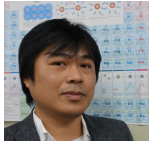


硫化物熱電材料：環境にやさしい熱電発電の実現へ



太田 道広

省エネルギー研究部門 熱電変換グループ
主任研究員 博士 (情報工学)

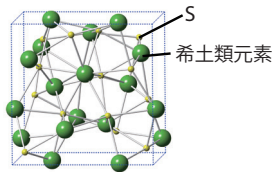
ohta.michihiro@aist.go.jp, <http://staff.aist.go.jp/ohta.michihiro/>

熱電材料には、実用化のために満たさなければいけない要求がいくつかある。中でも重要な二つの要求は、①高性能であることと、②主成分に希少・毒性元素を含まないことである。この二つの要求を満たす熱電材料として、近年、硫化物に注目が集まっている。私たちは、新しい硫化物熱電材料として熱電変換鉱物の開発に成功し、この分野で世界をリードしている。

はじめに

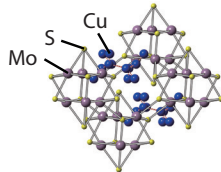
熱電材料の性能は、無次元の熱電性能指数 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ で表される。ここで、 S はゼーベック係数、 T は絶対温度、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。既存の熱電材料の ZT は 0.8 ~ 1.0 程度であり、それらには毒性元素の鉛や希少金属のテルルなどが含まれている。熱電発電の幅広い実用化を達成するためには、 ZT の向上が必要である。さらに、熱電材料を社会に受け入れてもらうためには、その主成分に希少・毒性元素を含まないことが重要である。

この二つの要求（高性能と低環境負荷）を満たす熱電材料として、我々は硫化物に注目している。硫化物の主成分の硫黄は、身の回りに多量に存在し、資源的に豊富で安全な元素である。我々は、様々な新規硫化物熱電材料の開発に成功しており、この分野で世界をリードしている。



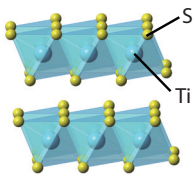
希土類硫化物
 $\text{NdGd}_{1.02}\text{S}_3$ (n型)
 $ZT = 0.51$ at 680°C

Ohta M. et al., *J. Electron. Mater.*, 2009, 38, 1287.



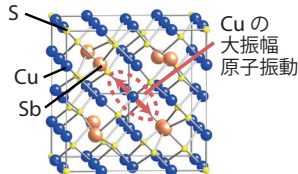
シェブレル相硫化物
 $\text{Cu}_{4.0}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (p型)
 $ZT = 0.4$ at 680°C

Ohta M. et al., *J. Electron. Mater.*, 2010, 39, 2117.



層状硫化物
 $\text{Ti}_{1.008}\text{S}_2$ (n型)
 $ZT = 0.34$ at 390°C

Ohta M. et al., *Acta Mater.*, 2012, 60, 7232.



テトラヘドライト
 $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (p型)
 $ZT = 0.8$ at 400°C

Suekuni K. et al., *J. Appl. Phys.*, 2013, 113, 043712.

我々の研究グループで開発に成功した硫化物熱電材料

自然界に存在する鉱物を模倣した熱電材料

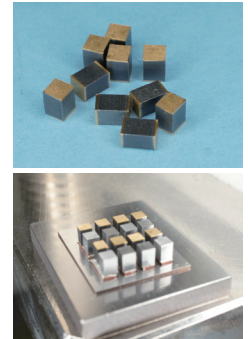
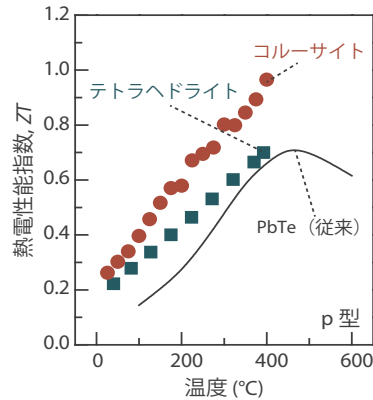
自然界に存在する鉱物で、さらに主成分が環境にやさしい Cu と S であるテトラヘドライト ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) とコルーサイト ($\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{E}_6\text{S}_{32}$ (A: V, Nb, Ta; E: Si, Ge, Sn)) と同じ組成を有する人工合成物において、我々は優れた熱電性能を達成することに成功した。

テトラヘドライトとコルーサイトの魅力は、シリカガラスの半分程度という極端に低い熱伝導率 ($1.0 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以下) である。テトラヘドライトについて、我々は、放射光を用いた粉末 X 線回折実験を実施して、結晶構造内で一部の Cu 原子が大振幅で振動していることを明らかとした。この Cu の異常振動は、熱を運ぶフォノンの輸送を阻害して熱伝導率を大きく低減させる。

さらに、我々は、テトラヘドライトにおいて Cu の一部を

Ni で置換することで、p 型のキャリア濃度の制御が可能となり、出力因子を最適化できることを見出した。Ni 置換により、 ZT は大きく改善され、400°C 付近において高い $ZT = 0.8$ を示す。

同様に、コルーサイトでもキャリア濃度の制御によって高い $ZT = 1.0$ (400°C) を示す。これらの値は、既存の鉛フリー硫化物の中で最も高い値である。現在、材料研究のみならず、モジュール開発も進めている。



開発を進めているテトラヘドライトとコルーサイトの熱電性能指数 ZT と熱電素子の外観

まとめと今後の展開

鉱物資源として古くから知られていた硫化銅鉱物が、熱電材料として有望であることを見出したこの成果は、環境にやさしい高性能熱電変換鉱物の開発に突破口を開くものである。今後、産業界のニーズを組む取りながら、実用化への道を探っていききたい。

関連業績

原著論文：

- Suekuni K., Ohta M., Koyano M. et al., *J. Appl. Phys.*, 2013, 113, 043712.
- Suekuni K., Ohta M., Takabatake T. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105, 132107.
- Suekuni K., Ohta M., Takabatake T. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 119, 175105.

日本語解説：

- 末國 晃一郎, 高島 敏郎, 太田 道広, 山本 淳, までりあ, 2015, 54, 335.

特許：

- 特願 2015-154340 (2015年8月4日出願).
- 特願 2016-050803 (2016年3月15日出願).
- 特願 2016-115935 (2016年6月10日出願).

プレス記事：

- 低環境負荷の人工硫化銅鉱物で高効率な熱電変換を可能に (2014年10月6日).

- 自然界に存在する鉱物で熱電発電を可能に (2013年2月15日).

謝辞

ここで紹介した成果の一部は、九大の末國晃一郎准教授、広大の高島敏郎教授、CRISMAT の LEBEDEV Oleg I. 博士と BERTHEBAUD David 博士、北陸先端大の小矢野幹夫准教授、産総研熱電変換グループとの共同研究で成し遂げられた。本研究の一部は、科研費 25420699 と 15F15068 (JSPS)、二国間交流事業 (JSPS)、革新的エネルギー技術国際共同研究開発 (経産省) からの支援によって実施した。