

平成 31 年 4 月 30 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05947

研究課題名(和文) 無機/有機複合超格子の電子・フォノン輸送制御による高熱電性能化

研究課題名(英文) Enhancement in thermoelectric performance of inorganic/organic hybrid superlattices by controlling charge and phonon transport

研究代表者

河本 邦仁 (Koumoto, Kunihiro)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号：30133094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：TiS₂基複合超格子は低温(<100 K)で高n型熱電性能、力学的柔軟性を示す。我々は大面积フィルムを低コストで作製できるLESA(液相剥離-自己組織化)プロセスを開発し、p型高分子材料と組み合わせた薄膜モジュールを試作して、温度差70Kで最高出力密度2.5 Wm⁻²の世界記録を達成した。また、熱的デインターカレーション法により複合超格子のキャリア濃度制御に成功し、極めて高い室温出力因子(0.9 mWm⁻¹K⁻²)と性能指数(ZT=0.24)を実現した。さらに、TiS₂-AgSnSe₂コンポジット化によりZT=0.8@700Kを達成し、複合超格子材料の更なる性能向上の可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

すべてのものがインターネットでつながるIoT社会において、IoT端末を構成する微小センサや通信デバイスを駆動するための電源としてバッテリーに替わるエネルギーハーベスターが求められている。光、熱、力学エネルギーなどをフルに活用するハーベスターが開発される中で、特に人の体熱を利用する微小熱発電機が有望視され、健康・医療分野や太陽光熱発電分野などへの応用が期待されている。本研究で開発したフレキシブル熱電材料はこの期待に十分応える材料になるであろう。

研究成果の概要(英文)：TiS₂-based intercalation complexes with 2D superlattice structures demonstrate high thermoelectric (TE) performance below 100 K as well as mechanical flexibility. A new inexpensive LESEA(Liquid Exfoliation-Self-Assembly) process was developed to produce large-area films, and a prototype thin-film TE module consisted of n-type TiS₂/organics hybrid-superlattices and p-type PEDOT:PSS polymer conductor generated a high power density of 2.5 Wm⁻² at a temperature gradient of 70K, which hit a new record among the organic-based flexible TE devices. Moreover, we succeeded in controlling the carrier concentration through thermal de-intercalation of organics by post-annealing and achieved a remarkably high power factor, PF=0.9 mWm⁻¹K⁻² at 300 K (ZT=0.24). TiS₂-AgSnSe₂ nanocomposites successfully achieved ZT=0.8@700K through intercalation and a contribution of ionized impurity scattering, which indicates the possibility of enhancing TE performance of TiS₂-based hybrid superlattice materials.

研究分野：無機材料化学

キーワード：熱電材料 無機有機ハイブリッド 超格子 電子輸送 フォノン輸送 出力因子 性能指数 フレキシブルデバイス

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

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギー、取り分け太陽熱の利用を拡大していくためには、低温域でビスマスルルを超える高 ZT 材料の開発が不可欠である。低温域 ZT が高い無機系材料を開発するのはこれまでの歴史を見ても大変困難である一方、有機系導電性ポリマーが低温域で比較的高性能な材料として登場してきた。PEDOT-PSSをはじめ、導電性ポリマーやカーボンナノチューブ、グラフェン等とのコンポジットの熱電性能が次々に発表され、ウェアラブルデバイスや湾曲面への適用等、新しい熱電応用を拓くことが期待されている。しかし、室温近傍で比較的高いパワーファクターを示す有機系材料は p 型導電性のものに限られており、高性能の n 型パートナー材料が求められていた。

2. 研究の目的

低温域 (室温 ~ 100°C) で作動可能な高効率 n 型熱電変換材料の創製を目的とした。そのため、次の戦略に基づいて TiS_2 /有機複合超格子構造を構築し、電子・フォノン輸送を同時に制御して高効率化を目指した。

- 高誘電率有機分子のインターカレーション---キャリア移動度増加と格子熱伝導率の低減
- キャリア濃度の最適化---ゼーベック係数の増加
- TiS_2 層の高機能化---ゼーベック係数の増加と格子熱伝導率の低減

3. 研究の方法

無機/有機複合超格子の組成・構造制御により高 ZT 化を実現するため、次の方法にしたがって研究開発を進めた。

- 【 】 高誘電率極性分子のインターカレーション・・・静電遮蔽効果による μ の増大
- 【 】 2 種の有機カチオンの導入・・・キャリア濃度の最適化によるパワーファクターの増大
- 【 】 TiS_2 層のコンポジット化・・・キャリアの不純物散乱で S の増大、 σ の増加、 κ の低減

