらさ) ... 132 GPa  
 マイクロビッカース硬度  $Hv$  (硬さ) ... 589  
 破壊靱性  $K_{IC}$  (粘り強さ) ... 1.23  $MPa m^{1/2}$   
 圧縮応力  $\delta$  (耐荷重) ... 219 MPa

実用的な熱電材料として、応用に足りる水準  
 ※ 粒径や結晶転位の制御によって  
 更なる機械特性向上にも期待

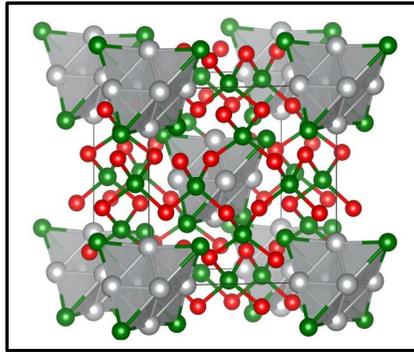
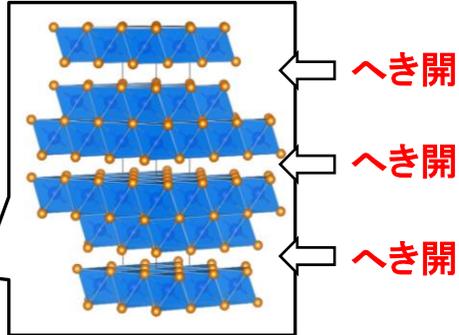
# 新技術の特徴

