

平成22年6月10日現在

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2008～2009
課題番号：20760509
研究課題名（和文） 組成が均一な層状チタン硫化物の創製と自然超格子構造を利用した熱電特性の向上
研究課題名（英文） Preparation of Layered Titanium Sulfides with Homogeneous Composition and Improvement in their Thermoelectric Properties through Natural Superlattice Approach
研究代表者
太田 道広（OHTA MICHIMIRO）
独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員
研究者番号：50443172

研究成果の概要（和文）：産業、民生、運輸部門において、我々は大量のエネルギーを廃熱として棄てている。熱電材料は、廃熱を電気エネルギーに直接変換して回収できるために、大きな注目を集めている。本研究では、チタン硫化物、希土類硫化物、シェブレル相硫化物といった硫化物熱電材料を創製し、自然超格子構造内などに存在するナノ空間を制御することによって、その熱電特性を向上させた。さらに、開発した硫化物熱電材料を用いて、廃熱回収のための熱電発電モジュールを作製した。

研究成果の概要（英文）：An enormous amount of unused waste heat is generated in industry, residential, commercial, and transportation sectors. Because thermoelectric materials can recover waste heat directly into electrical energy, they have attracted considerable interest for establishing a sustainable society. In this study, I have prepared the thermoelectric sulfides (titanium sulfides, rare-earth sulfides, and Chevrel-phase sulfides) and improved their thermoelectric properties by modifying the nano-size spaces in the crystal structures. Moreover, the sulfide thermoelectric generator has been developed that produces electrical energy from heat.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2008年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 2009年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：熱電変換

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：熱電変換、廃熱利用、硫化物熱電材料、チタン硫化物、希土類硫化物、シェブレル相硫化物、ナノ空間制御、自然超格子構造

1. 研究開始当初の背景

わが国では、一次供給エネルギーのほとんどを輸入に頼っているが、そのうち有効に利用されているのは、わずか3割程度に過ぎず、その多くが未利用廃熱として棄てられている(出典:平田賢、機械の研究、Vol.54、2002、424-431。など)。特に、小規模に分散して発生する廃熱は回収が困難であり、大部分が放置されている。熱電発電は、①熱を電気エネルギーに直接変換でき、②温暖化ガスなどの有害物を排出せずに、③様々な熱源に利用可能で、④可動部がないために小型化が容易なことから、小規模廃熱の回収に最も適した廃熱発電である。熱電発電モジュールの発電性能向上のためには、熱電材料の高性能化が必要であり、世界的に激しい研究開発競争が展開されている。熱電材料の性能は性能指数 $ZT (=S^2 T / \rho \kappa)$ で評価され、1.0以上の ZT をもつ材料が有望な熱電材料とされる。ここで、 S はゼーベック係数、 T は絶対温度、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。

2. 研究の目的

遷移金属硫化物は、次に挙げるように、熱電材料として相応しい特徴を有する。①共有結合性が高く、そのため、キャリアの移動度が高い。②組成を制御したり、ドーピングしたりすることでキャリア濃度を制御できる。その結果、キャリア濃度の関数であるゼーベック係数と電気抵抗率を最適にできる。③結晶構造内にナノ空間を持つものが多数存在し、そのナノ空間を制御することで熱伝導率を低減できる。しかしながら、世界的に見て、硫化物熱電材料の研究開発の事例は非常に少ない。要因のひとつは、遷移金属と硫黄との間に大きな蒸気圧の差があり、そのため合成が容易でないことにある。

そこで、本研究では、まず、硫化物熱電材料の研究開発のボトルネックとなっている合成プロセスを開発し、次に、材料の設計と熱電物性の最適化を成し遂げて、さらに、熱電発電モジュールを作製することを目的とした。材料からモジュールまでの研究開発を一貫して進めることで、全体が抱えている課題を把握して効率的に解決でき、基礎研究の成果をいち早く実用へと結び付けることができる。

3. 研究の方法

熱電発電モジュールは、 n 型熱電材料と p 型熱電材料を電極を介して π 型に接続した熱電素子(熱電対)から構成される。すなわち、高効率な熱電発電モジュールを作製するためには、高性能の熱電材料を n 型と p 型共に開発する必要がある。また、廃熱は、低温から高温までの幅広い温度範囲で存在するので、それぞれの温度範囲で使用できる熱電材料を開発する必要もある。そこで、本研究では、 n 型中温熱電材料としてチタン硫化物に、 n 型高温熱電材料として希土類硫化物に、そして p 型高温熱電材料としてシェブレル相硫化物に注目して研究開発を進めた。

まず、これら硫化物熱電材料を低温かつ短時間で、簡便に合成するためのプロセスを開発した。次に、結晶構造内に存在するナノ空間や格子欠陥などを制御して、キャリア濃度の最適化と熱伝導率の低減を成し遂げて、熱電特性を改善した。最後に開発した n 型と p 型の硫化物熱電材料を用いて、 π 型熱電発電モジュールを作製した

4. 研究成果

(1) n 型中温熱電材料としてのチタン硫化物の開発

チタン硫化物 TiS_2 は、 TiS_6 八面体ブロックの層からなる層状構造を持ち、その層間に大きなナノ空間が広がっている。本研究では、 TiS_2 の合成・焼結方法とナノ空間制御の可能性を検討した。

ルチル TiO_2 粉末を二硫化炭素 CS_2 ガスで硫化することで、 TiS_2 粉末の合成に成功した。 CS_2 ガスは強力な硫化剤であるので、 TiS_2 を低温かつ短時間で合成できる。ついで、合成した粉末を加圧焼結することで、 TiS_2 焼結体を作製して、熱電特性を評価した。ここで、一般的には、 TiS_2 は分解し易いために、焼結温度を十分に上げることができず、焼結密度を向上させることが困難である。そこで、本研究では、加圧焼結中の分解を防ぎ、必要な焼結温度を確保するために、 TiS_2 粉末にわずかな硫黄粉末を添加して焼結を行った。硫黄粉末を添加することによって、焼結温度を必要な温度まで上昇させても TiS_2 の分解は抑制され、その結果、化学量論組成に近い組成を持ち、かつ緻密な TiS_2 焼結体の作製に成功した。

TiS₂はn型の特性を示す。さらに、層状構造という特異な結晶構造に起因して、その熱伝導率はやや低い値(2.8 W K⁻¹ m⁻¹以下)である。図1に、TiS₂におけるZTの温度依存性を示す。このZTは、焼結圧力の方に対して垂直方向に測定したゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率から計算した。図からわかる通り、加圧焼結中の硫黄の欠損を防ぐことにより、ZTは大きく向上する。最大のZTは、400°Cで0.4に達しており、TiS₂はn型中温熱電材料として十分検討に値する材料である。

次に、更なる熱電特性の向上を目指して、層間に広がる大きなナノ空間を制御することを試みた。本研究では、チタン酸ストロンチウムSrTiO₃粉末をCS₂ガスで硫化することで、TiS₆八面体ブロックとストロンチウムと硫黄のSrSブロックから構成される(SrS)_xTiS₂の合成に成功した。今後、TiS₂焼結体の作製で得たノウハウを応用し、化学量論組成に近い組成を持つ緻密な(SrS)_xTiS₂焼結体を作製して、熱電特性の評価を行い、熱電材料としての可能性を検討する。

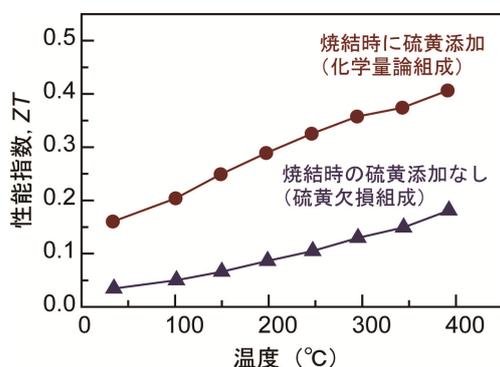


図1 TiS₂におけるZTの温度依存性

(2)n型高温熱電材料としての希土類硫化物の開発

立方晶Th₃P₄型構造を持つ希土類硫化物Ln₂S₃(Ln:希土類)は、γ相と呼ばれており、熱電材料に相応しい利点を持つ。γ相の一つ目の利点は、自己ドーピング効果である。組成式Ln₂S₃をTh₃P₄に対応させると、Ln_{8/3}V_{1/3}S₄(V:空孔)と表せる。これは、希土類サイトの1/9が空孔であることを意味している。この空孔に、希土類イオンを自己ドーピングすることで、ゼーベック係数と電気抵抗率が最適となるキャリア濃度を達成

