

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360314

研究課題名(和文)シェブレル硫化物およびスタナイト構造硫化物からなる高効率高温熱電材料の創製

研究課題名(英文)Preparation of High Temperature Thermoelectric Materials such as Chevrel-type and Stannite-type Sulfides

研究代表者

平井 伸治 (HIRAI, Shinji)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10208796

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：出発原料にCu<sub>2</sub>S、ZnS、SnS<sub>2</sub>粉末を用い、20-80 MPaの加圧下で973 K、3.6 ksのパルス通電焼結により固相反応焼結させることでCZTS焼結体を作製した。また、この一次焼結体を粉砕し、50-80 MPaの加圧下で1073 Kの焼結において、二次焼結体も作製した。一次焼結体の断面組織において微細な空孔が観察されたのに対し、二次焼結体ではこの空孔は消滅し、均一な焼結体が得られた。Cu<sub>2.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>Sn<sub>3.85</sub>二次焼結体のZT値は561 Kで0.81となり、この値は高温ほど増加する傾向を示した。また、Cu<sub>2.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>Sn<sub>4</sub>やCu<sub>2</sub>ZnSn<sub>4</sub>の従来値を凌駕していた。

研究成果の概要(英文)：We attempted to prepare stoichiometric sintered CZTS by using Cu<sub>2</sub>S, ZnS, and SnS<sub>2</sub> as starting materials in a solid-phase reaction under a pressure of 20-80 MPa for 3.6 ks using a pulsed electric current sintering at 973 K. In addition, a second sintered compact was prepared by the following process: a compact previously sintered was crushed, and then, it was resintered under 50-80 MPa at 1073 K. Micropores were revealed by observation of the cross-sectional structure of the primary sintered compacts formed under a high pressure. In the secondary sintered compact, pores were not observed, indicating that a homogeneous compact was obtained. The resultant secondary sintered compact with Cu<sub>2.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>Sn<sub>3.85</sub> exhibits a dimensionless thermoelectric figure of merit (ZT) of 0.18 at 561 K. This value may increase as a high temperature and is greater than the previously reported values for Cu<sub>2.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>Sn<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSn<sub>4</sub>, respectively.

研究分野：材料物理化学

キーワード：資源供給安定性 低環境負荷 熱電材料 硫化物 CZTS 二次焼結

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 熱電システムのCO<sub>2</sub>排出削減効果

化石燃料の利用効率はほぼ限界に達しており、さらにそのエネルギー利用効率を上げようとするれば、廃熱エネルギーを利用するしかない。たとえば、火力発電における化石燃料を電気に変換する変換効率は世界最高水準でも60%であり、一部の廃熱が給湯、暖房などの熱源として利用されているが莫大な熱量が無駄になっている。

熱電材料は半導体素子を利用して熱エネルギーから直接電気エネルギーへの変換が可能であり、希薄に分散した廃熱を利用した発電を可能にする。この熱電変換システムが本来捨てられてきた廃熱を利用する限り、エネルギー変換効率がそれほど高くなくても、熱電モジュールそのものが費用対効果、量産性に優れていれば、結果的にエネルギーシステムの全体的効率は改善される。

現在、日本のCO<sub>2</sub>年間総排出量は12億トに達し、その中で自動車を中心とする運輸部門が2億4千万トを占める。日本は、2009年の国連気候変動首脳会合で2020年までに年間3億トのCO<sub>2</sub>削減目標を定めているので、運輸部門で5500万トのCO<sub>2</sub>削減が必要となる。自動車などの内燃機関は、化石燃料の燃焼により動力を発生させるが、そのエネルギーの大部分は800℃に達する高温ガスとして排出される。一般的な自動車エンジンは熱効率が25%程度であり、100馬力程度のガソリンエンジンの場合、約200kWが熱として廃棄されている。エアコンを含めた電装品の消費電力は約4kWであるので、1%の廃熱を電力に変換できれば自動車の総電力消費の50%をまかなうことが出来る。これにより燃費が3%改善され、結果的にCO<sub>2</sub>排出を600万ト削減することが可能となる。変換効率10%の熱電変換システムを開発できれば、熱電システムを自動車排気系に活用することでCO<sub>2</sub>年間排出量を2000万ト、すなわち運輸部門目標値の36%、全目標の6%削減が達成されると期待される。

