

平成 22 年 6 月 23 日現在

研究種目: 基盤研究 B  
研究期間: 平成 19 年 ~ 平成 21 年度  
課題番号: 19360337  
研究課題名 (和文) 価数揺動状態とランタノイド収縮を利用した希土類硫化物からなる高温熱電材料の創製  
研究課題名 (英文) High Temperature Thermoelectric Materials of Rare Earths Sulfide by Using Valence Fluctuation and Lanthanoid Contraction  
研究代表者  
平井 伸治 (SHINJI HIRAI)  
室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 10208796

## 研究成果の概要 (和文):

$\text{NH}_4\text{SCN}$  の分解ガスによる希土類酸化物の硫化を試み、 $\text{La}_2\text{S}_3$  と  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  において不純物炭素の大幅な低減を可能にした他、この硫化と真空加熱 (アニール) との組み合わせにより、焼結体の  $\kappa$  と  $\rho$  の最適化が可能であることを見出した。また、高酸素濃度の  $\gamma$ - $\text{PrGdS}_3$  合成粉末を焼結すると、焼結中に  $\alpha$  相から  $\text{Pr}_5\text{Gd}_5\text{S}_{14}\text{O}$  と推定される  $\beta$  相を経て微細な  $\gamma$  相に相変態し、結晶粒が微細化することを見出した。 $\text{PrGdS}_3$  の他に  $\alpha, \beta, \gamma$  に相変態する  $\text{Nd}, \text{Sm}$  と  $\alpha, \gamma$  に相変態する  $\text{Gd}$  を組み合わせた  $\text{NdGdS}_3, \text{SmGdS}_3$  も用意し、それらの結晶粒微細化を確認するとともに、微細化した焼結体の熱電特性を評価した。アニールなしの  $\text{NdGdS}_3, \text{SmGdS}_3$  焼結体の結晶粒径は約  $40 \mu\text{m}$  と  $30 \mu\text{m}$ 、アニールした焼結体のそれらは約  $6 \mu\text{m}$  と  $5 \mu\text{m}$  であった。 $\text{PrGdS}_3, \text{NdGdS}_3, \text{SmGdS}_3$  それぞれのゼーベック係数 ( $S$ )、電気抵抗率 ( $\rho$ ) から出力因子 ( $P=S^2/\rho$ ) を求めたところ、アニールした合成粉末の焼結体はアニールなしの場合の焼結体に比べ、 $S$  と  $\rho$  が減少し、結果として  $P$  の増加を確認した。なかでも最も  $P$  の値が高い  $\text{PrGdS}_3$  について熱伝導率 ( $\kappa$ ) を測定し、無次元性能指数 ( $ZT=S^2T/\rho\kappa$ ) を求めた。アニールした場合、 $P$  の増加と併せて焼結体の  $\kappa$  が減少し、その結果  $ZT$  が増加した。さらに、立方晶  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型の希土類硫化物には稀な P 型半導体である  $\text{EuGd}_2\text{S}_4$  の Gd サイトの一部を価数揺動体である  $\text{Sm}$  や  $\text{Tb}$  で置換した  $\text{SmEuGdS}_4$  および  $\text{EuGdTbS}_4$  の合成を試みた。クエン酸錯体重合法によりオキシカーボネートを合成し、続く  $\text{CS}_2$  ガス硫化によりそれぞれの単相合成を可能にした。さらに、高温域の熱電特性の測定から、 $\text{Sm}$  置換に対する  $\text{Tb}$  置換の優位性を確認した。

## 研究成果の概要 (英文):

The thermal decomposition of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  was studied by TG-DTA analysis, and mass spectrometry. It occurred in the temperature range from 400 to 530 K. The decomposition products contained  $\text{NH}_3, \text{CS}_2, \text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HNCS}$  gases.  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  were reacted with these gases at 1273 K for 28.8 ks in order to prepare rare-earth sulfides. The single phase powders of  $\beta$ - $\text{La}_2\text{S}_3$  and  $\alpha$ - $\text{Gd}_2\text{S}_3$  with high purity were obtained.

We have developed a new strategy for the synthesis of the ternary rare-earth sulfides  $\text{LnGdS}_3$  (Ln: Pr, Nd) and the quaternary rare-earth sulfide  $\text{SmEuGdS}_4$ . This strategy involves the use of a polymerized complex method and sulfurization. Multinary rare-earth oxycarbonate powders were first prepared from nitrates by the polymerized complex method. The oxycarbonates were then sulfurized with  $\text{CS}_2$  gas to synthesize the multinary rare-earth sulfides. While the sulfurized  $\text{LnGdS}_3$  powders were crystallized in the orthorhombic  $\alpha$ -phase, the sulfurized  $\text{SmEuGdS}_4$  powder was crystallized in the cubic  $\gamma$ -phase. The  $\alpha$ - $\text{LnGdS}_3$  transformed completely into  $\gamma$ - $\text{LnGdS}_3$  after heat treatment at 1723 K. The  $\gamma$ - $\text{LnGdS}_3$  and  $\gamma$ - $\text{SmEuGdS}_4$  powders were consolidated by pressure-assisted sintering to fabricate full-density compacts. While the  $\text{NdGdS}_3$  sintered compact showed an n-type Seebeck coefficient and low electrical resistivity, the  $\text{SmEuGdS}_4$  sintered compact showed a p-type Seebeck coefficient and high electrical resistivity. The thermal conductivity of  $\text{NdGdS}_3$  ranged from 0.8 to 1.2 W/K m. The highest figure of merit ( $ZT=0.29$ ) was obtained for  $\text{NdGdS}_3$  at 950 K.

