

■受領No.1367

高効率金属硫化物ナノ粒子熱電変換材料の創製

代表研究者

前之園 信也

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・マテリアルサイエンス系 教授



1. 研究目的

1950年代から本格的な研究開発が始まった熱電材料であるが、熱電変換効率の向上は、エレクトロニクス分野における半導体の集積密度の増大速度とは異なり、過去約60年間非常にゆっくりとしたペースで進んできた。その理由は、熱電変換効率を表す無次元性能指数 $ZT=S^2\sigma T/(\kappa_{el}+\kappa_{lat})$ (S :ゼーベック係数、 σ :電気伝導率、 κ_{el} :電子熱伝導率、 κ_{lat} :格子熱伝導率、 T :温度) からわかるように、 ZT 値の増大のためには、 S および σ が大きく、熱伝導率($\kappa=\kappa_{el}+\kappa_{lat}$)が小さくなければならないにもかかわらず、一般の熱電材料では σ と κ_{el} には正の相関、 σ と S には負の相関があり、これらを独立に制御するのは難しかったためである。熱電材料をエネルギーハーベスティングへ本格利用するには、廃熱量が多い 200°C 以下の低温領域において $ZT>2$ を達成する高性能熱電材料の開発が求められる。

もう一つの問題として、既存の高性能熱電材料は Te や Se といった希少で毒性が高い第16族元素(カルコゲン)を含んでおり、例え将来的に $ZT>2$ ($<200^\circ\text{C}$)を達成できても、広範な実用化を考えると元素戦略やサステナビリティの観点から難がある。一方、同じカルコゲンの硫黄は、地殻中の存在度が Te や Se に比べはるかに高く、毒性も低い。2011年に方輝銅鉱($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$)やデュルレ鉱($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$)が比較的高い ZT ($0.5@673\text{K}$)を示すことが報告され[1]、その後、四面銅鉱

($\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) [2]やコルース鉱($\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ [$\text{A}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M}=\text{Sn}, \text{Ge}$]) [3,4]などの硫化銅鉱物がさらに高い ZT ($\sim 0.6@600\text{K}$)を示すことが見出されている。だが、環境に優しい銅硫化物系熱電材料は、 Te や Se を用いた従来型の熱電材料に比べると ZT が低いことが課題であり、実用化に向けては ZT の更なる改善が必須である。

我々はこれまで、他の銅硫化物系材料に比べると耐久性、生産性、拡張性の面で優れていると考えられる硫化銅錫(Cu_2SnS_3)に着目し、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ の単分散ナノ粒子を化学合成し[5]、そのナノ粒子をビルディングブロックとしてナノコンポジット熱電材料を作製したところ、 $ZT=0.64$ ($@673\text{K}$) (バルクの Cu_2SnS_3 の約20倍)まで到達している[6]。本研究では、種々の銅硫化物系熱電材料の単分散ナノ粒子を化学合成し、このナノ粒子を粒成長を抑制しながら焼結することで熱電材料を創製し、マルチスケール欠陥構造と物性の相関を明らかにすることを目的とする。その結果として、 $ZT>1$ となる銅硫化物系熱電材料の創製を目指す。

2. 研究内容

2.1 $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_5$ ナノ粒子の化学合成とそれらを用いたナノ構造熱電材料の創製

銅スズ硫化物に亜鉛やアルミニウムを添加した $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_5$ ナノ粒子を化学合成し、このナノ粒子をパルス通電加圧焼結法によって焼結するこ

とでナノ構造熱電材料を創製した。組成 x を変化させた際の熱電変換性能を調べたところ、 $x=0$ の場合、すなわち $\text{Cu}_3\text{ZnSnS}_5$ において最も高い ZT 値 (0.39@658K) を観測した (図1) [7]。Cu-Zn-Sn-S 系化合物で最も良く知られた $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) の場合、これまで報告されている ZT 値は $\text{ZT} = 0.026$ (@700K) [8] であり、Cu ドープされた CZTS でも $\text{ZT} = 0.14$ (@700K) [8] であることから、Cu-Zn-Sn-S 系化合物としては最高の ZT 値を示したと言える。

一方、 $x=1$ の場合、すなわち $\text{Cu}_3\text{AlSnS}_5$ (CATS) では、熱伝導率が高くなり過ぎたため ZT 値は低かったものの (0.12@668K)、極めて高い電気伝導度と低い格子熱伝導率 ($0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を有しており (図1)、キャリア濃度を最適化することで出力因子を維持したままキャリア熱伝導率を低減できれば、ZT の向上が可能であることがわかった。

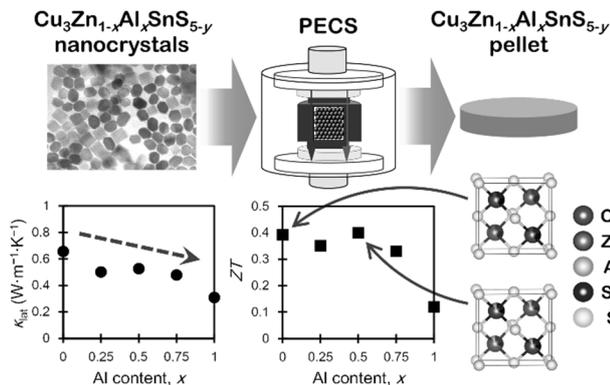


図1 化学合成した $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_{5-y}$ ナノ粒子を焼結して得られたナノ構造熱電材料の模式図と、その熱電特性の組成依存性。

2.2 $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$ ナノ粒子の化学合成とそれらを用いたナノ構造熱電材料の創製