### (2) 熱電材料の理論最大発電効率

熱電特性の性能は、無次元熱電性能指数 ( $ZT$ ,  $Z = S^2/\rho\kappa$ ,  $T$ : 絶対温度,  $S$ : ゼーベック係数,  $\rho$ : 電気抵抗率,  $\kappa$ : 熱伝導率) 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。熱電発電の理論発電効率 ( $E$ ) は、カルノー効率 ( $E_c$ ,  $E_c = (T_h - T_l)/T_h$ ,  $T_h$  は高い温度,  $T_l$  は低い温度) と材料効率 ( $E_m$ ,  $E_m = \{(1 + ZT)^{1/2} - 1\} / \{(1 + ZT)^{1/2} + T_l/T_h\}$ ) の積によって求められる。カルノー効率を50%と仮定した場合、 $ZT = 0.89$  の場合で理論最大発電効率は10%と見積られる。

我が国の年間の温室効果ガス削減目標の少なくとも約6%を達成するためには、理論発電効率が10%に達する熱電変換モジュールを開発し、しかも低環境負荷と資源安定供給性を考慮した熱電変換モジュールである必要がある。

### (3) 低環境負荷と資源安定供給性を考慮した熱電材料の必要性

これまでの多くの熱電材料は、高効率化を追求するあまりに、地球上における埋蔵量が少ない元素や環境負荷が大きい元素や、産地の偏在性と独占的供給による需給バランスの逼迫や産出国の囲い込みが問題となっている元素から構成されてきた。

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  は 27~427 K の温度域で  $ZT = 1.0 \sim 1.25$ 、 $\text{AgSbTe}_2/\text{GeTe}$  は 427 K で  $ZT = 1.2$ 、 $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$  は 827 K で  $ZT = 0.7$  の無次元熱電性能指数が報告されている。「熱電変換材料」日刊工業新聞社) 現在、227 K 以下の低温域では  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、427~627 K の中温域では  $\text{AgSbTe}_2/\text{GeTe}$  や  $\text{CeFe}_4\text{CoSb}_{12}$ 、627 K 以上の高温域では  $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  が候補とされている。また、熱電材料のナノ構造制御については、電子伝導と熱伝導を異なるナノブロックで独立に制御することが可能な超格子化合物、さらには電子どうしの中に強いクーロン相互作用が働く強相関電子系化合物が提案されている。強相関電子系化合物では層状酸化物の  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  が、室温で  $100\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  の熱起電力と  $5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  の比抵抗を有するのみならず (Terasaki et al.)、 $\text{CaCoO}_3$  の針状結晶では  $ZT$  が1を超えることが確認されている (Funahashi et al.)。しかし、これらの熱電材料は、地球上における埋蔵量が少ない元素 (Bi, Sb, Pb, Co) や環境負荷が大きい元素 (Bi, Sb, Pb) から構成されている。

### (4) シェブレル相とスタナイト相硫化物熱電材料

シェブレル相硫化物については、クラスター間に存在するナノ空隙にイオン半径の小さな金属 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) を充填した  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  (M: 金属) のシェブレル相硫化物が固相反応により合成され、さらに加圧焼結により焼結体が作製されている。いずれの焼結体も p 型のゼーベック係数を示し、600 K で  $450 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$  の出力因子が確認されている (太田他)。一方、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  については、薄膜太陽電池の光吸収層としての研究が多い中、Cu, Zn, S を出発原料に用い、封管中 650 K で 48 時間の直接反応と 900 K で 96 時間に及ぶアニール、続いて 800 K で 5 分間の焼結により  $\text{Cu}_{2.1}\text{Zn}_{0.9}\text{SnS}_4$  の焼結体が作製され、この焼結体が n 型のゼーベック係数を示し、427 K で 0.36 の  $ZT$  値が報告されている (Min-Ling Liu et al.)。

### (5) 硫化物熱電材料

硫黄は石灰石、ヨウ素とならび数少ない日本の輸出鉱物資源である。そこで、様々な硫化物を合成し、熱電材料としての性能を評価してきた。まず、Pmを除くLaからLnまでの希土類三硫化物の合成と焼結、さらには熱電特性の評価を行ってきた。とくに、希土類三硫化物への金属チタンの添加は半導体である  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型立方晶への相変態化を促進し、727 K において  $ZT = 0.21$  を確認している他、 $\text{NdGd}_{1.02}\text{S}_3$  では 677 K で  $ZT = 0.51$  を確認している。 $\text{TiS}_2$  については、出発原料に  $\text{TiO}_2$  サブミクロン粒子