Cubic  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -type  $\gamma$ - $\text{NdGdS}_3$  exhibits its highest ZT of 0.51 at 950 K in the  $\text{NdGd}_{1.0}\text{S}_3$  composition, in which the compound has an optimal carrier concentration. A further increase in ZT is expected from the grain size reduction of sintered  $\gamma$ - $\text{NdGd}_{1.0}\text{S}_3$  due to the scattering of phonons at grain boundaries. This work proposes a method for reducing the grain size of sintered  $\gamma$ - $\text{LnLn}'\text{S}_3$  compounds via phase transformation.  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm) transforms from the  $\alpha$  phase (orthorhombic) to the  $\gamma$  phase (cubic;  $\text{Th}_3\text{P}_4$  type) via the  $\beta$  phase (tetrahedral). In contrast,  $\text{Ln}'_2\text{S}_3$  (Ln': Gd, Tb) directly transforms from the  $\alpha$  phase to the  $\gamma$  phase. It has been found that  $\gamma$ - $\text{LnLn}'\text{S}_3$  with high oxygen content transforms from the  $\alpha$  phase to the  $\gamma$  phase with fine grains via the  $\beta$  phase, which is

supposed to be  $\text{Ln}_5\text{Ln}'_5\text{S}_{14}\text{O}$ , during the sintering process. In previous studies,  $\gamma\text{-NdGd}_{1.02}\text{S}_3$  has been synthesized from commercial  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  and  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  by sulfurization using  $\text{CS}_2$  gas. In contrast, in the present study,  $\text{LnLn}'\text{S}_3$  powder was prepared by the sulfurization of an oxycarbonate containing Ln and  $\text{Ln}'$ , which was previously synthesized by a complex polymerization method, at 1273 K for 28.8 ks under  $\text{CS}_2$  gas. After sulfurization, the powder was annealed under vacuum with an oxygen partial pressure less than  $0.25 \times 10^{-3}$  Pa at 1723-1773 K for 21.6-43.2 ks. The annealed powder was consolidated at 1723 K for 3.6 ks under vacuum by pulse electric current sintering at a pressure of 50 MPa. XRD revealed that after sulfurization, the powder was in the  $\alpha$  phase. On the other hand, after annealing, the powder was in a single  $\gamma$  phase. In addition, the carbon and oxygen contents were observed to decrease and increase, respectively, with increasing annealing time. When the oxygen content was large, the linear shrinkage curve indicated the stagnation of the shrinkage during the sintering process. XRD measurements of the sintered samples before and after the stagnation of the shrinkage revealed the existence of the  $\alpha$  phase before stagnation and both the  $\alpha$  and  $\beta$  phases after the stagnation. In the samples with a single  $\gamma$  phase that underwent such stagnation of shrinkage during the sintering process, a reduction in the grain size was observed. In contrast, the stagnation of the shrinkage was not observed during the sintering of the  $\alpha$  phase powder (which contains less oxygen) without annealing after sulfurization, and hence the grain size was not reduced even if the powder consisted of the  $\gamma$  phase after sintering. In particular, in the cases of  $\gamma\text{-NdGdS}_3$  and  $\gamma\text{-PrGdS}_3$ , the grain size was reduced significantly. While the respective grain sizes of  $\gamma\text{-NdGdS}_3$  and  $\gamma\text{-PrGdS}_3$  samples sintered without annealing were approximately 40 and 50  $\mu\text{m}$ , they were approximately 5 and 6  $\mu\text{m}$  in the samples sintered after annealing.

#### 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
20年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
21年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	15,500,000	4,650,000	20,150,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：揺動価数状態、ランタノイド収縮、希土類硫化物、熱電材料、錯体重合法、相変態、結晶粒微細化

#### 1. 研究開始当初の背景

【廃棄物焼却熱やプラント廃熱利用熱電発電における高温域熱電素子の必要性】

熱電変換システムは半導体素子を利用して熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できるシステムであり、希薄に分散した廃熱を利用した発電を可能にする。とくに、メンテナンスフリー、ランニングコストがゼロ、長寿命、しかもプラントの一部にシステムを組み込むことが可能なことから、プラントや炉からの廃熱利用の場合、従来のタービンを用いる蒸気発電よりも適している。この廃熱には、都市部において高品質化が進み、石油の1/5~1/4に相当する2000~3000kcal/kgが標準的な熱量とまで言われる都市生活廃棄物の焼却熱も含まれる。すでに、高温側は発泡断熱レンガの筐体に $\pi$ 字型構造の熱電素子を複数個埋め込み、冷却側にはヒートシンクから構成される熱電モジュールが開発され、廃熱温度が773~873Kのアルミニウム用溶解炉への適用が検討されている。しかし、

