

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18248

研究課題名(和文)液相前駆体法を用いた金属ナノ粒子分散ZnOナノバルク熱電変換材料の創製

研究課題名(英文)Creation of ZnO nano-bulk thermoelectric conversion materials incorporating metal nanoparticles by using soft-chemical precursors

研究代表者

渡邊 厚介(Watanabe, Kosuke)

九州大学・エネルギー基盤技術国際教育研究センター・助教

研究者番号：40617007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：液相前駆体法を用いて50 nmのZnOナノ粒子上に3 nm以下のAuナノ粒子が担持したナノ粉末を合成した。このナノ粉末とAl₂O₃を混合したものを成型し、放電プラズマ焼結(SPS)法を用いて焼結した。Auの添加量が0.15mol%の場合、AlドープZnOマトリックス中に分散するAuナノ粒子の粒径は40 nm以下にまで低減できた。Auナノ粒子の導入はキャリア濃度の増大による導電率の向上だけでなく、適正量によりフォノン散乱の増強による全熱伝導率の低減が同時に達成された。そのため、このような金属ナノ粒子を導入したナノ複合体は新たな熱電材料の材料設計指針となることが示された。

研究成果の概要(英文)：Nanopowders consisting of ZnO and the Au nanoparticles with diameters of ca. 50 nm and 3 nm were prepared from soft-chemical precursors. Mixtures of this nanopowders and Al₂O₃ powders were molded, and sintered by using the spark plasma sintering method. The nanocomposites embedding Au nanoparticles (d < 40 nm) in the Al doped ZnO matrix were obtained the addition 0.15 mol% amount of Au. The nanocomposites were achieved not only a decrease in the thermal conductivity due to selective phonon scattering but also an increase in the electrical conductivity at the same time. Consequently, it was shown that nanocomposites incorporating such metal nanoparticles were a guideline for material design of new thermoelectric materials.

研究分野：複合材料・表界面工学

キーワード：ナノコンポジット 液相前駆体法 酸化物 ナノ構造制御 フォノン散乱 機能性複合材料

1. 研究開始当初の背景

廃熱を有効利用するため熱電変換材料の必要性が高まっており、近年でも高い無次元性能指数 (ZT) を持つ材料の研究および実用化に向けた開発がなされている。この ZT 値が 1 程度で熱電変換効率がほぼ 10% となり、また熱電性能の大きな指標となっている。代表的な熱電変換材料である Bi-Te 系および Pb-Te 系などカルコゲナイド化合物材料では毒性やコスト、熱的安定性、大気中での化学的安定性などが懸念されている。上記に代わり酸化物熱電変換材料が注目されており、特に p 型半導体では 500°C 以上の高温域で、カルコゲナイド化合物材料と比べて遜色ない ZT 値 1.2 が層状酸化物 NaCo_2O_4 で報告されている (引用文献)。一方、n 型半導体では Al ドープ ZnO (以下 AZO) で高温域での ZT 値が 0.3 前後であり (引用文献)、さらなる ZT 値の向上が望まれている。

熱電性能はほぼ材料種により決定されるが、熱伝導率 κ は焼結体中の構造により低減させることが可能であり、特に空孔を導入することでマトリックスと空孔との界面におけるフォノン散乱の増強によるものであることが明らかとなっている。AZO においてもナノ空孔の導入により導電率を維持しつつ熱伝導率の低減が見られ、 ZT 値は 0.6 まで改善した (引用文献)。また、AZO ナノ粒子を焼結させ、粒界数のある程度保持することで熱伝導率を従来の 1/10 まで低減できることが確認された (引用文献) が、粒界の存在により導電率も低下し、現状ナノ空孔や粒界数の組み合わせのみではバルク体における熱電性能のさらなる向上は見えてこない。

