

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：73903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289226

研究課題名(和文)バルク超格子熱電変換材料の化学創製

研究課題名(英文)Chemical Synthesis of Bulk Thermoelectric Materials with Superlattice Structures

研究代表者

河本 邦仁(Koumoto, Kunihito)

公益財団法人豊田理化学研究所・その他部局等・フェロー

研究者番号：30133094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円

研究成果の概要(和文)：機械的インターカレーション-液相剥離によりTiS₂/有機分子ナノシートを合成した後、自己組織化により大面積の薄膜、フォイルを単独または基板上へ形成するプロセスを開発した。こうして得られた薄膜、フォイルは極めてフレキシブルで、しかも単結晶TiS₂より高い熱電変換性能を示した。開発したn型材料とp型有機材料のPEDOT:PSSとを組み合わせた薄膜TEデバイスを作製・評価し、p型単レグデバイスよりも高い出力を持つデバイス構築の可能性を示した。一方、表面Nbドーパナノキューブの自己組織的3次元配列によって3D超格子SrTiO₃セラミックスの構築には成功したが、熱電性能の飛躍的向上には至らなかった。

研究成果の概要(英文)：Synthetic process to obtain large-area films or foils of TiS₂/organic hybrid superlattice materials through mechanical intercalation, liquid-exfoliation, and self-assembly of nanosheets. The resulting films or foils are extremely flexible and were found to exhibit higher thermoelectric performance than pristine TiS₂ single crystals. A prototype of thin-film thermoelectric device was constructed by combining our newly developed n-type material with p-type organic material, PEDOT:PSS, and its power generation characteristics was found to be improved compared to a p-type unileg device. In contrast, drastic improvement in thermoelectric performance of SrTiO₃ (STO) materials was not achieved, though we succeeded in constructing 3D superlattice ceramics by self-assembling STO nanocubes with Nb-doped surfaces.

研究分野：無機材料化学

キーワード：熱電変換材料 超格子

1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料は熱を電気に直接変換できる固体材料であるが、古くから知られる材料であるにもかかわらず、その応用展開が制限され大きな産業技術として育っていない。しかし、熱電変換材料は各種産業・輸送機関・民生分野から発生し捨てられている排熱や太陽熱などの自然熱エネルギーから電気を取り出すことができるため、将来の太陽エネルギー社会(再生可能エネルギー利用社会)を実現していくのに不可欠な材料の一つとして、その研究開発が世界中で急速に広がっている。事実、過去 15 年の間に新しいコンセプトに基づく新しい材料が次々に開発されてきた。スクッテルライト、クラスレート化合物、ホイスラー合金、新 LAST 等のバルク材料やナノワイヤ、薄膜、人工超格子材料等がその例である。しかし、これらはいずれも中温～高温のしかも真空ないし不活性雰囲気中で高い性能を示すものの、大気中～300 以上では酸化される上、低温(300K)では低い性能しか示せず、古くからあるビスマステルル系材料の性能に及ばないため、実用化に至っていない。一方、ビスマステルル系材料には低資源量、高コスト、毒性など多くの問題があるため、未来の太陽エネルギー社会を支えるエネルギー変換技術の開発のためには、ビスマステルルに替わる新しい熱電変換材料の開発が不可欠である。

2. 研究の目的

組成・構造・物性が異なる 2 種類のナノブロックを周期配列(インテグレーション)して超格子構造を構築し、それぞれのナノブロックの特徴を組み合わせることで電子系とフォノン系を独立に制御することにより、低温(300K)～中温(700K)大気中で使用可能な高性能熱電変換材料を開発することを目的とする。具体的には、(1)二硫化チタン系 2 次元超格子材料および(2)チタン酸ストロンチウム系 3 次元超格子材料の開発を目指す。

3. 研究の方法

(1) 二硫化チタン系 2 次元超格子材料の開発
・自然超格子構造ミスフィット層状硫化物における共鳴準位の探索・・・共鳴準位を形成するドーパントの探索及び高性能化追求。

・TiS₂/有機分子超格子の化学構築・・・電気化学法による無機/有機の作製及び熱電性能向上。

(2) チタン酸ストロンチウム系 3 次元超格子材料の開発

・STO ナノキューブ 3D 周期配列構造の化学構築・・・STO ナノキューブ合成条件の確立と表面修飾有機分子がナノ粒子形態に及ぼす影響の解明。

・STO ナノキューブ 3D 周期配列構造の熱電特性評価と高性能化指針の抽出・・・粒界 Nb ドープ自己組織化粒子膜の熱電特性と STO ナノ構造体の前駆体ナノワイヤ凝集体

からの作製。

4. 研究成果

(1)極性有機分子の静電遮蔽効果によるキャリア移動度のチューニングに成功・・・複合超格子中で、有機カチオン分子は層間に固定されているが、キャリア電子は TiS₂ 層内を動く。そのため、負電荷を持つキャリア電子は正電荷を持つ有機カチオン分子によるクーロン引力によって移動が制限されるため、TiS₂ 単結晶に比べて移動度が低下する。しかし、層間に極性分子が同時に存在すると、静電遮蔽効果によってキャリア電子と有機カチオンの間のクーロン力を弱めるため、キャリア電子の移動度が上がる。これを実験的に検証し、キャリア移動度のチューニングによる高 ZT 化の可能性を提案した。