この熱電モジュールには、高温域熱電素子の最有力候補である $\beta\text{-FeSi}_2$ が使用されているものの、その熱電特性、耐熱性は十分とは言えず、さらに、熱電素子を耐火レンガに埋め込む際、熱電素子と耐火レンガとの熱膨張率の差が大き過ぎることが問題になっている。

【高温用熱電素子の国内外の研究動向】

熱電特性の性能は、無次元性能指数( $ZT$ ,  $Z = S^2 / \kappa \rho$ ,  $S$ :ゼーベック係数、 $\kappa$ :熱伝導率、 $\rho$ :電気抵抗、 $T$ :温度)により評価され、 $ZT$ 値が高ければ変換効率も高くなり、 $ZT = 1$ が実用化の目安とされている。 $\beta\text{-FeSi}_2$ と共に高温域熱電材料として期待されている $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の1173Kにおける $ZT$ は0.9であるが、1173Kを頂点として減少する。しかも、 $\text{SiGe}$ は全率固溶体であり、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ の固相線の温度は1553Kである。一方、ランタノイド三硫化物( $\text{Ln}_2\text{S}_3$ )は、耐火材料として研究された経緯があるほど高融点であり、例えば、 $\text{La}_2\text{S}_3$ の融点は $2368 \pm 30\text{K}$ 、 $\text{Gd}_2\text{S}_3$ のそれは2158Kに達する。また、 $\text{Ln}_2\text{S}_3$ には6種以上

の結晶構造が存在することが知られ、なかでも立方晶の  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型構造を有する  $\gamma$  相は、 $\text{Ln}_2\text{S}_3$  から  $\text{Ln}_3\text{S}_4$  の幅広い組成範囲で存在する。この  $\gamma$  相は、その組成比を変化させることにより、熱電特性に及ぼすキャリア濃度の最適化が可能となり、また高い融点と低い格子熱伝導率を有するため、 $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  や  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  を凌駕する高温域熱電材料として期待されている。 $\gamma$ - $\text{LaS}_{1.42}$  では 1273K において  $ZT = 0.6$  (Takeshita *et al.*)、 $\gamma$ - $\text{NdS}_{1.49}$  では 770K において 0.41 (Taher and Gruber)、 $\gamma$ - $\text{GdS}_{1.48}$  では 1200K において  $ZT = 0.74$  (Gadzhiev *et al.*)、そして Bridgeman 法により育成された単結晶の  $\gamma$ - $\text{DyS}_{1.496}$  では 1000K で  $ZT = 1.5$  (Taher and Gruber) の熱電特性が報告されている。

## 2. 研究の目的

【チオシアンアンモニウムの分解ガスを用いた  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln: La, Gd) の合成と焼結】

これまで希土類硫化物から  $\text{CS}_2$  ガスを用いた硫化により  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu) を合成し、その焼結体の熱電特性について検討してきた。この合成方法は、従来の  $\text{H}_2\text{S}$  ガスを用いた硫化と比べると、 $\text{CS}_2$  の取り扱いが容易であり、硫化温度が低下し、硫化時間が短縮されるという利点がある。一方で、硫化温度が高温を要する場合、 $\text{CS}_2$  の分解による不純物炭素の合成粉末中における混在が原因となり、焼結体中で粒界に偏析した炭素が粒成長を抑制し、 $\rho$  の増加が問題となってきた。本研究では、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  の分解過程を明確にした上で、その分解ガスを用いて  $\text{La}_2\text{O}_3$  と  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  からそれぞれ硫化物を合成し、純度の観点から  $\text{CS}_2$  ガスに対する優位性を調査した。また、焼結体の熱電特性についても検討した。

【立方晶  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型多元系硫化物の合成と P 型熱電特性】

立方晶  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型  $\text{EuGd}_2\text{S}_4$  は P 型半導体であり、このような三元系では二元系よりも格子歪みに起因した格子熱伝導率の減少に加え、価数揺動体である Eu によるキャリア濃度の増加に起因した電気抵抗率の減少により熱電特性の増加が期待される。この種の希土類硫化物が高融点であることから、高温熱電材料としても期待される。

$\text{EuGd}_2\text{S}_4$  の一部の Gd を従来の Eu の他、同じ価数揺動体である Sm や Tb で置換した  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -type Sm-Eu-Gd, Eu-Gd-Tb 系硫化物を合成することを目的とした。錯体重合法により合成した Sm, Eu, Gd または Eu, Gd, Tb の複合オキシカーボネートから  $\text{CS}_2$  ガスを用いた硫化により化学量論組成と非化学量論組成の  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型 Sm-Eu-Gd および Eu-Gd-Tb 系硫化物を合成し、さらにパルス通電焼結により焼結体を作製した。

【希土類三二硫化物の相変態を利用した組織微細化と熱電特性】

高温域熱電材料として期待される希土類三二硫化物について、結晶粒微細化により熱伝導率の低減を図るため、相変態を利用した微細化法を提案する。 $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln: La から Sm) が斜方晶の  $\alpha$  相から正方晶の  $\beta$  相を経て立方晶  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型の  $\gamma$  相に相変態するのに対し、 $\text{Ln}'_2\text{S}_3$  (Ln': Gd, Tb) は  $\alpha$  相から  $\gamma$  相に相変態する。我々はこれまでに、高酸素濃度の  $\gamma$ -PrGdS<sub>3</sub>