本研究代表者は熱伝導率低減のみならず導電率向上も同時に達成できる可能性がないかを模索し、酸化物マトリックス中に金属ナノ粒子を導入することによって、金属のキャリア濃度増大による導電率向上およびナノ粒子界面でのフォノン散乱による熱伝導率低減が同時に達成できるのではないかと考えた。Machrafi らは Ge マトリックス中に Si ナノ粒子を均一に添加した場合、理論計算上、ナノ空孔ではなくても Si ナノ粒子サイズが 100 nm 以下であれば Si ナノ粒子添加量に対して熱伝導率が低減できることを見出した (引用文献)。これはマトリックス相と異なるナノ材料を均一分散させることで熱伝導率が低減できることを示唆し、本研究の目的に対して有効な知見である。また、実際に酸化物マトリックス中に金属ナノ粒子の均一分散を達成した例はない。マトリックス原料とナノ粒子をボールミルなどで機械的に混合するだけでは、焼結時にバラツキが生じると容易に想像できる。例えば ZnO ナノ粒子と Ag ナノ粒子または Au ナノ粒子を同時に析出させる化学的な合成方法はいくつか報告されており、これらのナノ粒子を出発原料として焼結すれば ZnO 中に金属ナノ粒子を分散させた ナノコンポジットが得ら

れるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、ZnO マトリックス中に金属ナノ粒子を均一分散させたナノコンポジットの合成手法の確立とその構造が与える熱・電気輸送特性について検討し、新規熱電変換材料としての可能性を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) Ag/ZnO ナノコンポジットの合成

液相前駆体法による Ag/ZnO ナノ粉末は以下のように合成した。イオン交換水に溶解させた $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および AgNO_3 と尿素を混合し、加熱した。得られた粉末は洗浄後、一晚乾燥させた後回収し、これを前駆体とした。次に、この前駆体を大気下 573 K で焼成しナノ粉末を得た。次に、共沈法によるナノ粉末の合成は以下のように行った。 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と CH_3COOAg 水溶液をそれぞれ調製・混合し、エチレングリコール (EG) を加えた。この混合液にポリビニルピロリドンの EG 溶液を加え、これに NaOH 水溶液を添加し、沈殿物を洗浄、乾燥してナノ粉末を得た。

焼結はペレット化したナノ粉末を大気下 1373 K で加熱し、Ag/ZnO 焼結体を得た。

(2) Au/AZO ナノコンポジットの合成

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液をそれぞれ調製・混合した。混合溶液を加熱後、 Na_2CO_3 水溶液を連続的に添加しながら加熱した。冷却後、得られた懸濁液を濾過して生成物を回収し、洗浄後乾燥させた。これを 673 K で焼成し Au/ZnO ナノ粉末を得た。これらにそれぞれ 2 mol% の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を混合し、常圧焼結は N_2 流通下 1673 K で、放電プラズマ焼結 (SPS) は真空雰囲気下、50 MPa の一軸加圧下で、1123 K という条件で焼結した。

(3) 評価方法

得られた粉末及び焼結体について、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) による組成分析、X 線回折 (XRD) 測定による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による組織観察およびマッピング分析を行った。また、焼結体は直流四端子法により導電率を、定常直流法によりゼーベック係数を測定した。レーザーフラッシュ法により比熱と熱拡散率を測定し、全熱伝導率を算出した。

4. 研究成果

(1) Ag/ZnO ナノコンポジットの構造と熱電特性

液相前駆体法および共沈法の両手法について、仕込みと生成物の Ag のモル分率はほ

ほ同等であり、Ag の導入量の制御性の高さが示された。以下 Ag の導入量 8 mol% の結果を示す。液相前駆体法で合成した Ag/ZnO ナノ粉末中の Ag の粒径は 80 nm ~ 800 nm と粗大であった一方で、共沈法で合成したナノ粉末中の Ag の粒径は 100 nm 以下に抑制することができた(学会発表)。焼結体中 Ag の粒径は、図 1 に示すように、液相前駆体法の試料では数 μm の金属 Ag 粒子が分散していたが、共沈法の試料では 500 nm 程度であった。このことから、焼結前の原料粉末中の粒径が焼結後に分散させる金属粒子の粒径を決定することが示された。

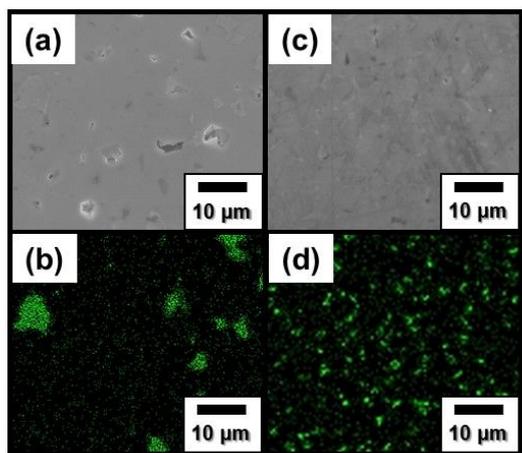


図 1. 液相前駆体法で合成した Ag/ZnO 複合体の (a) SEM 像および (b) Ag の EDS マッピング像、共沈法で合成した Ag/ZnO の (c) SEM 像および (d) Ag の EDS マッピング像。