を用い、硫黄を富化しながら CS<sub>2</sub> ガス硫化と続くパルス通電焼結を行うことにより化学量論組成に近く、しかも理論密度に近い TiS<sub>2</sub> 焼結体を作製し、390 °C で  $ZT = 0.34$  を確認してきた。

## 2. 研究の目的

本研究は、資源供給に不安がなく環境負荷のない元素から構成され、廃熱を効果的に電気エネルギーへ変換可能な熱電材料を開発する。このような材料が開発されれば、社会全体のエネルギー消費の低減に繋がり、将来のエネルギー問題だけでなく、地球温暖化などの環境問題の解決にも貢献できる。

### (1) リチウムシェブレル相の合成と熱電特性

Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> クラスタ間存在する空隙に様々な金属 (M) を充填できるシェブレル相硫化物 (M<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>) の熱電特性は、とくに小さなイオン半径を持つ金属の場合、クラスタ価電子数に大きく依存する。キャリア濃度は、充填金属の種類や結晶構造に依存せず、クラスタ価電子数のみを調整することにより最適化が可能である。そこで、イオン半径の最も小さい金属 Li に注目し、空隙に対しより多くの金属イオンの充填を図るために、Li<sub>2</sub>S、Mo、S を原料に用いた封管中における直接反応法によりリチウムシェブレル相硫化物の合成を試みた。これまで、Cu、Mo、MoS<sub>2</sub> から固相反応により得られた Cu<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> の塩酸浸出により Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> クラスタが合成され、このクラスタに Li アルコキシドを加え、725 K で 5 日間加熱することにより Li<sub>x</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> が合成されている (T. Uchida, *et al.*, Chem. Lett., **14**(1985), pp.1095-1098.)

### (2) 不定比スタナイト型 CZTS の作製と熱電特性

Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (以下 CZTS) は、従来の化合物太陽電池材料に使用される In、Ga などの希少元素を、地球上に豊富に存在する Zn、Sn で置換した物質であり、低コスト薄膜太陽電池材料として期待されている。また、熱電材料としても比較的高い性能を有することが知られている。これまで、Cu、Zn、Sn、S 粉末を出発原料に用い、封管中 650 °C で 48 hrs の直接反応と、900 °C で 96 hrs におよぶアニール、続く 800 °C で 5 min のパルス通電焼結により作製された Cu 過剰不定比組成の Cu<sub>2.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>SnS<sub>4</sub> が 427 °C で 0.36 の比較的高い  $ZT$  を有することが報告されている (Liu *et al.*: Applied Physics Letters, **94** (2009) 202103)。

出発原料に Cu<sub>2</sub>S、ZnS、SnS<sub>2</sub> 粉末を用い、パルス通電焼結により固相反応焼結させることで不定比組成の CZTS をすることを目的とする。出発原料の混合比率をモル比で Cu<sub>2</sub>S : ZnS : SnS<sub>2</sub> = 1+x : 1-y : 1 (x = 0 ~ 0.15、y = 0 ~ 0.3) と変えて Cu 過剰不定比組成焼結体を作製する。

### (3) 二段階焼結による不定比スタナイト型 CZTS の作製と熱電特性

焼結時に原料から解離した硫黄のガス化によるものと推定される焼結体中に分散した空孔が確認され、この空孔が減少すれば、 $\rho$  が減少し、 $ZT$  値がさらに

向上する可能性がある。空孔の無い Cu 過剰不定比組成 CZTS 焼結体を作製することを目的とした。最初に、固相反応焼結により Cu 過剰不定比組成 CZTS 焼結体 (以下、一次焼結体) を作製し、次に、これを粉碎した微細な粉末を用いて二次焼結を行うことにより同じ組成の緻密な焼結体 (以下、二次焼結体) を作製することにした。

