

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02440

研究課題名（和文）銅-硫黄四面体ネットワークの局所構造制御による高性能熱電物質の開発

研究課題名（英文）Development of High-Performance Thermoelectric Materials by Local Structure Control of Cu-S-based Tetrahedral Network

研究代表者

末國 晃一郎（Suekuni, Koichiro）

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：10582926

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、銅と硫黄を主成分とする化合物において、四面体ネットワーク構造の局所の特徴が熱電物性に与える影響を明らかにするとともに、局所構造を制御することで熱電変換性能を高めた。具体的には、コルーサイトという化合物に対して、格子間原子や原子空孔の導入、さらには元素置換により、熱伝導率を低下させると共に出力因子を高めた結果、673 Kでの無次元性能指数 $ZT$ は最大で0.8-0.9に達した。その他の化合物に対しても局所構造が電気伝導と熱伝導に与える影響を系統的に調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体のゼーベック効果を利用する熱電発電は、未利用熱から電力を回収する手段として注目されている技術である。その固体、つまり熱電変換材料の性能向上に向けた取り組みが、現在、世界的に進められている。本研究では、資源豊富で安価、かつ低毒性な元素である銅と硫黄を主成分とする化合物について、結晶構造の局所の特徴が熱電物性（電気的、熱的特性）に与える影響を解明すると共に高性能化を達成した。得られた知見は、高性能な熱電変換材料の開発に貢献するものであり、高効率な熱電発電の実現に結びつくものと期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study on copper-sulfur-based compounds, we revealed impacts of local structure in the tetrahedral framework on the thermoelectric properties and enhanced the thermoelectric conversion performance by controlling the local structure. Specifically, for a compound, colusite, reduction in the thermal conductivity and enhancement of the power factor were achieved by the introduction of interstitial atoms and vacancies, and elemental substitution, leading to a good performance (dimensionless figure of merit,  $ZT=0.8-0.9$  at 673 K). Impacts of local structure on the electrical and thermal properties were also investigated for other compounds.

研究分野：熱電変換

キーワード：熱電材料 熱電物性 硫化物 銅-硫黄系化合物 格子間原子 熱伝導率

## 1. 研究開始当初の背景

未利用熱エネルギーを電気エネルギーとして回収する手段の一つに、固体のゼーベック効果を利用した熱電発電がある。このエネルギー変換を担う固体は熱電変換材料と呼ばれ、変換効率は無次元性能指数  $ZT = S^2 \rho^{-1} (\kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}})^{-1} T$  に依存する。つまり熱電変換材料には、大きいゼーベック係数  $S$  と低い電気抵抗率  $\rho$  (大きな出力因子  $S^2 \rho^{-1}$ ) が求められ、さらに、電子と格子の熱伝導率  $\kappa_{\text{ele}}$  と  $\kappa_{\text{lat}}$  が低いことが要求される。また、広範な応用には、構成元素が低毒性かつ資源豊富で安価な元素からなることも必要である。その候補となる材料群は、酸化物、硫化物、硅化物、マグネシウム化合物、ホイスラー化合物、クラスレート化合物など多岐に渡る。[1]

研究代表者はこれまでに、銅-硫黄系を対象として熱電変換材料の探索を進めてきた。その中で、コルーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  が高い出力因子  $S^2 \rho^{-1}$  と低い格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  のために、高い  $ZT = 0.7$  ( $T = 673 \text{ K}$ ) を示すことを報告した。[2] この  $ZT$  値は実用水準の  $ZT = 1.0$  にはやや劣るが、構成元素が上記の要求を満たすことから、コルーサイトは広範な応用に資する材料として有望である。コルーサイトは図1に示すように、 $(\text{Cu}/\text{M})\text{S}_4$  四面体が頂点を共有しながら作る三次元構造を有する。類似のネットワーク構造を有するファマチナイト  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  についても研究代表者が調べたところ  $ZT = 0.7$  ( $T = 673 \text{ K}$ ) が得られた。[3] 同等の  $ZT$  は類似構造の他の銅-硫黄系でも得られているが、 $ZT > 1$  の達成は依然として難しく、性能向上には指針が必要であった。

