

## 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 5月27日現在

機関番号：13302  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22510102  
 研究課題名（和文） 高性能フレキシブル熱電素子のための Bi-Te 系熱電ナノ粒子超格子構造の創製  
 研究課題名（英文） Creation of a superlattice structure composed of Bi-Te thermoelectric nanoparticles for highly-efficient flexible thermoelectric devices  
 研究代表者  
 前之園 信也（MAENOSONO SHINYA）  
 北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授  
 研究者番号：00323535

研究成果の概要（和文）：(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>及び ZnSb のナノ粒子を化学合成し、それらを構成要素とした超格子構造を作製することでナノ粒界を有した高 ZT 熱電材料を創製することを試み、以下の成果を得た。(1) (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノワイヤ合成法を確立。(2) (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノワイヤ高次構造を塗布プロセスによって固体基板上に作製し、その熱電特性を明らかにした。(3) ZnSb ナノ粒子の合成法を確立し、その熱電特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）： We successfully synthesized thermoelectric (TE) Bi-Sb-Te and Zn-Sb nanoparticles (NPs). Then, higher-order structures (superlattice structures) composed of those TE NPs as building blocks could be fabricated. In consequence, we obtained the following results: (1) A synthesis method for single-phase (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowires (NWs) was developed; (2) Higher-order structures composed of (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> NWs were created using wet-chemical processes and their TE properties were measured; (3) a synthesis method for ZnSb NPs was developed and their TE properties were measured.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：ナノ材料化学, コロイド化学, 化学工学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学、ナノ構造科学

キーワード：熱電材料、熱電素子、ナノ粒子、ナノ構造、化学合成

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 研究動向と位置づけ

熱電変換素子は、熱と電気とを直接変換する固体素子であり、利用分野は民生用機器から宇宙開発までの広範囲に及び、例えば半導体製造装置の薬液温調や光通信レーザー温度制御等に使用されている。熱電素子の性能指数 ZT は、 $ZT = S^2 \sigma T / k$  で表されるが（S:ゼーベック係数、 $\sigma$ :電気伝導率、k:熱伝導率、T:

温度）、ZT を向上させるためには高い電気伝導率と低い熱伝導率を同時に達成する必要がある（キャリア散乱を抑制し、フォノン散乱を増大させる）。ナノ構造制御された熱電材料（ナノ熱電材料）は、これらの相反した要求を満たし、高い ZT を発現することが可能であることが理論的に予測され、近年その具体例がいくつか報告されている。しかし、従来のナノ熱電材料は分子線エピタキシー

法などの複雑かつ高価な気相合成によって作製されており、実用化は困難である。また、これらのナノ熱電材料における高 ZT の主因として、一般的には熱伝導率の低下が挙げられるが、実際にはナノ構造特有のユニークな電子構造が熱起電力や電荷移動過程にも大きな影響を及ぼしていると考えられ、ナノ熱電材料において高 ZT が実現される機構は明らかとなっていない。

単分散な熱電ナノ粒子の自己組織化によって作製される超格子構造は、化学合成と塗布プロセスによって容易に得られ、その構造が熱電性能向上のために必要な条件（フォノン平均自由行程以下の粒径とデルタ関数的な電子状態密度）を満たし易いという特徴を持つ。

## (2) 着想に至った経緯

応募者らはこれまで、化合物半導体 (CdSe, ZnS, InP, PbSe 等) のナノ粒子の合成とその高次構造制御、光及び電子物性に関する研究を行ってきた。その結果、半導体ナノ粒子の配列構造において、単一ナノ粒子には無い新規な機能（蛍光強度増大現象）を見出した。この実績から、熱電ナノ粒子の超格子構造を創製することによって、単一熱電ナノ粒子の量子サイズ効果（電子状態密度の離散化）と超格子構造における粒子間相互作用に基づいた高 ZT 発現とその機構解明が可能であると考え、本研究の提案に至った。

## 2. 研究の目的

室温領域 (300~500K) で高性能な熱電材料である Bi-Te 系化合物を中心とした熱電ナノ粒子を化学合成し、その超格子を自己組織的に作製する。また、超格子構造が熱起電力や電荷移動過程に及ぼす影響を明らかにする。

