

令和元年6月10日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13838

研究課題名(和文)有機・無機複合化による熱電変換効率の向上

研究課題名(英文) Enhancement of thermoelectric efficiency by combining organic and inorganic materials

研究代表者

花咲 徳亮 (Hanasaki, Noriaki)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：70292761

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：熱電材料において変換効率を向上させるため、熱を運ぶ音響フォノン、ラットリングを起こす原子で散乱する事が行われる。有機分子には多くの分子内振動モードがある。これらのモードを活用できれば有意義である。我々は無機層状化合物に陽イオンの有機分子を電気化学的な方法で導入する事を試みた。電子的キャリアを注入する事で電気伝導率を向上させるとともに、熱伝導率を下げる事に成功した。これは導入された有機陽イオンがフォノンの散乱に有効であったためと考えられる。本研究を通じて、変換効率を向上させる事ができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

簡便に熱を電気エネルギーに変換できれば、社会の省エネルギーに貢献できる。このような働きをする物質は熱電物質と呼ばれる。変換効率を上げるには、熱電物質内における熱の流れを減らす必要がある。本研究では、無機化合物に有機分子を導入し、熱を運ぶフォノンを有機分子で散乱させる事を試みた。実験の結果、熱伝導率を下げて変換効率を向上させる事に成功した。熱電効果に有利な無機化合物と、熱伝導を阻害する有機分子を組み合わせる有効性が確かめられた。

研究成果の概要(英文)：In the thermoelectric materials, the acoustic phonon, which contributes to the heat conductance, is scattered by the rattling of the atoms. The organic molecules have many intramolecular vibration modes. These many modes have the advantage of the scattering of the phonon. We studied the effect of the intercalation of the organic cations such as hexylamine into the inorganic layered compound SnSe₂ by the electrochemical methods. The electric conductivity increases by the electron doping, and the heat conductivity decreases, since the organic molecules cause the scattering of the phonon. By the intercalation of the organic molecules, we succeeded in the enhancement of the dimensionless figure of merit.

研究分野：物性物理学

キーワード：熱電変換 電気化学 無機物質 有機分子

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱を電気エネルギーに変換する効果を熱電効果と言う。その変換効率は、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率で決まる。この効率を向上するには、ゼーベック係数および電気伝導率の高い値を維持して熱伝導率を低減させればよい。そのため、電子を散乱せずに熱を運ぶ音響フォノンのみを散乱する必要がある。一つの方法として、熱電効果と電気伝導に寄与する伝導層と、熱伝導率を下げる役目をする絶縁層を作るブロック層の考え方がある。熱を伝達するフォノンを散乱するため、ラットリングを起こす原子を絶縁層に配置するとよい。従来、無機化合物においては、籠状構造の中に単原子を配置する事が多いが、その振動モードの数は限られたものになる。もしより多くの振動モードを利用できれば、フォノンを効率的に散乱でき熱伝導の低減できるはずである。

2. 研究の目的

有機分子には多くの分子内振動モードがある。これらの振動モードをラットリングに利用できれば、効率良くフォノンを散乱し、熱伝導率を下げられると期待される。そこで本研究では、伝導層としてゼーベック効果と電気伝導性に有利な無機層状化合物を利用し、絶縁層には音響フォノンを散乱する有機分子を配置した物質を作成する事を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、母物質となる無機層状化合物として SnSe および SnSe₂ を作製し、ヘキシルアミン等の有機分子を電気化学的に導入する事を試みた。SnSe は、近年高い熱電変換効率が報告されており、有望な物質である。これらの無機層状化合物はブリッジマン法で作製した。原料の Sn と Se を石英管に真空封入し、高温にした後に徐冷する事で単結晶を作製した。ただし、SnSe 等と石英管の熱膨張率が大きく異なるために、降温時に石英管が割れてしまい、高温状態の試料が外気に触れて酸化してしまう。これを防ぐために、原料を石英管で二重に封管した。次に、ヘキシルアミン等の有機分子を電気化学的な方法(電解法)で導入する事(インターカレーション)を試みた。まずに、有機分子を DMSO(ジメチルスルホキシド)に溶かし、その有機溶液に、上記で作成した SnSe や SnSe₂ の結晶試料を漬けて電極とした(図 1)。写真では、試料を銅製のクリップでつり下げているが、有機溶液につけているのは試料の部分だけである。対の電極として白金棒をつけて、電極間に電流を流した。SnSe や SnSe₂ が陰極であるため、ヘキシルアミン等の陽イオンが導入される。有機陽イオンとともに DMSO も同時に導入されていると思われる。DMSO は経時変化で抜ける可能性があるため、電解した後の試料を水中に置いて DMSO を水に置換する事で、試料の安定性を向上させた。



図1. 電気化学的な方法で試料に有機分子を導入している様子。右側は試料のSnSe₂であり、左側は対電極(Pt)であり、両者とも溶液につけている。溶液はヘキシルアミンをDMSOに溶かしたものである。

4. 研究成果

まず SnSe の研究に着手した。図 1 に示した通り、ヘキシルアミン等の有機分子を DMSO に溶かし、その有機溶液に SnSe の電極と白金の電極をつけて電流を流した。しかし、残念ながら SnSe の結晶にはなんら試料形状の変化や X 線回折のパターン変化は起きなかった。このことから SnSe に有機分子は入らなかったと判断した。

次に、SnSe₂ にヘキシルアミンを電気化学的に導入する事を試みた。SnSe の場合と同様に、SnSe₂ を陰極として有機溶液に漬けて電流を流したが、通電中に試料が層間方向に膨張していく様子を目視で確認できた。実際、X 線回折を測定して層間方向の格子定数も大きくなった事を確かめ、有機陽イオンを導入されている事が分かった。さらに試料を水につけると、層間方向の格子定数は減少したが、電解前の元の層間方向の格子定数に比べると大きいことから、層間に導入されたヘキシルアミンは残っていると思われた。

合成した試料について電気伝導率とゼーベック効果を測定した。電解後の試料では、電気伝導率の大幅な上昇と、ゼーベック係数(絶対値)が減少を観測した。温度依存性も半導体的な振る舞いから金属的な振る舞いに変化した。ゼーベック係数が負である事からも、有機陽イオンの導入によって、電子的キャリアが注入されたと判断した。また図 2 に示した通り、電力因子を向上させる事ができた。

次に熱伝導率の測定を行った。電解する前の試料では、熱伝導率の温度依存性は降温とともに増加し 20K を境に減少するものであった。ヘキシルアミンの導入によって熱伝導率が減少する事が分かった(図 2)。キャリア数が増加すると電子伝導による熱伝導率が増加するが、

これ以上に格子による熱伝導率が減少した効果が大きかったと考えられる。ヴィーデマン・フランツ則を仮定して、電気伝導率から電子による熱伝導率を計算し、格子による熱伝導率を割り出した。その結果、有機分子の導入によって格子の熱伝導率は 5 割程度減少している事が分かった。当初の目論見通り有機分子がフォノンの散乱体として効果的に働いたと考えられ、有機分子を導入する有効性が示された。また、無次元性能指数は 1 桁近く向上した(図 2)。

電解法では通電時間によって有機陽イオンの導入量を制御できる。有機分子の導入量に対する依存性も詳細に調べた。その結果、有機陽イオン量の増加に伴って、電力因子と無次元性能指数も比例して増加する傾向が得られた。しかし、ホール効果の測定によると、キャリア密度は $\sim 1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ で飽和する傾向が見られた。

電解法では電流を流す方向を制御する事ができる。そこで、電解で一旦注入した有機陽イオンを、逆電解(最初に流した電流方向とは逆の方向に電流を流す事)によって有機陽イオンの数を減らす事(デインターカレーション)も試みた。実験の結果、キャリア数の減少によって電気伝導率は減少するものの、この効果以上にゼーベック係数(絶対値)が大きく増加した。そして、電力因子および無次元性能指数も逆電解によって向上する事が分かった。

この実験結果の原因を突き止めるため、X線回折実験やシミュレーションによって考察を進めた。最初の電解では X 線回折ピークの幅が広がっていた事から、導入された有機陽イオンの量が層毎に不均一であったと考えられる。そのため、過剰に有機陽イオンが入った層ではキャリア数が多くなり、その試料部分が試料全体のゼーベック係数を低下させ、電力因子や無次元性能指数の低減を招いたと考えられる。逆電解を行うと、まず過剰に有機陽イオンが入っている層から、有機陽イオンが少し抜けていくと考えられる。そして、有機陽イオンの量が層間で均一になった結果、上記のゼーベック係数の低下を防ぐ事ができるので、電力因子や無次元性能指数の値が向上したと考えられる。

種々の有機分子に対する効果を調べるため、ヘキシルアミン以外に、ブチルアミンやオクチルアミンにおいても電解によって有機陽イオンの導入を試みた。実験の結果、電解によって層間方向の格子定数が増加する傾向が見られ、有機陽イオンが導入される事が確かめられた。しかし、水中に置くと層間格子定数が元の値に戻ってしまった事から、導入した有機分子が抜けてしまったと考えられる。これらの事から、ヘキシルアミン以外の有機陽イオンは SnSe₂ に対して相性が良くない事が分かった。

以上の事をまとめると、我々は、無機層状化合物 SnSe₂ にヘキシルアミン等の陽イオンの有機分子を電気化学的方法でインターカレーションする事に成功した。電子的キャリアを注入する事で電気伝導率を向上させる一方で熱伝導率を下げる事に成功した。この結果、無次元性能指数を向上させる事ができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

T. Nishimura, H. Sakai, H. Mori, K. Akiba, H. Usui, M. Ochi, K. Kuroki, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Uwatoko, K. Katayama, H. Murakawa, and N. Hanasaki, Large enhancement of thermoelectric efficiency due to pressure-induced Lifshitz transition in SnSe, *Physical Review Letters*, **122**, 226601-1-6 (2019). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevLett.122.226601

S. Torigoe, T. Hattori, K. Kodama, T. Honda, H. Sagayama, K. Ikeda, T. Otomo, H. Nitani, H. Abe, H. Murakawa, H. Sakai, and N. Hanasaki, Nanoscale ice-type structural fluctuation in spinel titanates, *Physical Review B*, **98**, 134443-1-7 (2018). 査読有 DOI:10.1103/PhysRevB.98.134443

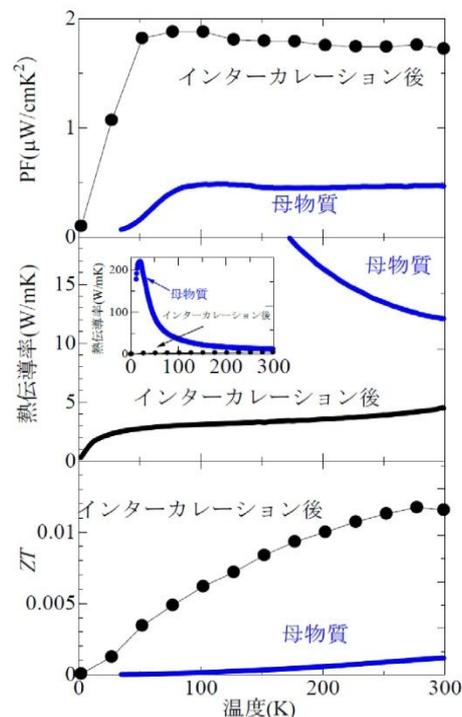


図2. SnSe₂ (母物質) と、電気化学的にヘキシルアミンが導入された試料(インターカレーション後)における電力因子(PF)、熱伝導率、無次元性能指数(ZT)の温度依存性。

R.Ishii, H.Murakawa, M.Nishi, M.Matsuda, H.Sakai, and N.Hanasaki, Electrochemical synthesis of phthalocyanine-molecular mixed crystals in dilute solution, Journal of Crystal Growth, **487**, 92-95 (2018). 査読有 DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2018.02.023

K.Yokoi, H.Murakawa, M.Komada, T.Kida, M.Hagiwara, H.Sakai, and N.Hanasaki, Enhanced magnetoresistance in the binary semimetal NbAs₂ due to improved crystal quality, Physical Review Materials, **2**, 024203-1-5 (2018). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.024203

N.Hanasaki, S.Shimomura, K.Mikami, Y.Nogami, H.Nakao, and H.Onodera, Interplay between charge density wave and antiferromagnetic order in GdNiC₂, Physical Review B, **95**, 085103-1-5 (2017). 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevB.95.085103

〔学会発表〕(計6件)

西村拓也、酒井英明、森仁志、秋葉和人、三宅厚志、徳永将史、上床美也、臼井秀知、越智正之、黒木和彦、片山敬介、坂本拓也、村川寛、花咲徳亮、p/n型 SnSe における外部圧力を利用したバレー構造と熱電特性の制御、日本物理学会第74回年次大会(2019年3月15日、九州大学)

西村拓也、酒井英明、森仁志、秋葉和人、三宅厚志、徳永将史、上床美也、臼井秀智、越智正之、黒木和彦、片山敬介、村川寛、花咲徳亮、外部圧力による SnSe のリフシツツ転移と熱電性能の向上、第3回固体化学フォーラム研究会(2018年6月12日-13日、京都大学化学研究所)

西村拓也、酒井英明、片山敬介、秋葉和人、三宅厚志、徳永将史、上床美也、村川寛、花咲徳亮、熱電材料 SnSe における外部圧力を利用した電力因子の向上、日本物理学会2017年秋季大会(2017年9月24日、岩手大学)

坂本拓也、酒井英明、片山敬介、村川寛、花咲徳亮、熱電材料 SnSe における元素置換を利用したバンド構造とキャリア密度の制御、日本物理学会第72回年次大会(2017年3月18日、大阪大学)

李海卿、酒井英明、片山敬介、池田光雄、青石優平、村川寛、花咲徳亮、有機分子インターカレーションによる遷移金属ダイカルコゲナイド SnSe₂ の電力因子と熱伝導率の制御、日本物理学会第72回年次大会(2017年3月17日、大阪大学)

李海卿、酒井英明、片山敬介、池田光雄、青石優平、村川寛、花咲徳亮、層状物質 SnSe₂ における有機分子インターカレーションを用いたキャリア濃度制御と熱電性能の向上、日本物理学会2016年秋季大会(2016年9月15日、金沢大学)

〔その他〕

ホームページ等

http://www-gmr.phys.sci.osaka-u.ac.jp/jisseki_h.html

6. 研究組織

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：酒井 英明

ローマ字氏名：Sakai Hideaki

研究協力者氏名：村川 寛

ローマ字氏名：Murakawa Hiroshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。