

# 熱電変換材料として魅力的な人工硫化銅鉍物と それを用いた発電モジュールの開発

末國晃一郎<sup>1)</sup> 高島敏郎<sup>2)</sup> 太田道広<sup>1)</sup>\* 山本 淳<sup>2)</sup>\*\*

## 1. はじめに

自然界に存在するエネルギー源の中で、資源埋蔵量に限りがある化石燃料は枯渇性エネルギー源に分類される。一方、太陽光、水力、風力、地熱、太陽熱などはいくら利用しても自然に再生されることから、再生可能エネルギーと呼ばれる。枯渇性エネルギー由来の未利用熱エネルギーや再生可能熱エネルギーを電力に変換すれば、枯渇性エネルギーの消費量を抑えられるので、エネルギーの持続性が高まると期待されている。

熱を電力に直接変換する技術の一つに、ゼーベック効果を利用した熱電発電がある。ゼーベック効果とは、金属または半導体からなる素子の両端に温度差  $\Delta T (= T_h - T_c)$  を付けると、起電力  $\Delta V (\propto \Delta T)$  が生じる現象である。これは、電荷キャリア(ホールまたは電子)が高温 ( $T_h$ ) 端から低温 ( $T_c$ ) 端へ拡散して電荷分布に偏りが生じることに起因する。実際の発電には、P型とN型の素子(熱電変換材料)を金属電極で繋いだ「 $\Pi$ 型」モジュール(図1(a))を用いる。モジュールの両端の金属電極をそれぞれ高温熱源と低温熱浴に接触させるだけで発電できるので、無振動、静音、長寿命である。

熱電変換材料の性能は、発電効率  $\eta$  と無次元性能指数  $ZT$  により評価される。効率  $\eta$  は  $\{(T_h - T_c)/T_h\} \times \{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - 1\} / \{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + T_c/T_h\}$  で与えられ、図1(b)に示すように、 $Z\bar{T}$  の増大に伴って単調に増加する。ここで、 $\bar{T} = (T_h + T_c)/2$  である。 $T_h = 600$  K,  $T_c = 300$  K の場合に  $\eta \geq 10\%$  となる  $Z\bar{T} \geq 1$  が実用化の指標とされている。実際には材料の  $Z$  は温度に依存するため、 $\eta \geq 10\%$  を得るには広い温度範囲で  $Z\bar{T} \geq 1$  を満たす必要がある。

無次元性能指数  $ZT$  は、ゼーベック係数  $S$ 、電気抵抗率  $\rho$ 、および熱伝導率  $\kappa$  を用いて  $ZT = S^2 T / \rho \kappa$  で定義される。

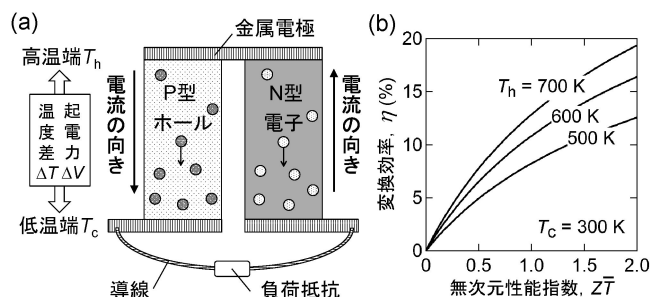


図1 (a) P型とN型の素子を電気的には直列に、熱的には並列に接続した $\Pi$ 型発電モジュールの模式図、(b)熱電変換効率 $\eta$ の無次元性能指数 $Z\bar{T}$ 依存性。

したがって、大きな  $S$  (V/K) と低い  $\rho$  ( $\Omega\text{m}$ ) および低い  $\kappa$  (W/Km)  $= \kappa_c$  (電荷キャリアの寄与)  $+ \kappa_L$  (格子の寄与) をもつ物質が良い熱電変換材料となる。このような材料で作った発電モジュールは大きな起電力と低い内部抵抗をもち、かつ温度差を維持し易い。