## 3. 研究の方法

p 型  $\text{Bi}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{100-x-y}$  熱電ナノ粒子の化学合成法を開発する。各金属塩を原料に用い、表面保護剤の検討、生成機構の解明、反応条件最適化を実施し、酸化の抑制、収率向上、平均粒径および粒径分布の制御、分散安定性向上を行う。その後、n 型熱電ナノ粒子の合成も同様のスキームで実施する。得られた熱電ナノ粒子の構造は TEM、STEM、EDX、XRD、XPS を用いて解析する。

超格子構造は、得られた熱電ナノ粒子をウェットプロセスによって固体基板上で自己組織的に作製する。また、ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率を精密に測定し、ナノ構造（一次構造および高次構造）との関係を明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) Bi-Te 系熱電ナノ粒子の化学合成

我々は Bi, Sb および Te の合金（室温で高い熱電変換効率を示す p 型熱電半導体）のナノ物質を改良ポリオール法によって化学合成することに成功した。表面保護剤の種類を選択することで、Bi-Sb-Te ナノワイヤやナノディスクを合成できることも見出した (Fig. 1)。さらに、他の表面保護剤を用いて合成を行うことでナノワイヤの成長メカニズムに関する重要な知見を得た。世界最高水準の分解能を有する走査透過型電子顕微鏡 (STEM: JEOL JEM-ARM200F) を用いて、Bi-Sb-Te ナノ粒子の構造や組成を精密に調べ (Figs. 2, 3)、合成条件と比較することによって、Bi-Sb-Te ナノ粒子の生成・成長メカニズムを明らかにした。

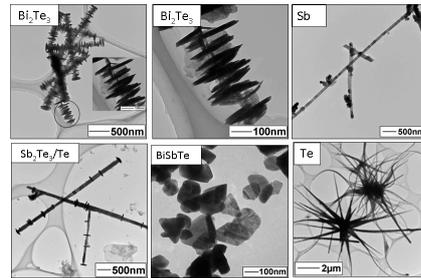


Fig. 1 A wide range of morphology of synthesized Bi-Sb-Te nanoparticles

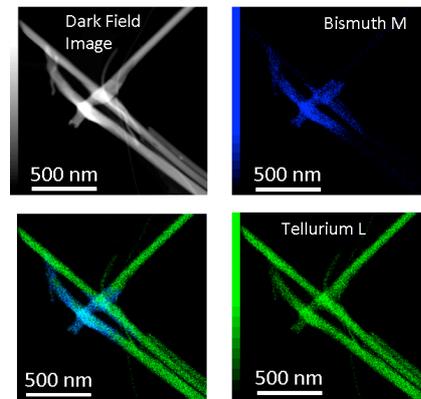
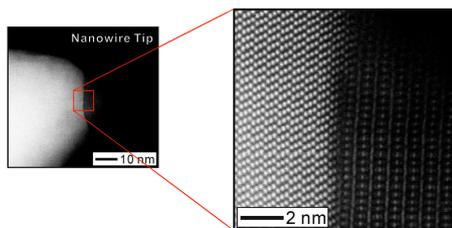


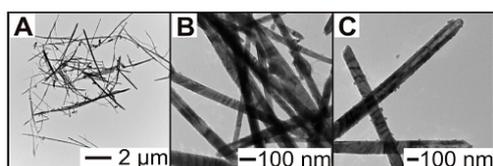
Fig. 2 EDS elemental mapping images of Bi-Te nanowires (NWs)

### (2) $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 熱電ナノ粒子の化学合成

Bi-Sb-Te ナノ粒子の生成・成長メカニズムに基づき、単相の  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  熱電ナノワイヤをワンポットで合成することに成功した (Fig. 4)。また、得られた  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  ナノワイヤの高次構造（超格子構造）をウェットプロセスによって固体基板上で自己組織的に作製し熱電特性を測定した結果、熱伝導率がバルク結晶よりも低減され、熱電変換効率が向上することがわかった。



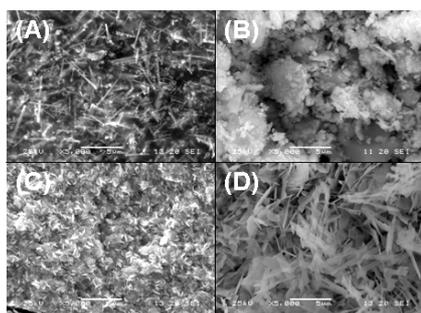
**Fig. 3** Low- (left) and high-magnification (right) STEM-HAADF images of a single Bi-Te NW



