

ま え が き

環境破壊・温暖化・気候変動・地球崩壊を回避して生命力溢れる地球を取り戻すためには、化石燃料依存型社会から一刻も早く脱皮し、原子力エネルギー依存から大きく方針転換して、無限に存在するクリーンな自然エネルギーを最大限活用する「太陽エネルギー社会」の実現を目指さねばならない。

「太陽エネルギー社会」は、旭硝子財団が主催する地球環境問題を考える懇談会（名古屋大学名誉教授・森島昭夫，日本学術会議元会長・近藤次郎，東京大学元総長・吉川弘之，理化学研究所理事長・野依良治，京都大学元総長・西島安則，東京工業大学元学長・相澤益男，JT生命誌研究館館長・中村桂子ら多数の有識者で構成（敬称略））が，約3年にわたって議論した内容をまとめた報告書「生存の条件—生命力溢れる太陽エネルギー社会へ」（旭硝子財団，2010：<http://www.af-info.or.jp/>）で提唱された，われわれが目指すべき未来の社会像である。この報告書は，2011年3月に発生した東日本大震災・原発事故の大惨事の前に公開され，“生命力溢れる地球を回復するには，太陽により創造され，維持されている自然を尊重し，太陽起源エネルギーを主たるエネルギー源とする「太陽エネルギー社会」を構築していくことが唯一の道です”と高らかに謳った。まさに先見の明のある提言であった。

「太陽エネルギー社会」は「低炭素社会」あるいは「再生可能エネルギー利用社会」と同義語に近いが，未来に明るい希望を与えてくれる素晴らしい造語である。「太陽エネルギー社会」は一国だけの社会ではなく，真のグローバル社会である。そこに行くまでには多くの課題を克服しなければならないが，未来の「太陽エネルギー社会」の構築に向けて具体的な方向を早急に確立して，実現のための努力を始める必要がある。

名古屋大学大学院工学研究科材料バックキャストテクノロジー研究センター（MBTセンターと略称）では，「バックキャスト視点に基づく材料テクノロジー」の開拓を目指している。これまでのテクノロジーが「フォーキャスト

(forecast)」すなわち現状技術を延長して未来技術を予測してきたのに対し、「バックキャスト (backcast)」テクノロジーは未来ビジョンから現状技術の方向性を決める。われわれは、「太陽エネルギー社会」を未来ビジョンに掲げ、これを実現するために、バックキャストの視点に立っていまなにをすべきかを、材料科学・技術の立場から模索している。これまで、“人間活動をオール電化し、それに必要な電気はすべて太陽起源エネルギー（太陽光、太陽熱、風力、水力、バイオマス等の再生可能エネルギー）から得る”社会を「太陽エネルギー社会」と定義し、それを築き支えていくための材料、デバイス、製造技術の開拓を目指して、つぎの四つの理念・目標を掲げて研究開発を先導してきた。

1. 太陽起源エネルギー（再生可能エネルギー）の最大利用
2. 太陽起源エネルギーを効率的に利用する産業の実現
3. 太陽起源エネルギーを効率的に利用するライフスタイルの創出
4. 自然・生物との共生

本書は、名古屋大学大学院工学研究科MBTセンターの進取の気性に富む研究者が中心になって、「太陽エネルギー社会」を実現するための新材料、代替材料、材料製造プロセス等の研究開発について最新の研究成果を採り入れた解説を行い、未来の材料テクノロジーのあり方、目指すべき方向等を展望したものである。

内容が多岐にわたるため2巻に分け、第I巻を『材料・デバイス編』、第II巻を『材料プロセス編』とした。第I巻の第I部では、エネルギー変換・貯蔵技術に資する高機能材料・デバイスとして、太陽光発電、熱電変換、燃料電池、蓄電池、パワーエレクトロニクスなどを取り上げ、それに必要な革新的材料・デバイスについて最新の研究成果を盛り込んで解説した。さらに、第II部では高機能代替材料・新材料として軽量ポーラス材料、ポリマー材料、生体材料、人工核酸などを取り上げて解説するとともに、組織制御による材料設計法等にも言及して、物理・化学の基礎に立脚した材料テクノロジーを詳述した。

2巻で構成される本書は、大学、研究機関、民間企業の研究者、技術者、大学院生のほか、グリーン・ライフイノベーションにかかわる行政官、NPO 法人関係者など、多くの人に役立つ最新の専門書である。

2013年7月

河本 邦仁・金武 直幸

目 次

第 I 部 エネルギー変換・貯蔵技術に資する高機能材料・デバイス

1. 化学的手法による量子ドット太陽電池の作製

1.1 太陽光エネルギー変換について	1
1.2 半導体ナノ粒子の液相合成とバンドギャップエネルギー制御	4
1.2.1 粒子サイズによって変化する半導体ナノ粒子の特性	4
1.2.2 化学組成によって制御可能なナノ粒子の光学特性	8
1.3 半導体ナノ粒子の積層化と粒子サイズに依存して変化する 光電気化学特性	11
1.4 高効率太陽光変換に向けた量子ドット太陽電池の作製	15
1.4.1 量子ドット太陽電池の構造	15
1.4.2 低毒性ナノ粒子を用いる太陽電池	19
1.4.3 さらなる高効率化を目指した量子効果の利用	21
1.5 未来に向けて	24
引用・参考文献	24