合成粉末を焼結すると、焼結中に  $\alpha$  相から  $\text{Pr}_5\text{Gd}_3\text{S}_{14}\text{O}$  と推定される  $\beta$  相を経て微細な  $\gamma$  相に相変態し、結晶粒が微細化することを見出した。

本研究では、PrGdS<sub>3</sub> の他に  $\alpha, \beta, \gamma$  に相変態する Nd, Sm と  $\alpha, \gamma$  に相変態する Gd を組み合わせた NdGdS<sub>3</sub>, SmGdS<sub>3</sub> を用意し、それらの結晶粒微細化を確認するとともに、微細化した焼結体の熱電特性を評価した。

## 3. 研究の方法

【チオシアンアンモニウムの分解ガスを用いた  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln: La, Gd) の合成と焼結】

$\text{NH}_4\text{SCN}$  粉末について、 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  の昇温速度で最高 743 K まで加熱し、TG-DTA および TG-MS による熱分析を行った。合成実験では、いずれも市販の  $\text{La}_2\text{O}_3$  粉末 (純度: 99.9 %, 粒径:  $1.8 \mu\text{m}$ ) または  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  粉末 (99.9 %,  $1.0 \mu\text{m}$ ) を入れた石英ボードを反応管に入れ、Ar 気流中 1113 ~ 1373 K の所定温度に昇温した後、予め  $\text{NH}_4\text{SCN}$  粉末を所定温度で加熱し、その結果、分解・生成したガスを反応管内に導入することにより硫化した。硫化時間は 7.2 ~ 28.8 ks とした。なお、 $\text{NH}_4\text{SCN}$  粉末の加熱温度は、熱分析により求めた  $\text{NH}_4\text{SCN}$  の分解温度以上とした。

焼結体の作製には通電パルス焼結装置を用い、 $7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下の真空中、50 MPa の加圧下で 3.6 ks 保持した。

【立方晶  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型多元系硫化物の合成と P 型熱電特性】

錯体重合法により Sm, Eu, Gd あるいは Eu, Gd, Tb を含むオキシカーボネートまたは硫化物を合成し、この前駆体から  $\text{CS}_2$  ガス硫化により様々な化学量論組成及び非化学量論組成の  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型の多元系硫化物粉末を合成した。Sm( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>、Eu( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>、Gd( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>、Tb( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub> の中から 2 種類または 3 種類を蒸留水に溶解した水溶液に、クエン酸、エチレンジアミンを順に添加することによりポリマー錯体を合成した。このポリマー錯体を乾燥させ、698 K で 172.8 ks 焼成することにより希土類オキシカーボネートとした。次に、これらの前駆体を  $\text{CS}_2$  ガス硫化法により 1273 K、28.8 ks 硫化し、さらにパルス通電焼結装置を用いて真空中 50 MPa の加圧下で 1473 K で 3.6 ks 焼結することにより緻密な焼結体を作製した。

【希土類三二硫化物の相変態を利用した組織微細化と熱電特性】

クエン酸錯体重合法により Pr と Gd, Nd と Gd および Sm と Gd をそれぞれ含むオキシカーボネートを合成し、続いて 1273 K、28.8 ks の硫化条件で  $\text{CS}_2$  ガス硫化することにより PrGdS<sub>3</sub>, NdGdS<sub>3</sub>, SmGdS<sub>3</sub> を合成した。硫化後の合成粉末は  $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  の真空雰囲気中で 1723 ~ 1773 K、21.6 ~ 43.2 ks の条件でアニールを行った。また、アニール後の粉末を  $\phi 10 \text{ mm}$  の黒鉛ジグに充填し、パルス通電焼結装置を用いて、真空中 50 MPa の加圧下で 1723 K で 3.6 ks 焼結することにより緻密な焼結体を作製した。

## 4. 研究成果

【チオシアンアンモニウムの分解ガスを用いた  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (Ln: La, Gd) の合成と焼結】

NH<sub>4</sub>SCN 粉末の TG-DTA の結果、DTA 曲線から 420 K の融点、500 K の分解<sup>6)</sup>に対応する吸熱ピークが確認され、TG 曲線からは NH<sub>4</sub>SCN の分解に伴う大幅な質量減少が確認された。また、NH<sub>4</sub>SCN 粉末の TG-MS により測定された 303~473 K における質量スペクトルから、NH<sub>3</sub>、HSCN の他、H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> と見積もられる微弱なピークも確認された。

NH<sub>4</sub>SCN 粉末の加熱温度を分解温度以上の 468 K に設定し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の硫化を行ったところ、1173 K 以上の硫化温度において XRD により β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 単相が確認され、一方、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の硫化では 1223 K 以上で α-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 単相が確認された。なお、硫化時間は 14.4 ks とした。同じ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の CS<sub>2</sub> ガス硫化では 1113 K 以上、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の CS<sub>2</sub> ガス硫化では 1223 K 以上でそれぞれの単相が得られていたことから、硫化温度はむしろ若干高温になる傾向が見られた。また、合成粉末の化学分析からは、従来の CS<sub>2</sub> ガス硫化と比べて不純物炭素量と窒素量は増加し、一方、炭素量は減少し、とくに炭素量はいずれの試料においても 0.03 mass% を超えなかった。