4. 研究成果

(1) TiS_2 /有機複合超格子熱電変換材料の高性能化のため、高誘電率極性分子のインターカレーションを検討した。これまで最高性能を発現した水 (静誘電率 ~ 80) からさらに高誘電率 (~ 190) の N -メチルフォルムアミド (NMF) に変えて検討を始めたが、 TiS_2 結晶にへ軋るあみん (HA) を挿入したのちに NMF 溶媒に分散させた途端、 TiS_2 結晶が層間剥離してしまうことを見出し、これまでの方法では複合超格子結晶の合成が不可能であることが判明した。そこで視点を換え、層間剥離で生成する TiS_2 ナノシートが分散した NMF コロイド溶液を真空乾燥してナノシートを回収しようとしたところ、NMF の蒸発に伴ってナノシートが自己組織化し、超格子構造を持つ TiS_2 (HA)(NMF) のフィルムないしフォイルが自然に形成されることを偶然見出した。このフォイルの熱電特性を調べたところ、熱電出力因子 (パワーファクター) は TiS_2 単結晶に比べて低下するが、熱伝導率の低下がそれを上回るために ZT が室温で約 0.1 まで上昇することが観測された。さらに、このフォイル、フィルムは力学的にフレキシブルであることが判明した。

そこで、上記の方法は常温・常圧のマイルドな条件下で大面積フィルムを作製できる低コストな溶液プロセスであることを提案し、LESA プロセス (Liquid Exfoliation & Self-Assembly Process) と命名した。この LESEA プロセスで作製した n 型フィルムと別に作製した p 型導電性高分子フィルムを用いてフレキシブル π 型熱電薄膜モジュールを試作し、フレキシブル熱電モジュールとしては世界最高の発電密度 ($2.5 \text{ W/m}^2 @ \Delta T = 70 \text{ K}$) を達成した。

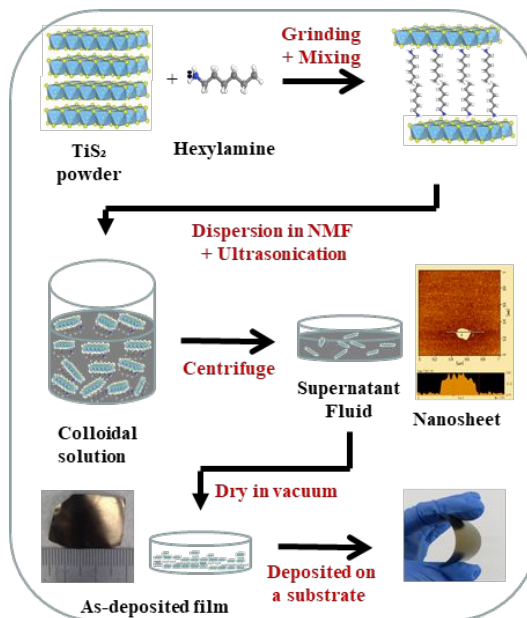


図 1 LESEA プロセス

(2) TiS_2 /organics ハイブリッド超格子の熱電性能向上のためのキャリア濃度制御法の開発を目指して研究を行った。まず、これまで用いてきた電気化学的インターカレーションにより有機カチオンをフルに挿入した後、電極の向きを変えてデインターカレーションする方法を試みた。XRD 測定による構造変化と Hall 効果測定によるキャリア濃度変化およびゼーベック係数変化を同時追跡することにより検討した結果、電気化学的デインターカレーションでキャリア濃度を制御することは事実上困難であることが分かった。そこで、2 種類の有機カチオンをフルにインターカレーションした試料を高温真空中でアニールすることにより、熱安定性の低い有機カチオンを優先的にデインターカレーションして熱安定性の高い有機カチオンを残留させる方法を試みたところ、キャリア濃度の最適化が可能であることが判明した。この方法でキャリア

濃度を最適化した複合超格子材料は、室温出力因子（パワーファクター）が約 900 W/mK^2 に達し、これまで我々が報告した n 型フレキシブル熱電材料の最高値 450 W/mK^2 の 2 倍に相当する性能を実現した。また、デインターカレーションにより有機層が部分的に消滅して無機/有機交互積層構造が若干崩れるため、in-plane 熱伝導率は元より逆に大きくなったものの、性能指数 ZT は室温で 0.24、 140°C で 0.33 と、フレキシブル熱電変換材料としては世界最高レベルの性能実現に成功した。

