

研究成果報告書

研 究 題 目		硫化銅鉱物をベースにした 高性能熱電変換物質の創製	実 施 年 度 2 6 – 2 7 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学 大学院先端物質科学研究科	
	氏 名	末國 晃一郎	印
1. 研究の目的・背景			
固体素子を用いて熱エネルギー(温度差)を電力に直接変換する「熱電発電」は、近年、再生可能エネルギー技術の一つとして注目を集めている。素子(熱電変換材料)の両端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ため、熱電発電は静音・無振動・長寿命・省スペースという長所を併せ持つ。自動車や工場の未利用廃熱を電力として効率的に回収するには、室温から 500℃の温度域で高い性能をもつ熱電変換材料が必要である。従来材料の PbTe はその条件を満たすが、毒性を持つ Pb(鉛)と稀少な Te(テルル)を含んでいるため広範な実用化には至っていない。このような背景から、低毒性かつ地殻埋蔵量が多い元素から成る高性能材料の開発が待たれていた。我々は、豊富で安全な Cu(銅)と S(硫黄)を主成分とする物質の開発に取り組んでおり、本研究以前に、硫化銅鉱物のテトラヘドライトをベースにした人工鉱物 $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ が 400℃付近で高い熱電変換性能を示すことを見出した。しかしながらこの材料にもレア金属の Ni(ニッケル)と Sb(アンチモン)が含まれている。そこで本研究では、レア金属含有量がより少ない新規材料の探索を行った。対象としたのは、硫化銅鉱物のコルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$) およびゲルマナイト $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$ である。ここで V(バナジウム), Fe(鉄), Ge(ゲルマニウム), Sn(スズ)はいずれも低毒性の元素であり、As(ヒ素)は毒性の元素である。これらの鉱物は、テトラヘドライトと同様に、Cu と S を基本構成元素とする格子定数の大きな立方晶構造(図 1 左)を持つことから、高い熱電変換性能を示すと期待した。まず、試料の合成条件と緻密な(空隙の少ない)焼結体の作製条件を検討し、次に熱電物性を調べて性能を評価し、さらに性能向上を目指してキャリア密度制御を行った。熱電物性とは、ゼーベック係数 S、電気抵抗率 ρ、熱伝導率 κ であり、κ は電荷キャリアの寄与 κ_e と格子の寄与 κ_L の和である。これらのパラメータと絶対温度 T から算出される無次元熱電性能指数 $ZT = S^2 T / \rho (\kappa_e + \kappa_L)$ が材料性能の指標であり、高性能材料には大きな S と低い ρ および低い κ が求められる。実用化の目安は $ZT > 1$ である。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

はじめに、コルーサイトとゲルマナイトの合成を試みた。合成の温度および時間を検討した結果、コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ の $\text{M} = \text{Ge}$ と Sn は作製できたが、 $\text{M} = \text{Sb}$ の相は得られなかった。本研究では、毒性元素の As を含む試料は作製していない。他方、ゲルマナイト $\text{Cu}_{26}\text{Fe}_4\text{Ge}_4\text{S}_{32}$ は、天然物の存在が過去に報告されているものの、我々が実施した条件では合成できなかった。以上の結果を受けて、コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) を研究対象とすることにした。

単体原料を 1000°C — 1100°C で直接反応させたところ、 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ の $\text{M} = \text{Ge}$ では単相が、 $\text{M} = \text{Sn}$ では組成がわずかに異なる 2 相の混合物が得られた。これを粉砕したものを加圧してペレット状にした後に電気炉内で常圧焼成した。この試料 $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ の室温における ρ は $4 \mu\Omega\text{m}$ 、 S は $+30 \mu\text{V/K}$ といずれも従来材料と比べて低い値であった。 S が正の値であることから、この物質は P 型である。 κ は 3 W/Km と比較的大きな値を示し、そのうち電子の寄与 κ_{el} は 2 W/Km と大きく格子の寄与 κ_{L} は 1 W/Km と低い。後者の値は、低熱伝導物質の典型である SiO_2 ガラスと同等である。この物質の Cu の一部を電子数が一つ多い Zn に置き換えると、 ρ と S が増大し κ が半減することが判った。これは Zn の置換によりホールキャリア密度が減少したためと結論した。この研究から、コルーサイトは小さな κ_{L} をもち、キャリア密度が制御可能な材料であることが判った。**(研究業績 1, 5, 9)**

