

Title	化学合成したI-III-IV-VI族四元化合物ナノ結晶を用いたナノ構造熱電材料の作製
Author(s)	DWIVEDI, PRATIBHA
Citation	
Issue Date	2020-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17008">http://hdl.handle.net/10119/17008</a>
Rights	
Description	Supervisor:前之園 信也, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	DWIVED I, P r a t i b h a		
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 499 号		
学位授与年月日	令和 2 年 9 月 24 日		
論文題目	Nanostructured Thermoelectric Materials Fabricated from Chemically Synthesized I -III-IV-VI Quaternary Compound Nanocrystals		
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
		赤堀 誠志	同 准教授
		池田 輝之	茨城大学大学院理工学研究科 教授

## 論文の内容の要旨

Thermoelectric (TE) technology has acquired a lot of attention due to the ever-growing demand for energy conversion. The research finding on TE materials is hot topic. However, majority of the high efficiency TE materials contains toxic and rare elements such as Se and Te that are not feasible for real application. To investigate the sustainable TE materials with high efficiency, quaternary copper-metal-tin-sulfide based compounds emerged as promising TE material was selected because it consists of environmental friendly, earth abundant and relatively low-cost elements. This dissertation surrounds on the research work of quaternary copper sulfide-based nanocrystals as building block for TE materials, synthesized by chemical methods. The nanobulk material fabrication approaches, characterizations and TE properties in combination with the methodology to improve the TE figure of merit are all presented in this research work.

Chapter 1 provides the general introduction of the TE materials. This chapter includes the basic concepts of TE's, conventional TE materials, synthesis, effective methodologies to enhance the thermoelectric efficiency, background about the quaternary copper-sulfide based material and its potential as well as challenges for being selected as TE materials. In this research we decided to counter the high lattice thermal conductivity ( $\kappa_{lat}$ ) through not only all-scale hierarchical architechuring but also introducing the copper-aluminium-tin-sulfide based material for the first time in thermoelectrics due to predictions of these system to possess very low  $\kappa_{lat}$ . High power factor (PF) and low  $\kappa_{lat}$  was not sufficient for Cu<sub>3</sub>AlSnS<sub>5</sub> (CATS) system to acquire high ZT value. The shortcomings of the CATS system were systematically countered with the gradual substitution of Al by Ga, and by introducing nanoinclusions of Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS). We are the first to investigate the I<sub>3</sub>-II/III-IV-VI<sub>5</sub>-y (I=Cu; II=Zn; III=Al/Ga; IV=Sn;

VI=S; y is to maintain electrical neutrality of the system) based TE materials. Various methodologies available for the nanocrystals synthesis have been discussed and out of all the one pot chemical method was shortlisted for this research due to their unprecedented control on the reaction reproducibility as well as scalability. In other words, this chapter represents the challenges associated with present TE materials have been postulated in combination with a brief outlook about the scope of this research, as one of the plausible solutions.

Chapter 2 describes the synthesis of Cu-Zn-Sn-S nanocrystals using one pot chemical method. After ligand exchange, the nanocrystals were pelletized using pulse electric current sintering (PECS) technique to yield  $\text{Cu}_3\text{ZnSnS}_{5-y}$  nanobulk material. To lower the  $\kappa_{\text{lat}}$ , a gradual substitution of Zn with Al was performed in the  $\text{Cu}_3\text{ZnSnS}_{5-y}$  system to yield  $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_{5-y}$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1$ ). Complete substitution of Zn by Al substantially decreased the  $\kappa_{\text{lat}}$  and dramatically increased  $\sigma$  of the material. ZT value of 0.39 at 658 K was achieved for the  $\text{Cu}_3\text{ZnSnS}_{5-y}$  material. However, the ZT value could not be significantly enhanced with complete Al substitution, which could be primarily attributed to the  $\kappa_{\text{car}}$ . These results highlight the production of  $\text{Cu}_3\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{SnS}_{5-y}$  TE materials and unveil the scope for improvement of ZT values by altering transport properties.

The Chapter 3 demonstrate a methodology for curtailing the  $\kappa_{\text{car}}$  of the CATS nanobulk TE materials without compromising the already suppressed  $\kappa_{\text{lat}}$ . This chapter presents the effect of Ga substitution in  $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$  nanobulk materials on the transport properties of the materials has been systematically examined. The ZT value of the  $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$  nanobulk at  $x = 0.5$  was found to be more than twice ( $\text{ZT} = 0.26$ ) than the pristine CATS nanobulk at 665 K, primarily because of the significant reduction in  $\kappa_{\text{car}}$ . Correlation among transport parameters and material structural characteristics of the  $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$  nanobulks ( $0.25 \leq x \leq 1$ ) revealed that a larger fraction of zincblende (ZB) phase leads to a higher PF.

The Chapter 4 examines the ability of CTS nanocrystals as nanoinclusions in the CATS system for reducing the  $\kappa_{\text{car}}$  without negatively impacting the  $\kappa_{\text{lat}}$ . The doping content of CTS gradually varied from 0.1 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% and 10 wt% in CATS. The fabricated nanobulk TE material shows, interestingly, wurtzite (WZ) as a major crystalline phase from 1 wt% CTS content onwards; which increases with the increase in CTS nanoinclusions. A correlation has been observed between the type and content of major crystallographic phase and the thermoelectric performance of the fabricated nanobulk TE materials. Greater content of WZ phase has been associated with the lower ZT value. The results direct the attention towards the role of interface between the nanoinclusion and primary matrix in deciding the fate of, especially,  $\sigma$ . The 0.1 wt% CTS nanoinclusions leads provided better trade-off between  $\sigma$  and S without compromising  $\kappa$  and thus improved the ZT value 3× than neat CATS system.