(3) 無機有機複合超格子の常温熱電特性をさらに向上させるためには超格子の構成層である TiS_2 層の熱電特性を上げることが必要である。そこで、 TiS_2 に AgSnSe_2 を複合化することによる性能アップの可能性を実験的に検討した。少量添加した AgSnSe_2 が部分的に TiS_2 ヘインターカレーションすることにより、熱伝導率を大幅に下げられること (1.0 W/mK @ 700 K)、またキャリア濃度の増加により導電率は上昇することが分かった。さらに、キャリアの不純物散乱が高温で顕著に起こることによってゼーベック係数が増加することが判明し、パワーファクター（出力因子）は 700 K において約 1.55 mW/mK^2 を達成した。最終的に無次元性能指数 $ZT \sim 0.8$ @ 700 K が得られた。この値はこれまでに得られていた記録の約 2 倍に相当する極めて高い値である。これにより、高性能な $\text{TiS}_2\text{-AgSnSe}_2$ コンポジットを無機層に適用することにより無機有機複合超格子の熱電特性を更に向上できることを提案した。

TMDC の代表格である MoS_2 及び最高熱電性能を誇る SnSe についても有機分子のインターカレーションの可能性を検討した。いずれも 2 次元層状構造を取り層間はファンデルワールス力等で弱く結合していて、有機分子のインターカレーションが着実に起こることを実験的に突き止めた。熱電特性等を含めて詳細は今後の研究を待たねばならないが、複合超格子の拡大展開が期待できることを示すことができたと考えている。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

Y. Ye, Y. Wang, Y.W. Shen, Y. F. Wang, L. Pan, R. Tu, C. Lu, R. Huang, K. Koumoto, "Enhanced thermoelectric performance of $x\text{MoS}_2\text{-TiS}_2$ nanocomposites", *J. Alloys Compd.*, 査読有, **666**, 346-351 (2016). [DOI:10.1016/j.jallcom.2016.01.114]

Y. Shen, C. Li, R. Huang, R. Tian, Y. Ye, L. Pan, K. Koumoto, R. Z. Zhang, C. L. Wan, Y. F. Wang, "Eco-friendly p-type Cu_2SnS_3 thermoelectric material: crystal structure and transport properties, *Sci. Rep.*, 査読有, **6**, 32501 (2016). [DOI:10.1038/srep32501]

C. L. Wan, R. Tian, A. B. Azizi, Y. Huang, Q. Wei, R. Sasai, S. Wasusate, T. Ishida, K. Koumoto, "Flexible thermoelectric foil for wearable energy harvesting", *Nano Energy*, 査読有, **30**, 840-845 (2016). [DOI:10.1016/j.nanoen.2016.09.011]

R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, A. Tsuruta, W. S. Shin, S. Li, K. Koumoto, "Solution-processed TiS_2 /organics hybrid superlattice film towards flexible thermoelectric devices", *J. Mater. Chem. A*, 査読有, **5**, 564-570 (2017). [DOI:10.1039/C6TA08838D]

河本邦仁、田 若鳴、万 春磊、"フレキシブル熱電変換デバイス"、セラミックデータブック 2016/17, 査読無, **44**, 76-80 (2016).

河本邦仁、田 若鳴、万 春磊、"無機有機ハイブリッド材料の新規概念"、金属、査読無, **87** (2), 96-104 (2017) .

K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, "Transition Metal Dichalcogenides for Flexible Thermoelectric Devices", *J. Thermoelec. Soc. Jpn.*, 査読有, **13** (3), 157-164 (2017).

C. Wan, R. Tian, M. Kondou, R. Yang, P. Zong, K. Koumoto, "Ultrahigh thermoelectric power factor in n-type flexible hybrid inorganic-organic superlattice", *Nature Commun.*, 査読有, **8**, 1024 (2017). [DOI:10.1038/s41467-017-01149-4]

Jie Gao, Lei Miao, Chengyan Liu, Xiaoyang Wang, Ying Peng, Xingyu Wei, Jianhua Zhou, Ryo Hashimoto, Toru Asaka, Kunihito Koumoto, "A novel glass-fiber-aided cold-press method for fabrication of n-type Ag_2Te nanowires thermoelectric film on flexible copy-paper substrate", *J. Mater. Chem. A*, 査読有, **5**, 24740-24748 (2017). [DOI:10.1039/C7TA07601K]

R. Tian, C. L. Wan, N. Hayashi, T. Aoai, K. Koumoto, "Wearable and flexible thermoelectrics for energy harvesting", *MRS Bull.*, 査読有, **43** (3), 193-198 (2018). [DOI:10.1557/mrs.2018.8]

Peng-an Zong, Daiki Makino, Wei Pan, Shujia Yin, Chuan Sun, Peng Zhang, Chunlei Wan, Kunihito Koumoto, "Converting natural diatomite into nanoporous silicon for eco-friendly thermoelectric energy conversion", *Materials and Design*, 査読有, **154**, 246-253 (2018). [DOI:10.1016/j.matdes.2018.05.042]

Yifeng Wang, Lin Pan, Chao Li, Ruoming Tian, Rong Huan, Xiaohui Hu, Changchun Chen, Ningzhong Bao, Kunihito Koumoto, Chunhua Lu, "Doubling the ZT record of TiS_2 -based

