

令和 2 年 6 月 2 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04951

研究課題名(和文)チタン 硫黄ネットワークを有する高性能熱電変換材料の創製

研究課題名(英文)Development of Ti-S-based n-type thermoelectric materials

研究代表者

末國 晃一郎(Koichiro, Suekuni)

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：10582926

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、n型熱電材料の開発と、優れた電気的特性を有する材料の設計指針の提案を目指し、TiS₆八面体の稜共有ネットワーク構造を有する物質である、Cu₂Ti₄S₈スピネルとその関連物質、層状物質(SnS)_{1.2}(TiS₂)_n(n=1,2)、および擬一次元物質Sn_{1.2}Ti_{0.8}S₃の熱電物性と電子構造を調べた。結果として、全ての系でn型の特性が確認され、また、TiS₆ネットワークが電子キャリアの伝導を担うことが判った。また、元素置換やCuの酸化抽出などの方法でキャリア濃度とバンド構造を調節し、熱電性能を高めた。特にスピネルでは、TiのCo置換が電気的特性の向上に有効であるという知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電材料は未利用熱からの電力回収(熱電発電)への応用が期待されている。本研究では、チタン-硫黄系物質に着目し、その熱電物性を系統的に調べた。その結果、TiS₆八面体の稜共有ネットワークを有する物質では、伝導帯を構成する電子軌道が類似すること、その電子構造がn型の電気的特性の発現に有利であることが判った。また、原子サイトへの空孔導入や元素置換などの方法により電子キャリア濃度を制御でき、熱電性能を高められることを確認した。得られた知見は、さらに高性能な熱電材料の開発に結びつくものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to develop novel n-type thermoelectric (TE) materials and to propose design guidelines for TE materials with excellent electronic properties. For the purpose, the TE properties and electronic structures were investigated for the materials with structural networks composed of edge-sharing TiS₆ octahedra, namely Cu₂Ti₄S₈ spinel and its related materials, layered materials (SnS)_{1.2}(TiS₂)_n (n=1,2), and a quasi-one-dimensional material Sn_{1.2}Ti_{0.8}S₃. N-type electronic properties arising from TiS₆ network were observed for all the materials, for which the electron carrier concentration was tuned by elemental substitutions and oxidative extraction of Cu. As a result, TE figures of merit for the materials were enhanced. These results demonstrate that materials with TiS₆ octahedral networks are promising as n-type TE materials. Furthermore, it was found that the substitution of Co for Ti in Cu₂Ti₄S₈ was effective for improving electronic properties.

研究分野：熱電変換

キーワード：熱電材料 熱電物性 チタン硫化物 ゼーベック係数 出力因子 電子構造 半導体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

エネルギーの利用効率を高める手段として、廃熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電発電が注目されている。この変換は固体の両端に温度差を与えると起電力が生じるというゼーベック効果に基づく。発電効率は固体（熱電材料）の無次元性能指数 ZT に依存し、 $ZT \geq 1.0$ が実用化の目安とされている。ここで、 ZT はゼーベック係数 S 、絶対温度 T 、電気抵抗率 ρ 、電子熱伝導率 κ_{ele} 、および格子熱伝導率 κ_{lat} を用いて $S^2 T \rho^{-1} (\kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}})^{-1}$ と表される。つまり、熱電材料には、大きな S と低い ρ および低い熱伝導率 $\kappa = \kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}}$ が求められる。 ZT を高めるには、電子キャリア濃度 n を制御して $S (\propto n^{-2/3})$ と $\rho (\propto n^{-1})$ および $\kappa_{\text{el}} (\propto \rho^{-1} \propto n)$ の大小関係を調節しながら、 n に依存しない因子である κ_{lat} を低減させる必要がある。

熱電発電の広範な応用に向けて、熱電材料には ZT が高いことに加えて、構成元素が資源豊かつ低毒性であることも求められる。そのような要求を満たす材料として、最近、銅と硫黄を主成分とする材料が発見された。その代表例として、テトラヘドライト ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) [1] やコルーサイト ($\text{Cu}_{26}\text{V}_2(\text{Ge}, \text{Sn})_6\text{S}_{32}$) [2] などがあり、その ZT は 673 K で 0.5–1.0 に達する。これらの高性能な Cu-S 系のほとんどは、 S の符号が正の p 型材料である [3]。熱電発電には p 型材料と n 型材料を組み合わせた π 型モジュールが用いられることから、Cu-S 系 p 型材料と対になる n 型硫化物の開発が待たれていた。しかし、その候補となる材料が二硫化チタン (TiS_2) [4] やカルコパイライト ($\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$) [5] などに限られ、また、それらの 673 K での ZT は 0.3–0.4 に留まっていた。