2. 熱電変換材料・デバイス

2.1 熱電変換の原理と応用	28
2.2 太陽の熱から電気を生み出すデバイス	29
2.2.1 サーモ光電池	31
2.2.2 太陽光/熱ハイブリッド発電デバイス	32
2.2.3 太陽熱発電	33
2.3 熱電変換材料の開発	35
2.3.1 熱電変換材料の性能	35
2.3.2 熱電変換材料の設計指針	36
2.3.3 ナノ構造化による高性能・高機能発現	40
2.3.4 元素戦略的代替材料（ビスマステルを超える材料）の開発	45

2.4 今後の展望	52
引用・参考文献	52

3. ミクロチューブ固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の開発

3.1 固体酸化物形燃料電池	57
3.2 ミクロチューブ型固体酸化物形燃料電池	59
3.3 炭化水素燃料の利用	62
3.4 非接触印刷法の利用と高機能化	65
引用・参考文献	70

4. 次世代蓄電池

4.1 電気エネルギーと蓄電池について	71
4.2 LIB の概略	72
4.3 電気自動車用次世代蓄電池	76
4.3.1 全固体電池	76
4.3.2 多価イオン電池	79
4.3.3 金属-空気電池	80
4.4 電力貯蔵用次世代蓄電池	82
4.4.1 NAS 電池	83
4.4.2 レドックスフロー電池	84
4.4.3 ナトリウムイオン電池	85
4.5 次世代蓄電池の今後	86
引用・参考文献	86

5. パワー半導体材料

5.1 パワー半導体	90
5.1.1 パワーデバイスとは	90
5.1.2 低損失パワーデバイス開発の重要性	91
5.1.3 パワー半導体材料	92
5.2 シリコン	93
5.2.1 シリコンとは	93

5.2.2	シリコン単結晶の育成方法	94
5.2.3	シリコンパワー半導体の限界	96
5.3	シリコンカーバイド	97
5.3.1	シリコンカーバイドとは	97
5.3.2	SiC 単結晶の育成方法	98
5.3.3	SiC エピタキシャル成長	101
5.3.4	周辺技術	102
5.3.5	SiC パワー半導体の現状	103
5.4	窒化物半導体	103
5.4.1	窒化物半導体とは	103
5.4.2	窒化物半導体単結晶の成長方法	105
5.4.3	GaN パワー半導体の特徴	106
5.5	今後の動向	107
	引用・参考文献	107

第Ⅱ部 高機能代替材料・新材料

6. 超軽量多機能ポラス金属

6.1	ポラス金属の分類と特徴	109
6.1.1	ポラス金属の構造因子	110
6.1.2	ポラス金属の特性	113
6.2	ポラス金属の製造法	116
6.2.1	溶湯発泡法	117
6.2.2	溶湯ガス注入法	118
6.2.3	ブリカーサ法（粉末法）	120
6.2.4	インベストメント鑄造法	122
6.2.5	プリフォーム塗布法	123
6.2.6	スパーサー法	123
6.2.7	繊維焼結法	124
6.2.8	燃焼合成法	125
6.2.9	一方向凝固法	126
6.3	ポラス金属の特性例と工業利用	127
6.3.1	ポラス金属の特性例	127
6.3.2	工業利用と展望	128

引用・参考文献	129
---------	-----

7. ミクロ・ナノ組織制御による材料設計

7.1 ミクロ・ナノ組織とその変化	133
7.2 ミクロ組織形成における原子拡散の重要性	134
7.2.1 多成分系の拡散	134
7.2.2 Fe-Cr 相互拡散に対する Al の影響	136
7.3 実用合金におけるミクロ組織の重要性	138
7.3.1 ニッケル基超合金における組織安定性とその要因	138
7.3.2 耐熱鋼のミクロ組織	144
7.4 ミクロ・ナノ組織制御の今後	147
引用・参考文献	148

8. 植物由来のポリマー材料

8.1 バイオベースポリマーについて	150
8.2 テルペン類 (オレフィン系)	153
8.2.1 β -ピネンの精密カチオン重合	154
8.2.2 リモネンの精密ラジカル共重合	156
8.3 フェニルプロパノイド類 (スチレン系)	158
8.3.1 β -メチルスチレン誘導体の精密カチオン重合	159
8.3.2 β -メチルスチレン誘導体の精密ラジカル共重合	161
8.3.3 桂皮酸誘導体の精密ラジカル共重合	162
8.4 アクリル類縁体 (アクリル系)	164
8.4.1 イタコン酸誘導体の精密ラジカル重合	165
8.4.2 シトラコン酸誘導体の精密ラジカル重合	166
8.5 バイオベースポリマーの今後	167
引用・参考文献	167

