

Title	化学合成したCu-Sn-S系ナノ粒子をビルディングブロックとして用いたナノ構造熱電材料の創製
Author(s)	周, 薇
Citation	
Issue Date	2019-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/16188
Rights	
Description	Supervisor:前之園 信也, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	ZHOU, Wei
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 477 号
学 位 授 与 年 月 日	令和元年 9 月 24 日
論 文 題 目	Nanostructured Thermoelectric Materials Fabricated using Chemically-synthesized Cu-Sn-S Based Nanoparticles as Building Blocks
論 文 審 査 委 員	主査 前之園 信 也 北陸先端科学技術大学院大学 教授
	水 田 博 同 教授
	小矢野 幹 夫 同 教授
	谷 池 俊 明 同 准教授
	赤 松 謙 祐 甲南大学フロンティアサイエンス学部 教授

論文の内容の要旨

Thermoelectric (TE) technique has attracted much attention due to the dramatical demand for energy conversion. The researches on TE materials is hotpot. However, most of the high efficiency TE materials contains toxicity and rare elements such as Te and Se that are not feasible for real application. To investigate the sustainable TE materials with high efficiency, copper tin sulfide (CTS), which emerged as promising TE material and has been widely studied for solar cells, was chosen as the target material because it contains environmentally friendly, earth abundance and low cost elements. However, it used as TE material is lack of understanding. The impacts of nanostructuring, Zn doping effect and grain size effect on the final TE performance of CTS material have been systematically investigated. This dissertation research surrounds on the work of CTS based nanoparticles (NPs) as building block for TE materials, which synthesized by chemical methods that can control over the size, shape, composition and structure of NPs. The fabrication approaches, characterizations and TE properties of the copper tin sulfide based materials are all presented in this work.

Chapter 1 gave a basic introduction of thermoelectricity and background about CTS material and its potential and challenges for being chosen as TE materials. A brief review of the chosen strategies to enhance the TE efficiency and current research work on CTS based TE materials have been given.

Chapter 2 demonstrated the chemically synthesized uniform hole-doped $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ ($x=0-0.2$) NPs and fabricated TE materials by sintering the NPs into dense bulk materials using pulse electric current sintering (PECS) technique after ligand exchange. Then, the structure and composition-property relationships in the $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ TE materials were analyzed. By introducing Zn doping effect and nanostructuring, the highest ZT value of 0.37 at 670 K was achieved in both $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ nanostructured materials, which was

comparable to the ZT value at the same temperature of the $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$ non-nanostructured material.

Chapter 3 described the one pot chemical method and hot injection method synthesized copper tin sulfide materials with controllable size, shape and structure. The resulting particles after ligand exchange were pelletized by using PECS technique for further TE measurements. The grain size effect and composition-property relationships in the CTS TE materials have been analyzed. It was found that the lattice thermal conductivities decreased with grain sizes and could be strongly suppressed when the grain size of pellet decreased to around 30nm. In addition, the ratio of Sn/Cu in CTS materials has been found to have huge effect on the carrier concentration.

Chapter 4 studied the enhanced TE properties of blended $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ nanobulk materials, which fabricated by sintering a mixture of chemically synthesized $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ (high σ and high κ) and $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$ (low σ and low κ) NPs with different weight ratios into dense bulk materials by PECS technique. $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ has been used as a host material and $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$ used as nanoinclusions. By using different chemical mixing methods, these two heterogeneous (but nearly identical) NPs were blended in a weight fraction of 9:1 for making a nanobulk material, the pellet showed $ZT = 0.64$ at 670 K, which is 1.7 and 1.9 times higher than the ZT values of the pristine $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ and $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$ nanobulk materials, respectively.

Chapter 5 gave the general conclusions, and future prospects of the overall research work.

Keywords: Thermoelectric, Copper Tin Sulfides, Chemical Method, Nanoparticles, Size effect

論文審査の結果の要旨

本博士学位論文は、金属硫化物ナノ粒子の化学合成技術を背景に、それらナノ粒子の熱電変換材料応用を目指した研究に関するものである。Bi-Te 系化合物などのテルライド系熱電材料は、低温領域で高い ZT を示す熱電材料として古くから知られているものの、現状 $ZT = 1$ 程度であり、エネルギーハーベスティングに向けた実用化にはまだエネルギー変換効率が充分ではなく、なおかつ希少で高毒性の Te を含むため、大規模な民生用途としての応用にはハードルが高い。そのような状況を鑑み、ZHOU 氏は、地球に豊富に存在し、かつ毒性の低い元素からなる高 ZT 金属硫化物熱電材料の創製を目指した。

ZT 向上の一つの方法論としてナノ欠陥構造制御が注目されている。これは 1990 年代に Dresselhaus らがナノ構造熱電材料では量子閉じ込め効果によって熱起電力が増大することを予測したことが端緒となっている手法で、熱電材料内部にフォノンとキャリアの平均自由行程の中間のサイズで粒界を持たせ、電気伝導を阻害せずフォノンを効率的に散乱させることで格子熱伝導率を低減し、ZT 向上を狙う方法である。ZHOU 氏は、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}_3$ の単分散ナノ粒子を化学合成し、このナノ粒子をパルス通電焼結法によって粒成長を抑制しながら焼結することで、マルチスケールの欠陥構造を有する銅硫化物系熱電材料を創製した。その結果、 $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{S}_3$ と $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ の二つのペレットにおいて $ZT \sim 0.4$ (@670K) という比較的高い熱電変換性能を

達成した。

さらに、電気伝導率 σ と熱伝導率 κ がどちらも高い $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{S}_3$ ($ZT = 0.37$) と、 σ 及び κ が低い $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}_3$ ($ZT = 0.33$) の 2 種類のナノ粒子を 9:1 の体積割合で配合して焼結することで、それぞれの長所を併せ持つ (高 σ かつ低 κ) ナノコンポジットの創製に成功し、 $ZT = 0.64$ (@670K) を達成した。興味深いことに、同じ割合 (9:1) で配合した場合でも、それぞれのナノ粒子を粒子レベルで均一に混合した場合には ZT の向上は見られず、 $ZT = 0.33$ (@670K) にとどまった。 ZT の大幅な向上が見られたのは、それぞれのナノ粒子がある程度凝集した状態で混合した時のみであることがわかった。このような振る舞いは有効媒質理論からは大きく外れるものであり、ホストとナノインクルージョンの界面が ZT 向上に極めて重要な役目を果たしていることを示唆している。即ち、出力因子を低下させず、フォノン散乱を効率的に助長するために最適な海島構造 (島の大きさ、島間距離、海と島の境界の状態など) が存在し、海島構造を最適化することによって ZT を大きく改善することが可能であるということを意味する重要な発見である。

本論文の成果は、サステイナブルな熱電材料として期待されている金属硫化物熱電材料のエネルギー変換効率向上に向けて新たな可能性を示しただけでなく、ナノコンポジット材料における熱やキャリアの輸送に関する新たな基礎的知見を与えることに成功しており、幅広い関連分野において学術的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値あるものと認めた。