自動車や工業炉の未利用熱を電力として効率的に回収するには、500 K ~ 800 K の温度範囲で高い性能をもつ熱電変換材料が必要である。それに該当するテルル化鉛  $\text{PbTe}^{(1)-(3)}$  は他の追従を許さない高い性能を示すが、毒性をもつ Pb と稀少な Te の化合物であるために広範な実用化には至っていない。一方、低毒性の元素からなる充填スクッテルダイト化合物  $\text{R}(\text{Fe}, \text{Co})_4\text{Sb}_{12}$  (R: アルカリ土類金属元素および希土類金属元素)<sup>(1)(4)</sup> とハーフホイスラー化合物  $\text{MNiSn}$ ,  $\text{MCoSb}$  (M: Ti, Zr, Hf)<sup>(5)</sup> は良い性能と優れた熱的・機械的安定性を併せもつ有望な材料であり、発電用モジュールの開発が進んでいる。また、クラスレート化合物  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  は 500 K ~ 600 K という比較的低温で高い性能を有する材料であり、モジュールが試作されている<sup>(6)(7)</sup>。さらなる大規模応用のた

\* 広島大学大学院先端物質科学研究科 1) 助教 2) 教授 (〒739-8530 東広島市鏡山 1-3-1)

\*\* 産業技術総合研究所省エネルギー研究部門 1) 主任研究員 2) 研究グループ長

Synthetic Copper-based Sulfide Minerals as Advanced Thermoelectric Materials and the Modularization for Power Generation; Koichiro Suekuni\*, Toshiro Takabatake\*, Michihiro Ohta\*\* and Atsushi Yamamoto\*\* (\*Graduate School of Advanced Sciences of Matter, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima. \*\*Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords: thermoelectrics, thermoelectric materials, thermoelectric generator, p-type, sulfide, mineral, tetrahedrite, colusite

2015年2月20日受理 [doi:10.2320/materia.54.335]

めには、稀少元素の希土類金属元素, Zr, Hf, Sb, Ga を地殻埋蔵量が豊富な元素で置き換える必要があり, さらに材料の軽量化も図る必要がある。

以上の背景から, 低毒性で豊富な元素からなる高性能材料の開発が待ち望まれている。しかし, これまでに報告された環境調和型材料である酸化物<sup>(8)</sup>, 珪化物<sup>(9)</sup>, 硫化物系材料<sup>(10)</sup>の中で, 上記の温度域で PbTe に迫る高い性能を示す材料は少ない。その原因は, 500 K~800 K で大きな  $S$  を示す物質が(縮退)半導体に限られるためである。また, 以下に述べる理由で, 熱電パラメータの最適化が容易ではないからである。 $S$  と  $\rho$  および  $\kappa_c$  はいずれもキャリア密度  $n$  の関数(縮退電子系では  $S \propto n^{-2/3}$ ,  $\rho \propto n^{-1}$ ,  $\kappa_c \propto \rho^{-1} \propto n$ )であるため, 出力因子  $S^2/\rho$  を大きく保持し, 一方で  $\kappa_c$  を低くするように  $n$  を最適化しなければならない。また,  $\kappa_L$  を低減させようとして結晶格子に乱れを導入すると, キャリアの散乱確率の増大による  $\rho$  の増加や意図しないキャリアドープが起こる。このように, 熱電パラメータには「あちらが立てばこちらが立たず」という三すくみの関係があるため, 従来材料の性能向上や新規材料の探索は難しい。

そこで我々は, 以下に示すように, 大きな  $S^2/\rho$  と低い  $\kappa_L$  を有する物質を探し, そのキャリアの密度を最適化するという方法を採用した。まず, 低毒性で豊富な元素の Cu(銅)と S(硫黄)を含む  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  と  $\text{Cu}_{2.1}\text{Zn}_{0.9}\text{SnS}_4$  が P 型の比較的大きな  $S^2/\rho$  を示す<sup>(11)(12)</sup>ことに注目し, Cu と S を主成分とする硫化銅鉱物を研究対象に選んだ。次に, 豊富な鉱物データベースから以下①から④に示す特徴をもつ物質を選び出した。①高対称な結晶構造(立方晶構造)を有する, ②単位格子中の原子数が多い, ③構造が複雑である, ④構造中に大振幅振動する原子がある。なぜなら, 特徴の①は, 電子バンドの縮重度を高めて  $S^2/\rho$  を大きくし, ②③④は音響フォノンの散乱確率を高めて  $\kappa_L$  を低くするからである<sup>(13)</sup>。最後に, Cu を 3d 遷移金属元素で置換して, キャリア密度の調節を図った。このように, 我々は元素種と結晶構造の特徴を考慮することで, 次に紹介する優れた性能を示す熱電変換材料を得た。さらに, 我々は, その新規材料を用いたモジュールの作製を行っているので, その進捗も紹介したい。