9. 組織再生を支援する生体材料

9.1 生体を修復するための材料	171
9.2 骨組織再生のための生体材料	172

9.2.1	人工材料に対する骨組織の応答	173
9.2.2	人工骨開発の歴史	174
9.2.3	人工骨が骨と結合する機構	176
9.2.4	骨類似アパタイトが生成する機構	178
9.2.5	骨に置換される人工骨	181
9.2.6	自己硬化性の人工骨	182
9.3	関節再建のための生体材料	183
9.4	骨組織再生のための新しい材料	185
9.4.1	生体活性な有機-無機ハイブリッドの設計	185
9.4.2	結晶形態と組成の制御による新しい生体活性材料の設計	186
9.4.3	新しい生体吸収性材料の設計	188
9.5	生体材料開発の展望	190
	引用・参考文献	190

10. ナノ環境に優しい光応答性 DNA の設計

10.1	DNA の高機能化	192
10.2	光応答性 DNA の設計	195
10.2.1	ナノ構造体に作動機構を付与する仕組み	195
10.2.2	多数のアゾベンゼンを導入した DNA 二重鎖の設計	195
10.3	メカニカルな動作が可能な光駆動型 DNA ナノマシンの設計	199
10.3.1	ピンセット型 DNA ナノマシンの光照射による開閉制御	199
10.3.2	アゾベンゼン誘導体の開発	202
10.3.3	複数の波長を用いたシーソー型ナノマシンの制御	204
10.4	RNA を切断する光駆動型 DNA ナノマシンの設計	206
10.5	光応答性 DNA の利用と展望	208
	引用・参考文献	209
	索引	211

『太陽エネルギー社会を築く材料テクノロジー（Ⅱ）』 —材料プロセス編—主要目次

第Ⅰ部 低環境負荷型物質・材料プロセス

1. エクセルギーで考えるセラミックスと省エネルギー

構造用セラミックスの開発動向／省エネルギーとは：エクセルギーと生産消費活動／各種製造装置に使用されるセラミックス／窒化ケイ素プロセスの低エクセルギー化／大型セラミック部材の低エクセルギープロセス：ステレオファブリック造形／エクセルギー解析に基づくセラミックスの無駄と効用／今後の展望

2. 高圧力下における新物質・新結晶の創製

圧力と物質・結晶創製／高圧発生技術／超高压超高温下での超臨界流体を用いた無機化合物の合成と単結晶育成／まとめ

3. マグネシウム合金の表面処理と耐食性

マグネシウムの特性および耐食性の概要／マグネシウムの化学的特性／表面処理法／その他複合化処理／表面処理の膜厚と成膜速度／耐食性評価／今後の課題

4. ものづくり基盤技術の高度化をめざす塑性加工

塑性加工の特徴／塑性加工分野でのシミュレーションの進歩／軽量化技術／冷間鍛造接合／ネットシェイプ・高精度化技術／材質制御技術／逐次鍛造による鍛造プリフォーム成形技術／まとめ

5. リサイクル（レアメタル・レアアース）

レアメタルとは／レアメタルリサイクル／太陽電池と太陽電池リサイクル／インジウムリサイクル／今後の展望

第Ⅱ部 未来の物質・材料プロセッシング

6. 光を利用した物質変換

光による化学変換／光触媒の原理／光触媒の応用／まとめ

7. 光スマート応答ソフトマテリアル

フォトクロミズム研究の新たな潮流／表面応答機能／液晶材料の光配向制御／光物質移動／光による材料の変形／今後への期待

8. バイオマスの資源・エネルギーへの変換

バイオマスの利用／触媒によるセルロースの糖化／固体酸塩基触媒を用いた HMF の合成

9. 薄膜技術

薄膜の重要性／薄膜の基礎／薄膜の作製方法

第 I 部

エネルギー変換・貯蔵技術に資する 高機能材料・デバイス



1.1 太陽光エネルギー変換について

私たちは、今日まで、おもに石油や石炭などの化石資源を利用して、生活を豊かにし、経済を発展させてきた。一方で、近年の化石燃料の急激な使用によって CO₂ 排出量が増大し、地球温暖化や急激な気候変動などの環境問題が深刻化している。また、化石燃料は有限の資源であり、現在のような使用量のままでは、近い将来に枯渇が予想される。特に石油は、エネルギーとしての利用以外にも、高分子など、生活に必須な材料合成のための有用な原料であるが、これに代わる有望な代替原料が見出されておらず、石油をより長期間使用するための工夫が切望されている。これらの難題を解決して持続的な発展を続けて行くために、化石燃料に代わるクリーンな代替エネルギー資源の開発が急務である。利用可能なクリーンエネルギーとして、これまでに、風力、水力、地熱、太陽光など、さまざまな自然エネルギーが着目されて活発に研究されており、そのいくつかはすでに実用化に至っている。

