

研究種目：共同研究

研究期間：平成 28 年 10 月～平成 30 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

近年、再生可能エネルギーの活用に大きな関心がもたれる一方で、未利用熱（廃熱）を利用して電気へ変換する熱電変換が効率的なエネルギー利用に寄与する技術として注目されている。熱電変換に用いられる素子の性能は、ゼーベック係数・電気伝導率・熱伝導率の 3 つのパラメータで表されるが、それらは互いにトレード・オフの関係にあるため素子の性能開発は容易ではない。

そこで本研究では構造制御が可能な有機-無機ハイブリッド材料を用い、その構造変化と上記のパラメータ変化、特に熱伝導度を中心に相関関係を系統的に調べることで、熱電素子としての性能向上を目指すことを目的とした。以上の目的のため、「薄膜試料の作成および熱伝導特性の測定」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。

得られた成果

[1] 層状有機-無機ペロブスカイトの薄膜薄膜の熱伝導特性の測定

有機-無機ペロブスカイトは、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、 $n = 1-3$ ）。

3D ペロブスカイトは熱伝導度が非常に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。試料としては、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 種類の単結晶を合成した。薄膜の作製には単結晶の DMF 溶液を基板にスピコートし、100 °C でアニーリングすることで均一な薄膜を得た。

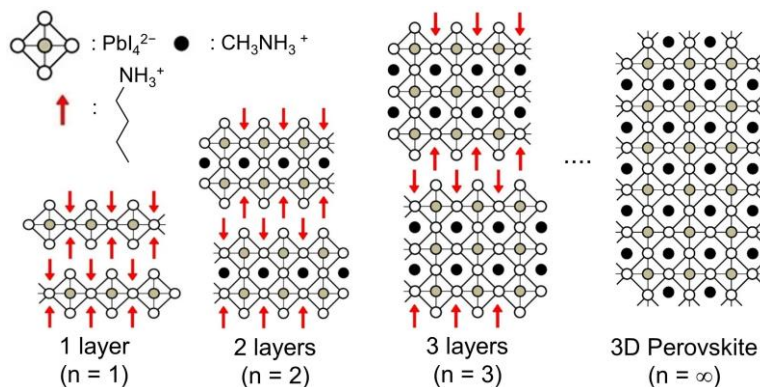


図 1. 有機-無機ハイブリッドペロブスカイトの構造模式図

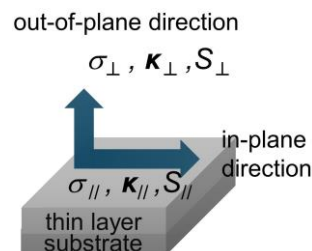


図 2. 各パラメータの異方性の模式図

薄膜の構造評価は斜入射 X 線回折 (GI-XRD) により行った。その結果、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がわかった。さらに、 $n=1$ 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っていることが読み取れた。

薄膜の熱伝導特性の測定には当研究室から報告しているメンブレン基板を用いた 3ω 法により、基板に対して垂直および平行な成分の測定をそれぞれ行った (図 2、H. Tada, et al. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 735)。XRD の結果から、平行な成分は層状の 2 次元方向に一致する。 $n=1-4$ の 4 種類の層状ペロブスカイトの薄膜に対する薄膜の熱伝導率の測定結果を図 3 に示す。その結果、層の厚みが小さくなるにつれ水平方向の熱伝導率が低下する傾向が観測されたのに対し、垂直方向への熱伝導率はほぼ一定の値を示した。この結果は、厚みや構成要素など層構造を制御することで、熱電性能の重要なパラメータである熱伝導度を制御することが可能である可能性があることを示している。

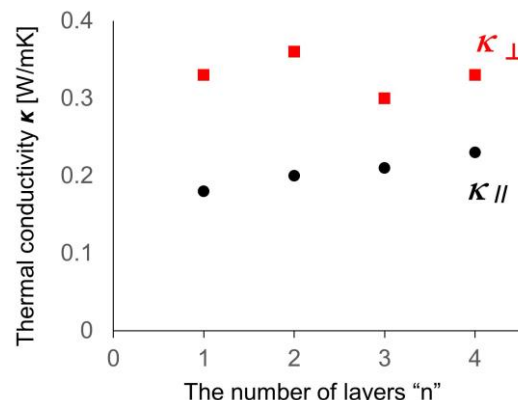


図 3. 無機ペロブスカイト層の数と熱伝導

[2] 有機ポリマーの配向性変化による熱伝導度変化の測定

より高度な機能を付与することを目的として、熱伝導の変化を起こす熱スイッチングを行うことを目的とした。熱が流れてほしくないときには断熱的に、流れてほしいときにはよく熱を伝えるようにコントロールすることができれば、より効率的に熱エネルギーを利用する省エネ技術として利用することができる。また熱輸送特性のオンオフ制御だけでなく、熱輸送の方向を自在に制御できるような機能を付与することができれば、より効率的な熱輸送が可能になると思われる。このような熱輸送特性に関して機能性を持たせる研究については、異種の金属を接合させるなどの手法で無機物質を用いた熱輸送特性の制御は比較的多くの例が報告されているが、有機物を基盤とする物質を用いて熱マネージメントを行った研究例は少ない。

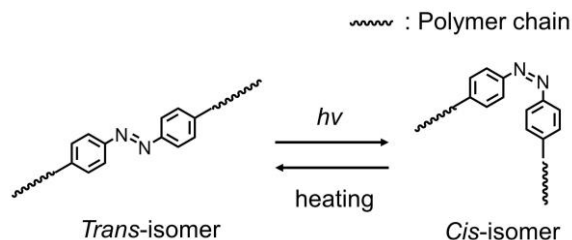


図 4. アゾベンゼンの光と熱による異性化

そこで、光照射によって形状を変化させるアゾベンゼン誘導体を用いてバルク試料の熱伝導度スイッチングを行うことを計画した (図 4)。アゾベンゼンは紫外線を当てることで、トランス体からシス体へと構造が変化することが知られており、さらに非常に安定であることから特に高分子試料の配向性制御の分野に広く用いられている化合物である。今回、高分子鎖中にアゾベンゼン部位を複数導入した有機ポリマーを合成し、その薄膜に対して光照射を行い、その配向性変化に伴った熱伝導度の変化を起こすことを目的とし

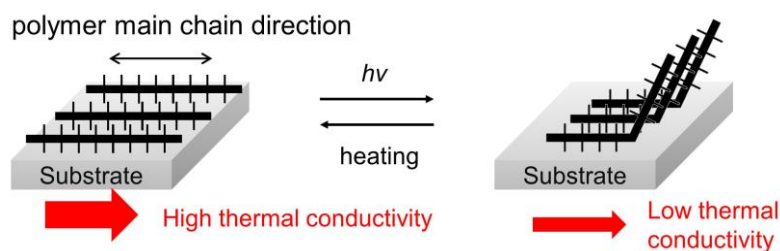


図 5. 有機ポリマーの配向変化による熱伝導度変化の模式図

た(図 5)。具体的には、初期状態であるトランス体では高分子鎖が互いに平行に配向しているために鎖方向に熱伝導度が大きくなるのに対し、光照射後はシス体に変化することで配向性が低下しよりアモルファスに近い状態になることで熱伝導度が低下すると予想される。実際、光照射前後の熱伝導度を上記と同様の手法で測定を行ったところ、初期状態と比較して光照射後は熱伝導度が低下する様子が観測された。今後、この変化が高分子の配向性制御によるものであることを X 線回折などにより確認する予定である。

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、配向性制御

研究経費（H29 年度）の内訳

備品費	消耗品費	旅費	謝金	その他	合計
324,000 円	750,000 円	256,000 円	0 円	70,000 円	1,400,000 円

共同研究者等

(1) 共同研究者（氏名・所属）

原 光生助教・名古屋大学大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻（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 2 年

発表論文等（平成 30 年 3 月 31 日現在）

研究代表者および主な共同研究者の研究業績のうち、本研究課題に関連するもののみを、現在から順に発表年次を過去に遡って記入してください。

[雑誌論文] 該当なし（投稿準備中）

[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薄膜の配向性と熱伝導率の異方性

○信末俊平、Thi-Mai Huong Duong、後北寛明、冨田博一

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 5-8 日、福岡国際会議場（福岡）

(2) Structural Control and Their Effects on the Properties of One-Dimensional Organic-Inorganic Perovskites

○Thi-Mai Huong Duong、信末俊平、冨田博一

第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、2017 年 9 月 5-8 日、福岡国際会議場（福岡）

(3) Thermal conductivity of layered organic-inorganic hybrid perovskites

○Shunpei Nobusue, Thi-Mai Huong Duong, Hirokazu Tada

Korea-Japan Joint Forum International Conference on Organic Materials for Electronic and Photonics (KJF-ICOMEF 2017), August 30-September 2, 2017, Gwangju, Korea

- (4) Preparation of large-sized single crystals of Layered organic-inorganic hybrid perovskites
○Thi-Mai Huong Duong, Shunpei Nobusue, Hirokazu Tada
Korea-Japan Joint Forum, International Conference on Organic Materials for Electronic and Photonics (KJF-ICOMEF 2017), August 30-September 2, 2017, Gwangju, Korea. “**Student Oral Presentation Award**”
- (5) Preparation and Thermal Conductivity measurement of layered Organic-Inorganic Hybrid Perovskites
○Shunpei Nobusue, Thi-Mai Huong Duong, Hiroaki Ushirokita, Hirokazu Tada
1st European Conference on Chemistry of Two-Dimensional Materials (Chem2Dmat), August 22-26, 2017, University of Strasbourg, Strasbourg, France
- (6) 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）
- (7) 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）
〔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30年度 若手研究 研究代表者：信末 俊平（申請中）

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低い課題、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>