

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14603

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23810021

研究課題名（和文） 1次元超格子ナノワイヤーの合成と熱電変換応用

研究課題名（英文） Synthesis of one-dimensional semiconductor superlattice nanowires and their application into thermoelectric power generation

研究代表者

野々口 斐之 (NONOGUCHI YOSHIYUKI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：50610656

研究成果の概要（和文）：

半導体ナノ粒子が一次元に配列・連結した半導体超構造ナノワイヤーの開発を目的とした。20ナノメートル以下の平均直径を有するテルル化ビスマス系の超構造ナノワイヤーならびにナノチューブを新規に開発した。原料の反応性を制御することにより、ナノワイヤーおよび中空ナノチューブの選択的合成に成功した。超構造ナノワイヤーは対応するナノチューブにくらべて30%大きなゼーベック係数を与えることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

We developed a synthetic route to one-dimensional semiconductor superlattice nanowires. For example, we selectively synthesized Bi₂Te₃ nanowires and nanotubes from same molecular precursors by controlling their reactivity. Enhanced Seebeck coefficients were observed for the Bi₂Te₃ nanowire superstructures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：ナノ構造科学

科研費の分科・細目：ナノ構造化学

キーワード：超格子、熱電変換、ナノワイヤー

1. 研究開始当初の背景

半導体ナノワイヤーは一次元の輸送材料やフォトニクス材料として広く研究されているが、バルク半導体の超薄膜積層のような複雑な超構造を有するタンデム型半導体ナノワイヤーの作製技術はまったくの未踏領域である。

一方で、熱電交換素子はこれまで捨てられていた廃熱から発電を行うものであり、工業分野においてその実用化が期待されている。

また宇宙空間での有効な発電ユニットとして実用化されているが、一般に発電効率が低く、地上の商用用途では実用化されていない。熱起電力の指標であるゼーベック定数は物質固有であり、従来はバルク結晶材料の熱伝導性を低減させることによって優れた熱電変換素子が開発されてきた（たとえば Heremans et al, Science 2008,321, 554.）。

着想に至った経緯（問題意識）

(A) 複数種類のコロイド状半導体ナノ結晶

を集積させた3次元超格子構造が開発されている (Talapin et al, Nature 2006, 439, 55.)。一方で構造と物性の関係性がいまだ明らかでないことに加えその作製条件は非常に複雑である。また多成分超格子の場合、多型 (polymorph) が発生することから均一な薄膜を得ることが困難だった。

- (B) 研究代表者はこれまでに、簡便なコロイド合成法によって、異種のカルコゲニドが交互に連結した一次元超格子半導体ナノワイヤーを開発した。この超格子に類するナノワイヤーの電子構造は組成とサイズによって制御可能である。合成の拡張性も認められ、球状やロッド状を含む種々のカドミウムカルコゲニド半導体ナノ結晶からナノワイヤーを作製できることが示された。その一方、合成原料に有毒なカドミウムを用いており、代替の比較的安全かつ元素戦略に基づく金属種を用いた超格子ナノワイヤーの創成とともに、複合化にともなう機能増強に関する探索研究が望まれていた。

2. 研究の目的

本研究は多種の半導体ナノ粒子が一次元に配列・連結した半導体超格子ナノワイヤーの合成法の開発を目的とする。反応性の高い溶着部位を付したトリック粒子の自己配列と接着を介して、超格子ナノワイヤーを作製する。また PbTe (Pb_{6x}Te_{1-x}-PbTe 薄膜超格子など) は大きなゼーベック定数を示すことが知られている。本合成法で得られる超格子ナノワイヤーを熱電変換素子へと展開し、本研究の有用性を実証することを第2の目的とする。

3. 研究の方法

研究活動スタート支援のもと、真空ラインを備えた、気密性の優れた合成システムを設置した。また抵抗率計とゼーベック係数測定システムを設置し、熱電変換に関する一元的な測定システムを構築した。このほか、本研究科の共通設備を利用し、材料の構造解析を行った。

4. 研究成果

本研究は多種の半導体ナノ粒子が一次元に配列・連結した半導体超格子ナノワイヤーの合成法の開発を目的とした。とくに中低温排熱利用をめざし、20ナノメートル以下の平均直径を有するテルル化ビスマス系の超構造ナノワイヤーならびにナノチューブを新規に開発した。合成原料の反応性を制御することにより、同一反応原料からナノワイヤーおよび中空ナノチューブの選択的合成に成功した。このような構造の選択合成の開発

により、そのナノ構造と熱電変換特性の関係性を検討することがはじめて可能となった。得られた超構造ナノワイヤーおよびナノチューブは-150 マイクロボルト/ケルビンを超えるn型のゼーベック係数を与えた。とくにテルル化ビスマスナノワイヤーは対応するナノチューブにくらべて30%大きなゼーベック係数を与えた。合成条件の最適化により10マイクロメートルを超える長尺のナノワイヤーを開発した。これら長尺ナノワイヤーは単純なフィルム化により丈夫な不織布構造を形成した。この不織布は自身のポーラスな構造とナノワイヤー接点におけるフォノン散乱に起因し、極めて小さな熱伝導性を示した。

以上の結果により、テルル化ビスマスをベースとした半導体ナノワイヤーの精密合成法を開発し、そのナノ構造と熱電変換特性の関係性を明らかにした。この結果はナノ構造化による熱電変換特性の制御に関する学理のみならず、将来のフレキシブル熱電変換技術の基礎を与えるものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Yoichi Kobayashi, Yoshiyuki Nonoguchi, Li Wang, Tsuyoshi Kawai, Naoto Tamai
“Dual Transient Bleaching of Au/PbS Hybrid Core/Shell Nanoparticles”
The Journal of Physical Chemistry Letters **2012**, *3*, 1111-1116.
DOI: 10.1021/jz300248p
- ② Yoshiyuki Nonoguchi, Takuya Nakashima, Atsushi Tanaka, Keiko Miyabayashi, Mikio Miyake, Tsuyoshi Kawai
“Oligomerization of Cadmium Chalcogenide Nanocrystals into CdTe-Containing Superlattice Chains”
Chemical Communications **2011**, *47*, 11270-11272.
DOI: 10.1039/C1CC14103A
- ③ Yu Hayakawa, Yoshiyuki Nonoguchi, Hui Ping Wu, Eric W.-G. Diau, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai
“Rapid Preparation of Highly Luminescent CdTe Nanocrystals in an Ionic Liquid via a Microwave-Assisted Process”

Journal of Materials Chemistry **2011**,
21, 8849-8853.
DOI: 10.1039/c1jm11059d

[学会発表] (計 14 件)

- ① 奥畑智貴・小林洋一・野々口斐之・河合壯・玉井尚登
“半導体ナノ粒子—Au ハイブリッドナノ構造体のキャリア緩和過程”
日本化学会第 9 3 春季年会、2013 年 3 月 22 日、草津
- ② 足羽剛児・野々口斐之・河合壯
“熱電材料を志向した折り曲げ可能な Bi₂Te₃ 不織布の創成”
日本化学会第 9 3 春季年会、2013 年 3 月 22 日、草津
- ③ 大橋賢次・足羽剛児・野々口斐之・河合壯
“ルイス塩基を用いた n 型単層カーボンナノチューブバッキーペーパーの作製と評価”
日本化学会第 9 3 春季年会、2013 年 3 月 22 日、草津
- ④ Kazuhiro Takeda, Yoshiyuki Nonoguchi, Shinji Koh, Tsuyoshi Kawai
“Fabrication and Characterization of Nanotube-derived Graphene Nanoribbons with sub-10 nm Width”
Seventh International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics、2013 年 3 月 16 日、福岡
- ⑤ Yoshiyuki Nonoguchi, Kenji Ohashi, Tsuyoshi Kawai
“A Semiconductor Mimic for Converting p-type and n-type Single Walled Carbon Nanotube Buckypapers by Conjugated Lewis Acids and Bases”
Seventh International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics、2013 年 3 月 16 日、福岡
- ⑥ Koji Ashiba, Yoshiyuki Nonoguchi, Tsuyoshi Kawai
“Fully Bendable Semiconductor/SWNT Fabrics for Thermoelectric Power Generation”
International Symposium on Green Photonics for Photon-Harvesting Materials and Reactions、2012 年 11 月 16 日、奈良
- ⑦ Kenji Ohashi, Koji Ashiba, Yoshiyuki Nonoguchi, Tsuyoshi Kawai
“Macroscopic Conductivity and Its Stability of SWNT-based buckypapers”
International Symposium on Green Photonics for Photon-Harvesting Materials and Reactions、2012 年 11 月 16 日、奈良
- ⑧ Tomoki Okuhata, Yoichi Kobayashi, Yoshiyuki Nonoguchi, Tsuyoshi Kawai, Naoto Tamai
“Hot Carrier and Coherent Phonon Dynamics of CdTe/Au Hybrid Nanostructures”
7th Asian Photochemistry Conference 2012、2012 年 11 月 12 日、大阪
- ⑨ 奥畑智貴・小林洋一・野々口斐之・河合壯・玉井尚登
“CdTe/Au ハイブリッドナノ構造体の励起素過程”
分子科学討論会、2012 年 9 月 18 日、札幌
- ⑩ 小林洋一・野々口斐之・河合壯・玉井尚登
“コロイド Au/PbS ハイブリッドナノ粒子における光学応答過程の解明”
光化学討論会、2012 年 9 月 12 日、東京
- ⑪ Tomoki Okuhata, Yoichi Kobayashi, Yoshiyuki Nonoguchi, Tsuyoshi Kawai, Naoto Tamai
“Synthesis and Carrier Dynamics of CdTe/Au Hybrid Nanostructures”
Yamada Conference LXVI, International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion、2011 年 6 月 3 日、東京
- ⑫ 足羽剛児、野々口斐之、河合壯
“コアシェル PbSe/PbS ナノ結晶の合成と形状制御”
日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 27 日、横浜
- ⑬ 野々口斐之、中嶋琢也、河合壯
“Development of Fusion Materials Based on Luminescent Semiconductor Nanocrystals and Ionic Liquids”
The 1st International Symposium on FUSION MATERIALS、2011 年 10 月 16 日、鳥羽

- ⑭ Yoshiyuki Nonoguchi、Takuya Nakashima、Tsuyoshi Kawai
“Tuning Band Offsets in heterostructured Semiconductor Nanocrystals”
XXV International Conference on Photochemistry、2011年8月6日、北京(中国)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

①

名称: ドーパントの選択方法、ドーパント組成物、カーボンナノチューブドーパント複合体の製造方法、シート状材料およびカーボンナノチューブドーパント複合体

発明者: 野々口斐之・河合壯・大橋賢次

権利者: 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-039927

出願年月日: 2013年2月28日

国内外の別: 国内

②

名称: n型熱電変換材料および熱電変換素子、ならびにn型熱電変換材料の製造方法

発明者: 野々口斐之・河合壯・足羽剛児

権利者: 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-028394

出願年月日: 2013年2月15日

国内外の別: 国内

③

名称: 半導体ナノ構造体及びその複合材料

発明者: 野々口斐之・河合壯・足羽剛児

権利者: 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学

種類: 特許

番号: 特願 2012-221579

出願年月日: 2012年10月3日

国内外の別: 国内

④

名称: 半導体ナノ結晶及びその製造方法

発明者: 河合壯・中嶋琢也・野々口斐之・早川雄

権利者: 国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学、大塚化学株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2011-155245、特開 2013-018689

出願年月日: 2011年7月13日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野々口 斐之 (NONOGUCHI YOSHIYUKI)
奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号: 50610656

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし