shinshinkiei

高効率硫化物熱電材料の開発

新疆氯錫

太 田 道 広*

1. はじめに

産業,民生,運輸部門において,我々は大量のエネルギー を廃熱として棄てている.熱電発電は,熱を電気エネルギー に直接変換でき,長寿命であり,しかも小型化しても変換効 率が低下しない(変換効率は規模に依存しない)などの利点か ら,小規模に分散した廃熱を回収できる省エネルギー技術と して大きな注目を集めている.しかしながら,既存の熱電材 料の変換効率は低く,実用化のためには,高い変換効率を示 す新規熱電材料の開発が切望されている.

熱電発電モジュールは、n型とp型の熱電材料を、電極を 介して π 型形状に接続した熱電対から構成される.熱電発 電モジュールの発電性能を向上させるためには、熱電材料の 高性能化が必須である.熱電材料の性能は、無次元性能指数 *ZT*を用いて評価される.この*ZT*は、ゼーベック係数*S*、 電気抵抗率 ρ ,熱伝導率 κ ,温度 *T*を用いて、*ZT*=($S^2/\rho\kappa$)*T* と定義され、この値が高くなると熱電材料の変換効率も高く なる.例えば、低温側を 300 K、高温側を 600 K とした場 合、*ZT*=1.0 の熱電材料を用いれば、最大変換効率が10% 程度の熱電発電モジュールを組み立てることができる.

高い ZT を示す熱電材料を開発するための指針を得るため に,熱電パラメータを少し詳しく見てみる.熱伝導率 κ は,電子熱伝導率 κ_e と格子熱伝導率 κ_l の和 $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ とし て与えられる.電子熱伝導率と電気抵抗率は,ウィーデマ ン・フランツ則 $\kappa_e = LT/\rho$ で関係付けられる.ここで,Lは ローレンツ数(2.45×10⁻⁸ W Ω K⁻²)である.すなわち,高 い ZT を実現するためには,大きなゼーベック係数と低い電 気抵抗率,そして低い格子熱伝導率が必要となる.しかしな がら,キャリア系の輸送係数(ゼーベック係数と電気抵抗率) とフォノン系の輸送係数(格子熱伝導率)を同時に制御して, 高い ZT を得ることは大変に困難である. 言い換えれば, 熱 電材料の開発においては, キャリア系とフォノン系の熱電パ ラメータの同時制御という難題に取り組む必要がある.

近年,キャリア系とフォノン系の熱電パラメータを同時に 制御するために,様々なアプローチが提案されている.本研 究では,キャリア系の熱電パラメータであるゼーベック係数 と電気抵抗率を制御するために,それらがキャリア濃度の関 数であることに注目している.一般的に,キャリア濃度が少 なくなると,ゼーベック係数は大きくなるが電気抵抗率も高 くなる.一方,キャリア濃度が多くなると,電気抵抗率は低 くなるがゼーベック係数も小さくなる.すなわち,高い出力 因子 S²/pを得るためには,キャリア濃度を最適な値に調整 することが必要となる.見方を変えれば,キャリア濃度を最 適な値に調整できれば,高い出力因子を得ることができる. ここで,出力因子は取りだせる最大電力に対応している.一 方,フォノン系の熱電パラメータである格子熱伝導率を低く するために,本研究では,複雑な結晶構造を持つ材料に注目 している.

筆者らは高い ZT を示す新規熱電材料として遷移金属硫化 物に注目して,材料の創製からモジュール化に至るまでの研 究開発を一貫して進めている⁽¹⁾. 遷移金属硫化物の最大の魅 力は,その多くが低い電気抵抗率を示すことにあり,そのた め,キャリア系の熱電パラメータを調整し易い.さらに,遷 移金属硫化物の中には,低い格子熱伝導率をもたらす複雑な 結晶構造を持つものも少なくない.すなわち,遷移金属硫化 物には,キャリア系とフォノン系の熱電パラメータを同時に 制御できる高い可能性があり,新しい熱電材料を探索にする には良い鉱脈である.本稿では,高温で高いZT を示す硫化 物熱電材料と,それらから構成される硫化物熱電発電モジュ ールについて,著者らの最近の研究成果を紹介する.