## ② 優れた機械特性

どの物性値も高い方がよい → P型熱電材料と比較しても、総合的に優れた機械特性を有する



各機械物性値を規格化して比較



**Ag<sub>6</sub>Ge<sub>10</sub>P<sub>12</sub>の機械特性が高い要因**

従来材料・・・へき開性などの弱い結合を持った結晶構造  
**本材料**・・・強固なGe-Pの共有結合が3次元に連なった結晶構造

# 新技術の特徴

## ③ 線形な熱膨張特性と、対極のN型熱電材料の候補

室温から動作温度まで線形な熱膨張



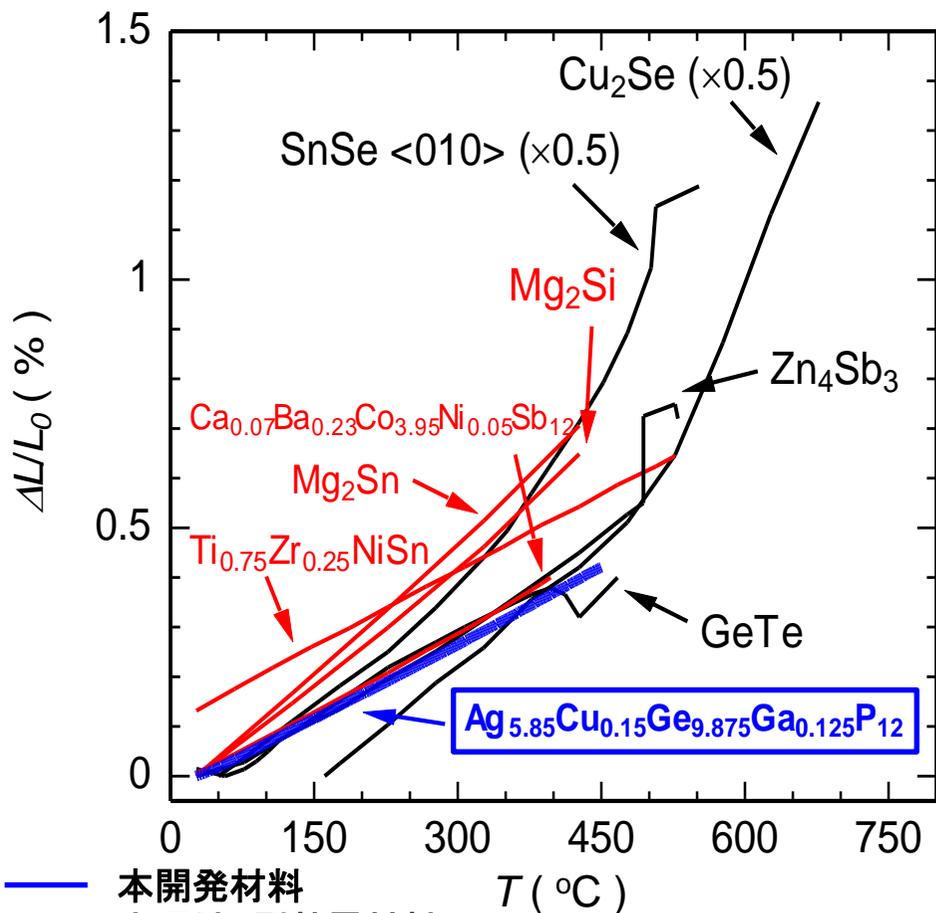
熱電材料自身へのクラックの防止や  
電極の剥離防止に重要

※多くの中温域P型熱電材料の熱膨張は非線形

- ☑ 熱電デバイスの変換効率を最大化するために、  
P型材料とN型材料の選択の指標となる適合因子 $|CF|$ も考慮

$$|CF| = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{ST} \quad \text{※P型とN型の比を取った時に、1に近く0.5~2が望ましい}$$

G. J. Snyder and T. S. Ursell *Phys. Rev. Lett.* 2003, 91, 148301.



— 本開発材料  
— 中温域P型熱電材料  
— 中温域N型熱電材料

線膨張係数  $\alpha$  [K<sup>-1</sup>]      適合因子  $|CF|$   
N型/P型 (450 °C)

○ $Ag_{5.85}Cu_{0.15}Ge_{9.875}Ga_{0.125}P_{12}$ ( $ZT = 1.04$ @450 °C)	$9.95 \times 10^{-6}$	— (p型)
○ ハーフホイスラー合金 ( $ZT = 1.3$ @457 °C)	$9.5 \sim 11.0 \times 10^{-6}$	1.1 (n型)
○ 充填スクッテルダイト ( $ZT = 1.4$ @477 °C)	$9 \sim 11 \times 10^{-6}$	1.4 (n型)
Mg <sub>2</sub> (Si,Sn) ( $ZT = 1.3$ @477 °C)	$10 \sim 18 \times 10^{-6}$	1.2 (n型)

