

# コロイド法による海島構造制御を通じた 高性能硫化物系ナノコンポジット熱電材料の創製

北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス系 前之園信也

Nanocomposite Thermoelectric Materials Created *via* Sea-Island Structure Control by  
Colloidal Technique

Shinya Maenosono

School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology

p型およびn型の種々の硫化物系熱電ナノ粒子を化学合成し、それらをコロイド法によって混合した後焼結することで、多種多様なホスト-ナノインクルージョン構造を有するp型及びn型ナノコンポジット熱電材料を創製した。ナノ粒子の組成、大きさ、形状を変化させることで原子・ナノスケールの欠陥構造を精密に制御した。また、ナノインクルージョンとなるナノ粒子の凝集状態と配合比を変化させることでメソスケールの欠陥構造を制御した。このように原子スケールからメソスケールにわたる階層的欠陥構造を制御することにより、熱電性能の変調が可能であることを実証した。

By chemically synthesizing various p- and n-type sulfide-based thermoelectric nanoparticles, mixing them by the colloid method, and then sintering them, p- and n-type nanocomposite thermoelectric materials having a wide variety of host-nano-inclusion structures are obtained. By changing the composition, size, and shape of nanoparticles, the atomic and nanoscale defect structures were precisely controlled. In addition, the mesoscale defect structure was controlled by changing the aggregated state and mixing ratio of nanoparticles that become nano-inclusions. By controlling the hierarchical defect structure from the atomic scale to the mesoscale in this manner, it was demonstrated that the thermoelectric performance can be modulated.

## 1. はじめに

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ことを考える場合、既存の熱電材料では廃熱量が多い200℃以下の低温領域において熱電変換効率が低いという問題がある。加えて、既存の材料系はPb、Te、Seといった希少及び／または毒性が高い元素を含んでいる。産業応用上の観点からは、地球上に豊富に存在し、かつ毒性の低い元素のみからなる高性能熱電材料の開発が求められる。TeやSeと同じ第16族元素の硫黄は、地殻中の存在度がTeやSeに比べ高く、毒性も低い。2011年に方輝銅鉍やデュルレ鉍などの硫化銅鉍物が比較的高い無次元性能指数 $ZT$ (0.5@673K)を示す<sup>1)</sup>ことが報告されて以来、四面銅鉍やコルース鉍などさらに高い $ZT$ (~0.6@600K)を示す硫化銅鉍物が見出されているが<sup>2-4)</sup>、TeやSeを用いた従来材料に比べるとまだ $ZT$ が低く、実用化に向けては $ZT$ の更なる改善が必須である。

$ZT$ 向上の一つの方法論として階層的欠陥構造制御が注目されている。これは熱電材料

内部に原子スケールからメソスケールに亘る様々な空間スケールの欠陥構造を導入し、出力因子を向上すると同時に格子熱伝導率を低減することで  $ZT$  を向上させる方法である。最近我々は銅スズ亜鉛硫化物 ( $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ ) の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熱電材料を創製し、 $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  バルク結晶の約 10 倍の  $ZT$  値 ( $0.37 @ 673\text{K}$ ) を達成した<sup>5)</sup>。さらに、電気伝導率 ( $\sigma$ ) と熱伝導率 ( $\kappa$ ) がどちらも高い  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$  ( $ZT=0.37$ ) と、 $\sigma$  及び  $\kappa$  がどちらも低い  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$  ( $ZT=$

$0.33$ ) の 2 種類のナノ粒子を 9:1 の割合で配合して焼結することで、各々の長所を併せ持つ (高  $\sigma$  かつ低  $\kappa$ ) ナノコンポジットの創製に成功し、 $ZT=0.64 (@670\text{K})$  を達成した (Fig.1)<sup>6)</sup>。興味深いことに、同じ割合で配合した場合でも、各々のナノ粒子を粒子レベルで均一に混合した場合には  $ZT$  の向上は見られず、 $ZT=0.33 (@670\text{K})$  にとどまった。 $ZT$  の大幅な向上が見られたのは、各々のナノ粒子がある程度凝集した状態で混合した時のみであった。このような振る舞いは有効媒質理論からは大きく外れるものであり、出力因子を低下させず、フォノン散乱を効率的に助長するために最適な海島構造が存在し、海島構造を最適化することによって  $ZT$  を大きく改善することが可能であるということを示している。ホストとナノインクルージョンの組み合わせによっては変調ドーピング効果も発現させ得るため、さらなる  $ZT$  向上が期待できる。