* 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 研究員(〒305-8568 つくば市梅園1-1-1 つくば中央第二)

Development of High Efficiency Thermoelectric Sulfides; Michihiro Ohta (Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords; thermoelectric materials, rare–earth sulfides, Chevrel–phase sulfides, CS_2 sulfurization, self–doping, cluster valence electron concentration, thermoelectric generator

²⁰¹⁰年5月10日受理

2. 希土類硫化物-n 型高温熱電材料

希土類硫化物は様々な結晶構造を持つが,その中でn型 高温熱電材料として期待されるのは、立方晶 Th₃P₄型結晶 構造を持つy相である⁽²⁾⁽³⁾.図1にy相の結晶構造を示 す. 熱電材料としての希土類硫化物の最大の利点は, y相が 幅広い組成範囲 Ln₂S₃-Ln₃S₄(Ln:希土類金属)で存在する ことである.この幅広い組成範囲を利用することで、出力因 子を最適にできる. y相は化学量論組成の場合, Ln₂S₃の組 成で存在するが、これが Th₃P₄構造を持つために Ln サイト の1/9が空孔となっている.組成式で書くと、Ln_{2.67}V_{0.33}S₄ (V:空孔)となる.興味深い点は、この空孔をLn自身が $Ln_3S_4(Ln_{2,25}S_3)$ の組成まで占有することができ、その結果 としてキャリア濃度を調整できることである. Ln³⁺ は3個 の電子を供給して、S²⁻が2個の電子を受け取るので、電気 的中性を保つために、空孔を占有する Ln の量が増加すると n型キャリア(電子)の濃度が増加する.すなわち,この自己 ドーピングを用いることで, 電子濃度の調整が可能となり, 出力因子を最適にできる.

希土類硫化物の第二の利点は,図1に示すy相の複雑な 結晶構造が低い格子熱伝導率をもたらすことである. Ln サ イトは,八個のSサイトに囲まれている特殊な環境下にあ る. そのうえ,y相の融点が2000 Kを超えており⁽³⁾,これ が高温熱電材料としての第三の利点である.

著者らは、 CS_2 ガス硫化法を用いて希土類硫化物を合成し て、n型高温熱電材料としての研究開発を進めている. CS_2 ガス硫化法については、優れた解説・総説⁽⁴⁾や論文⁽⁵⁾がある のでここでは詳しくは述べない.簡潔に言えば、この方法で は、 CS_2 ガスを用いて希土類酸化物を硫化して希土類硫化物 を合成する.最大の特徴は、 CS_2 ガスが強い硫化剤であるた めに、低温かつ短時間で希土類硫化物を合成できることであ る.実際、著者らは、 La_2S_3 から Ho_2S_3 までの一連の希土類 硫化物の合成に成功している⁽⁶⁾⁻⁽¹⁰⁾.低温かつ短時間で容易 に希土類硫化物を合成できる CS_2 ガス硫化法を用いること で、熱電材料としての研究開発は大きく前進した.本節で は、三元系希土類硫化物 NdGd_{1+x}S₃(0.00 $\leq x \leq 0.08$)を例



図1 y 相希土類硫化物 Ln₂S₃(Ln:希土類金属)の結晶 構造.

に、材料合成と*ZT*向上のための熱電パラメータの制御について紹介する⁽⁹⁾.

初めに、Gd を自己ドーピングした NdGd_{1+x}S₃の作製について述べる.本研究では、まず、上述した CS₂ ガス硫化法を用いて、1123 K の硫化温度で二元系の Nd₂S₃ と Gd₂S₃ 粉末を合成した.次に、Nd₂S₃ と Gd₂S₃ 粉末、さらに Gd 量を調整するために GdH₃ 粉末を混合し、真空中にて 1673 K の温度で反応させることで NdGd_{1+x}S₃ を作製した.ここで、GdH₃ を用いたのは、大気中での取り扱いが容易であり、かつ数百度程度で分解して、最終生成物に不要な水素をガスとして放出するためである.最後に、合成粉末を 1623 K の温度と 30 MPa の圧力で加圧焼結して、y 相の結晶構造を持つ緻密な焼結体を作製した.この焼結体の熱電特性を 300-973 K の温度範囲で評価した.