本研究開始以前の研究代表者らのコルーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  ( $T = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, W}$ ;  $M = \text{Ge, Sn}$ ) に関する研究から、四面体ネットワーク中の局所構造を制御することにより格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  の低減と出力因子  $S^2 \rho^{-1}$  の向上を実現できる可能性が示唆された。前者の具体的な方法は、結晶構造への原子スケールの乱れの導入[4]、後者の方法は、 $\text{CuS}_4$  四面体を作る四面体空隙を占める T 原子(図1)のイオン半径を小さくすること[5]である。しかしながら、これらの手法は適用例が少なく、その効果の普遍性は検証が必要であった。また、局所構造が、なぜ・どのようにして熱電物性に影響を与えるのか? は明らかにされていない。このような学術的な背景と問いが起点となり、本研究課題の着想に至った。

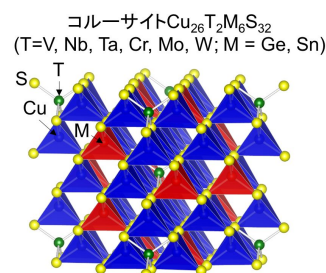


図1 コルーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  の結晶構造。

## 2. 研究の目的

四面体ネットワークを有する銅-硫黄系物質において、局所構造が熱電物性に与える影響を系統的に調べる。また、得られる知見を活かして、格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  の低減と出力因子  $S^2 \rho^{-1}$  の増大、すなわち熱電性能の向上を実現する。

## 3. 研究の方法

### (1) 四面体ネットワーク中の格子間原子が熱伝導率に与える影響

以前の研究[4]から、コルーサイトにおいて、焼結温度を高めて硫黄を欠損させることにより、熱伝導率が低減することが分かった。その試料では、Cu と Sn のアンチサイト欠陥、S の欠陥、Cu サイトの分裂、格子間位置への原子の流入が同時に起きており、どの構造的特徴が熱伝導率低減に支配的であるかは未解明であった。本テーマでは、このうち格子間原子が果たす役割を明らかにするとともに、格子間原子の導入による性能向上を狙った。

### (2) 結晶構造中の欠陥が熱電物性に与える影響

以前の研究[4]において、異相として生成した  $\text{Cu}_{24.8}\text{Nb}_2\text{Sn}_{7.2}\text{S}_{32}$  (以下、 $\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$ ) に注目した。この物質は、Cu と Sn が四面体サイトをランダムに占め、また格子間位置に Nb を含むという複雑構造を有する。その熱電物性を調べ、類似の系でカチオンが秩序配置した  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  と比較することにより、結晶構造の乱れが熱電物性に与える影響を議論した。また、欠陥を制御することにより、この系の性能向上を狙った。

### (3) 四面体ネットワークの空隙を占める T 原子と電気的特性の相関

以前の研究[5]において、コルーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  ( $T = \text{Cr, Mo, W}$ ;  $M = \text{Ge}$ ) の  $T = \text{Cr}$  で極めて大きな出力因子が得られ、その結晶構造と熱電物性の T 依存性が議論された。他方本研究では、 $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$  ( $T = \text{V, Nb, Ta}$ ;  $M = \text{Ge/Sb}$ ) に対して、電気的特性および結晶構造と電子構造の相関を調べることで、( $\text{CuS}_4$  四面体を作る四面体空隙を占める) T 原子周りの局所的構造が電気的特性に与える影響を調べた。また、上記の系と比較対象になりうる  $T = \text{Ti}$  の系および、T 原子の数がコルーサイトとは異なる新規物質を合成して、その熱電物性を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 四面体ネットワーク中の格子間原子が熱伝導率に与える影響

