

令和 4 年 4 月 25 日現在

機関番号：55301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04362

研究課題名(和文) 無毒で豊富な元素で構成される新規硫化物熱電素子の創製

研究課題名(英文) Creation of new sulfide thermoelectric material composed of non-toxic and abundant elements

研究代表者

中村 重之 (Nakamura, Shigeyuki)

津山工業高等専門学校・総合理工学科・教授

研究者番号：80207878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：従来のBi-Telに代わる熱発電材料として希少元素や有毒元素を含まない三硫化二銅スズ(Cu₂SnS₃:CTS)に着目し、イオン半径の大きな等電荷元素(銅と同族の銀)を少量添加することで格子に圧力を掛け(化学圧力)、熱電性能の向上を目指した。当初、銀を添加することで電気伝導率が低下し、その結果、熱電性能は向上しなかった。そこで、銀の添加量の最適化を試み、原料Ag/(Cu+Ag)比は0.01程度で十分なことがわかった。さらに、銀やインジウムの添加量の異なる原料を混合し焼結することで電気伝導率の向上を実現し、最終的に300℃で性能指数ZT約0.3を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希少元素や有毒元素を含まないCTSに着目し、化学圧力による熱電性能の向上に取り組んだ。本研究の成果の学術的意義は、従来方法より簡便な方法によっても同等な性能を得ることができたことである。そのことによって作成コストを軽減することができ実用化という社会的意義に向けて一歩踏み出せたと考えている。

研究成果の概要(英文)：We focused on copper tin trisulfide (Cu₂SnS₃:CTS), which does not contain rare or toxic elements, as an alternative thermoelectric material to conventional Bi-Te, and aimed to improve thermoelectric performance by applying pressure (chemical pressure) to the lattice by adding a small amount of an isoelectronic element (silver of the same group as copper) with a large ionic radius. Initially, the addition of silver reduced the electrical conductivity and, as a result, did not improve the thermoelectric performance. Therefore, we attempted to optimize the amount of silver added and found that a raw material Ag/(Cu+Ag) of about 0.01 was sufficient. Furthermore, we can improve the electrical conductivity by mixing and sintering raw materials with different amounts of silver and indium, and finally have obtained a figure of merit ZT of about 0.3 at 300 degree C.

研究分野：電気電子材料

キーワード：熱発電素子 硫化銅スズ 銀 固溶体 圧力 熱電材料 熱電素子 銅硫化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究に着手した当初，理論計算では，p型半導体であるCTSの価電子帯は銅の3d軌道と硫黄の3p軌道から構成されスズは価電子帯に寄与していないことが示され，したがって，スズを他の元素に置き換えても状態密度は変化せず，ゼーベック係数も変化しないと予想され，4価のSnの一部を3価のInに置換し正孔を増やすことで電気伝導率が上がり，高い性能を得られることが示され，実際，773Kで $ZT=0.59$ の素子が作製されていた．熱電素子の性能を向上させる方法が従前から様々な方法が提案され実践されてきたが，もともと複雑な結晶構造をもち，ラットリングの効果もある程度持っているCTSの熱電性能を今以上に向上させるには，従来方法以外に新たな方法を開発する必要があった．

2. 研究の目的

本研究の目的は，CTS熱電素子の高性能化である Mg_2Si 熱電素子の圧力効果の研究から，素子に圧力をかけることによって性能が向上する可能性があることが示唆されていた．しかし，外部から何らかの機器を使って素子に圧力をかけながら動作させることは不可能である．そこで，物質内部に生じる応力を積極的に利用することが有用と考えた．内部応力を発生させるため，構成元素である銅，スズ，硫黄のどれかの一部を価数が同じでイオン半径が異なる元素に置き換える．今回は，銅の一部をイオン半径が大きな銀に置き換えることで性能向上を目指した