太陽光エネルギーは、読者の方々が日常で経験しているようにクリーンで、豊富にあり、かつ経済的なエネルギー資源である。名古屋市で冬季の晴れた日

2 1. 化学的手法による量子ドット太陽電池の作製

に、著者らが実際に計測した太陽光スペクトルを図 1.1 に示す。計測された光には地表からの散乱光も入っているが、太陽光はおもに 300 nm 以上の波長の光からなっており、光強度は 500 ~ 600 nm の波長でピークとなることがわかる。また、分光器の特性上、1 050 nm 以上の長波長の光は測定されていないが、紫外領域から近赤外領域までの広い範囲の波長の光が地表に降り注いでいることがわかる（より精度よく測定された地表および宇宙空間での太陽光スペクトル（おのおの、Air Mass 1.5 (AM1.5) および Air Mass Zero) は、米国の国立再生可能エネルギー研究所 (NREL) のホームページを参考にされたい^{1)†})。中緯度程度では、太陽光エネルギーの大きさは、約 100 mW/cm² である。

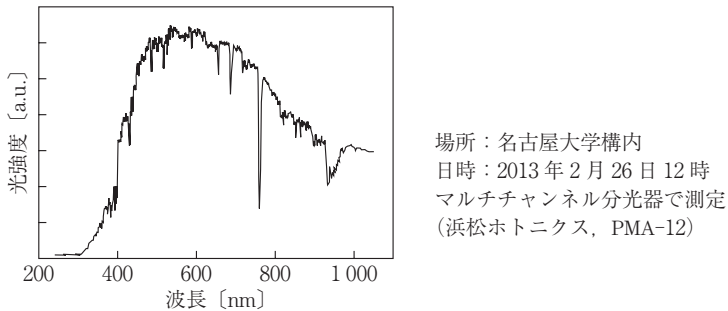


図 1.1 名古屋市で測定した太陽光スペクトル

一方で、太陽エネルギーは、そのままの状態では使いにくく、電力や熱、水素などの化学エネルギー（燃料）に変換することで、より有効に使えるようになる。電気エネルギーへの変換は太陽電池を用いて行うことができ、高効率なシステム開発を目指して活発に研究されている（熱および化学エネルギーへの変換は、2章およびⅡ巻の6章で紹介する）。太陽光発電は、昼間しか発電できないというデメリットはあるものの、発電時に CO₂ を排出しないこと、可動部分がなくメンテナンスが少なくてすむこと、小規模発電が可能なこと、さまざまな場所に発電デバイスを設置でき、消費地に近い場所で発電が可能なことなど、ほかの発電システムにはない特徴を持つ。

† 肩付き数字は、章末の引用・参考文献の番号を表す。

シリコン太陽電池は、私たちの身の周りでよく見かける代表的な太陽電池であり、そのエネルギー変換効率は市販モジュールで13～18%²⁾、研究レベルで24%程度³⁾である。現在、シリコン太陽電池の普及がすでに進んでいるものの、それにとって代わる低コスト・低環境負荷で、かつ安価に大量生産が可能な次世代太陽電池の開発は重要である。太陽光発電に関する大きな課題はその発電コストを下げることであり、そのために、従来のシリコン太陽電池よりも高効率な発電システムの開発と、デバイス作製コストの低減のための技術開発が、研究の主軸となっている。

新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「太陽光発電ロードマップ（PV2030+）」では、現在の発電コスト（約50円/kWh）を2017年には業務用電力並みの14円/kWhに、2050年には7円/kWh以下にすることを目標とし、これを実現するための技術開発課題は、2050年までに変換効率40%以上の超高効率太陽電池の開発であるとしている⁴⁾。

研究対象となっている太陽電池材料は、シリコンに代表されるIV族半導体材料以外にも、III-V族、II-VI族、I-III-VI族、I-II-IV-VI族化合物半導体があり、さらに有機色素、有機薄膜、半導体ナノ粒子などさまざまな有機・無機材料が注目されている。特に最近では、発電コストを下げる観点から、安くて豊富な元素からなるI-II-IV-VI族化合物半導体の $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se}, \text{S})_4$ （CZTS）が着目され、これを光吸収層とする薄膜太陽電池が10.1%と比較の高いエネルギー変換効率を示すと報告された⁵⁾。

結晶シリコン太陽電池は第一世代太陽電池、化合物半導体薄膜太陽電池や有機薄膜太陽電池は第二世代太陽電池ともいわれる。これらの太陽電池は、単接合型（pn接合が一つだけ）の太陽電池であり、Shockley-Queisser限界で与えられるエネルギー変換効率の理論最大値は、太陽光（AM1.5）照射に対して約31%である⁶⁾。これに対して、従来とは異なる動作原理、材料、構造を用いることによって、Shockley-Queisser限界を打破し、エネルギー変換効率が40%以上を示すような超高効率太陽電池（第三世代太陽電池）を開発しようとする試みが盛んに行われている^{7), 8)}。