本研究ではコラーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  を対象物質に選んだ。研究代表者は従来、焼結体を作製する際に 700 以上まで昇温していたが、その温度では上で述べたように (3. 研究の方法) 硫黄が欠損し、結果として様々な乱れが結晶構造に導入される可能性があった。そこで、焼結温度を下げる方法を検討し、粉末を遊星ボールミル装置で微粒子化してから 200 MPa という高い圧力を印加することで、550–600 という比較的低い温度で緻密な焼結体を得ることができた。その試料の電気的特性を調べた結果、硫黄の欠損量が少ないことが分かった。この方法を用いて、次に、格子間への Cu の導入を狙った Cu 過剰な試料  $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  を作製した。過剰な Cu の量  $y$  が増加すると共に得られた試料の格子定数が増大し、これは過去の研究[4]との比較から、格子間原子が導入されたことを示唆するものであった。実際に、研究協力者が行った走査型透過電子顕微鏡による観察結果を解析したところ、格子間位置に原子の存在を示す強度の増大が見られた (図 2a)。熱電物性を調べた結果、 $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  の電気抵抗率  $\rho$  と正のゼーベック係数  $S$  は、 $y$  の増加と共に増大した。これはホールキャリア濃度が減少したためであり、格子間 Cu が系に電子を供給したことを示す。格子間 Cu 原子の存在が格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  に与える影響を詳細に調べるには、格子間原子を持たない系が必要であった。また、格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  は全熱伝導率  $\kappa$  から電子熱伝導率  $\kappa_{\text{el}} = LT\rho^{-1}$  ( $L$ : ローレンツ数) を差し引いて求めるが、 $\kappa$  と  $\rho$  の実験誤差や  $L$  の値に対する電子構造の影響などを排除するには、キャリア濃度および  $\rho$  と  $S$  が同等の試料間で  $\kappa_{\text{lat}}$  を比較することが望ましい。そこで、 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  の  $\text{Ge}^{4+}$  を  $\text{Sb}^{5+}$  で置換した系  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_{6-x}\text{Sb}_x\text{S}_{32}$  を作製したところ、走査型透過電子顕微鏡による観察から格子間位置に原子の存在は認められず (図 2b)、また、 $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  と同等のキャリア濃度を有していた。

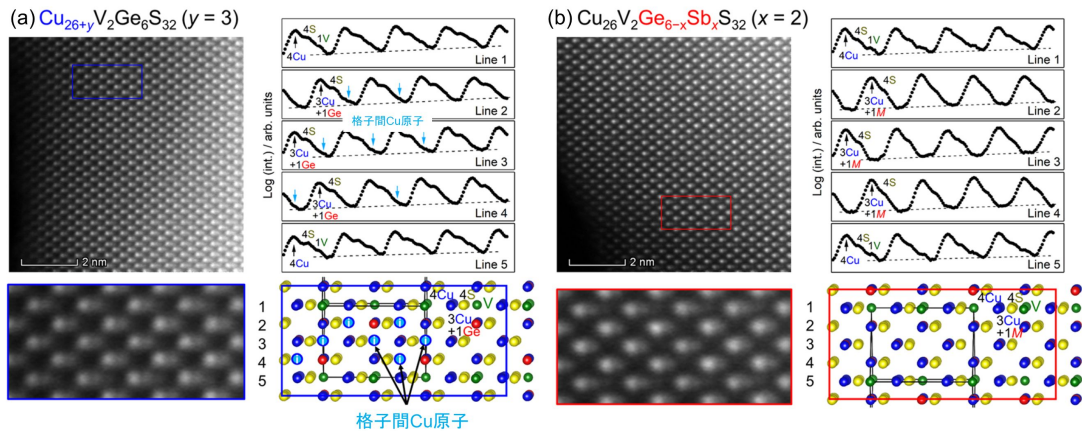


図 2 (a) Cu 過剰なコラーサイト  $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$  ( $y=3$ ) と (b) Sb 置換コラーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_{6-x}\text{Sb}_x\text{S}_{32}$  ( $x=2$ ) の走査型透過電子顕微鏡観察の結果。(a)では、強い強度を示す原子カラムの間の谷部に強度が見られ、これは格子間原子の存在を示す。