次に、常圧焼結した試料を再度粉砕し、カーボンダイス中で圧力下焼結(ホットプレス焼結)した。この実験には、エス・エス・アロイ(株)(東広島市)の小型自動焼結装置を用いた。焼結条件を検討した結果、 750 — 800°C で焼結すると緻密な結晶が得られることが判った。室温から 400°C までの熱電特性は、産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門・熱電変換グループ(つくば市)において測定した。試料 $\text{M} = \text{Ge}$ (Sn) の室温での $\rho = 36$ (72) $\mu\Omega\text{m}$ と $S = +125 \mu\text{V/K}$ は、上述の常圧焼結試料よりも高い値であった。この様に電気的特性が変化したのは、高温で焼結する際に試料から硫黄が抜けてホールキャリア密度 p が減少したためと考

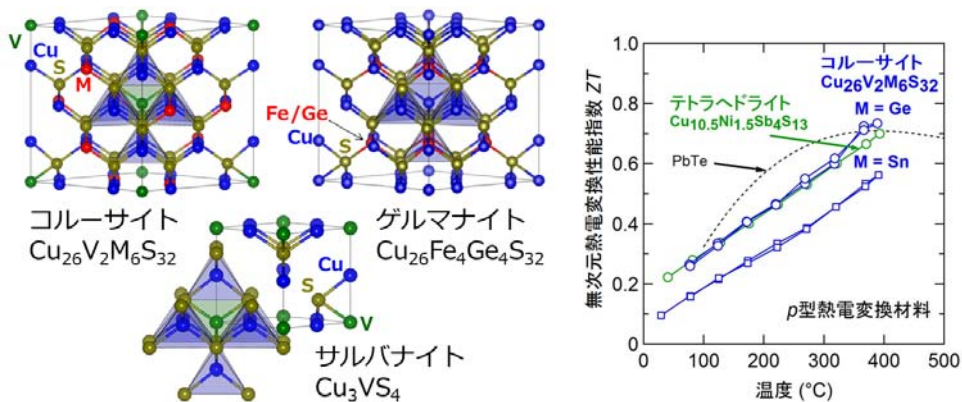


図1 (左)コルーサイト、ゲルマナイト、およびサルバナイトの結晶構造と
(右)コルーサイトの無次元性能指数 ZT の温度依存性

えられる。この変化は予想外であったが、結果として S の値が高まったことにより後述の高い性能が得られた。 S の値は温度上昇と共に単調増加し $\sim 400^{\circ}\text{C}$ で $+210 \text{ } \mu\text{V/K}$ に達した。また、 κ の値は 0.6 W/Km 程度であり、格子の寄与 κ_{L} は 0.5 W/Km 以下であった。以上の結果から見積もった ZT は、室温において $0.1\text{--}0.2$ と比較的高く、 $\sim 400^{\circ}\text{C}$ では $0.73(\text{Ge})$, $0.56(\text{Sn})$ に達した。この値はテトラヘドライトや従来材料の PbTe に匹敵する (図 1 右)。以上の成果は、学術誌や学会(研究業績 2, 7, 8, 10, 13, 14, 15)に発表し、さらにプレス発表した。(研究業績 16)

コルーサイトの低い κ_{L} の原因を調べるために、 κ_{L} とフォノン構造を単位胞体積が $1/8$ のサルバナイト Cu_3VS_4 (図 1) と比較した。低温比熱で調べたフォノン構造には顕著な違いはないが、サルバナイトの室温での κ_{L} は 5 W/Km と高い。この比較から、コルーサイトの低い κ_{L} は結晶構造の複雑さ(単位胞に 66 個もの原子を含むこと)によると考えられる。(研究業績 4, 7) また、Cu 原子が大振幅振動しているテトラヘドライトと比較したところ、コルーサイトにはそのような振動に由来する低エネルギーモードは存在しないことが分かった。(研究業績 3, 6, 11) この結果は、テトラヘドライトとコルーサイトにおいて低熱伝導率の発現機構が異なることを示唆する。

最後に、コルーサイトの性能を高める目的でキャリア密度の制御を行った。ここでは、Ge よりも豊富で安価な Sn を含む系において、以下に示す組成を出発値として試料を合成した。

A. Cu を Zn で置換する： $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3$)

B. Cu を欠損させる： $\text{Cu}_{26-y}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($y = 0, 1, 2$)

C. Sn を欠損させる： $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_{6-z}\text{S}_{32}$ ($z = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)

A と B の試料において x と y を増加させると、ホールキャリア密度 p が減少して ρ が急増し、 ZT は低下した(図 2)。一方、C の試料において z を増加させると、 p が増加して ρ が低下した。その結果、約 400°C での ZT は $z = 0.5$ で 0.62 とわずかに向上した(図 2)。(研究業績 4, 7, 12) 上記の 10 個の試料の S と p の関係を解析した結果、ホールの有効質量 m^* が $4\text{--}7m_0$ (m_0 : 電子の静止質量)と大きいことが判った。この結果は、価電子帯の m^* が重いこと、またはバンドの縮重度が高いことを示しており、これらの特徴がコルーサイトの大きな