3. 研究の方法

従前より，簡便な方法によってCTS熱発電素子を作製してきた．まず，CTSの合成には，蒸気圧の高い硫黄による爆発の危険を軽減するため，原料に単体元素ではなく Cu_2S や SnS_2 のような二元硫化物を用い，以下の課題に取り組んだ．

(1) 銀添加の効果

銀添加CTS熱発電素子の作製法の確立と熱電性能の確認を目指して，モル比で1:1:0.4:0.1に計量した Cu_2S と SnS_2 ， CuS ， In_2S_3 に Ag_2S をモル比で0.05(試料番号1)または0.1(試料番号2)追加した原料を450と750で2時間ずつ加熱し $(Cu,Ag)_2SnS_3(CATS)$ を合成した後，放電プラズマ焼結法(SPS)にて400，40MPaで焼結し熱電素子を作製した．

(2) 銀添加量の最適化

銀添加量の最適化を目指して，モル比で1:1:0.4に計量した Cu_2S と SnS_2 ， CuS に Ag_2S と In_2S_3 をモル比でそれぞれ0.0125-0.1及び0.05-0.1追加した原料を450と750で2時間ずつ加熱しCATSを合成した後，SPS法にて400，40MPaで焼結し熱電素子を作製した．

(3) 変調ドーピング

更なる高性能化を目指して、銀を含む試料（CATS）と含まない試料（CTS）を別々に合成し、混合した後、焼結する方法を採用した。これにより、最終的に作製された焼結体には銀を含む部分と含まない部分が生じ、一種の変調ドーピングが可能になると考えた。モル比で 1:0.9:0.1 に計量した Cu_2S と SnS_2 , In_2S_3 に、CATS では Ag_2S , CuS をモル比でそれぞれ 0.05 と 0.1, CTS では 0 と 0.2 追加した原料を 450 と 750 で 2 時間ずつ加熱し CATS と CTS を合成した。混合する CATS 粉体と CTS 粉体の重量比を 0.5 から 8.0 まで変化させて、SPS 法にて 400 , 40MPa で焼結した。

4. 研究成果

CTS に銀を添加して熱発電素子を作製し、以下の知見を得た。

(1) 銀添加の効果

合成した粉体に含まれる銀の組成比 $\text{Ag}/(\text{Cu} + \text{Ag})$ 比は何れも 0.01 以下であったが、焼結体になると 0.05 から 0.11 と仕込み通りの組成比となった。結晶構造に関しては、従来と同様に主に立方晶と正方晶から構成されている。XRD パターンの 28.5° 付近のメインピークの回折角度は銀の添加により 0.1° から 0.2° ほど低角度側にシフトし、狙い通り格子定数の拡大がみられた。ただし、高角度側にシフトした試料もあり銀の固溶が不十分と思われる試料もあった。熱電特性では、ゼーベック係数が 200-400 $\mu\text{V}/\text{K}$, 熱伝導率は 1.0-0.6 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と、よい値が得られており、特に熱伝導率は想定した以上のかなり低い値を得ることができた。これは、混晶化や銀系硫化物の凝集によりフォノン散乱が大きくなったためと考えている。しかし、電気伝導率が 1000 S/m 以下と低いため、結果的に性能指数 ZT の最大値は 0.05 程度にとどまった（図 1）。

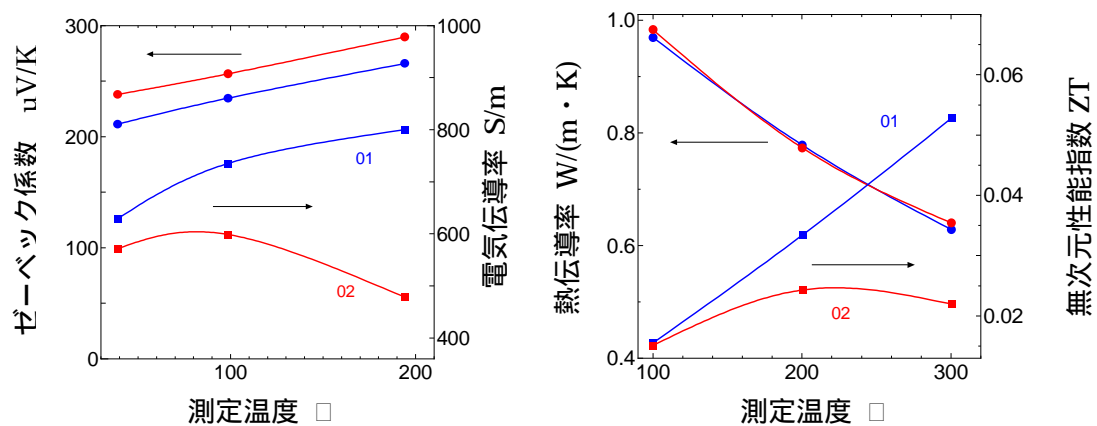


図 1 銀添加 CTS 熱発電素子の熱電性能の測定温度依存性

(2) 銀添加量の最適化

素子の $\text{Ag}/(\text{Cu} + \text{Ag})$ 比は 0.01 から 0.11 と概ね仕込み通りの組成比となった。結晶性については、前項と同様、主に立方晶と正方晶から成り、XRD パターンの 28.5° 付近のメインピークの回折角度は銀の添加により 0.1° から 0.2° ほど低角度側にシフトし、狙い通り格子定数の拡大がみられが、高角度側にシフトした試料もあり銀の固溶が不十分と思われる試料もあった。熱電特性では、ゼーベック係数が 200-400 $\mu\text{V}/\text{K}$, 電気伝導率は 2000-5000 S/m と

なった（図 2）. 前項の電気伝導率は 1000 S/m 以下であったので，幾ばくかの向上を得られた．性能指数 ZT の最大値は 0.05 程度から 0.1 程度に向上することができた（図 2）.

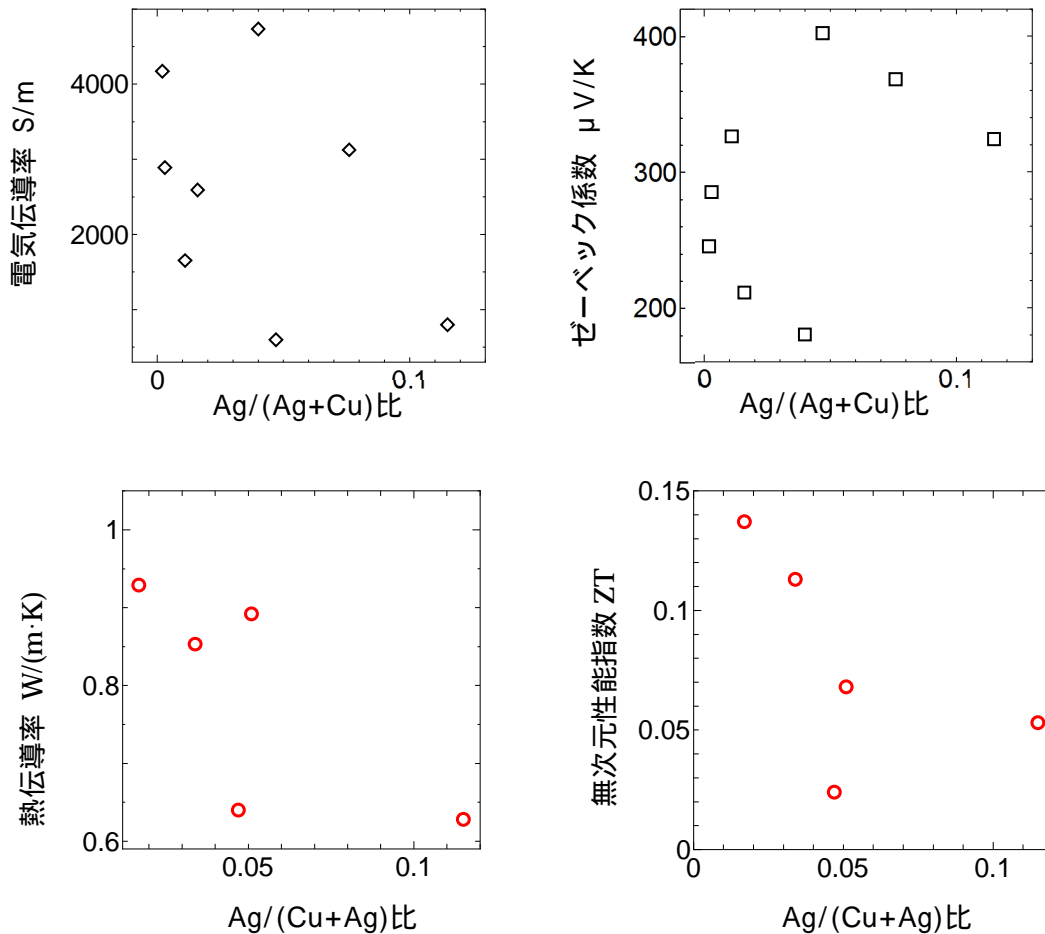


図 2 熱電性能の銀添加量依存性（最適化）

（ 3 ） 変調ドーピング

組成比に関しては，ほぼ狙い通り，Sn-poor が得られた．Ag/(Cu+Ag)比は銀の組成比が非常に小さく装置の検出限界付近なので有意なデータは得られなかった．結晶構造に関しては，従来と同様に主に立方晶と正方晶から構成されている．熱電性能に関しては，ゼーベック係数と熱伝導率に関しては，粉体の混合比への依存性は少なかった（図 4）. 一方，電気伝導率は，粉体の混合比に関わらず性能の高いグループと低いグループの二つに分かれた（図 4）. これは，CTS 粉体のバッチの違いであり，再現性良く CTS を合成できていない可能性を示唆している．最終的に 300 K で無次元性能 ZT の最大値は 0.29 を得ることができた．これは他の研究機関で高度な方法で作製された CTS 熱発電素子の同じ温度での性能指数と比較しても遜色ない値である．

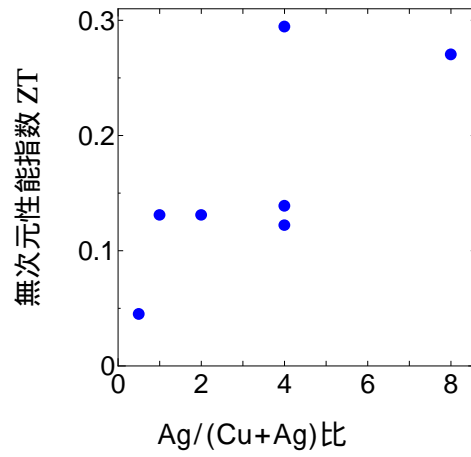
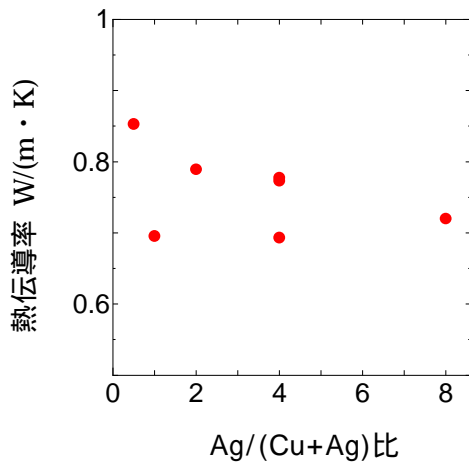
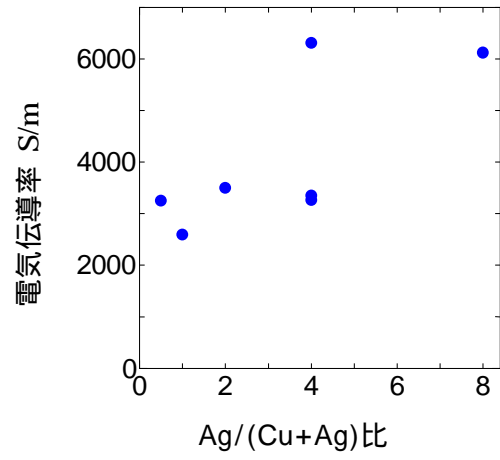
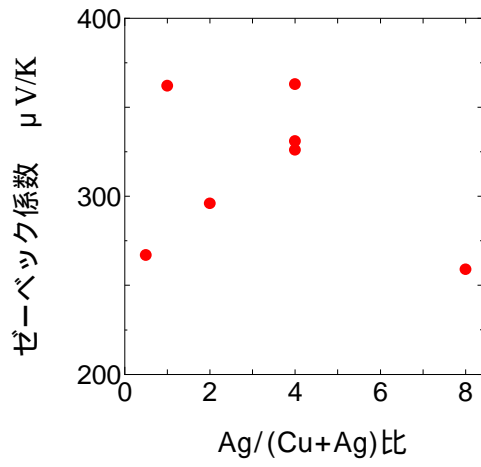