図 3 に示すように、キャリア濃度が同等の試料 (例えば、 $y=3$  と  $x=2$ ) では、ゼーベック係数  $S$  と電気抵抗率  $\rho$  は高温側でよく一致した。格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  を比較したところ、格子間 Cu 原子を有する Cu 過剰な系 (図 3 の青と紫のデータ) の値が格子間原子のない系 (図 3 の赤データ) と比べて低いことが分かる。この結果から、格子間 Cu 原子の存在が格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  の低減に寄与することが明らかになった。また、Cu 過剰な系において、低温側での電気抵抗率  $\rho$  が高いことは、格子間 Cu 原子が電子散乱にも寄与することを示す。Sb 置換系に対して格子間 Cu を導入した試料である  $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_{6-x}\text{Sb}_x\text{S}_{32}$  の  $x=1, y=3$  では、673 K における  $ZT$  が 0.8 に達した。

このように本テーマでは、格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  を低減させる方法として格子間原子の導入が有効であることを示すと共に、性能向上を達成した。以上の結果をまとめた論文は、Inorganic Chemistry 誌に掲載された。[6]

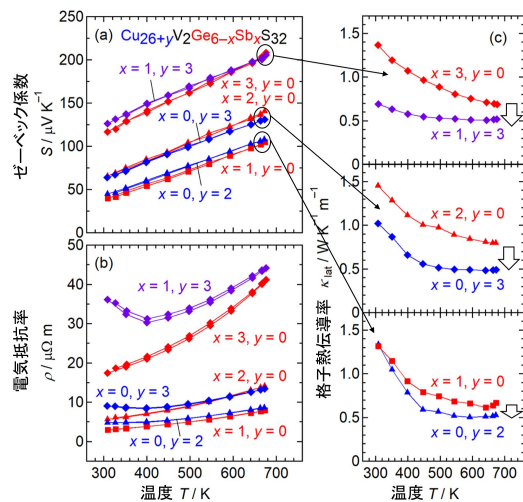


図 3 格子間 Cu を有する Cu 過剰な  $\text{Cu}_{26+y}\text{V}_2\text{Ge}_{6-x}\text{Sb}_x\text{S}_{32}$  と格子間原子をもたない  $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_{6-x}\text{Sb}_x\text{S}_{32}$  の電気抵抗率  $\rho$ 、ゼーベック係数  $S$ 、および格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  の比較。



### (2) 結晶構造中の欠陥が熱電物性に与える影響

本テーマの対象とした  $\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$  の結晶構造は、閃亜鉛鉱型に似た面心立方構造をとり、半分の四面体サイトを Cu と Sn がランダムに占め、もう半分を Ti が占有率 6.25% で占める (図 4)。このような結晶構造の複雑さが熱電物性に与える影響を調べると共に性能向上を目指した。この研究で作製した  $\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$  の焼結体は半導体的特性を示し (電気抵抗率  $\rho$  が高いために)  $ZT$  は 673 K で 0.2 と小さかった。この結果は研究代表者の以前の研究[4]の結果と一致した。次に、格子間位置を占める  $\text{Nb}^{5+}$  を  $\text{Ti}^{4+}$  で置換すると ( $\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25-x}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$ ) ホールキャリアがドーブされ、電気抵抗率  $\rho$  が低減した結果、出力因子  $S^2\rho^{-1}$  が増大した。キャリア濃度の増加により熱伝導率における電子の寄与  $\kappa_{el}$  が増大したものの、前述の出力因子増大の効果が勝り、673 K での  $ZT$  は 0.6 まで向上した。

$\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25-x}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$  の格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  とホール移動度  $\mu_H$  を、類似物質でカチオンが秩序配置した  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  と比較した (図 4)。その結果、 $\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25-x}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$  において  $\kappa_{lat}$  と  $\mu_H$  の両方が低く、乱れた原子配置がフォノン散乱と電子散乱の両者を増大させることが分かった。以上の結果をまとめた論文は、Journal of Solid State Chemistry 誌に掲載された。[7]