本研究代表者は、前述した Cu-S 系 p 型材料において、高い出力因子 $S^2 \rho^{-1}$ が CuS_4 四面体ネットワークに由来することを報告した [3]。この普遍性の発見に端を発して、n 型の高い $S^2 \rho^{-1}$ をもたらす元素の組み合わせと配位構造/ネットワーク構造も存在し、そのような特徴をもつ物質の中に n 型熱電材料の候補が在ると予想した。そこで、 TiS_2 (図 1) が n 型の高い $S^2 \rho^{-1}$ を示すことに着目し、それと同様の TiS_6 八面体の稜共有ネットワーク構造を持つ物質から熱電材料の探索を開始した。始めに調べた硫化スピネル $\text{Cu}_2\text{TiTi}_3\text{S}_8$ ($T = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) (図 1) では、650 K における $S^2 \rho^{-1}$ が $0.6 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ と TiS_2 に匹敵し、 ZT は 0.2 に達した [6]。このような背景から、 TiS_6 八面体ネットワーク構造を有する物質は n 型の熱電材料として有望であると期待されたが、その検証は不十分であった。

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Cu}_2\text{TiTi}_3\text{S}_8$ スピネルをはじめとする TiS_6 八面体ネットワークを有する物質 (図 1) に着目して、高性能な n 型熱電材料の開発を目指した。また、作製した物質における結晶構造、電子状態および熱電物性の普遍的関係を明らかにすると共に、優れた電気的特性 (高い出力因子 $S^2 \rho^{-1}$) を有する熱電材料の設計指針を提案することを目的とした。

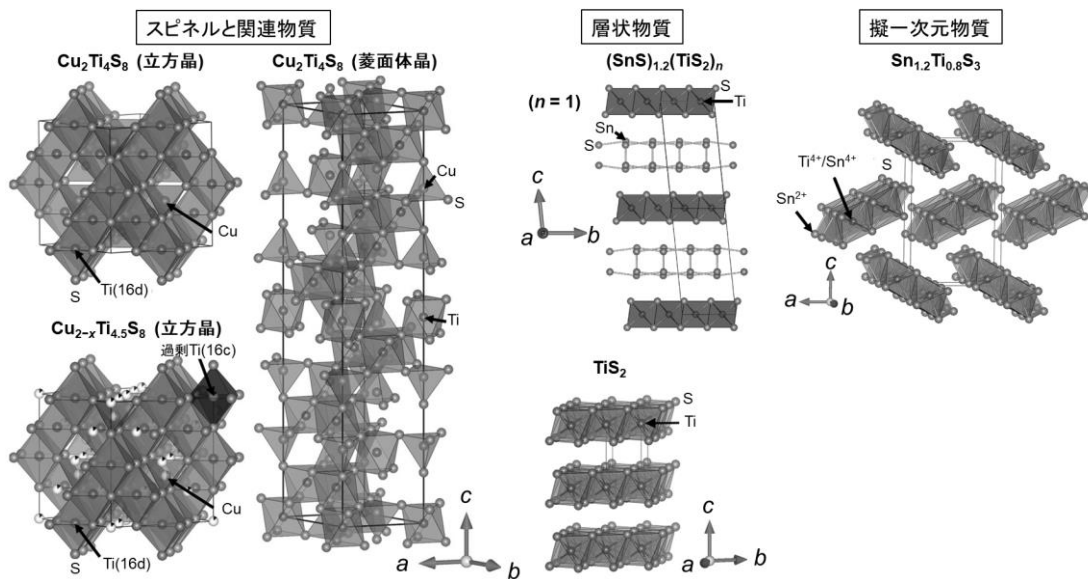


図 1 本研究で対象とした TiS_6 八面体の稜共有ネットワークを有する物質。

3. 研究の方法

以下に記す 3 つの系に対して焼結試料を作製して熱電物性を調べると共に、実験と第一原理計算により電子構造に関する情報を集めた。ここで、試料合成には、九州大学 院生の橋國 克明氏らの協力を得た。試料の組織観察と組成分析には本研究で導入した卓上走査型電子顕微鏡、低温電気抵抗測定には導入した GM 式冷凍機を用いた。また、熱伝導率測定は、研究協力者である産総研の太田 道広 博士と李 哲虎 博士ら、第一原理計算は、大阪大の臼井 秀知 助教(現 島根大)と黒木 和彦 教授の協力の元で行われた。上記の研究者に加えて、九州大学の太田 倫卓 教授と広島大学の高島 敏郎 教授らと議論を行い、成果を取りまとめた。