## 2. 高い性能を示す硫化銅鉱物系熱電変換材料

硫化銅鉱物には, 二元で簡単な化学組成の銅藍 CuS や輝銅鉱  $\text{Cu}_2\text{S}$  から三元以上の複雑組成の物質まで, 多種多様なものがある。その中でも, 我々が優れた熱電変換性能を見出した複雑組成の安四面銅鉱(テトラヘドライト)<sup>(14)(15)</sup>とコーラーサイト(コーラサイト)<sup>(16)</sup>を本稿では紹介する。また, 従来の熱電変換材料と比較して, これらの硫化銅鉱物系材料の優位性を議論する。

### (1) テトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Tr}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (Tr: 3d 遷移金属)

テトラヘドライトは, 58個もの原子からなる体心立方構造をもつ。図 2(a)に示すように, Cu は S が作る三角形面内および四面体中に位置し, 前者の Cu は面直方向に大振幅振

動している<sup>(15)</sup>。四面体中の 6 個の Cu のうち, 2 個までは Tr 原子で置き換えることができる。

多結晶試料は, 化学量論比の原料を石英管中で反応させて合成した。作製時の最高温度 903 K~1003 K で硫黄 S は高い蒸気圧を示すが, 他の元素とよく反応して殆ど残存しなかった。この試料を均一化するために, 773 K で焼鈍処理を施した。物性測定および後述のモジュール化に必要な高密度多結晶試料は, 加圧焼結(ホットプレス焼結)法で作製した。

無置換系  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の 300 K での  $\rho$  は  $1 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ ,  $S$  は  $+80 \mu\text{V}/\text{K}$  (P 型)である。後者の値は  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ( $+20 \mu\text{V}/\text{K}$ )<sup>(11)</sup>と比較して 4 倍も大きい。この優れた電気的特性は Cu-3d と S-3p の混成軌道からなる価電子帯に由来することが, 第一原理計算によって示された<sup>(17)(18)</sup>。これに加えて, 前述した特徴①(高対称な結晶構造)が低い  $\rho$  と高い  $S$  の共存に寄与していると考えられる。また, 300 K での  $\kappa = 1.3 \text{ W}/\text{Km}$  は, 低熱伝導率材料の典型であるシリカガラス並みに低い。これは, その格子成分  $\kappa_L$  が極端に低い(0.5 W/Km 以下)ことに起因しており,  $\kappa_L$  が低いのは結晶構造が上述の特徴の②③④を有するためである可能性が高い。このように,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  は熱電変換材料に適した電子構造と本質的に低い  $\kappa_L$  を併せ持ち, さらに,  $S$  の値が温度上昇と共に増加するため, 700 K 付近で比較的高い  $ZT$  を示す。

$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  の電子構造は半導体的であり, 価電子帯と伝導帯の間には 1.2 eV のエネルギーギャップがある<sup>(17)(18)</sup>。それにも拘らず上述の金属的(縮退半導体的)な電気伝導が現れるのは,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  が化学式当たり 2 個のホールをもつためである。我々はまず, Cu を Tr(=Mn, Fe, Co, Ni, Zn)で固溶限界まで置換すると, いずれの置換に対してもホールキャリア密度が減少する(電子がドープされる)ことを明らかにした<sup>(14)</sup>。次に,  $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  において置換量  $x$  とキャリア密度を細かく調節することで,  $x=1.5$  のときに 665 K での  $ZT$  が最大値 0.7 に達することを見出した(図 3)<sup>(15)</sup>。この値は P 型硫化物の中で最も高いだけではなく, 従来材料の PbTe に匹敵する。我々の報告と同じ頃, 米国ミシガン州立大のグループは,  $\text{Tr}_x=\text{Zn}_{0.5}$  の  $ZT$  が 720 K において 0.95 に達すると発表した<sup>(17)</sup>。その後, 複数のグループにより, テトラヘドライトが約 700 K で  $ZT \sim 0.8$  を示すことが再現良く確かめられた<sup>(19)-(21)</sup>。さらに最近, 置換元素とその組成を微調整することで,  $ZT=1.0$  を超えることが報告され