## 3. 研究の方法

### (1) リチウムシェブレル相の合成と熱電特性

Li<sub>2</sub>S : Mo : S がモル比で 2 : 6 : 6、3 : 6 : 5 または 3.5 : 6 : 4.5 の混合粉末を石英管に入れ、真空下で封管することによりアンプルを作製した。このアンプルを 700 °C に保たれた電気炉中で 3 日間保持した後、炉冷した。次に、パルス通電焼結装置を用い、真空中 50 MPa の加圧下において 600、700、800 °C でそれぞれ 1 hr 保持することにより焼結体を作製した。なお、黒鉛ジグは、焼結体に黒鉛の侵入を防ぐことと、焼結体に電流が流れることを防ぐために h-BN 粉末が表面に塗布されたものを用いた。また、焼結体の電気抵抗率 ( $\rho$ ) およびゼーベック係数 ( $S$ ) を測定し、出力因子 ( $P = S^2/\rho$ ) を求めた。

### (2) 不定比スタナイト型 CZTS の作製と熱電特性

市販の Cu<sub>2</sub>S、ZnS、SnS<sub>2</sub> 粉末 (高純度化学製) を所定の組成になるよう混合した混合粉末を 10.5 mm の黒鉛ジグに充填し、パルス通電焼結装置を用いて、 $7 \times 10^{-3}$  Pa 以下の真空雰囲気中において、50 MPa の圧力を加えながら、700 °C、1 hr 焼結することにより CZTS 焼結体を作製した。焼結体の仕込み組成は Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>、Cu<sub>2.1</sub>Zn<sub>0.9</sub>SnS<sub>3.95</sub>、Cu<sub>2.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>SnS<sub>3.9</sub>、Cu<sub>2.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>SnS<sub>3.85</sub> とした。

### (3) 二段階焼結による不定比スタナイト型 CZTS の作製と熱電特性

仕込み組成が Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> または Cu<sub>2.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>SnS<sub>3.85</sub> になるように配合した混合粉末を、パルス通電焼結装置を用いて  $7 \times 10^{-3}$  Pa の真空中、20 MPa の加圧下にて、焼結温度 500 °C、焼結時間 1 hr の下で固相反応焼結させ、一次焼結体を作製した。この一次焼結体を遊星型ボールミルにより粉碎し、微粉末化した。続いて、得られた粉末を、再びパルス通電焼結装置を用いて 80 MPa の加圧下にて一次焼結と同様の焼結条件において焼結し、二次焼結体を作製した。

## 4. 研究成果

### (1) リチウムシェブレル相の合成と熱電特性

合成粉末の XRD 結果から、混合粉末の組成にかかわらず LiMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> と Li<sub>3.3</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> が同定されたが、とくに Li<sub>2</sub>S が増加すると Mo の残存が確認された。また、焼結体の XRD 結果から、混合粉末の組成にかかわらず、LiMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> は消滅し、その分解によって生成したものと推定される微量の Li<sub>2</sub>S の他、Li<sub>3.3</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> の生成を確認した。なお、Mo の残存はいずれの焼結温度においても確認されたが、高温ほど減少した。Li<sub>2</sub>S と Mo が僅かに残存した Li<sub>3.3</sub>Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> 焼結体の出

力因子を図1に示す。は、これまで当研究室において冷間成形および焼結により作製した  $\text{LiMo}_6\text{S}_8$  焼結体のそれと比べると室温付近で約 500 倍増大した。

以上、従来の  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  クラスターと Li アルコキッドを反応させることにより  $\text{Li}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  を得る合成法と比べ、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{S}$  を封管中で反応させ、続いて焼結するだけの簡単なプロセスによりほぼ単相の  $\text{Li}_{3.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$  焼結体が得られた。その出力因子は  $\text{LiMo}_6\text{S}_8$  のそれと比べて大きく増大した。

