

研究成果報告書

研 究 題 目		無毒で豊富な元素で構成される硫化銅スズ熱電素子の鉄ドーピングによる高性能化	実 施 年 度
			2019 年度
代 表 研 究 者	所 属	津山工業高等専門学校	
	氏 名	中村 重之	印

1. 研究の目的・背景

一次エネルギーの約 3 分の 2 程度が利用されずに廃棄されおり，その再利用が喫緊の課題である．熱電素子は，工場や自動車などから排出される排熱を直接，電気に変換できるため，資源の節約や地球温暖化への対策法の一つとして期待されている．現在，市販されている熱電素子はテルルやビスマスなど資源存在量が少なく有毒な元素で構成されている．そこで本研究では，そのような元素を含まない硫化銅スズ (Cu_2SnS_3 : 以下，CTS と略す) に着目した．CTS はシリコンの約 100 分の 1 という低い熱伝導率を持つので高い性能が理論予想されており，実際，性能指数 0.86 が得られている．

熱電素子の性能は，性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ で表され， $ZT=1$ が実用化の目安とされている．ここで S は 1 °Cあたりの発電電圧であるゼーベック係数， σ は電気伝導率， κ は熱伝導率， T は絶対温度である．したがって S と σ を高くし κ を低くすることで性能が向上する．しかし，これらのパラメータはお互いに相関があり，例えば σ を大きくするためにキャリア密度を上げると κ も大きくなる．これは，キャリアが電気だけでなく熱も運ぶためである．また，電気抵抗が小さくなれば (σ が大きい) 電圧も比例して小さくなることはオームの法則で示されている．すなわち， σ が大きくなると S (温度差 1 K あたりの電圧) は小さくなる傾向がある．そのため，このジレンマを解決するための様々な工夫がなされてきた．ところで，CTS を用いた熱電素子の作製を報告した論文は数件あるが，そのうち最も高い性能が得られているのはコバルト (Co) を添加したものである[1]．それによると Co のような遷移金属を添加すると，フェルミ準位付近での状態密度のエネルギー微分が向上し，その結果，ゼーベック係数が向上する (両者は比例の関係)．そこで本研究では，もっとも安価で毒性もない鉄を CTS に添加することを提案する．鉄を添加することで Co 添加より安価で安全な CTS 熱電素子を得ることができると考えた．さらに，Zhao らの研究では CTS の合成に 48 時間以上もかかっており，到底，産業応用できるものではない．本研究では 5，6 時間で CTS を合成することが可能であり，量産化に適した方法である．

[1] H. Zhao, et al., "Cobalt-doping in Cu_2SnS_3 : Enhance thermoelectric performance by synergy of phase transition and band structure modification", J. Materials Chemistry A, 2017, 5, 23267-23275.

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）

硫化銅(I) (Cu_2S) と硫化スズ(IV) (SnS_2) をモル比 1:1 で混合し, それに硫化鉄(FeS), 硫化インジウム(In_2S_3)を添加し出発原料とした. これらを 450°C および 750°C で 2 時間ずつ過熱し, CTS を合成した. 合成した CTS を粉砕し, 放電プラズマ焼結(SPS)法で焼結し, 熱電素子を作製した. 焼結条件は, 400°C , 10 分とした.

表 1 に, エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で分析した組成比を添加した In_2S_3 と FeS のモル比と共に示す. Cu/Sn は 2.0, $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ は 1.0 以上であることが求められる. Cu/Sn は CTS_F-2 以外は条件を満たした. $\text{S}/(\text{Cu}+\text{Sn})$ は CTS_F-3 と CTS_F-4 が 1.0 を超えた. これは硫化インジウムを添加したため, 原料に含まれる硫黄の量が増したためと考えられる. また, 同じモル比で鉄とインジウムを添加しても, 焼結体には鉄の比率が少ない傾向がある. これは, 合成, 焼結の過程で硫化鉄が蒸散していったことが原因として考えられる.

表 1. Fe と In の添加量と焼結体の組成比

試料名	FeS : In_2S_3	組成比			
		Cu/Sn	S/(Cu+Sn)	Fe %	In %
CTS_F-1	0.05 : 0.00	2.488	0.860	0.8	-
CTS_F-2	0.10 : 0.00	2.269	0.948	1.5	-
CTS_F-3	0.05 : 0.05	2.222	1.056	0.9	3.7
CTS_F-4	0.10 : 0.10	2.359	1.008	1.5	3.5

図 1 に, X 線回折法の測定結果と標準データ (PDF:#00-027-0198) を示す. これらのピーク位置はよく一致し, 得られた焼結体が CTS であることが分かる.

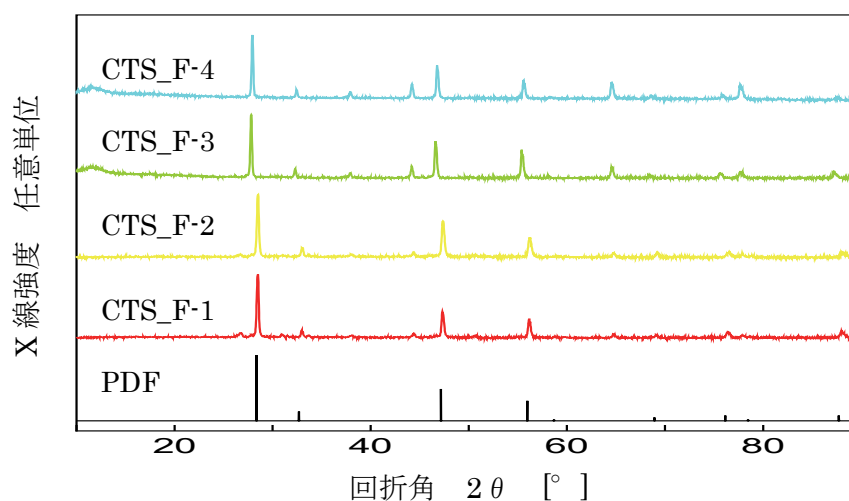


図 1 X線回折パターン

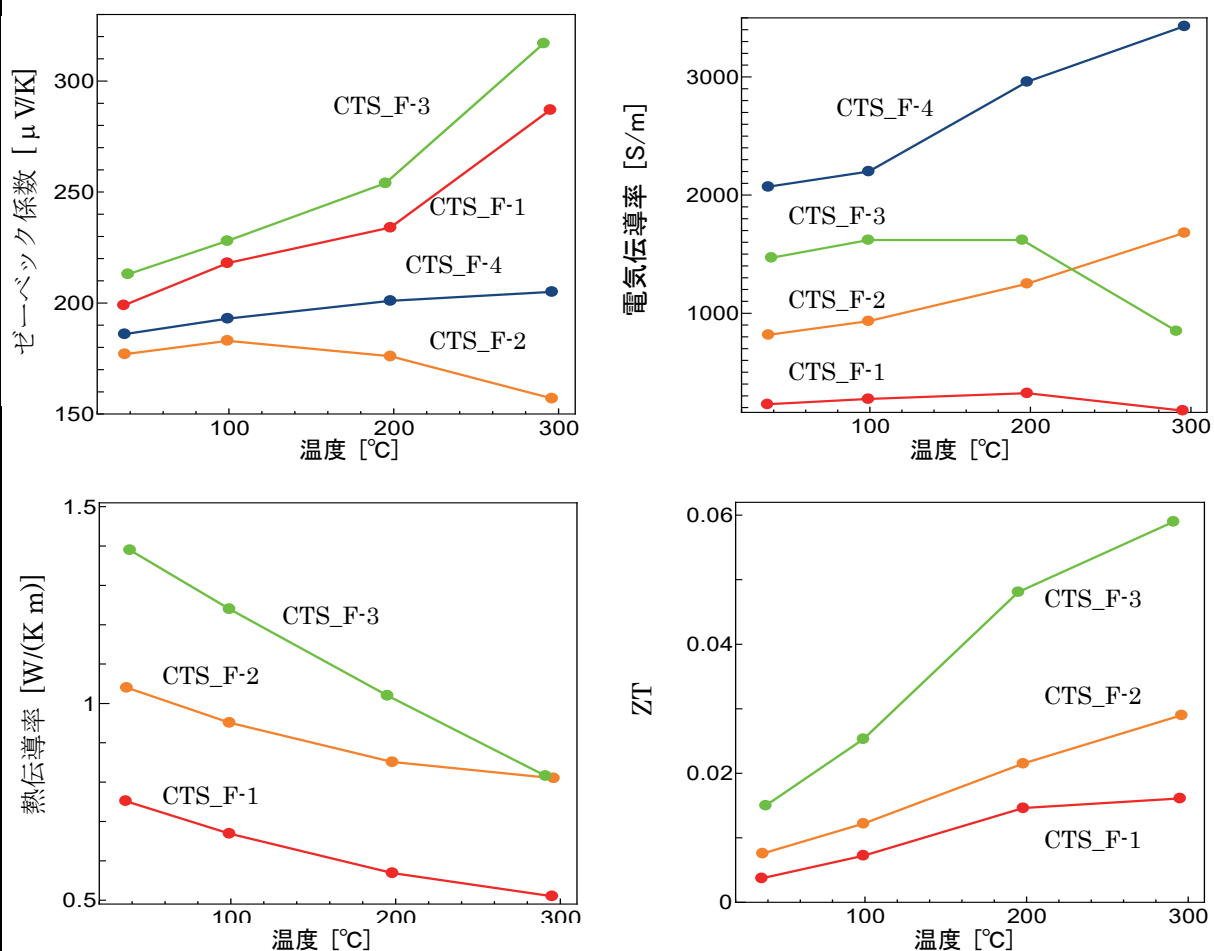


図2 熱電特性

図2に、熱電特性を示す。CTS_F-4は、途中でサンプルが割れてしまい、熱伝導率を測定することができなかった。ゼーベック係数が最大で300 $\mu\text{V/K}$ を超えるサンプルがあり、熱伝導率は、1.0 W/(K m) を下回るサンプルがあるなど、これらの性能は充分であったが、電気伝導率が悪いため、性能指数 ZT は、0.1に届かなかった。

これらのことから、申請時の計画 ($ZT=0.3$) に対する進捗状況は30%程度に留まっていると考えている。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請額から間接経費が差し引かれ、直接経費は 427,500 円で、執行額も同額である。

	申請額	執行額	（単位：千円）
設備備品費	0	0	
消耗品費	440	367	
旅費	60	60	
計	500	427	

ほぼ、申請通りに執行した。消耗品費の内訳は、ほぼ薬品に執行し、申請時のその他の消耗品は、他の予算で執行した。

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）

今回の実験で、鉄を含む CTS 熱発電素子の性能指数の最大値は 0.06 程度と、インジウムだけを含む素子の最大値の半分程度にとどまった。その要因は低い電気伝導率であるが、その原因の一つに、焼結したサンプルに十分に鉄が含まれていないことが考えられる。そのため、今後は、原料に添加する鉄の量を増やすと共に合成条件を見直し、熱電素子への鉄の含有量を増やすことを試みる。さらに、焼結条件も見直すことで、より緻密な焼結体を作製し、電気伝導率の向上を試みる。

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）

データの取得に時間がかかり、実施年度中に成果発表することができなかった。したがって、次年度以降に学会発表する予定で準備している。できれば国際会議で発表したい。