(2) 大誘電率極性分子 H₂O のインターカレーションによる ZT の向上に成功・・・大誘電率極性分子として H₂O を含む複合超格子 TiS₂(HA)_{0.08}(H₂O)_{0.22}(DMSO)_{0.03} は、TiS₂ 単結晶に比べてキャリア移動度が増加するために導電率が向上することを突き止めた。しかし、ゼーベック係数は約 1/2 に低下する。一方、TiS₂ 単結晶の熱伝導率が室温で 4.45 W/mK であるのに対し、複合超格子の室温熱伝導率は 0.69 W/mK と 6 分の 1 以下に低下するため、室温 ZT は 0.07 から 0.21 まで 3 倍に向上した。しかも、大気中で温度上昇とともに ZT は単調に増加し、100 で 0.28 に達することを示した。

(3)キャリア濃度の制御に成功・・・TiS₂系無機/有機ハイブリッド超格子において、熱的安定性の高い嵩高い有機カチオンと安定性の低い有機カチオンを同時に挿入し、高温真空アニールによって一方の有機カチオンを優先的に分解除去することによってキャリア濃度低減を可能にした。これにより、ZT=0.33@413 K を達成。

(4)フレキシブルデバイスへの応用・・・機械的インターカレーション-液相剥離により TiS₂/有機分子ナノシートを合成した後、自己組織化により大面積の薄膜、フォイルを単独または基板上へ形成するプロセスを開発した。こうして得られた薄膜、フォイルは極めてフレキシブルで、しかも単結晶 TiS₂ より高い熱電変換性能を示した。開発した n 型材料と p 型有機材料の PEDOT:PSS とを組み合わせた薄膜 TE デバイスを作製・評価し、p 型単レグデバイスよりも高い出力を持つデバイス構築の可能性を示して、フレキシブルデバイスへの応用を提案した。

(5)STO ナノキューブ 3D 周期配列構造の構築に成功・・・適切な水溶性プレカーサを用いて水熱合成法により～15nm 角のナノキューブを合成し、有機溶媒中に分散後、ディップコーティング法により各種絶縁基板上に 3D 周期配列構造を持つ粒子膜を形成することに成功した。

(6)Nb/La-STO の 3D 超格子セラミックスの構

築に成功・・・前記と同様な水熱合成法を用いて STO ナノキューブ表面に Nb をドーピングし、ディップコーティング法で 3D 超格子粒子膜を形成した後、水素還元雰囲気中で高温焼成することにより粒界 Nb ドープ自己組織化粒子膜の作製に成功した。しかし、その熱電変換特性は期待よりも低レベルに留まった。今後は、Nb 添加量とナノ粒径の制御や、3D 超格子構造の広ドメイン化等を可能にする研究が必要である。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

Y. F. Wang, C. L. Wan, X. Y. Zhang, L. M. Shen, K. Koumoto, A. Gupta, N. Z. Bao, "Influence of excess SrO on the thermoelectric properties of heavily doped SrTiO₃ ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 183905 (2013). doi: 10.1063/1.4804372 (査読有)

R. Z. Zhang and K. Koumoto, "Grain Size Dependent Thermoelectric Properties of SrTiO₃ 3D Superlattice Ceramics", *J. Electron. Mater.*, **42**, 1568-1572 (2013). DOI:10.1007/s11664-012-2324-y(査読有)

Y. F. Wang, X. Y. Zhang, L. M. Shen, N. Z. Bao, C. L. Wan, N. H. Park, K. Koumoto, A. Gupta, "Nb-doped grain boundary induced thermoelectric power factor enhancement in La-doped SrTiO₃ nanoceramics", *J. Power Sources*, **241**, 255-258 (2013). (査読有)

F. Dang, C. L. Wan, N. H. Park, K. Tsuruta, W. S. Seo, K. Koumoto, "Enhanced Thermoelectric Performance of Nanostructured SrTiO₃: Self-assembled Film of Nanocubes", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 10933-10937 (2013). dx.doi.org/10.1021/am403112n (査読有)

N. Wang, H. J. Chen, H. C. He, W. Norimatsu, M. Kusunoki and K. Koumoto, "Enhanced thermoelectric performance of Nb-doped SrTiO₃ by nano-inclusion with low thermal conductivity", *Sci. Rep.*, **3**, 3449 (2013). doi:10.1038/srepo3449 (査読有)

Y. E. Putri, Chunlei Wan, Feng Dang, Takao Mori, Yuto Ozawa, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki, K. Koumoto, "Effects of transition metal substitution on the thermoelectric properties of metallic (BiS)_{1.2}(TiS₂)₂ misfit layer sulfide", *J. Electron. Mater.*, **43** (6), (2014).DOI:10.1007/s11664-013-2894-3 (査読有)