上記研究の試料は焼結温度が 750 と高かったが、これをテーマ (1) と同様の方法で 550 まで下げたところ、低抵抗な試料が得られた。この結果は、上で述べた試料 ( $\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25-x}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$ ) には硫黄欠損が含まれていたことを示唆する。そこで、格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  に対する硫黄欠損の効果を調べるために、 $\text{Cu}_{3.1}\text{Ti}_{0.25}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{4-z}$  の試料を合成した (焼結温度は 550)。硫黄欠損量  $z$  の増加に伴ってキャリア濃度が低下し、結果として、出力因子  $S^2\rho^{-1}$  が高い値を保ったまま熱伝導率における電子の寄与  $\kappa_{el}$  が低下したために、673 K での  $ZT$  は 0.45 から 0.65 まで向上した。格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  を比較した結果、硫黄欠損試料では 500 K 以下で値が抑制されたことから、硫黄欠損もフォノン散乱中心としての役割を担うことが明らかになった。

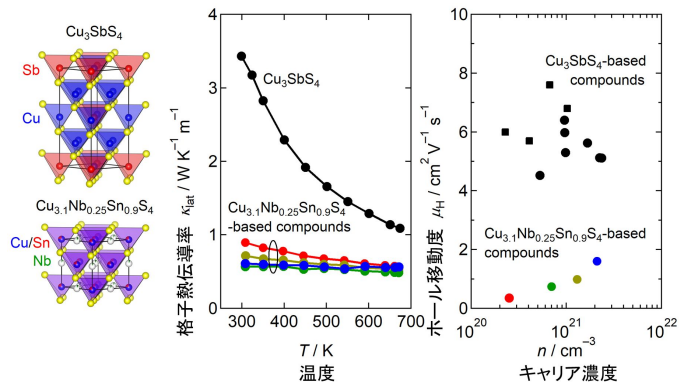


図 4  $\text{Cu}_{3.1}\text{Nb}_{0.25-x}\text{Ti}_x\text{Sn}_{0.9}\text{S}_4$  と  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  の結晶構造と格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  およびホール移動度  $\mu_H$  の比較。

### (3) 四面体ネットワークの空隙を占める T 原子と電気的特性の相関

本テーマではまず、 $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_3\text{Sb}_3\text{S}_{32}$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) を対象として熱電物性に対する T 依存性を調べた。ここで、組成式で「 $\text{M}_3\text{Sb}_3$ 」としたのは、合成時に意図せず生じる異相 (上記テーマ(2)の物質) の生成を妨げること、ホールキャリア濃度を最適値 ( $ZT$  が最大化する値) に近づけるためである。得られた試料のゼーベック係数  $S$  は、 $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$  で共通して、 $\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$  よりも  $\text{T} = \text{V}$  で大きかった (図 5)。キャリア濃度は全ての試料で同等であったことから、 $\text{T} = \text{V}$  における  $S$  の増大は電子構造の変化を示唆する。この結果は、上述した  $\text{T} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  (3. 研究の方法) において、T のイオン半径が小さい Cr の場合に  $S$  が増大した結果[5]と類似する。研究協力者の支援を受けて放射光 X 線回折で結晶構造を詳細に調べた結果、 $\text{T} = \text{V}$  の系では、V のイオン半径が小さいことにより、T-Cu 間距離 (図 1) や T 原子周りの Cu-S 間距離 (図 1) が短くなるという局所構造の変化が生じることが分かった。しかしながら、ゼーベック係数  $S$  と相関がある結晶構造パラメータは今のところ見つかっていない。その後、研究協力者の協力を得て、第一原理電子状態計算によりバンド構造を調べたところ、価電子帯上端の構造が、 $\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}$  から  $\text{T} = \text{V}$  でわずかに変化し、それがゼーベック係数  $S$  を高めた可能性が示唆された。組成式当たり僅か 2 個しか含まれない T 原子を変えることにより変化する局所構造が電子構造を変化させるメカニズムを明らかにするために継続して考察を行っている。