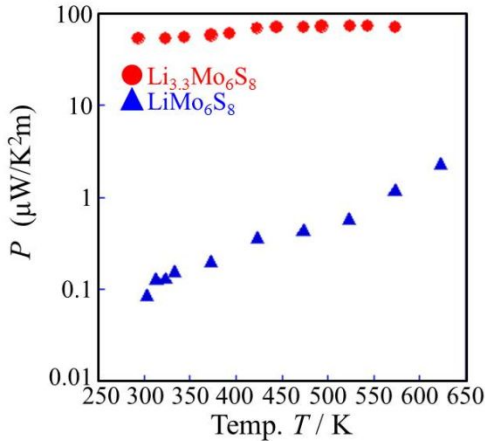


図1  $\text{Li}_{3.3}\text{Mo}_6\text{S}_8$  焼結体の出力因子

## (2) 不定比スタナイト型 CZTS の作製と熱電特性

各焼結体の XRD 結果から、CZTS 単相のピークであることを確認した。焼結体断面の研磨面の光学顕微鏡観察、破断面の SEM 観察から焼結体中に空孔の生成を確認した。この空孔の生成は組成に依存せず、固相反応焼結する際に解離した硫黄がガスとなって閉じ込められたためにできたものであると推測した。さらに、混合粉末を封管中で 700、120 hrs アニーリングし、最初に CZTS 粉末を合成してからパルス通電焼結したところ、この焼結体からも空孔の生成が確認された。硫黄の解離と同時に、CZTS 自体が焼結性の低い物質であることも考えられる。研磨面の SEM-EDS 分析から、いずれの焼結体においても組成が均一であり、偏析は確認されなかった。定比組成の焼結体のみ、ICP 分析を行い、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$  の金属元素の量を調べたが、焼結後の組成と仕込み組成に変化は無かったため、金属元素の揮発は今回の焼結条件では無いと判断した。

図2に定比および不定比組成の焼結体の  $ZT$  の温度依存性を示す。については、化学量論組成の場合と比べ、不定比の焼結体の方が低い値となった。これは  $\text{Cu}$  の増加に伴って、キャリア濃度が増加したためと考えられる。しかし、組成の異なる不定比の焼結体を比較すると、の組成依存性は見られなかった。 $\text{S}$  については、定比組成の焼結体が最も高い値になったものの、と同様に不定比の試料では  $\text{S}$  の組成依存性は見られなかった。不定比の焼結体において、および  $\text{S}$  の組成依存性が見られなかった原因は、 $\text{Cu}$  の出発原料に  $\text{Cu}_2\text{S}$  を用いているため、 $\text{Cu}$  が増加すると硫黄が不足する傾向を示し、硫黄欠損が多い焼結体になっているためであると考

えられる。については、定比の場合に最も大きく、

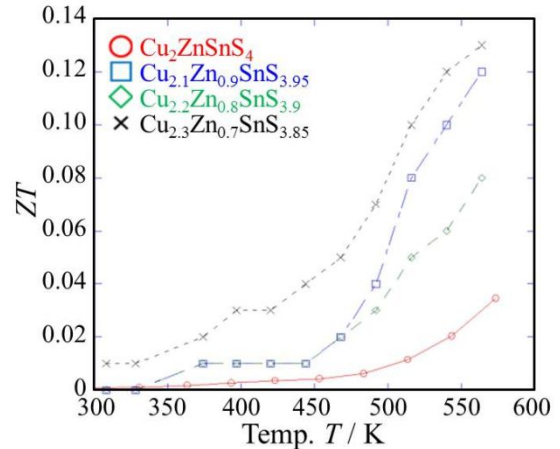


図2 CZTS一次焼結体の無次元性能指数

反対に  $\text{Cu}_{2.3}\text{Zn}_{0.7}\text{SnS}_{3.85}$  の場合に最も低下した。結果的に、300 付近までの  $ZT$  は、組成が  $\text{Cu}$  過剰の  $\text{Cu}_{2.3}\text{Zn}_{0.7}\text{SnS}_{3.85}$  の場合に最も大きな値となり、 $\text{Li}$  から  $ZT$  を僅かに凌駕することが確認された。

## (3) 二段階焼結による不定比スタナイト型 CZTS の作製と熱電特性

$\text{Cu}_{2.3}\text{Zn}_{0.7}\text{SnS}_{3.85}$  焼結体の XRD 結果から、(2) の場合よりも焼結温度が低いため一次焼結体では CZTS の他に微弱な unknown のピークが検出され、二次焼結体では CZTS の単相が確認された。

図3には焼結体断面研磨面の光学顕微鏡写真を示す。一次焼結体では明らかに空孔の他に2相組織が確認され、一方、二次焼結体は組織が単相かつ空孔の大幅な減少が確認された。SEM-EDX 分析結果からも一次焼結体では CZTS と未反応部分との2相、一方、二次焼結体では組成が均一であることが確認された。なお、相対密度は、一次焼結体の98%に対し、二次焼結体では99%まで増加した。