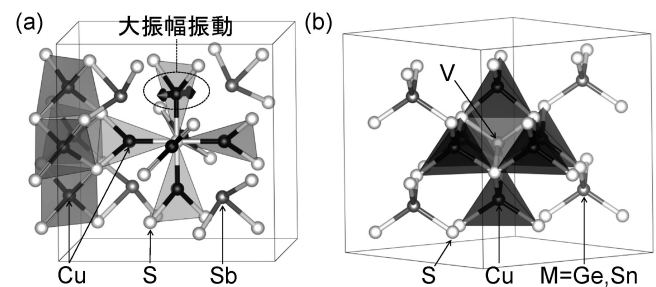


図 2 (a)テトラヘドライト  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  と (b)コーラサイト  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  (M=Ge, Sn) の結晶構造の特徴。

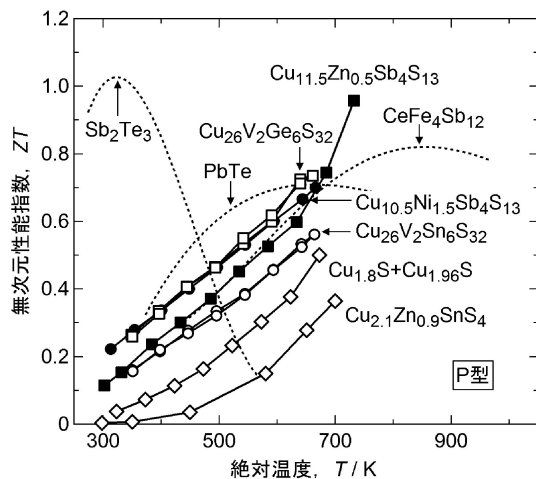


図3 テトラヘドライト  $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ <sup>(15)</sup> (●),  $\text{Cu}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ <sup>(17)</sup> (■), コルーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ <sup>(16)</sup> (□),  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ <sup>(16)</sup> (○), 硫化銅鉍物系材料  $\text{Cu}_{1.8}\text{S} + \text{Cu}_{1.96}\text{S}$ <sup>(11)</sup>,  $\text{Cu}_{2.1}\text{Zn}_{0.9}\text{SnS}_4$ <sup>(12)</sup>, およびP型の従来材料<sup>(1)</sup>(破線)の無次元性能指数  $ZT$  の温度依存性.

た<sup>(22)</sup>. 2012年の発見からわずか3年で、多くの材料において壁となっている  $ZT=1.0$  を超えたこの事実は、テトラヘドライトが非常に有望な熱電変換材料であることを示している.

### (2) コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$ )

コルーサイトは、66個もの原子からなる単純立方構造をもつ. 図2(b)に示すように、Cu, V および  $\text{M}(\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn})$  はいずれも、S が作る四面体の中に位置する. すべてのCu が四配位構造をとるという点は、テトラヘドライトと異なる.

試料の作製方法は前述のテトラヘドライトの場合とほとんど同じであるが、V が他の元素と反応しにくいいため、作製の最高温度を 1273 K~1373 K まで高めた. 物性測定のため高密度多結晶試料は、ホットプレス焼結法で作製した.

$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  の  $\rho$  と  $S$  は 350 K 以上で温度上昇に伴い増大し、663 K においてそれぞれ  $7\sim 10 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$  と  $+210 \mu\text{V}/\text{K}$  となる. この比較的優れた電気的特性は、テトラヘドライト  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  と同様に、Cu-3d と S-3p の混成軌道からなる価電子帯に由来する<sup>(16)</sup>. さらに、 $\kappa_L$  の値が  $0.5 \text{ W}/\text{Km}$  と低いために、663 K での  $ZT$  は  $\text{M}=\text{Sn}$  のとき 0.56,  $\text{Ge}$  のとき 0.73 に達する(図3). コルーサイトの類似物質であるサルバナイト  $\text{Cu}_3\text{VS}_4$  (8つの原子からなる単純立方格子をもつ)を作製して  $\kappa_L$  を評価した結果、コルーサイトの 300 K での  $\kappa_L$  はサルバナイトの10分の1程度しかないことが判った. この比較から、コルーサイトの低い  $\kappa_L$  は結晶構造に関する前述の特徴②と③に起因すると結論付けた<sup>(16)</sup>. このように、コルーサイトの  $\kappa_L$  は本質的に低いので、元素置換によりキャリア密度を調節することで、さらに高い性能が得られると期待される.