4 1. 化学的手法による量子ドット太陽電池の作製

これまでに、多接合型太陽電池などいくつかのシステムが開発されている。中でも、**量子ドット太陽電池**への関心が非常に高まっている^{8)~11)}。これは、量子ドットと呼ばれるナノサイズの半導体結晶が持つ、特異な量子効果を利用しようとする太陽電池である。特に最近のナノ粒子の液相化学合成法の急激な進歩によって、高品質の半導体ナノ粒子・ナノ結晶の合成が可能となり、材料・化学分野の数多くの研究者や技術者が量子ドット太陽電池開発へ参画することになった。

本章では、半導体ナノ粒子の化学合成・形状制御法と、粒子サイズに依存して変化する物理化学特性を概説し、半導体ナノ粒子を光吸収層とする太陽電池（量子ドット太陽電池）の作製について最近の研究を紹介する。

1.2 半導体ナノ粒子の液相合成とバンドギャップエネルギー制御

1.2.1 粒子サイズによって変化する半導体ナノ粒子の特性

半導体粒子のサイズが励起子ボーア半径の2倍よりも小さくなると（物質によって異なるが約10 nm以下）、**量子サイズ効果**が発現して電子エネルギー構造が変化する。このために半導体ナノ粒子は、より大きなバルク粒子とは異なり、粒子サイズに依存して変化する物理化学特性を示す¹²⁾。図1.2に、量子サイズ効果による半導体ナノ粒子の電子エネルギー構造の変化を模式的に示す。このようなサイズ領域（1～10 nm）にある半導体ナノ粒子は**量子ドット**とも呼ばれ、バルク半導体結晶と分子の中間に位置する物質とみなせる。半導体ナノ粒子では伝導帯および価電子帯の縮退が解けて離散化するため、粒子サイズの減少に伴ってバンドギャップエネルギー（ E_g ）が増加し、伝導帯下端の電位がより負電位側に、価電子帯上端の電位がより正電位側にシフトする。

さまざまな種類の球状半導体ナノ粒子（ ZnO^{13} 、 CdS^{14} 、 CdSe^{15} 、 PbS^{16} 、 PbSe^{15} 、 AgInS_2^{17} 、 CuInS_2^{18} ）について、実験的に得られた粒子サイズとバンドギャップエネルギーの関係を図1.3に示す。いずれの半導体についても、粒子サイズの減少に伴って量子サイズ効果が大きく発現し、 E_g が顕著に増加する。

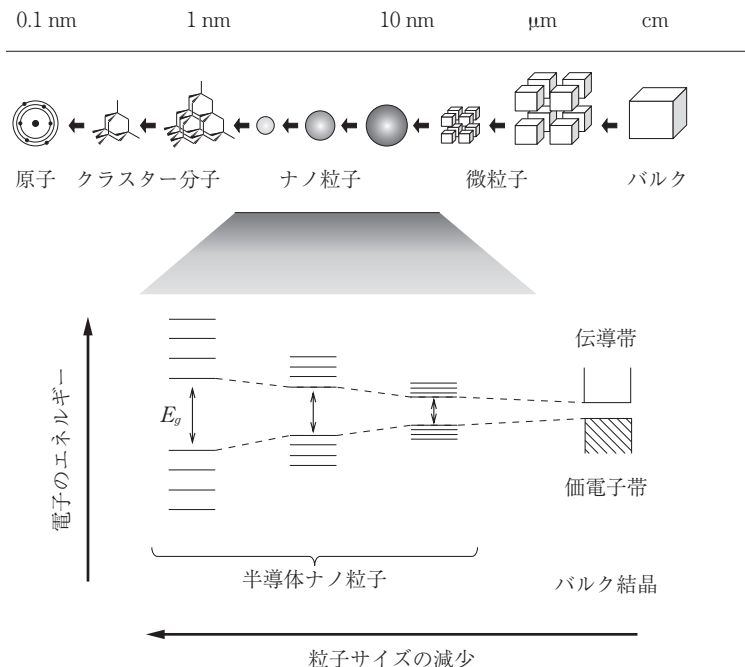


図 1.2 量子サイズ効果による半導体ナノ粒子の電子エネルギー構造の変化の模式図

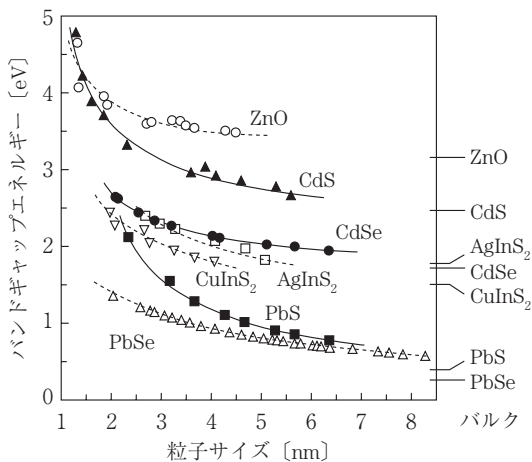


図 1.3 液相合成された球状半導体ナノ粒子の粒子サイズとバンドギャップエネルギー (E_g) との関係

数多くの半導体ナノ粒子は液相法により合成することができ、これまでにさまざまな手法が開発された。特に、1993年にBawendiらにより高温の有機溶媒中での化学的合成法 (**hot injection 法**) が開発されて以来¹⁹⁾、種々の半導体について高品質な単分散ナノ粒子を合成できるようになった。hot injection 法では、粒子表面に比較的強く結合する有機化合物をナノ粒子の安定化剤として用い、高温溶液中におけるナノ粒子前駆体の熱分解反応により、半導体ナノ粒子を生成させる。また、ナノ粒子の粒径や形状は、反応条件を変化させることで高精度に制御することができる。例えば、CdSe ナノ粒子は、トリオクチルフォスフィンオキシド (TOPO) を溶媒として、300°Cの高温下でジメチルカドミウム ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) とトリオクチルフォスフィンセレニド (TOPSe) とを反応させることで合成でき、反応温度や反応時間などの反応条件を変えることによって、その粒子サイズを1~12 nmの間で制御可能である¹⁹⁾。

半導体ナノ粒子の E_g は、前述したように粒径によって大きく変化する。これは、粒径減少に伴う吸収スペクトルの短波長シフトとして現れる。著者らは、この現象を利用し、光化学的手法による半導体ナノ粒子の粒径制御法を開発した (**サイズ選択的光エッチング法**)。この手法は、酸素存在下での金属カルコゲナイド半導体に光照射すると、粒子中に生成した正孔によって半導体自身の光自己酸化溶解反応が起こること、および量子サイズ効果を示す半導体ナノ粒子では単色光照射によってサイズ選択的なナノ粒子の光励起が可能なことの二つのメカニズムに基づく。図 1.4 (a) に、この手法の模式図を示す。

あらかじめ合成した大きなサイズの半導体ナノ粒子に、その吸収端の波長よりもわずかに短い波長の単色光を照射すると、粒径の大きな半導体ナノ粒子が選択的に光励起されて光酸化溶解反応が進行し、粒子サイズは徐々に小さくなる。この反応は、量子サイズ効果による E_g の増大によって、照射された単色光を吸収できないようなサイズの小さな粒子になるまで (すなわち、粒子の E_g が照射された光子エネルギーよりも大きくなるまで) 進行する。最終的に得られたナノ粒子は、エネルギー構造が均一でサイズの単分散なものとなる。水溶液中に分散した CdS ナノ粒子に対してサイズ選択的光エッチングを行い、

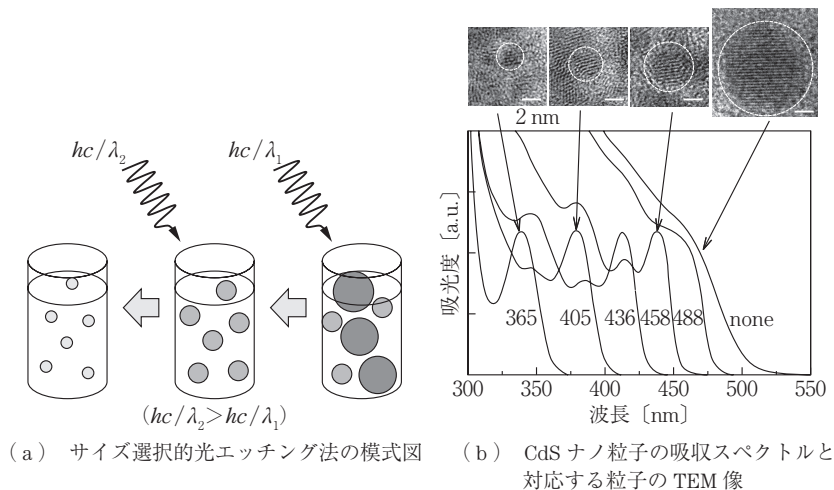


図 1.4 サイズ選択的光エッチングによる単分散半導体ナノ粒子の作製

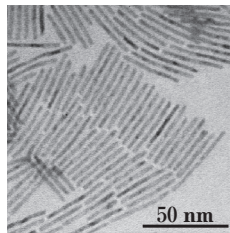
得られたナノ粒子の吸収スペクトルを図 (b) に示す。CdS は酸素存在下で光照射すると、 $\text{CdS} + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ の光酸化溶解反応が進行し、粒子サイズが徐々に小さくなる。いずれの波長の単色光を照射しても CdS ナノ粒子の吸収端が短波長シフトし、最終的に照射光波長に一致した。また、粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像 (図 (b)) からわかるように、照射光波長をより短いものとする、サイズのより小さな粒子が生成した。約 6 nm のサイズ (直径) の球状粒子を波長 458, 405, および 365 nm の光でエッチングすると、得られた粒子のサイズは平均 2.8, 2.2, および 1.7 nm となった。サイズ選択的光エッチング法は、量子サイズ効果を示し、かつ光溶解する半導体に原理的に適用でき、きわめて一般性が高い単分散半導体ナノ粒子作製法である。