できる。第二の利点は、低い熱伝導率をもたらすγ相の結晶構造にある。イオン半径の大きな希土類イオンは、硫黄イオンの作る多面体の中に配位数8で存在する。この複雑な結晶構造と上記の空孔の存在が、低い熱伝導率をもたらす。また、γ相の融点は2000°C程度であり、この高い融点が第三の利点である。本研究では、三元系希土類硫化物NdGdS₃に注目して、その合成方法と自己ドーピングによるZTの向上を検討した。

NdGdS₃は、TiS₂と同様に、CS₂ガスを用いた硫化反応法によって合成した。二元系希土類酸化物Nd₂O₃とGd₂O₃を強い硫化剤であるCS₂ガスで硫化することで、二元系希土類硫化物Nd₂S₃とGd₂S₃を低温かつ短時間で合成することに成功した。そして、合成したNd₂S₃とGd₂S₃を反応させることで、三元系NdGdS₃を作製した。ついで、空孔サイトにGdを自己ドーピングするために、NdGdS₃と水素化ガドリニウムGdH₃粉末を固相反応させた: NdGdS₃ + xGdH₃ → NdGd_{1+x}S₃ + (3x/2)H₂↑。次に、合成した非化学量論組成のNdGd_{1+x}S₃(0.00 ≤ x ≤ 0.08)を、真空中で加圧焼結することで緻密な焼結体を作製して、熱電特性を評価した。

NdGd_{1+x}S₃はn型の特性を示す。さらに、複雑な結晶構造と空孔の存在に起因して、熱伝導率は低い値(1.9 W K⁻¹ m⁻¹以下)を示す。ZTは、温度の上昇と共に増加して、高温で高い値に達する。図2に、高温(680°C)におけるZTと組成の関係を示す。ここで重要な点は、Gd量を増加させることで、キャリア濃度が増加して、その結果、ZTは増加して、Gd量がx = 0.02のときに最大値0.5に達する。さらに、Gd量を増加させると、キャリア濃度が増えすぎるために、ZTは減少に転じる。この結果を言い換えれば、自己ドーピングによってキャリア濃度を調整して、高いZTを実現した。この高いZTから、NdGd_{1+x}S₃はn型高温熱電材料として十分検討に値する材料であるといえる。

次に、ZTを更に向上させるために、新しい合成方法を検討した。熱電材料は、電気的特性と熱的特性を同時に制御する必要があることから、多元組成から成ることが多い。そこで、希土類硫化物においても多元組成化を成し遂げるために、錯体重合法とCS₂ガス硫化法の組み合わせを試みた。錯体重合法は、均一組成の多元系酸化物や塩を合成する方

法である。この錯体重合法で作製した均一組成の多元系希土類オキシ炭酸塩を CS_2 ガスで硫化することで、合成が困難とされている多元系希土類硫化物、例えば、四元系 SmEuGdS_4 の合成に成功した。今後、構成組成の比率を調整することで、電気的特性と熱的特性が同時に制御でき、 ZT の更なる向上が期待される。

また、ここまで紹介してきたとおり、本研究では、酸化物を CS_2 ガスで硫化することで硫化物を合成している。しかしながら、この硫化反応法には、 CS_2 ガスの分解に起因した不純物炭素が合成粉末中に残留するという欠点がある。そこで、 CS_2 の代わりにチオシアン酸アンモニウム NH_4SCN を硫化剤として用いる硫化反応法を検討し、不純物炭素の少ない硫化物を合成できる可能性を見出した。

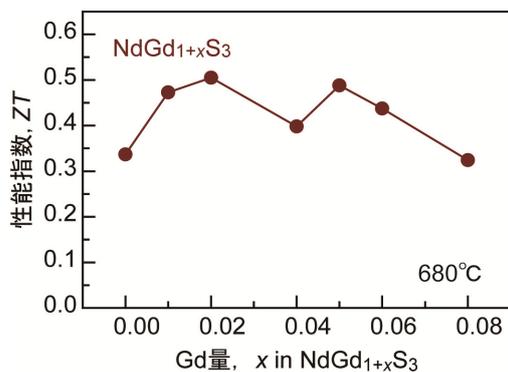


図2 680°Cにおける $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ の ZT と組成の関係

(3) p 型高温熱電材料としてのシェブレル相硫化物の開発

シェブレル相硫化物の結晶構造は Mo_6S_8 クラスタを基本構造としている。そのクラスタ間に存在するナノ空隙に、様々な金属 M を充填できる。Pb など大きなイオン半径を持つ M は、 PbMo_6S_8 のみの組成で存在する。一方で、Cu など小さなイオン半径を持つ M は、幅広い組成範囲で存在できる。熱電材料として興味深いのは、非化学量論性を示す後者であり、充填金属の量を調整することで ZT を向上できる。

本研究では、イオン半径の小さな金属 M (M : Cr, Mn, Fe, Cu) と Mo, MoS_2 の粉末を真空中にて反応させて、 $\text{Cr}_{1.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、

$\text{Mn}_{1.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、 $\text{Fe}_{1.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$ と $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($2.0 \leq x \leq 4.0$) を合成した。次に、これら合成粉末を加圧焼結することで緻密な焼結体を作製して、熱電特性を評価した。

作製した $M_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ はすべて p 型の特性を示す。さらに、複雑な結晶構造に起因して、熱伝導率は低い値 ($4.0 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以下) を示す。 ZT は温度と共に上昇し、高温で高い値に達する。シェブレル相硫化物の熱電特性を理解する上で、クラスタ一価電子数が重要となる。 M^{n+} 、 Mo^{6+} 、 S^{2-} のとき、 $M_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ のクラスタ一価電子数は、 $[(n \times x) + (6 \times 6) - (2 \times 8)] / 6$ と計算される。例外はあるものの、熱電特性はこのクラスタ一価電子数を用いて良く整理できる。図3に、高温 (680°C) における ZT をクラスタ一価電子数で整理した。この図より、充填金属の種類に依らず、クラスタ一価電子数が同じ場合、 ZT がほぼ同じ値を持つことがわかる。 $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ の場合、充填 Cu 量の増加 (クラスタ一価電子数の増加) に伴い ZT は増加する。充填 Cu 量が $x = 4.0$ (組成式: $\text{Cu}_{4.0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、クラスタ一価電子数: 4.0) のときに、 ZT は最大値 0.4 に達する。すなわち、 $M_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ は p 型高温熱電材料として十分検討に値する材料であるといえる。

充填 Cu 量を更に増やせば、 ZT は更に向上すると考えられるが、残念ながら、 $x = 4.0$ は充填 Cu 量の上限である。そこで、現在、Cu と他の金属を同時に充填することでクラスタ一価電子数を増加させ、更なる ZT の向上を試みている。

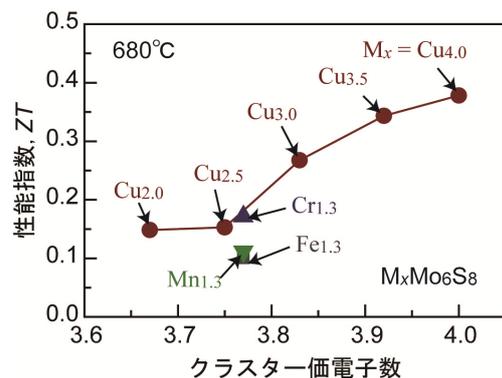


図3 680°Cにおける $M_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (M : Cr, Mn, Fe, Cu) の ZT とクラスタ一価電子数の関係