次に、上記の系の比較対象となりうるものとして、 $\text{T} = \text{Ti}$  の系の合成を試みた。電荷バランスの観点から、組成を  $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Sb}_6\text{S}_{32}$  に選んだところ、コラーサイト構造を有する試料が得られた。その結晶構造は X 線回折実験と走査型透過電子顕微鏡観察により同定した。この試料は半導体で電気抵抗率  $\rho$  が高かったため、Sb を Ge で置換してホールキャリアをドーブしたところ、電気抵抗率  $\rho$  が低下し、出力因子  $S^2\rho^{-1}$  が高まった。 $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Sb}_{6-x}\text{Ge}_x\text{S}_{32}$  ( $x = 1, 2$ ) では、出力因子が 673 K で 0.9–1.2  $\text{mW K}^{-2} \text{m}^{-1}$  と比較的高く、格子熱伝導率  $\kappa_{lat}$  が 0.6  $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$  と低いために、673 K

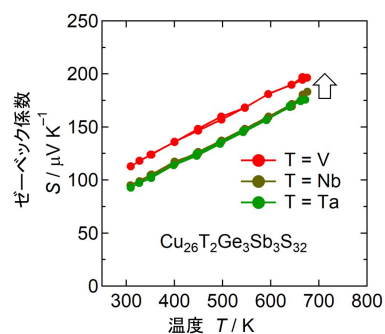


図 5  $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{M}_3\text{Sb}_3\text{S}_{32}$  ( $\text{T} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{M} = \text{Ge}$ ) のゼーベック係数  $S$ 。

での  $ZT$  は 0.9 に達した (図 6)。この値は、コルーサイト系では最大級の値である。この成果は、Chemistry of Materials 誌に掲載された。[8] 熱電物性と結晶構造および電子構造の相関を明らかにするための  $T = \text{Ti}$  と  $T = \text{V}$ , Nb, Ta との比較は、今後、キャリア濃度が同等の試料を作製して実施する予定である。

$\text{CuS}_4$  四面体に囲まれた四面体空隙を占める T 原子の数が電気的特性に与える役割を調べるため、四面体ネットワークにおける T 原子の数が異なる物質の探索を行った。結果として、 $\text{Cu}_7\text{VSnS}_8$  と  $\text{Cu}_{30}\text{Ti}_6\text{Sb}_2\text{S}_{32}$  を発見した。前者の  $\text{Cu}_7\text{VSnS}_8$  は正方晶構造をとり、コルーサイト  $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Sb}_6\text{S}_{32}$  と同等のセルサイズで比較すると、T 原子 ( $=\text{V}$ ) の数が 2 倍であった。 $\text{Cu}_7\text{VSnS}_8$  は半導体的特性を示したが、 $\text{V}^{5+}$  を  $\text{Ti}^{4+}$  で置換した結果、ホールキャリアがドーピングされ、結果として 673 K での  $ZT$  は 0.6–0.7 に達した。研究協力者による電子状態計算の結果、バンド構造がコルーサイトと大きく異なっていたため、T 原子の数が電気的特性に及ぼす影響を抽出するには至っていない。他方、後者の  $\text{Cu}_{30}\text{Ti}_6\text{Sb}_2\text{S}_{32}$  は  $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Sb}_6\text{S}_{32}$  と同等の格子定数を有する立方晶構造をとり、T ( $=\text{Ti}$ ) 原子の数は 3 倍多い。この  $\text{Cu}_{30}\text{Ti}_6\text{Sb}_2\text{S}_{32}$  では、今のところホールキャリアのドーピングに成功しておらず、T 原子が出力因子  $S^2\rho^{-1}$  などの電気的特性に与える影響を議論できていない。キャリアドーピングが困難であることが、ネットワークの空隙を占める T 原子が多いことや T 原子周りの局所構造の特徴に起因している可能性も考えられるため、今後詳細に調べる予定である。