焼結実験から、いずれも 1273 K で硫化した合成粉末の場合、それぞれ β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (=La<sub>10</sub>S<sub>14</sub>O) 単相の焼結体と γ-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 単相の焼結体を得られた。焼結時の試料の収縮率曲線から、β-La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の合成粉末では 1300 K 付近で収縮が完了し、一方、α-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> では 1420 K 付近で収縮が完了した。

これらの焼結体の熱電特性は、NH<sub>4</sub>SCN の分解ガスで硫化した合成粉末の場合、CS<sub>2</sub> ガスで硫化した場合と比べて  $S$  は増加し、 $\kappa$  は減少したが、 $\rho$  も増加したため、結果的にはいずれの  $ZT$  値も 0.04 付近であり、相違は見られなかった。この焼結体の嵩密度は 5.56 g/cm<sup>3</sup> であり、従来の CS<sub>2</sub> ガスで硫化した焼結体の 6.90 g/cm<sup>3</sup> よりも減少した。また、焼結体破断面の SEM 観察の結果、NH<sub>4</sub>SCN の分解ガスの場合、焼結体中に嵩密度の低下の原因となる多数の閉じた空孔が観察された。この多孔質化が  $\kappa$  の減少と  $\rho$  の増加が影響することは自明であり、次に α-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の合成粉末に真空加熱を施して γ-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 単相としたものを用いて焼結した。真空加熱後の合成粉末の化学分析から、不純物炭素量は 0.01 mass%、酸素量は 0.15 mass% まで減少し、これまでの合成粉末のなかでも純度が最も高い合成粉末が得られた。また、焼結体破断面の SEM 観察においても細孔は観察されなかった。焼結時に GdH<sub>x</sub> を添加するなど、γ-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> の幅広い固溶範囲を利用したキャリア濃度の最適化では  $ZT$  値が 870 K で 0.15 まで達しており、NH<sub>4</sub>SCN の分解ガスをを用いた硫化と真空加熱を組み合わせるによりさらなる  $\kappa$  と  $\rho$  の最適化がなされ  $ZT$  が向上する可能性が示唆された。

#### 【立方晶 Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 型多元系硫化物の合成と P 型熱電特性】

合成粉末の XRD 結果から、錯体重合時の Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 質量比が 10% 以下では γ 相と α 相、50% 以上では γ 相と EuS が合成されたのに対し、20~50% では Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 型の γ 相の単相が得られた。今回、焼成温度を 698 K としたが、973 K の高温の焼成ではオキシカーボネートの代わりに酸化物の生成を確認したが、続く CS<sub>2</sub> ガス硫化においてオキシサルファイドが残存した。

EuSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、SmEuGdS<sub>4</sub>、EuGdS<sub>4</sub> それぞれの出力因子 ( $P=S^2/\rho$ ) を求めたところ、価数揺動体である Sm を含む EuSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> において電気抵抗率 ( $\rho$ ) の減少が期待されたが、結果は EuGd<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の方が低い値となった。EuSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub>、SmEuGdS<sub>4</sub>、EuGd<sub>2</sub>S<sub>4</sub> においてゼーベック係数 ( $S$ ) が変わらないことから、 $P$  値は  $\rho$  値が最も低い EuSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> が最も高い値を示した。さらに、EuSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の格子熱伝導率は 773 K で 1.065 W/(mK) を示した。

クエン酸錯体重合時の仕込み量を Eu: 34%、Tb: 66% とし、EuTb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の合成を目指したが、単相の生成には至らなかった。次に、EuGd<sub>2</sub>S<sub>4</sub> の Gd サイトを Tb に置換することを目指したところ、Eu: 34%、Gd: 33%、Tb: 10% で EuGd<sub>1.7</sub>Tb<sub>0.3</sub>S<sub>4</sub> の合成、さらに Tb の仕込み量を増やして Eu: 34%、Gd: 33%、Tb: 33% で EuGdTbS<sub>4</sub> 単相の生成を確認した。また、 $\rho$  値は EuGd<sub>2</sub>S<sub>4</sub> よりも減少し、これらの系では  $P$  値が最も増加した。

#### 【希土類三二硫化物の相変態を利用した組織微細化と熱電特性】

硫化後の合成粉末は XRD より α 単相であることを確認した。一方、アニール後の合成粉末からは γ 単相が確認され、アニール条件が高温長時間ほど合成粉末中の不純物炭素は減少し、不純物酸素は増加した。

アニール後の合成粉末中の不純物酸素量が多い場合、次の焼結実験の線収縮率曲線において収縮の停滞が観察された。この停滞前後で焼結を中止し、成形体の XRD 測定を行ったところ、停滞前では α 相が同定され、停滞後は α 相の他に β 相が同定された。このような停滞が確認された γ 単相の焼結体において、γ 相の結晶粒微細化が確認された。これに対して、硫化後の不純物酸素量が少ない α 相の合成粉末を用いたアニールなしの焼結では、線収縮率曲線において収縮の停滞が観察されず、しかも γ 単相の焼結体であっても結晶粒微細化は確認されなかった。焼結体破断面の SEM 観察から、アニールなしの合成粉末の場合の結晶粒径は約 20 μm、アニールした場合のそれは約 3 μm となり、結晶粒の大幅な微細化が確認された。

