

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H00833

研究課題名（和文）新規熱電変換材料創製に資する無機材料合成技術の開発

研究課題名（英文）Development of Inorganic Material Synthesis Technology for the Creation of Novel Thermoelectric Conversion Materials

研究代表者

黒田 一幸（Kuroda, Kazuyuki）

早稲田大学・理工学術院・名誉教授

研究者番号：90130872

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 34,800,000円

研究成果の概要（和文）：金属酸化物系熱電変換材料の性能向上に向けたナノ多孔体の設計指針を確立すべく、ナノ多孔体の合成技術開発を推進した。種々の金属酸化物について組成・細孔構造・細孔径・細孔壁の結晶性などの熱電変換性能に關与するファクターを同時に制御することに成功した。これにより、細孔構造と熱伝導率・電気伝導率の相関に關する知見を深めることができ、従来は困難であった熱伝導率と電気伝導率の独立した制御がナノ構造制御によって実現できる可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現に向けて、未利用エネルギーを用いたエネルギー変換技術の確立は喫緊の課題である。熱電変換材料は廃熱として捨てられているエネルギーを効果的に利用して電気エネルギーを獲得できるため、その実用化に資する材料研究は重要である。本研究課題ではナノ構造化による熱電変換性能向上の設計指針の確立に貢献する基礎科学的な成果が得られ、このような基盤技術は今後の材料開発への活用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We developed the synthesis of nanoporous materials to establish a design guideline for nanoporous materials to increase the performance of thermoelectric materials for metal oxide systems. Simultaneous control of the factors related to the thermoelectric performance, such as composition, pore structure, pore diameter, and pore wall crystallinity, was achieved in various nanoporous metal oxides. These results have deepened the knowledge of the relation between pore structure and thermal and electrical conductivities. We found the possibility to realize independent control of thermal and electrical conductivities by nanostructure control, which has been challenging to achieve hitherto.

研究分野：無機合成化学

キーワード：ナノ多孔体 熱電変換材料 金属酸化物 鑄型合成法 自己組織化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、分散型エネルギーの観点から再生可能エネルギーの活用は最も重要な科学技術上の課題の一つである。その中で、工場廃熱や発電所、自動車の排気ガスなど小規模に分散した未利用熱エネルギーを電気エネルギーへと変換可能な熱電変換材料の注目は高まりつつある。中高温領域(200~800℃)での使用が求められるため、高温大気中でも安定であり無毒かつ資源量の豊富な金属酸化物が期待されている。その熱電変換性能は次の無次元性能指数  $ZT$  で表される。 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$  ( $S$ :ゼーベック係数、 $\sigma$ :電気伝導率、 $\kappa$ :熱伝導率)。材料面からは、金属酸化物系材料で  $ZT=1$  に達するような組成も見出されているものの、実用に向けては  $ZT=2\sim4$  程度まで飛躍的な熱電変換性能向上が望まれる。ナノ構造の導入による熱伝導率  $\kappa$  の低減が有効であることが分かると、熱電変換材料の開発に向けたナノ構造体作製は期待の大きい分野となった。ところが、ほとんどの材料はナノ粒子の凝集体やバルク体中に空間をランダムに導入した構造体などであり、金属酸化物材料のナノ構造・空間の次元・形状・サイズなど熱電変換特性に影響を与えるファクターを同時かつ精密に制御できていない。金属酸化物合成化学の体系的な研究がなされていないため、各ファクターと熱電特性の実験データに基づく正確な相関は未だ明らかでなく、高性能化に向けた明確な設計指針が確立できていない状況にあった(図1上)。ナノ構造と物性の相関を明らかにするためには、熱電変換材料の候補物質について各ファクターを同時に制御して精密にナノ構造体を作製する合成技術の確立が必須である。