(1) スピネル $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ とその関連物質

スピネル $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ とその置換系 $\text{Cu}_2\text{Ti}_3\text{S}_8$ は、熱電材料としては n が高く、また κ_{lat} が高いために ZT が 0.2 に留まる。そこで本研究では、 n を低減させるために Cu の欠損[7,8]と Ti の Sc/Co 置換を行った。また、その Cu 欠損系の研究の過程において、Ti が過剰なスピネル類似相 $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_{4.5}\text{S}_8$ (図 1)が発見されたので、その熱電物性も調べた[8]。さらに、低い κ_{lat} の発現を期待して、結晶構造がスピネル(立方晶)よりも複雑な菱面体晶の $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ (図 1)を合成し、その熱電物性と電子構造を調べた[8]。

(2) 層状物質 $(\text{SnS})_{1.2}(\text{TiS}_2)_n$ ($n = 1, 2$)

表題物質は、 TiS_2 の層間に SnS ブロックが挿入された結晶構造をとる(図 1)。本研究では、これらの熱電物性を調べると共に、 κ_{lat} の低減による性能向上を狙って、S を Se で置換した系を合成した。

(3) 擬一次元物質 MTiS_3 ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$)

物性報告がほとんどない表題物質に対して、まず試料合成条件の検討を行った。次に、得られた試料($\text{Sn}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{S}_3$)の熱電物性と電子構造を実験と第一原理計算により調べた[9]。さらに、半導体である $\text{Sn}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{S}_3$ に対して、Sn の Nb 置換により電子ドープを図った。

4. 研究成果

(1) スピネル $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ とその関連物質

まず、 $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ の n を下げるために、キャリアの供給源である Cu の欠損を試みた[7]。単体原料を $\text{Cu}_{2-x}\text{CoTi}_3\text{S}_8$ の比で仕込み、高温で直接反応させても Cu 欠損試料は得られなかったため、ヨウ素を用いて Cu を酸化抽出する方法を採った。具体的には、予め合成しておいた $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ をヨウ素アセトニトリル溶液に浸けることで、 $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8 + (x/2)\text{I}_2 \rightarrow \text{Cu}_{2-x}\text{CoTi}_3\text{S}_8 + x\text{CuI}$ という反応により Cu を欠損させた(図 2)。X 線回折(XRD)パターンの解析から、酸化抽出 1 回で x は 0.7 程度、2 回で 0.8 程度まで増加することが確認された。示差熱分析から、Cu 抽出試料は未抽出の試料と比較して、熱的安定性が低いことが判った。そのため、従来の条件(一軸ホットプレス, 1023 K, 50 MPa)で焼結すると試料が一部分解した。そこで、超硬製ダイを用いて、より高い圧力(250 MPa)をかけ、さらに焼結法をパルス通電加圧焼結法に変えると、823 K という比較的低温での焼結が可能になった。このようにして得られた試料の相対密度は 96% と高く、Cu の欠損量 x は 0.5–0.6 と高い値を維持した。結果として、期待通り n は $7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ から Cu の欠損により $3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ まで低下したために、 S は増加し、 κ_{el} は低下した。しかし、 ρ が著しく増大したために ZT は 0.2 のままであった。



図 2 ヨウ素アセトニトリル溶液を用いた $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ からの Cu の酸化抽出。

次に、 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ を対象として、Cu 欠損による n の低減を図った[8]。試料は単体原料の直接反応およびその後のアニールにより合成した。 $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_4\text{S}_8$ の $x \leq 0.75$ はほぼ単相であったが、 $x = 1.0$ は多量の不純物を含んでいた。 $x \leq 0.75$ の焼結試料に対して組成分析を行った結果、組成は仕込みとほぼ一致することが確認された。 x の増加と共に n が $12 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0$) から $8.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ($x = 0.75$) に低下し、それに伴い ρ と S は増大した。結果として、673 K における $S^2\rho^{-1}$ は、 $0.2 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ($x = 0$) から $0.4 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ($x = 0.75$) まで増大した(図 3)。さらに、 κ_{el} が低下したために、673 K における ZT は 0.03 から 0.07 まで向上した。

上述した $x = 1.0$ の試料は不純物を含んでいたが、そのスピネル相の組成を分析した結果、組成が $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_{4.5}\text{S}_8$ と Ti 過剰であることが判った。そこで、この組成を仕込みとして試料を合成した結果、 $x = 1.0$ と 1.25 で単相試料が得られた[8]。XRD パターンの解析から、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_{4.5}\text{S}_8$ の結晶構造の骨格はスピネルだが、過剰な Ti