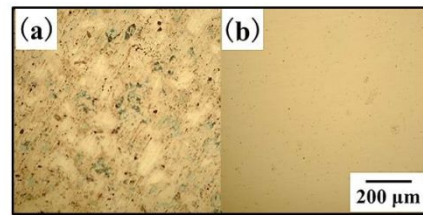


図3 CZTS焼結体研磨面の光学顕微鏡観察結果 (a)一次焼結体 (b)二次焼結体

図4は、 $\text{Cu}_{2.3}\text{Zn}_{0.7}\text{SnS}_{3.85}$  の不定比組成について、(2)の焼結条件である50 MPaの加圧下700 で1 hr 保持の場合の一次焼結体断面研磨面の SEM 観察結果を示す。このような条件においても一次焼結

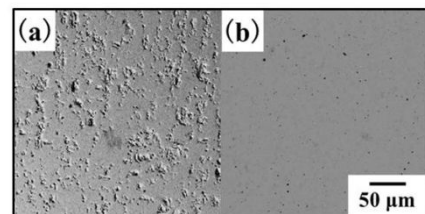


図4 CZTS焼結体研磨面のSEM観察結果 (a)一次焼結体(焼結条件:973 K、50 MPa、3.6 ks) (b)二次焼結体

のみでは空孔が潰れる傾向は見られなかった。

図3や図4に示した不定比組成二次焼結体の熱電特性について調べた。図5にZTの温度依存性を示す。図4の(2)の焼結条件である高加圧かつ高温の一次焼結体と較べてSはわずかに減少するものの、緻密化によりρが減少した。出力因子 $P(=S^2/\rho)$ は、Sの減少よりもρの減少の影響が大きいいため、一次焼結体と較べて二次焼結体は増加した。また、κは一次焼結体と較べて大きな変化はなく、空孔の存在によるκの低下は見られなかった。従って、ZT値を比較すると、(2)の焼結条件である高加圧かつ高温の一次焼結体では287付近で0.13であるのに対し、二次焼結体ではρが著しく減少し、κに大きな変化がなかったことから、同じ288において0.18まで増加した。これまで、Liuらにより427で0.36のZT値が報告されているが、不定比組成の $\text{Cu}_{2.3}\text{Zn}_{0.7}\text{SnS}_{3.85}$ 二次焼結体についても427まで測定を行えば、この値を上回る可能性がある。また、なお、今回作製した定比組成二次焼結体と比較すると、Cu過剰不定比組成二次焼結体のZT値は287付近で約4倍、他は約10倍増加した。

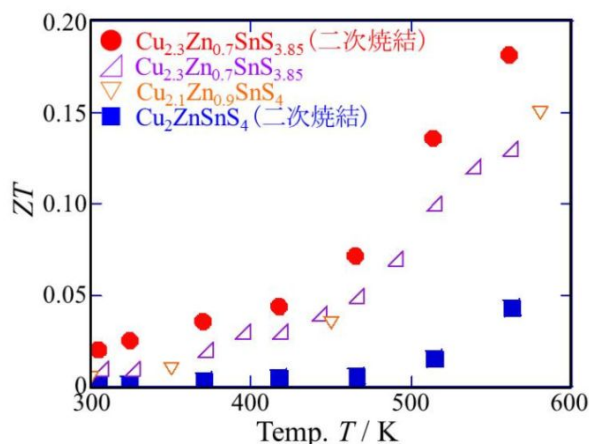


図5 CZTS二次焼結体の無次元性能指数

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文] (計9件)

L.Li, S.Hirai, H.Yuan and E.Nakamura, Synthesis of Ytterbium Sulfides by the Sulfurization and Heat Treatment, Key Engineering Materials, 査読有、655号、2014、pp.224-229.

L.Lia, S.Hirai and H.Yuan, Influences of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  Characters and Sulfurization Conditions on Preparation of  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ , J.Alloys and Compounds, 査読有、618巻5号、2015、pp.742-749.

10.1016/j.jallcom.2014.08.109

V.Kaminskii, S.Hirai, T.Kuzuya, S.Solov'ev, N.Stepanov and N.Sharenkova, Obtaining of SmS Based Semiconducting Material and Investigation of Its Electrical Properties, Semiconductors, 査読有、47巻10号、2013、pp.1298-1300.

10.1134/S1063782613100126

T.Kuzuya, S.Hirai and V.Sokolov, Recovery of Valuable Materials from a Spent Nickel-Metal Hydride

Battery: Selective Chlorination Roasting of an Anodic Active Material with  $\text{CCl}_4$  Gas, Separation and Purification Technology, 査読有、118巻、2013、pp.123-127.