そこで、本研究の目的は、種々 (p 型および n 型) の硫化物ナノ粒子 (希少元素や毒性元素を含まない) を化学合成し、それらのナノ粒子をビルディングブロックとして、従来の手法では作製することが極めて困難な階層的欠陥構造を有するナノコンポジット熱電材料を自在に創製し、ナノ・メソスケールの海島構造が熱流及び電流の輸送挙動に及ぼす影響を明らかにすることとした。従来の熱電材料の製造法は、溶融法、粉末冶金法、物理気相成長など比較的シンプルな手法に限られている。これらの手法は、純度が高く結晶性の良い化学量論的な熱電材料を作製するのには向いているものの、階層的欠陥構造を有する熱電材料を作製するのに向いている方法とは言い難い。一方、我々の提案するコロイド化学的手法 (以下、コロイド法と呼ぶ) は、階層的欠陥構造を有する熱電材料を作製するのに適している。例えば、原子スケール欠陥 (点欠陥) は、ナノ粒子への不純物ドーピングや不定比性制御によって容易に制御することができ、ナノスケール欠陥 (結晶粒界) はナノ粒子の大きさや形状を変えることで精密に制御できる。メソスケール欠陥 (ホスト-ナノインクルージョン構造) は、ホストとなるナノ粒子とインクルージョンとなるナノ粒子の組み合わせを選択したり、ナノ粒子凝集状態を調節したりすることで自在に制御できる。Fig.2 にその概念図を示す。

まず、原子スケールの欠陥が導入されたナノ粒子 A とナノ粒子 B をそれぞれ化学合成する。ナノ粒子 B をナノインクルージョンとしナノ粒子 A をホストとした場合、ナノ粒子 A の分散液中にナノ粒子 B の分散液を少量混合する。その際、ナノ粒子の表面配位子 (単分散なナノ粒子の化学合成には必須) に応じて適切な貧溶媒を選択することでナノ粒子の

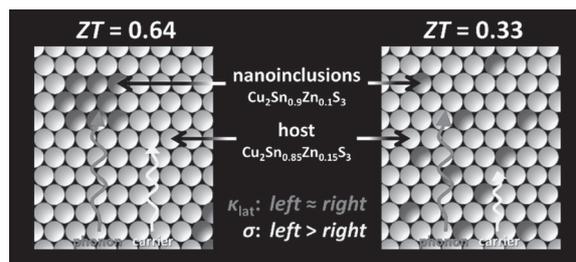


Fig.1 組成の異なる 2 種類の銅スズ亜鉛硫化物ナノ粒子 ( $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$  と  $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$ ) を 9:1 の体積割合で配合して焼結したナノコンポジットの模式図<sup>6)</sup>。(左)ナノ粒子が凝集した状態で混合した場合 ( $ZT=0.64$ )、(右)ナノ粒子を粒子レベルで均一に混合した場合 ( $ZT=0.33$ )。

