

# 平成 28 年度 未来研究ラボシステム 研究成果報告書

研究種目：共同研究

研究期間：平成 28 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究課題名：熱電性能向上を目指した有機-無機ハイブリッド材料の系統的探索

ラボ長

所属：未来研究推進センター（物質創成専攻・未来物質領域）

氏名：信末 俊平

研究成果（当初の研究目的と得られた結果を記載してください。図表を含め 3 ページ程度）：

## 当初の研究目的

太陽光、風力をはじめとする再生可能エネルギーの活用に大きな関心もたれる一方で、未利用熱（廃熱）を利用して電気を生み出すことのできる熱電変換にエネルギー利用の高効率化に寄与する技術として注目度が高まってきている。熱電素子の性能はゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率で表されるが、電気・熱電導度は互いにトレード・オフの関係にある。そのため、高い変換効率達成するには、ある程度低い熱伝導性を持ちつつ、一定の高い電気伝導性を有する必要があるなど、性能を向上させることが単純ではないことが知られている。

そこで本研究では、容易に構造制御が可能な材料を用いて、構造変化と上記のパラメータの相関関係を調査することで、熱電性能の向上を目指すことを目的とした。具体的には、合成および構造制御の容易な有機-無機ハイブリッドペロブスカイトおよび共有結合性有機構造体をターゲットとして、その構成要素やゲスト分子を変化させることで、それに伴う熱・電気伝導性の変化を系統的に探索することにより、熱電変換素子として最適な条件を探る。

以上を推進するため、「薄膜試料の作成および伝導特性の測定」を行う研究代表者と、「X 線回折による薄膜の詳細な構造評価」を行う原（名古屋大学工学研究科）とで共同研究を展開した。以下に今年度に得られたまとまった結果を示す。

## 得られた成果

本年度（平成 28 年 10 月～平成 29 年 3 月）は、第一のステップとして層状有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの薄膜の作製とその評価、および熱伝導特性の評価を行った。

### [1] 層状有機-無機ペロブスカイトの薄膜作製と X 線回折による構造評価

有機-無機ペロブスカイトは、無機ペロブスカイト構造における陽イオンの成分を有機アンモニウムに置き換えたものを指す（図 1）。このうち、メチルアンモニウムのみを用いた場合、Pb 原子を中心とする 8 面体状のペロブスカイト構造が 3 次元状に広がった構造を 3D ペロ

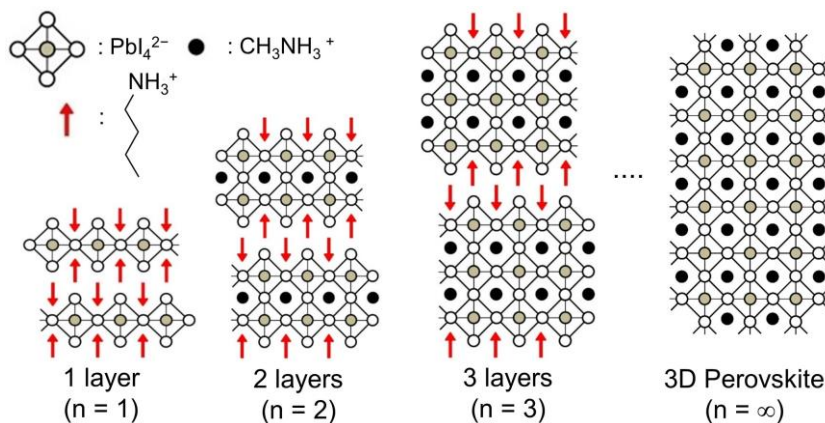


図 1. 有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの構造模式図

ブスカイト構造 (図 1、 $n = \infty$ ) を形成するのに対し、サイズの大きなアンモニウム塩を混ぜると有機層を形成し 2 次元状の層状ペロブスカイト構造となる (図 1、 $n = 1-3$ )。これらは、無機ペロブスカイト層の厚み  $n$  により表される。3D ペロブスカイトは熱伝導度が非常小さいことが報告されており (A. Pisoni, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 2488)、これを基準として構造制御を行うこととした。今回は最もシンプルな有機基としてブチルアンモニウムを用いた。サンプル試料の合成には、それぞれの混合比を上手く調整することにより  $n = 1-4$  の 4 種類、および比較対象として  $n = \infty$  の単結晶を合成した。また薄膜の作製には検討の結果、単結晶の DMF 溶液を基板にスピコートし、 $100^\circ\text{C}$  でアニーリングすることで均一な薄膜を得ることに成功した。

一般に薄膜の構造評価には、基板に対して垂直な方向の回折のみを観測する  $2\theta/\theta$  法と呼ばれる X 線回折を用いる場合

が多いが、この方法では特徴的なスポットが観測されるのみであることも多く厳密に構造を帰属できるとは言い難い。そこで今回、薄膜内部の構造・配向をより詳細に解析するため、斜入射 X 線回折 (GI-XRD) により評価を行った。測定は共同研究者である原により、名古屋大学の超強力 X 線回折実験室において行い、図 2 に示す結果

を得た。一例として  $n = 2$  の回折像 (図 2 b) を積分した XRD パターン (図 3 a 上) および理論的に予想したシミュレーションパターン (図 3 a 下) を示した。全てのサンプルについて実験と理論のパターンがよい一致を示し、目的の構造が形成されていることがわかった。さらに回折像から、いずれも異方的な回折パターンが得られたが、膜によっていくつかの特徴がわかった。特に、無機層の厚みが薄い試料は、回折が不連続なスポットとして観測されたのに対し (図 2 a)、無機層が厚く

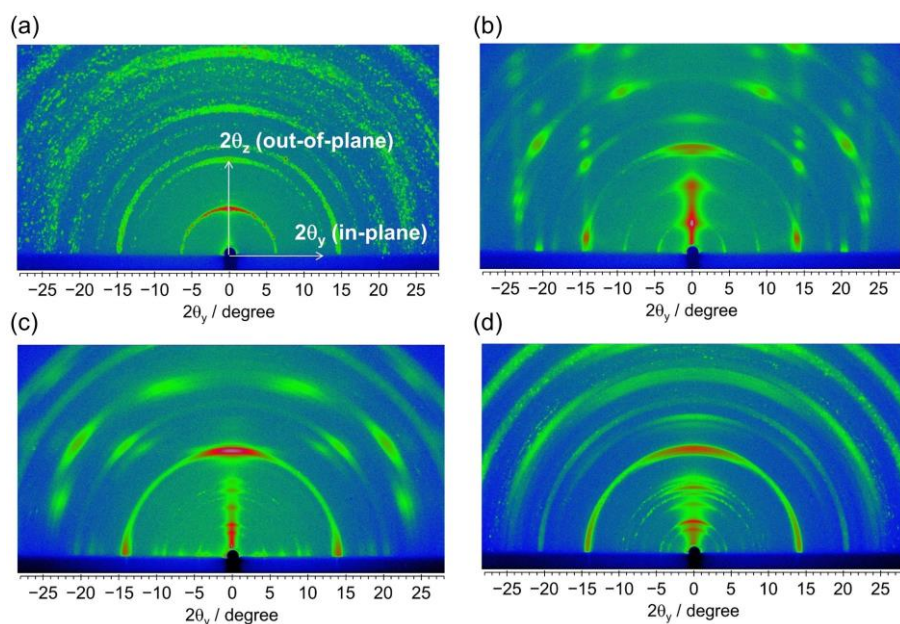


図 2. 層状有機-無機ペロブスカイト薄膜の GI-XRD による回折像

(a)  $n = 1$  (b)  $n = 2$  (c)  $n = 3$  (d)  $n = 4$

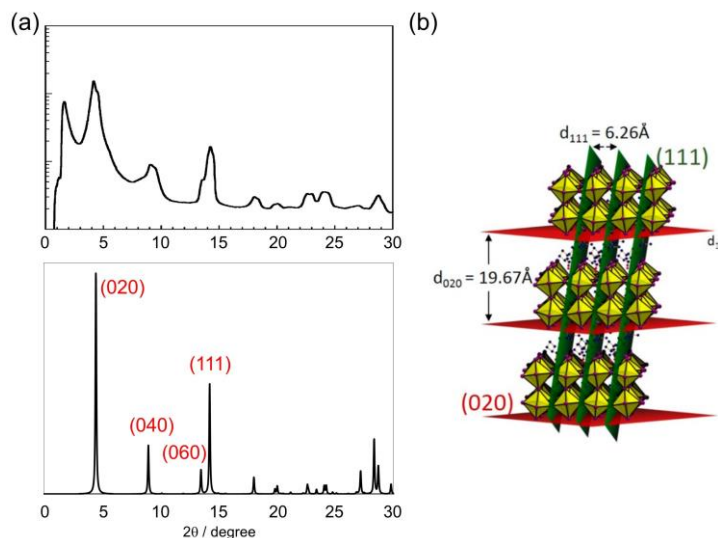


図 3. (a) 観測された XRD パターン (上図) とシミュレーションパターン (下図) (b) 結晶構造と面指数

なるにつれ連続的な半円状の回折として観測された (図 2 c-d)。これは、 $n = 1$  では結晶ドメインサイズが大きく結晶性が高いのに対し、層が厚くなるにつれより等方的になり、結晶性の小さなドメインが数多く存在するようになると予想される。さらに、2 次元状の層構造が基板に対して平行に配向していることも読み取ることができた。

以上のように、より詳しい X 線回折から構造の詳細な配向および結晶性の違いを明らかにすることが可能になった。

## [2] 層状有機-無機ペロブスカイト薄膜の熱伝導特性の測定

薄膜の熱伝導特性の測定には当研究室から報告された  $3\omega$  法により、基板に対して平行な成分の測定を行った (H. Tada, et al. *Chem. Lett.* **2016**, 45, 735)。これは、一般に基板に平行な成分の熱伝導率の測定は困難なため、基板に垂直な方向の熱伝導率、平行な成分のゼーベック係数と電気伝導度を用いることが多く、異なる方向のパラメータの積として誤った熱電性能を算出する可能性があるためである (図 4)。これに対し、我々は独自に開発したシステムにより基板に