それでは NdGd_{1+x}S₃の 熱電 特性について述べる. NdGd_{1+x}S₃のゼーベック係数は負の値を示し,n型伝導が支配的である.温度の上昇と共に,ゼーベック係数の絶対値と 電気抵抗率は線形的に増加する.それゆえに,図2に示す通 り,出力因子は温度の上昇と共に増加して高温で高い値となる.図2で重要な点は,出力因子が空孔を占有する Gd 量に 対してピークを持つことである.Gd 量の増加と共にキャリ ア濃度は増加して,それゆえゼーベック係数の絶対値も電気 抵抗率も減少する.その結果,953 K の出力因子は,空孔を 占有する Gd 量が x = 0.05 (NdGd_{1.05}S₃)のときに最適値 720 μ W K⁻²m⁻¹ となる.

図3に、973 K における NdGd_{1+x}S₃の熱伝導率と空孔を 占有するGd 量の関係を示す.さらに、ウィーデマン・フラ ンツ則より、電気抵抗率から電子熱伝導率と格子熱伝導率を 推定した.Gd 量の増加と共に電気抵抗率は減少し、その結 果として電子熱伝導率は増加する.格子熱伝導率は1.1 W K⁻¹m⁻¹以下と低く、これはy相の複雑な結晶構造に起因 している.それだけではなく、Gd 量を増加させると、格子 熱伝導率は減少する傾向にある.これは、空孔を占有する Gd が効果的なフォノン散乱を引き起こしていることを示唆



図 2 300 K, 673 K, 953 K における NdGd_{1+x}S₃の出 力因子と空孔を占有する Gd 量の関係.



図3 973 K における NdGd_{1+x}S₃の熱伝導率 κ ,電子熱 伝導率 κ_e ,格子熱伝導率 κ_l と空孔を占有する Gd 量の関係.

している.

NdGd_{1+x}S₃のZTは高温で高い値を示す. さらに,空孔 を占有するGd量を調整することで出力因子を最適にでき, そのうえ熱伝導率を低減できる. そのため,Gd量を調整す ることでZTは改善する. 空孔を占有するGd量がx=0.02(NdGd_{1.02}S₃)のときに,ZTは最大値 0.5(953 K)に達する. このZTは決して低い値ではないが,実用化を考えると,更 に高い値を目指す必要がある. そのためには,ZTのピーク を与える組成の周辺において,Gd量を精密に調整する必要 がある. そこで,現在,精密な組成の調整を実現できる錯体 重合法と希土類硫化物を容易に合成できるCS₂ガス硫化法 を組み合わせた,新しい合成方法の開発を進めている⁽¹¹⁾.

3. シェブレル相硫化物-p型高温熱電材料

n型高温熱電材料である希土類硫化物と対を成す p型高温 熱電材料として、著者らは、シェブレル相硫化物 $M_x Mo_6 S_8$ (M:金属)に注目している.シェブレル相は、数十年前、超 伝導材料として大きな注目を浴びた⁽¹²⁾⁽¹³⁾.最近、著者らを 含めたいくつかのグループが新しい角度からシェブレル相を 眺め、p型の高温熱電材料としての研究開発を進めてい る⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁷⁾.本節では、シェブレル相硫化物における金属充 填による熱電パラメータの制御と *ZT* の向上について紹介す る⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾.

図4に示す通り、シェブレル相硫化物の結晶構造は Mo_6S_8 クラスターを基本構造としている. そのクラスター間に存在 する空隙に、様々な金属 M を充填できる. Pb など大きなイ オン半径を持つ M は、Pb $Mo_6S_8(x=1)$ のみの組成で存在す る. 一方で、Cu など小さなイオン半径を持つ M は、幅広い 組成範囲で存在する(例えば、Cu_x Mo_6S_8 の場合は $1.6 \le x \le$ $4.0^{(13)}$). 熱電材料として興味深いのは非化学量論性を示す 後者であり、充填金属の量を調整することで熱電パラメータ を制御することができる.



