

二硫化チタン TiS₂ ナノシートの熱電変換への応用

Application of Titanium Disulfide Nanosheet to Thermoelectrics

○河本 邦仁¹、万 春磊² (1. 豊田理化学研究所、2. 清華大学)

○Kunihito Koumoto¹, Chunlei Wan² (1. Toyota Phys. Chem. Res. Inst., 2. Tsinghua Univ.)

E-mail: koumoto@toyotariken.jp

MX₂ (M:遷移金属、X:S, Se, Te)で表記される遷移金属二カルコゲン化物 (TMD; Transition Metal Dichalcogenide) は層状構造を取り、その特異な電子構造に由来する多様な電磁気物性を示すことから、二次元性を利用したナノ構造材料・デバイス化に向けた研究が世界的に活性化している。我々は、上記 TMD の中でも電子構造の観点から高い熱電出力が期待できる TiS₂ に着目し、高出力を維持したまま熱伝導率を低減して高効率化するための研究を 7 年ほど前から進めてきたが、最近ようやく熱電変換材料としての応用展開が見えてきたので紹介したい。

TiS₂ の層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため、比較的簡単に層間剥離してナノシートができる。ナノシート中の伝導電子は量子閉じ込め効果のため 2 次元電子ガス化して、ナノシート面に沿う方向に大きな熱起電力を発生させる¹⁾。したがって、TiS₂ 単層 (Ti sulphene) を一つの機能ナノブロックとみなして、他の機能ナノブロックと組み合わせて周期構造を構築してハイブリッド結晶 (超格子結晶) を作れば、それぞれのブロックあるいはそれらの界面で電子及びフォノン輸送を独立に制御して、全体として高い ZT を実現することが可能になる。

この所謂ナノブロックインテグレーションの概念に基づいて、無機/無機複合超格子をはじめに検討した。TiS₂ 層間に SnS, BiS 等の硫化物レーヤーを挿入したミスフィット層状化合物を構築することによって、熱伝導率を大幅に低下させることができ、金属硫化物材料としては当時世界最高の ZT=0.37@700K を実現することに成功した²⁾。その後、無機/無機から無機/有機複合超格子へと展開し、TiS₂ のファンデルワールス層間に有機分子をインターカレーションしてできる無機/有機複合超格子で、室温から 100°C の温度範囲で比較的高い ZT (=0.2~0.3) を実現した。しかも、この超格子材料はフレキシブルなため、近年開発が進んできた p 型有機熱電材料の n 型パートナーとしてエネルギーハーベスティングへの応用が期待される³⁾。

無機/有機複合超格子材料は、適用できる有機分子の種類が膨大な数に上ると考えられ、その組成の多様性は無限である。さらに ZT を上げていく上で魅力的なことであるが、現在は未知の世界である。実際例えば TiS₂/有機複合超格子において、層間に挿入される極性分子の誘電率を変えることによって TiS₂ 層内の電子移動度をチューニングできることを見出している⁴⁾。無機/有機間の相互作用の研究も大変重要で、今後の有望な挑戦課題になるだろう。

1) Zhang, Wan, Koumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 15644 (2012).

2) Wan, Koumoto et al., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044306 (2010); *J. Electron. Mater.*, **40**, 1271 (2011).

3) Wan, Koumoto et al., *Nature Mater.*, **14**, 622-627 (2015).

4) Wan, Koumoto et al., *Nano Lett.*, submitted.