一方、反応条件を適切に制御することによって異方的な形状を持つ半導体ナノ粒子が合成できる。例えば、アルキルホスホン酸やアルキルチオール、アルキルアミンなど、粒子表面と強く結合する分子を、粒子形態制御剤として反応溶液中に添加して反応を行うと、結晶面ごとの結晶成長速度が大きく変化して、異方的に結晶成長したナノ粒子が生成する。Manna らは、 360°C の TOPO 中で $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ と Se とを反応させて CdSe ナノ粒子を合成する際に、ヘキシル

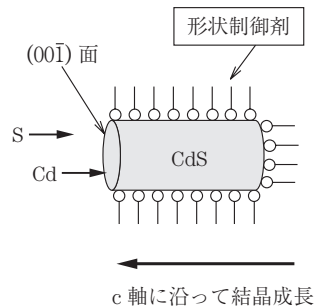
8 1. 化学的手法による量子ドット太陽電池の作製

ホスホン酸（HPA）を添加することで、 c 軸方向に伸びたウルツ鉱型結晶を持つ CdSe ナノロッドが生成することを報告した^{20), 21)}。

図 1.5 (a) は、著者らが hot injection 法で作製した CdS ナノ粒子の TEM 像である。これまでに数多くのロッド形状を有する II-VI 族半導体ナノ粒子の合成が報告されている。ロッド形状粒子の生成メカニズムは、図 (b) のように考えられている。ウルツ鉱型 CdSe や CdS 結晶は反転対称性のない結晶であり、(001) 面では Cd 原子が単原子層配列し、一方、(00 $\bar{1}$) 面では Se や S 原子が単原子層配列した構造をとる。反応溶液中のアルキルホスホン酸などの形状制御剤分子は粒子表面の Cd サイトに強く吸着するが、Se や S のみが露出している (00 $\bar{1}$) 面にはあまり吸着できない。この結果、(00 $\bar{1}$) 面の反応性が相対的に高くなり、結晶成長がほかの結晶面よりも早く進行したために、 c 軸方向に長軸を持つロッド粒子が形成される。



(粒子の長さ：52 nm, 幅：4.9 nm)



(a) hot injection 法で作製したロッド形状 CdS ナノ粒子の TEM 像 (b) ロッド粒子の生成メカニズムの模式図

図 1.5 ロッド形状 CdS ナノ粒子の化学合成

1.2.2 化学組成によって制御可能なナノ粒子の光学特性

半導体ナノ粒子の物理化学特性は、粒子サイズおよび形状に加えて、粒子の化学組成によっても大きく変化する。例えば、異なる II-VI 族半導体同士が固溶体を形成することを利用して、ZnSe-CdSe²²⁾、CdS-CdSe²³⁾、CdSe-CdTe²⁴⁾ などの組み合わせからなる固溶体ナノ粒子が作製され、組成に依存した物理化

索 引

【あ】		外部改質	63	固体酸化物形燃料電池	57
アクリル系	152	改良レーリー法	99	固体電解質	77
アクリル類縁体	164	化学気相成長法	101	骨セメント	184
アゾベンゼン	195	化学的自由エネルギー	139	骨伝導性材料	176
アネトール	158, 159, 161	核酸塩基	192	骨類似アパタイト	177
アノード	58	カソード	58	固溶体ナノ粒子	8
【い】		カーボンニュートラル	151	【さ】	
イオン伝導率	77	カーボンリデュース	151	サイズ選択的光エッチング法	6
イソオイゲノール	158, 159	カルコパイライト型	9	再生可能資源	151
イソサフロール	158, 159, 161	【き】		サブグレイン化	146
イタコン酸	164, 165	気孔寸法	111	サーモ光電池	31
一方向凝固法	126	気孔率	111	三相界面	58
移動度	37	擬似液体	176	【し】	
インクジェット印刷	65	共重合	152	色素増感太陽電池	32
インベストメント 鑄造法	122	金属-空気電池	80	自己組織化	192
【え】		金属スポンジ	109	持続可能型社会	151
液相成長法	99	金属フォーム	109	シトラコン酸	164, 166
エネルギー吸収量	115	【く】		重量エネルギー密度	73
エネルギーフィルタリング		空気極	58	昇華法	98
効果	46	クラーク数	79	シリコンカーバイド	92, 97
エネルギー変換効率	35	【け】		人工股関節	183
エネルギー密度	73	桂皮酸	159, 162	人工骨	172
【お】		原子拡散	134	人工ヌクレオチド	194
オレフィン	154	【こ】		【す】	
オレフィン系	152	交互吸着法	12	水酸アパタイト	174
【か】		格子定数ミスフィット	140	水熱合成法	186
海水淡水化	35	合成高分子	150	ステレン系	152
階層構造	144	勾配エネルギー	139	ステップ制御エピタキシー	
		コジェネレーションシステム			101
			62	スパーサー	123