図4 シェブレル相硫化物 M_xMo₆S₈(M:金属)の結晶 構造.

本研究では、イオン半径の小さな金属 M(M : Cr, Mn, Fe, Ni, Cu) と Mo, MoS₂ の粉末を、真空中にて 1273–1523 K の $温度で反応させて、<math>Cr_{1.3}Mo_6S_8$, $Mn_{1.3}Mo_6S_8$, $Fe_{1.3}Mo_6S_8$, $Ni_{2.0}Mo_6S_8 と Cu_xMo_6S_8(2.0 \le x \le 4.0)$ を合成した.次に、こ れら合成粉末を 1223–1473 K の温度と 30 MPa の圧力で加 圧焼結することで、緻密な焼結体を作製して、300–973 K の温度範囲で熱電特性を評価した.ここで、 $Cr_{1.3}Mo_6S_8$ の 結晶構造のみ三斜晶系に属して、他の結晶構造は菱面体晶 (六方晶)系に属する.

さて,作製した焼結体の熱電特性に話を移す.まずは,ゼー ベック係数と電気抵抗率について述べる.シェブレル相硫化 物においても,希土類硫化物と同様に,出力因子を最適にする ためにはキャリア濃度を調整する必要がある. ここで重要に なる考え方はクラスター価電子数(Cluster Valence Electron Concentration: Cluster VEC)であり、超伝導特性を整理する ために利用される⁽¹²⁾⁽¹³⁾. M^{n+} , Mo^{6+} , S^{2-} のとき, $M_rMo_6S_8$ のクラスター価電子数は[(n×x)+(6×6)-(2×8)]/6と計 算される.例外はあるものの,熱電特性もまた,このクラス ター価電子数を用いて整理できる.図5に、953Kにおける ゼーベック係数と電気抵抗率をクラスター価電子数で整理し た. ゼーベック係数は正の値(p型)を示している. Ni_{2.0}Mo₆S₈ を除くと、キャリア系の熱電パラメータはクラスター価電子 数を用いて整理できることがわかる. クラスター価電子数の 値が同じ場合、充填金属の種類や結晶構造によらず、ゼーベ ック係数と電気抵抗率はほぼ同じ値を示す. さらに、クラス ター価電子数の増加と共に、CurMo₆S₈のゼーベック係数と 電気抵抗率は増加する. これらの結果は、クラスター価電子 数を調整することで、キャリア系の熱電パラメータを最適に できることを示している. Ni20Mo6S8 における異なった振 舞いは、Niのイオン半径が Mo₆S₈ 間の空隙のサイズよりも 極端に小さいために,Niの非局在化が強過ぎる⁽¹⁸⁾ことに起 因しているのではないかと考えている.

ゼーベック係数と電気抵抗率から求まる出力因子は,温度の上昇と共に増加して高温で高い値を示す.さらに,クラスター価電子数の増加と共に出力因子は増加し,クラスター価電子数が4.0(Cu_{4.0}Mo₆S₈)のときに最大値 810 µW K⁻² m⁻¹



図5 953 K における Cr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu¹⁺ を 充填した M_xMo₆S₈ における (a) ゼーベック係数 と(b) 電気抵抗率とクラスター価電子数の関係.



図6 973 K における Cu_xMo₆S₈の熱伝導率と充填 Cu 量(クラスター価電子数)の関係.

(953 K)に達する.