N型対極として、  
特にハーフホイスラー、充填スクッテルダイトが有力な候補

# 新技術の特徴

## ③ 線形な熱膨張特性と、金属電極の候補

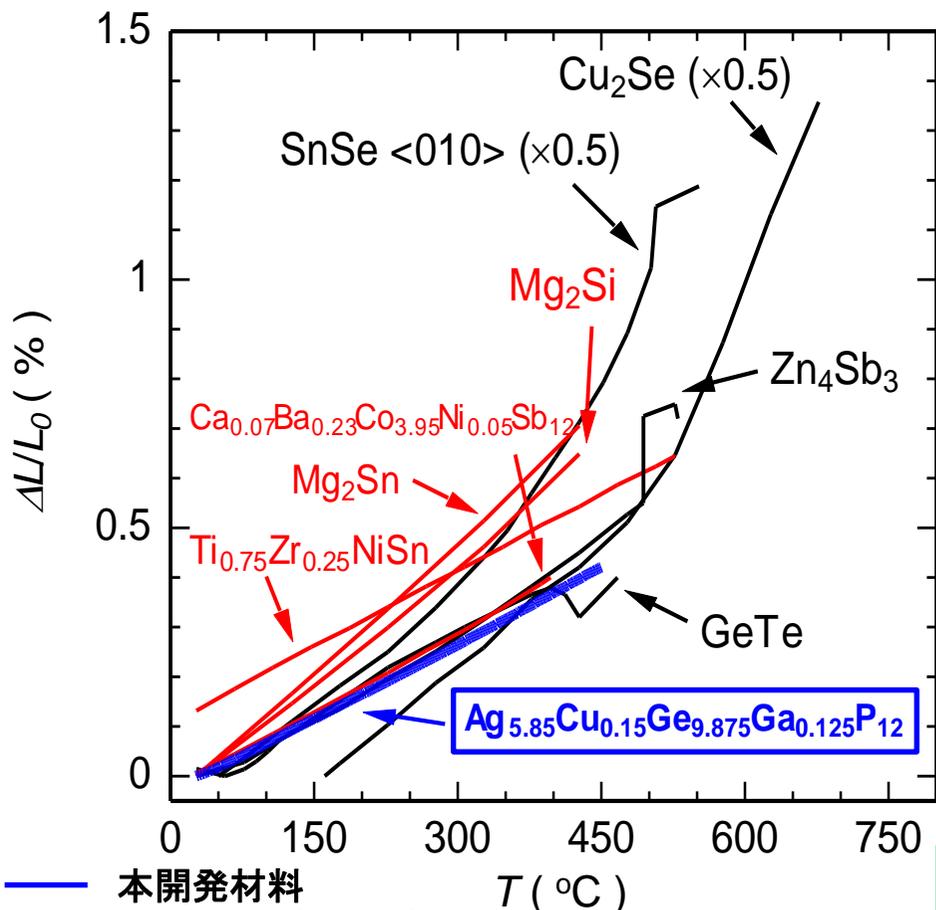
室温から動作温度まで線形な熱膨張



熱電材料自身へのクラックの防止や  
電極の剥離防止に重要

※多くの中温域P型熱電材料の熱膨張は非線形

☑ 電極選択には、熱電材料と電極の熱膨張係数の一致がまず大事



線膨張係数  $\alpha$  (K<sup>-1</sup>)

	<b>Ag<sub>5.85</sub>Cu<sub>0.15</sub>Ge<sub>9.875</sub>Ga<sub>0.125</sub>P<sub>12</sub></b>	<b>9.95 × 10<sup>-6</sup></b>
○	<b>Ti</b>	<b>9.7 × 10<sup>-6</sup></b>
○	<b>V</b>	<b>9.6 × 10<sup>-6</sup></b>
	Fe	13.8 × 10 <sup>-6</sup>
	Ni	14.8 × 10 <sup>-6</sup>
	Cu	18.3 × 10 <sup>-6</sup>
	Nb	7.56 × 10 <sup>-6</sup>
○	<b>Rh</b>	<b>9.8 × 10<sup>-6</sup></b>
	Pd	12.4 × 10 <sup>-6</sup>
	Ag	20.6 × 10 <sup>-6</sup>
○	<b>Pt</b>	<b>9.6 × 10<sup>-6</sup></b>
	Au	15.2 × 10 <sup>-6</sup>

— 本開発材料  
— 中温域P型熱電材料  
— 中温域N型熱電材料

純金属では、**Ti、V、Rh、Pt**が電極の候補  
また、組成で熱膨張係数を調整できる**Cu-W(Mo)、Ag-W合金**も候補

## 想定される用途

- 本発表の発明は、熱により材料中に生じる「**温度差**」を「**電力**」に変換する**熱電材料**に関するものである。
- 500°C以下の中温域向けで想定される用途
  - ☑ 工業/焼却炉や工場排熱を用いた排熱発電
  - ☑ 自動車や船舶、飛行機のエンジン排熱を用いた排熱発電
  - ☑ 上記設備の故障管理用IoTセンサ用自立電源

# 実用化に向けた課題

- ・ デバイス作製に向けて本材料と電極間の接合技術の確立
- ・ 駆動環境下におけるデバイスとしての熱安定性や化学安定性、安定出力の検証

## 企業への期待、貢献

- ・ デバイス化、事業化を目指した共同研究を希望  
材料合成、焼結体作製/成形、接合技術などの  
技術を持っている企業をお待ちしております。
- ・ 中温域の排熱発電分野への進出を考えている  
企業には、本技術が貢献できると考えています。

# 本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : リン系p型熱電変換材料及びこれを用いた熱電変換素子
- ・ 出願番号 : 特願2020-182067、特開2022-072560
- ・ 出願人 : 東京都立産業技術研究センター
- ・ 発明者 : 並木宏允、小林真大、他1名

# お問い合わせ先

地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター  
企画部 開発企画室

TEL 03-5530-2528

e-mail [kaihatsu@iri-tokyo.jp](mailto:kaihatsu@iri-tokyo.jp)