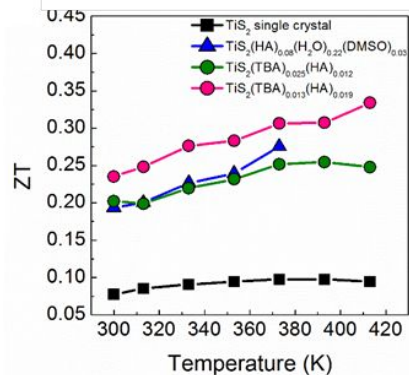


図 2 無機有機複合超格子の ZT

thermoelectrics by incorporation of ionized impurity scattering”, *J. Mater. Chem. C*, 査読有, **6**, 9345 (2018). [DOI:10.1039/c8tc00914g]

Song Yi Back, Hyunyoung Cho, Young-Kwang Kim, Seokyeong Byeon, Hyungyu Jin, Kunihito Koumoto and Jong-Soo Rhyee, “Enhancement of thermoelectric properties by lattice softening and energy band gap control in Te-deficient $\text{InTe}_{1-\delta}$ ”, *AIP Adv.*, 査読有, **8**, 115227 (2018).

Yangying Zhou, Xuewen Yin, Qi Zhang, Ning Wang, Atsushi Yamamoto, Kunihito Koumoto, Shen Heping, Hong Lin, “Perovskite solar cell-thermoelectric tandem system with a high efficiency of over 23%”, *Mater. Today Energy*, 査読有, **12**, 363-370 (2019).

[DOI:org/10.1016/j.mtener.2019.03.003]

Ruoming Tian, Yuqing Liu, Kunihito Koumoto, Jun Chen, “Body Heat Powers Future Electronic Skins”, *Joule* (2019), 査読有, [DOI:org/10.1016/j.joule.2019.03.011]

[学会発表](計13件)

K. Koumoto, C. L. Wan, R. Tian, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, W. Shin, A. Yamamoto, TiS_2 Intercalation Complexes for Flexible Thermoelectric Devices, PTES2016 (Xi’an, China), 2016.

K. Koumoto, R. Tian, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, W. Shin, A. Yamamoto, C. L. Wan, Exfoliation-Reassembly Process to Fabricate TiS_2 /Organic Hybrid Film with Large Area for Flexible Thermoelectric Module, ICT/ACT2016 (Wuhan, China), 2016.

K. Koumoto, THERMOELECTRICS — Dream Technology To Generate Electricity Directly From Heat, EF2016 (Sydney, Australia), 2016.

K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, Inorganic/Organic Hybrid Superlattices for Next-generation Thermoelectrics, ICC6 (Dresden, Germany), 2016.

K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, Intercalation Complexes for Flexible Thermoelectrics, AMEC-2016 (Taipei, Taiwan), 2016.

K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, S. Li, TiS_2 / Organics Hybrid Superlattices for Flexible Thermoelectrics, ICE2017 (Nagoya, Japan), 2017.

K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, S. Li, Flexible Thermoelectric Devices for Energy Harvesting, IUMRS-ICAM 2017 (Kyoto, Japan), 2017.

K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Y. F. Wang, Q. S. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, W. S. Shin, S. Li, TiS_2 /Organic Intercalation Complexes for Wearable Thermoelectrics, MANA Int’l Symposium 2017 (Tsukuba, Japan), 2017.

K. Koumoto, R. Tian, C. Wan, Low-dimensional Thermoelectric Nanomaterials, Kyushu University International Workshop on Thermoelectrics (Fukuoka, Japan), 2018.

K. Koumoto, 30 years dedicated to thermoelectric materials research, ICT 2018 (Caen, France), 2018.

K. Koumoto, Low-dimensional inorganic/organic hybrid thermoelectric materials, ACT-3 (Taipei, Taiwan), 2018.

K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, L. Miao, H. Lin, 2D Nanomaterials for Flexible Thermoelectrics, ISCTA 2018 (Saint Petersburg, Russia), 2018.

K. Koumoto, R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Inorganic/Organic Hybrid Superlattice Films Toward Next-Generation Flexible/Wearable Thermoelectric Devices, Nonstoichiometric Compounds VII (Miyazaki, Japan), 2019.

[図書](計3件)

河本邦仁、田若鳴、万春磊、シーエムシー出版、カルコゲナイド系層状物質の最新研究、2016、246-258

K. Koumoto, R. Tian, R. G. Yang, C. L. Wan, CRC Press (Taylor & Francis)、Materials Aspect of Thermoelectricity、2016、501-518

河本邦仁、エヌ・ティー・エス出版、サーマルデバイス、2019、287-295

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：申ウソク

ローマ字氏名：(SHIN Woosuck)

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。