次に,熱伝導率について述べる.図6に,973 K おける Cu_xMo₆S₈の熱伝導率と充填Cu量の関係を示す.充填Cu 量が増加するにつれて,熱伝導率は減少している.ウィーデ マン・フランツ則を用いて電子熱伝導率と格子熱伝導率を推 定した.その結果,充填Cu量の増加に伴う熱伝導率の減少 は,電子熱伝導率の減少に起因していることがわかった.図 5(b)に示す通り,充填Cu量の増加(クラスター価電子数の 増加)に伴い電気抵抗率は増加し,それゆえ電子熱伝導率は



37 硫化物熱電発電モジュール.一つの熱電素子の寸 法は幅2.0×奥行2.0×高さ2.5 mm.

減少して熱伝導率も減少する.一方,格子熱伝導率に関して は,充填 Cu量に対する顕著な依存性は見られず,シェブレ ル相硫化物の複雑な結晶構造に起因して 1.0 W K⁻¹ m⁻¹ 程 度の低い値となる.

 $Cu_xMo_6S_8$ のZT は高温で高い値を示す. さらに,充填 Cu 量の増加(クラスター価電子数の増加)に伴い出力因子は 増加して,一方で熱伝導率は減少する. そのため,充填 Cu 量を増加させることでZT は大幅に向上する. 充填 Cu 量が $x=4.0(Cu_{4.0}Mo_6S_8, クラスター価電子数:4.0)のときに,$ ZT は最大値 0.4(953 K)に達する. 充填 Cu 量を更に増やせ ば,ZT は更に向上すると考えられるが,残念ながら x=4.0は充填 Cu 量の上限である. そこで,現在,Cu と他の金属 を同時に充填することでクラスター価電子数を増加させて, ZT を更に向上させることを試みている.

4. 硫化物熱電発電モジュールの試作

紹介してきたように、高温で比較的高いZTを示す硫化物 熱電材料の開発に n型と p型共に成功した.そこで、これ らを用いて、図7に示す硫化物熱電発電モジュールを作製し た.まず、希土類硫化物 NdGd_{1.02}S₃(n型)とシェブレル相硫 化物 Cu_{4.0}Mo₆S₈(p型)の焼結体から幅 2.0×奥行 2.0×高さ 2.5 mmの熱電素子を切り出した.これらを π 型に接合して 熱電対を作製し、次に、この π 型熱電対を18対接合するこ とで硫化物熱電発電モジュールを組み立てた.硫化物熱電材 料の ZT から熱電発電モジュールの特性を予想すると、低温 側が 300 K、高温側が 953 K の条件で、最大出力と最大変 換効率はそれぞれ 2.6 W と4.3%となる.しかし現状では、 熱電素子と電極材との接合部分などの電気抵抗が高く、その ため予想値ほどの発電特性は出ていない.現在、電極材とそ の接合方法などについての検討を進めている.

5. おわりに

近年,三つの熱電パラメータを同時に制御するための様々 なアプローチが提案され、多くの新規熱電材料が開発されて いる.著者らが研究開発を進めている硫化物熱電材料も、そ れら新規熱電材料の一つとして位置付けられる.希土類硫化 物においては、CS₂ガス硫化法と自己ドーピングを用いるこ とで、高温(953 K)で高いn型の*ZT*を実現した.シェブレ ル相硫化物においては、クラスター価電子数を制御すること で、高温で高いp型のZTを実現した。そして、これら高温 硫化物熱電材料を用いて硫化物熱電発電モジュールを作製し た。今後は、精密な組成の調整を通じ、三つの熱電パラメー タの精密制御を実現して、高いZTを示す硫化物熱電材料な らびに高い変換効率を示す硫化物熱電発電モジュールの開発 を進めたい。

本稿では,高温で高い*ZT*を示す硫化物熱電材料について 紹介したが,著者らは中温(673 K 付近)で高い n 型の*ZT*を 示すチタン硫化物の開発にも成功している.すなわち,遷移 金属硫化物は,幅広い温度範囲で使用可能な熱電材料を創製 できる大きな可能性を秘めている.

硫化物熱電材料を研究するきっかけは,室蘭工業大学の平 井伸治教授と嶋影和宜名誉教授,物質・材料研究機構の上村 揚一郎元主任研究員と西村聡之主幹研究員から与えて頂い た.また,先生方には現在も多くの有益な助言と協力を頂い ている.さらに,本研究は,東北大学の佐藤修彰准教授,現 在筆者が所属している産業技術総合研究所熱電変換グループ の上野和夫副研究部門長,小原春彦前研究グループ長,山本 淳研究グループ長,李哲虎主任研究員,高澤弘幸元主任研究 員の助言と協力によっても大きく前進した.本研究の一部 は,科研費(03J01304,20760509)ならびに熱・電気エネル ギー技術財団(第15~17回研究助成)からの助成を受けて遂 行された.本稿の結晶構造は,泉富士夫氏の作成した VENUSを用いて描いた.

文 献

- (1) 太田道広:日本熱電学会誌, 6-3(2010), 7-10.
- (2) C. Wood: Rep. Prog. Phys., 51(1988), 459-539.
- (3) B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Jr.: CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. by D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, (1995), 339–348.
- (4) 平井伸治, 嶋影和宜, 上村揚一郎:金属, 70(2000), 629-

636.

- (5) S. Hirai, K. Shimakage, Y. Saitou, T. Nishimura, Y. Uemura, M. Mitomo and L. Brewer: J. Am. Ceram. Soc., 81(1998), 145–151.
- (6) M. Ohta, H. Yuan, S. Hirai, Y. Uemura and K. Shimakage: J. Alloy. Compd., 374(2004), 112–115.
- (7) Y. Haibin, M. Ohta, S. Hirai, T. Nishimura and K. Shimakage: J. Rare Earth., 22(2004), 759–762.
- (8) M. Ohta, H. Yuan, S. Hirai, Y. Yajima. T. Nishimura and K. Shimakage: J. Alloy. Compd., 451(2008), 627–631. [Corrigendum; 463(2008), 596–597.]
- (9) M. Ohta and S. Hirai: J. Electron. Mater., 38(2009), 1287– 1292.
- (10) H. Yuan, T. Kuzuya, M. Ohta and S. Hirai: J. MMIJ, 126 (2010), 450–455.
- (11) M. Ohta, T. Kuzuya, H. Sasaki, T. Kawasaki and S. Hirai: J. Alloy. Compd., 484(2009), 268–272.
- (12) K. Yvon: Current Topics in Materials Science, Vol.3, ed. by E. Kaldis, North–Holland, Amsterdam, (1979), 53–129.
- (13) R. Chevrel and M. Sergent: Superconductivity in Ternary Compounds I (Topics in Current Physics), Vol. 32, ed. by Ø. Fischer and M. B. Maple, Springer, Berlin, (1982), 25–86.
- (14) T. Caillat, J.-P. Fleurial and G. J. Snyder: Solid State Sci., 1 (1999), 535–544.
- (15) C. Roche, R. Chevrel, A. Jenny, P. Pecheur, H. Scherrer and S. Scherrer: Phys. Rev. B, **60** (1999), 16442–16447.
- (16) M. Ohta, H. Obara and A. Yamamoto: Mater. Trans., 50 (2009), 2129–2133.
- (17) M. Ohta, A. Yamamoto and H. Obara: J. Electron. Mater., in press (DOI: 10.1007/s11664-009-0975-0).
- (18) E. Levi, G. Gershinsky, D. Aurbach, O. Isnard and G. Ceder: Chem. Mater., 21 (2009), 1390–1399.

	*****	*****
	2002年3月	九州工業大学大学院情報工学研究科博
		士後期課程修了
	2002年4月	物質·材料研究機構物質研究所特別研
	2002年5日	九貝 科学は海振御車業団研究員(物質, 封料
	2002 - 5 / 5	研究機構物質研究所)
	2003年4月	日本学術振興会特別研究員 PD (室蘭工
		業大学材料物性工学科)
	2006年4月現職	
太田道広	専門分野:熱	電変換,固体物性,無機材料化学
	◎はル쏊なけ	いた 新田 熱 雷

◎航化物を中心に新規熱電材料の探索と開発に従事・ 材料の創製からモジュール化までの研究開発を一貫

して実施.