【せ】		転位欠陥	99	発泡金属	109
		転位密度	99	発泡剤	117
生体活性材料	173	電解質	58	ハニカム	111
生体吸取性材料	174	電気エネルギー	71	パワーデバイス	90
生体許容性材料	173	電気自動車	76	パワー半導体	92
生体材料	171	電気抵抗率	116	パワーファクター	44
生体不活性材料	173	電子透過・フォノン遮断	41	バンドギャップ	92
絶縁破壊電界強度	92	天然高分子	150	【ひ】	
ゼーベック係数	36	電力貯蔵	71	光異性化反応	196
ゼーベック効果	28	【と】		光応答性 DNA	195
セル構造金属	109	導電率	36	光刺激	195
セル構造体	109	独立気孔	111	ヒドロキシアパタイト	174
セルロース	150	【な】		ビニル化合物	152
全固体電池	76	ナトリウムイオン電池	85	ビネン	153, 154
【そ】		ナノキューブ	48	【ふ】	
相互拡散係数	134	ナノ構造形成	44	フィールド変数	138
相対密度	111	ナノコンポジット	43	フェーズフィールド法	138
増粘剤	119	ナノシート	51	フェニルプロパノイド類	152, 158
【た】		ナノマテリアル	192	フェライト系耐熱鋼	145
体積エネルギー密度	73	ナノ粒子	42	フォノン	39
耐熱鋼	144	【に】		フォノン散乱	42
太陽エネルギー	29	ニッケル基超合金	138	不均一核形成	179
太陽熱発電システム	34	【ね】		複合気孔	111
多価イオン電池	79	熱起電力	28	プラトー応力	115
弾性ひずみエネルギー	139	熱伝導率	36, 116	プラトー領域	115
【ち】		熱電発電	29	プリカーサ	120
蓄電池	71	熱電変換効率	35	フローティングゾーン法	95
窒化ガリウム	92, 103	熱電変換デバイス	31	【へ】	
緻密化	115	熱電モジュール	32	ヘテロエピタキシャル成長	105
緻密化ひずみ	115	燃焼合成法	125	【ほ】	
直接改質	63	燃料極	58	ホットエレクトロン	22
チョクラルスキー法	94	【は】		ホットキャリア	16, 21
【て】		バイオベースポリマー	151	ホモエピタキシャル成長	105
低次元ナノ構造	40	バイオマスプラスチック	151	ポーラス金属	109
ディスプレイ印刷	65	バイオマテリアル	171	ポリ乳酸	151
テルペノイド類	152	ハイブリッドデバイス	32		
テルペン類	153				

ポリマー	150	有効質量	37	量子サイズ効果	4
ボルツマン-俣野法	135			量子閉じ込め効果	40, 46
		【よ】		量子ドット	4
【ま】		溶液成長法	99	量子ドット太陽電池	4, 15
マルチエキシトン生成	16, 22	溶液引き上げ法	99	【れ】	
		溶湯ガス注入法	118	レドックスフロー電池	71, 84
【み】		溶湯発泡法	117	連通気孔	111
ミスフィット層状化合物	50	【ら】		【ろ】	
		ラスマルテンサイト	144	ロータス型ポーラス金属	126
【む】		ラフト構造	138		
無次元性能指数	35	【り】			
		リチウムイオン電池	71		
【も】		リビングカチオン重合	152		
モノマー	150	リビングラジカル重合	152		
		リモネン	153, 156		
【ゆ】					
有機-無機ハイブリッド	185				

CVD 法	101	FZ 法	95	SOFC	57
Dimer motif	199	hot injection 法	6	Ti Sulphene	51
DNA	192	Interstrand-wedge motif	198	TPB	58
DNAzyme	206	layer-by-layer 法	12	TSSG 法	99
DNA ナノマシン	195	LIB	71	Wedge motif	197
DNA 二重鎖	193	NAS 電池	71, 83	2DEG	46
D-Threoninol	194	PGEC	40	2次元電子ガス	46
eigen ひずみ	140	Phonon-Glass			
Electron-transmitting		Electron-Crystal	40		
Phonon-blocking	41	SiC	92, 97		

太陽エネルギー社会を築く材料テクノロジー (I)

—材料・デバイス編—

Materials Technology for Solar Energy-based Society I

—Materials & Devices—

©Kunihito Koumoto, Naoyuki Kanetake 2013

2013年11月8日 初版第1刷発行

検印省略

編者 名古屋大学大学院工学研究科
材料バックキャスト
テクノロジー研究センター
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 萩原印刷株式会社

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 **コ ロ ナ 社**

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話 (03)3941-3131 (代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06627-2

(森岡)

(製本：グリーン)

Printed in Japan



本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられております。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします