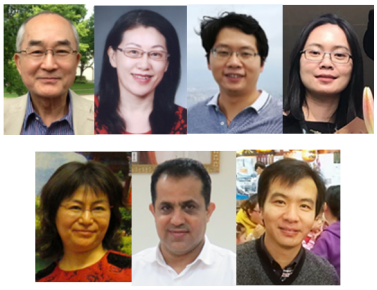
# 熱電変換材料・デバイスの開発


名古屋産業科学研究所　上席研究員　河本邦仁
清華大学　教授　林　紅
清華大学　副教授　万　春磊
University of New South Wales　XRD 技官　Ruoming Tian
桂林電子科技大学・芝浦工業大学　教授　苗　蕾
King Abdulaziz University　教授　Numan Salah
南京工業大学　教授　王　一峰

## １．はじめに

名産研に入所した 2018 年 4 月から約 3 年間、熱電変換材料・デバイスに関する共同研究を中国、オーストラリア、サウジアラビアの大学と行ってきた。2020 年 3 月以降は新型コロナウイルスが世界的に蔓延したため、研究が停滞して計画通りには進まなかったが、共同研究者および学生諸君の懸命な努力により予想以上の研究成果が得られた。以下にまとめて報告する。

## ２．フレキシブル熱電デバイスの開発

我々はすでに、無機有機複合超格子 $TiS_2$/Hexylamine が 300~400 K で高い熱電性能を示すフレキシブルな n 型材料であることを発見し、フレキシブル p 型材料である PEDOT:PSS と組み合わせた薄膜熱電デバイスを試作して、世界最高の発電特性を有することを実証してきた[1][2][3][4]。

図 1 に、$TiS_2$/Hexylamine の大面積フィルムないしフォイルを作製するために開発した溶液プロセスを示す。まず、$TiS_2$ 粉末に液体ヘキシルアミンを加えて乳鉢で混合・粉砕すると、$TiS_2$ の層間にヘキシルアミンが機械的にインターカレーションされ、湿った粉末が得られる。これをノルマルメチルフォルムアミド (NMF) に分散し、超音波を照射すると、粉末粒子が層間剥離してナノシート状の粒子に変化する。さらに、これを遠心分離処理して厚い粒子を沈降させてコロイド溶液を得る。得られた溶液の上澄み液をシャーレ等に移して、真空乾燥機内に放置しておくと、溶媒が次第に蒸発し、ナノシート状の粒子が自己組織化して金属光沢をもつ薄膜ないしフォイルがシャーレ内面に生成する。我々は、このプロセスを LESA (Liquid-Exfoliation Self-Assembly)プロセスと名付けた。環境に優しい低コストなプロセスである[5]。

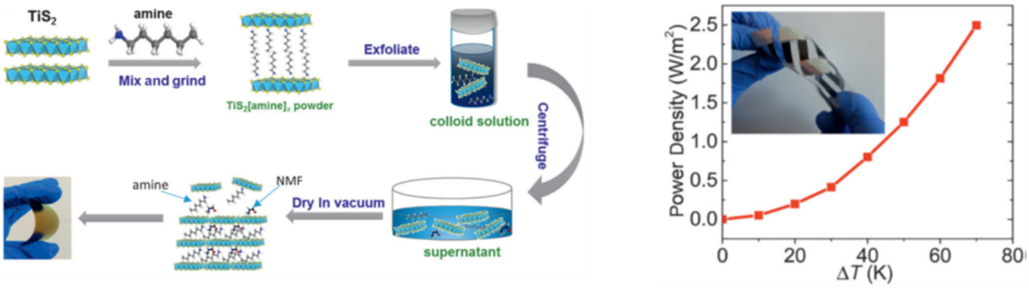



図 1　LESA プロセスとフレキシブル薄膜熱電デバイスの出力特性

一方、$Ag_2Te$ もフレキシブルな無機熱電変換材料であることが知られていて、すでにコピー用紙に付着させてフレキシブルデバイスを作製、熱電発電特性を報告した[6]。しかし、Te は希少かつ毒性元素であるため、人体熱による発電素子などへの応用は困難であることから、$Ag_2Se$ で代替することを考え、デバイスの試作・評価を行った。$Ag_2Se$ は $TiS_2$ のようには層間剥離しないため、上記とは異なる溶液プロセスを開発した。**図 2** に試作したフレキシブルデバイスと出力評価の結果を示す。プリミティブな結果ではあるが、体熱発電素子等へ応用するための低コストデバイス製造プロセスを開発し、発電実証ができたと考えている[7]。

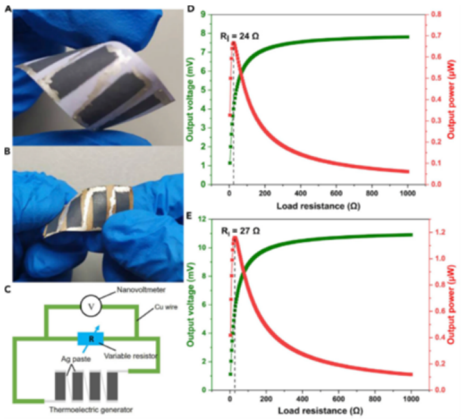



**図 2**　$Ag_2Se$ 熱電デバイス

フレキシブル熱電デバイスは、静止平面のみならず曲面あるいは動的曲面などの様々な形状を有する熱源へ適用できることから、フレキシブルないしウェアラブルな電子デバイスや光学デバイスを駆動するための電源に応用することが可能である。一つのアイデアとして、我々が開発したフレキシブル熱電デバイスを電子スキン（Electronic skin; E-skin）の駆動電源に応用する例を**図 3** に示す。体表面と外界との温度差を利用して熱電発電し、各種センサを駆動して体温、血圧、脈拍などのデータをスマホへ伝える。これにより健康管理を行うことができるし、さらに医療機関等へ伝送して遠隔診断などに活かすことができる[8]。