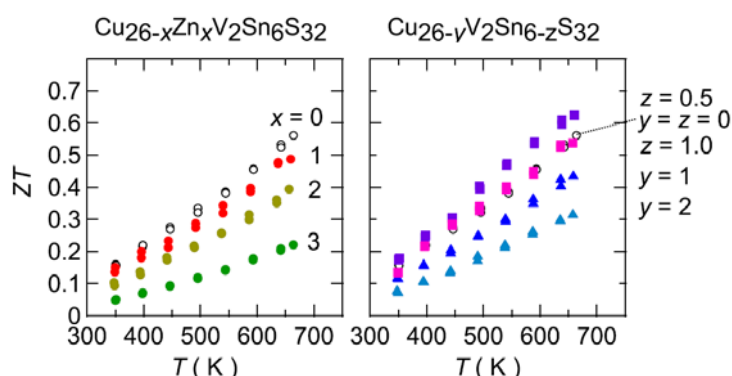


図 2 組成制御したコルーサイトの無次元性能指数 ZT の温度依存性

S の原因であると考えられる。(研究業績 4, 7, 12)

以上の様に、本研究では、硫化鉍物のコルーサイトを模した新規熱電変換材料の研究開発を行った。本助成を受けたことにより、十分な量の石英管や原料などの消耗品を使用でき、試料合成と焼結の条件出しを円滑に行うことができた。さらに、数多くの試料の評価を効率的に行えた。本研究で見出した材料は、低毒性で豊富な元素から成り、性能が既存材料に比肩することから、熱電発電の大規模応用に資すると期待される。性能向上を目指したがその増分はわずかであったため、研究計画に対する達成率は 80%程度と考えている。コルーサイトの低い κ_L と高い S の考察から得られた知見は、さらに高い性能を有する硫化銅鉍物系熱電材料の開発に役立つだろう。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消耗品費のほとんどは、当社の計画通りに試料作製のための元素材料・石英管・不活性ガスの購入に充てた。計画に含まれていた液体ヘリウム代は、他の財源から賄うことができたため、その分を消耗品とビューラー社の小型研磨機の購入に充てた。この研磨機は当初の計画に入れていなかったが、多数の試料の組成分析(電子プローブマイクロ元素分析)を行うために必要となり、実際に試料評価に大きく貢献した。旅費は国内学会での発表および情報収集に使用し、そこでの熱電物性やフォノン物性に関する議論を基にして投稿論文を完成させることができた。借料損料、資料費、印刷費、謝礼金に関しては、申請時に計画しておらず、使用実績もない。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では、硫化銅鉍物のコルーサイトを模した高性能熱電変換材料を開発した。その組成は $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) であり、特に $\text{M} = \text{Sn}$ は本研究に先だって開発したテトラヘドライト $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ よりもレアメタルの使用量が少ない。また、コルーサイトの性能はテトラヘドライトや従来材料の PbTe に匹敵する。これらの長所によりコルーサイトは注目を集めており、フランスなどの強力なグループがすでに研究に参入している。我々は産総研のグループと共同で、性能をさらに高めると共に、電極接合技術の開発などの実用化に向けた取り組みも進めている。

本研究では、組成制御によりコルーサイトの性能をわずかに高めることができた。 Cu , V , M は他の元素で置換できるので、その組み合わせを最適化すれば無次元性能指数 ZT をさらに高められるだろう。また、コルーサイトを低温で短時間に焼結できれば、試料からの硫黄の抜けを抑制でき、キャリア密度の精密制御が可能になると期待される。

Cu と S を主要な構成元素とするコルーサイトとテトラヘドライトが高い熱電変換性能を示すことが学術的に興味深い点である。高いゼーベック係数 S を示すことが共通の特徴であり、その発現には Cu と S からなるネットワーク構造が重要な役割を果たしていると考えられる。この様な知見を基に物質探索を行えば、より性能の高い熱電変換物質を開発できるだろう。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

国内学会発表

- [1] 硫化鉍物コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) の熱電物性とバンド構造, (口頭)
末國晃一郎, 金輝成, 高畠敏郎,
第 11 回日本熱電学会学術講演会, S1-1, 2014 年 9 月, 物質・材料研究機構, つくば市
- [2] 硫化鉍物コルーサイト $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) の高い熱電変換性能, (口頭)
金輝成, 末國晃一郎, 西当弘隆, 太田道広, 田中博己, 高畠敏郎,
第 11 回日本熱電学会学術講演会, S1-2, 2014 年 9 月, 物質・材料研究機構, つくば市
- [3] 硫化銅鉍物 $\text{Cu}_{12}\text{M}_4\text{S}_{13}$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{As}$) のソフトフォノンモードと構造相転移, (口頭)
末國晃一郎, 田中博己, 李哲虎, 中村充孝, 河村聖子, 菊池龍弥, 金子耕士, 長谷川巧,
西堀英治, 笠井秀隆, 小坂康文, 高畠敏郎,
日本物理学会 2015 年秋季大会, 16pCD-12, 2015 年 9 月, 関西大学千里山キャンパス, 吹田市
- [4] 硫化鉍物コルーサイト $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ のキャリア密度制御, (口頭)
金輝成, 末國晃一郎, 田中博己, 高畠敏郎, 西当弘隆, 太田道広,
第 12 回日本熱電学会学術講演会, S3B-1, 2016 年 9 月, 九州大学筑紫地区, 春日市

国際学会発表

- [5] Carrier Doping Effect on the Thermoelectric Properties of Synthetic Colusites, (ポスター)
K. Suekuni, F. S. Kim, H. I. Tanaka, M. Ohta, A. Yamamoto, and T. Takabatake
The 33rd International Conference on Thermoelectrics (ICT2014), poster 233,
July6-July10, 2014, Nashville, Tennessee, USA.
- [6] Phonon-glass behavior in thermoelectric tetrahedrite, (口頭)
T. Takabatake, K. Suekuni, H. I. Tanaka, K. Umeo, and F. S. Kim,
The 34th International Conference on Thermoelectrics (ICT2015), 10B.2,
June28-July2, 2015, Dresden, Germany.
- [7] Synthetic colusite $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$: high-performance thermoelectric mineral, (口頭)
K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, and T. Takabatake,
The 34th International Conference on Thermoelectrics (ICT2015), 17B.2,
June28-July2, 2015, Dresden, Germany.
- [8] Cu-S based synthetic minerals: environmentally benign thermoelectric materials, (招待講演)
K. Suekuni, T. Takabatake, and M. Ohta,
The 35th International International Conference on Thermoelectrics (ICT2016), 12A.7,
May29-June3, 2016, Wuhan, China.

原著論文（すべて査読有）

- [9] Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($x \leq 4$, $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), **K. Suekuni**, F. S. Kim, and T. Takabatake, J. Appl. Phys. **116**, 063706/1-5, (2014). Aug. 2014 DOI: 10.1063/1.4892593
- [10] High-performance thermoelectric minerals: Colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$), **K. Suekuni**, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, and T. Takabatake, Appl. Phys. Lett. **105**, 132107/1-4, (2014). Oct. 2014 DOI: 10.1063/1.4896998
- [11] Glasslike versus Crystalline Thermophysical Properties of the Cu-S based Minerals: Tetrahedrite and Colusite, **K. Suekuni**, H. I. Tanaka, F. S. Kim, K. Umeo, and T. Takabatake, J. Phys. Soc. Jpn. **84**, 103601/1-4, (2015). Sep. 2015 DOI: 10.7566/JPSJ.84.103601
- [12] Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite, F. S. Kim, **K. Suekuni**, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, and T. Takabatake, J. Appl. Phys. **119**, 175105/1-5 (2016). May. 2016 DOI: 10.1063/1.4948475
- [13] Research Update: Cu-S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium high temperatures, **K. Suekuni** and T. Takabatake, APL materials, in print (2016).

日本語解説記事

- [14] 熱電変換材料として魅力的な人工硫化銅鉱物とそれを用いた発電モジュールの開発, **末國晃一郎**, 高島敏郎, 太田道広, 山本淳, まてりあ, Vol.54, No.7, 335-338 (2015).
- [15] 硫化銅鉱物系熱電材料の高性能化, **末國晃一郎**, 金属, アグネ技術センター, Vol.86, No.3, 200-205, (2016).

プレスリリース

- [16] 「低環境負荷の人工硫化物で高性能な熱電変換を可能にーレアメタルレスで低毒性元素からなる熱電変換材料を開発ー」, 広島大学, 産総研, 平成 26 年 10 月 2 日
広島大 URL: http://www.hiroshima-u.ac.jp/top/koho_press/press/h2601-12/p_hqz31o.html
産総研 URL: http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2014/pr20141006/pr20141006.html

特許

- [17] 特開 2016-39372 号, **末國晃一郎**, 高島敏郎, 太田道広, 菊池祐太, 「熱電変換材料、およびそれを用いた熱電発電素子、ペルチェ冷却用素子」, 国立大学法人広島大学, 独立行政法人産業技術総合研究所, 2014 年 8 月 5 日出願