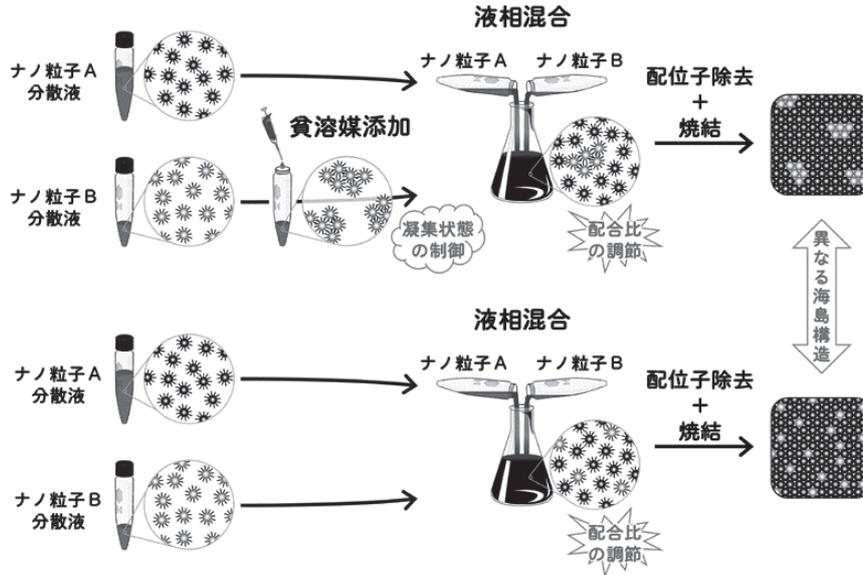


Fig. 2 コロイド法によるナノコンポジット熱電材料の作製スキーム。

コロイド分散安定性を制御し、所望の大きさの凝集体を予め形成させておく (Fig. 2 上段)。ナノ粒子 A とナノ粒子 B を配合比を調節して液相混合した後、遠心分離によってナノ粒子粉末を得る。表面配位子を除去後、パルス通電加圧焼結法によってペレット化する。ナノ粒子 B の分散状態の違いにより、同じ体積分率でも異なる海島構造を得ることができる。我々は既に種々の硫化物ナノ粒子の化学合成法と凝集状態の制御法を確立しており、これらのナノ粒子を任意の割合で配合することが可能である。

## 2. p型硫化物系ナノコンポジット熱電材料

### 2.1. $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_{5-y}$ ナノ粒子と $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$ ナノ粒子

$\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_{5-y}$  ナノ粒子を化学合成し、このナノ粒子を焼結することで熱電材料を創製した。 $x=0$  において最も高い  $ZT$  値 ( $0.39@658\text{K}$ ) を観測した (Fig. 3)<sup>7)</sup>。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  $0.026(@700\text{K})$  であり、Cu ドープされた CZTS でも  $ZT=0.14(@700\text{K})$ <sup>8)</sup> 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。

一方、 $x=1$  の場合 [ $\text{Cu}_3\text{AlSnS}_5$  (CATS)] では、熱伝導率が高くなり過ぎ  $ZT$  値は低かったが ( $0.12@668\text{K}$ )、極めて高い電気伝導度と低い格子熱伝導率を有しており、キャリア濃度を最適化することで  $ZT$  の向上が可能であることがわかった。キャリア濃度を調節するために Al を Ga で置換した

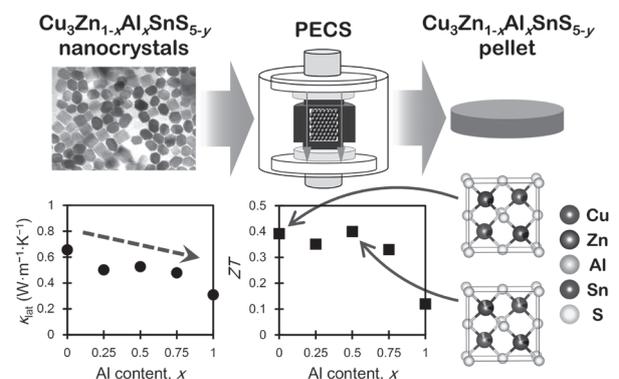


Fig. 3  $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_{5-y}$  ナノ粒子とそれらを焼結して作製したナノ構造熱電材料<sup>7)</sup>。

$\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$  ナノ粒子を合成し焼結することで熱電材料を創製し、Ga 置換のキャリア輸送特性に及ぼす影響を調べた。その結果、 $x=0.5$  の場合に最も高い ZT 値 ( $0.26@665\text{K}$ ) が得られた (Fig.4)<sup>9)</sup>。また、CATS ナノ粒子に  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  ナノ粒子を配合することで、CATS の極めて高い電気伝導率を大幅に低減させることにも成功した。

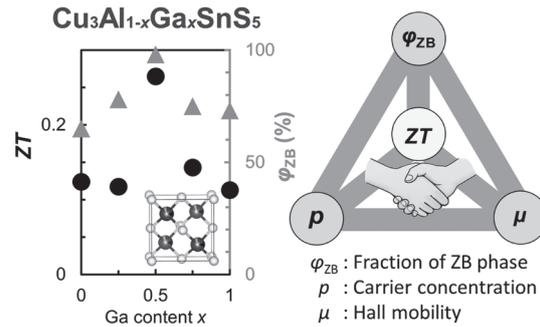


Fig.4  $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$  ナノ粒子とそれらを焼結して作製したナノ構造熱電材料<sup>9)</sup>。