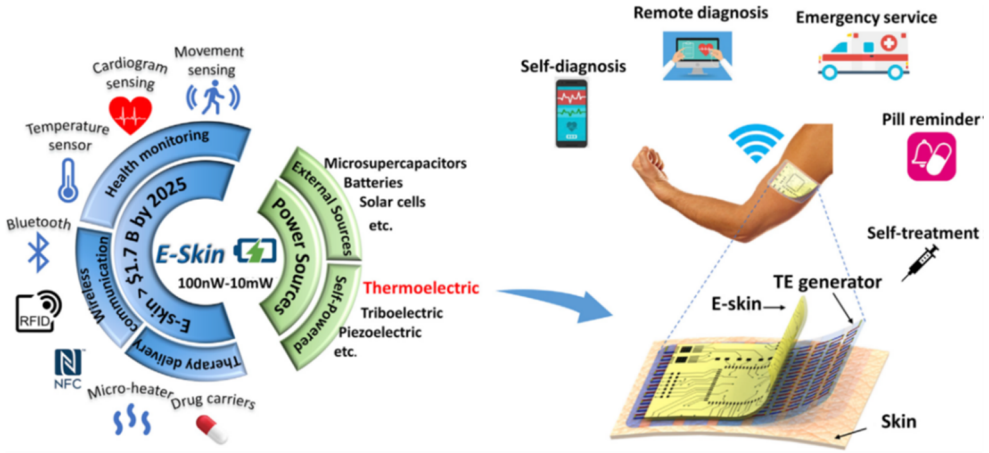



**図 3**　The Prospects of Future E-Skins Powered by Body Heat

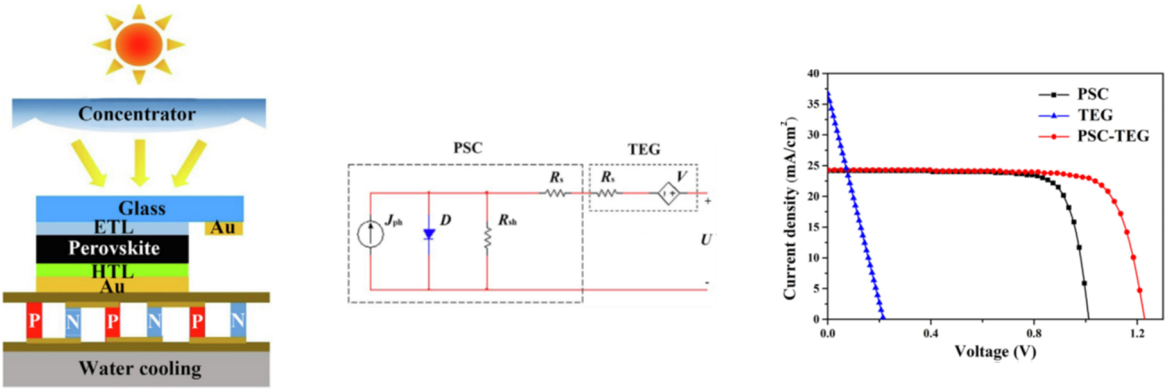
Functional E-skins and power sources (left) and the schematic illustration of E-skins powered by body heat using an integrated thermoelectric (TE) generator for potential wireless health monitoring and diagnosis (right).

## 3．PSC/TEG タンデム型太陽電池の開発

我々が色素増感太陽電池（Dye-Sensitized Solar Cell; DSSC または DSC）と熱電発電機（Thermoelectric Generator; TEG）を直列接続して光電変換効率 12.8% を 2011 年に実証したのをきっかけに[9]、太陽電池と熱電発電機の組み合わせによって、太陽の光と熱をすべて吸収して電気に変換するハイブリッド（タンデム）

太陽電池の研究が盛んに行われるようになった。太陽電池もシリコン、GaAs、CTGS、CdS などの半導体を用いた無機太陽電池だけでなく、有機太陽電池の研究開発も盛んに行われているが、2009 年に日本から発信された無機・有機複合結晶である $MAPbI_3$（$MA=CH_3NH_4^+$）を用いた所謂ペロブスカイト太陽電池（Perovskite Solar Cell; PSC）が登場して以来[10]、太陽電池の研究がすっかり様変わりした。このペロブスカイト太陽電池は溶液プロセスで簡単に作製することができ、フレキシブルで高い光電変換効率を示すため、シリコン太陽電池を凌駕する未来の太陽電池として期待される。しかし、紫外線照射下ではすぐに劣化してしまうなど安定性に欠ける、また、Pb は毒性元素で実用化の障害になるなど様々な問題を抱えており、これを克服するために世界中の研究者が努力を続けている。

我々は、$TiO_2$ 系 DSC を PSC に変えて TEG とハイブリッド化し、ペロブスカイト相の組成調整によってバンドギャップを最適化することにより、光電変換効率 23%が実現できることを示した[11]。PSC のみの変換効率が約 18%であるから、TEG による発電により約 5%上乗せされた計算になる。これは、DSC/TEG ハイブリッドの約 2 倍の変換効率に相当する進歩である。さらに、太陽光の集光下では TEG が温度上昇を抑制する効果があることを利用して、光電変換効率を 25%まで上げることができた（図 4 参照）[12]。




(a) 電池構成　　(b) 等価回路　　(c) 電流密度－電圧特性

図 4　PSC/TEG タンデム太陽電池

## ４．オイルフライアッシュ由来 MWCNT の熱電変換材料への応用

飯島[13]が発見したカーボンナノチューブ（CNT）は、他の物質と比べて特異な導電性、機械強度、熱伝導性等を示すことから、化学結合と構造・物性に関する基礎研究が進められる一方で、様々な応用研究が展開されてきた。実用化のための CNT 合成法及び大量製造法についても精力的に研究開発が行われてきたが、依然として高コストの壁を越えられず拡大利用が限られているのが現状である。

アブドゥルアジズ国王大学（KAU）では、原油の燃焼後に残るフライアッシュを原料にして Multiwall CNT（MWCNT）を大量に合成する比較的安価なプロセスを開発した[14]。このオイルフライアッシュの約 80%はカーボン、その他 20%は Fe、Ni 等の金属不純物である。これを簡単なフロー型 CVD 炉に導入すると、不純物金属が触媒として働いて、触媒金属粒子から MWCNT が大量に成長する。KAU では、低コスト MWCNT をオイルに替わる固体潤滑剤や繊維強化プラスチ

ックなどへ応用することを想定した研究を推進している。このような状況の中で、我々は MWCNT を熱電変換材料へ応用することを提案し共同研究を開始した。

**図 5** に、合成した MWCNT の TEM、SEM 像及び触媒金属粒子から竹状 MWCNT が成長する様子を示す。これを用いてバルク材を作るのであるが、MWCNT 粉末を固めてナノチューブ同士が結合したバルク材を作るのは容易でないため、ナノチューブを繋ぎとめるために通常はバインダーを用いる。本研究では、導電性ポリマーでもあるポリピロール（PPy）をナノチューブにコーティングし、これを等水圧加圧成形してペレット状試料を得、各種測定・分析評価を行った。

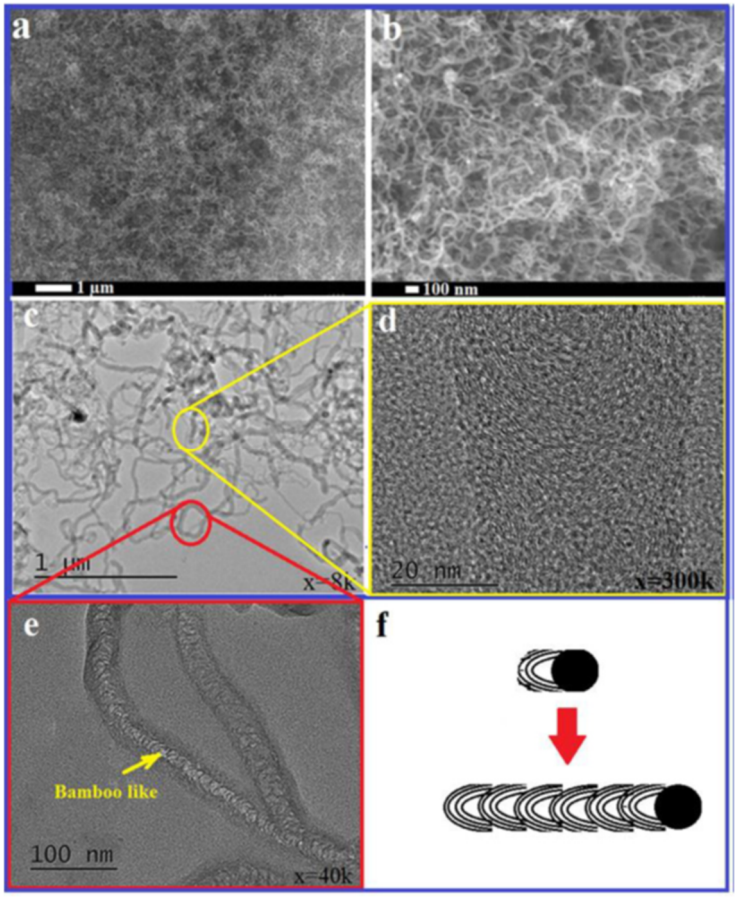



**図 5**　SEM [(a) and (b)] and TEM [(c)–(e)] images of the CNTs. (d) HRTEM image showing the zigzagged multiwalls of the CNTs. The image in (e) shows the bamboo-like structure of the CNTs. This structure is illustrated in (f). The curved walls started growing around the catalyst particles (the black dot). The CNTs were grown by the CVD method on a treated oil fly ash containing Fe and Ni, which acted as catalysts.

SWCNT（Single wall CNT）は室温で 2000~10000 W/mK 程度の高い熱伝導率を持つことが知られている[15]。そのため、熱電変換材料に応用するには熱伝導率、$\kappa$、を下げるための工夫をする必要がある。幸い、MWCNT は**図 5** に示すような竹状の複雑な構造を有し、太さや長さも不均一であるためか、室温で 1 W/mK と極めて低い熱伝導率を示す。しかも、PPy をコーティングした MWCNT は、

MWCNT または PPy 単独試料よりも更に低い熱伝導率（0.10~0.14 W/mK）を示す（**図 6**）。それに引き換え、導電率、$\sigma$、とゼーベック係数、$S$、は PPy のコーティングによって共に増加するため、無次元性能指数 $ZT$ ($=S^2\sigma T/\kappa$) は MWCNT または PPy 単独試料よりも大幅に向上することを見出した[16]。

MWCNT/PPy コンポジットの $ZT$ は $10^{-3}$ のオーダーと低く、熱電変換材料とは言えない段階にあるが、先ずは世界に先駆けてオイルフライアッシュ由来 MWCNT の熱電変換特性を明らかにし、その可能性を示したことに意義があると考えている。今後さらに、フライアッシュ原料の精製、MWCNT 合成プロセス条件の検討、最適バインダーの探索等を通じて熱電性能の向上を実現し、地球上のサンベルト（アフリカ、中近東の砂漠地帯等）における太陽熱エネルギーの利用に資する技術の開発を目指していく予定である。

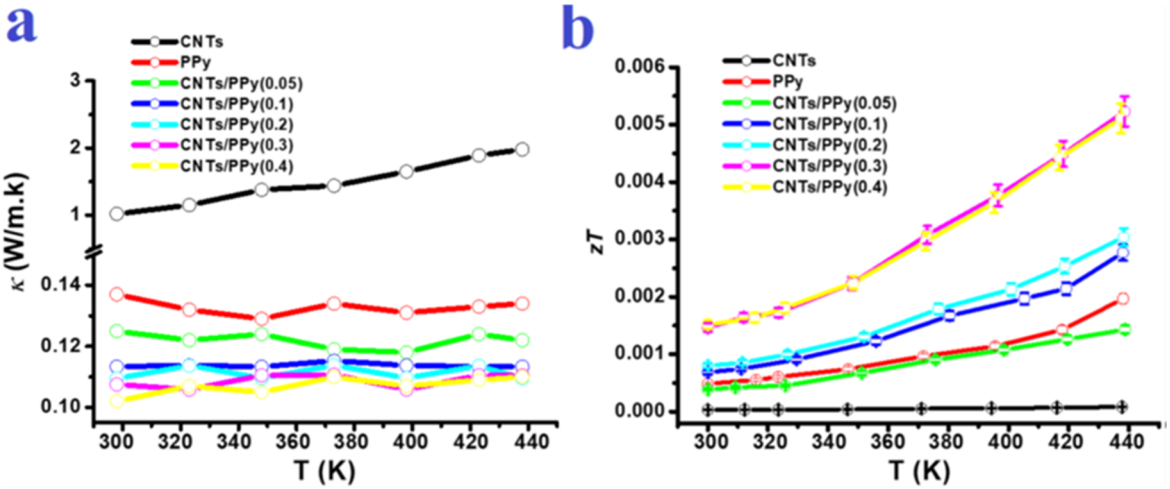



**図 6**　Thermal conductivity, $\kappa$ (a), and figure of merit, $ZT$ (b), of the CNTs with different PPy layer thicknesses as functions of temperature.

## ５．多結晶セラミックスの熱電性能最適化のための簡易粒子配向法の開発

一次元トンネル構造や二次元層状構造などの異方性の強い低次元結晶では、物性異方性が顕著に見られるのが一般的である。これは低次元構造をもつ熱電変換材料においても正しい。例えば、層状構造を持つ $Bi_2Te_3$ では層面と平行方向と垂直方向で導電率や熱伝導率が異なり、結果的に層面と平行方向が垂直方向より性能指数 $ZT$ が大きい。したがって、熱電デバイスに用いる $Bi_2Te_3$ 多結晶中では、温度差を付与する方向が層面と平行になるように各粒子が配向していることが望ましい。つまり、多結晶材料における粒子配向技術は、熱電性能を最適化して実用に供するために大変重要な技術となる。

高配向性多結晶を作る方法にはいくつかある。溶融固化で作られる金属・合金等の溶製材料では、一方向凝固法がよく用いられる。酸化物等のセラミックスでは TGG (Templated grain growth)法や RTGG (Reactive templated grain growth)法などが用いられる。例えば、我々は過去に層状ホモロガス酸化物 $(ZnO)_5In_2O_3$ に適用し、無配向多結晶の 800℃における $ZT$ が 0.08 程度であるのに対して、高配向多結晶では 0.32 と約 4 倍増加できることを示した[17]。層状コバルト酸化物 $Ca_3Co_4O_9$ についても、RTGG 法で高配向化することにより $ZT$ の大幅改善が可能

である[18]。しかし、TGG, RTGG はセラミックス製造法としては比較的安価なプロセスであるものの、出発原料に板状粒子粉末を必要とするところに制限がある。一方、層状構造を持つ金属硫化物では Hot press 法、Hot forge 法、遠心焼結法、加圧 SPS（Spark Plasma Sintering）法などが適用されるが、いずれも高コストプロセスであり大量生産にも適さないことから、やはりその利用は限られている。そこで、我々は熱電性能が高い代表的な層状構造硫化物である $TiS_2$ を題材に、高性能化のための簡易粒子配向法を開発することにした。

CVT（Chemical Vapor Transport）法で大量に合成した粉末は平均粒経 33 μm の板状単結晶粒子からなる。これを家庭で使うミキサーで高速回転すると、板状粒子が粉砕されると同時に機械的にへき開して微細な板状粒子に変化する（**図 7**）。

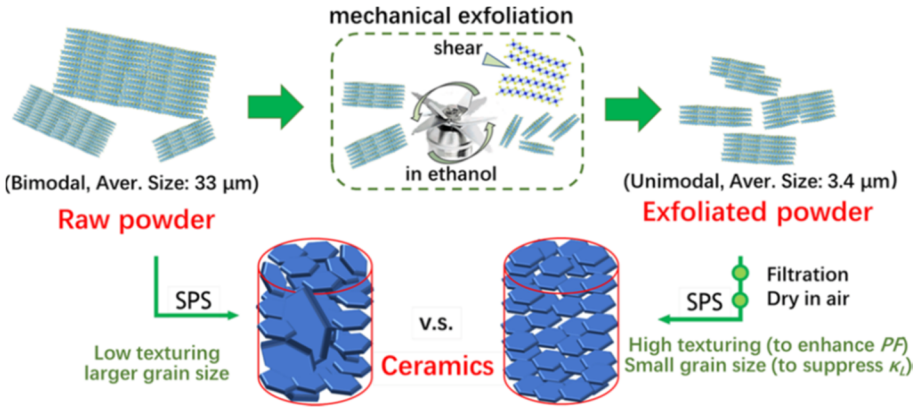



**図 7**　Diagram for the mechanical exfoliation of $TiS_2$ leading to a decrease of the number of layers as well as the boost of density, texture degree, and grain boundary in bulk samples.

この微細粉末をグラファイト容器に入れて一軸加圧 SPS 処理すると、層面が加圧方向に対して垂直に並んだ緻密な配向セラミックスが得られる（**図 8**）。こうして得られた配向多結晶体の熱電特性を詳細に測定し、最終的に得られた *ZT* の温度依存性を**図 9** に示す。板状粒子面（結晶の層面）と平行方向の *ZT* が垂直方向より約 2 倍高く、文献値に比べても高い[19][20][21]。効果てき面である。

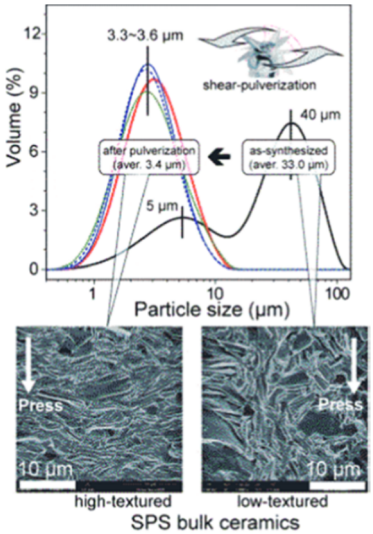



**図 8**　機械的へき開により粒子配向性が向上

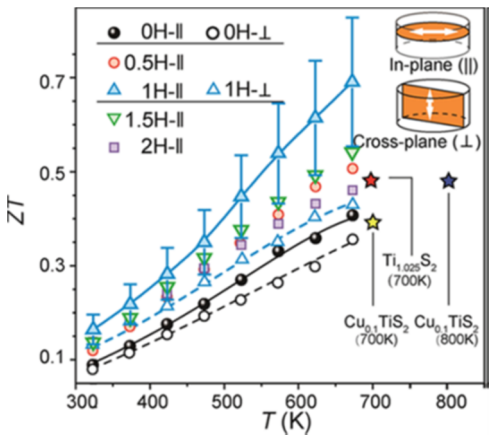



**図 9**　*ZT* の配向方向依存性

開発した機械的へき開による粒子配向促進法は簡便かつ安価な方法である。二次元層状構造結晶の粉末粒子が等方的な形状をしていても、ミキサーによる粉砕・へき開により微細な板状粒子に変えてやることができ、これを加圧焼結して粒子が高度に配向したセラミックスを作ることができる。この方法は、他の有用な層状構造結晶にも適用可能であり、構造異方性を利用する各種機能の効率的な発現のために今後有効に活用されるであろう。

## ６．ナノ熱電変換材料の開発

### ６‐１．透明熱電材料 CuI のドーピングによる高性能化

γ-CuI は 390? 以下で Zinc blende 型結晶構造を持つ p 型透明半導体である。太陽電池などの光学デバイスにおける透明電極としての利用を想定した研究が行われる中で、これが 300~400 K で比較的高い熱電性能を示すフレキシブルな材料であることが約 10 年前に発見され、フレキシブル熱電デバイスへの応用を目指した高性能化研究が精力的に行われてきた。現状では、室温 $ZT$～0.5 程度に留まっていて、様々な角度からの検討がなされている。その中で、重要な課題としてキャリア濃度が十分増加できないことが挙げられる。通常はヨウ素リッチな組成にしてホールドーピングを行うが、ヨウ素の固溶限界が非常に狭いため $10^{20}$ $cm^{-3}$ 程度にしか上がらない。また、CuI 素子の作製に良く用いられる気相合成法や液相合成法における温度は精々数百℃以下であるため、ドーピングがスムースにいかないのも要因である。そこで本研究では、液相合成法をベースに 8 種類のドーパントを検討した。

ドーパントとして Co, Fe, Ga, Sn, Zn, Mg, Mn, Tb を取り上げ、熱電性能を調査したところ、これらの中では Tb が最も高い熱電性能を与えることが分かった。そこで、Tb のドープ量を変化させて種々の検討を行った。先ず、UV-VIS 吸収スペクトルを測定した。紫外領域で大きな吸収が見られるのに対して可視光域における吸収はほぼゼロと、pure CuI も doped CuI もすべて透明であることが見てとれる（**図 10 (a)**）。**図 10 (b)**に示す解析の結果、CuI の光学バンドギャップは 2.972 eV であるのに対し、0.5 mol%Tb ドープした CuI は 2.976 eV と誤差範囲内で一致した。このことは、Tb ドーピングは CuI のバンド構造をほとんど変えることがないことを示唆する。いずれにしても、Tb のドーピングは CuI の電子構造には影響を与えないことが判明した[22]。

次に、大気中、300 K~450 K の温度範囲で導電率、ゼーベック係数、熱伝導率を測定した。その結果を**図 11** に示す。

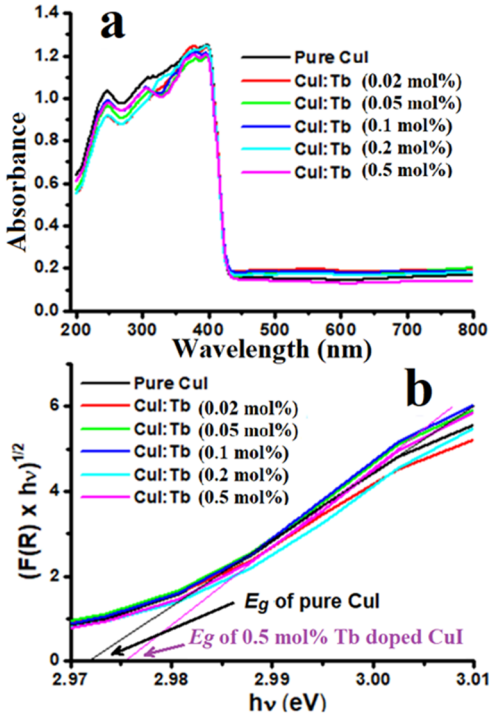



**図 10** (a) Absorption spectra of pure and Tb-doped CuI NPs. (b) Graphical evaluation of the corresponding energy band gaps.