以上のように本研究では、四面体ネットワークを有する銅-硫黄系物質を対象として、結晶構造の局所的な特徴が熱電物性に与える影響を明らかにすると共に、局所構造を制御することにより熱電変換性能を向上させた。テーマ(3)のコルーサイトとその類似物質に関する研究において、T 原子の周りの局所構造が電気的特性に与える影響の詳細は未解明であるため、今後継続して研究を行う。

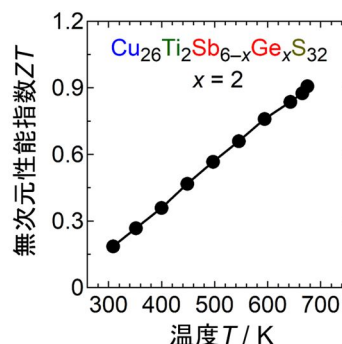


図 6  $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Sb}_4\text{Ge}_2\text{S}_{32}$  の無次元性能指数  $ZT$ 。

- [1] T. Zhu *et al.*, *Adv. Mater.*, **29**, 1605884 (2017).
- [2] K. Suekuni *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 132107 (2014).
- [3] T. Tanishita, K. Suekuni *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 2081 (2020).
- [4] K. Suekuni *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 228 (2019).
- [5] V. Pavan Kumar *et al.* (K. Suekuni: 第 6 著者), *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1803249 (2019).
- [6] Y. Shimizu, K. Suekuni *et al.*, *Inorg. Chem.*, **60**, 11364 (2021).
- [7] S. Hirayama, K. Suekuni *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **309**, 122960 (2022).
- [8] T. Hagiwara, K. Suekuni *et al.*, *Chem. Mater.*, **33**, 3449 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takashi Hagiwara, Koichiro Suekuni, Pierric Lemoine, Andrew R. Supka, Raju Chetty, Emmanuel Guilmeau, Bernard Raveau, Marco Fornari, Michihiro Ohta, Rabih Al Rahal Al Orabi, Hikaru Saito, Katsuaki Hashikuni, Michitaka Ohtaki	4. 巻 33
2. 論文標題 Key Role of d0 and d10 Cations for the Design of Semiconducting Colusites: Large Thermoelectric ZT in Cu <sub>26</sub> Ti <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> S <sub>32</sub> Compounds	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3449 - 3456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c00872	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yuta Shimizu, Koichiro Suekuni, Hikaru Saito, Pierric Lemoine, Emmanuel Guilmeau, Bernard Raveau, Raju Chetty, Michihiro Ohta, Toshiro Takabatake, Michitaka Ohtaki	4. 巻 60
2. 論文標題 Synergistic Effect of Chemical Substitution and Insertion on the Thermoelectric Performance of Cu <sub>26</sub> V <sub>2</sub> Ge <sub>6</sub> S <sub>32</sub> Colusite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11364 - 11373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01321	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shota Hirayama, Koichiro Suekuni, Philipp Sauerschnig, Michihiro Ohta, Michitaka Ohtaki	4. 巻 309
2. 論文標題 Cu - S-based thermoelectric compounds with a sphalerite-derived disordered crystal structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 122960/1 - 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2022.122960	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 香西 秀哉、末國 晃一郎、高橋 聖弥、西堀 英治、SAUERSCHNIG Philipp、太田 道広、大瀧 倫卓
2. 発表標題 Cu <sub>7</sub> Ti <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> Sn <sub>8</sub> の熱的安定性と熱電物性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山 翔大、末國 晃一郎、SAUERSCHNIG Philipp、太田 道広、大瀧 倫卓
2. 発表標題 乱れた原子配置を有するCu <sub>3</sub> .1Ti0.25Sn0.9S <sub>4</sub> の硫黄欠損と熱電特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 末國 晃一郎、萩原 岳志、高橋 聖弥、西堀 英治、SAUERSCHNIG Philipp、太田 道広、大瀧 倫卓
2. 発表標題 コルーサイトCu <sub>2</sub> 6T <sub>2</sub> M <sub>3</sub> Sb <sub>3</sub> S <sub>32</sub> (T = V, Nb, Ta; M = Ge, Sn)の結晶構造と熱電物性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koichiro Suekuni
2. 発表標題 THERMOELECTRIC COLUSITES WITH A VARIETY OF CATIONIC DISTRIBUTION
3. 学会等名 XXX International Materials Research Congress (IMRC2022) and International Conference on Advanced Materials (ICAM2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平山 翔大、末國 晃一郎、Sauerschnig Philipp、太田 道広、大瀧 倫卓
2. 発表標題 乱れた原子配置を有する銅硫化物系熱電変換材料
3. 学会等名 第18回日本熱電学会学術講演会(TSJ2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋原 岳志, 末國 晃一郎, Lemoine Pierric, Sauerschnig Philipp, 太田 道広, 大瀧 倫卓
2. 発表標題 Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub> - Cu <sub>4</sub> TiS <sub>4</sub> 擬二元系における新規熱電半導体の探索
3. 学会等名 第18回日本熱電学会学術講演会(TSJ2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Hagiwara, Koichiro Suekuni, Pierric Lemoine, Andrew R. Supka, Raju Chetty, Emmanuel Guilmeau, Bernard Raveau, Marco Fornari, Michihiro Ohta, Rabih Al Rahal Al Orabi, Hikaru Saito, Katsuaki Hashikuni, Michitaka Ohtaki
2. 発表標題 Cu <sub>26</sub> Ti <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> - xGexS <sub>32</sub> colusite with high thermoelectric performance
3. 学会等名 1st Japan - France Virtual Workshop on Thermoelectrics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 末國 晃一郎
2. 発表標題 銅 - 硫黄系熱電材料の探索：結晶構造と物性の関係
3. 学会等名 九州大学エネルギーウィーク 2022 (EW2022) 筑紫シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 末國 晃一郎
2. 発表標題 多元銅硫化物系熱電半導体の開発動向
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 香西 秀哉, 末國 晃一郎, 西堀 英治, SAUERSCHNIG Philipp, 太田 道広, 大瀧 倫卓
2. 発表標題 新規銅硫化物系熱電半導体Cu <sub>7</sub> VSn <sub>8</sub> の結晶構造解析とキャリア濃度制御
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