### (3) テトラヘドライトとコルーサイトの類似点

上述の2つの人工硫化銅鉍物は、優れた環境調和性と熱

電変換性能を併せもつ. また、主成分である S が軽元素であるために試料密度は  $4.4\sim 5.0 \text{ Mg}/\text{m}^3$  であり、この値は PbTe, スクッテルダイト  $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ , ハーフホイスラー  $\text{ZrNiSn}$  の  $\sim 8 \text{ Mg}/\text{m}^3$  の約6割に留まる. これらに加えて、構成元素が比較的安価であることも、実用化を検討する際には大きなメリットとなる.

テトラヘドライトとコルーサイトに共通する優れた電気的特性は Cu-3d と S-3p の混成軌道からなる価電子帯に由来することが、第一原理計算により示された<sup>(16)-(18)</sup>. 高い  $S$  値を発現するメカニズムが価電子帯の特徴から説明付けられれば、材料開発の助けになるであろう. また、低い  $\kappa_L$  と複雑な結晶構造との関係を明らかにするために、フォノン構造の情報を得るための実験が進行中である. それによって、低い  $\kappa_L$  をもたらすフォノン構造の特徴を明らかにしたい.

## 3. テトラヘドライト P 型単一素子の発電特性

上記の基礎研究の成果を実用化に結び付けるために、発電モジュールの試作を実施している. これまでに、テトラヘドライト  $\text{Cu}_{11.0}\text{Ni}_{1.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  からなる P 型単一素子 ( $4.4 \text{ mm} \times 4.4 \text{ mm} \times 10.5 \text{ mm}$ ) の発電能力を小型熱電発電モジュール評価装置 (Mini-PEM, アドバンス理工株式会社製) (図4(a)) を用いて評価した. さらに、有限要素法 (COMSOL Multiphysics) により熱電物性値から発電特性を計算し、実際の発電特性と比較して課題を抽出した.

以下に、評価方法の概略を記す<sup>(23)</sup>. まず、一軸加圧 (約 50 N) により素子を電極材 (In ベース合金) と熱浴 (Cu ブロック) で挟み込んだ. 次に、低温熱浴の温度  $T_c$  を水冷により約 300 K に保持しながら、高温端を任意の温度  $T_h$  まで加熱した. 温度安定を待った後に負荷電流  $I$  を変化させ、電圧  $V$  を計測し、発電量  $P_{\text{out}} (=IV)$  を算出した. また、冷却水の流量と受熱による温度上昇から熱流量  $Q_{\text{out}}$  を推定し、試料や電極などからの輻射による熱損失を考慮して、 $Q_{\text{out}}$  の値を補正した. 最後に、得られたデータから変換効率  $\eta = P_{\text{out}} / (P_{\text{out}} + Q_{\text{out}})$  を求めた. ここで、 $(P_{\text{out}} + Q_{\text{out}})$  は入力熱流量  $Q_{\text{in}}$  に相当する.

図4(b)と(c)にそれぞれ、最大出力  $P_{\text{max}}$  および最大変換効率  $\eta_{\text{max}}$  と  $T_h$  の関係の実測値と計算値を示す. 実際の測定は 466 K まで実施した. それ以上の温度になると電極材とテトラヘドライトが反応し、界面に高抵抗相が出現して、発電特性を評価できなくなった.  $T_h = 466 \text{ K}$  での実測値 ( $P_{\text{max}} = 4.3 \text{ mW}$ ,  $\eta_{\text{max}} = 1.5\%$ ) は、いずれも計算値 ( $P_{\text{max}} = 10 \text{ mW}$ ,  $\eta_{\text{max}} = 3.6\%$ ) の4割程度であった. ここで、 $T_h = 466 \text{ K}$  における開放電圧  $V_0$  ( $I=0$  の時の  $V$ ) の実測値  $0.020 \text{ V}$  に対して、計算値が  $0.021 \text{ V}$ , 同様に  $T_h = 466 \text{ K}$ ,  $I=0$  のときの  $Q_{\text{out}}$  の実測値  $0.28 \text{ W}$  に対して計算値が  $0.24 \text{ W}$  となり、それぞれで実測値と計算値の間に大きな違いは見出せなかった. その一方で、 $T_h = 466 \text{ K}$  のときの  $V-I$  の傾き (すなわち抵抗) の実測値  $24 \text{ m}\Omega$  は、計算値  $10 \text{ m}\Omega$  の2倍程度であった. したがって、本評価における  $P_{\text{max}}$  と  $\eta_{\text{max}}$  の実測値が計算値より低いのは、電極材とテトラヘドライトの界面抵抗が