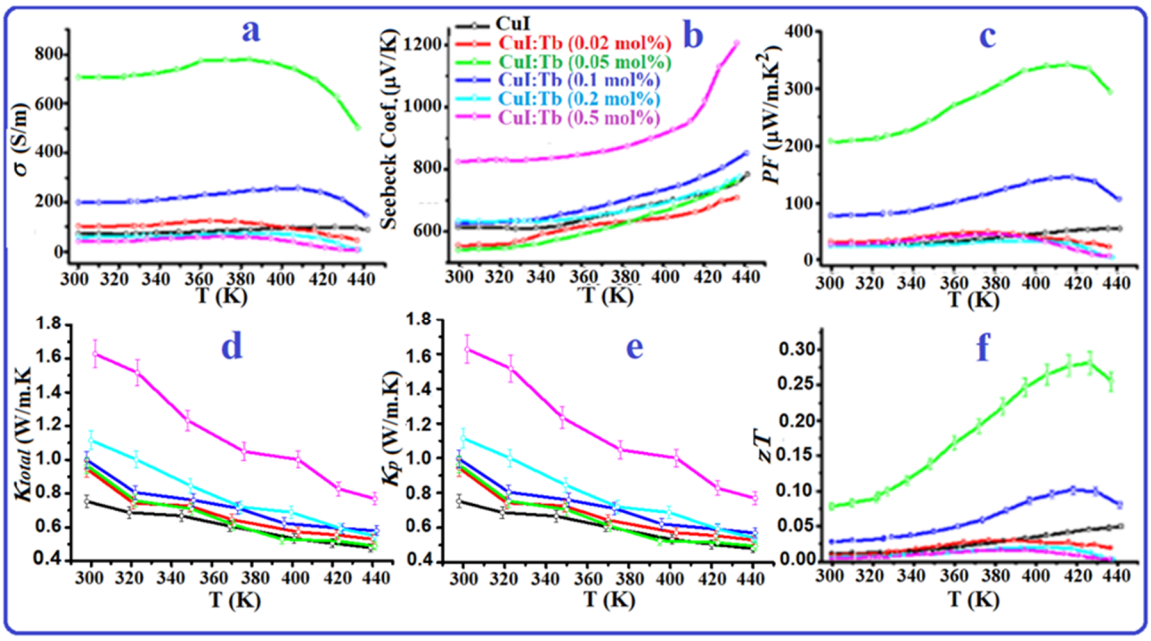



**図 11**　Electrical conductivity, σ (a), Seebeck coefficient (b), power factor, *PF* (c), total thermal conductivity, $\kappa_{total}$ (d), phonon thermal conductivity, $\kappa_p$ (e) and Figure of merit, *ZT* (f) as a function of temperature for pure and Tb-doped nanoparticles.

ドープした Tb は複数の酸化状態（$Tb^{1+}$, $Tb^{3+}$, $Tb^{4+}$）で存在することが判明した（**図 12**）。ドープしていない CuI は基本的に I リッチな組成（$Cu_{1-x}I$）を持っているため、ホールが生成して p 型半導体になる。イオン半径の大きな $Tb^{1+}$は格子間サイトに侵入固溶してフォノンの散乱中心になって格子熱伝導率を低下させる一方、イオン半径の小さい $Tb^{3+}$、$Tb^{4+}$は Cu サイトの空孔を埋めて（置換固溶）熱伝導率の低下に寄与するとともにキャリア濃度も下げるため、導電率は低下するがゼーベック係数は上がる。このようなトレードオフの関係がトータルでは *ZT* を上げるのに役立つことが分かった。さらにキャリア濃度を上げるには他のドーパントが必要であるが、今後はヨウ素サイトへのアニオンドーピングを検討する必要がある。

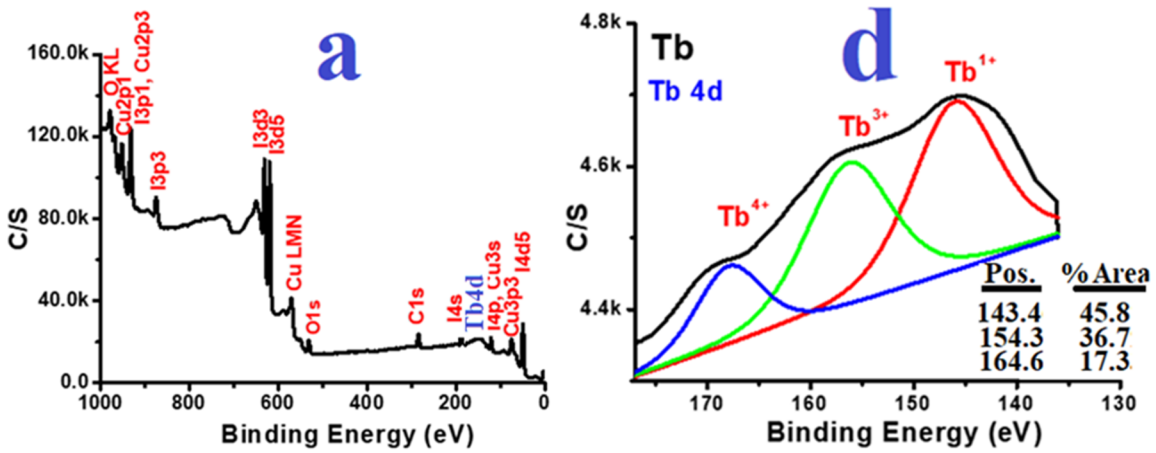



**図 12**　XPS of CuI nanoparticles doped with 0.5 mol% Tb: (a) survey scan, (d) Tb 4d.

## 6‐２．CuO/SWCNT ナノコンポジット熱電デバイスの創製

２種類のナノ材料を組み合わせたナノハイブリッドないしナノコンポジットの設計は、熱電変換材料の高性能化や新材料の創製を行う上で重要な戦略になる。しかも、ナノ材料の次元性に着目したハイブリッド化は、界面相互作用を活かした高性能化に取り分け有効になる。次元性の組み合わせとしては、0-0, 0-1, 0-2, 0-3, 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3 の 10 通りあり、量的割合によっても異なるが、でき上がる構造は無限にある。最初の試みとして、2 次元 CuO ナノシートと 1 次元 SWCNT の 1-2 ナノコンポジットの熱電性能を明らかにし、中温域での熱電デバイス応用について検討した結果を報告する[23]。

図 13 に示すように、$[CuO]_{99.9}[SWCNT]_{0.1}$ ナノコンポジットは、CuO および SWCNT 単体よりも若干ではあるが高い *ZT* を示すことが分かる。これは、界面で何らかの相互作用が生じていることを示唆するが、我々は図 14 に示すバンド構造ベンディングに基づいて CuO から SWCNT へホールが移動し、SWCNT の導電性を高めた結果と解釈した。界面におけるバンドアラインメントが極めて重要で、ナノ材料の組み合わせ及び接触面積の大小がその制御の決め手になることが判明した。

$[CuO]_{99.9}[SWCNT]_{0.1}$ の内部を見ると、1 次元 SWCNT は 2 次元 CuO ナノシートの表面に密着して、接触面積を増やすように配置している。SWCNT の量をこれ以上増やすと SWCNT 同士の接触や絡み合いが生じて CuO ナノシートとの接触面積がかえって減少することになり、電荷移動が妨げられる。最適組成が存在する所以である。

p 型素子に $[CuO]_{99.9}[SWCNT]_{0.1}$、n 型素子に $SnO_2$ ナノ粒子成形体を用いて作製したモジュールを図 15 に、その発電特性を図 16 に示す。

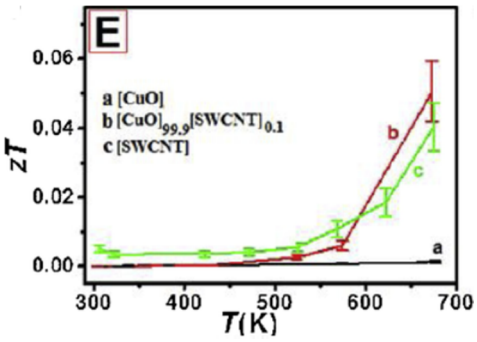



図 13　*ZT* vs temperature

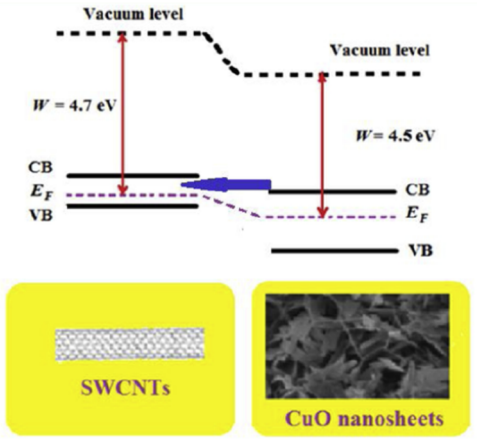



図 14　Band diagram of the CuO/SWCNT nanocomposite.

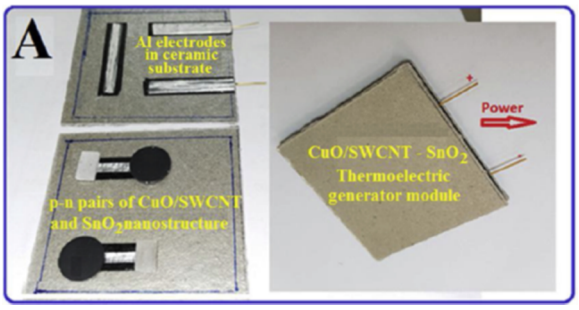



図 15　2 p-n pairs of $[CuO]_{99.9}[SWCNT]_{0.1}$ and $SnO_2$ nanostructures for mid-temperature TE module.

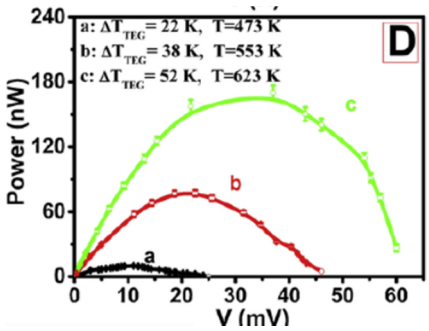



図 16　Power vs voltage

## ７．おわりに

正味 2 年半に亘る熱電変換材料・デバイスに関する共同研究で得られた成果の概要を報告した。具体的には、$TiS_2$[Hexylamine]無機有機複合超格子、$TiS_2$、$Ag_2Se$、CuI、カーボンナノチューブ CNT などの新しい環境調和型熱電変換材料を取り上げて、熱電性能評価、材料作製プロセスの開発、熱電デバイスの試作評価等を行い、エナジーハーベスティング応用に向けた先駆的研究成果を得ることができた。今後もさらに研究を進化発展させ、持続可能な社会の構築に向けて技術貢献できるよう精進を重ねて参りたい。

## References


1. C. L. Wan, X. K. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. F. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, R. G. Yang, K. Koumoto, “Flexible n-type thermoelectric materials by organic intercalation of layered transition metal dichalcogenide $TiS_2$”, *Nature Mater.*, **14**, 622-627 (2015).
2. C. L. Wan, R. Tian, A. B. Azizi, Y. Huang, Q. Wei, R. Sasai, S. Wasusate, T. Ishida, K. Koumoto,” Flexible thermoelectric foil for wearable energy harvesting”, *Nano Energy*, **30**, 840-845 (2016).
3. R. Tian, C. L. Wan, Y. F. Wang, Q. Wei, T. Ishida, A. Yamamoto, A. Tsuruta, W. S. Shin, S. Li, K. Koumoto,” Solution-processed $TiS_2$/organics hybrid superlattice film towards flexible thermoelectric devices”, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 564-570 (2017).
4. C. L. Wan, R. Tian, M. Kondou, R. Yang, P. Zong, K. Koumoto,” Ultrahigh thermoelectric power factor in n-type flexible hybrid inorganic-organic superlattice”, *Nature Commun.,* **8**, 1024 (2017).
5. R. Tian, C. L. Wan, N. Hayashi, T. Aoai, K. Koumoto, ”Wearable and flexible thermoelectrics for energy harvesting”, *MRS Bull.*, **43** (3), 193-198 (2018).
6. J. Gao, L. Miao, C. Liu, X. Wang, Y. Peng, X. Wei, J. Zhou, R. Hashimoto, T. Asaka, K. Koumoto, “A novel glass-fiber-aided cold-press method for fabrication of n-type $Ag_2Te$ nanowires thermoelectric film on flexible copy-paper substrate”, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24740-24748 (2017).
7. J. Gao , L. Miao, H. Lai, S. Zhu, Y. Peng, X. Wang, K. Koumoto and H. Cai, “Excellent Thermoelectric Performance Achieved by Compositional and Length Optimization in Flexible Silver Selenide Films”, *ISCIENCE,* **23**, 100753 (2020).
8. R. Tian, Y. Liu, K. Koumoto, J. Chen, “Body Heat Powers Future Electronic Skins”, *Joule*, **3**, 1394-1403 (2019).
9. N. Wang, L. Han, H. C. He, N. H. Park and K. Koumoto, ”A novel high-performance photovoltaic-thermoelectric hybrid device”, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3676-3679 (2011).
10. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka,” Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050-6051 (2009).
11. Y. Zhou, X. Yin, Q. Zhang, N. Wang, A. Yamamoto, K. Koumoto, S. Heping, H. Lin, “Perovskite solar cell-thermoelectric tandem system with a high efficiency of over 23%”, *Mater. Today Energy*, **12**, 363-370 (2019).

12. Y. Zhou, Y. Chen, Q. Zhang, Y. Zhou, M. Tai, K. Koumoto, H. Lin, "A highly-efficient concentrated perovskite solar cell-thermoelectric generator tandem system", *J. Energy Chem.*, **59**, 730-735 (2021).
13. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature,* **354**, 56 (1991).
14. N. A. Salah, "Method of forming carbon nanotubes from carbon-rich fly ash," U.S. Patent 8,609,189 B2 (Dec. 17, 2013).
15. C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, A. Majumdar," Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube", *Nano Lett.*, **5**, 1842-1846 (2005).
16. N. Salah, N. A. Alhebshi, Y. N. Salah, H. N. Alshareef, K. Koumoto, "Thermoelectric properties of oil fly ash-derived carbon nanotubes coated with polypyrrole", *J. Appl. Phys.*, **128**, 235104 (2020).
17. S. Isobe, T. Tani, Y. Masuda, W. S. Seo and K. Koumoto," Thermoelectric Performance of Yttrium-substituted $(ZnO)_5In_2O_3$ Improved through Ceramic Texturing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 731-732 (2002).
18. H. Itahara, W. S. Seo, S. J. Lee, H. Nozaki, T. Tani and K. Koumoto," The Formation Mechanism of a Textured Ceramic of Thermoelectric $[Ca_2CoO_3]_{0.62}[CoO_2]$ on $\beta$-$Co(OH)_2$ Templates through in Situ Topotactic Conversion" , *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6367-6373 (2005).
19. Y. Gu, K. Song, X. Hu, C. Chen, L. Pan, C. Lu, X. Shen, K. Koumoto, Y. F. Wang, "Distinct anisotropy and a high power factor in highly textured $TiS_2$ ceramics via mechanical exfoliation", *Chem. Commun.*, **56**, 5961-5964 (2020).
20. Y. Gu, K. Song, X. Hu, C. Chen, L. Pan, C. Lu, X. Shen, K. Koumoto, Y. F. Wang, "Realization of an ultrahigh power factor and enhanced thermoelectric performance in $TiS_2$ via microstructural texture engineering", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 37, 41687-41695 (2020).
21. Yifeng Wang, Lin Pan, Chao Li, Ruoming Tian, Rong Huan, Xiaohui Hu, Changchun Chen, Ningzhong Bao, Kunihito Koumoto, Chunhua Lu, "Doubling the ZT record of $TiS_2$-based thermoelectrics by incorporation of ionized impurity scattering" , *J. Mater. Chem. C*, **6**, 9345 (2018).
22. Numan Salah, Abdullah M. Abusorrah, Yousef N. Salah, M. Almasoudi, Neazar Baghdadi, Ahmed Alshahri, Kunihito Koumoto, "Effective dopants for CuI single nanocrystals as a promising room temperature thermoelectric material", *Ceram. Int.*, **46** (17), 27244-27253 (2020).
23. Numan Salah, Neazar Baghdadi, Ahmed Alshahrie, Abdu Saeed, Adnan Memic, Kunihito Koumoto, "Nanocomposites of CuO/SWCNT: Promising thermoelectric materials for mid-temperature thermoelectric generators", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **39**, 3307-3314 (2019).