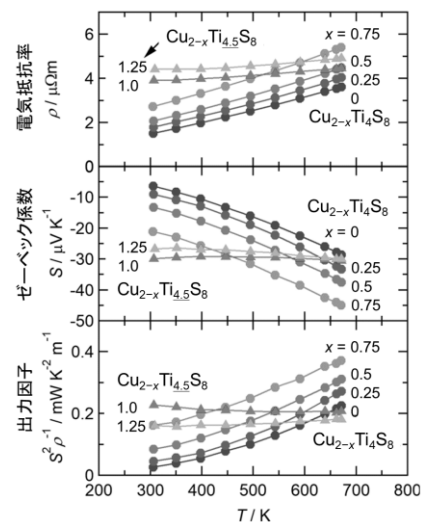


図 3 スピネル $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_4\text{S}_8$ と類似相 $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_{4.5}\text{S}_8$ の電気抵抗率 ρ とゼーベック係数 S および出力因子 $S^2\rho^{-1}$ 。

が八面体空隙サイトの一部を占めることが判った(図1)。これらの試料では、Cuの欠損量が多いにも拘わらず、 n が $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ と比べて4-6倍高かった。この n の増大は、過剰なTiが電子キャリアの供給源になったためと考えられる。結果として $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_{4.5}\text{S}_8$ の ρ と S および $S^2\rho^{-1}$ は $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ と同等であり(図3)、673 Kでの ZT は最大で0.03に留まった。

さらに、結晶構造がスピネルよりも複雑な菱面体晶の $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ (図1)の合成を試みた[8]。立方晶系では原料単体の直接反応とその後のアニールの温度を1373 Kとして合成したが、その温度を723 Kとすると菱面体晶の試料が得られた。これを1023 Kで焼結すると試料は立方晶に変わった。そこで、上記の $\text{Cu}_{2-x}\text{CoTi}_3\text{S}_8$ の研究で得た、高い圧力をかければ焼結温度を下げられる、という知見を活かして、250 MPa、823 Kの条件で焼結した。その結果、相対密度が96%と高い、菱面体晶の焼結体を得られた。その組成は $\text{Cu}_{2.28}\text{Ti}_{3.60}\text{S}_8$ であり、化学量論比と比較して、Cuが過剰でありTiが欠損していた。このTi欠損に起因して n が $2.7 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ と低く、 ρ と S は立方晶 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ よりも高まり、 $S^2\rho^{-1}$ は673 Kで $0.5 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ に達した(図4)。 n の低下により κ_{el} は大幅に低下したが、当初の期待に沿わず κ_{lat} は立方晶系と同等であった。結果として、菱面体晶の試料の673 Kにおける ZT は0.2であった。

上述したように、 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ スピネルとその関連物質は全てn型で金属的な電気的特性を示した。電子構造に関する知見を得るために磁化率 χ の測定を行った[8]。全ての試料で χ はパウリ常磁性的であり、その値は $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_4\text{S}_8$ では x の増加と共に低下した。この変化は、電子状態密度が低下したことを示唆し、第一原理計算の結果と符合した。また、計算によって、立方晶の $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ と菱面体晶の“ $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ ”は共に、伝導帯がTi-3dとS-3p軌道からなる、つまり、 TiS_6 八面体ネットワークがn型の電気的特性を担うことが示された。

最後に、 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ のTiをCoとScで置換した $\text{Cu}_2(\text{Co/Sc})_x\text{Ti}_{4-x}\text{S}_8$ を調べた。 n の更なる低減を狙い、我々の従来の研究よりも置換量 x の値を増やし、 $x \geq 1$ とした。なお、Sc置換系はこれまでに合成例の報告がない系である。従来の方法で合成した試料は組成のばらつきが大きかったが、合成条件を再検討した結果、均一な試料が得られた。期待通り x の増加と共に n が低下し、結果として、 $S^2\rho^{-1}$ の値は無置換系よりも高まった。ここで、Co置換系の $S^2\rho^{-1}$ はSc系の2倍であった。この結果は、TiのCo置換がスピネルの性能向上に有効であることを示す。今後、Co置換系におけるどのような特徴が S を高めるのかを実験と計算から詳細に明らかにする予定である。

これ以外に、本研究では、上記の3つの系に対して様々な元素置換を試みた。しかし、多くの場合、試料中の組成のばらつきが大きいという問題が生じた。そうであっても、 $\text{Cu}_2\text{CoTi}_3\text{S}_8$ のSをSeで置換した系では、Sサイトを25%程度まで置換すると κ_{lat} が低下する兆候を捉えることができた。