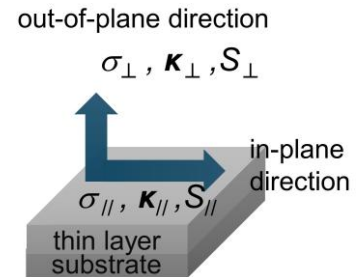


図 4. 各パラメータの異方性の模式図

平行な成分の熱伝導率を見積もることで、構造の異方性とパラメータの相関をより正確に議論することが可能である。今回の測定では、上記の XRD による配向の解析結果から、層状構造に沿った平行方向の伝導性を調べていることに相当する。また、基板の影響を最小限にするため、メンブレンとよばれるごく薄い中空構造の基板を用いた。

$n = 1-4$  の 4 種類の層状ペロブスカイトの薄膜、および比較対象として 3D ペロブスカイト  $n = \infty$  の薄膜の熱伝導率の測定結果を図 5 に示す。その結果、すでに熱伝導率が低いことが報告されている 3D ペロブスカイト ( $n = \infty$ ) と比較し、層の厚みが小さくなるにつれ熱伝導率が低下する傾向が観測された。

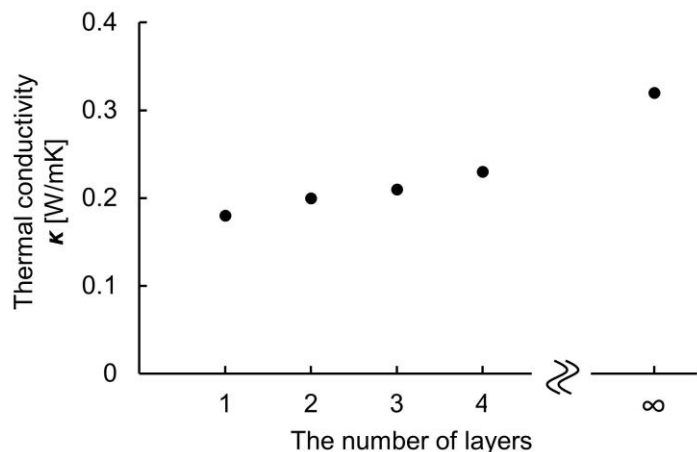


図 5. 無機ペロブスカイト層の数と熱伝導度

この結果は、厚みや構成要素など層構造を制御させることで、熱電性能を示すパラメータを変化させることができることを示している。

今後の予定として、薄膜の電気伝導率を測定し熱伝導率との相関関係を明らかにする。さらに初めの 1 年間は以上の結果を元にして、有機-無機ペロブスカイトの構造制御と熱・電気伝導度の変化について調査を行う。構造の多様性としては、ヨウ素原子の代わりに臭素または塩素原子を導入しバンドギャップを変化させる、より大きなアンモニウムを導入して層間距離を調整する、芳香環を導入し電気伝導率を変化させることなどが考えられる。

## キーワード:

有機-無機ハイブリッドペロブスカイト、構造制御、熱電特性、熱伝導度、電気伝導度

## 研究経費（H28年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
0 円	1390579 円	29920 円	0 円	0 円	1420499 円

## 共同研究者等

### (1) 共同研究者（氏名・所属）

原 光生・名古屋大学 大学院工学研究科物質制御工学専攻（関隆広研究室）

### (2) 研究協力者（氏名・所属・学年（学生の場合））

Duong Thi Mai Huong・物質創成専攻未来物質領域・博士後期課程 1 年

## 発表論文等（平成 29 年 3 月 31 日現在）

〔雑誌論文〕 該当なし

〔著書〕 該当なし

〔学会発表〕

### (1) 層状有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの熱伝導特性

○信末俊平、Duong Thi Mai Huong、後北寛明、冨田博一

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14-17 日、パシフィコ横浜（神奈川）

### (2) Large-Sized Single Crystals of Layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskite: Growth and Characterization

○Duong Thi Mai Huong、信末俊平、冨田博一

第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14-17 日、パシフィコ横浜（神奈川）

### (3) Recent Progress in Materials Design for Organic Thermoelectric Devices

○Shunpei Nobusue

2016 CSOM-Molelectronics Summer Workshop, June 20, 2016, Seoul National University, Korea

〔その他〕 該当なし

## 外部資金獲得状況・申請状況（本研究課題に関連して、科研費、JST 等の競争的資金、受託研究、奨学寄付金等を受給された場合、また、申請された場合はその状況を記入ください）

科研費 平成 29 年度 新学術領域研究（公募研究） 研究代表者：信末 俊平（不採択）

科研費 平成 28-29 年度 若手研究（B） 研究代表者：信末 俊平

（本研究課題との直接の関連性は薄い課題、研究科題名：柔軟なパイ電子化合物にもとづく機能性ソフトマテリアルの創出）

## 参考となるHP等

冨田研究室HP：<http://molelectronics.jp/>

名古屋大学 関研究室HP：<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-BS-2/sekilabo/index-j.html>