The 0.1 wt% CTS containing sample possess greater ZB phase content than any other pellets under consideration and prevail the importance of symmetric crystal structure content in deciding the fate of TE properties.

Chapter 5 disseminates the general summary and conclusions followed by the future prospects of the research presented in this dissertation. The results highlight the importance of co-ordination between the material crystalline structural traits and ZT value of I3-III-IV-VI5 based TE materials without using rare and/or highly toxic elements. This research provides an important insight in understanding the behavior of ZB-/WZ-rich nanobulk TE materials. The correlation observed among material structural traits that apart from nanostructuring, the greater content of more-ordered crystalline phase plays an important in regulating the transport characteristics. On the other hand, the mechanistic details for understanding the reasons which affects inherently the content and the distribution of ZB/WZ phase fraction in the material in association with their respective electrical and thermal transport properties represents a challenging yet interesting future outlook.

Keywords: Thermoelectric, Quaternary Copper Sulfides, Crystallographic Phases, One Pot Chemical Synthesis, Nanocrystals

## 論文審査の結果の要旨

熱電変換効率の向上は過去約 60 年間ゆっくりとしたペースで進んできた。その理由は、熱電変換効率を表す無次元性能指数  $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{car} + \kappa_{lat})$  ( $S$ :ゼーベック係数、 $\sigma$ :電気伝導率、 $\kappa_{car}$ :キャリア熱伝導率、 $\kappa_{lat}$ :格子熱伝導率、 $T$ :温度)からわかるように、 $ZT$  値の増大のためには、 $S$  および  $\sigma$  が大きく、熱伝導率 ( $\kappa = \kappa_{car} + \kappa_{lat}$ ) が小さくしなければならないが、一般の熱電材料では  $\sigma$  と  $\kappa_{car}$  には正の相関、 $\sigma$  と  $S$  には負の相関があり、これらを独立に制御するのは難しいためである。もう一つの問題は、既存の高性能熱電材料は  $Te$  や  $Se$  といった希少で毒性が高い第 16 族元素(カルコゲン)を含んでおり、広範な実用化を考えるとサステナビリティの観点から難があるという点である。一方、同じカルコゲンの硫黄は、地殻中の存在度が  $Te$  や  $Se$  に比べはるかに高く、毒性も低い。そこで、Dwivedi 氏は、太陽電池材料として古くから知られ、他の銅硫化物系材料に比べると耐久性、生産性、拡張性の面で優れていると考えられる  $Cu_2SnS_3$  (CTS) や  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) に着目し、これらの硫化銅スズ系化合物の類縁化合物である  $Cu_3MSnS_5$  ( $M = Zn, Al, Ga$ ) 多元系ナノ粒子を化学合成し、そのナノ粒子をビルディングブロックとしてナノ構造熱電材料を作製した。まず始めに、 $Cu_3Zn_{1-x}Al_xSnS_{5-y}$  ナノ粒子を化学合成し、このナノ粒子を焼結することでナノ構造熱電材料を創製した。組成を変化させた際の熱電変換性能を調べたところ、 $x = 0$  の場合において最も高い  $ZT$  値 (0.39 at 658K) を観測した。既往の CZTS の  $ZT$  値は  $ZT = 0.026$  (at 700K) であり、 $Cu$  ドープされた CZTS でも  $ZT = 0.14$  (at 700K) であることから、 $Cu-Zn-Sn-S$  系化合物としては最高の  $ZT$  値を示したと言える。一方、 $x = 1$  の場合、即ち  $Cu_3AlSnS_5$

(CATS)では、 $\kappa_{\text{car}}$ が高くなり過ぎたため ZT 値は低かったものの、極めて高い $\sigma$ と低い $\kappa_{\text{lat}}$  ( $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )を有しており、キャリア濃度を最適化することで出力因子を維持したまま $\kappa_{\text{car}}$ を低減できれば、ZTの向上が期待できることがわかった。そこで、CATSのキャリア濃度を調節するためにAlをGaで置換した $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$  ナノ粒子を合成し、このナノ粒子を焼結することでナノ構造熱電材料を創製し、Ga置換のキャリア輸送特性に及ぼす影響を調べた。その結果、 $x = 0.5$ の場合に最も高いZT値 ( $0.26 \text{ at } 665\text{K}$ )が得られた。この第一の理由は、GaドーピングによってCATSに比べ $\sigma$ が低下したことで、 $\kappa_{\text{car}}$ が低減されたためである。 $\text{Cu}_3\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{SnS}_5$  ( $0.25 \leq x \leq 1$ )について、キャリア濃度、ホール移動度、結晶構造、格子歪み、およびZT値といったパラメータ間の相関を綿密に調べたところ、第二の理由は、 $x = 0.5$ の場合において閃亜鉛鉱相の割合が最も高く、その結果として出力因子が最大となったためであることがわかった。また、CATSの出力因子を維持したまま $\kappa_{\text{car}}$ を低下させる別の試みとして、CATSナノ粒子とCTSナノ粒子を配合して焼結することで、CATSマトリクス中にCTSがナノインクルージョンとして存在するようなナノコンポジット熱電材料を作製した。CTS濃度を系統的に変化させて熱電変換性能を測定したところ、CTS含有量が0.1 wt%のときに最も高いZT値 ( $0.36 \text{ at } 665\text{K}$ )を達成した。

本論文の成果は、環境に優しい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、ナノ構造熱電材料における熱・キャリア輸送と材料内部構造との相関に関する新たな基礎的知見を与えており、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。