C. L. Wan, X. K. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. F. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, R. G. Yang, K. Koumoto, "Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide TiS₂ ", *Nature*

Mater., **14**, 622-627 (2015). DOI:10.1038/nmat4251 (査読有)

E. Guilmeau, A. Maignan, C. L. Wan, K. Koumoto, " On the effects of substitution, intercalation, non-stoichiometry and block layer concept in TiS₂ based thermoelectrics ", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 24541 (2015). DOI:

10.1039/c5cp01795e (査読有)

C. L. Wan, Y. Kodama, M. Kondo, R. Sasai, X. Qian, X. K. Gu, K. Koga, K. Yabuki, R. G. Yang, K. Koumoto, " Dielectric Mismatch Mediates Carrier Mobility in Organic-Intercalated Layered TiS₂ ", *Nano Lett.* **15**, 6302-6308 (2015). DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b01013 (査読有)

Y. S. Ba, Y. F. Wang, C. L. Wan, W. Norimatsu, M. Kusunoki, D. C. Ba, K. Koumoto, " Thermoelectric properties of Nb-doped (Nd_{0.55}Li_{0.36})TiO₃ bulk ceramics with superlattice structure ", *J. Alloys Compd.*, **664**, 487-491 (2016). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.12.231(査読有)

[学会発表] (計 15 件)

K. Koumoto, ICT2013, Kobe, Japan (2013).

C. L. Wan, Hitoshi Sasaki, Tomohiro Ito, Feng Dang, Kunihito Koumoto, ICT2013, Kobe, Japan (2013).

F. Dang, C. L. Wan, K. Koumoto, ICCPS-12, Portland, USA (2013).

伊藤智裕、佐々木仁詞、近藤真美、万春磊、河本邦仁、第 32 回セラミックス基礎科学討論会、名古屋(2014) .

鶴田一樹、党 鋒、万春磊、河本邦仁、日本セラミックス協会 2014 年会、横浜 (2014) .

近藤真美、万春磊、河本邦仁、日本セラミックス協会 2014 年会、横浜 (2014) .

K. Koumoto, C.L. Wan, T. Ito, M. Kondo, Y. Kodama, K. Yabuki, K. Koga, ICT2014, Nashville, USA (2014).

C.L. Wan, ICC-5, Beijing, China (2014).

K. Koumoto, C.L. Wan, T. Ito, M. Kondo, Y. Kodama, R. G. Yang, K. Yabuki, K. Koga, AFM-AMEC 2014, Shanghai, China (2014).

K. Koumoto, C.L. Wan, T. Ito, M. Kondo, Y. Kodama, R. G. Yang, K. Yabuki, K. Koga, MRS Fall Meeting, Boston, USA (2014).

万春磊、河本邦仁、日本熱電学会第十一回学術講演会、つくば (2014).

万春磊、近藤真美、河本邦仁、日本セラミックス協会 2015 年会、岡山 (2015).

万春磊、日本化学会 95 春季年会、千葉 (2015).

K. Koumoto, C. L. Wan, ICT/ECT2015, Dresden, Germany (2015).

R. Tian, A. B. Azizi, C. L. Wan, K. Koumoto,
日本熱電学会第十二回学術講演会、福岡
(2015).

〔図書〕(計 3 件)

C. L. Wan, Y. F. Wang, Y. E. Putri and K. Koumoto, “Natural Superlattice Material: TiS₂-Based Misfit-Layer Compounds” in *Thermoelectric Nanomaterials* edited by K. Koumoto and T. Mori, Springer Series in Materials Science 182, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, pp.157-173 .

R. Z. Zhang and K. Koumoto, “3D Superlattice Ceramics of SrTiO₃” in *Thermoelectric Nanomaterials* edited by K. Koumoto and T. Mori, Springer Series in Materials Science 182, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, pp.287-301.

Ryoji Funahashi, Chunlei Wan, Feng Dang, Hiroaki Anno, Ryosuke O. Suzuki, Takeyuki Fujisaka, and Kunihito Koumoto, “Development of Thermoelectric Technology from Materials to Generators” in *Advanced Materials for Clean Energy* edited by Q. Xu and T. Kobayashi, CRC Press, Boca Raton, USA(2015) p. 83-142.

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称：表面 Nb 含有 La-STO 立方体結晶粒子
膜の製造方法

発明者：河本邦仁、党 鋒、万 春磊、
朴 南姫、鶴田一樹

権利者：国立大学法人名古屋大学

種類：特許

番号：特願 2013-178408

出願年月日：2013 年 8 月 29 日

国内外の別： 国内

名称：無機有機複合熱電変換材料とその製造
方法

発明者：河本邦仁、万 春磊

権利者：国立大学法人名古屋大学

種類：特許

番号：特願 2014-216416

出願年月日：2014 年 10 月 23 日

国内外の別： 国内

6 . 研究組織

(1)研究代表者

河本 邦仁 (KOUMOTO, Kunihito)

公益財団法人豊田理化学研究所・フェロー
研究者番号：30133094

(2)研究分担者

万 春 (WAN, Chunlei)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10641441