上記 Ag/ZnO の電気・熱輸送特性を検討した結果、図 2(a) に示すように ZnO と比べて 1000 K 以下では導電率 σ の向上が見られたが、図 2(b) に示す全熱伝導率 k_{tot} は全温度域で低減できなかった。つまり導入する金属ナノ粒子の粒径がサブ μm オーダーでは有効的なフォノン散乱の増強効果が得られないことがわかった(学会発表)。

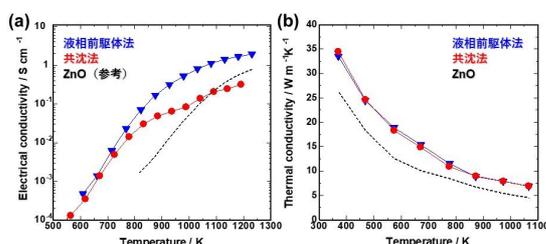


図 2. 各手法で合成した Ag/ZnO 複合体の (a) 導電率の温度依存性および (b) 全熱伝導率の温度依存性。

(2) Au/AZO ナノコンポジットの構造と熱電特性

Au の導入量について、ICP-AES の結果から、各合成過程で Au のモル分率はほぼ変化せず仕込み濃度通りに Au が生成した。以下 Au の仕込み濃度 (0, 0.15, 1.5%) における構造と特性について記述する。液相前駆体法

で得られた粉末試料と焼結した試料中の色は仕込みの Au のモル分率の増大に従い紫色が濃くなっていった。Au ナノ粒子はそのサイズと形状により表面プラズモン共鳴による特異的な吸収波長を有する(引用文献)ため、この試料の色は粉末中に数 nm の Au が析出していることが期待される。XRD および図 3 に示す走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察から、得られた粉末試料は、20 nm 程度の ZnO ナノ粒子に 3 nm 以下の Au ナノ粒子が担持されていることが確認された。また、Au の導入量が増大するに従って担持された Au ナノ粒子の粒径は変わらずに粒子数のみの制御が可能となった。なお、合成したこの Au/ZnO ナノ複合粉末が半導体ガスセンサへの応用としてトルエンガスを選択的に検出できることを見出した(雑誌論文)。

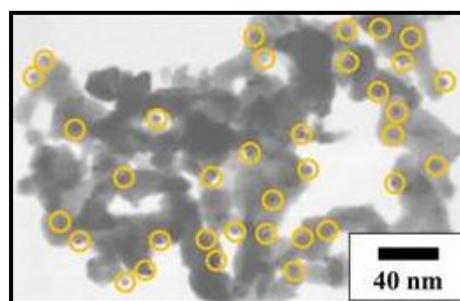


図 3. 液相前駆体法で合成した Au/ZnO ナノ粉末の STEM 像 (Au 1.5%)。丸で囲んだ部分に Au ナノ粒子が存在。

上記の Au 0, 0.15, 1.5% の各ナノ複合粉末に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を混合後、常圧下および SPS により焼結を行った。XRD パターンをそれぞれ図 4 に示す。いずれも主相は ZnO であり、Au 添加量の増大に従い金属 Au のピーク強度が増大していた一方、 Al_2O_3 の添加によりわずかに ZnAl_2O_4 相が確認された。

SPS 試料のペレット内部を鏡面研磨した後の SEM 像より、図 5(a) に示す Au 0.15% の試料では 40 nm 以下の Au ナノ粒子が、図 5(b) に示す Au 1.5% の試料では 80 nm 以下の Au ナノ粒子が分散していることが確認され、本手法にて目的の 100 nm 以下の Au ナノ粒子が分散した Au/AZO ナノコンポジットが得られた。