(2) 層状物質 $(\text{SnS})_{1.2}(\text{TiS}_2)_n$ ($n = 1, 2$)

SnS 層と TiS_2 層の数の比が1:1(図1)と1:2の系 $(\text{SnS})_{1.2}(\text{TiS}_2)_n$ ($n = 1, 2$)を合成し、熱電物性を比較した。さらに、 κ_{lat} の低減を目的として、SのSe置換系を合成した。一軸ホットプレスにより得た試料には結晶子の配向が認められたので、加圧軸に垂直な面内の熱電物性を調べた。

まず、Seを置換していない $n = 1$ と $n = 2$ の熱電物性を調べた(図5)。 ρ は昇温とともに増加する金属的な挙動、 S は $-50 \mu\text{V K}^{-1}$ 以上の負の大きな値を示した。 $S^2\rho^{-1}$ は、300-673 Kにおいて、 $0.4 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ($n = 1$)と $0.8 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ($n = 2$)に達した。また、両者共に κ は $2.4 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以下と比較的低かった。結果として、 $n = 2$ の ZT は673 Kで0.24に達し、 $n = 1$ よりも50%高かった。

$n = 2$ の ρ と $|S|$ が $n = 1$ よりも高いことは、前者の電子キャリア濃度 n が低いことを示す。この電子キャリア濃度 n の大小関係は単位体積当たりの SnS 層の数と対応するため、電子キャリアは SnS 層から TiS_2 層に供

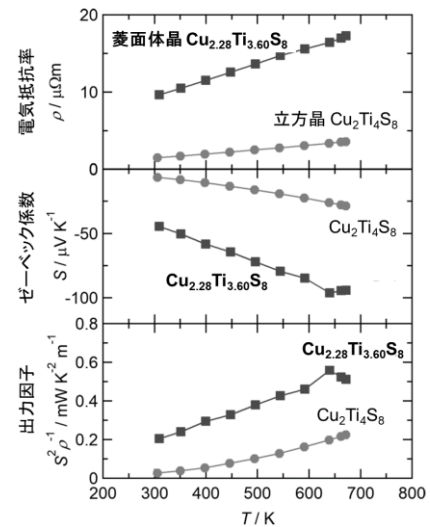


図4 スピネル(立方晶) $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ と菱面体晶 $\text{Cu}_{2.28}\text{Ti}_{3.60}\text{S}_8$ の電気抵抗率 ρ とゼーベック係数 S および出力因子 $S^2\rho^{-1}$ 。

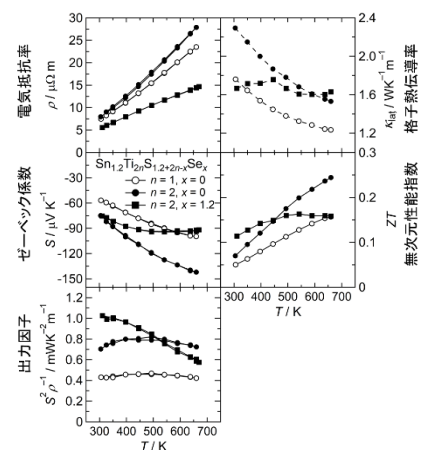


図5 $\text{Sn}_{1.2}\text{Ti}_{2n}\text{Sn}_{1.2+2n-x}\text{Se}_x$ ($n = 1, 2; x = 0, 1, 2$)の電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S 、電力因子 $S^2\rho^{-1}$ 、格子熱伝導率 κ_{lat} および無次元性能指数 ZT 。

給されたと考えられる。また、 $n = 1$ と比較して、 $n = 2$ では κ_{ele} は低い一方、 κ_{lat} は高かった(図 5)。このことは、 κ_{lat} には主に TiS_2 層が寄与することを示唆する。

次に、 $n = 2$ の Se 置換系($\text{Sn}_{1.2}\text{Ti}_{2n}\text{S}_{1.2+2n-x}\text{Se}_x$, $x = 1.2$)を作製した。 $x = 0$ (無置換系)と比べて ρ と $|S|$ が全温度範囲で低下した。これは、置換された Se の 4p(ホール)バンドが伝導に寄与したことを示唆する。結果として、 $S^2\rho^{-1}$ は 300 K において $1 \text{ mW K}^{-2} \text{ m}^{-1}$ まで増加した一方、660 K では低下した。同時に、 κ_{lat} は 600 K 以下で強く抑制された(図 5)。このような Se 置換効果により、 ZT は 660 K では 0.16 に減少したが、300 K では 0.11 まで増加した。