アニールした NdGdS<sub>3</sub>、SmGdS<sub>3</sub> 合成粉末の焼結体においても、PrGdS<sub>3</sub> と同様に結晶粒の微細化が確認された。アニールなしの NdGdS<sub>3</sub>、SmGdS<sub>3</sub> 焼結体の結晶粒径は約 40 μm と 30 μm、アニールした焼結体のそれらは約 6 μm と 5 μm であった。しかし、NdGdS<sub>3</sub>、SmGdS<sub>3</sub> の焼結時の線収縮率曲線には、PrGdS<sub>3</sub> の場合に観察された収縮停滞は確認されなかった。β 相の確認は焼結中の相変態速度に依存するものと推定した。

PrGdS<sub>3</sub>、NdGdS<sub>3</sub>、SmGdS<sub>3</sub> それぞれの出力因子 ( $P$ ) は、アニールした合成粉末の焼結体はアニールなしの場合の焼結体に比べ、 $S$  と  $\rho$  が減少し、結果として  $P$  の増加が確認された。なかでも最も  $P$  の値が高い PrGdS<sub>3</sub> について熱伝導率 ( $\kappa$ ) を測定し、無次元性能指数 ( $ZT=S^2T/\rho\kappa$ ) を求めたところ、アニールした場合、 $P$  の増加と併せて焼結体の  $\kappa$  が減少し、その結果  $ZT$  が増加した。

これまで、NdGd<sub>1.02</sub>S<sub>3</sub> において 950 K で  $ZT=0.51$  が確認されていることから、結晶粒の微細化がなされた焼結体において同時にランタノイド収縮を利用しながらキャリア濃度の最適化が達成できれば一層の  $ZT$  の向上が

期待される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- (1) "Thermal Decomposition of  $\text{NH}_4\text{SCN}$  for Preparation of  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  and  $\text{Gd}$ ) by Sulfurization", M.Ohta, S.Hirai, H.Kato, V.Sokolov and V.Bakovets: *Materials Transactions*, 50, pp.1885-1889, (2009)
- (2) "Thermoelectric Properties of  $\text{NdGd}_{1-x}\text{S}_3$  Prepared by  $\text{CS}_2$  Sulfurization", M.Ohta and S.Hirai: *J. Electronic Materials*, 38, pp.1287-1292, (2009)
- (3) "Synthesis of Multinary Rare-Earth Sulfides  $\text{PrGdS}_3$ ,  $\text{NdGdS}_3$ , and  $\text{SmEuGdS}_4$ , and Investigation of Their Thermoelectric Properties", M.Ohta, T.Kuzuza, H.Sasaki, T.Kawasaki and S.Hirai: *J. Alloys and Compounds*, 484, pp.268-272, (2009)
- (4) "Evaluation of Calcium Phosphate-Coated Silk Fabric Produced by Sol-Gel Processing as a Wound Cover Material", A.Kaneko, S.Hirai, Y.Tamada and T.Kuzuza: *The Society of Fiber Science and Technology*, 65, pp.97-102, (2009)
- (5) "Synthesis and Sintering of Single-phase  $\text{ReCuS}_2$  ( $\text{Re}: \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ ) Powders", M.Omar, K.Ohki, M.Ohta, T.Kuzuza and S.Hirai: *Processing Materials for Properties*, Ed. By B.Mishra, A.Fuwa and P.Bhandhubanyong, TMS, pp.235-239, (2009)
- (6) "Influence of Annealing Conditions for Synthesized Powder on Grain Growth in  $\text{GdPrS}_3$  Sintered Compact", H.Sasaki, S.Hirai, M.Ohta and T.Kuzuza: *Processing Materials for Properties*, Ed. By B.Mishra, A.Fuwa and P.Bhandhubanyong, TMS, pp.241-246, (2009)
- (7) "Synthesis and Thermoelectric Property of  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Type  $\text{SmEuGdS}_4$ ", T.Kawasaki, M.Ohta, S.Hirai and T.Kuzuza: *Processing Materials for Properties*, Ed. By B.Mishra, A.Fuwa and P.Bhandhubanyong, TMS, pp.247-251, (2009)
- (8) "Rare Earth Chalcogenide Fine Particles Derived from Various Rare Earth-Ligand Complexes", T.Kuzuza, S.Hirai and M.Ohta: *Processing Materials for Properties*, Ed. By B.Mishra, A.Fuwa and P.Bhandhubanyong, TMS, pp.851-855, (2009)
- (9) "Thermoelectric Properties of  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Type Rare-Earth Sulfides  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ) Prepared by Reaction of Their Oxides with  $\text{CS}_2$  Gas", M.Ohta, H.Yuan, S.Hirai, Y.Yajima, T.Nishimura and K.Shimakage: *J. Alloys and Compounds*, 451, pp.627-631, (2008).
- (10) "Hydroxyapatite-Silk Functionally Graded Material by Pulse Electric Current Sintering", T.Nindhia, Y.Koyoshi, A.Kaneko, H.Sawada, M.Ohta, S.Hirai and M.Uo: *Trends Biomater. Artif. Organs-India*, 22, pp.25-29, (2008)
- (11) "Detection of Duplicate Information in a Large Soil Drilling Log Database", H.Asahi, K.Kawauchi, T.Kuroshima, M.Ohta and S.Hirai: *Geoinformatics*, 18 [2], pp.55-60, (2007).
- (12) "Thermoelectric Properties of  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Type Rare-Earth Sulfides  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ) Prepared by Reaction of Their Oxides with  $\text{CS}_2$  Gas", M.Ohta, H.Yuan, S.Hirai, Y.Yajima,