熱・電気輸送特性について議論するため、焼結体である Au 0, 0.15, 1.5% の各 Au/AZO ナノ複合体の各物性を測定した。導電率の温度依存性から、SPS 試料の導電率は温度の低下とともに減少する半導体的挙動を示したものの、Al のみを添加した試料 (Au 0%) の導電率は ZnO と比べて 1 桁以上向上し、Au の添加によりさらに向上した。また、Au の添加量の増大に対してゼーベック係数の絶対値が減少したことから、Au 添加による導電率の向上は Au によるキャリア濃度が増大したためと考えられる。しかし、金属的挙動を示した常圧焼結試料の導電率は Au 導入量による違いはほとんど見られず、焼結法の導電

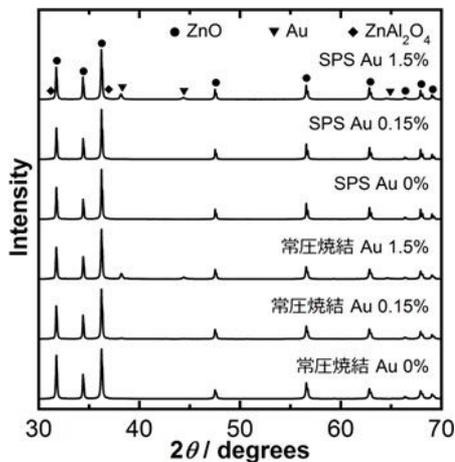


図4. 常圧焼結試料、SPS 試料の XRD 測定結果(Au 0%、0.15%、1.5%) .

の違いはマトリックス中の Al ドープ量に起因、つまり SPS 法では ZnO への Al のドーピングが不充分である可能性がある。次に、全熱伝導率 κ_{tot} について、Au 0%では ZnO のみと比べて温度に依らず全体的に κ_{tot} が低くなっており、これはすでに報告されているようにマトリックス中に Al がドーピングされたことによる点欠陥や微小な ZnAl₂O₄ の析出によりフォノン散乱が増強されたもの(引用文献)と考えられる。Au 0.15%の試料ではさらに κ_{tot} が低減し、Au ナノ粒子の存在によりさらにフォノン散乱が増強したことが示唆された。一方、Au 1.5%では 0%の試料と比べて κ_{tot} が増大し、有効的に κ_{tot} を低減するには図 6 に示すように、最適な Au の適正量の存在が示唆された。

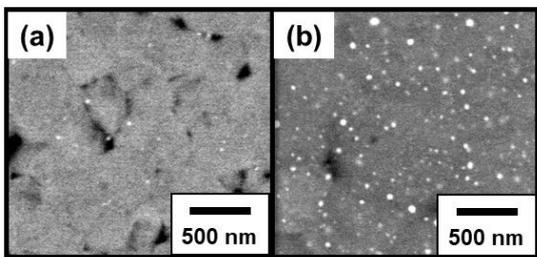


図5. SPS 法にて得られた Au/AZO 焼結体の SEM の反射電子像((a)Au 0.15% , (b)Au 1.5%) .

この κ_{tot} の減少が何に由来するのかを検証するため、 κ_{tot} と σ を用いて Wiedemann-Franz 則 ($\kappa_{el} = L\sigma T$, L はローレンツ数) から電子熱伝導率 κ_{el} を、 $\kappa_{tot} = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ から格子熱伝導率 κ_{ph} をそれぞれ算出した。Au を 0.15% 導入したナノ複合体では、例えば 673 K における κ_{ph} は Au 0% と比べて 0.8 W/mK 低く、 κ_{ph} が低減していることがわかった。そのため、Au ナノ粒子の導入効果はフォノン散乱の増強であることが強く示唆された(雑誌論文)。以上より、本手法において合成した AZO マトリックス中に 80 nm 以下の Au ナノ粒子を適正量導入することで、導電率の向上と全熱伝導率の低減が同時に達

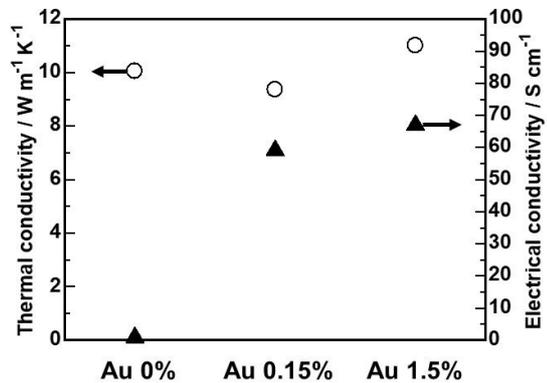


図6. SPS 法にて得られた Au/AZO 焼結体の 673 K における全熱伝導率と導電率 .