CATS のキャリア濃度を調節するために Al を Ga で置換した $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$ ナノ粒子を化学合成し、このナノ粒子をパルス通電加圧焼結法によって焼結することでナノ構造熱電材料を創製し、Ga 置換のキャリア輸送特性に及ぼす影響を調べた [9]。その結果、 $x=0.5$ の場合に最も高い ZT 値 (0.26@665K) が得られた (図2)。この第一の理由は、Ga ドープ

によって CATS に比べ電気伝導度が低下したことで、キャリア熱伝導率が低減され、結果として熱伝導率が下がったためである。 $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$ ($0.25 \leq x \leq 1$) について、キャリア濃度、ホール移動度、活性化エネルギー、結晶構造、結晶格子歪み、格子熱伝導率、および ZT 値といったパラメータ間の相関を調べたところ、 $\text{Cu}_3\text{Al}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{SnS}_5$ で最も高い ZT 値を示した第二の理由は、主に閃亜鉛鉱 (Zinc Blende, ZB) 相の割合が最も高く、その結果として出力因子が最大となったためであることがわかった (図2)。

現在、CATS の高すぎる電気伝導度を低減させキャリア熱伝導率を下げる試みとして、CATS ナノ粒子と Cu_2SnS_3 (CTS) ナノ粒子を配合して焼結することで、CATS マトリクス中に CTS がナノインクルージョンとして存在するようなナノコンポジット熱電材料を作製中である。

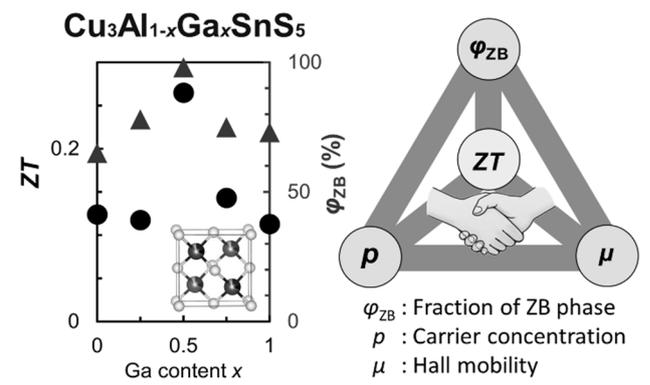


図2 化学合成した $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$ ナノ粒子を焼結して得られたナノ構造熱電材料の熱電特性の組成依存性と其主要因を表す模式図。

References

- [1] Z.-H. Ge et al., Chem Commun. 47, 12697, 2011
- [2] K. Suekuni et al., J. Appl. Phys. 113, 043712, 2013
- [3] K. Suekuni et al., Appl. Phys. Lett. 105, 132107, 2014
- [4] K. Suekuni et al., J. Mater. Chem. A 4, 15207, 2016
- [5] S. Maenosono et al., Appl. Phys. Lett. 111, 263105, 2017
- [6] S. Maenosono et al., ACS Appl. Nano Mater. 1, 4819, 2018

- [7] S. Maenosono et al., *ACS Omega* 4, 16402, 2019
 [8] H. Yang et al., *Nano Lett.* 12, 540, 2012
 [9] S. Maenosono et al., *ACS Appl. Energy Mater.*

3. 発表 (研究成果の発表)

3.1 原著論文

P. Dwivedi, M. Miyata, K. Higashimine, M. Takahashi, Mi. Ohta, K. Kubota, H. Takida, T. Akatsuka, and S. Maenosono, Nanobulk Thermoelectric Materials Fabricated from Chemically Synthesized $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_{5-y}$ Nanocrystals. *ACS Omega*, 4, 15, 16402 (2019)

T. Nakada, M. Takahashi, C. Shijimaya, K. Higashimine, W. Zhou, P. Dwivedi, M. Ohta, H. Takida, T. Akatsuka, M. Miyata, and S. Maenosono, Gram-Scale Synthesis of Tetrahedrite Nanoparticles and Their Thermoelectric Properties. *Langmuir*, 35, 49, 16335 (2019)

P. Dwivedi, M. Miyata, K. Higashimine, M. Takahashi, W. Zhou, M. Ohta, and S. Maenosono, Effect of Gallium Substitution in $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$ Nanobulk Materials on Thermoelectric Properties. *ACS Applied Energy Materials*

3.2 国際学会

P. Dwivedi, W. Zhou, M. Ohta, M. Miyata, H. Takida, K. Kubota, T. Akatsuka, and S. Maenosono, Synthesis of $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{SnS}_5$ (M = Metal) Nanocrystals as Building Blocks for Sustainable Thermoelectric Materials. 第70回コロイドおよび界面化学討論会 (Okinawa Colloids 2019), Bankoku Shinryokan, Nago, Okinawa, 3-8 November 2019.

P. Dwivedi, W. Zhou, M. Ohta, M. Miyata, H. Takida, T. Akatsuka, and S. Maenosono, Nanobulk Thermoelectric Materials Fabricated from Chemically Synthesized $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_5$ Nanocrystals. 38th Annual International Conference on Thermoelectrics and 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2019), Hwabaek International Convention Center, Gyeongju, South Korea, 30 June - 4 July 2019.

W. Zhou, P. Dwivedi, K. Higashimine, M. Miyata, M. Ohta, H. Takida, T. Akatsuka, and S. Maenosono, Structure-Property Relations in Thermoelectric Nanobulk Materials Fabricated from Cu_2SnS_3 Nanoparticles. 38th Annual International Conference on Thermoelectrics and 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2019), Hwabaek International Convention Center, Gyeongju, South Korea, 30 June - 4 July 2019 (Wei Zhou received Best Poster Award).