図3 熱電性能の銀添加量依存性(変調ドーピング)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 影山省吾, 中村重之, 志賀信哉, 奥山哲也, 加藤岳仁
2. 発表標題 Cu ₂ SnS ₃ 熱電素子の焼結条件の調査
3. 学会等名 第 16 回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村重之, 志賀信哉, 奥山哲也, 加藤岳仁, 荒木秀明, 竹内麻希子, 山口利幸, 赤木洋二, 瀬戸悟, 武田雅敏
2. 発表標題 (Cu, Ag) ₂ SnS ₃ 熱電素子
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 仲野茂翠, 中村重之, 志賀信哉, 奥山哲也, 加藤岳仁, 荒木秀明, 竹内麻希子, 山口利幸, 赤木洋二, 瀬戸悟, 武田雅敏
2. 発表標題 Ag添加Cu ₂ SnS ₃ 熱電素子
3. 学会等名 令和2年度 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋龍輝, 中村重之, 志賀信哉, 荒木秀明, 赤木洋二, 武田雅敏
2. 発表標題 Ge添加Cu ₂ SnS ₃ 熱電素子の焼結圧力の影響
3. 学会等名 令和3年度 応用物理学会 多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中村重之, 仲野茂翠, 鳥越崇太, 岡崎遠和, 高橋龍輝, 志賀信哉, 荒木秀明, 赤木洋二, 武田雅敏
2. 発表標題 Ag添加Cu ₂ SnS ₃ 熱発電素子
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	赤木 洋二 (Akaki Yoji) (10321530)	都城工業高等専門学校・電気情報工学科・准教授 (57601)	
研究分担者	奥山 哲也 (Okuyama Tetsuya) (40270368)	久留米工業高等専門学校・材料システム工学科・教授 (57101)	
研究分担者	荒木 秀明 (Araki Hldeaki) (40342480)	長岡工業高等専門学校・物質工学科・教授 (53101)	
研究分担者	瀬戸 悟 (Seto Satoru) (50216545)	石川工業高等専門学校・電気工学科・教授 (53301)	
研究分担者	山口 利幸 (Yamaguchi Toshiyuki) (60191235)	和歌山工業高等専門学校・電気情報工学科・教授 (54701)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	志賀 信哉 (Shiga Shin-ya) (60235512)	新居浜工業高等専門学校・環境材料工学科・教授 (56301)	
研究分担者	加藤 岳仁 (Kato Takehito) (90590125)	小山工業高等専門学校・機械工学科・准教授 (52201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関