

水溶液を反応場とする  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  熱電変換ナノ粒子の粒子径制御法の開発Development of the particle size control method for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoparticles under aqueous solution

東北大学, 環境科学研究科 ○佐藤 恵太, 横山 俊, 高橋 英志, 田路 和幸

Tohoku Univ. Graduate School of Environmental Studies, ○Keita sato, Shun Yokoyama, Hideyuki

Takahashi, Kazuyuki Tohji

E-mail: hideyuki@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

## 1 緒言

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換可能な熱電変換材料が廃熱利用技術の 1 つとして注目されている。特に、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は室温～300 °C 程度の低温領域において高い熱電変換特性を示すことから精力的に研究がなされているが、現時点では変換効率が非常に低いことが課題である。この様な熱電変換材料の特性は以下の性能指数  $Z/[T]$  によって表される。

$$Z = \alpha^2 \sigma / (\kappa_e + \kappa_L)$$

$\alpha$  はゼーベック係数 [V/K]、 $\sigma$  は電気伝導率 [ $1/(\Omega \cdot \text{m})$ ]、 $\kappa_e$  はキャリアによる熱伝導率 [ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ]、 $\kappa_L$  はフォノンによる熱伝導率を表す。 $\alpha$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa_e$  はともにキャリア濃度に影響を受ける物性値であるため、キャリア濃度の制御による性能指数の向上は困難である。一方、熱電変換材料をナノ構造化することにより粒界が増加し、粒界上で発生するフォノン散乱によって  $\kappa_L$  のみが減少し、結果として性能指数が向上する可能性が示唆されている。即ち、熱電変換材料の粒子径と性能指数には相関があると考えられる。この様な観点から、本研究室では、低環境負荷でナノ粒子合成が可能な水系液相還元法による  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノ粒子の合成法を開発した。本系を用いることにより、水溶液中から均質で高結晶性の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  合金ナノ粒子を合成可能であるが、合成条件の幅が狭く、低回収率であるとともに粒子径の制御が困難であった。

そこで本研究では、水溶液中において  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  合金ナノ粒子の粒子径を制御する技術を開発し、粒子径と熱電変換特性の相関を解明することを目的とした。

## 2 実験

Bi 源に  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、Bi の錯化剤に EDTA、Te 源に  $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、pH 調製に NaOH 又は  $\text{HNO}_3$ 、還元剤にアスコルビン酸をそれぞれ用いた。溶液中の各濃度は Bi: 10 mM、EDTA:

30 mM、Te: 15 mM、pH=10 とした。上記の調製溶液を恒温槽内で 500 rpm の条件下、3 h 攪拌し、反応後、合成された試料を吸引ろ過し、精製水及びエタノールで洗浄後、真空下で乾燥した。また、反応温度 (T) 及びアスコルビン酸濃度 (AsA) を付与エネルギーの制御因子とし、 $(T/^\circ\text{C}, \text{AsA}/\text{M}) = (50, 1.8), (70, 1.1), (70, 1.8)$  とした。合成された粒子は走査型電子顕微鏡により、粒子径を 200 サンプル測定し相加平均を平均粒子径として評価した。

## 3 結果・考察

全てのアスコルビン酸濃度において合成された粒子の XRD 結晶構造分析結果において、菱面体構造の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (PDF#15-0863) のピークが確認されたが、処理時間を増加させた場合には単独の Te 金属 (PDF#36-1452) が形成する可能性があることが明らかとなった。

温度及びアスコルビン酸濃度が  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノ粒子の粒子径に与える影響を表 1 に示す。表より、処理温度の上昇と共に平均粒子径は 50nm (50°C, 1.8M) から 42nm (70 °C, 1.8M) へと低下する傾向を示した。一方、アスコルビン酸濃度を 1.1M から 1.8M へと増加させることによっても粒子径は 50nm (70 °C, 1.1M) から 42nm (70 °C, 1.8M) へと低下することが判る。

表 粒子径評価結果

T/°C	AsA/M	平均粒子径/nm
50	1.8	50
70	1.1	52
70	1.8	42

## 4 結言

エネルギー制御により、水溶液中で  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ナノ粒子の粒子径を制御可能である。その他の結果については当日報告する。

## 謝辞

本研究は科学研究費補助金基盤研究(B) (N0. 26281054)により行われた。