## 2.2. カルコパイライト( $\text{CuFeS}_2$ )系ナノ粒子

$\text{CuFeS}_2$  と、Zn や Se をドーピングした  $\text{CuFeS}_2$  ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ 、 $\text{CuFe}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ ) ナノ粒子を化学合成した。これらのナノ粒子を  $500^\circ\text{C}$  で 15 分間、 $300\text{MPa}$  の圧力でホットプレスを行い、ペレットを作製した。 $330\sim 675\text{K}$  の温度領域におけるペレットの熱・電気輸送特性を測定した。Zn のドーピング量を変えて性能を評価したところ、最も高い電気伝導率と出力因子を有する組成は  $\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{FeS}_2$  であることが分かった。また、 $\text{CuFeS}_2$  の熱伝導率は閃亜鉛鉱型結晶構造に由来して先天的に高く、Se をドーピングすることで熱伝導率を低減することが可能であることが分かった。そこで、 $\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{FeS}_2$  を海に  $\text{CuFe}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$  を島にしたナノ構造熱電材料を作製し、性能評価を行った。ペレットは質量比が 9:1 となるように  $\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{FeS}_2$  と  $\text{CuFe}_2\text{S}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$  を配合し、ホットプレスをすることで得た。電気伝導率は高い値を維持できたが、熱伝導率が期待どおりに下がりなかった。結果として海島構造を有するペレットの ZT は  $\text{CuFeS}_2$  や  $\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{FeS}_2$  と比較して向上せず、 $ZT=0.17(@662\text{K})$  であった。

## 3. n型硫化物系ナノコンポジット熱電材料

### 3.1. CoSbS ナノ粒子

パラコステイバイト ( $\text{CoSbS}$ ) は n 型熱電材料として有望な材料の一つである。本研究では、 $\text{CoSbS}$  ナノ粒子を化学合成し、それらを焼結して得られたナノ構造熱電材料の電気伝導機構を調べた<sup>10)</sup>。その結果、 $\text{CoSbS}$  ナノ構造熱電材料は、 $661\text{K}$  で  $\sigma = 141\text{S/cm}$  という高い電気伝導率を示した。また、低温領域 ( $<170\text{K}$ ) では Mott variable-range hopping 伝導、高温領域 ( $>300\text{K}$ ) ではバンド伝導であることがわかり、S 欠損に由来するドナー準位が存在し、その伝導帯からの深さは  $120\text{meV}$  程度であることを明らかにした (Fig.5)。ナノグレインに

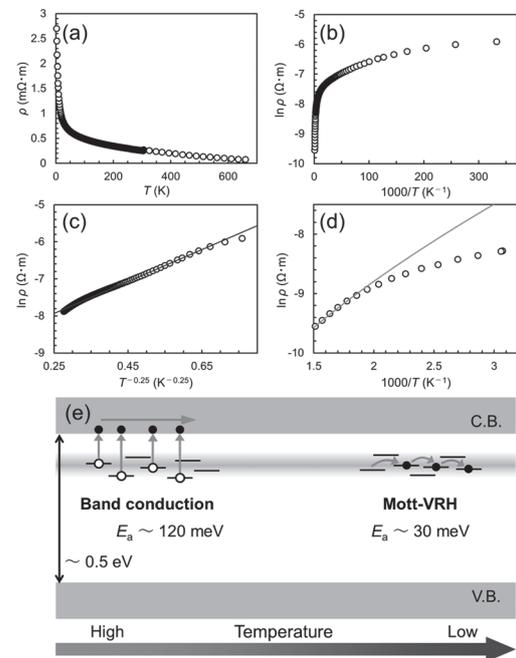


Fig.5  $\text{CoSbS}$  ナノ構造熱電材料の電気伝導機構<sup>10)</sup>。(a) 電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性、(b)  $\rho$  のアレニウスプロット、(c)  $\ln \rho$  を  $T^{-0.25}$  に対してプロットしたグラフ、(d)  $\rho$  のアレニウスプロット ( $300\sim 661\text{K}$  の温度範囲)、(e) バンド構造の模式図。