**Fig. 4** TEM images of (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> NWs

### (3) Bi-Te 系熱電ナノ粒子の熱電性能の測定

化学合成した Bi-Te 系熱電ナノ粒子を固体基板上に塗布・乾燥した後加圧・熱処理を施して作製したナノ構造熱電薄膜の熱電特性を、Seebeck 係数測定装置、ホール効果測定装置、 $3\omega$  法測定装置を用いて測定を行った。またホットプレスによって熱電ナノ粒子をペレット化したバルク状のナノ構造熱電材料の熱電特性を、熱伝導測定オプション付物理特性測定システム (PPMS-TTO、Quantum Design) 用いて測定した。例えば Fig. 5A に示す Te/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノワイヤは、 $S = +211 \mu\text{V/K}$  (p-type)、 $PF (S^2\sigma) = 31.04 (\mu\text{V/K})^2(\mu\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$  を示した。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノディスク (Fig. 5C) は  $S = -72 \mu\text{V/K}$  (n-type)、BiSbTe<sub>3</sub> ナノ粒子 (Fig. 5D) は  $S = -62 \mu\text{V/K}$  (n-type) を示した。

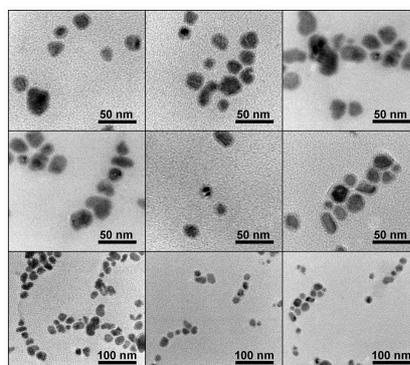


**Fig. 5** SEM images of Te/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> composite NWs (A), Te/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> NPs (B), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanodisks (C), and flake shaped BiSbTe<sub>3</sub> NPs (D).

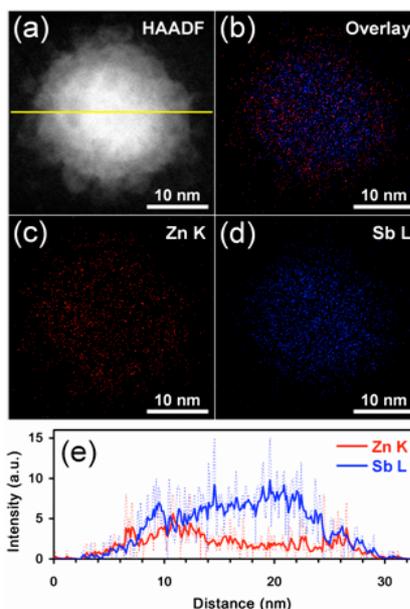
### (4) Zn-Sb 系熱電ナノ粒子の化学合成

我々は、塩化アンチモン (SbCl<sub>3</sub>) と塩化亜鉛 (ZnCl<sub>2</sub>) を金属原料、水素化トリエチルホウ素リチウム (LiBHET<sub>3</sub>) を還元剤、オレイルアミンを表面保護剤として、高沸点有機溶

媒中で加熱還元することによって、ZnSb ナノ粒子をワンポット合成することに世界で初めて成功した。得られた ZnSb ナノ粒子は、XRD、XPS、STEM によって精密に構造解析を行った。その結果、芯が Sb リッチで外側に向かって Zn リッチになる傾斜構造を有していた (Figs. 6, 7)。



**Fig. 6** TEM images of ZnSb NPs collected in different areas



**Fig. 7** (a) HAADF-STEM and (b-d) EDS elemental mapping images of a Zn-Sb NP. (e) The EDS line profile at the center of the NP as indicated by a yellow line in (a).

