

高効率硫化物熱電材料の開発

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($2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$)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 S^2/ρ 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, CS₂ 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 Th_3P_4 型結晶構造を持つ γ 相である⁽²⁾⁽³⁾。図1に γ 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、 γ 相が幅広い組成範囲 Ln_2S_3 - Ln_3S_4 (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。 γ 相は化学量論組成の場合、 Ln_2S_3 の組成で存在するが、これが Th_3P_4 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、 $\text{Ln}_{2.67}\text{V}_{0.33}\text{S}_4$ (V: 空孔) となる。興味深い点は、この空孔を Ln 自身が Ln_3S_4 ($\text{Ln}_{2.25}\text{S}_3$) 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 γ 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、 γ 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、CS₂ 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。CS₂ 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、CS₂ 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、CS₂ 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、La₂S₃ から Ho₂S₃ 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 CS₂ 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 $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.08$) を例

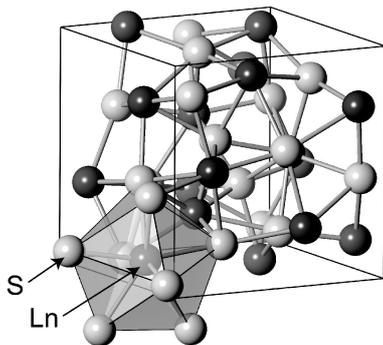


図1 γ 相希土類硫化物 Ln_2S_3 (Ln: 希土類金属) の結晶構造。

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 $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ 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 Nd_2S_3 と Gd_2S_3 粉末を合成した。次に、 Nd_2S_3 と Gd_2S_3 粉末、さらに Gd 量を調整するために GdH_3 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 $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ を作製した。ここで、 GdH_3 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、 γ 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 $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ の熱電特性について述べる。 $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ 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 $x=0.05$ ($\text{NdGd}_{1.05}\text{S}_3$) のときに最適値 $720 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$ となる。

図3に、973 K における $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ 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 $1.1 \text{ W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ 以下と低く、これは γ 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

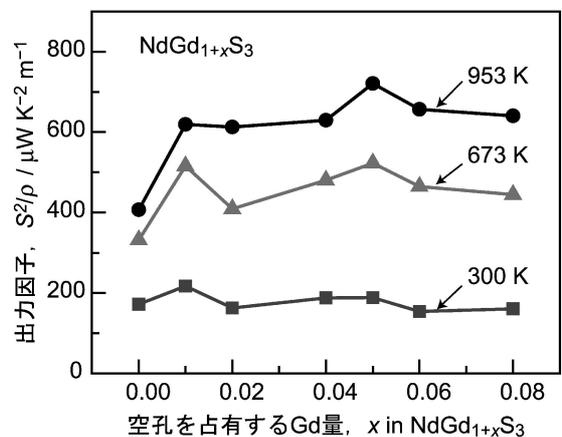


図2 300 K, 673 K, 953 K における $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ の出力因子と空孔を占有する Gd 量の関係。

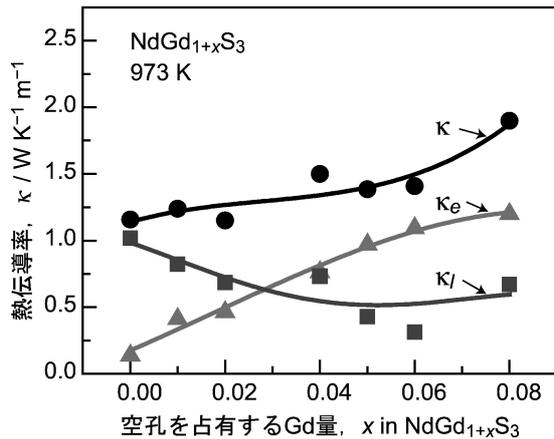


図3 973 KにおけるNdGd_{1+x}S₃の熱伝導率κ, 電子熱伝導率κ_e, 格子熱伝導率κ_lと空孔を占有するGd量の関係.

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_xMo₆S₈(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Mo₆S₈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, PbMo₆S₈(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_xMo₆S₈の場合は1.6 ≤ x ≤ 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.