T.Nishimura and K.Shimakage: *J. Alloys and Compounds*, 451, pp.627-631, (2008)

- (13) "Dielectric Properties of Al-Si Composite Oxide Films Formed on Electropolished and DC-Etched Aluminum by Electrophoretic Sol-Gel Coating and Anodizing", M.Sunada, H.Takahashi, T.Kikuchi, M.Sakairi and S.Hirai: *J. Solid State Electrochem*, 11, pp.1375-1384, (2007)
- (14) "Synthesis of Homogeneous Ternary Rare-Earth Sulfides", M.Ohta, Y.Horiguchi and S.Hirai: Proc. of Russia-Japan Seminar, Advanced Materials and Processing, Novosibirsk, pp.69-70, (2007)
- (15) "Synthesis of Rare-Earth Transition-Metal Sulfides by the Polymerized Complex Method and the  $\text{CS}_2$  Gas Sulfurization", M.Omar, Y.Horiguchi, M.Ohta and S.Hirai: Proc. of Russia-Japan Seminar, Advanced Materials and Processing, Novosibirsk, pp.142-143, (2007)
- (16) "Preparation of Rare-Earth Sesquisulfides from Rare-Earth Oxides and Ammonium Thiocyanate", M.Ohta, H.Kato, S.Hirai, V.Sokolov and V.Bakovets, Proc. of Russia-Japan Seminar, Advanced Materials and Processing, Novosibirsk, pp.140-141, (2007)
- (17) "Thermoelectric Properties of Rare-Earth Sulfides, Titanium Sulfides, and Rare-Earth Copper Antimonides", M.Ohta, S.Hirai and H.Obara, Proc. of Russia-Japan Seminar, Advanced Materials and Processing, Novosibirsk, pp.49-50, (2007).

[学会発表] (計 28 件)

- (1) 「相変態を利用することにより微細化した  $\text{LnGdS}_3$  ( $\text{Ln}: \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) の熱電特性」: 佐々木英人、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、西村聡之: 日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会、2010 年 3 月 28-30 日、筑波大
- (2) 「 $\text{CS}_2$  ガス硫化法で作製した  $\text{Gd}$  自己ドーピング  $\text{LnGd}_{1-x}\text{S}_3$  ( $\text{Ln}: \text{La}, \text{Sm}$ ) の熱電特性」: 太田道広、平井伸治、葛谷俊博: 日本金属学会 2010 年春期 (第 146 回) 大会、2010 年 3 月 28-30 日、筑波大
- (3) 「ドロマイト熱分解生成物の二酸化炭素吸収・放出特性に及ぼす真空加熱および添加剤の効果」: 王 飛、葛谷俊博、平井伸治: 資源・素材学会 平成 22 年度 (2010 年) 春季大会、2010 年 3 月 30 日-4 月 1 日、東大生産研
- (4) "Formation Behavior and Thermoelectric Properties of  $\text{LnCuS}_2$  ( $\text{Ln}: \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  and  $\text{Gd}$ )" M.Omar, T.Kuzuza, S.Hirai and M.Ohta, 2009MRS Fall Meeting, 2009 年 11 月 30-12 月 4 日, Boston
- (5) 「 $\text{TiO}_2$  の  $\text{CS}_2$  ガス硫化による  $\text{Ti}_{1-x}\text{S}_2$  の合成と焼結」: 佐藤脩平、葛谷俊博、平井伸治、太田道広: 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会、2009 年 9 月 15-17 日、京大
- (6) 「ドロマイト熱分解生成物の  $\text{CO}_2$  吸収・放出特性」: 王 飛、葛谷俊博、平井伸治: 日本金属学会 2008 年秋期 (第 145 回) 大会、2009 年 9 月 15-17 日、京大
- (7) 「無機希土類塩の  $\text{CS}_2$  ガス硫化による  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  の低温合成」: 高山洋輔、葛谷俊博、平井伸治、太田道広: 資源・素材 2009 (札幌)、2009 年 9 月 8-10 日、北大
- (8) 「非水溶媒系におけるナノ粒子合成」: 葛谷俊博、平井伸治、隅山兼治、濱中 泰: 資源・素材 2009 (札幌)、2009 年 9 月 8-10 日、北大

(9)「リチウム化合物による CO<sub>2</sub>回収」：平井伸治：宇宙農業サロン会合 2009 年 8 月 24 日、東京八重洲ホール

(10)“Thermoelectric Properties of Self-doped NdGd<sub>1+x</sub>S<sub>3</sub> Prepared by CS<sub>2</sub> Sulfurization”, Thermopower Symposium CH- 2009 Novel Thermoelectric Materials, Devices and Applications, M.Ohta, S.Hirai and T.Kuzuya, 2009 年 7 月 24 日, Dübendorf.