成され、熱電材料の新たな材料設計指針となることが示された。

<引用文献>

- K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 2001, 4644–4647
M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, *J. Appl. Phys.*, 79, 1996, 1816–1818
M. Ohtaki, Kazuhiro Araki, *J. Ceram. Soc. Japan*, 119, 2011, 813–816
P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zhang, G. Peleckis, X. Wang, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, G. Ramanath, *Nano Lett.*, 11, 2011, 4337–4342
H. Machrafi, G. Lebon, *Phys. Lett. A*, 379, 2015, 968–973
S. K. Ghosh, T. Pal, *Chem. Rev.*, 107, 2007, 4797–4862
D. Gautam, M. Engenhorst, C. Schilling, G. Schierning, R. Schmechel, M. Winterer, *J. Mater. Chem. A*, 3, 2015, 189–197

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計4件)

- 渡邊厚介, 「金属ナノ粒子を導入した酸化物系ナノ複合体の形成と熱・電気輸送特性」、セラミックス、査読無、*in press*
Koichi Suematsu, Kosuke Watanabe, Akihiro Tou, Sun Yongjiao, Kengo Shimano, “Ultrasensitive Toluene Gas Sensor: Nanosized Gold Loaded on Zinc Oxide Nanoparticles”, *Anal. Chem.*, 査読有, 90(3), 2018, 1959–1966
DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04048
末松昂一, 渡邊厚介, 島ノ江憲剛, 「ZnO 上への Au ナノ粒子担持による選択的トルエン感知」, *Proc. The 63rd Chemical Sensor Sym., Suppl. A*, 34, 査読無, 2018, 85–87
Sandra Sajen, Sunit Kumar Singh,

Pallavi Mungse, Sadhana Rayalu, Kosuke Watanabe, Govindachetty Saravanan, Nitin Labhassetwar, "Mechanically Stable Mixed Metal Oxide of Cu and Mn as Oxygen Carrier for Chemical Looping Syngas Combustion", Energy Fuels, 査読有, 30(9), 2016, 7596-7603
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01433

〔学会発表〕(計 13 件)

末松昂一、渡邊厚介、島ノ江憲剛、「ZnO 上への Au ナノ粒子担持による選択的トルエン検知」、第 63 回化学センサ研究発表会 (2018.3)、口頭。

渡邊厚介、峯一貴、末國晃一郎、大瀧倫卓、「金属ナノ粒子を導入した ZnO 系ナノコンポジットの形成と熱電特性」、日本セラミックス協会平成 29 年度九州支部秋季合同研究発表会、北九州 (2017.11)、口頭。

峯一貴、渡邊厚介、末國晃一郎、大瀧倫卓、「Au ナノ粒子を導入した Al:ZnO ナノコンポジットの構造と熱電特性」、第 14 回日本熱電学会学術講演会、大阪 (2017.9)、ポスター。

Kosuke Watanabe, Kazuki Mine, Koichiro Suekuni, Michitaka Ohtaki, "Thermoelectric Properties of ZnO with Au Nanoparticles Dispersed therein", The 18th International Symposium on Eco-materials Processing and Design (ISEPD2017), Naha (2017.2), 口頭。

渡邊厚介、小川敏史、大瀧倫卓、「ZnO 焼結体への金属ナノ粒子分散プロセスと熱電特性」、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、東広島 (2016.9)、口頭。

渡邊厚介、峯一貴、末國晃一郎、大瀧倫卓、「Ag/ZnO ナノコンポジットの形成と熱電特性」、第 13 回日本熱電学会学術講演会(TSJ2016)、東京 (2016.9)、ポスター。
峯一貴、渡邊厚介、大瀧倫卓、「Ag をドーブした ZnO ナノ粒子の構造と光学特性」、

第 53 回化学関連支部合同九州大会、北九州 (2016.7)、ポスター。

(他 6 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊厚介 (WATANABE Kosuke)
九州大学・エネルギー基盤技術国際教育研究センター・助教
研究者番号：40617007

(2)研究協力者

大瀧倫卓 (OHTAKI Michitaka) 九州大
末國晃一郎 (SUEKUNI Koichiro) 九州大
菅原徹 (SUGAHARA Tohru) 大阪大
末松昂一 (SUEMATSU Koichi) 九州大