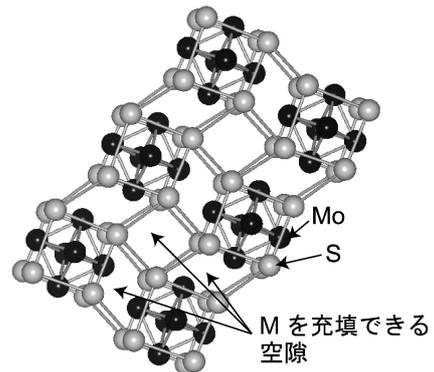


図4 シェブレル相硫化物M_xMo₆S₈(M: 金属)の結晶構造.

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, Cr_{1.3}Mo₆S₈, Mn_{1.3}Mo₆S₈, Fe_{1.3}Mo₆S₈, Ni_{2.0}Mo₆S₈とCu_xMo₆S₈(2.0 ≤ x ≤ 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}Mo₆S₈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⁾. Mⁿ⁺, Mo⁶⁺, S²⁻のとき, M_xMo₆S₈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, 953 K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, Cu_xMo₆S₈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. Ni_{2.0}Mo₆S₈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

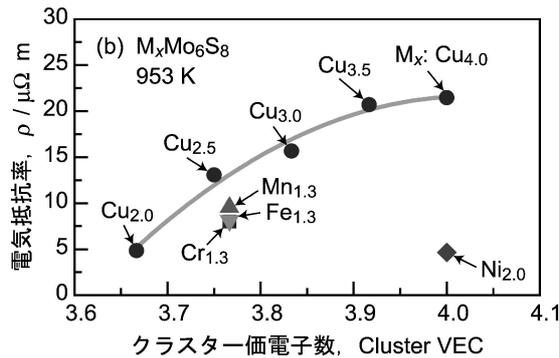
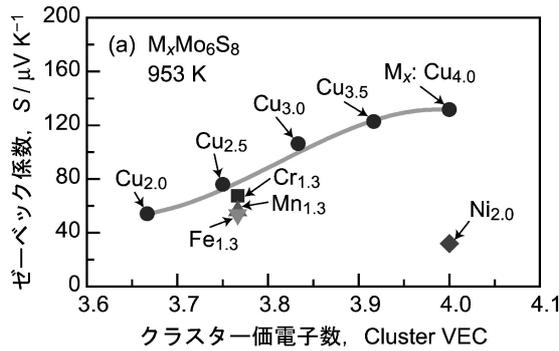


図5 953 Kにおける Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{1+} を充填した $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ における(a)ゼーベック係数と(b)電気抵抗率とクラスター価電子数の関係。

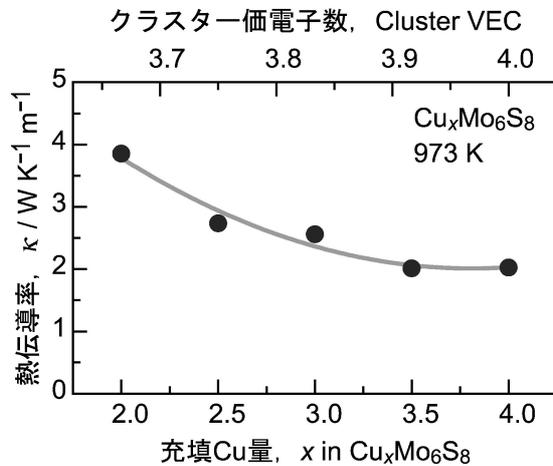


図6 973 Kにおける $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ の熱伝導率と充填Cu量(クラスター価電子数)の関係。

(953 K)に達する。

次に、熱伝導率について述べる。図6に、973 Kにおける $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 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

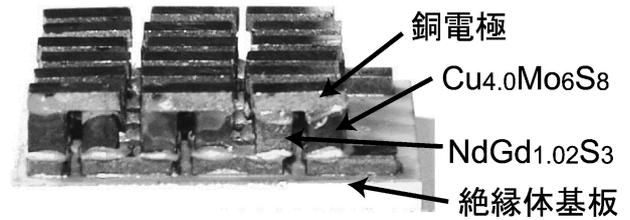


図7 硫化物熱電発電モジュール。一つの熱電素子の寸法は幅2.0×奥行2.0×高さ2.5 mm。

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 $1.0 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 程度の低い値となる。

$\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ 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 $x=4.0$ ($\text{Cu}_{4.0}\text{Mo}_6\text{S}_8$, 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 $\text{NdGd}_{1.02}\text{S}_3$ (n型)とシェブレル相硫化物 $\text{Cu}_{4.0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (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对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、 CS_2 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