1. 発表者名 末國 晃一郎, 清水 裕太, 斎藤 光, Chetty Raju, 太田 道広, 高畠 敏郎, 大瀧 倫卓
2. 発表標題 格子間ドーピングによる熱電銅硫化物コルーサイトの熱伝導率低減
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 秋原 岳志, 末國 晃一郎, 橋國 克明, Chetty Raju, 太田 道広, 大瀧 倫卓
2. 発表標題 新規な高性能熱電銅硫化物Cu <sub>26</sub> Ti <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> - xGexS <sub>32</sub>
3. 学会等名 第17回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2020)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Koichiro Suekuni
2. 発表標題 Cu - S-based semiconductors as efficient thermoelectric materials
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (CGCT-8) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021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
研究協力者	大瀧 倫卓 (Ohtaki Michitaka)		
研究協力者	斉藤 光 (Saito Hikaru)		
研究協力者	太田 道広 (Ohta Michihiro)		
研究協力者	チェティ ラジュ (Chetty Raju)		
研究協力者	ザウアーシュニツヒ フィリップ (Sauerschnig Philipp)		
研究協力者	西堀 英治 (Nishibori Eiji)		
研究協力者	藤井 進 (Fujii Susumu)		

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
研究協力者	ギルモー エマニュエル  (Guilmeau Emmanuel)		
研究協力者	ラヴォー バーナード  (Raveau Bernard)		
研究協力者	レモイン ピエリック  (Lemoine Pierric)		
研究協力者	フォナリ マルコ  (Fornari Marco)		

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			
	フランス	CNRS-CRISMAT	Universite de Rennes 1	Institut Jean Lamour
米国	Central Michigan University			