よるフォノン散乱の効果により、 $\kappa=2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ という低い熱伝導率を達成した。 $ZT$ 値は $0.05(@661\text{K})$ となり、これは既存の $\text{CoSbS}$ バルク熱電材料と同等の値であった。

### 3.2. $\text{CuFeS}_2$ -Agナノコンポジット

$\text{CuFeS}_2$  ナノ粒子にAgナノ粒子を配合して焼結したn型熱電材料を作製し、その熱電特性と電気輸送特性を調査した。 $\text{CuFeS}_2$  ナノ粒子に少量のAgナノ粒子を混合して焼結することで、Agナノ粒子の表面が硫化され、Fig.6aに示すようなタイプIIヘテロ接合を形成し、エネルギーフィルタリング効果により、ゼーベック係数( $S$ )が向上すると考えた。また、 $\text{Ag}_2\text{S}$ が形成される際に、S欠損が $\text{CuFeS}_2$ 母相内に生じ、キャリア密度が増加することで電気伝導率も向上するのではないかと考えた。これらの効果により、パワーファクター( $\text{PF}=\sigma S^2$ )が向上すると考え、海島構造の作製を行った。Agナノ粒子を、0.5、1、2wt%と添加量を変えて $\text{CuFeS}_2$ ナノ粒子と混合し、パルス通電焼結法により $450^\circ\text{C}$ で圧力 $30\text{MPa}$ を5分間かけることでペレットを作製した。

Fig.7にAgナノ粒子を含む海島構造の熱電性能評価結果をまとめた。配合するAgナノ粒子の量を0.5、1、2wt%と変えて検討したところ、1wt%以上では電気的性質に変化がなく、

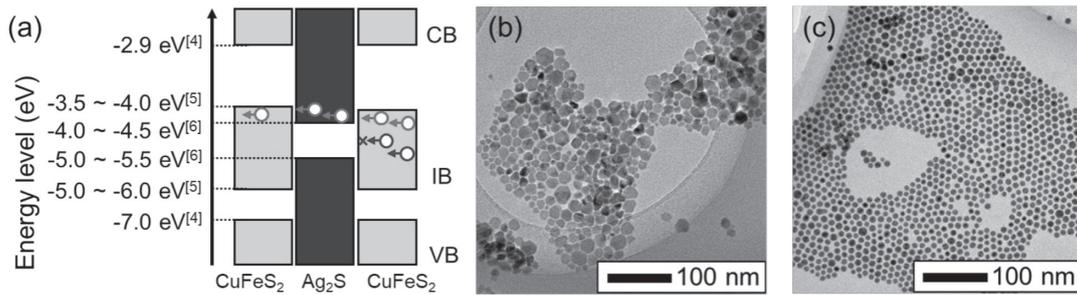


Fig. 6 (a) $\text{CuFeS}_2$ と $\text{Ag}_2\text{S}$ のバンドダイアグラム(CB:伝導帯、IB:中間バンド、VB:価電子帯)。(b) $\text{CuFeS}_2$ ナノ粒子と(c)Agナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真。