ZnSb ナノ粒子の熱電特性を精密測定するためには、ナノ粒子をホットプレスやスパークプラズマシンタリングを用いてペレット化する必要がある。ペレット化には最低でも 1 g の ZnSb ナノ粒子が必要となり、また ZnSb ナノ熱電材料の熱電特性はペレットのナノ構造 (密度、結晶構造、グレインサイズ、不純物濃度など) に大きく左右されるため、ペレット化の条件 (温度、圧力など) を様々振ってナノ構造-熱電特性の相関を綿密に調

べていく必要があるため、スループットの観点から、グラムスケールで ZnSb ナノ粒子を合成できるようにしなければならない。実用化の観点からもスケールアップは重要な課題である。そこで 2L スケールの反応装置を開発し、2 g/バッチの生産性を達成した (Fig. 8)。



Fig. 8 Scaled-up synthesis of ZnSb NPs

### (5) Zn-Sb 系熱電ナノ粒子の熱電性能の測定

化学合成した ZnSb 熱電ナノ粒子を窒素雰囲気下でアニールして表面保護剤を除去した後、ホットプレスによってした加圧・熱処理を施してペレットを作製した (Fig. 8)。作製したナノ構造 ZnSb ペレットの熱電特性を、Seebeck 係数測定装置、電気伝導率測定装置、熱伝導率測定装置を用いて測定を行った (Fig. 9)。

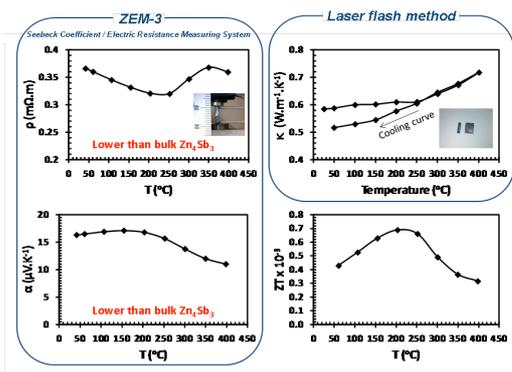


Fig. 9 Thermoelectric properties of ZnSb NPs

### (6) まとめ

(Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 及び ZnSb のナノ粒子を化学合成し、それらを構成要素とした超格子構造を作製することでナノ粒界を有した高 ZT 熱電材料を創製することを試み、以下の成果を得た。(1) (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノワイヤ合成法を確立。(2) (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ナノワイヤ高次構造を塗布プロセスによって固体基板上に作製し、その熱電特性を明らかにした。(3) ZnSb ナノ粒子の合成法を確立し、その熱電特性を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. 前之園 信也, “熱電ナノ材料の化学合成と高次構造制御 ~ 廃熱再利用に向けた熱電発電への挑戦 ~”, *化学* 67(2) (2012) 68-69 (査読無)

2. N. T. Mai, D. Mott, K. Higashimine, and S. Maenosono, “One-pot Chemical Synthesis of Zinc Antimonide Nanoparticles as Building Blocks for Nanostructured Thermoelectric Materials”, *Chem. Lett.* 41 (2012) 1529 (査読有)
3. D. Mott, N. T. Mai, N. T. B. Thuy, T. Sakata, K. Higashimine, M. Koyano, and S. Maenosono, “Elucidation of the Complex Structure of Nanoparticles Composed of Bismuth, Antimony and Tellurium using Scanning Transmission Electron Microscopy”, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 17334 (査読有)
4. N. T. Mai, D. Mott, N. T. B. Thuy, I. Osaka, and S. Maenosono, “Study on Formation Mechanism and Ligand-directed Architectural Control of Nanoparticles Composed of Bi, Sb and Te: Toward One-pot Synthesis of Ternary (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanobuilding Blocks”, *RSC Adv.* 1 (2011) 1089 (査読有)
5. D. Mott, N. T. B. Thuy, N. T. Mai, Y. Maeda, T. P. T. Linh, M. Koyano, and S. Maenosono, “Bismuth, Antimony and Tellurium Alloy Nanoparticles with Controllable Shape and Composition for Efficient Thermoelectric Devices”, *Phys. Stat. Sol. (a)* 208 (2011) 52 (査読有)
6. D. Mott, N. T. Mai, T. Sakata, M. Koyano, K. Higashimine, and S. Maenosono, “True Atomic Level Imaging of Shaped Nanoparticles Composed of Bismuth, Antimony and Tellurium using Scanning Transmission Electron Microscopy”, *The MRS Proceedings*, 1349 (2011) dd01-09 (査読有)
7. D. Mott, N. T. Mai, N. T. B. Thuy, T. Sakata, M. Koyano, and S. Maenosono, “Synthesis, Fabrication, and Characterization of Multidimensional Nanoparticle Based Thermoelectric Materials Composed of Bismuth, Antimony, and Tellurium”, *The MRS Proceedings*, 1329 (2011) i04-05 (査読有)
8. D. Mott, N. T. B. Thuy, N. T. Mai, Y. Maeda, T. P. T. Linh, G. Nakamoto, M. Koyano, and S. Maenosono, “Design and Synthesis of One and Two Dimensional Thermoelectric Nanomaterials Composed of Bismuth, Antimony, and Tellurium”, *The MRS Proceedings*, 1267 (2010) DD02-11 (査読有)

