

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：14603

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655130

研究課題名(和文)光電変換を目指した半導体ナノ結晶オリゴマーの創成と複合材料化

研究課題名(英文)Preparation of Oligomer nanowires composed of hetero semiconductor nanocrystals

研究代表者

河合 壯 (KAWAI, TSUYOSHI)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号：40221197

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：異種の半導体ナノ結晶間的高速電荷分離を期待して、ナノ結晶の接合によるオリゴマー構造からなるナノワイヤーの合成とその蛍光消光特性について検討を行った。本研究ではZnS, ZnO, CdTe, CdS, CdSeなど種々の半導体ナノ結晶についてその表面構造と接合可能性を網羅的に検討した。特に、表面安定分子の構造として、チオール、アミン、アミドなどの分子骨格について探索を行った。その結果、CdSナノ結晶とCdTeナノ結晶およびCdSeナノ結晶とCdTeナノ結晶の接合によるオリゴマーワイヤーの合成に成功した。さらに高速電荷分離現象を示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In expecting ultra-fast charge separation at the interfaces, preparation and characterization of oligomer nanowires composed of semiconductor nano-crystals were studied. Among various semiconductor nano-crystals, those composed of CdS, ZnS, ZnO, CdTe and CdSe were studied regarding their surface protecting molecules such as amines, amides and thiols. After systematic study, oligomer nanowires composed of CdS/CdTe and CdSe/CdTe were successfully synthesized and ultrafast charge separation at the interfaces was investigated.

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：機能

キーワード：ナノ結晶 自己組織化

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体ポリマーを利用してフレキシブル太陽電池を目指す研究が盛んに進められている。半導体ナノ結晶はナノサイズ化に伴う量子閉じ込め効果により、光吸収断面積が極めて大きく高効率光電変換材料として展開が期待されている。これまでにフレキシブル太陽電池に向けた研究として有機半導体ポリマーと半導体ナノ結晶の複合系において高効率電荷分離が示されてきた。しかし有機半導体ポリマーに分散された半導体ナノ結晶間での電子輸送が困難であり、光電流への変換効率は低い。すなわち、半導体ナノ結晶の量子閉じ込めと半導体ナノ結晶間の電子輸送を両立にする材料設計が待たれている。

このような課題の解決のためには、有機半導体中に分散されたナノ結晶間の距離を近接させて電荷輸送経路を提供する材料設計が必要であるが、フレキシビリティなどのポリマー太陽電池の特徴と両立させる必要がある。

## 2. 研究の目的

本提案ではナノ結晶を1次元あるいは擬1次元に連結したオリゴマー構造により課題解決を目指す。すなわち、ナノ結晶同士を連結した半導体ナノ結晶オリゴマーの開発と、さらに有機半導体ポリマーとの組み合わせによる複合型光電変換材料を開発する。このようなオリゴマーでは半導体ナノ結晶の電子構造がほぼ維持されており、このような1次元に半導体ナノ結晶を連結したナノワイヤー材料は類例がない。これは半導体の格子定数整合を考慮に入れた材料設計により初めて実現するもので、この点に大きな特色を有している。半導体ナノ結晶の光電変換材料として最大の課題であるナノ

粒子間の電荷輸送とフレキシビリティの両立が初めて可能となり大きなブレークスルーが期待できる。半導体ナノ結晶を連結したオリゴマー構造を作成することで、その量子閉じ込め効果を活かしつつ高い電荷輸送性とフレキシビリティを同時に達成する光電変換材料を実現しようとする本研究のコンセプト自体が従来にない斬新性を有している。

## 3. 研究の方法

本研究では、半導体ナノ結晶の面選択的表面修飾技術を基盤に、半導体ナノ結晶を1次元的に連結する方法を開発しオリゴマー調製法を確立する。さらにその機能性を明らかにするとともに高効率光エネルギー変換材料を創出する。

## 4. 研究成果

本研究では ZnS,ZnO、CdTe,CdS,CdSe など種々の半導体ナノ結晶についてその表面構造と接合可能性を網羅的に検討した。特に、表面安定分子の構造として、チオール、アミン、アミドなどの分子骨格について探索を行った。その結果、図1に図示する CdS ナノ結晶と CdTe ナノ結晶の接合の可能性を見いだした。

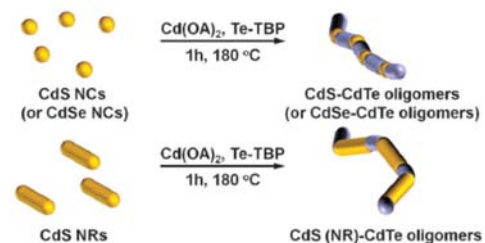


図1 CdS、CdTe ナノ結晶オリゴマーの合成概念

図1に示すように、まず CdS ナノ結晶をあ

あらかじめ化学合成し、その分散溶液中に Cd(OA)<sub>2</sub> と Te を添加し 180℃、1 時間の反応を行った。その結果、図 2 にみられる

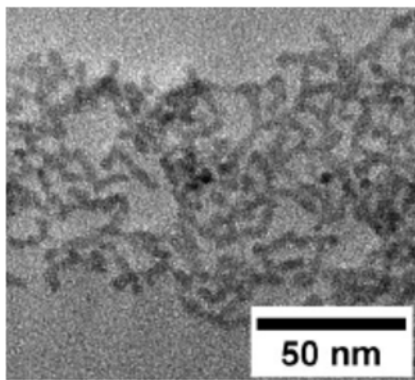


図 2 CdS-CdTe ナノ結晶オリゴマーの透過型電子顕微鏡観察像

ナノワイヤー構造が得られた。電子線回折像を検討した結果、それぞれの結晶構造が維持されていることが見いだされた。さらに、元素マッピングの結果図 3 に示すように S 含有量の多い領域と Te 含有量の多い領域が交互に配列していることが見いだされた。

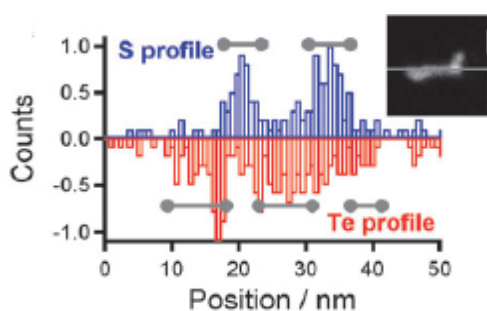


図 3 S と Te の分布プロファイルの計測結果

さらに、CdTe/CdSe 交互型オリゴマーの合成を目指して、CdSe ナノロッドをあらかじめ合成し、そこに Cd<sup>2+</sup> と Te を投入し化学

反応を行った。得られたナノワイヤーの TEM および STEM 像を図 4 に示す。

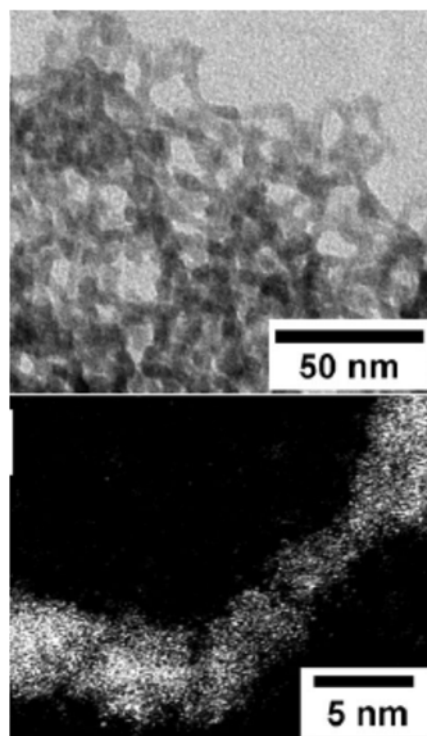


図 4 CdSe-CdTe オリゴマーの TEM 写真

さらに、これらのナノ結晶オリゴマーについて蛍光消光効果の観測から、特徴的な消光現象を見いだした。すなわち、CdTe、CdS、CdSe それぞれでは特徴的なバンド遷移に基づく蛍光が観測されるが、ナノ結晶オリゴマーでは蛍光が観測されない。これは、太陽電池動作の基礎となる界面における高速電荷分離過程によるものと考察された。

これらの結果より、当初目標としていたナノ結晶オリゴマーの合成方法の確立と、その太陽電池への展開の可能性を明らかにすることに成功した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 15 件)

①Y. Nonoguchi, K. Ohashi, R. Kanazawa, K. Ashiba, K. Hata, T. Nakagawa, C. Adachi, T. Tanase, T. Kawai

Systematic Conversion of Single Walled Carbon Nanotubes into n-type Thermoelectric Materials by Molecular Dopants  
Scientific Reports, 3, 3344-3351 (2013)  
査読有

②J. Kumar, T. Nakashima, H. Tsumatori, M. Mori, M. Naito, T. Kawai

Circularly Polarized Luminescence in Supramolecular Assemblies of Chiral Bichromophoric Perylene Bisimides  
Chemistry - A European Journal, 2013(19), 14090-14097 (2013) 査読有

③T. Nakashima, K. Yamamoto, Y. Kimura, T. Kawai

Chiral Photoresponsive Tetrathiazoles Giving Snapshots of Folding States  
Chemistry - A European Journal, 2013(19), 16972-16980 (2013) 査読有

④J. Yuasa, M. Dan, T. Kawai

Phosphorescent Properties of Metal-free Diphosphine Ligands and Effects of Copper Binding  
Dalton Transactions, 42, 16096-16101 (2013) 査読有

⑤M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima, C. Adachi, T. Kawai

Photo-patternable electroluminescence based on one-way photoisomerization reaction of tetraoxidized triangle terarylenes  
Chem. Commun., 49(57), 6355-6458 (2013)  
査読有

⑥J. Yuasa, T. Ohno, H. Tsumatori, R. Shiba, H. Kamikubo, M. Kataoka, Y. Hasegawa, T. Kawai

Fingerprint signatures of lanthanide circularly polarized luminescence from proteins covalently labeled by a  $\beta$ -diketonate europium(III) chelate  
Chem. Commun., 49, 4604-4606 (2013) 査読有

⑦T. Inouchi, T. Nakashima, T. Kawai

Origin of the Emission Property of  $\pi$ -Conjugated Molecules Having an Acid Responsive Benzimidazole Unit  
Asian J. Org. Chem., 2(3), 230-238 (2013)  
査読有

⑧N. Inukai, T. Kawai, J. Yuasa

Two Distinct Thermal Stabilities of DNA and Enzymatic Activities of DNase I in a Multistep Assembly with Carbazole Ligands. Different Binding Characteristics for Duplex and Quadruplex DNA  
Chem. Eur. J., 2013, 19, 5938-5947 (2013)  
査読有

⑨T. Nakashima, Y. Kajiki, S. Fukumoto, M. Taguchi, S. Nagao, S. Hirota, T. Kawai

Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of Photochromic Dithiazolylthiazole  
J. Am. Chem. Soc., 134, 19877-19883 (2012) 査読有

⑩X. Liu, Y. Adachi, Y. Tomita, J. Oshima, T. Nakashima, and T. Kawai

High-order nonlinear optical response of a polymer nanocomposite film incorporating semiconductor CdSe quantum dots  
Optics Express, 20, 12, 13457-13469 (2012) 査読有

⑪Y. Kobayashi, Y. Nonoguchi, L. Wang, T. Kawai, N. Tamai

Dual Transient Bleaching of Au/PbS Hybrid Core/Shell Nanoparticles  
J. Phys. Chem. Lett., 3, 1111-1116 (2012)  
査読有

⑫T. Nakashima, H. Nakao, A. Tanaka, Y. Hasegawa, T. Kawai

Synthesis of PbS/EuS Core/shell Nanocrystals  
Chem. Lett., 41, 412-414 (2012) 査読有

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 壯 (TSUYOSHI, Kawai)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授

研究者番号 : 40221197