10.1016/j.seppur.2013.08.008

M.Ohta, S.Satoh, T.Kuzuya, S.Hirai, M.Kunii and A.Yamamoto, Thermoelectric Properties of  $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$  Prepared by  $\text{CS}_2$  Sulfurization, Acta Materialia, 査読有、60巻20号、2012、pp.7232-7240.

10.1016/j.actamat.2012.09.035

T.Kuzuya, Y.Hamanaka, K.Itoh, T.Kino, K.Sumiyama, Y.Fukunaka and S.Hirai, Phase Control and Its Mechanism of  $\text{CuInS}_2$  Nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Scienc, 査読有、388巻、1号、2012、pp.137-143.

10.1016/j.jcis.2012.08.013.

W.Yu, T.Kuzuya, S.Hirai, Y.Tamada, K.Sawada and T.Iwasa, Preparation of Ag Nanoparticle Dispersed Silk Fibroin Compact, Applied Surface Science, 査読有、262巻、pp.212-217.

10.1016/j.apsusc.2012.05.084

V.Kaminskii, T.Kuzuyab, S.Hirai, S. Solov'ev, V. Sharenkova and M. Kazanina, Electrical Conductivity of SmS Polycrystal, Physics of Solid State (Fizika Tverdogo Tela), 査読有、54巻、7号、2012、pp.1345-1347.

10.1134/S1063783412070190

V.Egorov, V.Kaminski, S.Hirai and N.Sharenkova, Specific Features of the Structure of Semiconducting SmS Polycrystals in the Homogeneity Region, Physics of Solid State (Fizika Tverdogo Tela), 査読有、54巻、1号、pp.48-52.

10.1134/S1063783412010106

### [学会発表] (計30件)

朝倉貴一、F.Haotian、L.Li、平井伸治、中村英次、太田道広、葛谷俊博、反応焼結法によるテトラヘドライト型  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  焼結体の作製、資源・素材学会平成27(2015)年度春季大会、3月29日、千葉工大

生方幸政、平井伸治、葛谷俊博、反応焼結法による熱電材料用不定比 CZTS 焼結体の作製、資源・素材学会平成27(2015)年度春季大会、3月29日、千葉工大

李良、平井伸治、中村英次、葛谷俊博、袁海濱、 $\text{CS}_2$  ガス硫化によるユーロピウム硫化物の合成と相変態、資源・素材学会平成27(2015)年度春季大会、3月29日、千葉工大

太田道広、P.Jood、山本 淳、平井伸治、O.Libedev、D.Berthebaud、層状硫化物における全階層構造制御と熱電特性、日本金属学会2015年春期講演大会、3月19日、東京大学

S.Hirai, Synthesis and Thermoelectric Properties of Rare Earth Sulfides, MS&T2014, 10月15日、Pittsburgh

曾華偉、平井伸治、葛谷俊博、 $\text{LnGdS}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) 合成の試みと相変態を利用した結晶粒微細化、資源・素材 2014 (熊本) 9月15日、熊本大学  
近藤宏之、N.Athawale、葛谷俊博、平井伸治、反応焼結法による高マンガンシリサイド焼結体の作製、資源・素材 2014 (熊本) 9月15日、熊本大学  
席特日格楽、葛谷俊博、平井伸治、 $\text{TiS}_{2-x}$  焼結体の熱電特性に及ぼす焼結圧力と希土類添加の効果、資源・素材 2014 (熊本) 9月15日、熊本大学

L.Li, S.Hirai, H.Yuan and E.Nakamura, Synthesis of Ytterbium Sulfides by the Sulfurization and Heat Treatment, 5th International Congress on Ceramics, 平成 26 年 8 月 20 日、Beijing,

近藤宏之、N.Athawale、葛谷俊博、平井伸治、反応焼結法により作製した高マンガンシリサイド焼結体の組織観察、平成 26 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション、7月28日、北海道大学遠友学舎

李良、葛谷俊博、平井伸治、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の  $\text{CS}_2$  ガス硫化と熱処理による  $\text{YbS}$  の合成、平成 26 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション、7月28日、北海道大学遠友学舎

P.Jood, M.Ohta, M.Kunii, K.Sekuni, H.Nishiate, T.Kuzuya, S.Hirai and A.Yamamoto, High Temperature Thermoelectric Properties of the Misfit Layered Systems  $(\text{LaS})_{1+x}\text{TS}_2$  (T: Cr, Nb) Prepared through  $\text{CS}_2$  Sulfurization, 2013MRS Fall Meeting, 12月5日、Boston