(4) 硫化物熱電発電モジュール

これまで述べてきたとおり、開発した硫化物熱電材料は比較的高い ZT を示す。そこで、 n 型高温熱電材料である希土類硫化物 $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ と p 型高温熱電材料であるシェブレル相硫化物 $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ を用いて、世界で初めて、硫化物のみから成る π 型熱電発電モジュールを作製した (図4)。各硫化物熱電材料を幅 $2.0 \times$ 奥行 $2.0 \times$ 高さ 2.5 mm のサイズに切りだし、銅電極を介して π 型に接続した。 n - p 対数は 18 対である。材料の熱電特性から、低温部が 23°C 、高温部が 623°C の条件で、このモジュールの変換効率と最大出力は、それぞれ 3.9% と 2.1 W と計算される。このモジュール性能は、2 年間の研究成果としては十分に評価できるが、実用化のためには更なる高性能化が望まれる。モジュールの高性能化のためには、引き続き硫化物熱電材料の高性能化研究を進める必要がある。

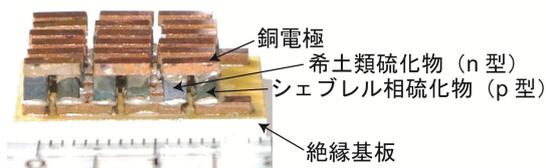


図4 開発した硫化物熱電発電モジュール

(5) まとめ

本研究では、独創的な方法で硫化物を合成し、革新的な方法でその熱電特性を向上させて、硫化物熱電材料の可能性を十分に切り開いた。その上、世界で初めて、硫化物のみから成る π 型熱電発電モジュールを作製した。硫化物熱電材料の更なる高性能化を目指して、今後も、材料の合成から、材料の設計と熱電物性の最適化、そしてモジュール開発までの研究開発を一貫して遂行する。

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6件)

- ① Michihiro OHTA, Atsushi YAMAMOTO, and Haruhiko OBARA, Thermoelectric Properties of Chevrel-Phase Sulfides $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (M: Cr, Mn, Fe, Ni), Journal of Electronic Materials, 査読有, 印刷中,

DOI: 10.1007/s11664-009-0975-0

- ② 太田道広、高い性能指数を示す n 型と p 型硫化物熱電材料、日本熱電学会誌、査読有り、Vol.6、2010、7-10
- ③ Michihiro OHTA, Haruhiko OBARA, and Atsushi YAMAMOTO, Preparation and Thermoelectric Properties of Chevrel-Phase $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($2.0 \leq x \leq 4.0$), Materials Transactions, 査読有り, Vol.50, No.9, 2009, 2129-2133
- ④ Michihiro OHTA, Shinji HIRAI, Hisanaga KATO, Vladimir V. SOKOLOV, and Vladimir V. BAKOVETS, Thermal Decomposition of NH_4SCN for Preparation of Ln_2S_3 (Ln = La and Gd) by Sulfurization, Materials Transactions, 査読有り, Vol.50, No.7, 2009, 1885-1889
- ⑤ Michihiro OHTA, Toshihiro KUZUYA, Hideto SASAKI, Taku KAWASAKI, and Shinji HIRAI, Synthesis of Multinary Rare-earth Sulfides PrGdS_3 , NdGdS_3 , and SmEuGdS_4 , and Investigation of their Thermoelectric Properties, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol.484, Issues 1-2, 2009, 268-272
- ⑥ Michihiro OHTA and Shinji HIRAI, Thermoelectric Properties of $\text{NdGd}_{1+x}\text{S}_3$ Prepared by CS_2 Sulfurization, Journal of Electronic Materials, 査読有, Vol.38, No.7, 2009, 1287-1292

[学会発表] (計14件)