(3) 擬一次元物質 MTiS_3 ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$)

まず、表題物質の合成条件を検討した。その結果、 $M = \text{Ge}$ の試料は多量の不純物を含み、この問題を解決できなかった。一方、 $M = \text{Sn}$ では組成を $\text{Sn}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{S}_3$ とすることで不純物が少ない試料が得られた。この組成は、 TiS_6 八面体スラブの Ti^{4+} サイトの一部を Sn^{4+} が占めることを意味する(図 1)。本研究では、この Sn^{4+} を Nb^{5+} で置換した系 $\text{Sn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{Ti}_{0.8}\text{S}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$)も作製し、その熱電物性を調べた[9]。

一軸ホットプレスして得た焼結体には結晶子の配向が確認された。具体的には、結晶子の b 軸方向(八面体スラブが延びる方向)(図 1)が加圧軸に垂直な面内に倒れる傾向があった。このような異方性があるために、面内での ρ は面直方向よりも低く、 κ は高かった(図 6)。無置換試料 $x = 0$ の $\rho(T)$ は半導体的な挙動を示し、負の S は、400 K 以上で、昇温と共に減少した後、正に転じた(図 6)。置換試料の $x = 0.05, 0.1$ では、 x の増加と共に ρ と $|S|$ は大きく減少し、 S の符号は全温度域で負となった(図 6)。結果として $S^2\rho^{-1}$ は最大で 0.09 であり、上述した系と比較すると 1/10 程度であった。一方、全ての試料で κ および κ_{lat} は $1 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 以下であった。以上の結果から得られた ZT は、 $x = 0.05$ で最大(0.07 at 673 K)となった。この物質の低い κ_{lat} の要因には、 Sn^{2+} (図 1)のローンペアを介した八面体スラブ間の弱い結合、Ti サイトにおける Sn のランダムな配置が挙げられる。ここで、ローンペアの存在は第一原理計算により示された[9]。

この系の電子構造を第一原理計算で調べた結果、伝導帯は主に Ti-3d 軌道と S-3p 軌道からなると示された[9]。つまり、 $\text{Sn}_{1.2}\text{Ti}_{0.8}\text{S}_3$ では他の系と同様に、 TiS_6 八面体の稜共有ネットワークが電気伝導を担うと考えられる。また、 ρ と S には異方性があり、 $S^2\rho^{-1}$ は b 軸方向でのみ高いという擬一次元性があると判った。この結果は、焼結体中で結晶子の b 軸の向きを揃えられれば、その方向で $S^2\rho^{-1}$ と ZT を高められる可能性を示唆する。

以上をまとめると、本研究では、 TiS_6 八面体の稜共有ネットワークを有する物質に着目して、熱電物性と電子構造を系統的に調べた。その結果、すべての系で n 型の電気的特性が得られ、さらに、 n の制御が可能であった。また、計算から、n 型の伝導は TiS_6 八面体ネットワーク(Ti-3d と S-3p 軌道)が担うことが示された。このような普遍性から、同様のネットワークを有する物質も n 型熱電材料としての可能性を有すると期待される。また、 TiS_6 八面体ネットワークは、三次元、擬二次元、擬一次元(図 1)と異なる形態をとれるため、結晶構造および電子構造の次元性と熱電物性の関係を調べるのに有用であると考えられる[9]。 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{S}_8$ スピネルにおいては、八面体ネットワーク中の Ti を Co で置換することにより S および $S^2\rho^{-1}$ を飛躍的に高められることが判った。この知見を他の系に適用すれば、高性能化を実現できる可能性がある。

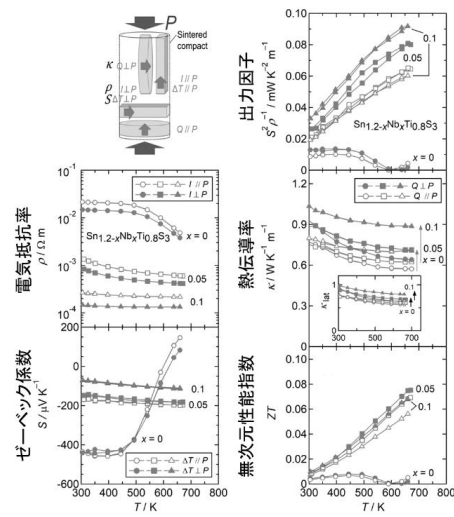


図 6 $\text{Sn}_{1.2}\text{Ti}_{2n}\text{Sn}_{1.2+2n-x}\text{Se}_x$ ($n = 1, 2; x = 0, 1.2$)の電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S 、電力因子 $S^2\rho^{-1}$ 、格子熱伝導率 κ_{lat} および無次元性能指数 ZT 。