(11)「ナノ粒子硫化物系熱電変換材料の研究動向」：平井伸治：第 53 回マテリアルズ・テラリング研究会、2009 年 7 月 30-8 月 1 日、加藤科学振興会 軽井沢研修所

(12)「TG を用いたドロマイト熱分解生成物の CO<sub>2</sub> 吸収・放出特性評価」：王 飛、葛谷俊博、平井伸治：日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同サマーセッション概要集、2009 年 7 月 24 日、室工大

(13)「TiO<sub>2</sub> の CS<sub>2</sub> ガス硫化による Ti<sub>1+x</sub>S<sub>2</sub> の合成とその焼結体の熱電出力因子」：佐藤脩平、葛谷俊博、平井伸治、太田道広：日本金属学会・日本鉄鋼協会両支部合同サマーセッション概要集、2009 年 7 月 24 日、室工大

(14)「希土類三硫化物の相変態を利用した結晶粒の微細化」：佐々木英人、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、西村聡之：日本金属学会 2009 年春期 (第 144 回) 大会、2009 年 3 月 28-30 日、東工大

(15)「遷移金属カルボン酸錯体を前駆体とする遷移金属硫化物微粒子の合成と焼結体の作製」：葛谷俊博、平井伸治：資源・素材学会 平成 21 年度(2009 年) 春季大会 2009 年 3 月 26-28 日、千葉工大

(16)「ReCuS<sub>2</sub> (Re: Pr, Nd, Sm and Gd) の不純物濃度に及ぼす CS<sub>2</sub> ガス硫化条件の影響とその焼結」：オマール マゾード、葛谷俊博、太田道広、平井伸治：資源・素材 2008 (仙台)、2008 年 10 月 7-9 日、仙台国際センター、pp.177-178.

(17)「CS<sub>2</sub> ガス硫化法による LnGd<sub>1+x</sub>S<sub>3</sub> (Ln: La, Ce, Nd, Sm) の作製と熱電特性」：太田道広、平井伸治：日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回) 大会、2008 年 9 月 23-25 日、熊大

(18)「錯体重合法と CS<sub>2</sub> ガス硫化による PrGdS<sub>3</sub> の合成と焼結体の作製」：佐々木英人、葛谷俊博、太田道広、平井伸治：日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会、2008 年 9 月 23-25 日、熊大

(19)「立方晶 Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 型多元系硫化物の合成と焼結」：川崎 琢、太田道広、葛谷俊博、平井伸治：日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回) 大会、2008 年 9 月 23-25 日、熊大

(20)「Gd を自己ドーブした LnGdS<sub>3</sub> (Ln: La-Sm) の熱電特性」：太田道広、平井伸治：第 5 回日本熱電学会学術講演会、2008 年 8 月 21-22 日、早大

(21)“Thermoelectric Properties of LnGd<sub>1+x</sub>S<sub>3</sub> (Ln: La, Ce, Nd, Sm) Prepared by CS<sub>2</sub> Sulfurization”：M.Ohta and S.Hirai：27<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics (ICT2008), 2008 年 8 月 3-7 日, Oregon.

(22)「PdGdS<sub>3</sub> 焼結体の粒界に及ぼす合成粉末のアニール効果」：佐々木英人、葛谷俊博、平井伸治、太田道広：日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同平成 20 年度夏季講演会、2008 年 7 月 24-25 日、北大

(23)「Sm-Eu-Gd 立方晶 Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> 硫化物の合成」川崎 琢、葛谷俊博、平井伸治、太田道広：日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同

平成 20 年度夏季講演会、2008 年 7 月 24-25 日、北大

(24)「CS<sub>2</sub> ガス硫化法による (Nd<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)S<sub>3-y</sub> の作製とその熱電特性」：太田道広、平井伸治：日本金属学会春期講演大会、2008 年 3 月 27 日、東京・武蔵工大

(25)「PrCuS<sub>2</sub>NdCuS<sub>2</sub> 単相の合成と焼結」 Omar Massoud Saad、大木康平、平井伸治、太田道広：日本金属学会春期講演大会、2008 年 3 月 27 日、東京・武蔵工大

(26)「三元系硫化物 LnGdS<sub>3</sub> と LnCuS<sub>2</sub> の合成」：太田道広、平井伸治、嶋影和宜：第 39 回溶融塩討論会、2007 年 11 月 30 日、宮城・松島

(27)「三元系希土類硫化物 LnGdS<sub>3</sub> (Ln=Nd, Sm) の合成とその熱電特性」：太田道広、平井伸治：第 4 回日本熱電学会学術講演会、2007 年 8 月 30 日、阪大

(28)“Synthesis and Thermoelectric Properties of Ternary Rare-Earth Sulfides LnGdS<sub>3</sub> and LnCuS<sub>2</sub> (Ln: Nd, and Sm)”：M.Ohta and S.Hirai：The 26<sup>th</sup> International Conf. on Thermoelectric, 2007 年 6 月 7 日, Jeju Island

〔図書〕(計 1 件)

(1)「ゾルーゲル法および有機-無機ハイブリット材料」、平井伸治、情報技術協会、pp. 332~346、(2007).

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

平井 伸治 (SHINJI HIRAI)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10208796

### (2) 研究分担者

葛谷 俊博 (TOSHIHIRO KUZUYA)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教授

研究者番号：00424945

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：