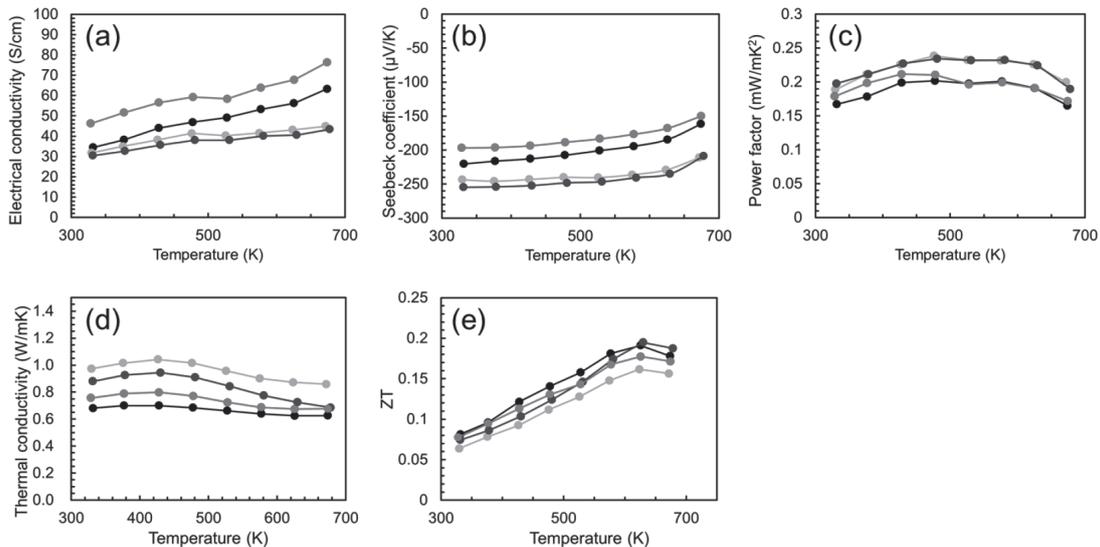


Fig. 7 (a)電気伝導率、(b)ゼーベック係数、(c)パワーファクター、(d)熱伝導率、(e) $ZT$ (黒： $\text{CuFeS}_2$ 、赤： $\text{CuFeS}_2$ -Ag0.5wt%、青： $\text{CuFeS}_2$ -Ag1.0wt%、緑： $\text{CuFeS}_2$ -Ag2.0wt%)。

パワーファクターの値は飽和した。しかし、Ag ナノ粒子の添加量に伴い、熱伝導率が増加した結果、性能指数は 1wt% 添加した際に最高値 ( $ZT=0.19$ ) を示した。

#### 4. まとめ

本研究では、種々の硫化物ナノ粒子を化学合成し、それらのナノ粒子をビルディングブロックとして、階層的欠陥構造を有するナノコンポジット熱電材料を創製し、ナノ・メソスケールの海島構造が熱流及び電流の輸送挙動に及ぼす影響を明らかにした。どのようなナノ粒子の組み合わせ、配合比、凝集状態が  $ZT$  向上に効果的かという普遍的な原理はまだ見出せていないものの、我々が提案する「コロイド法による海島構造制御を通じたナノコンポジット熱電材料の創製」というアプローチにより、熱電性能を変調することが可能であり、海島構造制御によって  $ZT$  の向上が見込めるということを実証した。

#### 5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであり、同助成会に心から謝意を表します。

#### 6. 参考文献

- 1) Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, Y.-X. Chen, Z.-X. Yu, Y. Liu and J.-F. Li, Chem Commun., 47, 12697 (2011).
- 2) K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka and T. Takabatake, J. Appl. Phys., 113, 043712 (2013).
- 3) F. S. Kim, K. Suekuni, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka and T. Takabatake, Appl. Phys. Lett., 105, 132107 (2014).
- 4) Y. Kikuchi, Y. Bouyrie, M. Ohta, K. Suekuni, M. Aihara and T. Takabatake, J. Mater. Chem. A, 4, 15207 (2016).
- 5) W. Zhou, C. Shijimaya, M. Takahashi, M. Miyata, D. Mott, M. Koyano, M. Ohta, T. Akatsuka, H. Ono and S. Maenosono, Appl. Phys. Lett., 111, 263105 (2017).
- 6) W. Zhou, P. Dwivedi, C. Shijimaya, M. Ito, K. Higashimine, T. Nakada, M. Takahashi, D. Mott, M. Miyata, M. Ohta, H. Miwa, T. Akatsuka and S. Maenosono, ACS Appl. Nano Mater., 10, 31977 (2018).
- 7) P. Dwivedi, M. Miyata, K. Higashimine, M. Takahashi, M. Ohta, K. Kubota, H. Takida, T. Akatsuka and S. Maenosono, ACS Omega, 4, 16402 (2019).
- 8) H. Yang, L. A. Jauregui, G. Zhang, Y. P. Chen and Y. Wu, Nano Lett., 12, 540 (2012).
- 9) P. Dwivedi, M. Miyata, K. Higashimine, M. Takahashi, W. Zhou, M. Ohta and S. Maenosono, ACS Appl. Energy Mater., 3, 5784 (2020).
- 10) S. Fei, M. Miyata, M. Takahashi, P. Dwivedi, W. Zhou, M. Ohta and S. Maenosono, AIP Adv., 10, 075021 (2020).