[1] K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **113**, 043712 (2013).
 [2] K. Suekuni *et al.*, Appl. Phys. Lett. **105**, 132107 (2014).
 [3] K. Suekuni and T. Takabatake, APL Mater. **4**, 104503 (2016).
 [4] M. Ohta *et al.*, Acta Mater. **60**, 7232 (2012).
 [5] N. Tsujii and T. Mori, Appl. Phys. Express **6**, 043001 (2013).
 [6] K. Hashikuni, K. Suekuni *et al.*, Appl. Phys. Lett. **109**, 182110 (2016).
 [7] K. Hashikuni, K. Suekuni *et al.*, J. Solid State Chem. **259**, 5 (2018).
 [8] K. Hashikuni, K. Suekuni *et al.*, Inorg. Chem. **58**, 1425 (2019).
 [9] K. Suekuni *et al.*, J. Appl. Phys. **125**, 175111 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Koichiro Suekuni, Hidetomo Usui, Siying Qiao, Katsuaki Hashikuni, Tatsuya Hirano, Hiroataka Nishiate, Chul-Ho Lee, Kazuhiko Kuroki, Kosuke Watanabe, Michitaka Ohtaki	4. 巻 125
2. 論文標題 Electronic structure and thermoelectric properties of Sn _{1.2} -xNbxTi _{0.8} S ₃ with a quasi-one-dimensional structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 175111/1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5093183	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuaki Hashikuni, Koichiro Suekuni, Hidetomo Usui, Raju Chetty, Michihiro Ohta, Kazuhiko Kuroki, Toshiro Takabatake, Kosuke Watanabe, Michitaka Ohtaki	4. 巻 58
2. 論文標題 Thermoelectric Properties and Electronic Structures of CuTi ₂ S ₄ Thiospinel and Its Derivatives: Structural Design for Spinel-Related Thermoelectric Materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 1425 - 1432
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.8b02955	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsuaki Hashikuni, Koichiro Suekuni, Kosuke Watanabe, Yohan Bouyrie, Michihiro Ohta, Michitaka Ohtaki, Toshiro Takabatake	4. 巻 259
2. 論文標題 Carrier concentration tuning in thermoelectric thiospinel Cu ₂ CoTi ₃ S ₈ by oxidative extraction of copper	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 5-10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jssc.2017.12.031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 7件/うち国際学会 8件）

1. 発表者名 橋國克明, 末國晃一郎, ChettyRaju, 太田道広, 高畠敏郎, 大瀧倫卓
2. 発表標題 硫化スピネルCu ₂ FeTi ₃ S ₈ の結晶構造と熱電物性に対するCu欠損効果
3. 学会等名 第16回日本熱電学会学術講演会（TSJ2019）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuaki Hashikuni, Koichiro Suekuni, Hidetomo Usui, Raju Chetty, Michihiro Ohta, Kazuhiko Kuroki, Toshiro Takabatake, Kosuke Watanabe, Michitaka Ohtaki
2. 発表標題 Rhombohedral CuTi ₂ S ₄ : a thiospinel derived thermoelectric material
3. 学会等名 The 38th International Conference and the 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koichiro Suekuni, Hidetomo Usui, Siying Qiao, Katsuaki Hashikuni, Tatsuya Hirano, Hirotaka Nishiata, Chul-Ho Lee, Kazuhiko Kuroki, Kosuke Watanabe, Michitaka Ohtaki
2. 発表標題 Quasi-one-dimensional electronic structure and low thermal conductivity in Sn _{1.2} Ti _{0.8} S ₃
3. 学会等名 The 38th International Conference and the 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Koichiro Suekuni
2. 発表標題 Interplay between the structural and thermoelectric properties in Cu-S based synthetic minerals
3. 学会等名 37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics (ICT2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 末國晃一郎
2. 発表標題 熱電硫化銅鉱物の開発
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018) (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 橋國克明, 末國晃一郎, 臼井秀知, Chetty Raju, 太田道広, 黒木和彦, 高昌敏郎
2. 発表標題 硫化スピネルCu ₂ Ti ₄ S ₈ の結晶構造と電子構造および熱電物性に対するCu欠損効果
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 喬思瑩, 末國晃一郎, 西当弘隆, 李哲虎, 大瀧倫卓
2. 発表標題 擬一次元構造をとるSn _{1.2} Ti _{0.8} S ₃ とSn _{1.0} Zr _{1.0} S ₃ の熱電物性に対するNb 置換効果
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2018)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平野達也, 末國晃一郎, 橋國克明, 西当弘隆, 李哲虎, 大瀧倫卓
2. 発表標題 ミスフィット層状化合物(SnS) _{1.2} (TiS ₂) _n (n = 1, 2)の熱電物性に対する元素置換効果
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tatsuya Hirano, Koichiro Suekuni, Katsuaki Hashikuni, Hiroataka Nishiata, Chul-Ho Lee, Toshiro Takabatake, Michitaka Ohtaki
2. 発表標題 Effects of Se substitution on the thermoelectric properties of (SnS) _{1.2} (TiS ₂) _n (n = 1, 2)
3. 学会等名 37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics (ICT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Katsuaki Hashikuni, Koichiro Suekuni, Hidetomo Usui, Raju Chetty, Michihiro Ohta, Kazuhiko Kuroki, Toshiro Takabatake
2. 発表標題 Thermoelectric Properties of Cu-deficient Thiospinel $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_4\text{S}_8$ and the derivative $\text{Cu}_{2-x}\text{Ti}_{4.5}\text{S}_8$
3. 学会等名 37th International and 16th European Conference on Thermoelectrics (ICT2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koichiro Suekuni
2. 発表標題 Naturally-occurring minerals for thermoelectric power generation
3. 学会等名 International workshop Emergent Condensed-Matter Physics 2019 (ECMP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Hashikuni, K. Suekuni, H. Usui, R. Chetty, M. Ohta, K. Kuroki, T. Takabatake, K. Watanabe, and M. Ohtaki
2. 発表標題 Thermoelectric Properties of Cubic and Rhombohedral CuTi_2S_4
3. 学会等名 International workshop Emergent Condensed-Matter Physics 2019 (ECMP2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Suekuni, M. Ohta, T. Takabatake, M. Ohtaki
2. 発表標題 Cu-S and Ti-S based thermoelectric materials
3. 学会等名 International Union of Materials Research Society-International Conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM) 2017 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 末國晃一郎
2. 発表標題 環境調和型熱電硫化物の構造・電子・フォノン物性
3. 学会等名 第32回九工大物性グループセミナー（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 末國晃一郎
2. 発表標題 Cu-S 系および Ti-S 系硫化物の構造と熱電物性
3. 学会等名 日本熱電学会第22回研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 末國晃一郎
2. 発表標題 熱電硫化物研究の最前線
3. 学会等名 秋田熱電材料研究会第2回講演会イン湯沢（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Hashikuni, K. Suekuni, K. Watanabe, Y. Bouyrie, M. Ohta, M. Ohtaki, T. Takabatake
2. 発表標題 Carrier density tuning in Cu ₂ CoTi ₃ S ₈ by oxidative extraction of Cu
3. 学会等名 36th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 末國晃一郎, 白井秀知, 関水準記, 橋國克明, 喬 思瑩, 平野達也, 黒木和彦, 高畠敏郎, 大瀧倫卓
2. 発表標題 Ti-S 系物質の構造次元性と熱電物性
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 橋國克明, 末國晃一郎, 渡邊厚介, Bouyrie, Y., 太田道広, 大瀧倫卓, 高畠敏郎
2. 発表標題 N型チオスピネルCu ₂ CoTi ₃ S ₈ のCuのヨウ素酸化抽出によるキャリア密度制御
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 平野達也, 末國晃一郎, 橋國克明, 高畠敏郎, 西当弘隆, 李 哲虎, 大瀧倫卓
2. 発表標題 ミスフィット層状化合物(SnS) _{1.2} (TiS ₂) _n (n=1, 2)の熱電物性に対するSe置換効果
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 喬思瑩, 末國晃一郎, 平野達也, 橋國克明, 高畠敏郎, 西当弘隆, 李 哲虎, 大瀧倫卓
2. 発表標題 擬一次元物質Sn _{1.2} Ti _{0.8} S ₃ の熱電物性に対するNb置換効果
3. 学会等名 第14回日本熱電学会学術講演会 (TSJ2017)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 末國晃一郎
2. 発表標題 高性能熱電物質の探索
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会(2018年)(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	橋國 克明 (Hashikuni Katsuaki)		
研究協力者	大瀧 倫卓 (Ohtaki Michitaka)		
研究協力者	高畠 敏郎 (Takabatake Toshiro)		
研究協力者	太田 道広 (Ohta Michihiro)		
研究協力者	李 哲虎 (Lee Chul-Ho)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	臼井 秀知 (Usui Hidetomo)		
研究協力者	黒木 和彦 (Kuroki Kazuhiko)		