[学会発表] (計 22 件)

1. S. Maenosono (invited), “Chemical Synthesis of ZnSb Thermoelectric Nanoparticles towards Energy Harvesting”, *The 2013 MRS*

- Spring Meeting*, 1-5 April 2013, San Francisco, California, USA
2. 小平 哲, Nguyen T. Mai, D. Mott, 前之園 信也, “BiSbTe 熱電ナノ粒子の形状制御”, 日本化学会第 93 春季年会, 22-25 March 2013, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀
  3. N.T. Mai, D. Mott, K. Higashimine, and S. Maenosono, “Chemically Synthesized ZnSb Alloy Nanoparticles towards Thermoelectric Applications”, *The 2012 MRS Fall Meeting*, 25-30 November 2012, Boston, USA
  4. N.T. Mai, D. Mott, K. Higashimine, and S. Maenosono, “One-pot Chemical Synthesis of ZnSb Alloy Nanoparticles towards Nanostructured Thermoelectric Materials”, *The 2012 MRS Fall Meeting*, 25-30 November 2012, Boston, USA
  5. 小平 哲, N.T. Mai, D. Mott, 前之園 信也, “Synthesis and Characterization of Thermoelectric Nanoparticles composed of Bismuth, Antimony and Tellurium”, 平成 24 年度北陸地区講演会と研究発表会, 17 November 2012, 福井大学, 福井
  6. N.T. Mai, D.M. Mott, K. Higashimine, and S. Maenosono, “Chemically Synthesized Zn-Sb Nanoparticles towards Thermoelectric Applications”, *The 6th Internation Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN 2012)*, 30 October - 2 November 2012, Halong City, Vietnam
  7. N.T. Mai, D. Mott, K. Higashimine, and S. Maenosono, “One-pot Chemical Synthesis of ZnSb Alloy Nanoparticles towards High Performance Thermoelectric Application”, *IUMRS-ICEM 2012*, 23-28 September 2012, Yokohama, Japan
  8. D. Mott, D.T.N. Anh, T.T.T. Nguyen, and S. Maenosono, “Synthesis and photoelectronic properties of CuZnS based nanoparticles”, *IUMRS-ICEM 2012*, 23-28 September 2012, Yokohama, Japan
  9. P. Kumar, N.T. Mai, T. Sakata, Md. Shahiduzzaman, D. Mott, and S. Maenosono, “Architectural and Compositional Control of Nanoparticles Composed of Bi, Sb, and Te by a Modified Polyol Synthetic Technique”, *The 2011 MRS Fall Meeting*, 28 November - 2 December 2011, Boston, USA
  10. 坂田 輝義, N.T. Mai, D. Mott, 前之園 信也, “Bi,Sb,Te,Au から成る熱電ナノ粒子の合成法の検討”, 平成 23 年度北陸地区講演会と研究発表会, 18 November 2011, 金沢大学, 石川
  11. N.T. Mai, D. Mott, and S. Maenosono, “Synthesis and Growth Mechanism of Anisotropic BiSbTe Ternary Nanoparticles for Highly Efficient Thermoelectric Application”, *The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011*, 17-18 November 2011, Toyohashi University of Technology, Japan
  12. P. Kumar, 坂田 輝義, N.T. Mai, D. Mott, 前之園 信也, “Bi-Sb-Te ナノ粒子の構造及び組成制御”, 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 7-9 September 2011, 京都大学, 京都
  13. N.T. Mai, D. Mott, and S. Maenosono (invited), “Formation Mechanism of Anisotropic Nanoparticles Composed of Bismuth, Antimony and Tellurium”, *UK Colloids 2011*, 4-6 July 2011, De Vere Venue, London, UK
  14. D. Mott, N.T. Mai, N.T.B. Thuy, T. Sakata, M. Koyano, and S. Maenosono, “Manipulation of Shape and Composition of Nanoparticles Composed of Bi, Sb, and Te in a Modified Polyol Synthesis Through Simple Ligand Control”, *2011 Bilateral Energy Conference*, 10-12 May 2011, Nice, France
  15. N.T. Mai, D. Mott, N.T.B. Thuy, M. Koyano, and S. Maenosono, “Study the Synthetic Technique and Formation Mechanism of BiSbTe Nanoparticles towards Highly Efficient Thermoelectric Application”, *2011 Bilateral Energy Conference*, 10-12 May 2011, Nice, France
  16. N.T. Mai, D. Mott, N.T.B. Thuy, M. Koyano, and S. Maenosono, “Synthesis and Growth Mechanism Study of BiSbTe Anisotropic Nanoparticles with Controllable Morphology and Composition”, *2011 Bilateral Energy Conference*, 10-12 May 2011, Nice, France
  17. D. Mott, N.T. Mai, N.T. Thuy, T. Sakata, M. Koyano, and S. Maenosono, “Synthesis, Fabrication, and Characterization of Multidimensional Nanoparticle Based Thermoelectric Materials Composed of Bismuth, Antimony, and Tellurium”, *The 2011 MRS Spring Meeting*, 25-29 April 2011, San Francisco, California, USA
  18. D. Mott, N.T. Mai, T. Sakata, M. Koyano, K. Higashimine, and S. Maenosono, “True Atomic Level Imaging of Shaped Nanoparticles Composed of Bismuth, Antimony and Tellurium using Scanning Transmission Electron Microscopy”, *The 2011 MRS Spring Meeting*, 25-29 April 2011, San Francisco, California, USA
  19. N.T. Mai, D. Mott, N.T.B. Thuy, M. Koyano, and S. Maenosono, “Bismuth, Antimony and Tellurium Nanowires Applied to Thermoelectric Materials: Synthesis and Growth Mechanism”, *PACIFICHEM 2010*,

15-20 December 2010, Honolulu, Hawaii, USA

20. S. Maenosono (invited), “Bismuth, Antimony and Tellurium Nanowires Applied to Thermoelectric Materials: Synthesis and Growth Mechanism”, *The 5th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (IWAMSN2010)*, 9-12 November 2010, Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi, Vietnam
21. N.T. Mai, D. Mott, N.T.B. Thuy, and S. Maenosono, “Synthesis, Processing and Characterization of BiSbTe Nanoparticles Towards Highly Efficient Thermoelectric Devices”, *International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010)*, 19-22 September 2010, Chiba, Japan
22. N.T. Mai, D. Mott, N.T.B. Thuy, and S. Maenosono, “Synthesis and Characterization of BiSbTe Nanoparticles for Highly Efficient Thermoelectric Devices”, *7th International Symposium on Advanced Materials in Asia-Pacific (ISAMAP) and Nano Technology 2010 (NT2010)*, 30 September - 1 October 2010, Ishikawa, Japan

〔図書〕（計 1 件）

1. Nguyen T Mai, D Mott, and S Maenosono, “Anisotropic Nanoparticles for Efficient Thermoelectric Devices”, *Complex-Shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications*, Edited by Tapan K. Sau and Andrey L. Rogach, Chapter 16, pp.521-543, Wiley-VCH (2012)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 2 件）

名 称： 亜鉛アンチモン系ナノ材料及びその製造方法ならびに熱電材料  
発明者： 前之園 信也, Nguyen Thanh Mai, Derrick Mott  
権利者： 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学  
種 類： 特許  
番 号： 特願 2012-105066  
出願年月日： 平成 24 年 5 月 2 日  
国内外の別： 国内

名 称： 金属ナノ材料及びその製造方法  
発明者： 前之園 信也, Derrick Mott  
権利者： 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学  
種 類： 特許  
番 号： 特願 2010-059516  
出願年月日： 平成 23 年 9 月 29 日

国内外の別： 国内

〔その他〕

<http://www.jaist.ac.jp/~shinya/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

前之園 信也 (MAENOSONO SHINYA)  
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授  
研究者番号： 00323535

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者

( )

研究者番号：