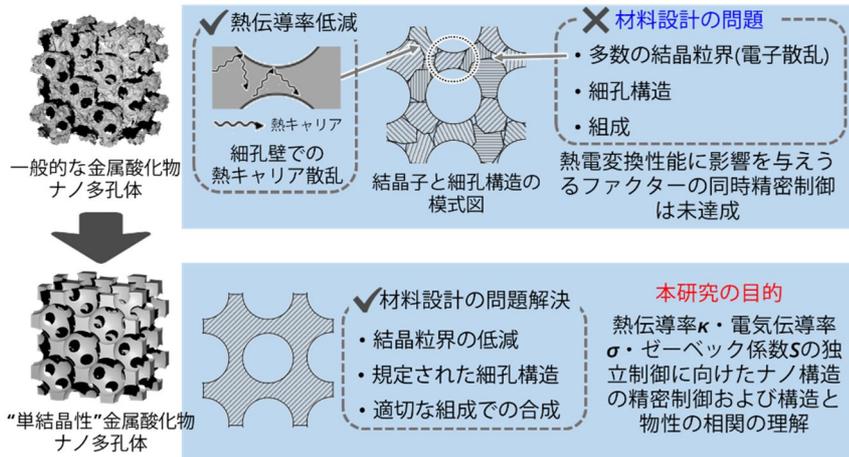


図1. 金属酸化物系ナノ多孔体における課題と本研究の目的

本研究では、ナノ構造と熱電性能の相関の厳密な解明に向けて、熱伝導率  $\kappa$ ・電気伝導率  $\sigma$ ・ゼーベック係数  $S$  の独立した制御が可能となるように、熱電変換材料のナノ構造を精密に設計する合成技術の確立を目的とした(図1下)。これらのファクター制御によりナノ構造と熱電特性の相関を体系的に理解することで、熱電材料の設計指針の確立に貢献する物質合成手法の探索を目指した。

3. 研究の方法

ナノ構造と熱電特性との相関を解明することを目指し、金属酸化物ナノ構造体における空間サイズ・配列、および構造骨格のサイズを精密に制御する材料合成技術を確認する。具体的には、シリカナノ粒子を鋳型の前駆体として利用し、これらの配列・距離を制御しながら集積することで、ナノ空間が制御されたシリカ系構造体を鋳型として作製する(図2)。作製したシリカ系構造体に金属酸化物前駆体を導入し、その後シリカ成分を除去することで所望の組成を有する金属酸化物ナノ構造材料を作製する。さらに、作製したナノ構造体の後処理によって組成・結晶性をナノ構造とは独立して制御することで、多様な組成・構造の金属酸化物の作製を行う。このとき、組成・ナノ構造を精密に制御することが熱電特性とナノ構造の相関解明において最も重要であるため、従来の鋳型法に研究代表者らの知見と経験を加えた合成技術の開発を行った。

金属酸化物の組成としては、結晶性と細孔構造の同時制御に成功している  $TiO_2$  系酸化物や導電性が高く評価に適していると考えられる酸化インジウムスズ(ITO)、実用性を考慮した  $ZnO$ 、層状  $Li_2CoO_2$  などを選択し、導電性を向上させるために異種元素をドーピングすることも検討した。

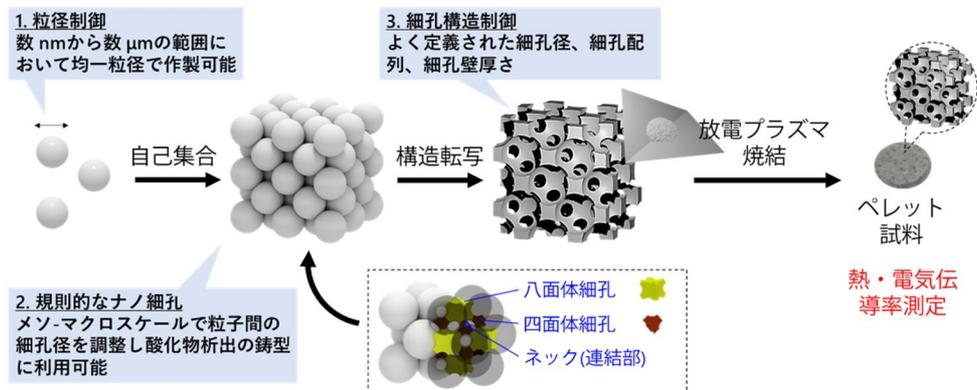


図2. 金属酸化物ナノ多孔体の合成と熱・電気特性評価

#### 4. 研究成果

従来の金属酸化物ナノ多孔体は組成や細孔構造、結晶性のいずれかに注目した合成例ばかりであり、これらのファクターを同時に制御した材料を合成した例は非常に限定的である。単に鋳型中で酸化物を形成させるだけの従来法ではこのような材料合成を実現することは難しく、無機合成化学の観点からはその実現に向けた合成法の発展・開拓は重要である。その課題を克服することで、材料面からの要請に応えるナノ多孔体合成技術の確立を目指した。

ナノ構造と熱伝導率・電気伝導率の相関関係について、金属酸化物ナノ多孔体の電気伝導率が低いことは大きな問題である。熱電変換性能が向上しない原因となるばかりか、ナノ構造と電気伝導率の関係を調査する上でも困難が生じるため、この課題解決を目指した。一般的な金属酸化物ナノ多孔体の細孔壁は微結晶の集積体からなり、非常に多数の粒界が存在する。粒界では電荷キャリアの散乱が生じるため、多数の粒界は電気伝導率が著しく低下する要因となりうる。そこで、細孔壁の単結晶化により粒界を低減すれば電気伝導率の向上に繋がると期待して、金属酸化物の“単結晶性ナノ多孔体”の合成に取り組んだ(図 3)。組成として金属酸化物の中でも導電性の高い ITO を選択し、三次元規則的なナノ細孔の形成と細孔壁を構成する結晶子のサイズを増大(数百 nm ~ 数 μm 程度)させた。比較対象として、同様の細孔構造を有し、細孔壁が数 nm ~ 十数 nm 程度の微結晶から構成される従来と同様のナノ多孔体も合成し、その熱・電気伝導率について比較した。熱・電気特性の評価は粉末試料を放電プラズマ焼結(SPS)によりペレット化して実施し、このとき細孔構造を保持したまま焼結可能な条件を探索した。熱拡散率をレーザーフラッシュ法により測定し、電気伝導率は切り出した棒状の試料の両端に電極を接続し、加熱しながら測定した。

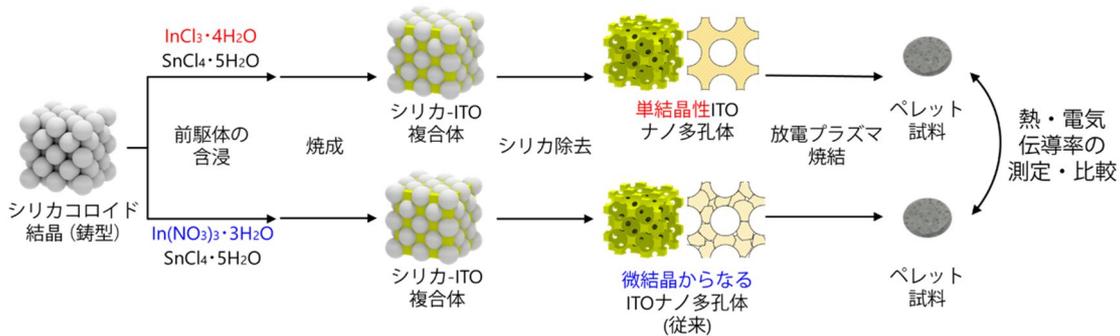


図 3. 結晶子サイズの異なる ITO ナノ多孔体の合成と熱・電気伝導率評価

合成における In 源を変更することで結晶子サイズを変化させることができ、使用例が多い  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ではなく  $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を用いることで鋳型内において ITO を結晶成長させることが可能であった。作成した試料の細孔径は約 76nm であり、TEM(図 4)や SAXS などの分析から鋳型の細孔構造を反映した規則性を有することが示された。このとき、硝酸塩を用いた場合には従来と同様の微結晶からなる ITO ナノ多孔体の形成を確認した(図 4 上)。一方で、塩化物を In 源とした場合には一つの粒子が単一の結晶子で構成されていることが示唆された(図 4 下)。これらの試料を SPS によりペレット化し、熱伝導率と電気伝導率を評価した。その結果、いずれの試料でもナノ細孔に由来して熱伝導率が低減し、その値は無孔質試料に比して 1/20 程度であった。一方で、電気伝導率は“単結晶性ナノ多孔体”の方が微結晶からなるナノ多孔体に比して 1.5 倍 ~ 2 倍程度高い値を示した。ナノ多孔体同士の粒界が存在することから劇的な向上には至らなかったものの、これらの結果は細孔壁の結晶子サイズを制御することが電気伝導率の低減を抑制するために有効であることを示しており、熱伝導率と電気伝導率の独立した制御に向けた手掛かりを得た。

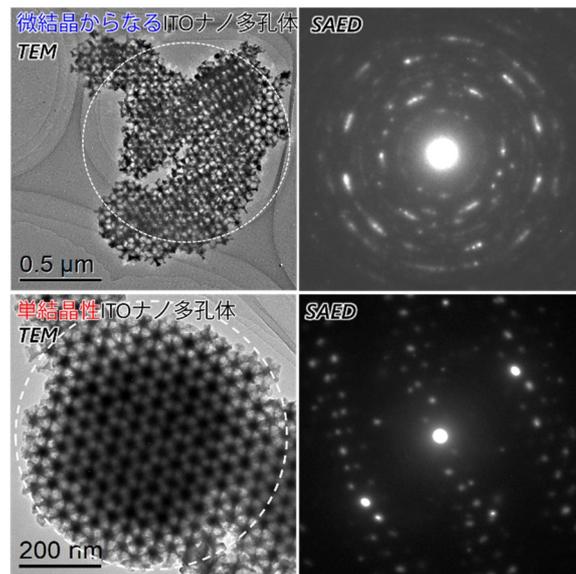


図 4. 結晶子サイズの異なる ITO ナノ多孔体の TEM 像と SAED パターン

また、これまでに研究代表者らは“単結晶性メソポーラス  $\text{TiO}_2$ ”の合成に成功しており、この知見を活かして  $\text{TiO}_2$  に異種元素をドーピングして電気伝導性を付与し、ナノ構造と電気伝導性、熱伝導性の関係を調査することを試みた。用いる鋳型は ITO の系と同じくシリカコロイド結晶であるが、水熱反応により鋳型中でアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の結晶を成長させ、“単結晶性  $\text{TiO}_2$  ナノ多孔体”を合成している。その後尿素を添加して焼成する後処理によって細孔構造や結晶性を保持

しつつ N ドープに成功した(図 5)。組成・細孔構造・結晶性など同時に制御するファクターが多い場合には、このように段階的に切り分けてそれぞれのファクターを制御することで合成を達成することができ、ナノ構造体を精緻に合成する上で重要な知見を得た。一方、鑄型を用いずに合成したアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  はロッド状の形態を有しており、粒子間隙に異方的なロッド状細孔を形成した。上述のナノ多孔体と鑄型無しで作製したロッド状結晶を SPS によりペレット化し、熱電特性の評価を試みた。

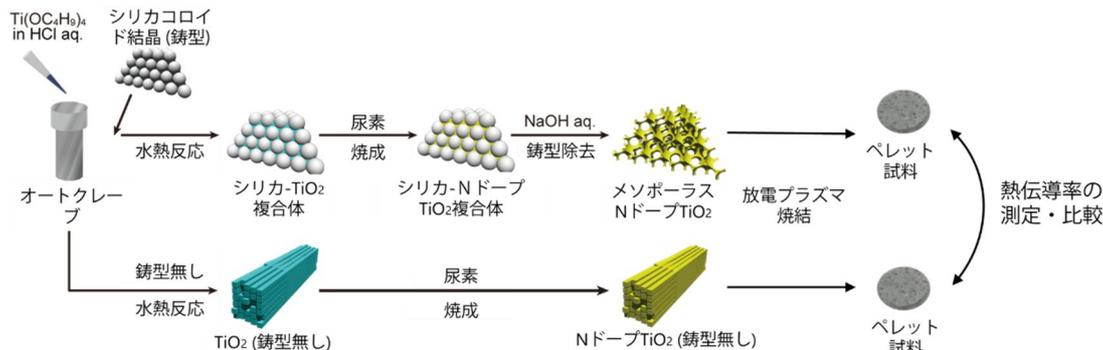


図 5. 細孔構造の異なる N ドープ  $\text{TiO}_2$  ナノ多孔体の合成と熱伝導率評価

その結果、作製した N ドープ  $\text{TiO}_2$  ナノ多孔体は鑄型のナノ構造を反映して直径約 35 nm 程度の球状細孔が規則配列しており、TEM 像と SAED パターンからは個々の粒子が単一もしくは小数の結晶子から構成され、細孔壁が粒界の少ない結晶から構成されることを確認した(図 6 左)。一方で鑄型を用いないで合成した  $\text{TiO}_2$  はロッド状の形態を有し、その間隙に異方的なロッド状細孔が存在した(図 6 右)。いずれの試料も XPS、UV から N ドープ量を分析し、N/Ti 比は 0.02 程度であった。

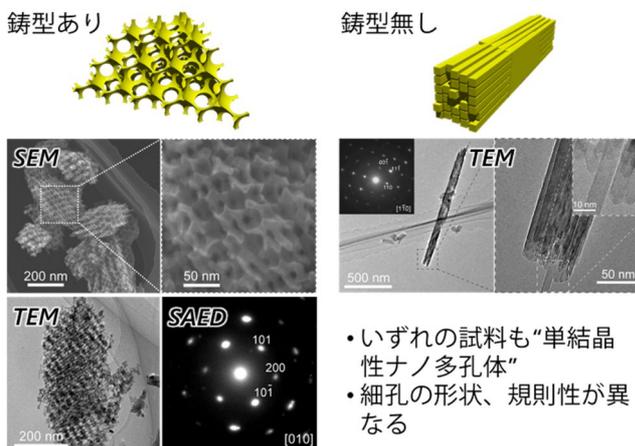


図 6. 細孔構造の異なる N ドープ  $\text{TiO}_2$  ナノ多孔体の SEM 像、TEM 像、SAED パターン

ペレット化した試料では電気伝導率が小さく電気伝導率の評価は実施できなかったが、熱伝導率の評価ではメソ細孔に由来する熱伝導率の低減が確認でき、ロッド状細孔よりも球状細孔が規則配列したナノ多孔体の方がより熱伝導率が低くなることを確認した。鑄型を用いないで合成した試料ではロッド状細孔が並行に存在している一方で、鑄型を用いたナノ多孔体では球状細孔が密にパッキングしており、熱伝導を担うフォノンがより散乱されやすかったためと考えられる。

以上の成果に加え、熱電変換材料の候補組成である  $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$  (n 型)や層状  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  (p 型)などの金属酸化物についてもナノ構造の制御に成功した。熱電変換特性の評価までは至っていないものの、層状  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  では結晶子粒界の少ない“単結晶性ナノ多孔体”が得られており、Li イオンの化学処理による脱離を検討したところ  $0.5 < x < 1.0$  の範囲において制御が可能であることを確認している。層状  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  は酸化コバルト層間に Li が存在する結晶構造であり、Li 量の制御により導電性やゼーベック係数が変動するため、熱電変換性能を最適化するうえで組成制御は非常に重要である。今回得られた結果は、層状  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ナノ多孔体は後処理によって組成を調整可能であることを示しており、組成・細孔構造・結晶性の同時制御により熱伝導率・電気伝導率・ゼーベック係数など多数のファクターの制御を実現する例になると期待できる。

本研究課題を通じて合成に成功した種々の金属酸化物ナノ多孔体とその合成方法の開拓は、熱電変換材料の設計指針の確立につながる基礎科学的理解を深めるものである。特に焼結体のようなモノリス形態の材料について、細孔構造と熱・電気伝導率の関係を解明する足がかりとなる重要な知見を獲得することができた。熱電変換材料の設計に向けては、電気伝導率の低減を抑制するために粒界の少ない“単結晶性ナノ多孔体”の合成が有効であることを実験的に明らかにした。加えて、これらの物質群は熱電変換材料のみならず触媒やキャパシタなど多岐にわたる応用先が考えられ、結晶性や細孔構造はこれらの性能にも深く関わる。そのためナノ構造の精密制御技術は基礎科学・性能の両面から幅広い重要性をもつといえる。ナノ構造と物性の関係は、原子レベルからナノレベルという階層的なスケールで構造規則性を制御することで初めて明らかとなるもので、各種応用に向けた材料設計に資する知見であり、本研究成果は未利用熱エネルギーの活用を筆頭として持続可能な社会の実現に向けて貢献するものと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Raymond V. Rivera Virtudazo, Bhuvanesh Srinivasan, Quansheng Guo, Rudder Wu, Toshiaki Takei, Yuta Shimasaki, Hiroaki Wada, Kazuyuki Kuroda, Slavko Bernikf, and Takao Mori	4. 巻 7
2. 論文標題 Improvement in the thermoelectric properties of porous networked Al-doped ZnO nanostructured materials synthesized via an alternative interfacial reaction and low-pressure SPS processing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 4118 ~ 4132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0QI00888E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yumi Saito, Takamichi Matsuno, Quansheng Guo, Takao Mori, Makoto Kashiwagi, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, and Kazuyuki Kuroda	4. 巻 13
2. 論文標題 Preparation of Ordered Nanoporous Indium Tin Oxides with Large Crystallites and Individual Control over Their Thermal and Electrical Conductivities	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 15373 ~ 15382
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c23133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Keisuke Muramatsu, Shiori Hayashi, Yoshiyuki Kuroda, Yuya Oka, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, Kazuyuki Kuroda	4. 巻 59
2. 論文標題 Selective Covalent Modification of Layered Double Hydroxide Nanoparticles with Tripodal Ligands on Outer and Interlayer Surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6110 ~ 6119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c00192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimasaki Yuta, Matsuno Takamichi, Guo Quansheng, Shimojima Atsushi, Wada Hiroaki, Mori Takao, Kuroda Kazuyuki	4. 巻 4
2. 論文標題 Preparation of mesoporous nitrogen-doped titania comprising large crystallites with low thermal conductivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 2509 ~ 2520
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2NA00083K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 小井沼 徹, 松野 敬成, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸
2. 発表標題 多孔質カーボンを用いた多孔質酸化ジルコニウムの合成
3. 学会等名 第36回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 服部 哲也, 小井沼 徹, 松野 敬成, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸
2. 発表標題 多孔質カーボンを鋳型としたニオブ酸リチウムナノ多孔体の合成
3. 学会等名 公益社団法人日本セラミックス協会 2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Some Recent Developments in the Synthesis of Inorganic Functional Nanomaterials
3. 学会等名 NANOAPP 2019 Nanomaterials & Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤 由実, 島崎 佑太, 松野 敬成, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸
2. 発表標題 N, Nbをドーブしたメソポーラスアナターゼ型TiO <sub>2</sub> の作製
3. 学会等名 日本ソル-ゲル学会第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yumi Saito, Takamichi Matsuno, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, and Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Preparation of Porous Indium Tin Oxides with Large Crystallite Sizes by Using Silica Colloidal Crystals as a Template
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramics Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Moe Sasaki, Eisuke Yamamoto, Takamichi Matsuno, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, and Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Preparation of Titania Hollow Spheres with Thin Shells Using Peroxotitanium Complex and Silica Template
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramics Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 永江 星香, 松野 敬成, 島崎 佑太, 福井 宏佳, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸
2. 発表標題 シリカコロイド結晶を鋳型とした多孔質ZnOの作製
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takamichi Matsuno, Yumi Saito, Quansheng Guo, Takao Mori, Makoto Kashiwagi, Atsushi Shimojima, Hiroaki Wada, and Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Preparation of Ordered Nanoporous Indium Tin Oxides with Large Crystallites and Their Thermal and Electrical Conductivities
3. 学会等名 International Symposium on Porous Materials 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuyuki Kuroda, Takamichi Matsuno, Yuta Shimasaki, Atsushi Shimojima, and Hiroaki Wada
2. 発表標題 Preparation of Ordered Porous Materials Toward the Development of Thermoelectric Materials
3. 学会等名 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takamichi Matsuno, Hiroka Fukui, Yumi Saito, Yuta Shimasaki, Quansheng Guo, Takao Mori, Makoto Kashiwagi, Hiroaki Wada, Atsushi Shimojima, and Kazuyuki Kuroda
2. 発表標題 Synthesis of Nanoporous Metal Oxides with Large Crystallite Size using Silica Colloidal Crystals as a Template
3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中亮祐, 松野敬成, 齋藤由実, 福井宏佳, 下嶋 敦, 和田宏明, 森 孝雄, 黒田一幸
2. 発表標題 層状コバルト酸リチウムナノ多孔体の化学処理によるLi + 脱離
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

黒田・下嶋・和田研究室 <a href="https://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/">https://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/</a>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	森 孝雄  (Mori Takao)  (90354430)	国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・グループリーダー    (82108)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	和田 宏明  (Wada Hiroaki)		
研究協力者	下嶋 敦  (Shimajima Atsushi)		
研究協力者	松野 敬成  (Matsuno Takamichi)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関