- ① Michihiro OHTA, Shinji HIRAI, Vladimir V. SOKOLOV, Toshihiro KUZUYA, Vladimir V. BAKOVETS, and Sadyk M. LUGUEV, Preparation and Thermoelectric Properties of Self-doped $\text{LnGd}_{1+x}\text{S}_3$ (Ln: La, Sm) and Mn-doped Gd_2S_3 , 29th International Conference on Thermoelectrics, 2010年5月30日-6月3日, 上海, 中国
- ② Michihiro OHTA, Shuhei SATOH, Massoud OMAR, Toshihiro KUZUYA, and Shinji HIRAI, Thermoelectric Properties of TiS_2 Prepared by CS_2 Sulfurization, 29th International Conference on Thermoelectrics, 2010年5月30日-6月3日, 上海, 中国
- ③ 太田道広、平井伸治、葛谷俊博、 CS_2 ガス硫化法で作製した Gd 自己ドーピング $\text{LnGd}_{1+x}\text{S}_3$ (Ln: La, Sm) の熱電特性、日本金属学会 2010 年秋期 (第 146 回) 大会、2010 年 3 月 28-30 日、筑波大学、つくば市
- ④ Michihiro OHTA, Atsushi YAMAMOTO, and Haruhiko OBARA, Thermoelectric Properties of Cu-Filled Chevrel-Phase Sulfides, 11th International

Conference on Advanced Materials (ICAM2009), 2009年9月20-25日, リオデジャネイロ, ブラジル

- ⑤ 太田道広, 山本淳、小原春彦、シェブレル相硫化物 $M_2Mo_6S_8$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$) の熱電特性、日本金属学会2009年秋期(第145回)大会、2009年9月15-17日、京都大学吉田キャンパス、京都市
- ⑥ 佐藤脩平、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、 TiO_2 の CS_2 ガス硫化による $Ti_{1-x}S_2$ の合成と焼結、日本金属学会2009年秋期(第145回)大会、2009年9月15-17日、京都大学吉田キャンパス、京都市
- ⑦ 太田道広、平井伸治、Preparation and Thermoelectric Properties of Nonstoichiometric $NdGdS_3$ with Gd Excess、International Conference of Processing Materials for Properties, MMIJ Session(PMP-III 札幌分科会2009)、2009年9月7日、北海道大学、札幌市
- ⑧ 太田道広、山本淳、小原春彦、シェブレル相硫化物 $M_2Mo_6S_8$ ($M = Fe, Co, Ni, Cu$) の M 充填量が熱電特性に及ぼす影響、第六回日本熱電学会学術講演会(TSJ2009)、2009年8月10-11日、東北大学青葉山キャンパス、仙台市
- ⑨ Michihiro OHTA and Haruhiko OBARA Thermoelectric Properties of Chevrel Phases $M_2Mo_6S_8$ ($M: Cu, Ni$), 28th International Conference on Thermoelectrics and 7th European Conference on Thermoelectrics, 2009年7月26-30日、フライブルク、ドイツ
- ⑩ Michihiro OHTA, Shinji HIRAI, and Toshihiro KUZUYA, Thermoelectric Properties of Self-doped $NdGd_{1-x}S_3$ Prepared by CS_2 Sulfurization, 2nd Thermopower Symposium CH- 2009 Novel Thermoelectric Materials, Devices and Applications, 2009年7月24日、デューベンドルフ、スイス
- ⑪ 太田道広、小原春彦、銅シェブレル相硫化物の熱電特性、日本金属学会2009年春期(第144回)大会、2009年3月28-30日、東京工業大学大岡山キャンパス、目黒区
- ⑫ 太田道広、平井伸治、 CS_2 ガス硫化法による $LnGd_{1-x}S_3$ ($Ln: La, Ce, Nd, Sm$) の作製と熱電特性、日本金属学会2008年秋期(第143回)大会、2008年9月23-25日、熊本大学黒髪キャンパス、熊本市
- ⑬ 太田道広、平井伸治、Gd を自己ドーピングした $LnGdS_3$ ($Ln: La-Sm$) の熱電特性、第五回日本熱電学会学術講演会(TSJ2008)、2008年8月21-22日、早稲田大学大久保キャンパス、新宿区
- ⑭ Michihiro OHTA and Shinji HIRAI,

Thermoelectric Properties of $LnGd_{1-x}S_3$ ($Ln: La, Ce, Nd, Sm$) Prepared by CS_2 Sulfurization, 27th International Conference on Thermoelectrics, 2008年8月3-7日、オレゴン、米国

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 道広 (OHTA MICHIIHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・研究員

研究者番号：50443172