Y.Tasaki, T.Kuzuya, S.Hirai, V.Kaminskii and M.Ohta, Synthesis of  $\text{SmS}_x$  via a Solid Phase Reaction between  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  and  $\text{SmH}_3$  and Their Thermoelectric Properties, 2013MRS Fall Meeting, 12月2日、Boston

T.Suhara, R.E.Nikolaev, I.Vasilyeva, T.Kuzuya, S.Hirai and M.Ohta, Synthesis of  $\text{La}_2\text{S}_3$  Single Crystals by SnS Flux Method and Their Thermoelectric Properties, 2013MRS Fall Meeting, 12月2日、Boston

三上 慎太郎、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、固相反応焼結による不定比 CZTS の作製と熱電特性、日本金属学会 2013 年秋期講演大会(第 153 回) 9月18日、金沢大学

井川 叔、葛谷俊博、平井伸治、廃リチウムイオン二次電池正極活物質の真空焙焼における Li の挙動、日本金属学会 2013 年秋期講演大会(第 153 回) 9月17日、金沢大学

栖原辰郎、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、R.Nikolaev, I.Vasilyeva, SnS フラックスを用いた  $\text{Th}_3\text{P}_4$  型立方晶  $\text{La}_2\text{S}_3$  単結晶の新規育成法、資源・素材 2013 (札幌)、9月5日、北海道大学

岩澤匡晃、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、R.Nikolaev, I.Vasilyeva,  $\text{TiS}_3$  ガスを利用した  $\text{TiS}_2$  単結晶の育成とその焼結体の作製、資源・素材 2013 (札幌)、9月4日、北海道大学

栖原辰郎、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、R.Nikolaev, I.Vasilyeva, フラックス法による熱電材料用高融点ランタン硫化物単結晶の育成、平成 25 年

度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション、7月26日、室蘭工業大学

⑲ 田崎洋平、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、V.Kaminskii,  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  と  $\text{SmH}_3$  の直接反応による  $\text{SmS}$  の合成と焼結体の作製、平成 25 年度日本金属学会・日本鉄鋼協会両北海道支部合同サマーセッション、7月26日、室蘭工業大学

⑳ M.Kunii, M.Ohta, P. Jood, T.Kuzuya and S.Hirai, Low-Temperature Preparation of Layer-Structured Thermoelectric Sulfides by  $\text{CS}_2$  Sulfurization, ICT2013, 7月3日、Kobe

㉑ 山本龍介、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、硫黄蒸気中アニールを利用した  $\text{TiS}_{2-x}$  単結晶育成と熱電材料の開発、資源・素材学会平成 25 年度春季大会、3月29日、千葉工業大学

㉒ 栖原達郎、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、R.Nikolaev, I.Vasilyeva, SnS フラックスを用いた熱電材料用希土類硫化物の合成、2012 年日本金属学会(第 151 回)秋期講演大会、9月19日、愛媛大学

㉓ 國井 勝、太田道広、山本 淳、葛谷俊博、平井伸治、 $\text{TS}_2$  (T: Ti, Cr) 層を基本構造に持つ層状硫化物の熱電特性、2012 年日本金属学会(第 151 回)秋期講演大会、9月19日、愛媛大学

㉔ 表 恭平、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、西当弘隆、銅およびリチウムシェブレル相化合物の合成と焼結体の熱電特性、2012 年日本金属学会(第 151 回)秋期講演大会、9月19日、愛媛大学

㉕ 田崎洋平、葛谷俊博、平井伸治、太田道広、V.Kaminskii,  $\text{SmS}$  熱電材料の合成と焼結、2012 年日本金属学会(第 151 回)秋期講演大会、9月19日、愛媛大学

## 【産業財産権】(計 1 件)

取得状況

名称：希土類セスキ硫化物の結晶成長方法  
発明者：平井伸治、葛谷俊博、ルスランニコラエフ、インガバシリバ  
権利者：室蘭工業大学  
種類：特許  
番号：特願 2013-020653  
出願日：2013 年 2 月 5 日

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

平井伸治 (HIRAI Shinji)  
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 (KUZUYA Toshihiro)  
室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号 00424945